



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0060148  
(43) 공개일자 2025년05월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/36 (2006.01) C01B 32/05 (2017.01)  
C01B 33/02 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)  
H01M 4/1393 (2010.01) H01M 4/1395 (2010.01)  
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)  
H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 4/362 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7039371
- (22) 출원일자(국제) 2023년05월01일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년11월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2023/020581
- (87) 국제공개번호 WO 2023/215232  
국제공개일자 2023년11월09일
- (30) 우선권주장  
63/337,526 2022년05월02일 미국(US)

- (71) 출원인  
그룹14 테크놀로지스, 인코포레이티드  
미국, 워싱턴 98072, 우딘빌, 8502 말트비 로드  
셀포스 그룹 게엠베하  
독일, 72138 키르헨텔린스푸르트, 마흐덴슈트라제 6
- (72) 발명자  
필립 나단 디.  
미국, 워싱턴 98370, 폴스보, 22916 카멜라 로드  
앤더블유  
사크사우지 에이버리 제이.  
미국, 워싱턴 98290, 스노호미쉬, 2014 테라스 애비뉴  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인한얼

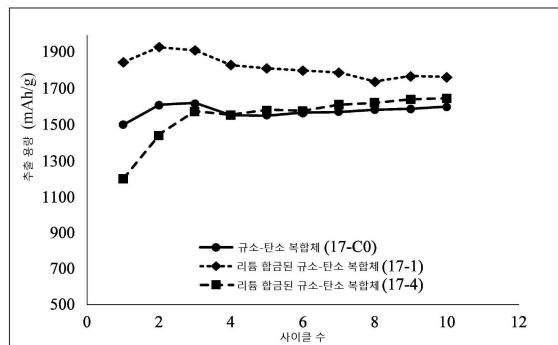
전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 발명의 명칭 신규 금속-규소 합금-탄소 복합체, 전극 및 장치

(57) 요약

본 개시내용은 미립자 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료(particulate lithium-silicon alloy-carbon composite material) 및 이의 제조 공정과 이에 상응하는 장치 및 이에 상응하는 제조 공정에 관한 것이다.

대표도



(사이클 1에서 ~ 1500mAh/g 용량을 갖는 셀용 17-C0) 및 상응하는 리튬-규소 합금-탄소 복합체 (사이클 1에서 ~ 1850mAh/g 용량을 갖는 셀용 17-1 및 사이클 1에서 ~ 1200mAh/g 용량을 갖는 셀용 17-2)

(52) CPC특허분류

*HO1M 4/133* (2013.01)  
*HO1M 4/134* (2013.01)  
*HO1M 4/1395* (2013.01)  
*HO1M 4/366* (2022.01)  
*HO1M 4/382* (2013.01)  
*HO1M 4/386* (2025.01)  
*HO1M 4/587* (2013.01)  
*HO1M 4/622* (2013.01)  
*HO1M 4/625* (2013.01)

(72) 발명자

**파텔 라잔쿠마르**

미국, 워싱턴 99301, 파스코, 5718 티르 드라이브

**다나발란 아비라미**

미국, 워싱턴 98012, 보셀, 아파트먼트 비, 20228  
19 드라이브 에스이

**티몬스 크리스토퍼**

미국, 워싱턴 98272, 몬로, 24612 132 스트리스 에스이

**피버 아론 엠.**

미국, 워싱턴 98177, 시애틀, 11212 퍼스트 애비뉴  
노스웨스트

**코스탄티노 헨리 알.**

미국, 워싱턴 98072, 우던빌, 14447 156 애비뉴 노  
스웨스트

**소머 헤이노**

독일, 72072 튀빙겐, 요페슈트라쎄 14, 씨/오 셀포  
스 그룹 게엠베하

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

복수의 리튬-규소-탄소 복합체 입자(lithium-silicon-carbon composite particle)를 포함하는 미립자 재료(particulate material)로서, 상기 복합체 입자가 다음을 포함하는 미립자 재료:

(i) 다공성 탄소 골격(architecture);

(ii) 다공성 탄소 골격의 미세기공(micropore) 및/또는 중간기공(mesopore) 내에 위치한 복수의 나노규모 비정질 원소 규소 도메인(domain); 및

(iii) 리튬-규소 합금 도메인, 비-규소-합금 도메인 또는 이들의 조합을 포함하는 복수의 리튬 도메인.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 다공성 탄소 스캐폴드(scaffold)가  $0.5\text{cm}^3/\text{g}$  초과 기공 부피를 포함하는 리튬-규소-탄소 복합체.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 0.1 내지 50 마이크론의  $Dv50$ 을 포함하는 복수의 입자를 추가로 포함하는 리튬-규소-탄소 복합체.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,  $30\text{m}^2/\text{g}$  미만의 표면적을 추가로 포함하는 리튬-규소-탄소 복합체.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  $900\text{m}^2/\text{g}$  초과 용량(capacity)을 추가로 포함하는 리튬-규소-탄소 복합체.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 리튬-규소-탄소 복합체를 포함하는 전극.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 적어도 하나의 바인더 재료(binder material)가 스티렌-부타디엔 고무 나트륨 카복시메틸셀룰로오스(styrene-butadiene rubber sodium carboxymethylcellulose, SBR-Na-CMC), 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride, PVDF), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA) 및 이들의 조합으로부터 선택되는 전극.

#### 청구항 8

제6항에 있어서, 적어도 하나의 탄소 재료가 흑연, 그래핀(graphene), 탄소 전도성 첨가제, 예컨대 Super C45, Super P, Ketjenblack 탄소, 탄소 나노튜브, 탄소 나노구조물 및 이들의 조합으로부터 선택되는 전극.

#### 청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 리튬-규소-탄소 복합체를 포함하는 리튬-규소 배터리(battery).

#### 청구항 10

다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:

a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은  $Dv50$ 이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;

- b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침(impregnating)시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- c. 규소-탄소 복합체 재료를 리튬-함유 전구체의 존재하에 가열하여 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계로서, 리튬은 규소-함금 도메인, 비-규소-함금 도메인 또는 이들의 조합을 포함하는 단계.

**청구항 11**

다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:

- a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
- b. 탄소 골격을 리튬 함유 전구체의 존재하에 가열하여 리튬-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계;
- c. 리튬-탄소 복합체를 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계로서, 리튬은 규소-함금 도메인, 비-규소-함금 도메인 또는 이들의 조합을 포함하는 단계.

**청구항 12**

다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:

- a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
- b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- c. 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체 재료의 존재하에 용융시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계로서, 리튬은 규소-함금 도메인, 비-규소-함금 도메인 또는 이들의 조합을 포함하는 단계.

**청구항 13**

다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:

- a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
- b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체 및 리튬 전구체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 하나 이상의 기공 내에 규소와 리튬을 모두 함침시키는 단계로서, 승온은 리튬 전구체의 용점보다 높은 단계; 및
- c. 복합체 내의 리튬은 리튬-규소 함금 도메인, 비-규소-함금 도메인 또는 이들의 조합을 포함함.

**청구항 14**

다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:

- a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
- b. 리튬 전구체를 탄소 골격 재료의 존재하에 용융시켜 리튬-규소 복합체 재료를 생성하는 단계;
- c. 리튬-탄소 복합체를 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- d. 복합체 내의 리튬은 리튬-규소 함금 도메인, 비-규소-함금 도메인 또는 이들의 조합을 포함함.

**청구항 15**

다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:

- a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은

Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;

- b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계;
- c. 규소-탄소 복합체를 리튬 전구체의 용액 또는 현탁액과 접촉시켜 용액 또는 현탁액 침입(intrusion)을 통해 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체에 혼입시키는 단계; 및
- d. 리튬 전구체를 환원시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계로서, 복합체 내의 리튬은 리튬-규소 합금 도메인, 비-규소-합금 도메인 또는 이들의 조합을 포함하는 단계.

#### 청구항 16

다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:

- a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
- b. 다공성 탄소 골격을 리튬 전구체의 용액 또는 현탁액과 접촉시켜 리튬 전구체를 다공성 탄소 골격의 하나 이상의 기공에 혼입시키는 단계;
- c. 리튬 전구체를 환원시켜 리튬-탄소 복합체를 생성하는 단계;
- d. 리튬-탄소 복합체를 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- e. 복합체 내의 리튬은 리튬-규소 합금 도메인, 비-규소-합금 도메인 또는 이들의 조합을 포함함.

#### 청구항 17

다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:

- a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
- b. 다공성 탄소 골격을 리튬 전구체의 용액 또는 현탁액과 접촉시켜 리튬 전구체를 다공성 탄소 골격의 하나 이상의 기공에 혼입시키는 단계;
- c. 리튬 전구체-함유 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- d. 복합체 내의 리튬은 리튬-규소 합금 도메인, 비-규소-합금 도메인 또는 이들의 조합을 포함함.

#### 청구항 18

다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:

- a. 미세기공 및 중간기공을 갖는 다공성 탄소 스캐폴드를 제공하는 단계;
- b. Si 및 Fe, Al, Ni, W 또는 Ti를 포함하는 화합물을 화학 기상 침투(chemical vapor infiltration)에 의해 다공성 탄소 스캐폴드의 미세기공 및 중간기공에 도입하여 금속-탄소 복합체를 형성하는 단계;
- c. 금속-탄소 복합체의 표면 영역을 알루미늄 산화물 또는 지르코늄 산화물을 포함하는 표면 코팅층(surface coating layer)으로 표면 코팅하여 규소-탄소 복합체의 표면 영역에 표면 코팅 영역을 형성함으로써 표면-코팅된 규소-탄소 복합체를 형성하는 단계.

#### 청구항 19

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, C, Si, Li, Al, Ti, Zr, Nb 및 W 중 적어도 하나 이상의 원소를 포함하는 복합체의 표면 영역에 표면 코팅을 형성하는 적어도 부분적으로 도포된 표면 코팅층을 추가로 포함하는 리튬-규소 합금-탄소 복합체.

#### 청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서, 알루미늄, 지르코늄, 티타늄 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물을 포함하는 복합체의 표면 영역에 표면 코팅을 형성하는 적어도 부분적으로 도포된 표면 코팅층을 추가로 포함하는 리튬-규소 합금-탄소 복합체.

**청구항 21**

제18항 또는 제19항에 있어서, 표면 코팅이 기체 기상 증착(gas vapor deposition) 방법을 기반으로 하는 리튬-규소 탄소 복합체 재료의 제조 방법.

**청구항 22**

제18항 또는 제19항에 있어서, 표면 코팅이 다음에 기초하는 리튬-규소 탄소 복합체 재료의 제조 방법:

- a. 복합체 재료를 금속 알콕사이드 또는 금속 아미드 또는 알킬 금속 화합물로 처리하여 처리된 화합물을 형성하는 단계,
- b. 처리된 화합물을 수분 또는 산소 또는 오존으로 처리하여 표면 코팅층을 형성하는 단계.

**청구항 23**

제18항 또는 제19항에 있어서, 표면 코팅 영역의 코팅이 15°C 내지 450°C 범위의 온도에서 수행되는 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료의 제조 방법.

**청구항 24**

다음을 포함하는, 리튬-규소 합금-탄소 복합체 입자를 포함하는 애노드 전극(anode electrode);

- a. 총 기공 부피가 0.5cm<sup>3</sup>/g 이상인 미세기공 및 중간기공을 포함하는 다공성 탄소 골격;
- b. 30% 내지 70%의 규소 함량;
- c. 다공성 탄소 골격의 미세기공 및/또는 중간기공 내에 위치한 복수의 나노규모 비정질 원소 규소 도메인; 및
- d. 리튬-규소 합금을 포함하는 복수의 리튬 도메인.

**청구항 25**

제24항에 있어서, Li, B, Al, Si, P, Ti, Zr, Nb 및 W로부터의 적어도 하나 이상의 원소를 포함하는 규소-탄소 복합체의 표면 영역에 표면 코팅 영역을 형성하는 적어도 부분적으로 도포된 표면 코팅층을 추가로 포함하는 애노드 전극.

**청구항 26**

제25항에 있어서, 표면 코팅층의 두께가 0.1nm 내지 1μm 범위인 애노드 전극.

**청구항 27**

제24항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 표면 코팅층이 B, Al, Si, Zr 및 Li 원소 중 적어도 하나 이상으로부터의 금속 산화물을 포함하는 애노드 전극.

**청구항 28**

제24항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 표면 코팅 영역이 규소-탄소 복합체 표면 영역의 적어도 50% 이상을 덮는 애노드 전극.

**청구항 29**

제24항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 복합체 재료가 표면 코팅층에 추가 코팅을 포함함으로써 표면 코팅층과 추가 코팅이 표면 코팅 영역을 형성하는 애노드 전극.

**청구항 30**

제29항에 있어서, 추가 코팅이 탄소 코팅인 애노드 전극.

**청구항 31**

다음 단계를 포함하는, 제24항 내지 제30항 중 어느 한 항에 따른 애노드 전극의 제조 방법:

- a. 리튬-규소 합금-탄소 복합체를 적어도 하나의 탄소와 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계;
- b. 혼합물과 바인더 용액(binder solution)을 혼합하여 전극 페이스트(electrode paste)를 형성하는 단계;
- c. 전극 페이스트를 도체(conductor)에 도포함으로써 적어도 하나의 전극을 생성하는 단계,
- d. 적어도 하나의 전극을 180°C 미만의 온도에서 건조시키는 단계.

**청구항 32**

다음을 포함하는, 전기화학적 저장 장치, 특히 리튬-규소 배터리로서 형성된 전기화학적 저장 장치:

- a. 제24항 내지 제30항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 애노드 전극;
- b. 전이 금속 산화물을 포함하고, 캐소드(cathode)로서 형성된 적어도 하나의 전극;
- c. 캐소드와 애노드 사이에 배치되는 분리막(separator); 및
- d. 리튬 이온을 포함하는 전해질.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001]

본 개시내용은 금속을 포함하는 신규 복합체에 관한 것으로, 특히 신규 복합체는 14족 원소, 예를 들어, 탄소 및 규소를 포함하는 입자를 포함하며, 규소는 원소 규소, 규소-금속 합금 및 이들의 조합과 같은 다양한 도메인(domain)으로 구성된다. 선택적으로, 복합체는 또한 비합금된 형태(form)의 합금화 금속의 도메인을 포함할 수 있다. 금속-규소 합금 도메인에 포함된 금속은 알루미늄, 게르마늄, 주석, 리튬 또는 이들의 조합일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 금속은 리튬이다. 이러한 재료는 다공성 탄소 스캐폴드(scaffold) 입자의 기공으로 규소, 리튬-규소 합금 및 이들의 조합을 도입하는 신규 공정을 통해 생산된다. 선택적으로, 금속, 특히 리튬은 또한 비합금된 도메인, 예를 들어, 금속 도메인을 포함할 수 있다. 다공성 탄소 스캐폴드 입자는 다양한 전구체로부터 당업계에 공지된 바와 같이 생산될 수 있다. 이러한 탄소 전구체에는 셀룰로오스, 리그닌(lignin), 리그노셀룰로오스 재료(lignocellulosic materials), 당 및 폴리올, 유기산, 페놀성 화합물, 가교결합제 및 아민 화합물, 및 이들의 조합이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 다공성 스캐폴드 내에서 규소로 합금된 금속은 금속 형태, 대안적으로 금속염으로 제공될 수 있거나, 다른 금속 함유 종이 금속-규소 합금-탄소 복합체 내에서 금속에 대한 전구체 역할을 할 수 있다. 적합한 다공성 스캐폴드에는 다공성 탄소 스캐폴드, 예를 들어, 기공 부피가 미세기공(micropore)(2nm 미만), 중간기공(mesopore)(2 내지 50nm) 및/또는 거대기공(macropore)(50nm 초과)을 포함하는 탄소가 포함되지만 이에 제한되지 않는다.

**배경 기술**

[0002]

리튬은 높은 비용량(specific capacity)(3900mAh/g), 낮은 산화환원 전위(redox potential)(-3.04V) 및, 예를 들어, 리튬-비함유 캐소드(cathode) 재료로 배터리(battery) 화학을 활성화하는 배터리 리튬 공급 전체를 제공하는 능력으로 인해 잠재적으로 유용한 애노드 재료(anode material)이다. 그러나 리튬 금속 애노드의 실제 적용은 낮은 쿨롱 효율(Coulombic efficiency, CE)과 리튬 용해/증착(deposition) 과정 동안 리튬 수지상체(lithium dendrite)의 성장으로 인해 여전히 금지되어 있다. 이러한 리튬 스트리핑 및 도금 경향은 배터리 성능을 저하시켜, 사이클 수명을 제한하고 심각한 안전 문제를 초래하여 애노드에 리튬 금속이 포함된 배터리의 실제 적용을 방해한다.

[0003]

이러한 문제를 해결하기 위해, 일부 문헌에서는 "리튬 이온의 사전 도핑"이라고도 하는 "사전 리튬화(pre-lithiation)"에서 배터리 셀(cell) 작동 전에 리튬 이온 배터리(lithium-ion battery, LIB)의 활성 리튬 함량에 리튬을 첨가하는 과정에서 어느 정도 제한된 진전이 있었다(F Holtstiege, P Barmann, R Nolle, M Winter, 및 T Placke, "Pre-Lithiation Strategies for Rechargeable Energy Storage Technologies: Concepts, Promises and Challenges," Batteries 2018, 4(1), 4). 이러한 접근법은 가역 용량(reversible capacity) 증가 및, 결과적으로, 더 높은 중량 에너지 밀도(gravimetric energy density) 또는 체적 에너지 밀도(volumetric

energy density)와 같은 제한적인 개선을 제공할 수 있다. 이러한 맥락에서, 사전 리튬화는 장치, 특히 규소-함유 애노드 활물질(active material)을 포함하는 애노드 전극에서 수행된다는 점에 유의하는 것이 중요하다. 어느 정도 진전이 있었지만, 배터리 비용 증가 및 배터리 제조 복잡성 증가, 및 이에 따른 사전 리튬화의 제조 규모를 배터리 제조로 확대하는 데 어려움이 있다는 점에서 사전 리튬화의 상업적 배치에는 여전히 상당한 장애물이 남아 있다. 기본적으로, 전극 수준의 사전 리튬화에는 배터리 제조업체가 추가 자본 장비를 확장하고 설치해야 하는 상용화 장애물이 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0004] 본 개시내용은 금속, 특히 리튬을 규소 및 다공성 탄소 스캐폴드를 포함하는 입자로 합금화하는 것을 제공함으로써 이러한 문제를 극복한다. 상기 입자는 미립자(particulate)이고; 바람직한 실시양태에서, 수득되는 리튬-규소 합금-탄소 복합체 입자(composite particle)는 주위 조건에서 안정하거나, 대안적으로 상업용 전극, 예를 들어, 캐소드 전극, 및 배터리 제조에 대해 이미 구현된 조건하에 안정하다. 따라서, 본원에 개시된 신규 리튬-규소 합금-탄소 복합체 미립자 재료는 기존의 상업적 공정에 적용될 수 있으며, 이에 따라 기존 전극 및 배터리 제조 라인에 대한 손쉬운 규모 확장 및 채택을 제공하여 상업적 유용성을 촉진할 수 있다.

### 과제의 해결 수단

[0005] 본 개시내용은 신규 금속-14족 복합체 재료용 조성물 및 제조 방법, 및 이를 포함하는 전극과 배터리에 관한 것이다. 금속-14족 복합체 재료는 금속-규소-탄소 복합체 재료, 예를 들어, 금속-규소 합금-탄소 복합체 재료, 예를 들어, 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료일 수 있다. 상기 재료는 미립자일 수 있으며, 예를 들어, 다공성 탄소 스캐폴드 입자의 생성 및 후속적인 규소 함침(impregnation)에 이어서 다공성 탄소 스캐폴드 입자의 하나 이상의 기공 내로의 금속, 특히 리튬의 함침에 의해 생산될 수 있다. 이를 위해, 리튬의 도입은 용융 침입(melt intrusion), 전기화학적 증착, 전극 환원, 화학적 환원, 리튬 증발, 또는 이들의 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않는 다양한 접근법에 의해 달성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 리튬은 다공성 탄소 스캐폴드의 하나 이상의 기공 내에 위치한 규소와의 합금 형태로 존재한다. 일부 실시양태에서, 금속-14족 복합체 입자는 탄소 또는 다른 무기 종으로 구성된 외부 층을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 금속-리튬 합금-탄소 복합체는 탄소 및 리튬 전구체 재료의 혼합물을 열처리하여 생산된다.

[0006] 함침된 리튬의 도메인 크기는 다양할 수 있고, 예를 들어, 함침된 리튬 도메인은 다공성 탄소 스캐폴드의 기공 내에 위치한 규소의 크기를 반영할 수 있으며, 예를 들어, 0.5nm 미만, 또는 0.5nm 내지 1nm, 또는 1nm 미만, 또는 1 내지 2nm, 또는 2nm 미만, 또는 2 내지 4nm, 또는 4nm 미만, 또는 5nm 미만, 또는 10nm 미만, 또는 2 내지 50nm, 또는 50nm 미만, 또는 50nm 초과, 또는 이들의 조합 범위일 수 있다. 다공성 탄소 스캐폴드는 미립자 다공성 탄소일 수 있으며, 평균 입자 크기는 100nm 내지 100um 범위일 수 있다.

[0007] 다공성 탄소 스캐폴드의 기공에서 규소에 리튬을 함침시키는 주요 이점은 탄소가 최대 입자 모양과 크기를 결정하면서 리튬을 함침시키기 위한 핵생성 사이트(nucleation site)를 제공한다는 것이다. 다공성 탄소 스캐폴드의 기공에서 규소에 리튬을 함침시키는 것의 추가 이점은 복합체 입자가 본원에 개시된 바와 같은 리튬-규소 합금-탄소 복합체 애노드 재료에 추가의 전기화학적 이점을 제공할 수 있는 잔류 입자 내부 공극(residual intraparticle void)을 유지할 수 있다는 점이다. 나노 다공성 구조 내의 애노드에서 리튬 성장을 제한하는 또 다른 이점은 리튬 수지상체 형성 또는 도금에 대한 민감성이 감소된다는 것이다. 또한, 금속-리튬 합금-탄소 복합 구조는 애노드에서 나노 크기의 리튬을 촉진하여 리튬을 비정질 상으로 유지한다.

[0008] 이러한 특성은 개선된 제1 사이클 효율(first cycle efficiency, FCE)을 제공하며, 이는 결국 캐소드에 대한 요구 사항을 낮추어 중량 및 부피 배터리 에너지 밀도를 높이고, 쿨롱 효율(CE)을 개선하며, 높은 충전/방전 속도와 함께, 특히 전도성 탄소 스캐폴드 내의 규소 내에서 리튬의 근접성과 함께 개선된 사이클 안정성을 제공한다.

[0009] 본원에 개시된 바와 같은 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료는 배터리 재료, 예를 들어, 종래의 또는 고체 상태 리튬 이온 배터리용 애노드 활물질로서 유용성이 있다. 본원에 개시된 바와 같은 이러한 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료는 배터리 재료, 예를 들어, 리튬 규소 배터리의 애노드 재료로서 유용성이 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1. 다양한 복합체 재료의 X선 회절 패턴.
- 도 2. 리튬 함유된 규소-탄소 복합체의 X선 회절 패턴.
- 도 3. 다양한 복합체 재료의 전기화학적 충전/방전 사이클 안정성 플롯.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0011] 다음의 설명에서, 다양한 실시양태의 완전한 이해를 제공하기 위해 소정의 특정 세부사항이 제시된다. 그러나, 당업자는 본 개시내용이 이러한 세부사항 없이도 실시될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 다른 경우에, 잘 공지된 구조는 실시양태의 기술을 불필요하게 모호하게 하는 것을 피하기 위해 자세히 도시되거나 기술되지 않았다. 문맥상 달리 요구하지 않는 한, 다음의 명세서 및 청구범위 전반에 걸쳐, "포함하다(comprise)" 및 이의 변형, 예컨대 "포함하다(comprises)" 및 "포함하는(comprising)"은 개방적이고 포괄적인 의미로, 즉 "포함하지만 이에 제한되지 않는"으로 해석되어야 한다. 또한, 본원에 제공된 제목은 단지 편의를 위한 것이며 청구된 개시내용의 범위 또는 의미를 해석하지 않는다.

[0012] 본 명세서 전반에 걸쳐 "한 실시양태" 또는 "하나의 실시양태"에 대한 언급은 해당 실시양태와 관련하여 기술된 특정한 특징, 구조 또는 특성이 적어도 하나의 실시양태에 포함된다는 것을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전반에 걸쳐 다양한 위치에 나타나는 "한 실시양태에서" 또는 "하나의 실시양태에서"라는 문구가 반드시 모두 동일한 실시양태를 지칭하는 것은 아니다. 또한, 특정한 특징, 구조, 또는 특성은 하나 이상의 실시양태에서 임의의 적합한 방식으로 결합될 수 있다. 또한, 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용된 단수형 "a", "an" 및 "the"는 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 복수형을 포함한다. 또한, "또는"이라는 용어는 일반적으로 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 의미로 사용된다는 점에 유의해야 한다.

A. 다공성 스캐폴드 재료

[0014] 본 개시내용의 실시양태의 목적을 위해, 리튬이 함침되는 다공성 스캐폴드가 사용될 수 있다. 이러한 맥락에서, 다공성 스캐폴드는 다양한 재료를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서 다공성 스캐폴드 재료는 주로 탄소, 예를 들어, 경질 탄소를 포함한다. 다른 실시양태에서는 탄소의 다른 동소체(allotrope), 예를 들어, 흑연, 비정질 탄소, 다이아몬드, C60, 탄소 나노튜브(예를 들어, 단일 및/또는 다중벽), 그래핀(graphene) 및/또는 탄소 섬유가 또한 구상된다. 탄소 재료에 다공성을 도입하는 것은 다양한 수단에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, 탄소 재료의 다공성은 중합체 전구체의 조절 및/또는 상기 다공성 탄소 재료를 생성하기 위한 처리 조건에 의해 달성될 수 있으며, 후속 섹션에서 자세히 기술된다.

[0015] 다른 실시양태에서, 다공성 스캐폴드는 중합체 재료를 포함한다. 이를 위해, 무기 중합체, 유기 중합체 및 추가 중합체를 포함하지만 이에 제한되지 않는, 유용성이 있는 다양한 중합체가 다양한 실시양태에서 구상된다. 유기 중합체의 예에는 폴리설파이드 및 폴리설폰과 같은 황 함유 중합체, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 폴리프로필렌(PP), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리스티렌(PS), 나일론, 나일론 6, 나일론 6,6, 테플론(폴리테트라플루오로에틸렌), 열가소성 폴리우레탄(TPU), 폴리우레아, 폴리(락타이드), 폴리(글리콜라이드) 및 이들의 조합, 페놀 수지, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리클로로프렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아닐린, 폴리이미드, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리스티렌 설포네이트(PDOT:PSS), 및 기타 당업계에 공지된 것이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 유기 중합체는 합성 또는 천연 기원일 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합체는 수크로스, 전분, 셀룰로오스, 셀로비오스(cellobiose), 아밀로스(amylose), 아밀로펙틴(amylopectin), 아라비아검(gum Arabic), 리그닌(lignin) 등과 같은 다당류이다. 일부 실시양태에서, 다당류는 프럭토스, 글루코스, 수크로스, 말토스, 라피노스 등과 같은 단량체 또는 올리고머 당의 캐러멜화로부터 유래된다.

[0016] 특정 실시양태에서, 다공성 스캐폴드 중합체 재료는 배위 중합체를 포함한다. 이러한 맥락에서 배위 중합체에는 금속 유기 골격(metal organic framework, MOF)이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. MOF의 생산 기술 및 MOF의 예시적인 종은 당업계에 공지되어 있고 기술되어 있다("The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, Hiroyasu Furukawa 등, Science 341, (2013); DOI: 10.1126/science.1230444). 문맥상 MOF의 예에는 Basolite™ 재료 및 제올라이트 이미다졸레이트 골격(zeolitic imidazolate framework, ZIF)이 포함되지만 이에 제한되지 않는다.

[0017] 다공성 기재를 제공할 가능성이 있는 무수히 다양한 중합체와 함께, 상기 다공성을 달성하기 위한 다양한 처리 접근법이 다양한 실시양태에서 구상된다. 이러한 맥락에서, 다양한 재료에 다공성을 부여하는 일반적인 방법은

당업계에 공지된 바와 같이 무수히 많으며, 여기에는 유화, 미셀 생성, 기화, 용해 후 용매 제거(예를 들어, 동결건조), 축방향 압축 및 소결, 중력 소결, 분말 압연 및 소결, 등방성 압축 및 소결, 금속 용사, 금속 코팅 및 소결, 금속 사출 성형 및 소결 등을 포함하는 방법이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 동결건조된 겔, 에어로 겔 등과 같은 다공성 겔의 생성을 포함하여 다공성 중합체 재료를 생성하기 위한 다른 접근법도 구상된다.

[0018] 특정 실시양태에서, 다공성 스캐폴드 재료는 다공성 세라믹 재료를 포함한다. 특정 실시양태에서, 다공성 스캐폴드 재료는 다공성 세라믹 폼(foam)을 포함한다. 이러한 맥락에서, 세라믹 재료에 다공성을 부여하는 일반적인 방법은 당업계에 공지된 바와 같이 다양하며, 여기에는 다공성 생성이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 이러한 맥락에서, 다공성 세라믹을 구성하는 데 적합한 일반적인 방법 및 재료는 다공성 산화알루미늄, 다공성 지르코니아 강화 알루미늄(porous zirconia toughened alumina), 다공성 부분 안정화 지르코니아, 다공성 알루미늄, 다공성 소결 탄화규소, 소결 질화규소, 다공성 근청석(cordierite), 다공성 산화지르코늄, 점토 결합 탄화규소 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0019] 특정 실시양태에서, 다공성 재료는 다공성 금속을 포함한다. 이와 관련하여 적합한 금속은 당업계에 공지된 바와 같이 다공성 알루미늄, 다공성 강철, 다공성 니켈, 다공성 Inconel, 다공성 Hastelloy, 다공성 티타늄, 다공성 구리, 다공성 황동, 다공성 금, 다공성 은, 다공성 게르마늄, 및 다공성 구조로 형성될 수 있는 기타 금속을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 일부 실시양태에서, 다공성 스캐폴드 재료는 다공성 금속 폼을 포함한다. 금속의 종류 및 이와 관련된 제조 방법은 당업계에 공지되어 있다. 이러한 방법에는 주조(발포(foaming), 침투(infiltration) 및 로스트-폼 주조(lost-foam casting) 포함), 증착(화학적 및 물리적), 기체-공융(gas-eutectic) 형성 및 분말 야금 기술(예컨대 분말 소결, 발포제 존재하에서의 압축, 및 섬유 야금 기술 등)이 포함되지만 이에 제한되지 않는다.

[0020] B. 다공성 탄소 스캐폴드 재료

[0021] 중합체 전구체로부터 다공성 탄소 재료를 제조하는 방법은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 탄소 재료의 제조 방법은 미국 특허 제7,723,262호, 제8,293,818호, 제8,404,384호, 제8,654,507호, 제8,916,296호, 제9,269,502호, 제10,590,277호 및 미국 특허 출원 16/745,197에 기술되어 있으며, 이의 전체 내용은 모든 목적을 위해 본원에 참조로 포함된다.

[0022] 따라서, 한 실시양태에서 본 개시내용은 상술된 탄소 재료 또는 중합체 겔 중 임의의 것을 제조하는 방법을 제공한다. 탄소 재료는 단일 전구체, 예를 들어, 수크로스, 프럭토스, 글루코스, 텍스트린, 말토텍스트린, 전분, 아밀로펙틴, 셀룰로오스, 아밀로스, 리그닌, 아라비아검, 및 당업계에 공지된 기타 당류, 및 이들의 조합과 같은 당류 재료의 열분해를 통해 합성될 수 있다. 대안적으로, 탄소 재료는, 예를 들어, 물, 에탄올, 메탄올, 및 당업계에 공지된 기타 용매, 및 이들의 조합과 같은 적합한 용매에서 페놀, 레조르시놀, 비스페놀 A, 우레아, 펠라민, 및 당업계에 공지된 기타 적합한 화합물, 및 이들의 조합과 같은 중합체 전구체를 포름알데히드, 헥사메틸렌테트라민, 푸르푸랄, 및 당업계에 공지된 기타 가교결합제, 및 이들의 조합과 같은 가교결합제와 함께 사용하여 졸-겔 방법을 사용하여 형성된 복합 수지(complex resin)의 열분해를 통해 합성될 수 있다. 수지는 산성 또는 염기성일 수 있으며 촉매를 함유할 수 있다. 촉매는 휘발성이거나 비휘발성일 수 있다. 열분해 온도 및 체류 시간은 당업계에 공지된 바와 같이 다양할 수 있다.

[0023] 일부 실시양태에서, 본 방법은 단량체 전구체(들) 및 가교결합제, 2개의 기존 중합체 및 가교결합제 또는 단일 중합체 및 가교결합제를 포함하는 졸 겔 공정, 축합 공정 또는 가교결합 공정에 이어서, 중합체 겔의 열분해에 의한 중합체 겔의 제조를 포함한다. 중합체 겔은 열분해 전에 건조(예를 들어, 동결 건조)될 수 있지만; 건조가 반드시 필요한 것은 아니다.

[0024] 표적 탄소 특성은 중합 반응이 필요한 탄소 골격을 가진 수지/중합체를 생산하는 경우 다양한 중합체 화학에서 유래될 수 있다. 상이한 중합체 계열에는 노볼락, 레졸, 아크릴레이트, 스티렌, 우레탄, 고무(네오프렌, 스티렌-부타디엔 등), 나일론 등이 포함된다. 이러한 중합체 수지 중 임의의 것의 제조는 중합 및 가교결합 공정에 대한 졸 겔, 유화/현탁, 고체 상태, 용액 상태, 용융 상태 등을 포함하는 다수의 상이한 공정을 통해 일어날 수 있다.

[0025] 일부 실시양태에서 반응물은 인을 포함한다. 특정한 다른 실시양태에서, 인은 인산 형태이다. 특정한 다른 실시양태에서, 인은 염 형태일 수 있으며, 염의 음이온은 하나 이상의 인산염, 아인산염(phosphite), 인화물(phosphide), 인산수소, 인산이수소, 헥사플루오로인산염(hexafluorophosphate), 차아인산염(hypophosphite), 폴리인산염(polyphosphate) 또는 피로인산염(pyrophosphate) 이온, 또는 이들의 조합을 포함한다. 특정한 다른

실시양태에서, 인은 염 형태일 수 있으며, 염의 양이온은 하나 이상의 포스포늄 이온을 포함한다. 상기 실시양태 중 임의의 것에 대한 비-인산염 함유 음이온 또는 양이온 쌍은 당업계에 공지되고 기술된 것에 대해 선택될 수 있다. 문맥에서, 인산염-함유 음이온과 쌍을 이루는 예시적인 양이온에는 암모늄, 테트라에틸암모늄, 및 테트라메틸암모늄 이온이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 문맥에서, 인산염-함유 양이온과 쌍을 이루는 예시적인 음이온에는 탄산염, 중탄산염, 및 아세테이트 이온이 포함되지만 이에 제한되지 않는다.

[0026] 일부 실시양태에서, 반응물은 황을 포함한다. 특정한 다른 실시양태에서, 황은 황산 형태이다. 특정한 다른 실시양태에서, 황은 염 형태일 수 있으며, 염의 음이온은 하나 이상의 황산염, 아황산염(sulfite), 이황화물(bisulfide), 중아황산염(bisulfite), 하이포티오시아나이트(hypothiocyanite), 설포늄(sulfonium), S-메틸메티오닌, 티오카보네이트, 티오시아네이트, 티오포스페이트, 티오실리케이트, 또는 트리메틸설포늄, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0027] 일부 실시양태에서, 촉매는 염기성 휘발성 촉매를 포함한다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 염기성 휘발성 촉매는 탄산암모늄, 중탄산암모늄, 암모늄 아세테이트, 수산화암모늄, 또는 이들의 조합을 포함한다. 추가 실시양태에서, 염기성 휘발성 촉매는 탄산암모늄이다. 또 다른 추가 실시양태에서, 염기성 휘발성 촉매는 암모늄 아세테이트이다.

[0028] 또 다른 실시양태에서, 본 방법은 산을 혼합하는 것을 포함한다. 특정 실시양태에서, 산은 실온 및 실내압에서 고체이다. 일부 실시양태에서, 산은 실온 및 실내압에서 액체이다. 일부 실시양태에서, 산은 실온 및 실내압에서 액체이며 하나 이상의 다른 중합체 전구체의 용해를 제공하지 않는다.

[0029] 특정 실시양태에서, 중합체 전구체 성분은 함께 블렌딩(blending)된 후 중합을 달성하기에 충분한 시간 및 온도에서 유지된다. 중합체 전구체 성분 중 하나는 입자 크기가 약 20mm 미만, 예를 들어, 10mm 미만, 예를 들어, 7mm 미만, 예를 들어, 5mm 미만, 예를 들어, 2mm 미만, 예를 들어, 1mm 미만, 예를 들어, 100 마이크로미터, 예를 들어, 10 마이크로미터 미만일 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합체 전구체 성분 중 하나는 입자 크기는 블렌딩 공정 동안 감소한다.

[0030] 용매의 부재하의 하나 이상의 중합체 전구체 성분의 블렌딩은 당업계에 기술된 방법, 예를 들어, 볼 밀링(ball milling), 제트 밀링(jet milling), 프리치 밀링(Fritsch milling), 유성식 혼합(planetary mixing), 및 공정 조건(예를 들어, 온도)을 제어하면서 고체 입자를 혼합 또는 블렌딩하기 위한 기타 혼합 방법에 의해 달성될 수 있다. 혼합 또는 블렌딩 공정은 반응 온도에서 인큐베이션 전, 도중 및/또는 후에(또는 이들의 조합) 달성될 수 있다.

[0031] 반응 매개변수에는 하나 이상의 중합체 전구체가 서로 반응하여 중합체를 형성하기에 충분한 온도 및 시간 동안 블렌딩된 혼합물을 시효(aging)시키는 것이 포함된다. 이러한 점에서, 적합한 시효 온도는 대략 실온에서 중합체 전구체 중 하나 이상의 용점 또는 그 근처의 온도의 범위이다. 일부 실시양태에서, 적합한 시효 온도는 대략 실온에서 중합체 전구체 중 하나 이상의 유리 전이 온도 또는 그 근처의 온도의 범위이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 무용매 혼합물은 약 20°C 내지 약 600°C, 예를 들어, 약 20°C 내지 약 500°C, 예를 들어, 약 20°C 내지 약 400°C, 예를 들어, 약 20°C 내지 약 300°C, 예를 들어, 약 20°C 내지 약 200°C의 온도에서 시효된다. 특정 실시양태에서, 무용매 혼합물은 약 50 내지 약 250°C의 온도에서 시효된다.

[0032] 반응 기간은 일반적으로 중합체 전구체가 반응하여 중합체를 형성하는 데 충분하며, 예를 들어, 혼합물은 원하는 결과에 따라 1시간 내지 48시간, 또는 그 이상 또는 그 이하로 시효될 수 있다. 전형적인 실시양태는 약 2시간 내지 약 48시간 범위의 기간 동안의 시효를 포함하며, 예를 들어, 일부 실시양태에서 시효는 약 12시간을 포함하고, 다른 실시양태에서 시효는 약 4-8시간(예를 들어, 약 6시간)을 포함한다.

[0033] 특정 실시양태에서, 전기화학적 변형제(modifier)는 상술된 중합 공정 동안 혼입된다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 금속 입자, 금속 페이스트(metal paste), 금속염, 금속 산화물 또는 용융 금속 형태의 전기화학적 변형제가 겔 수지가 생산되는 혼합물에 용해되거나 현탁될 수 있다.

[0034] 복합체 재료를 생산하기 위한 예시적인 전기화학적 변형제는 화학적 분류 중 하나 이상에 속할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기화학적 변형제는 리튬염, 예를 들어, 불화리튬, 염화리튬, 탄산리튬, 수산화리튬, 리튬 벤조에이트, 브롬화리튬, 리튬 포르메이트, 과산화리튬, 육불화인산리튬, 요오드산리튬, 요오드화리튬, 과염소산리튬, 인산리튬, 황산리튬, 사붕산리튬, 사불화붕산리튬, 및 이들의 조합이지만 이에 제한되지 않는다.

[0035] 특정 실시양태에서, 전기화학적 변형제는 금속을 포함하고, 예시적인 중에는 알루미늄 이소프로폭사이드, 망간 아세테이트, 니켈 아세테이트, 철 아세테이트, 염화주석, 염화구소, 및 이들의 조합이 포함되지만 이에 제한되

지 않는다. 특정 실시양태에서, 전기화학적 변형체는 피트산(phytic acid), 인산, 인산이수소암모늄, 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않는 인산염 화합물이다. 특정 실시양태에서, 전기화학적 변형체는 규소를 포함하고, 예시적인 종에는 규소 분말, 규소 나노튜브, 다결정 규소, 나노결정 규소, 비정질 규소, 다공성 규소, 나노 크기 규소, 나노 특징부 규소, 나노 크기 규소 및 나노 특징부 규소, 실리신(silicene) 및 블랙 규소, 및 이들의 조합이 포함되지만 이에 제한되지 않는다.

[0036] 전기화학적 변형체는 잠재적(또는 2차) 중합체 작용기와 물리적 혼합이나 화학적 반응을 통해 다양한 중합체 시스템과 조합될 수 있다. 잠재적 중합체 작용기의 예에는 에폭사이드 그룹, 불포화(이중 및 삼중 결합), 산 그룹, 알코올 그룹, 아민 그룹, 염기성 그룹이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 잠재적 작용기와 가교결합은 헤테로원자(예를 들어, 황을 사용한 가황, 인산과의 산/염기/개환 반응), 유기산 또는 염기와 반응(상승됨), 전이 금속(Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ag, Au를 포함하지만 이에 제한되지 않음)에 대한 배위, 개환 또는 폐환 반응(로탁산(rotaxane), 스피로 화합물 등)을 통해 일어날 수 있다.

[0037] 전기화학적 변형체는 물리적 블렌딩을 통해 고분자 시스템에 추가될 수도 있다. 물리적 블렌딩은 중합체 및/또는 공중합체의 용융 블렌딩, 개별 입자의 포함, 전기화학적 변형체의 화학 기상 증착(chemical vapor deposition) 및 전기화학적 변형체와 주요 중합체 재료의 공침을 포함할 수 있지만 이에 제한되지 않는다.

[0038] 일부 경우에, 전기화학적 변형체는 금속염 고체, 용액 또는 현탁액을 통해 첨가될 수 있다. 금속염 고체, 용액 또는 현탁액은 금속염의 용해도를 개선하기 위해 산 및/또는 알코올을 포함할 수 있다. 여전히 또 다른 변형에서, 중합체 겔(선택적 건조 단계 전 또는 후)은 전기화학적 변형체를 포함하는 페이스트와 접촉된다. 여전히 또 다른 변형에서, 중합체 겔(선택적 건조 단계 전 또는 후)은 원하는 전기화학적 변형체를 포함하는 금속 또는 금속 산화물 줄과 접촉된다.

[0039] 위에 예시된 전기화학적 변형체에 더하여, 복합체 재료는 탄소의 하나 이상의 추가 형태(즉, 동소체)를 포함할 수 있다. 이와 관련하여, 흑연, 비정질 탄소, 전도성 탄소, 카본 블랙, 다이아몬드, C60, 탄소 나노튜브(예를 들어, 단일 및/또는 다중벽), 그래핀 및/또는 탄소 섬유와 같은 상이한 동소체를 복합체 재료에 포함하는 것은 복합체 재료의 전기화학적 특성을 최적화하는데 효과적인 것으로 밝혀졌다. 탄소의 다양한 동소체는 본원에 기술된 제조 공정의 임의의 단계 동안 탄소 재료에 혼입될 수 있다. 예를 들어, 용해 단계 동안, 겔화 단계 동안, 경화 단계 동안, 열분해 단계 동안, 밀링 단계 동안, 또는 밀링 후에. 일부 실시양태에서, 제2 탄소 형태는 본원에 더 자세히 기술된 바와 같이 중합체 겔의 중합 전 또는 중합 중에 제2 탄소 형태를 첨가함으로써 복합체 재료에 혼입된다. 이어서, 제2 탄소 형태를 함유하는 중합된 중합체 겔을 본원에 기술된 일반 기술에 따라 처리하여 탄소의 제2 동소체를 함유하는 탄소 재료를 수득한다.

[0040] 다른 실시양태에서, 저용매 또는 본질적 무용매 반응 혼합물 중 중합체 전구체는 우레아 또는 아민 함유 화합물이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서 중합체 전구체는 우레아, 멜라민, 헥사메틸렌테트라민(HMT) 또는 이들의 조합이다. 다른 실시양태는 이소시아네이트 또는 산 할로겐화물 등과 같은 기타 활성화된 카보닐 화합물로부터 선택된 중합체 전구체를 포함한다.

[0041] 개시된 방법의 일부 실시양태는 전기화학적 변형체를 포함하는 저용매 또는 무용매 중합체 겔(및 탄소 재료)의 제조를 포함한다. 이러한 전기화학적 변형체는 질소, 규소 및 황을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 다른 실시양태에서, 전기화학적 변형체는 불소, 철, 주석, 규소, 니켈, 알루미늄, 아연, 또는 망간을 포함한다. 전기화학적 변형체는 제조 과정의 임의의 단계에 포함될 수 있다. 예를 들어, 일부에서는 전기화학적 변형체가 혼합물, 중합체 상 또는 연속상과 혼합된다.

[0042] 다공성 탄소 재료는 전술한 바와 같은 전구체 재료로부터 생산된 중합체의 열분해를 통해 달성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 다공성 탄소 재료는 단일 공정 단계 또는 연속식 공정 단계에서 열분해, 물리적 또는 화학적 활성화, 또는 이들의 조합에 의해 생산되는 비정질 활성탄을 포함한다.

[0043] 열분해의 온도 및 체류 시간은 다양할 수 있으며, 예를 들어, 체류 시간은 1분 내지 10분, 10분 내지 30분, 30분 내지 1시간, 1시간 내지 2시간, 2시간 내지 4시간, 4시간 내지 24시간으로 다양할 수 있다. 온도는 다양할 수 있으며, 예를 들어, 열분해 온도는 200°C 내지 300°C, 250°C 내지 350°C, 350°C 내지 450°C, 450°C 내지 550°C, 540°C 내지 650°C, 650°C 내지 750°C, 750°C 내지 850°C, 850°C 내지 950°C, 950°C 내지 1050°C, 1050°C 내지 1150°C, 1150°C 내지 1250°C로 다양할 수 있다. 일부 실시양태에서, 열분해 온도는 650°C 내지 1100°C로 다양하다. 열분해는 불활성 기체, 예를 들어, 질소 또는 아르곤에서 수행될 수 있다.

[0044] 일부 실시양태에서, 탄소 활성화를 추가로 달성하기 위해 대체 기체가 사용된다. 특정 실시양태에서, 열분해 및





어, 총 기공 부피의 60% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 70% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 80% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 90% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 95% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 98% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 99% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 99.5% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 99.9% 초과를 포함한다.

[0059] 특정 실시양태에서, 다공성 탄소 스캐폴드의 비중병 밀도(pycnometry density)는 약 1g/cc 내지 약 3g/cc, 예를 들어, 약 1.5g/cc 내지 약 2.3g/cc 범위이다. 다른 실시양태에서, 골격 밀도는 약 1.5cc/g 내지 약 1.6cc/g, 약 1.6cc/g 내지 약 1.7cc/g, 약 1.7cc/g 내지 약 1.8cc/g, 약 1.8cc/g 내지 약 1.9 cc/g, 약 1.9cc/g 내지 약 2.0cc/g, 약 2.0cc/g 내지 약 2.1cc/g, 약 2.1cc/g 내지 약 2.2cc/g 또는 약 2.2cc/g 내지 약 2.3cc/g, 약 2.3cc 내지 약 2.4cc/g, 예를 들어, 약 2.4cc/g 내지 약 2.5cc/g 범위이다.

[0060] 일부 실시양태에서, 탄소 스캐폴드 기공 부피 분포는 기체 흡착 분석, 예를 들어, 질소 기체 흡착 분석을 기반으로 당업계에 공지된 바와 같이 결정된 기공의 수 또는 부피 분포로 기술될 수 있다. 일부 실시양태에서 기공 크기 분포는 총 기공 부피의 특정 분율이 이하로 존재하는 기공 크기로 표현될 수 있다. 예를 들어, 기공의 10%가 이하로 존재하는 기공 크기는 DPv10으로 표현될 수 있다.

[0061] 다공성 탄소 스캐폴드에 대한 DPv10은 다양할 수 있으며, 예를 들어, DPv10은 100nm 미만, 예를 들어, 0.1nm 내지 100nm, 예를 들어, 1nm 내지 100nm, 예를 들어, 1nm 내지 50nm, 예를 들어, 1nm 내지 40nm, 예를 들어, 1nm 내지 30nm, 예를 들어, 1nm 내지 10nm, 예를 들어, 1nm 내지 5nm일 수 있다. 특정 실시양태에서, DPv10은 100nm 미만, 예를 들어, 50nm 미만, 예를 들어, 10nm 미만, 예를 들어, 5nm 미만, 예를 들어, 4nm 미만, 예를 들어, 3nm 미만, 예를 들어, 2nm 미만, 예를 들어, 1nm 미만일 수 있다. 다공성 탄소 스캐폴드에 대한 DPv10은 다양할 수 있으며, 예를 들어, DPv10은 100nm 미만, 예를 들어, 0.1nm 내지 100nm, 예를 들어, 1nm 내지 100nm, 예를 들어, 1nm 내지 50nm, 예를 들어, 1nm 내지 40nm, 예를 들어, 1nm 내지 30nm, 예를 들어, 1nm 내지 10nm, 예를 들어, 1nm 내지 5nm일 수 있다. 특정 실시양태에서, DPv10은 100nm 미만, 예를 들어, 50nm 미만, 예를 들어, 10nm 미만, 예를 들어, 5nm 미만, 예를 들어, 4nm 미만, 예를 들어, 3nm 미만, 예를 들어, 2nm 미만, 예를 들어, 1nm 미만일 수 있다.

[0062] 특정 실시양태에서, DPv20은 다양할 수 있으며, 예를 들어, 100nm 미만, 예를 들어, 50nm 미만, 예를 들어, 10nm 미만, 예를 들어, 9nm 미만, 예를 들어, 8nm 미만, 예를 들어, 7nm 미만, 예를 들어, 6nm 미만, 예를 들어, 5nm 미만, 예를 들어, 4nm 미만, 예를 들어, 3nm 미만, 예를 들어, 2nm 미만, 예를 들어, 1nm 미만일 수 있다.

[0063] 다공성 탄소 스캐폴드에 대한 DPv50은 다양할 수 있으며, 예를 들어, DPv50은 0.01nm 내지 100nm, 예를 들어, 0.1nm 내지 100nm, 예를 들어, 1nm 내지 100nm, 예를 들어, 1nm 내지 50nm, 예를 들어, 1nm 내지 40nm, 예를 들어, 1nm 내지 30nm, 예를 들어, 1nm 내지 10nm, 예를 들어, 1nm 내지 5nm일 수 있다. 다른 실시양태에서, DPv50은 2nm 내지 100nm, 예를 들어, 2nm 내지 50nm, 예를 들어, 2nm 내지 30nm, 예를 들어, 2nm 내지 20nm, 예를 들어, 2nm 내지 15nm, 예를 들어, 2nm 내지 10nm, 예를 들어, 6nm 내지 18nm, 예를 들어, 8nm 내지 16nm, 예를 들어, 8nm 내지 14nm, 예를 들어, 8nm 내지 12nm이다.

[0064] 다공성 탄소 스캐폴드에 대한 DPv80은 다양할 수 있으며, 예를 들어, DPv80은 0.01nm 내지 100nm, 예를 들어, 0.1nm 내지 100nm, 예를 들어, 1nm 내지 100nm, 예를 들어, 1nm 내지 50nm, 예를 들어, 1nm 내지 50nm, 예를 들어, 1nm 내지 40nm, 예를 들어, 1nm 내지 30nm, 예를 들어, 1nm 내지 10nm, 예를 들어, 1nm 내지 5nm일 수 있다. 다른 실시양태에서, DPv80은 5nm 내지 30nm, 예를 들어, 10nm 내지 30nm, 예를 들어, 10nm 내지 20nm, 예를 들어, 12nm 내지 18nm, 예를 들어, 12nm 내지 16nm, 예를 들어, 14nm 내지 18nm이다.

[0065] 일부 실시양태에서, DPv80은 100nm 미만, 예를 들어, 50nm 미만, 예를 들어, 40nm 미만, 예를 들어, 30nm 미만, 예를 들어, 20nm 미만, 예를 들어, 15nm 미만, 예를 들어, 10nm 미만, 예를 들어, 5nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 4nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 3nm 미만의 DPv90이다. 일부 실시양태에서, 탄소 스캐폴드는 70% 초과 미세기공 및 100nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 50nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 40nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 30nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 20nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 15nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 10nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 5nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 4nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 3nm 미만의 DPv80의 기공 부피를 포함한다. 다른 실시양태에서, 탄소 스캐폴드는 80% 초과 미세기공 및 100nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 50nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 40nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 30nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 20nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 15nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 10nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 5nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 4nm 미만의 DPv80, 예를 들어, 3nm 미만의 DPv80의 기공 부피를 포함한다.

- [0066] 다공성 탄소 스키펴드에 대한 DPv90은 다양할 수 있으며, 예를 들어, DPv90은 0.01nm 내지 100nm, 예를 들어, 0.1nm 내지 100nm, 예를 들어, 1nm 내지 100nm, 예를 들어, 1nm 내지 50nm, 예를 들어, 1nm 내지 50nm, 예를 들어, 1nm 내지 40nm, 예를 들어, 1nm 내지 30nm, 예를 들어, 1nm 내지 10nm, 예를 들어, 1nm 내지 5nm일 수 있다. 다른 실시양태에서, DPv50은 2nm 내지 100nm, 예를 들어, 2nm 내지 50nm, 예를 들어, 2nm 내지 30nm, 예를 들어, 2nm 내지 20nm, 예를 들어, 2nm 내지 15nm, 예를 들어, 2nm 내지 10nm이다. 다른 실시양태에서, DPv90은 5nm 내지 30nm, 예를 들어, 10nm 내지 30nm, 예를 들어, 15nm 내지 25nm, 예를 들어, 16nm 내지 24nm, 예를 들어, 18nm 내지 24nm, 예를 들어, 8nm 내지 10nm이다.
- [0067] 일부 실시양태에서, DPv90은 100nm 미만, 예를 들어, 50nm 미만, 예를 들어, 40nm 미만, 예를 들어, 30nm 미만, 예를 들어, 20nm 미만, 예를 들어, 15nm 미만, 예를 들어, 10nm 미만이다. 일부 실시양태에서, 탄소 스키펴드는 70% 초과와 미세기공 및 100nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 50nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 40nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 30nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 20nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 15nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 10nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 5nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 4nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 3nm 미만의 DPv90의 기공 부피를 포함한다. 다른 실시양태에서, 탄소 스키펴드는 80% 초과와 미세기공 및 100nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 50nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 40nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 30nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 20nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 15nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 10nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 5nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 4nm 미만의 DPv90, 예를 들어, 3nm 미만의 DPv90의 기공 부피를 포함한다.
- [0068] 다공성 탄소 스키펴드에 대한 DPv99는 다양할 수 있으며, 예를 들어, DPv99는 0.01nm 내지 1000nm, 예를 들어, 0.1nm 내지 1000nm, 예를 들어, 1nm 내지 500nm, 예를 들어, 1nm 내지 200nm, 예를 들어, 1nm 내지 150nm, 예를 들어, 1nm 내지 100nm, 예를 들어, 1nm 내지 50nm, 예를 들어, 1nm 내지 20nm일 수 있다. 다른 실시양태에서, DPv99는 2nm 내지 500nm, 예를 들어, 2nm 내지 200nm, 예를 들어, 2nm 내지 150nm, 예를 들어, 2nm 내지 100nm, 예를 들어, 2nm 내지 50nm, 예를 들어, 2nm 내지 20nm, 예를 들어, 2nm 내지 15nm, 예를 들어, 2nm 내지 10nm이다. 특정 실시양태에서, 다공성 탄소 스키펴드는 70% 초과와 미세기공 및 50nm 미만, 예를 들어, 40nm 미만, 예를 들어, 30nm 미만, 예를 들어, 20nm 미만, 예를 들어, 10nm 미만, 예를 들어, 8nm 미만, 예를 들어, 6nm 미만, 예를 들어, 5nm 미만, 예를 들어, 4nm 미만, 예를 들어, 3nm 미만의 DPv99의 기공 부피를 포함한다. 특정 실시양태에서, 다공성 탄소 스키펴드는 80% 초과와 미세기공 및 50nm 미만, 예를 들어, 40nm 미만, 예를 들어, 30nm 미만, 예를 들어, 20nm 미만, 예를 들어, 10nm 미만, 예를 들어, 8nm 미만, 예를 들어, 6nm 미만, 예를 들어, 5nm 미만, 예를 들어, 4nm 미만, 예를 들어, 3nm 미만의 DPv99의 기공 부피를 포함한다.
- [0069] 특정 실시양태에서, 탄소 스키펴드는 리튬 함침 전에 변형된다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 탄소 기공의 표면은 더 친유성인 표면, 즉 리튬 또는 리튬 함유 전구체 물질과 우선적으로 상호작용하는 표면을 생성할 목적으로 작용화되며, 상기 우선적 상호작용은 우선적 확산, 증착, 흡착 등으로 나타날 수 있다.
- [0070] C. 화학 기상 침투(chemical vapor infiltration, CVI)를 통한 다공성 탄소 또는 규소-탄소 복합체에서의 리튬 함침
- [0071] 화학 기상 증착(CVD)은 기체가 복합체의 제1 성분을 포함하는 고체 표면을 제공하며, 기체가 이 고체 표면에서 열분해되어 복합체의 제2 성분을 제공하는 공정이다. 이러한 CVD 접근법은, 예를 들어, 리튬이 탄소 입자의 외부 표면에 코팅되어 있는 Li-C 복합체 재료를 생성하는 데 사용될 수 있다. 대안적으로, 화학 기상 침투(CVI)는 기체가 대안적으로 다공성 골격으로 기술된, 다공성 스키펴드를 제공하며, 기체가 다공성 스키펴드의 기공 내에서 열분해되어 복합체의 제2 성분을 제공하는 공정이다. 바람직한 실시양태에서, 다공성 스키펴드는 다공성 탄소 스키펴드이며, 기체는 규소로 열분해되어 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 실란 기체이다. CVI 반응기는 배치식 또는 연속식일 수 있다. CVI 반응기 유형은 다양할 수 있으며, 예를 들어, 고정층(static bed) 반응기, 이동층(moving bed) 반응기, 회전식 가마(rotary kiln), US2021/045417에 따른 진동-열 보조(vibro-thermally assisted) 반응기, 유동층(fluid bed) 반응기, 또는 당업계에 공지된 기타 유형의 반응기일 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 제3 성분은 또한 별도의 상으로 또는 규소 상에 합금화되어 다공성 탄소 스키펴드의 기공에 존재하며, 제3 성분은 CVI를 통해 재료에 함침되었다. 본 실시양태에 따르면, 리튬-규소 합금-탄소 복합체는 다음을 포함하는 공정에 의해 생산된다:
- [0072] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로미터인 입자를 포함하는 단계;
- [0073] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함

침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및

- [0074] c. 규소-탄소 복합체 재료를 리튬 함유 전구체의 존재하에 가열하여 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계.
- [0075] 특정 실시양태에서, 규소-탄소 복합체 재료를 리튬-함유 전구체의 존재하에 가열하면 리튬과 규소의 합금화를 초래하여 리튬-규소 합금 상을 제공한다. 이 실시양태에 따르면, 리튬-규소 합금-탄소 복합체는 다음을 포함하는 공정에 의해 생산된다:
- [0076] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로미터인 입자를 포함하는 단계;
- [0077] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- [0078] c. 규소-탄소 복합체 재료를 리튬-함유 전구체의 존재하에 가열하여 리튬-규소 합금 규소-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계.
- [0079] 일부 실시양태에서, 규소-탄소 복합체 재료를 리튬 함유 전구체의 존재하에 가열하면 리튬이 리튬-규소 합금 도메인과 비합금 도메인을 모두 포함하는 리튬-규소-탄소 복합체 재료가 생성된다. 이 실시양태에 따르면, 리튬-규소 합금-탄소 복합체는 다음을 포함하는 공정에 의해 생산된다:
- [0080] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로미터인 입자를 포함하는 단계;
- [0081] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- [0082] c. 규소-탄소 복합체 재료를 리튬 함유 전구체의 존재하에 가열하여 리튬-규소 합금 규소-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계로서, 리튬은 비-규소-합금 도메인도 포함하는 단계.
- [0083] 일부 실시양태에서, 다공성 탄소 스캐폴드를 사용하여 다공성 탄소의 기공 내로 리튬을 도입하기 위해 리튬 CVI가 수행된 후 탄소 다공성 내에 규소 및/또는 리튬-규소 합금 또는 이들의 조합을 생성하기 위해 규소 CVI가 수행된다. 이 실시양태에 따르면, 리튬-규소 합금-탄소 복합체는 다음을 포함하는 공정에 의해 생산된다:
- [0084] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로미터인 입자를 포함하는 단계;
- [0085] b. 탄소 골격을 리튬-함유 전구체의 존재하에 가열하여 리튬-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계
- [0086] c. 리튬-탄소 복합체를 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계
- [0087] 관련된 실시양태에서, 리튬은 탄소 기공 내에 규소와 합금된 리튬의 형태로 존재한다.
- [0088] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로미터인 입자를 포함하는 단계;
- [0089] b. 탄소 골격을 리튬-함유 전구체의 존재하에 가열하여 리튬-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계
- [0090] c. 리튬-탄소 복합체를 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계.
- [0091] 관련된 실시양태에서, 리튬은 탄소 기공 내에 규소와 합금된 리튬의 형태로 존재한다.
- [0092] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로미터인 입자를 포함하는 단계;
- [0093] b. 탄소 골격을 리튬-함유 전구체의 존재하에 가열하여 리튬-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계
- [0094] c. 리튬-탄소 복합체를 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계로서, 리튬은 비-규소-합금 도메인도 포함하는 단계
- [0095] 특정 실시양태에서, 리튬-함유 전구체는 기체 형태로 도입된다. 특정한 다른 실시양태에서, 리튬-함유 전구체는

고체 또는 액체 형태로 도입되고, 합금 공정을 수행하는 조건하에 기체 형태로 변환된다. 기화된 리튬 함유 전구체는 다른 불활성 기체, 예를 들어, 질소, 아르곤, 및 이들의 조합과 혼합될 수 있다. 규소-탄소 복합체에 리튬을 도입하기 위한 처리 온도 및 시간은 다양할 수 있으며, 예를 들어, 온도는 100℃ 내지 1700℃, 예를 들어, 100℃ 내지 300℃, 예를 들어, 300℃ 내지 400℃, 예를 들어, 400℃ 내지 500℃, 예를 들어, 500℃ 내지 600℃, 예를 들어, 600℃ 내지 700℃, 예를 들어, 700℃ 내지 800℃, 예를 들어, 800℃ 내지 900℃, 예를 들어, 900℃ 내지 1000℃, 예를 들어, 1000℃ 내지 1100℃, 예를 들어, 1100℃ 내지 1200℃, 예를 들어, 1200℃ 내지 1400℃, 예를 들어, 1300℃ 내지 1400℃, 예를 들어, 1400℃ 내지 1700℃일 수 있다.

[0096] 한 실시양태에서, 리튬은 기화를 달성하기 위해 비등점(1330℃) 이상에서 가열된다. 다른 실시양태에서, 리튬-함유 전구체는 기화를 달성하기 위해 비등점 이상에서 가열된다. 이와 관련하여 예시적인 리튬 함유 전구체는 리튬 비스(트리메틸실릴)아미드(비등점 = 84℃), 리튬 아세틸살리실레이트(비등점 = 350℃), 리튬 아미드(비등점 = 430℃), 브롬화리튬(비등점 = 1265℃), 사붕소수산화리튬(비등점 = 380℃), 염화리튬(비등점 = 1383℃), 수소화리튬(비등점 = 950℃) 및 수산화리튬(비등점 = 1626℃)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0097] 리튬 CVI 공정의 압력은 다양할 수 있다. 일부 실시양태에서, 압력은 대기압이다. 일부 실시양태에서, 압력은 대기압보다 낮다. 일부 실시양태에서, 압력은 대기압보다 높다.

[0098] 일부 실시양태에서, 규소 CVI 공정 다음에 리튬 CVI 공정이 이어진다. 다른 실시양태에서, 규소 및 리튬은 공동-CVI 처리에 따라 동시에 도입된다. 이론에 얽매이지 않고, 실란 분해로부터의 분해 생성물로서 수소 기체의 존재는 리튬 환원 및/또는 탄소 기공 내의 규소와의 리튬 합금화를 촉진하는 환원 환경을 제공한다. 일부 실시양태에 따르면, 리튬 함유 전구체의 리튬으로의 전환은 화학적 또는 전기화학적 환원과 같은 다양한 방법에 의해 달성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 환원은 수소 기체와 같은 환원 기체 환경과의 반응을 통해 달성된다.

[0099] D. 침입을 통한 다공성 탄소 또는 규소-탄소 복합체에서의 리튬 함침

[0100] 용융 침입은 액체가 다공성 스캐폴드 재료의 기공 안으로 침투하는 과정이다. 이러한 용융 침입 접근법은, 예를 들어, 다음을 포함하는 공정에 의해 생산된 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 생성하는 데 사용될 수 있다:

[0101] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로인 입자를 포함하는 단계;

[0102] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및

[0103] c. 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체 재료의 존재하에 용융시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계.

[0104] 특정 실시양태에서, 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체 재료의 존재하에 용융시키면 리튬과 규소의 합금화를 초래하여 리튬-규소 합금 상을 제공한다. 이 실시양태에 따르면, 리튬-규소 합금-탄소 복합체는 다음을 포함하는 공정에 의해 생산된다:

[0105] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로인 입자를 포함하는 단계;

[0106] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및

[0107] c. 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체 재료의 존재하에 용융시켜 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계.

[0108] 일부 실시양태에서, 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체 재료의 존재하에 용융시키면 리튬이 리튬-규소 합금 도메인과 비합금 도메인 모두를 포함하는 리튬-규소-탄소 복합체 재료가 생성된다. 이 실시양태에 따르면, 리튬-규소 합금-탄소 복합체는 다음을 포함하는 공정에 의해 생산된다:

[0109] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로인 입자를 포함하는 단계;

[0110] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및

[0111] c. 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체 재료의 존재하에 용융시켜 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료를 생성하는 단

계로서, 리튬은 비-규소 합금 도메인도 포함하는 단계.

- [0112] 일부 실시양태에서, 규소 및 리튬은 다음과 같이 실란 CVI 및 리튬 전구체 용융 침입의 공동-처리에 따라 다공성 탄소 골격에 동시에 혼입되어 리튬-규소 합금-탄소 복합체를 생성한다:
- [0113] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로인 입자를 포함하는 단계;
- [0114] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체 및 리튬 전구체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 하나 이상의 기공 내에 규소와 리튬을 모두 함침시키는 단계로서, 승온은 리튬 전구체의 용점보다 높은 단계; 및
- [0115] c. 복합체 내의 리튬은 리튬-규소 합금 도메인, 비-규소 합금 도메인 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0116] 일부 실시양태에서, 규소 CVI 전에 리튬 침입이 다음과 같이 달성되어 리튬-규소 합금-탄소 복합체를 생성한다:
- [0117] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로인 입자를 포함하는 단계;
- [0118] b. 리튬 전구체를 탄소 골격 재료의 존재하에 용융시켜 리튬-규소 복합체 재료를 생성하는 단계;
- [0119] c. 리튬-탄소 복합체를 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- [0120] d. 복합체 내의 리튬은 리튬-규소 합금 도메인, 비-규소 합금 도메인 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0121] 용융 침입 공정의 압력은 다양할 수 있다. 일부 실시양태에서, 압력은 대기압이다. 일부 실시양태에서 압력은 대기압보다 낮다. 일부 실시양태에서, 압력은 대기압보다 높다.
- [0122] 용융 침입을 달성하기 위한 온도는 다양할 수 있으며, 예를 들어, 온도는 25℃ 내지 1000℃, 예를 들어, 25℃ 내지 100℃, 예를 들어, 100℃ 내지 200℃, 예를 들어, 200℃ 내지 300℃, 예를 들어, 300℃ 내지 400℃, 예를 들어, 400℃ 내지 500℃, 예를 들어, 500℃ 내지 600℃, 예를 들어, 600℃ 내지 700℃, 예를 들어, 700℃ 내지 800℃, 예를 들어, 800℃ 내지 900℃, 예를 들어, 900℃ 내지 1000℃일 수 있다.
- [0123] 용융 침입 공정에 따르면, 리튬은 원소 리튬의 형태일 수 있으며, 공정 온도는, 예를 들어, 리튬의 용점(180.5℃) 이상으로 다양할 수 있다. 다른 실시양태에서, 리튬은 용융 침입 공정을 촉진하기 위해 용점 이상으로 가열되는 리튬 함유 전구체 내에 포함된다. 이와 관련하여 예시적인 리튬 함유 전구체는 탄산리튬(용점 = 723℃), 리튬 아세테이트(용점 = 286℃), 리튬 아미드(용점 = 374℃), 브롬화리튬(용점 = 550℃), 사붕소수소화리튬(용점 = 268℃), 과산화리튬(~340℃에서 분해), 염화리튬(용점 = 610℃), 불화리튬(용점 = 846℃), 수소화리튬(용점 = 689℃), 수산화리튬(용점 = 471℃), 황산수소리튬(용점 = 171℃), 인산이수소리튬(용점 = 100℃), 질산리튬(용융점 = 261℃), 인산리튬(용융점 = 837℃), 질화리튬(용융점 = 813℃), 황산리튬(용융점 = 860℃), 황화리튬(용융점 = 950℃), 이황화리튬(용점 = 370℃), 아황산리튬(용점 = 455℃)을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 추가의 예시적인 리튬 함유 전구체는 리튬 알루미늄 합금(용점 = 718℃), 리튬 알루미늄 구리 합금(600℃ 내지 655℃ 범위의 용점), 리튬 주석 합금(344℃ 내지 488℃ 범위의 용점) 및 리튬 규소 합금(용점 = 700℃)을 포함하는 리튬 금속 합금을 포함한다.
- [0124] 일부 실시양태에서, 리튬 전구체의 비-리튬 성분은 리튬-규소-탄소 복합체 내에 남아 있으며 선택적으로 전기화학적 변형제로서 역할을 할 수 있다. 다른 실시양태에서, 리튬 전구체의 비-리튬 성분은, 예를 들어, 분해, 추출 또는 당업계에 공지된 다른 방법에 의해 제거된다. 일부 실시양태에서, 탄소 기공 또는 다공성 탄소 스캐폴드의 외부에 남아 있는 임의의 리튬은 용매 세척에 의해 제거될 수 있으며, 예시적인 용매에는 테트라하이드로푸란, 톨루엔 또는 이들의 조합이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 일부 실시양태에서, 용융 침입에 의해 다공성 탄소에 도입된 리튬 전구체는 화학적 또는 전기화학적 환원 공정에 의해 리튬으로 전환된다. 대안적으로, 리튬 함유 전구체를 리튬으로 전환시키는 것은 화학적 또는 전기화학적 환원과 같은 다양한 방법에 의해 달성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 환원은 수소 기체와 같은 환원 기체 환경과의 반응을 통해 달성된다.
- [0125] 리튬 함유 전구체를 리튬으로 환원시키기 위한 예시적인 작용제(agent)에는 수소화물 시약 및 이수소, 수소화리튬알루미늄, 수소화붕소, 예컨대 수소화붕소나트륨 또는 디보란, 금속 및 유기금속 시약, 예컨대 그리냐르 시약(Grignard reagent), 및 디알킬구리 리튬(리튬 디알킬쿠프레이트) 시약, 예컨대 나트륨, 알킬 나트륨 및 알킬 리튬이 포함되지만 이에 제한되지 않는다.

- [0126] 용융 침입 공정은 배치식 공정으로 수행될 수 있다. 대안적으로, 용융 침입 공정은 연속식 공정으로 수행될 수 있다. 일부 실시양태에서, 용융 침입 공정은 압출을 사용하는 연속식 공정으로 수행될 수 있다.
- [0127] 용액 또는 현탁액 침입은 리튬 전구체의 용액 또는 현탁액이 다공성 탄소 골격의 기공으로 침투하는 공정이다. 현탁액 침입 접근법의 이러한 해결책은, 예를 들어, 다음을 포함하는 공정에 의해 생산된 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 생성하는 데 사용될 수 있다.
- [0128] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
- [0129] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계;
- [0130] c. 규소-탄소 복합체를 리튬 전구체의 용액 또는 현탁액과 접촉시켜 용액 또는 현탁액 침입을 통해 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체에 혼입시키는 단계; 및
- [0131] d. 리튬 전구체를 환원시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계.
- [0132] 특정 실시양태에서, 용액 또는 현탁액 침입은 리튬과 규소의 합금화를 초래하여 리튬-규소 합금 상을 제공한다. 이 실시양태에 따르면, 리튬-규소 합금-탄소 복합체는 다음을 포함하는 공정에 의해 생산된다:
- [0133] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
- [0134] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- [0135] c. 규소-탄소 복합체를 리튬 전구체의 용액 또는 현탁액과 접촉시켜 용액 또는 현탁액 침입을 통해 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체에 혼입시키는 단계; 및
- [0136] d. 리튬 전구체를 환원시켜 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계.
- [0137] 일부 실시양태에서, 용액 또는 현탁액 침입은 리튬이 리튬-규소 합금 도메인과 비합금 도메인 모두를 포함하는 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 생성한다. 이 실시양태에 따르면, 리튬-규소 합금-탄소 복합체는 다음을 포함하는 공정에 의해 생산된다:
- [0138] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
- [0139] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계;
- [0140] c. 규소-탄소 복합체를 리튬 전구체의 용액 또는 현탁액과 접촉시켜 용액 또는 현탁액 침입을 통해 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체에 혼입시키는 단계; 및
- [0141] d. 리튬 전구체를 환원시켜 리튬-규소 합금-탄소 복합체를 생성하는 단계로서, 리튬은 비-규소-합금 도메인도 포함하는 단계.
- [0142] 일부 실시양태에서, 규소 CVI 전에 용액 또는 현탁액 침입 및 환원을 달성하여 다음과 같이 리튬-규소 합금-탄소 복합체를 생성한다:
- [0143] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
- [0144] b. 다공성 탄소 골격을 리튬 전구체의 용액 또는 현탁액과 접촉시켜 리튬 전구체를 다공성 탄소 골격의 하나 이상의 기공에 혼입시키는 단계;
- [0145] c. 리튬 전구체를 환원시켜 리튬-탄소 복합체를 생성하는 단계;
- [0146] d. 리튬-탄소 복합체를 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- [0147] e. 복합체 내의 리튬은 리튬-규소 합금 도메인, 비-규소-합금 도메인 또는 이들의 조합을 포함한다.

- [0148] 다른 실시양태에서, 용액 또는 현탁액 침입은 규소 CVI 전에 달성되고, 규소 CVI 동안 환원이 일어나 다음과 같이 리튬-규소 합금-탄소 복합체를 생성한다:
- [0149] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
- [0150] b. 다공성 탄소 골격을 리튬 전구체의 용액 또는 현탁액과 접촉시켜 리튬 전구체를 다공성 탄소 골격의 하나 이상의 기공에 혼입시키는 단계;
- [0151] c. 리튬 전구체 함유 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- [0152] d. 복합체 내의 리튬은 리튬-규소 합금 도메인, 비-규소 합금 도메인 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0153] 용액 또는 현탁액 침입에 대한 환경은 다양할 수 있다. 예를 들어, 환경은 수성일 수 있다. 대안적으로 환경은 유기적 기반일 수 있다. 용액 침입을 위한 하나의 이러한 예는 리튬 나프탈렌, 리튬 바이페닐, 리튬 메틸 바이페닐 또는 유사한 종의 용질이며, 메틸 및/또는 페닐 그룹은 에테르 용매, 예를 들어, 테트라하이드로푸란, 디에틸에테르 또는 디메톡시에탄 등과 같은 비양성자성 에테르 용매 또는 이들의 조합에서 디-, 트리-, 테트라- 또는 이들의 조합으로 존재한다.
- [0154] 용액 또는 현탁액 침입은 다양한 공정 단계에서 수행될 수 있다. 한 실시양태에서, 다공성 탄소 골격은 리튬 전구체의 용액 또는 현탁액에 도입되고, 다공성 탄소 골격의 입자는, 예를 들어, 혼합, 진탕, 압출 또는 당업계에 공지된 다른 현탁 방법에 의해 현탁된 상태로 유지된다. 일부 실시양태에서, 리튬 전구체-함유 다공성 탄소 골격은, 예를 들어, 원심분리, 유동층 건조, 진공 건조, 대기압에서의 건조 또는 당업계에 공지된 다른 방법, 또는 이들의 조합에 의해 용액 또는 현탁액으로부터 제거된다.
- [0155] 다공성 탄소 골격의 하나 이상의 기공으로의 용액 또는 현탁액 침입을 달성하기 위한 예시적인 리튬 전구체는 다양하다. 이와 관련하여, 예시적인 리튬 전구체는 탄산리튬, 리튬 아세테이트, 과산화리튬, 리튬 아미드, 브롬화리튬, 사붕소수소화리튬, 염화리튬, 불화리튬, 수소화리튬, 수산화리튬, 황산수소리튬, 인산이수소리튬, 질산리튬, 인산리튬, 질화리튬, 황산리튬, 황화리튬, 이황화리튬, 아황산리튬 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0156] 일부 실시양태에서, 리튬 전구체의 비-리튬 성분은 리튬-규소-탄소 복합체 내에 남아 있으며, 선택적으로 전기화학적 변형체로서 역할을 할 수 있다. 다른 실시양태에서, 리튬 전구체의 비-리튬 성분은, 예를 들어, 분해, 추출 또는 당업계에 공지된 다른 방법에 의해 제거된다. 일부 실시양태에서, 탄소 기공 또는 다공성 탄소 스케폴드의 외부에 남아 있는 임의의 리튬은 용매 세척에 의해 제거될 수 있으며, 예시적인 용매에는 나프탈렌, 톨루엔 또는 이들의 조합이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 일부 실시양태에서, 용융 침입에 의해 다공성 탄소에 도입된 리튬 전구체는 화학적 또는 전기화학적 환원 공정에 의해 리튬으로 전환된다.
- [0157] 리튬 함유 전구체를 리튬으로 환원시키기 위한 예시적인 작용제에는 수소화물 시약 및 이수소, 수소화리튬알루미늄, 수소화붕소, 예컨대 수소화붕소나트륨 또는 디보란, 금속 및 유기금속 시약, 예컨대 그리냐르 시약, 및 디알킬구리 리튬(리튬 디알킬구리프레이트) 시약, 예컨대 나트륨, 알킬 나트륨 및 알킬 리튬이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 대안적으로, 리튬 함유 전구체를 리튬으로 전환시키는 것은 화학적 또는 전기화학적 환원과 같은 다양한 방법에 의해 달성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 환원은 수소 기체와 같은 환원 기체 환경과의 반응을 통해 달성된다.
- [0158] 용액 또는 현탁액 침입 공정은 배치식 공정으로 수행될 수 있다. 대안적으로, 용액 또는 현탁액 침입 공정은 연속식 공정으로 수행될 수 있다. 일부 실시양태에서, 용액 또는 현탁액 침입 공정은 압출을 사용하는 연속식 공정으로 수행될 수 있다.
- [0159] E. 리튬 및 탄소 전구체의 공동 처리에 의한 규소-탄소 복합체에서의 리튬의 혼입
- [0160] 일부 실시양태에서, 탄소 및 리튬 전구체는 공동 처리되어 리튬-규소-탄소 복합체를 생산한다. 따라서, 리튬 전구체는 탄소 전구체 내에 혼입되고, 혼합물은 열분해 및 활성화되어 리튬-전구체 함유 다공성 탄소 스케폴드를 생성하며, 이 스케폴드는 규소-함유 기체의 존재하에 CVI를 거쳐 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 생산한다.
- [0161] 일부 실시양태에 따르면, 리튬 함유 전구체의 용융은 탄소 전구체를 탄소로 전환시키기 위한 열분해 및/또는 활성화를 달성하는데 사용되는 온도보다 높지 않다. 이러한 한 실시양태에서, 리튬 함유 전구체는 리튬 금속일 수

있다. 다른 실시양태에서, 리튬 함유 전구체는 본 개시내용의 다른 곳에 개시된 리튬 함유 종일 수 있다. 일부 실시양태에서, 리튬-함유 전구체의 용융 및 전환은 탄소 전구체를 탄소로 전환시키기 위한 열분해 및/또는 활성화화를 달성하기 위해 사용되는 온도보다 높지 않은 온도에서 일어난다. 따라서, 리튬 함유 전구체를 리튬으로 전환시키는 것은 화학적 또는 전기화학적 환원과 같은 다양한 방법에 의해 달성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 환원은 수소 기체와 같은 환원 기체 환경과의 반응을 통해 달성된다.

[0162] 전구체로서 유용한 예시적인 리튬 함유 염은 디리튬 테트라브로모니켈레이트(II), 디리튬 테트라클로로코퍼레이트(II), 리튬 아지드, 질산리튬, 질화리튬, 리튬 벤조에이트, 브롬화리튬, 탄산리튬, 염화리튬, 리튬 사이클로헥산부테레이트, 불화리튬, 리튬 포르메이트, 육불화비산리튬(V), 육불화인산리튬, 수산화리튬, 요오드산리튬, 요오드화리튬, 메타붕산리튬, 과염소산리튬, 인산리튬, 과산화리튬, 황산리튬, 사붕산리튬, 사염화알루미늄리튬, 사불화붕산리튬, 리튬 티오시아네이트, 리튬 트리플루오로메탄설포네이트, 리튬 트리플루오로메탄설포네이트, 리튬 아세테이트, 리튬 포르메이트 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0163] F. 전기도금을 통한 규소-탄소 복합체에서 리튬 함침

[0164] 한 실시양태에서, 리튬-규소-탄소 복합체는 전해 셀(electrolytic cell)가 리튬염(예를 들어,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiFSI}$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiNO}_3$  등)과 무수 유기 용매(예를 들어, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 1,3-디옥솔란, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 아세토니트릴 등)를 포함하는 액체 전해질에서 서로 분리된 다공성 탄소 작동 전극(구리 호일 또는 니켈 시트 집전체 상의 슬러리 캐스팅을 통해 제조됨) 및 리튬 금속 상대 전극으로 조립되는 전기도금 메커니즘을 통해 합성될 수 있다. 다공성 탄소 전극에서  $\text{Li}^+$  환원을 촉진하기 위해 음의 전압 바이어스(예를 들어, -1V, -2V, -3V, -4V, -5V, -6V 등)가 인가된다. 이동된 전하량(Ah)은 Li 금속 로딩을 추적하는 데 사용되며 이후 원하는 Li 로딩이 달성되면 인가된 전압이 중단된다. 리튬-규소-탄소 복합체를 포함하는 전극은 Li 이온 배터리의 애노드로 이동되어 사용될 수 있다.

[0165] 따라서, 규소-탄소 복합체를 포함하는 다공성 전극은 롤투롤 코터(roll-to-roll coater)에서 제조되며, 이는 이후에 위의 실시양태에 기술된 바와 같이 음의 전압 바이어스가 인가되는 불활성 대기에 수용된 전해조(electrolyte bath)(상술됨)로 운반되며 리튬 도금은 전극이 롤러 위에서 연속적으로 움직이는 동안 일어난다. 따라서, 리튬 금속 로딩 정도는 롤투롤 기구의 운반 속도에 따라 결정된다. 더욱이, 전해조는 용해된 중합체(예를 들어, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리도파민 등)를 함유하여 전극이 전해조를 떠난 후 건조될 때 중합체 필름이 전극 표면에 남아 대기에 대한 장벽 역할을 할 수 있으므로 다공성 탄소에 형성된 리튬 금속의 산화를 최소화한다.

[0166] 더 바람직한 대안적인 실시양태에서, 리튬 합금화는 규소-탄소 복합체를 포함하는 다공성 전극이 애노드이고 당 업계에 공지된 바와 같은 종래의 Li-함유 전이 금속 산화물(예를 들어,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ , NCA, NMC111, NMC532, NMC622 등)이 캐소드로 작용하는 조립된 상태의 Li 이온 배터리에서 현장에서(in-situ) 수행될 수 있다. 리튬 전기도금은 배터리가 100% 충전 작동 전압(예를 들어, 4.2V)으로 충전될 때 발생한다. 이 "애노드가 없는" 구성에서는  $\text{Li}^+$  공급원이 캐소드이다. 배터리가 방전되면 과정이 역전된다(다공성 탄소 전극에서  $\text{Li}^+$  스트리핑). 이 실시양태는 반응성 리튬 금속을 배터리 외부 환경에서 처리할 필요가 없고, 또한 캐소드가 시스템에서  $\text{Li}^+$ 의 유일한 공급원으로 작용하기 때문에 배터리의 에너지 밀도가 개선될 수 있어서 바람직하다.

[0167] 리튬 도금 스케폴드가 다공성이고 전기 전도성이지만 비-탄소 재료(예를 들어, 구리, 니켈, 규소, 티타늄, 알루미늄 호일 또는 폼)인 실시양태. 기재는 산 에칭(예를 들어,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  및/또는  $\text{HF}$  등에서)을 통해 또는 레이저 패터닝을 통해 리튬 로딩 역량을 증가시켜 다공성을 높일 수 있다. 비-탄소 스케폴드 재료는 또한 후속 도금 전에 리튬과의 합금 반응을 겪어 수지상체의 형성을 감소시킬 수 있다. 이러한 스케폴드의 높은 고유 전기 전도도는 배터리의 속도 성능 향상으로 이어질 수도 있다.

[0168] 위의 실시양태에서 리튬 합금화 동역학은 정전류식(정전류) 또는 정전위식(정전압)으로 제어될 수 있다. 정전류 도금은 조립된 Li 이온 배터리의 "애노드가 없는" 구성에서 가장 신중하다. 전류 밀도는 0.1-0.5, 0.5-1, 1-2, 2-3, 3-4 또는 4-5mA/cm<sup>2</sup> 범위에서 제어할 수 있다. 때로는 특히 저항이 높고/거나 전극 거리가 멀리 떨어져 있는 경우 리튬 도금에 대한 전압을 제어하는 것이 더 바람직할 수 있다. 두 전극 사이의 전압의 일부 예로는 -0.1 내지 -0.5, -0.5 내지 -1, -1 내지 -2, -2 내지 -3, -3 내지 -4 및 -4 내지 -6V를 포함할 수 있다. 이러한 전기도금 시스템에 사용되는 전해질은 하나 이상의 리튬 염(예를 들어,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiFSI}$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiClO}_4$  등) 및 0.1-0.5, 0.5-1, 1-2, 2-3 및 3-4몰 농도를 포함할 수 있다. 하나 이상의 무

수 유기 용매(예를 들어, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 비닐리덴 카보네이트, 1,3-디옥솔란, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 아세토니트릴 등) 또는 이온성 액체(예를 들어, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트, 1-메틸-1-프로필피페리디늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, N-에틸-N-메틸피롤리디늄 플루오로하이드로게네이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드)로 이루어진 용매에서.

- [0169] G. 표면 개질된 리튬-규소-탄소 복합체
- [0170] 특정 실시양태에서, 리튬-규소-탄소 복합체 입자는 변형된 표면, 예컨대 코팅 또는 표면 상에 대한 분자 결합을 포함한다. 이론에 얽매이지 않고, 이러한 변형은 향상된 전기화학적 성능 및 재료 취급, 배터리 구성 및 배터리 작동에 대한 안전성 증가와 같은 이점을 부여할 수 있다. 변형은 코팅일 수 있으며, 리튬-규소-탄소 복합체의 표면을 적어도 부분적으로 덮을 수 있다.
- [0171] 바람직한 실시양태에서, 리튬-규소 합금-탄소 복합체에 대한 코팅은 분자 산소와의 모든 반응을 방지하여 공기 중에서 코팅된 리튬-규소-탄소 복합체의 안정적인 저장 및 취급을 제공한다. 일부 실시양태에 따르면, 탄소질 층은 당업계에 공지된 바와 같이 CVD에 의해 생성된다. 다른 실시양태에 따르면, 탄소질 층은 US2021/052995에 개시된 바와 같이 화학 증기 패시베이션(chemical vapor passivation, CVP)에 의해 생성된다.
- [0172] 특정 실시양태에서, 표면층은 탄소층을 포함할 수 있다. 표면층은 적합한 SEI 층을 제공하도록 구상된다. 이러한 맥락에서, 표면 탄소층은 Li 이온을 운반하기 위한 우수한 이온 도체(ionic conductor)가 되어야 한다. 대안적으로, 탄소층은 인공 SEI 층을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 탄소층은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-코-폴리(에틸렌 글리콜) 공중합체를 포함할 수 있다. 코팅은 안정적인 SEI 층을 촉진하는 것과 관련하여 층을 추가로 개선하기 위해 질소 및/또는 산소 작용기를 포함할 수 있다. 코팅은 충분한 전기 전도도, 접착력 및 입자 간 응집력을 제공해야 한다. 표면은 안정적인 SEI 층을 제공해야 하며, 후자는 전형적으로 LiF, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 Li<sub>2</sub>O와 같은 층으로 구성된다. 부피 탄성 계수(bulk modulus)가 상대적으로 낮은 무기 재료는 더 안정적인 SEI 층을 제공할 수 있으며, 예를 들어, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 대 LiF와 같이 비정질 대 결정질 층이 더 바람직하다.
- [0173] 이를 위해, 리튬-규소-탄소 복합체 입자에 탄소층을 도포할 수 있다. 이론에 얽매이지 않고, 이 탄소층은 리튬 이온 배터리에서 더 안정적인 SEI 층, 더 높은 제1 사이클 효율 및 더 큰 사이클 안정성을 제공하기 위해 낮은 표면적을 제공해야 한다. 규소 함침된 다공성 탄소 재료에 표면층을 제공하는 맥락에서 흑연, 그래핀, 경질 또는 연질 탄소, 예를 들어, 열분해 탄소를 포함하는 다양한 탄소 동소체를 구상할 수 있다.
- [0174] 대안적인 실시양태에서, 전술한 코팅은 당업계에 공지된 바와 같은 전구체 용액에 이어 탄화 공정을 사용하여 달성될 수 있다. 예를 들어, 입자는 입자 상에 전구체 물질의 얇은 층을 도포하기 위해 당업계에 공지된 우스터(wurster) 공정 또는 관련된 분무 건조 공정에 의해 코팅될 수 있다. 이어서, 전구체 코팅은, 예를 들어, 본원의 다른 곳에 개시된 설명과 일치하는 승온 및 불활성 기체의 존재하에 우스터 코팅된 입자의 추가 유동화에 의해 열분해될 수 있다.
- [0175] 대안적인 실시양태에서, 입자는 화학 기상 증착(CVD)에 의해 달성되는 탄소질 층으로 덮일 수 있다. 이론에 얽매이지 않고, (예를 들어, 탄화수소 기체로부터) 탄소층을 증착하는 CVD 방법은 흑연화 가능한 탄소(당업계에서는 "연질" 탄소로도 지칭됨)를 생성하는 것으로 여겨진다. 당업계에 일반적으로 기술된 CVD 방법론은 본원에 개시된 복합체 재료에 적용될 수 있다. CVD는 일반적으로 복합체 미립자 재료를 승온에서 탄소 원자를 함유하는 적합한 증착 기체의 존재하에 일정 시간 동안 처리함으로써 달성된다. 이러한 맥락에서 적합한 기체에는 메탄, 프로판, 부탄, 사이클로hex산, 에탄, 프로필렌, 에틸렌 및 아세틸렌이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 온도는, 예를 들어, 350 내지 1050°C, 예를 들어, 350 내지 450°C, 예를 들어, 450 내지 550°C, 예를 들어, 550 내지 650°C, 예를 들어, 650 내지 750°C, 예를 들어, 750 내지 850°C, 예를 들어, 850 내지 950°C, 예를 들어, 950 내지 1050°C로 다양할 수 있다. 특정 실시양태에서, 증착 기체는 메탄이고 증착 온도는 950°C 이상이다. 특정 실시양태에서, 증착 기체는 프로판이고 증착 온도는 750°C 이하이다. 특정 실시양태에서, 증착 기체는 사이클로hex산이고 증착 온도는 800°C 이상이다. 특정 실시양태에서, 증착 기체는 아세틸렌이고 증착 온도는 400C 이상이다. 특정 실시양태에서, 증착 기체는 에틸렌이고 증착 온도는 500C 이상이다. 특정 실시양태에서, 증착 기체는 프로필렌이고 증착 온도는 400C 이상이다.
- [0176] 특정 실시양태에서, 리튬-규소-탄소 복합체 입자를 교반하기 위해 코팅을 달성하기 위한 반응기가 교반될 수 있다. 다른 예시적인 모드에서, 입자는 유동화될 수 있으며, 예를 들어, 규소-함유 반응물로의 함침은 유동층 반응기에서 수행될 수 있다. 엘리베이터 가마(elevator kiln), 롤러 허스 가마(roller hearth kiln), 회전식 가

마, 박스 가마(box kiln) 및 변형된 유동층 설계를 포함하지만 이에 제한되지 않는 당업계에 공지된 바와 같이 다양한 반응기 설계가 이러한 맥락에서 사용될 수 있다.

[0177] 탄소 코팅의 두께는, 예를 들어, 1-2nm, 2-5nm, 5-10nm, 10-20nm, 20-50nm, 또는 50-100nm로 다양할 수 있다. 전체 입자 질량의 일부로서 리튬 탄소 복합체 입자 상의 탄소 코팅의 질량 백분율은, 예를 들어, 0.01-0.1%, 0.1-0.5%, 0.5-1%, 1-2%, 2-5% 또는 5% 초과로 다양할 수 있다. 대안적인 실시양태에서, 말단 탄소 코팅은 0.1% 내지 5%일 수 있다.

[0178] 리튬, 규소 및 탄소를 포함하는 복합체 재료는 탄소를 포함하지 않는 말단 코팅도 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 이러한 비-탄소질 코팅은 당업계에 공지된 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD)에 의해 달성될 수 있다. ALD 코팅의 두께는, 예를 들어, 1-2nm, 2-5nm, 5-10nm, 10-20nm, 20-50nm 또는 50-100nm로 다양할 수 있다. 전체 입자 질량의 일부로서 리튬 탄소 복합체 입자 상의 세라믹 코팅의 질량 백분율은, 예를 들어, 0.01-0.1%, 0.1-0.5%, 0.5-1%, 1-2%, 2-5% 또는 5% 초과로 다양할 수 있다. 이와 관련하여 예시적인 비-탄소질 코팅은 알루미늄을 포함하는 산화물, 지르코늄을 포함하는 산화물, 티타늄을 포함하는 산화물 및 니오븀을 포함하는 산화물을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 대안적인 실시양태에서, 말단 ALD 코팅은 0.1% 내지 5%(wt/wt)일 수 있다.

[0179] 리튬-규소-탄소 복합체 재료는 또한 입자가 당업계에 따른 다양한 모드에 의해 처리되는 열수 탄화(hydrothermal carbonization)를 통해 최종적으로 탄소 코팅될 수 있다. 열수 탄화는 높은 온도 및 압력의 수성 환경에서 달성될 수 있다. 열수 탄화를 달성하기 위한 온도의 예는, 예를 들어, 150°C 내지 300°C, 예를 들어, 170°C 내지 270°C, 예를 들어, 180°C 내지 260°C, 예를 들어, 200 내지 250°C로 다양하다. 대안적으로, 열수 탄화는 더 높은 온도, 예를 들어, 200 내지 800°C, 예를 들어, 300 내지 700°C, 예를 들어, 400 내지 600°C에서 수행될 수 있다. 일부 실시양태에서, 열수 탄화는 흑연 구조를 달성하는 온도 및 압력에서 수행될 수 있다. 열수 탄화를 수행하는데 적합한 압력 범위는 당업계에 공지되어 있으며, 압력은 반응 과정에 걸쳐 다양할 수 있는데, 예를 들어, 증가할 수 있다. 열수 탄화 압력은 0.1MPa에서 200MPa까지 다양할 수 있다. 특정 실시양태에서 열수 탄화 압력은 0.5MPa 내지 5MPa이다. 다른 실시양태에서, 열수 탄화 압력은 1MPa 내지 10MPa 또는 5 내지 20MPa이다. 또 다른 실시양태에서, 열수 탄화 압력은 10MPa 내지 50MPa이다. 또 다른 실시양태에서, 열수 탄화 압력은 50MPa 내지 150MPa이다. 또 다른 실시양태에서, 열수 탄화 압력은 100MPa 내지 200MPa이다. 열수 탄화를 위한 탄소 공급원으로 적합한 공급원료도 당업계에 공지되어 있다. 열수 탄화를 위한 이러한 공급원료는 전형적으로 탄소와 산소를 포함하며, 여기에는 본 개시내용의 다른 부분에 기술된 당, 오일, 바이오폐기물(biowaste), 중합체 및 중합체 전구체가 포함되지만 이에 제한되지 않는다.

[0180] H. 전기화학적 변형체를 이용한 도핑

[0181] 특정 실시양태에서, 리튬-규소-탄소 복합체 재료는 전기화학적 특성의 변형을 달성하는 종으로 도핑될 수 있다. 이러한 전기화학적 변형체는 증가된 용량, 감소된 저항, 증가된 저장 안정성, 리튬 금속 수지상체 억제 및 증가된 사이클 안정성을 포함하지만 이에 제한되지 않는 향상된 전기화학적 특성을 제공할 수 있다.

[0182] 일부 실시양태에서, 전기화학적 변형체는 리튬 수지상체 형성을 억제하는 역할을 한다. 지속적인(및 종종 고속) 리튬 도금/박리로 인한 리튬 수지상체 성장은 전극을 함께 단락시켜 배터리 고장(때때로 치명적)을 초래할 수 있다. 나노 금속 시드(예를 들어, Sn, Ni, In, Ag, Zn, Al 등)로 장식된 다공성 탄소 입자 및/또는 이의 전극은 도금 전압에 도달하기 전에 리튬과 합금되고/거나 공용을 형성할 수 있다. 이는 높은 국소화된 전류 영역을 완화하고 리튬 도금에 대한 과전위를(따라서 저항을) 낮춤으로써 수지상체 형성을 억제하는 역할을 할 수 있다. 특정 관련 실시양태에서, 전기화학적 변형체는 금속 산화물, 예를 들어, Sn, Ni, In, Ag, Zn, Al 등 또는 이들의 조합의 산화물이다. 특정 관련 실시양태에서, 전기화학적 변형체는 인산염, 예를 들어, 전이 금속 인산염, 알칼리 금속 인산염 또는 희토류 금속 인산염을 포함한다.

[0183] 특정 실시양태에서, 전기화학적 변형체는 비-금속 도펀트, 예를 들어, 산소, 질소, 불소, 염소, 인, 규소, 전이 금속 등일 수 있다. 이론에 얽매이지 않고, 비-금속 도펀트는 리튬을 끌어당기고 성장시키는 전기음성 사이트 역할을 한다.

[0184] I. 리튬-규소-탄소 복합체의 물리화학적 및 전기화학적 특성

[0185] 특정 실시양태에서, 복합체 내에 매립된 리튬 입자는 나노 크기 특징부를 포함한다. 나노 크기 특징부는 특징적인 길이 규모가, 예를 들어, 2nm 미만, 2nm 내지 50nm 또는 50nm 초과일 수 있다. 특정 실시양태에서, 리튬-규소 합금 상은 복합체 내에 매립되어 있으며 나노 크기 특징부를 포함한다. 나노 크기 특징부는 특징적인 길이

규모가, 예를 들어, 2nm 미만, 2nm 내지 50nm 또는 50nm 초과일 수 있다.

[0186] 리튬-규소-탄소 복합체 내의 리튬 및/또는 리튬-규소 합금의 분배는 다양할 수 있으며, 예를 들어, 리튬 및/또는 리튬-규소 합금은 다공성 탄소의 기공 내로 함침될 수 있고, 탄소 내부 공극 부피의 충전 비율은 다양할 수 있다. 예를 들어, 총 탄소 기공 부피 내의 리튬 및/또는 리튬-규소 합금의 충전 백분율은 1 내지 90%, 예를 들어, 1% 내지 10%, 10% 내지 20%, 20% 내지 30%, 30% 내지 40%, 40% 내지 50%, 50% 내지 60%, 60% 내지 70%, 70% 내지 80% 또는 80% 내지 90%일 수 있다. 대안적으로, 총 탄소 기공 부피 내의 리튬 및/또는 리튬-규소 합금의 충전 백분율은 15 내지 85%, 예를 들어, 20% 내지 80%, 30% 내지 70% 또는 40% 내지 60%일 수 있다.

[0187] 리튬 도메인은, 예를 들어, 탄소 골격 구조 내에 산재된 비합금된 상으로 존재할 수 있고/거나 리튬 도메인은 탄소로 완전히 둘러싸일 수 있다. 탄소 내의 리튬 영역의 기하학적 구조는 다양할 수 있으며, 예를 들어, 구형, 원통형 또는 구불구불한(tortuous) 구조일 수 있다. 일부 실시양태에서, 리튬은 다공성 탄소 스캐폴드 내의 기공 내부를 코팅하는 층으로 존재한다.

[0188] 함침된 리튬 및/또는 리튬-규소 합금의 크기는, 예를 들어, 2nm 미만, 2nm 내지 5nm, 5nm 내지 10nm, 5nm 내지 20nm, 5nm 내지 30nm, 2nm 내지 50nm, 2nm 내지 30nm, 5nm 내지 50nm, 10nm 내지 100nm, 10 내지 150nm, 50nm 내지 150nm, 300nm 내지 1000nm 또는 2nm 내지 1000nm로 다양할 수 있다.

[0189] 리튬-규소 탄소 복합체의 특정 물리화학적 및 전기화학적 특성은 다양할 수 있다. 특정 이러한 특성이 표 1에 예시되어 있다.

**표 1**

리튬 탄소 복합체 특성의 실시양태.

	일부 실시양태에서 리튬-규소-탄소 복합체는 다음을 포함한다
표면적	< 100m <sup>2</sup> /g, < 50m <sup>2</sup> /g, < 30m <sup>2</sup> /g, < 20m <sup>2</sup> /g, < 10m <sup>2</sup> /g, < 5m <sup>2</sup> /g, < 4m <sup>2</sup> /g, < 3m <sup>2</sup> /g, < 2m <sup>2</sup> /g, < 1m <sup>2</sup> /g;
제1 사이클 효율*	>75%, >80%, >85%, >90%, >91%, >92%, >93%, >94%, >95%, >96%, >97%, >98%, >99%;
가역 용량*	>1300mAh/g, >1600mAh/g, >1700mAh/g, >1800mAh/g, >1900mAh/g, >2000mAh/g, >2100mAh/g, >2200mAh/g, >2300mAh/g, >2400mAh/g, >2500mAh/g, >2600mAh/g, >2700mAh/g, >2800mAh/g, >2900mAh/g, >3000mAh/g;
중량 기준 리튬 함량	0.1%-20%, 0.1%-10%, 0.1%-5%, 0.1%-2%, 1%-5%, 1%-10%, 2%-10%, 3%-15%, 5%-15, 10%-20%, 10-25%, 20%-40%, 30%-50%, 40%-60%;
중량 기준 규소 함량	15% to 85, 20%-80%, 30-70%, 40%-60%, 30%-50%; 및/또는
중량 기준 탄소 함량	15%-85, 20%-80%, 30-70%, 40%-60%, 30%-50%

\*0.005V 내지 0.8V의 전압 범위, C/10 속도의 제1 사이클 후 C/5 속도의 사이클링, 1% 내지 10%(w/w) 범위로 FEC 및/또는 VC와 같은 첨가제가 존재하는 탄산염 용매(EC:DEC 2:1(w/w)) 전해질에 0.9 내지 1.2M 범위의 LiPF<sub>6</sub> 염을 포함하는 전해질의 하프셀 코인셀에서 측정됨.

[0190]

[0191] 표 1에 따르면, 리튬-규소 탄소 복합체는 다양한 특성의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 리튬-규소-탄소 복합체는 100m<sup>2</sup>/g 미만의 표면적, 80% 초과 제1 사이클 효율 및 적어도 1300mAh/g의 가역 용량을 포함할 수 있거나; 100m<sup>2</sup>/g 미만의 표면적, 80% 초과 제1 사이클 효율 및 적어도 1600mAh/g의 가역 용량을 포함할 수 있거나; 20m<sup>2</sup>/g 미만의 표면적, 85% 초과 제1 사이클 효율 및 적어도 1600mAh/g의 가역 용량을 포함할 수 있거나; 10m<sup>2</sup>/g 미만의 표면적, 85% 초과 제1 사이클 효율 및 적어도 1600mAh/g의 가역 용량을 포함할 수 있거나; 10m<sup>2</sup>/g 미만의 표면적, 90% 초과 제1 사이클 효율 및 적어도 1600mAh/g의 가역 용량을 포함할 수 있거나; 10m<sup>2</sup>/g 미만의 표면적, 90% 초과 제1 사이클 효율 및 적어도 1800mAh/g의 가역 용량을 포함할 수 있다.

[0192] 리튬 탄소 복합체는 전술한 특성의 조합을 포함할 수 있으며, 더하여 본원에 또한 기술된 특성을 포함하는 탄소 스캐폴드도 포함할 수 있다. 따라서, 표 2는 리튬-규소 탄소 복합체의 특성 조합에 대한 특정 실시양태의 설명을 제공한다.

표 2

리튬-규소-탄소 복합체 특성에 대한 실시양태.

	일부 실시양태에서 리튬-규소-탄소 복합체는 다음을 포함한다...
표면적	< 100m <sup>2</sup> /g, < 50m <sup>2</sup> /g, < 30m <sup>2</sup> /g, < 20m <sup>2</sup> /g, < 10m <sup>2</sup> /g, <5m <sup>2</sup> /g, < 4m <sup>2</sup> /g, < 3m <sup>2</sup> /g, < 2m <sup>2</sup> /g, < 1m <sup>2</sup> /g;
제1 사이클 효율*	>75%, >80%, >85%, >90%, >91%, >92%, >93%, >94%, >95%, >96%, >97%, >98%, >99%;
가역 용량*	>1300mAh/g, >1600mAh/g, >1700mAh/g, >1800mAh/g, >1900mAh/g, >2000mAh/g, >2100mAh/g, >2200mAh/g, >2300mAh/g, >2400mAh/g, >2500mAh/g, >2600mAh/g, >2700mAh/g, >2800mAh/g, >2900mAh/g, >3000mAh/g;
평균* 쿨롱 효율	≥0.9969, ≥0.9970, ≥0.9975, ≥0.9980, ≥0.9985, ≥0.9990, ≥0.9995, ≥0.9999;
중량 기준 리튬 함량	0.1%-20%, 0.1%-10%, 0.1% to 5%, 0.1% to 2%, 1% to 5%, 1% 내지 10%, 2% to 10%, 3% to 15%, 5% to 15, 10%-20%, 10-25%, 20-40%, 30-50%, 40-60%;
탄소 스키펴드 기공 부피	0.1-1.5cm <sup>3</sup> /g, 0.2-1.2cm <sup>3</sup> /g, 0.3-1.1cm <sup>3</sup> /g, 0.4-1.0cm <sup>3</sup> /g, 0.4-1.0cm <sup>3</sup> /g, 0.5-1.0cm <sup>3</sup> /g, 0.6-1.0cm <sup>3</sup> /g, 0.5-0.9cm <sup>3</sup> /g, 0.4-1.0cm <sup>3</sup> /g, >0.1cm <sup>3</sup> /g, >0.2cm <sup>3</sup> /g, >0.4cm <sup>3</sup> /g, >0.6cm <sup>3</sup> /g, >0.8cm <sup>3</sup> /g;
규소 함량 %	15%-25%, 25%-35%, 20%-40%, 25%-50%, 30%-70%, 30%-60%, 60%-80%, 80%-100%;
스캐폴드 기공 부피 범위	<1nm, <2nm, < 5nm, < 10nm, < 20nm, <50nm, < 100nm, 1-5nm, 5-1000nm, 10-500nm, 10-200nm, 10-100nm, 33-150nm, 20-100nm; 및/또는
스캐폴드 총 기공 부피의 백분율로 표시된 스키펴드 미세공극률/중간공극률/거대공극률	>20%/>30%/>30%, <10/>30/>30, <5/>30/>30, <5/>40/>40, <1/>40/>40, <10/>70/>20, <10/>20/>70, >10/>10/>80, <10/>80/>10, <5/>70/>20, <5/>20/>70,<5/>5/>80, <5/>80/>10, >80%/<20%/<20%, >70/<30/<10, >70/<30/<5, >70/<20/<10, >70/<10/<10, >70/<10/<5, >70/<5/<5, >80/<20/<10, >80/<20/<5, >80/<20/<1, >80/<10/<10, >80/<10/<5, >80/<10/<1, >90/<10/<10, >90/<10/<5, >90/<10/<1, >90/<5/<1, >95/<5/<5, >90/<5/<1

\*0.005V 내지 0.8V의 전압 범위, C/10 속도의 제1 사이클 후 C/5 속도의 사이클링, 1% 내지 10%(w/w) 범위로 FEC 및/또는 VC와 같은 첨가제가 존재하는 탄산염 용매(EC:DEC 2:1(w/w)) 전해질에 0.9 내지 1.2M 범위의 LiPF<sub>6</sub> 염을 포함하는 전해질의 하프셀 코인셀에서 측정됨.

[0193]

[0194]

본원에서 사용되는 "미세공극률", "중간공극률" 및 "거대공극률" 백분율은 총 기공 부피의 백분율로서 각각 미세기공, 중간기공 및 거대기공의 백분율을 지칭한다. 예를 들어, 미세공극률이 90%인 탄소 스키펴드는 탄소 스키펴드 총 기공 부피의 90%가 미세기공으로 형성된 탄소 스키펴드이다.

[0195]

표 2에 따르면, 리튬-규소-탄소 복합체는 다양한 특성의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 리튬-규소-탄소 복합체는 100m<sup>2</sup>/g 미만의 표면적, 85% 초과인 제1 사이클 효율, 적어도 1600mAh/g의 가역 용량, 0.1%-20%의 리튬 함량, 30%-70%의 규소 함량, 0.2-1.2cm<sup>3</sup>/g의 탄소 스키펴드 총 기공 부피를 포함할 수 있고, 스키펴드 기공 부피는 >80%의 미세기공, <20%의 중간기공 및 <10%의 거대기공을 포함한다. 예를 들어, 리튬-규소-탄소 복합체는 20 m<sup>2</sup>/g 미만의 표면적, 85% 초과인 제1 사이클 효율, 적어도 1600mAh/g의 가역 용량, 0.1%-20%의 리튬 함량, 30%-70%의 규소 함량, 0.2-1.2cm<sup>3</sup>/g의 탄소 스키펴드 총 기공 부피를 포함할 수 있고, 스키펴드 기공 부피는 >80%의 미세기공, <20%의 중간기공 및 <10%의 거대기공을 포함한다. 예를 들어, 리튬-규소-탄소 복합체는 10m<sup>2</sup>/g 미만의 표면적, 90% 초과인 제1 사이클 효율, 적어도 1600mAh/g의 가역 용량, 0.1%-20%의 리튬 함량, 30%-70%의 규소 함량, 0.2-1.2cm<sup>3</sup>/g의 탄소 스키펴드 총 기공 부피를 포함할 수 있고, 스키펴드 기공 부피는 >80%의 미세기공, <20%의 중간기공 및 <10%의 거대기공을 포함한다. 예를 들어, 리튬-규소-탄소 복합체는 10m<sup>2</sup>/g 미만의 표면적, 90% 초과인 제1 사이클 효율, 적어도 1800mAh/g의 가역 용량, 0.1%-20%의 리튬 함량, 30%-70%의 규

소 함량, 0.2-1.2cm<sup>3</sup>/g의 탄소 스캐폴드 총 기공 부피를 포함할 수 있고, 스캐폴드 기공 부피는 >80%의 미세기공, <20%의 중간기공 및 <10%의 거대기공을 포함한다.

- [0196] 리튬-규소-탄소 복합체 재료는 또한 접근 불가능한 입자 내부 공극 부피, 예를 들어, 질소 기체에 접근 불가능한 부피를 포함할 수 있다. 따라서, 리튬 탄소 복합체 재료는 2.1g/cm<sup>3</sup> 미만, 예를 들어, 2.0g/cm<sup>3</sup> 미만, 예를 들어, 1.9g/cm<sup>3</sup> 미만, 예를 들어, 1.8g/cm<sup>3</sup> 미만, 예를 들어, 1.7g/cm<sup>3</sup> 미만, 예를 들어, 1.6g/cm<sup>3</sup> 미만, 예를 들어, 1.4g/cm<sup>3</sup> 미만, 예를 들어, 1.2g/cm<sup>3</sup> 미만, 예를 들어, 1.0g/cm<sup>3</sup> 미만의 비중병 밀도를 나타낼 수 있다.
- [0197] 일부 실시양태에서, 리튬-규소-탄소 복합체 재료는 1.7g/cm<sup>3</sup> 내지 2.1g/cm<sup>3</sup>, 예를 들어, 1.7g/cm<sup>3</sup> 내지 1.8g/cm<sup>3</sup>, 1.8g/cm<sup>3</sup> 내지 1.9g/cm<sup>3</sup>, 예를 들어, 1.9g/cm<sup>3</sup> 내지 2.0g/cm<sup>3</sup>, 예를 들어, 2.0g/cm<sup>3</sup> 내지 2.1g/cm<sup>3</sup>의 비중병 밀도를 나타낼 수 있다. 일부 실시양태에서, 리튬-규소 탄소 복합체 재료는 1.8g/cm<sup>3</sup> 내지 2.1g/cm<sup>3</sup>의 비중병 밀도를 나타낼 수 있다. 일부 실시양태에서, 리튬-규소 탄소 복합체 재료는 1.8g/cm<sup>3</sup> 내지 2.0g/cm<sup>3</sup>의 비중병 밀도를 나타낼 수 있다. 일부 실시양태에서, 리튬 탄소 복합체 재료는 1.9g/cm<sup>3</sup> 내지 2.1g/cm<sup>3</sup>의 비중병 밀도를 나타낼 수 있다.
- [0198] 내구성이 매우 뛰어난 리튬 삽입을 나타내는 리튬-규소-탄소 복합체 재료의 기공 부피는 0.01cm<sup>3</sup>/g 내지 0.2cm<sup>3</sup>/g 범위일 수 있다. 특정 실시양태에서, 리튬-규소 탄소 복합체 재료의 기공 부피는 0.01cm<sup>3</sup>/g 내지 0.15cm<sup>3</sup>/g, 예를 들어, 0.01cm<sup>3</sup>/g 내지 0.1cm<sup>3</sup>/g, 예를 들어, 0.01cm<sup>3</sup>/g 내지 0.05cm<sup>3</sup>/g 범위일 수 있다.
- [0199] 리튬-규소-탄소 복합체의 입자 크기 분포는 전력 성능과 체적 용량(volumetric capacity)을 결정하는 데 중요하다. 패키징이 개선되면 체적 용량이 증가할 수 있다. 일부 실시양태에서 입자 크기 분포는 단일 피크 모양을 갖는 가우스 분포(Gaussian)이다. 다른 실시양태에서, 입자 크기 분포는 다중모드(multimodal), 예를 들어, 이중모드(bimodal) 또는 다중모드(polymodal)(>2개의 별개의 피크, 예를 들어, 삼중모드(trimodal))를 포함한다. 입자 크기 분포는 오른쪽 편향일 수 있다. 다른 실시양태에서, 입자 크기 분포는 왼쪽 편향일 수 있다. 복합체의 입자 크기 특성은 당업계에 공지된 바와 같이 체적 입자 크기 분포, 예를 들어, Dv1, Dv10, Dv50, Dv90, Dv99로 기술될 수 있다. 입자 패키징 및 성능의 최적 조합은 아래 크기 범위의 조합이다. 이러한 실시양태에서 입자 크기 감소는 당업계에 공지된 바와 같이, 예를 들어, 공기, 질소, 아르곤, 헬륨, 초임계 증기 및 기타 당업계에 공지된 기체를 포함하는 다양한 기체의 존재하에 제트 밀링에 의해 수행될 수 있다.
- [0200] 한 실시양태에서 복합체 재료의 Dv1은 1nm 내지 5 마이크로미터 범위일 수 있다. 다른 실시양태에서, 복합체의 Dv1은 5nm 내지 1 마이크로미터, 예를 들어, 5-500nm, 예를 들어, 5-100nm, 예를 들어, 10-50nm 범위이다. 또 다른 실시양태에서 복합체의 Dv1은 500nm 내지 2 마이크로미터, 750nm 내지 1μm 또는 1-2μm, 마이크로미터 내지 2 마이크로미터 범위이다. 다른 실시양태에서, 복합체의 Dv1은 2-5μm 또는 > 5μm 범위이다. 바람직한 실시양태에서, Dv1 < 5μm 또는 Dv1 < 3μm, Dv1 < 2μm, Dv1 < 1.5μm이다.
- [0201] 복합체 재료의 Dv10은 1nm 내지 10μm 범위일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, Dv10 < 10μm 또는 Dv10 < 8μm, Dv10 < 6μm, Dv10 < 5μm, Dv10 < 4μm, Dv10 < 3μm, Dv10 < 2μm이다.
- [0202] 일부 실시양태에서 복합체 재료의 Dv50은 5nm 내지 20μm 범위이다. 다른 실시양태에서 복합체의 Dv50은 5nm 내지 1μm, 예를 들어, 5-500nm, 예를 들어, 5-100nm, 예를 들어, 10-50nm 범위이다. 또 다른 실시양태에서 복합체의 Dv50은 500nm 내지 2μm, 750nm 내지 1μm, 1-2μm 범위이다. 여전히 또 다른 실시양태에서, 복합체의 Dv50은 1 내지 1000μm, 예를 들어, 1-100μm, 예를 들어, 1-10μm, 예를 들어, 2-20μm, 예를 들어, 3-15μm, 예를 들어, 4-8μm 범위이다. 특정 실시양태에서, Dv50은 >20μm, 예를 들어, >50μm, 예를 들어, >100μm이다.
- [0203] 복합체 재료의 Dv90은 1μm 내지 50μm 범위일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, Dv90은 1μm 내지 30μm, 2μm 내지 25μm, 3μm 내지 20μm, 4μm 내지 20μm, 5μm 내지 20μm, 6μm 내지 20μm, 8μm 내지 20μm, 10μm 내지 20μm 또는 15μm 내지 20μm 범위이다. 다른 실시양태에서, Dv90은 50μm 미만, 40μm 미만, 30μm 미만, 20μm 미만 또는 15μm 미만이다.
- [0204] 복합체 재료의 Dv99는 1μm 내지 50μm 범위일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, Dv90은 1μm 내지 30μm, 2μm 내지 25μm, 3μm 내지 25μm, 4μm 내지 25μm, 5μm 내지 25μm, 6μm 내지 20μm, 8μm 내지 20μm, 10μm 내지 20μm 또는 15μm 내지 25μm 범위이다. 다른 실시양태에서, Dv90은 50μm 미만, 40μm 미만, 30μm 미만, 20μm 미만 또는 15μm 미만이다.
- [0205] Dv10, Dv50 및 Dv90이 부피 분포의 10%, 50% 및 90%에서의 입자 크기를 나타내는 스패(span)(Dv90-Dv10)/(Dv50)은, 예를 들어, 100 내지 10, 10 내지 5, 5 내지 2, 2 내지 1로 다양할 수 있으며; 일부 실시양태에서 스패는 1 미만일 수 있다. 특정 실시양태에서, 복합체 재료는 단일모드(unimodal) 입자 크기 분포를 포함

한다. 특정 실시양태에서, 복합체 입자 크기 분포는 오른쪽 편향이다. 특정 실시양태에서, 복합체 입자 크기 분포는 왼쪽 편향이다. 특정 실시양태에서, 복합체 입자 크기 분포는 다중모드, 예를 들어, 이중모드 또는 삼중모드일 수 있다.

- [0206] 내구성이 매우 뛰어난 리튬 삽입을 나타내는 현재 개시된 복합체 재료의 표면 작용기는 원하는 전기화학적 특성을 획득하기 위해 변경될 수 있다. 표면 작용기를 예측할 수 있는 한 가지 특성은 복합체 재료의 pH이다. 본 개시된 복합체 재료는 1 미만 내지 약 14, 예를 들어, 5 미만, 5 내지 8 또는 8 초과 범위의 pH 값을 포함한다. 일부 실시양태에서, 복합체 재료의 pH는 4 미만, 3 미만, 2 미만 또는 심지어 1 미만이다. 다른 실시양태에서, 복합체 재료의 pH는 약 5 내지 6, 약 6 내지 7, 약 7 내지 8, 8 내지 9 또는 9 내지 10이다. 또 다른 실시양태에서, pH는 높고, 복합체 재료의 pH 범위는 8 초과, 9 초과, 10 초과, 11 초과, 12 초과 또는 심지어 13 초과이다.
- [0207] 복합체 재료는 기체 크로마토그래피 CHNO 분석에 의해 측정된 다양한 양의 탄소, 산소, 수소 및 질소를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 복합체의 탄소 함량은 CHNO 분석에 의해 측정했을 때 98중량% 초과 또는 심지어 99.9중량% 초과이다. 또 다른 실시양태에서, 리튬-탄소 복합체의 탄소 함량은 약 10-90%, 예를 들어, 20-80%, 예를 들어, 30-70%, 예를 들어, 40-60% 범위이다.
- [0208] 일부 실시양태에서, 복합체 재료는 0-90%, 예를 들어, 0.1-1%, 예를 들어, 1-3%, 예를 들어, 1-5%, 예를 들어, 1-10%, 예를 들어, 10-20%, 예를 들어, 20-30%, 예를 들어, 30-90% 범위의 질소 함량을 포함한다.
- [0209] 일부 실시양태에서, 복합체 재료는 0-90%, 예를 들어, 0.1-1%, 예를 들어, 1-3%, 예를 들어, 1-5%, 예를 들어, 1-10%, 예를 들어, 10-20%, 예를 들어, 20-30%, 예를 들어, 30-90% 범위의 산소 함량을 포함한다.
- [0210] 탄소 스캐폴드 입자의 형태(morphology)는 다양할 수 있다. 예를 들어, 탄소 스캐폴드 입자는 구형 모양이다.
- [0211] 복합체 재료는 또한 변형되지 않은 복합체의 전기화학적 성능을 최적화하도록 선택된 전기화학적 변형제를 혼입할 수 있다. 전기화학적 변형제는 기공 구조 내 및/또는 다공성 탄소 스캐폴드의 표면, 매립된 리튬 내 또는 탄소의 최종 층, 또는 전도성 중합체, 코팅 내에 혼입되거나 기타 여러 방식으로 혼입될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 복합체 재료는 탄소 재료의 표면에 전기화학적 변형제(예를 들어, 리튬 또는  $Al_2O_3$ )의 코팅을 포함한다. 일부 실시양태에서, 복합체 재료는 약 100ppm 초과와 전기화학적 변형제를 포함한다. 특정 실시양태에서, 전기화학적 변형제는 철, 주석, 니켈, 알루미늄 및 망간으로부터 선택된다.
- [0212] 특정 실시양태에서 전기화학적 변형제는 리튬 금속에 대해 3V에서 0V로 리튬화하는 능력이 있는 원소(예를 들어, 규소, 주석, 황)를 포함한다. 다른 실시양태에서, 전기화학적 변형제는 리튬 금속에 대해 3V에서 0V로 리튬화하는 능력이 있는 금속 산화물(예를 들어, 산화철, 산화물리브덴, 산화티타늄)을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 전기화학적 변형제는 리튬 금속에 대해 3V에서 0V로 리튬화하지 않는 원소(예를 들어, 알루미늄, 망간, 니켈, 금속-인산염)를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 전기화학적 변형제는 비금속 원소(예를 들어, 불소, 질소, 수소)를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 전기화학적 변형제는 전술한 전기화학적 변형제 중 임의의 것 또는 이들의 임의의 조합(예를 들어, 주석-규소, 니켈-티타늄 산화물)을 포함한다.
- [0213] 전기화학적 변형제는 임의의 수의 형태로 제공될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서 전기화학적 변형제는 염을 포함한다. 다른 실시양태에서, 전기화학적 변형제는 원소 형태의 하나 이상의 원소, 예를 들어, 원소 철, 주석, 규소, 니켈 또는 망간을 포함한다. 다른 실시양태에서, 전기화학적 변형제는 산화된 형태의 하나 이상의 원소, 예를 들어, 산화철, 산화주석, 산화규소, 산화니켈, 산화알루미늄 또는 산화망간을 포함한다.
- [0214] 복합체 재료의 전기화학적 특성은 재료 내의 전기화학적 변형제의 양에 의해 적어도 부분적으로 변형될 수 있으며, 전기화학적 변형제는 규소, 주석, 인듐, 알루미늄, 게르마늄, 갈륨과 같은 합금화 재료이다. 따라서, 일부 실시양태에서, 복합체 재료는 적어도 0.10%, 적어도 0.25%, 적어도 0.50%, 적어도 1.0%, 적어도 5.0%, 적어도 10%, 적어도 25%, 적어도 50%, 적어도 75%, 적어도 90%, 적어도 95%, 적어도 99% 또는 적어도 99.5%의 전기화학적 변형제를 포함한다.
- [0215] 특정 실시양태에서 복합체 재료는 포획된 기공 부피의 일부, 즉 질소 기체 흡착 측정으로 조사했을 때 질소 기체에 접근 불가능한 공극 부피를 포함할 것으로 예상된다. 이론에 얽매이지 않고, 이러한 포획된 기공 부피는 리튬화 시 규소가 팽창할 수 있는 부피를 제공한다는 점에서 중요하다. 내부 공극 부피는 비중병 밀도 및/또는 프레스 밀도와 같은 다양한 방법으로 결정될 수 있다.
- [0216] 특정 실시양태에서, 복합체 입자의 총 부피에 대한 접근 불가능한 공극 부피의 부피 백분율은 0.1% 내지 90%,

예를 들어, 5% 내지 85%, 10% 내지 70%, 20% 내지 60%, 20% 내지 50%, 20% 내지 40% 또는 30% 내지 40%로 다양하다.

[0217] 특정 실시양태에서, 본원에 개시된 복합체의 전기화학적 성능은 하프셀(half-cell)에서 테스트되며; 대안적으로 복합체의 성능은 풀셀(full cell), 예를 들어, 풀셀 코인셀(full cell coin cell), 풀셀 파우치셀(full cell pouch cell), 프리즘 셀(prismatic cell) 또는 당업계에 공지된 다른 배터리 구성에서 테스트된다. 복합체를 포함하는 애노드 조성물은 당업계에 공지된 바와 같이 다양한 종을 추가로 포함할 수 있다. 추가 제형 성분에는 Super C45, Super P, Ketjenblack 탄소 등과 같은 전도성 탄소, 전도성 중합체 등과 같은 전도성 첨가제, 스티렌-부타디엔 고무 나트륨 카복시메틸셀룰로오스(styrene-butadiene rubber sodium carboxymethylcellulose, SBR-Na-CMC), 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride, PVDF), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA) 등 및 이들의 조합과 같은 바인더(binder)가 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 특정 실시양태에서, 바인더는 반대이온으로서 리튬 이온(예를 들어, 리튬 폴리아크릴산(LiPAA), 리튬 카복시메틸셀룰로오스(Li-CMC) 등)을 포함할 수 있다.

[0218] 전극을 구성하는 다른 종은 당업계에 공지되어 있다. 전극 내 활물질의 중량 기준 %는, 예를 들어, 1 내지 5%, 예를 들어, 5 내지 15%, 예를 들어, 15 내지 25%, 예를 들어, 25 내지 35%, 예를 들어, 35 내지 45%, 예를 들어, 45 내지 55%, 예를 들어, 55 내지 65%, 예를 들어, 65 내지 75%, 예를 들어, 75 내지 85%, 예를 들어, 85 내지 95%로 다양할 수 있다. 일부 실시양태에서, 활물질은 전극의 80 내지 95%를 차지한다. 특정 실시양태에서, 전극 내 전도성 첨가제의 양은, 예를 들어, 1 내지 5%, 5 내지 15%, 예를 들어, 15 내지 25%, 예를 들어, 25 내지 35%로 다양할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전극 내 전도성 첨가제의 양은 5 내지 25%이다. 특정 실시양태에서, 바인더의 양은, 예를 들어, 1 내지 5%, 5 내지 15%, 예를 들어, 15 내지 25%, 예를 들어, 25 내지 35%로 다양할 수 있다. 특정 실시양태에서, 전극 내 전도성 첨가제의 양은 5 내지 25%이다.

[0219] 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 포함하는 애노드는 다양한 캐소드 재료와 쌍을 이루어 풀셀 리튬 규소 배터리를 생성할 수 있다. 적합한 캐소드 물질의 예는 당업계에 공지되어 있다. 이러한 캐소드 물질의 예에는  $\text{LiCoO}_2$ (LCO),  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA),  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC),  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  및 변형물(variant)(LMO),  $\text{LiFePO}_4$ (LFP),  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{CuF}_2$  및 S가 포함되지만 이에 제한되지 않는다.

[0220] 리튬-규소-탄소 복합체를 포함하는 배터리의 경우, 애노드에 대한 캐소드의 페어링(pairing) 비율은 다양할 수 있으며, 비율은 용량 애노드에 대한 용량 캐소드 기준, 예를 들어, Ah 애노드에 대한 Ah 캐소드 단위 기준 또는  $\text{Ah}/\text{cm}^2$  애노드에 대한  $\text{Ah}/\text{cm}^2$  캐소드 기준이다. 예를 들어, 애노드에 대한 캐소드 용량 비율은 0.7 내지 1.3으로 다양하다. 특정 실시양태에서, 애노드에 대한 캐소드 용량 비율은 0.7 내지 1.0, 예를 들어, 0.8 내지 1.0, 예를 들어, 0.85 내지 1.0, 예를 들어, 0.9 내지 1.0, 예를 들어, 0.95 내지 1.0으로 다양할 수 있다. 다른 실시양태에서, 애노드에 대한 캐소드 용량 비율은 1.0 내지 1.3, 예를 들어, 1.0 내지 1.2, 예를 들어, 1.0 내지 1.15, 예를 들어, 1.0 내지 1.1, 예를 들어, 1.0 내지 1.05로 다양할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 애노드에 대한 캐소드 용량 비율은 0.8 내지 1.2, 예를 들어, 0.9 내지 1.1, 예를 들어, 0.95 내지 1.05로 다양할 수 있다.

[0221] 바람직한 실시양태에서, 리튬-규소-탄소 복합체를 포함하는 배터리의 경우, 애노드에 대한 캐소드의 페어링은 1.00 미만이고, 제1 사이클 효율은 80% 초과, 예를 들어, 85% 초과, 예를 들어, 90% 초과, 예를 들어, 91% 초과, 예를 들어, 92% 초과, 예를 들어, 93% 초과, 예를 들어, 94% 초과, 예를 들어, 95% 초과, 예를 들어, 96% 초과, 예를 들어, 97% 초과, 예를 들어, 98% 초과, 예를 들어, 99% 초과이다.

[0222] 리튬-규소-탄소 복합체를 포함하는 풀셀 리튬 규소 배터리의 경우, 충전 및 방전을 위한 전압 창(voltage window)이 다양할 수 있다. 이와 관련하여, 전압 창은 당업계에 공지된 바와 같이 다양할 수 있다. 예를 들어, 캐소드의 선택은 당업계에 공지된 바와 같이 선택된 전압 창에서 역할을 한다. 전압 창의 예는, 예를 들어,  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대한 전위 측면에서, 2.0V 내지 5.0V, 예를 들어, 2.5V 내지 4.5V, 예를 들어, 2.5V 내지 4.2V로 다양하다. 이러한 실시양태에서, 리튬 탄소 복합체 애노드의 도금 전압(배터리의 충전)은 0 내지 -100mV, 예를 들어, 0 내지 -50mV, 예를 들어, 0 내지 -40mV, 예를 들어, 0 내지 -30mV, 예를 들어, 0 내지 -20mV, 예를 들어, 0 내지 -10mV, 예를 들어, 0 내지 -5mV, 예를 들어, 0 내지 -1mV에서 일어난다.

[0223] 정전류 충전/방전 사이클링 시 리튬 수지상체 형성을 억제하는 리튬-규소-탄소 애노드의 능력을 평가하기 위해, 리튬 금속 호일을 상대 전극으로, 리튬 탄소 복합체를 작업 전극 내에 포함된 활물질로 사용하는 하프셀의 성능을 평가할 수 있다. 구체적으로, 하프셀의 전기화학적 테스트는 정전류 충전/방전 사이클링을 포함하며, 원하는

결과는 리튬 수지상체 형성으로 인한 단락을 최소화하거나 제거하는 것이다.

- [0224] 리튬-규소-탄소 복합체를 포함하는 풀셀 리튬 규소 배터리의 경우, 셀을 컨디셔닝(conditioning)하기 위한 전략은 당업계에 공지된 바와 같이 다양할 수 있다. 예를 들어, 컨디셔닝은 다양한 속도(들), 예를 들어, 원하는 사이클링 속도보다 느린 속도로 1회 이상의 충전 및 방전 사이클에 의해 달성될 수 있다. 당업계에 공지된 바와 같이, 컨디셔닝 공정은 또한 리튬 이온 배터리의 밀봉을 해제하고, 컨디셔닝 공정 동안 생성된 임의의 기체를 배출한 후, 리튬 이온 배터리를 재밀봉하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0225] 리튬-규소-탄소 복합체를 포함하는 리튬 규소 탄소 배터리의 경우, 사이클링 속도는 당업계에 공지된 바와 같이 다양할 수 있으며, 예를 들어, 속도는 C/20 내지 20C, 예를 들어, C10 내지 10C, 예를 들어, C/5 내지 5C일 수 있다. 특정 실시양태에서, 사이클링 속도는 C/10이다. 특정 실시양태에서, 사이클링 속도는 C/5이다. 특정 실시양태에서, 사이클링 속도는 C/2이다. 특정 실시양태에서, 사이클링 속도는 1C이다. 특정 실시양태에서, 사이클링 속도는 1C이며, 더 느린 속도로 속도가 주기적으로 감소하며, 예를 들어, 매 20번째 사이클마다 사용되는 C/10 속도로 1C에서 사이클링한다. 특정 실시양태에서, 사이클링 속도는 2C이다. 특정 실시양태에서, 사이클링 속도는 4C이다. 특정 실시양태에서, 사이클링 속도는 5C이다. 특정 실시양태에서, 사이클링 속도는 10C이다. 특정 실시양태에서, 사이클링 속도는 20C이다.
- [0226] 특정 실시양태에서, 전해질은 개선된 성능을 제공하는 것으로 알려진 다양한 첨가제, 예를 들어, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 또는 기타 관련된 불화 카보네이트 화합물, 또는 메틸 부티레이트, 비닐렌 카보네이트와 같은 에스테르 공용매, 및 전기화학적 성능을 개선시키는 것으로 알려진 기타 전해질 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0227] 리튬-규소-탄소 복합체의 쿨롱 효율은 평균화될 수 있으며, 예를 들어, 하프셀에서 테스트할 때 사이클 5 초과에 걸쳐 평균화될 수 있다. 특정 실시양태에서, 내구성이 매우 뛰어난 리튬 삽입을 갖는 복합체의 평균 효율은 0.9 또는 90% 초과이다. 특정 실시양태에서, 평균 효율은 0.95 또는 95% 초과이다. 특정 다른 실시양태에서, 평균 효율은 0.99 이상, 예를 들어, 0.991 이상, 예를 들어, 0.992 이상, 예를 들어, 0.993 이상, 예를 들어, 0.994 이상, 예를 들어, 0.995 이상, 예를 들어, 0.996 이상, 예를 들어, 0.997 이상, 예를 들어, 0.998 이상, 예를 들어, 0.999 이상, 예를 들어, 0.9991 이상, 예를 들어, 0.9992 이상, 예를 들어, 0.9993 이상, 예를 들어, 0.9994 이상, 예를 들어, 0.9995 이상, 예를 들어, 0.9996 이상, 예를 들어, 0.9997 이상, 예를 들어, 0.9998 이상, 예를 들어, 0.9999 이상이다.
- [0228] 다공성 탄소의 공극으로 함침된 규소의 상대적 양을 측정하기 위해 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA)이 사용될 수 있다. TGA는 존재하는 총 규소에 비해 다공성 탄소의 공극 내에 존재하는 규소의 분율, 즉 공극 내 및 입자 표면 상의 규소의 합계를 평가하는 데 사용될 수 있다. 규소-탄소 복합체가 공기 중에서 가열됨에 따라 샘플은 규소가 SiO<sub>2</sub>로 초기 산화되는 것을 반영하는 약 300°C 내지 500°C에서 시작되는 질량 증가를 나타내며, 이어서 샘플은 탄소가 연소됨에 따라 질량 손실을 나타내고, 이어서 샘플은 규소가 완전히 산화되면서 온도가 1100°C에 가까워짐에 따라 점근 값(asymptotic value)을 향해 증가하는 규소의 SiO<sub>2</sub>로의 재개된 변환을 반영하는 질량 증가를 나타낸다. 이 분석의 목적을 위해, 800°C 내지 1100°C로 가열될 때 샘플에 대해 기록된 최소 질량이 탄소 연소(burnoff)가 완료되는 지점을 나타내는 것으로 가정한다. 그 지점을 넘어서는 임의의 추가 질량 증가는 규소가 SiO<sub>2</sub>로 산화되는 것에 해당하며 산화 완료 시 총 질량은 SiO<sub>2</sub>이다. 따라서, 탄소 연소 후 산화되지 않은 규소의 백분율은 규소의 총량에 대한 비율로 다음 공식을 사용하여 결정할 수 있다:  
**Z = 1.875 x [(M1100 - M)/M1100] x 100**
- [0229]
- [0230] 여기서 M1100은 1100°C의 온도에서 산화가 완료될 때 샘플의 질량이고, M은 800°C 내지 1100°C로 가열될 때 샘플에 대해 기록된 최소 질량이다.
- [0231] 이론에 얽매이지 않고, TGA 조건하에 규소가 산화되는 온도는 산화물 층을 통한 산소 원자의 확산으로 인한 규소 상의 산화물 코팅의 길이 규모와 관련이 있다. 따라서, 탄소 공극 내에 존재하는 규소는 표면에 존재하는 필연적으로 더 얇은 코팅으로 인해 입자 표면 상의 규소의 증착보다 낮은 온도에서 산화된다. 이러한 방식으로, Z의 계산은 다공성 탄소 스키펴드의 공극 내에 함침되지 않은 규소의 분율을 정량적으로 평가하는 데 사용된다.
- [0232] 바람직한 실시양태에서, Z는 30 미만, Z는 20 미만, Z는 15 미만, Z는 10 미만, Z는 5 미만, Z는 4 미만, Z는 3 미만, Z는 2 미만, Z는 1 미만 또는 Z는 0.1 미만이다. 이러한 바람직한 Z 수준은 리튬-규소-탄소 복합체의 다른 특성, 예를 들어, 표 1에 나타낸 하나, 여러 가지 또는 모든 특성과 조합될 수 있다. 대안적으로, 이러한 바람직한 Z 수준은 표 2에 나타낸 하나, 여러 가지 또는 모든 특성과 조합될 수 있다.

[0233] 실시예

[0234] 실시예 1. 다양한 탄소 스캐폴드 재료의 특성. 다양한 탄소 스캐폴드 재료의 특성이 표 3에 나와 있다. 예시적인 탄소 재료는 총 기공 부피와 같은 특성이 다양하다(예를 들어, 0.5 내지 2cm<sup>3</sup>/g 초과로 다양하며, 미세기공, 중간기공 및 거대기공 백분율도 다양함).

표 3

다양한 탄소 스캐폴드 재료의 특성.

탄소 스캐폴드 #	표면적 (m <sup>2</sup> /g)	기공 부피 (cm <sup>3</sup> /g)	미세기공 %	중간기공 %	거대기공 %
1	1710	0.762	93.1	6.8	0.1
2	1744	0.72	97.2	2.7	0.1
3	1581	0.832	69.1	30.9	0.1
4	1710	0.817	80.1	19.9	0
5	1835	0.9	82.2	17.8	0
6	1475	1.06	52.4	47.6	0
7	453	0.5	3.9	91.1	5.1
8	787	2.284	0	59.1	40.9
9	1713	0.76	91	9	0

[0235]

[0236] 실시예 2. 다양한 탄소 스캐폴드 재료의 입자 크기 분포. 다양한 탄소 스캐폴드 재료의 입자 크기 분포는 당업계에 공지된 바와 같이 레이저 회절 입자 크기 분석기를 사용하여 결정하였다. 표 4는 데이터, 구체적으로 Dv1, Dv10, Dv50, 및 Dv90, 및 Dv100을 나타낸다.

표 4

다양한 탄소 스캐폴드 재료의 특성.

탄소 스캐폴드 #	입자 크기 특성
1	Dv1 = 1.2µm, Dv10 = 2.5µm, Dv50 = 6.9µm, Dv90 = 11.5µm, Dv100 = 20.1µm
2	Dv1= 1.09, Dv10 = 3.4µm, Dv50 = 7.67µm, Dv90 = 13.3µm, Dv100 = 17.8
4	Dv1= 0.81, Dv10 = 1.9µm, Dv50 = 6.4µm, Dv90 = 16.6µm, Dv100 = 26.5
5	Dv1= 0.62, Dv10 = 1.1µm, Dv50 = 4.2µm, Dv90 = 15.8µm, Dv100 = 29.8
8	Dv1= 1.3, Dv10 = 3.7µm, Dv50 = 16µm, Dv90 = 35.2µm, Dv100 = 50.7
9	Dv1 = 1.2µm, Dv,10 = 2.7µm, Dv50 = 7.6µm, Dv90 = 12.3µm, Dv100 = 20.7µm

[0237]

[0238] 실시예 3. CVI에 의한 규소-탄소 복합체 재료의 생산. 탄소 스캐폴드 1을 사용하여, 규소-탄소 복합체(규소-탄소 복합체 1)를 CVI로 다음과 같이 생산하였다. 0.2g의 비정질 다공성 탄소 덩어리를 2인치 × 2인치 세라믹 도가니에 넣은 다음 수평 튜브로(horizontal tube furnace)의 중앙에 위치시켰다. 노(furnace)를 밀봉하고 분당

500입방센티미터(ccm)의 질소 기체로 지속적으로 퍼지하였다. 노 온도를 20℃/분씩 증가시켜 최고 온도 450℃까지 올려 30분간 평형을 이루도록 하였다. 이 시점에서, 질소 기체를 차단한 다음 실란 및 수소 기체를 각각 50ccm 및 450ccm의 유량으로 총 체류 시간 30분 동안 도입한다. 체류 기간 후, 실란과 수소를 차단하고 질소를 다시 노에 도입하여 내부 대기를 퍼지하였다. 동시에 노 열을 차단하고 주변 온도로 냉각되도록 한다. 후속적으로 완성된 규소-탄소 재료를 노에서 제거한다. 이와 동일한 CVI 공정이 리튬-탄소 복합체 또는 리튬 전구체 함유 다공성 탄소 골격에 대해 달성될 수 있다.

[0239] **실시예 4. 다양한 복합체 재료의 분석.** 표 3 및 표 4에 기술된 바와 같은 탄소 스키펴드 샘플을 실시예 3에 일반적으로 기술된 바와 같이 고정층 구성에서 CVI 방법을 사용하여 다양한 규소-탄소 복합체 재료를 생산하기 위해 사용하였다. 이러한 규소-탄소 샘플은 다음 공정 조건 범위를 사용하여 생산하였다: 실란 농도 1.25% 내지 100%, 희석 기체 질소 또는 수소, 탄소 스키펴드 시작 질량 0.2g 내지 700g, 리튬-탄소 복합체 또는 리튬 전구체-함유 다공성 탄소 골격에 대한 CVI 가공을 위해 유사한 생산 전략을 달성할 수 있다.

[0240] 규소-탄소 복합체의 표면적을 결정하였다. 규소-탄소 복합체는 또한 규소 함량 및 Z를 결정하기 위해 TGA로 분석하였다. 규소-탄소 복합체도 하프셀 코인셀에서 테스트하였다. 하프셀 코인셀의 애노드는 60-90%의 규소-탄소 복합체, 5-20%의 Na-CMC(바인더) 및 5-20%의 Super C45(전도도 강화제)를 포함할 수 있으며, 전해질은 2:1의 에틸렌 카보네이트:디에틸렌 카보네이트, 1M LiPF6 및 10%의 플루오로에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있다. 하프셀 코인셀은 25℃에서 C/5의 속도로 5회 사이클링한 다음 그 이후에는 C/10 속도로 사이클링할 수 있다. 전압은 0V 내지 0.8V에서 사이클링할 수 있으며, 대안적으로, 전압은 0V 내지 1.5V에서 사이클링할 수 있다. 하프셀 코인셀 데이터에서, 최대 용량은 물론, 평균 쿨롱 효율(CE)는 사이클 7부터 사이클 20까지의 사이클 범위에 걸쳐 수행된다. 다양한 규소-탄소 복합체 재료의 물리화학적 및 전기화학적 특성이 표 5에 나와 있다.

**표 5**

다양한 규소-탄소 재료의 특성.

규소-탄소 복합체 #	탄소 스키펴드 #	표면적 (m <sup>2</sup> /g)	Si 함량 (%)	Z	최대 용량 (mAh/g)	평균 CE (7-20)
1	1	7	45.0	0.2	1433	0.9981
2	1	7	45.4	0.6	1545	0.9980
3	1	6	45.8	0.6	1510	0.9975
4	2	3.06	50.1	1.0	1665	0.9969
5	2	1.96	51.3	2.0	1662	0.9974
6	3	140	43.1	3.2	832	0.9941
7	2	1.61	48.7	2.8	1574	0.9977
8	2	2	48.5	3.0	1543	0.9972
9	1	8	46.3	0.2	1373	0.9976
10	4	44	51.2	6.2	1614	0.9975
11	5	94	48.9	6.2	1455	0.9969
12	6	61	52.1	10.6	2011	0.9869
13	7	68.5	34.6	17.2	1006	0.9909
14	8	20	74	33.5	2463	0.9717
15	8	149	57.7	34.5	1892	0.9766
16	8	61.7	68.9	38.7	2213	0.9757
17	9	11	46.1	0.8	1876	0.9990
18	9	11	46.7	2.0	1940	0.9985
19	9	15.1	46.8	1.7	미정	미정
20	9	4.1	47.9	4.2	1990	미정
21	9	5	48.1	4.6	2070	미정

[0241]

- [0242] 이러한 데이터에서, Z가 낮은 규소-탄소 샘플의 경우 평균 쿨롱 효율이 크게 증가했음을 알 수 있다. 특히, Z가 10.0 미만인 모든 규소-탄소 샘플은 평균 쿨롱 효율이 0.9941 이상을 나타냈으며, Z가 10 초과인 모든 규소-탄소 샘플(규소-탄소 복합체 샘플 12 내지 규소-탄소 복합체 샘플 16)은 평균 쿨롱 효율이 0.9909 이하인 것으로 관찰되었다. 이론에 얽매이지 않고, Z가 10 미만인 규소-탄소 샘플에 대한 더 높은 쿨롱 효율은 폴셀 리튬 이온 배터리에서 뛰어난 사이클링 안정성을 제공한다. 표를 추가로 조사하면 Z가 10 미만인 규소-탄소 복합체 샘플과 69.1 초과의 미세공극률을 포함하는 탄소 스케폴드를 포함하는 규소-탄소 복합체 샘플의 조합이 0.9969 이상의 평균 쿨롱 효율을 제공한다는 놀랍고 예상치 못한 발견이 드러난다.
- [0243] 따라서, 바람직한 실시양태에서, 리튬-규소-탄소 복합체 재료는 10 미만의 Z, 예를 들어, 5 미만의 Z, 예를 들어, 3 미만의 Z, 예를 들어, 2 미만의 Z, 예를 들어, 1미만의 Z, 예를 들어, 0.5 미만의 Z, 예를 들어, 0.1 미만의 Z 또는 0의 Z를 포함한다. 이러한 바람직한 Z 수준은 리튬-규소-탄소 복합체의 다른 특성, 예를 들어, 표 1에 제시된 하나, 여러 가지 또는 모든 특성과 결합될 수 있다. 대안적으로, 이러한 바람직한 Z 수준은 표 2에 제시된 하나, 여러 가지 특성 또는 모든 특성과 결합될 수 있다.
- [0244] **실시예 5. 리튬-규소-탄소 복합체를 생산하기 위한 다공성 탄소로의 용융 침입에 이은 CVI 방법.** 다공성 탄소 입자를 금속 또는 세라믹 도가니에 넣고 호일 또는 분말 형태의 리튬 금속 일부와 물리적으로 혼합한다. Li:C 중량비는 탄소의 이용 가능한 기공 부피를 부분적으로 채워 약간의 잔여 공극을 허용하도록 조정한다(예를 들어, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 또는 0.5 w/w Li:C). 이어서, 혼합물을 불활성 대기(예를 들어, 아르곤, 질소, 헬륨 또는 진공)하에 적어도 리튬 금속의 용점(예를 들어, 180°C, 190°C, 200°C, 220°C, 250°C, 300°C, 400°C 등)까지 가열한다. 혼합물을 일정 기간(예를 들어, 0.1시간, 1시간, 2시간, 5시간, 10시간, 24시간 등) 동안 최고 온도에서 유지하여 용융 리튬이 모세관력을 통해 탄소 기공 구조에 침투하도록 한다. 이때 리튬-탄소 복합체가 형성되고 이어서 주위 온도로 냉각시키고 가공을 위해 제거한다. 리튬-탄소 복합체에 존재하는 리튬은 본 개시내용에 일반적으로 기술된 바와 같이 환원될 수 있다. 리튬-탄소 복합체는 다공성 탄소 골격의 하나 이상의 기공에 규소를 혼입하기 위해 CVI를 통해 추가로 처리될 수 있다.
- [0245] 다른 실시양태에서 리튬 금속과 다공성 탄소 분말을 동일한 가열된 반응기 환경에서 분리된 상태로 유지하고 온도를 훨씬 더 뜨겁게 가열하여 용융 리튬(예를 들어, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1350°C 등)의 증기압을 증가시킨다. 이는 모세관 응축을 통해 탄소의 기공 구조 내에서 리튬 금속의 기상 증착을 촉진한다. 따라서 Li:C 비율은 최고 온도에서의 체류 시간(예를 들어, 0.1시간, 1시간, 2시간, 5시간, 10시간, 24시간 등)에 의해 제어된다.
- [0246] 또 다른 실시양태에서 리튬 금속 공급원은 플라즈마 물리 기상 증착 기구용 전극/표적의 형태이고 다공성 탄소는 상대 전극으로 작용한다. 아르곤 기체의 부분압하에 전극 사이에 전압 바이어스를 인가하여 합성을 수행한다. 이는 이온 충격을 통해 리튬 금속의 증발을 촉진하여 다공성 탄소에 리튬 금속 증착이 발생하게 한다. 증착 속도는 인가된 전압 바이어스 및 전류에 의해 제어될 수 있다. Li:C 비율은 위의 실시양태와 유사하게 체류 시간에 의해 제어될 수 있다.
- [0247] **실시예 6. 리튬-규소-탄소 복합체를 생산하기 위한 규소-탄소 복합체로의 용융 침입 방법.** 규소-탄소 복합체 입자를 금속 또는 세라믹 도가니에 넣고 호일 또는 분말 형태의 리튬 금속 일부와 물리적으로 혼합한다. Li:규소-탄소 복합체 중량비는 탄소의 이용 가능한 기공 부피를 부분적으로 채워 약간의 잔여 공극을 허용하도록 조정한다(예를 들어, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 또는 0.5 w/w Li:규소-탄소 복합체). 이어서, 혼합물을 불활성 대기(예를 들어, 아르곤, 질소, 헬륨 또는 진공)에서 적어도 리튬 금속의 용점(예를 들어, 180°C, 190°C, 200°C, 220°C, 250°C, 300°C, 400°C 등)까지 가열한다. 혼합물을 일정 기간(예를 들어, 0.1시간, 1시간, 2시간, 5시간, 10시간, 24시간 등) 동안 최고 온도에서 유지하여 용융 리튬이 모세관력을 통해 탄소 기공 구조에 침투하도록 한다. 이때 리튬-규소-탄소 복합체가 형성된 후 후속적으로 주위 온도로 냉각시키고 가공을 위해 제거한다.
- [0248] 다른 실시양태에서 리튬 금속 및 규소-탄소 복합체를 동일한 가열된 반응기 환경에서 분리된 상태로 유지하고 온도는 훨씬 더 뜨겁게 가열하여 용융 리튬(예를 들어, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1350°C 등)의 증기압을 증가시킨다. 이는 모세관 응축을 통해 탄소의 기공 구조 내에서 리튬 금속의 기상 증착을 촉진한다. 따라서 Li:C 비율은 최고 온도에서의 체류 시간(예를 들어, 0.1시간, 1시간, 2시간, 5시간, 10시간, 24시간 등)에 의해 제어된다.

- [0249] 또 다른 실시양태에서 리튬 금속 공급원은 플라즈마 물리 기상 증착 기구용 전극/표적의 형태이고 다공성 탄소는 상대 전극으로 작용한다. 아르곤 기체의 부분압하에 전극 사이에 전압 바이어스를 인가하여 합성을 수행한다. 이는 이온 충격을 통해 리튬 금속의 증발을 촉진하여 다공성 탄소에 리튬 금속 증착이 발생하게 한다. 증착 속도는 인가된 전압 바이어스 및 전류에 의해 제어될 수 있다. Li:C 비율은 위의 실시양태와 유사하게 체류 시간에 의해 제어될 수 있다.
- [0250] 리튬-규소-탄소 복합체에 존재하는 리튬은 본 개시내용에 일반적으로 기술된 바와 같이 환원될 수 있다.
- [0251] **실시예 7. 리튬-규소-탄소 복합체 합성을 위한 다공성 탄소 골격으로의 용액 침입 방법.** 전형적인 실시양태에서, 무수 비양성자성 에테르 용매(예를 들어, 테트라하이드로푸란, 디메톡시에탄, 디에틸 에테르 등) 중 나프탈렌 용액은 불활성 기체 환경(예를 들어, 아르곤, 질소, 헬륨 등)에서 제조한다. 교반하거나 초음파 처리하는 동안 리튬 금속의 일부(나프탈렌에 대해 1:1 몰비)를 호일, 펠릿 또는 분말 형태로 용액에 첨가한다. 리튬 금속은 투명한 녹색 용액이 될 때까지 완전히 용해되도록 한다. 이어서, 다공성 탄소를 실시예 5에 나타낸 바와 같이 원하는 Li:C 비율로 용액에 첨가한다. 후속적으로, 비-에테르계 비양성자성 용매(예를 들어, 톨루엔, 아세토니트릴 등)와의 용매 교환을 통해 용매 및 나프탈렌을 혼합물로부터 제거한 후 증발시켜 건조 리튬-탄소 복합체를 생성한 다음, 실란 CVI를 통한 처리를 위해 이를 제거하여 리튬-규소-탄소 복합체를 생성할 수 있다. CVI 공정 전에, 리튬-탄소 복합체에 존재하는 리튬은 본 개시내용에 일반적으로 기술된 바와 같이 환원될 수 있다.
- [0252] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 혼합물을 나프탈렌 및 용매 중 모두의 증발을 촉진하는 온도(예를 들어, >220 °C)로 가열한다. 리튬-탄소 복합체 재료만 남기고 추가 용매를 사용하지 않는다. 이 실시예에 대해 논의된 이러한 리튬-탄소 복합체는 일반적으로 본원에 기술된 절차에 따라 규소 CVI를 통해 추가로 처리되어 리튬-규소-탄소 복합체를 생성할 수 있으며, 리튬-규소-탄소 복합체 내에 존재하는 리튬은 본 개시내용에 일반적으로 기술된 바와 같이 환원될 수 있다.
- [0253] **실시예 8. 리튬-규소-탄소 복합체 합성을 위한 규소-탄소 복합체로의 용액 침입 방법.** 전형적인 실시양태에서 무수 비양성자성 에테르 용매(예를 들어, 테트라하이드로푸란, 디메톡시에탄, 디에틸 에테르 등) 중 나프탈렌 용액은 불활성 기체 환경(예를 들어, 아르곤, 질소, 헬륨 등)에서 제조한다. 교반하거나 초음파 처리하는 동안 리튬 금속의 일부(나프탈렌에 대해 1:1 몰비)를 호일, 펠릿 또는 분말 형태로 용액에 첨가한다. 리튬 금속은 투명한 녹색 용액이 될 때까지 완전히 용해되도록 한다. 이어서, CVI를 통해 생성된 규소-탄소 복합체는 실시예 6에 나타낸 바와 같이 원하는 Li:C 비율로 용액에 첨가된다. 후속적으로 용매 및 나프탈렌은 비-에테르계 비양성자성 용매(예를 들어, 톨루엔, 아세토니트릴 등)를 사용한 용매 교환을 통해 혼합물로부터 제거한 다음, 증발시킨 후 건조 리튬-탄소 복합체 재료를 얻는다.
- [0254] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 혼합물을 나프탈렌 및 용매 중 모두의 증발을 촉진하는 온도(예를 들어, >220 °C)로 가열한다. 리튬-탄소 복합체 재료만 남기고 추가 용매를 사용하지 않는다.
- [0255] 리튬-규소-탄소 복합체 내에 존재하는 리튬은 본 개시내용에 일반적으로 기술된 바와 같이 환원될 수 있다.
- [0256] **실시예 9. 리튬 탄소 복합체에 대한 증기상 합성 방법.** 리튬 화학 기상 침투(CVI)를 달성하기 위해 다공성 탄소 입자를 리튬 함유 전구체 기체 및 승온에 노출시킴으로써 다공성 탄소 스캐폴드의 기공 내에 리튬이 생성된다. 예를 들어, 리튬 함유 전구체의 기화를 달성하기 위해 상승된 온도는 리튬 함유 전구체의 비등점보다 높다. 이와 관련하여 예시적인 리튬 전구체는 리튬 비스(트리메틸실릴)아미드, 리튬 아세틸살리실레이트, 리튬 아미드, 브롬화리튬, 사붕소수소화리튬, 염화리튬, 수소화리튬, 수산화리튬 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 리튬 함유 전구체 기체는 다른 불활성 기체(들), 예를 들어, 질소 기체, 수소 기체, 아르곤 기체, 헬륨 기체 또는 이들의 조합과 혼합될 수 있다.
- [0257] 처리 온도 및 시간은 다양할 수 있으며, 예를 들어, 온도는 50°C 내지 900°C, 예를 들어, 50°C 내지 250°C, 예를 들어, 50°C 내지 100°C, 예를 들어, 75°C 내지 150°C, 예를 들어, 100°C 내지 150°C, 예를 들어, 150°C 내지 200°C, 예를 들어, 200°C 내지 250°C, 예를 들어, 250°C 내지 300°C, 예를 들어, 300°C 내지 350°C, 예를 들어, 300°C 내지 400°C, 예를 들어, 350°C 내지 450°C, 예를 들어, 350°C 내지 400°C, 예를 들어, 400°C 내지 500°C, 예를 들어, 500°C 내지 600°C, 예를 들어, 600°C 내지 700°C, 예를 들어, 700°C 내지 800°C, 예를 들어, 800°C 내지 900°C, 예를 들어, 600°C 내지 1100°C일 수 있다.
- [0258] 기체 혼합물은 0.1% 내지 1%의 기체 리튬 전구체와 나머지 불활성 기체를 포함할 수 있다. 대안적으로, 기체 혼합물은 1% 내지 10%의 리튬 전구체와 나머지 불활성 기체를 포함할 수 있다. 대안적으로, 기체 혼합물은 10% 내

지 20%의 리튬 전구체와 나머지 불활성 기체를 포함할 수 있다. 대안적으로, 기체 혼합물은 20% 내지 50%의 리튬 전구체와 나머지 불활성 기체를 포함할 수 있다. 대안적으로, 기체 혼합물은 50% 초과와 나머지 불활성 기체를 포함할 수 있다. 대안적으로, 기체는 본질적으로 100% 리튬 전구체 기체일 수 있다. CVI 공정에 대한 압력은 다양할 수 있다. 일부 실시양태에서, 압력은 대기압이다. 일부 실시양태에서 압력은 대기압보다 낮다. 일부 실시양태에서, 압력은 대기압보다 높다. 이 실시예에 대해 논의된 이러한 리튬-탄소 복합체는 리튬-규소-탄소 복합체를 생성하기 위해 본원에 일반적으로 기술된 절차에 따라 규소 CVI를 통해 추가로 처리될 수 있다.

[0259] 관련된 실시양태에서, 리튬 화학 기상 침투(CVI)를 달성하기 위해 규소-탄소 복합체 입자를 리튬 함유 전구체 기체 및 승온에 적용함으로써 규소-탄소 복합체 입자에 리튬이 첨가된다.

[0260] 리튬 화학 기상 침투(CVI)를 달성하기 위해 다공성 탄소 입자를 리튬 함유 전구체 기체 및 승온에 적용함으로써 다공성 탄소 스캐폴드 내에. 예를 들어, 리튬 함유 전구체의 기화를 달성하기 위해 상승된 온도는 리튬 함유 전구체의 비등점보다 높다.

[0261] **실시예 10. 리튬 탄소 복합체 합성을 위한 합금화 종의 첨가.** 당업계에 알려진 바와 같이, 리튬 금속은 일부 경우에 다른 원소와 합금되어 더 낮은 용점(<math>180^{\circ}\text{C}</math>) 공용 혼합물을 형성할 수 있다. 이러한 공용 혼합물은 다공성 탄소 구조 내에서 리튬 금속의 직접 형성/침전을 더 쉽게 유도하기 위해 활용될 수 있다. 이러한 한 실시양태에서, 다공성 탄소 스캐폴드에는 먼저 합금 전구체(예를 들어, 물 중 0.1M 질산은)를 함유하는 용액 형태의 합금 화제(예를 들어, 은)가 로딩된다. 용액은 낮은 상대 농도(예를 들어, 0.1%, 1%, 2%, 5% 또는 10% w/w Ag:C)에서 초기 습윤(incipient wetness)으로 당업계에 알려진 기술을 통해 건조 다공성 탄소 분말에 첨가된다. 후속적으로 물 용매는 증발을 통해 제거되고 합금 전구체는 개별 나노-입자 형태(예를 들어, 지름 1-50nm)의 탄소 기공 구조 전체에 걸쳐 금속 중성 산화 상태(즉, 은 금속)로 분해/환원된다. 이 Ag/C 복합체는 위의 합성 실시예에 기술된 바와 같이 리튬 금속 형성을 위한 호스트 재료로 사용될 수 있다. 실시예 1의 경우, ~0.1 w/w Li/Ag 합금의 공용 용점이 리튬 금속보다 낮은 온도에서 발생하기 때문에(즉,  $143^{\circ}\text{C}$  대 순수 리튬의 경우  $180^{\circ}\text{C}$ ) 탄소 기공 내 리튬 금속의 용융 침입 단계는 은 나노입자가 있는 곳에서 우선적으로 발생한다. 공용 Li/Ag 합금이 리튬 포화점에 도달하면 공용 용융물로부터 고체 리튬이 침전되어 은 나노-입자가 원래 있던 탄소 기공 구조에서 리튬 금속 형성의 대부분이 이루어지게 된다. 실시예 3의 경우와 같은 또 다른 실시양태에서, 탄소 기공 구조 내의 은 나노-입자는 CVI 동안 리튬 전구체 기체로부터 리튬 금속의 증착 및 후속 합금화를 위한 촉매 시드 입자로서 작용할 수 있다.

[0262] **실시예 11. 리튬 탄소 복합체 합성을 위한 리튬염의 환원.** 다공성 탄소 입자를 리튬염(예를 들어, LiF, LiCl, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiI, LiBr, LiAlH<sub>4</sub>, LiOH, Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>N 등)과 승온에서 상기 염을 리튬 금속으로 분해하기 위해 환원제(예를 들어, H<sub>2</sub>, NaBH<sub>4</sub>, 옥살산, 글루코스, 탄소 등)의 존재 또는 부재하에 혼합함으로써 다공성 탄소 스캐폴드의 기공 내에 리튬이 생성되는 실시양태. 리튬염은 다공성 탄소 스캐폴드의 나노 기공 내로 더 용이하게 유동/흡수되도록 용매(예를 들어, 테트라하이드로푸란, 프로필렌 카보네이트, 아세톤 등)에 미리 용해될 수 있다. 환원 온도 및 가공 시간은 다양할 수 있으며, 예를 들어, 온도는  $0^{\circ}\text{C}$  내지  $900^{\circ}\text{C}$ , 예를 들어,  $0^{\circ}\text{C}$  내지  $250^{\circ}\text{C}$ , 예를 들어,  $250^{\circ}\text{C}$  내지  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $300^{\circ}\text{C}$  내지  $350^{\circ}\text{C}$ , 예를 들어,  $300^{\circ}\text{C}$  내지  $400^{\circ}\text{C}$ , 예를 들어,  $350^{\circ}\text{C}$  내지  $450^{\circ}\text{C}$ , 예를 들어,  $350^{\circ}\text{C}$  내지  $400^{\circ}\text{C}$ , 예를 들어,  $400^{\circ}\text{C}$  내지  $500^{\circ}\text{C}$ , 예를 들어,  $500^{\circ}\text{C}$  내지  $600^{\circ}\text{C}$ , 예를 들어,  $600^{\circ}\text{C}$  내지  $700^{\circ}\text{C}$ , 예를 들어,  $700^{\circ}\text{C}$  내지  $800^{\circ}\text{C}$ , 예를 들어,  $800^{\circ}\text{C}$  내지  $900^{\circ}\text{C}$ , 예를 들어,  $600^{\circ}\text{C}$  내지  $1100^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 용매/염 혼합물은 0.1 내지 1%의 리튬염과 나머지 액체 용매를 포함할 수 있다. 대안적으로, 용매/염의 혼합물은 1% 내지 10%의 리튬염과 나머지 액체 용매를 포함할 수 있다. 대안적으로, 용매/염의 혼합물은 10% 내지 20%의 리튬염과 나머지 액체 용매를 포함할 수 있다. 대안적으로, 용매/염의 혼합물은 20% 내지 50%의 리튬염과 나머지 액체 용매를 포함할 수 있다. 대안적으로, 용매/염의 혼합물은 50% 초과와 나머지 액체 용매를 포함할 수 있다. 대안적으로, 용매/염은 본질적으로 100% 리튬염일 수 있다. 환원 공정에 대한 압력은 다양할 수 있다. 일부 실시양태에서, 압력은 대기압이다. 일부 실시양태에서 압력은 대기압보다 낮다. 일부 실시양태에서, 압력은 대기압보다 높다.

[0263] **실시예 12. 리튬 탄소 복합체를 형성하는 전기화학적 방법.** 한 실시양태에서, 리튬 탄소 복합체는 전해 셀이 리튬염(예를 들어, LiPF<sub>6</sub>, LiFSI, LiTFSI, LiCl, LiBr, LiI, LiNO<sub>3</sub> 등) 및 무수 유기 용매(예를 들어, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 1,3-디옥솔란, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 아세토니트릴 등)을 함유하는 액체 전해질에서 다공성 탄소 작동 전극(구리 호일 또는 니켈 시트 집전체 상의 슬러리 캐스팅을 통해 제조됨) 및 서로로부터 분리된 리튬 금속 상대 전극으로 조립되는 전기도금 메커니즘을 통해 합성될 수 있다.

다공성 탄소 전극에서 Li<sup>+</sup> 환원을 촉진하기 위해 음의 전압 바이어스(예를 들어, -1V, -2V, -3V, -4V, -5V, -6V 등)가 인가된다. 이동된 전하량(Ah)은 Li 금속 로딩을 추적하는 데 사용되며 후속적으로 원하는 Li 로딩이 달성되면 인가된 전압이 중단된다. 이어서 리튬-탄소 전극은 Li 이온 배터리의 애노드로 옮겨져 사용될 수 있다.

[0264] 다공성 탄소 전극은 볼투볼 코터에서 제조되며, 이는 이후에 위의 실시양태에 기술된 바와 같이 음의 전압 바이어스가 인가되는 불활성 대기에 수용된 전해조(상술됨)로 운반되며, 리튬 도금은 전극이 롤러 위에서 계속 움직이는 동안 이루어지는, 위와 유사한 실시양태. 따라서, 리튬 금속 로딩 정도는 볼투볼 기구의 운반 속도에 따라 결정된다. 더욱이, 전해조는 용해된 중합체(예를 들어, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리도파민 등)를 함유하여 전극이 전해조를 떠난 후 건조될 때 중합체 필름이 전극 표면에 남아 대기에 대한 장벽 역할을 할 수 있으므로 다공성 탄소에 형성된 리튬 금속의 산화를 최소화한다.

[0265] 대안적인 더 바람직한 실시양태에서, 리튬 전기도금은 다공성 탄소 전극(상술됨)이 애노드이고 당업계에 공지된 바와 같은 종래의 Li-함유 전이 금속 산화물(예를 들어, LiFePO<sub>4</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, NCA, NMC111, NMC532, NMC622 등)이 캐소드로 작용하는 조립된 상태의 Li-이온 배터리에서 현장에서 수행될 수 있다. 리튬 전기도금은 배터리가 100% 충전 작동 전압(예를 들어, 4.2V)으로 충전될 때 발생한다. 이 "애노드가 없는" 구성에서는 Li<sup>+</sup> 공급원이 캐소드이다. 배터리가 방전되면 과정이 역전된다(다공성 탄소 전극에서 Li<sup>+</sup> 스트리핑). 이 실시양태는 반응성 리튬 금속을 배터리 외부 환경에서 처리할 필요가 없으며, 또한 캐소드가 시스템에서 Li<sup>+</sup>의 유일한 공급원으로 작용하여 배터리의 에너지 밀도가 향상될 수 있기 때문에 바람직하다.

[0266] **실시예 13. 리튬 탄소 복합체의 말단 코팅 방법.** 대기 조건(예를 들어, 물, 산소 및 이산화탄소와의 산화 반응)에서 리튬 금속의 높은 반응성 성질로 인해, 본원에 기술된 말단 코팅 방법을 사용하여 리튬 표면을 코팅/보호하는 것이 필요할 수 있다. 실시예 1-6에 기술된 LCC 합성 후의 한 실시양태에서 복합체는 탄화수소 기체(예를 들어, 아세틸렌, 프로필렌, 에틸렌, 메탄, 프로판, 프로파디엔/프로핀 등)의 분해를 촉진하기 위해 후속적으로 온도(예를 들어, 400-1000°C)로 가열된다. 최고 온도에서 탄화수소 기체는 LCC 재료를 함유하는 가열된 챔버로 유입되어 반응식 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> → C + H<sub>2</sub>에 따라 LCC 재료의 표면에 탄소를 증착하는 화학 기상 증착 반응을 겪게 된다. 코팅의 두께는 탄화수소 기체가 존재하는 체류 시간(예를 들어, 0.1시간 - 6시간)에 따라 제어될 수 있다. 탄소 코팅을 적용하면 대기 조건에서 구조가 산화되는 것을 방지할 수 있다. 또 다른 실시양태에서 LCC 재료는 중합체(예를 들어, 폴리도파민, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아닐린, 폴리피롤 등)로 코팅되어 더 낮은 온도(예를 들어, <200°C) 처리가 가능하다.

[0267] **실시예 14. 표면 작용기 방법 및 메트릭(metric).** 탄소 및 리튬으로 구성된 현재 개시된 복합체 재료의 표면 작용기는 원하는 전기화학적 특성을 획득하기 위해 변경될 수 있다. 미립자 복합체 재료에 대한 이러한 특성 중 하나는 복합체 재료 내부에 대한 복합체 재료 표면의 원자종 농도이다. 미립자 복합체 재료의 표면 대 내부의 원자종 농도의 이러한 차이는 당업계에 공지된 바와 같이, 예를 들어, x선 광전자 분광법(x-ray photoelectron spectroscopy, XPS)으로 결정할 수 있다. 예를 들어, 이 방법으로 표면(미립자 표면의 말단 5nm로 정의됨)에서의 Li:C 농도를 결정할 수 있다. 일부 실시양태에서 표면의 Li:C 비율은 약 0.1:1 내지 10:1 범위이다. 특정한 다른 실시양태에서, 표면의 Li:C 비율은 약 0:1이다. 다른 실시양태에서, 표면의 Li:C 비율은 약 1:0이다. 또 다른 실시예에서, 표면의 Li:O 비율은 약 0:1 내지 1:0 범위이다.

[0268] 표면 작용기를 예측할 수 있는 또 다른 특성은 LCC 복합체 재료의 pH이다. 현재 개시된 복합체 재료는 1 미만 내지 약 14, 예를 들어, 5 미만, 5 내지 8 또는 8 초과 범위의 pH 값을 포함한다. 일부 실시양태에서, 복합체 재료의 pH는 4 미만, 3 미만, 2 미만 또는 심지어 1 미만이다. 다른 실시양태에서, 복합체 재료의 pH는 약 5 내지 6, 약 6 내지 7, 약 7 내지 8, 8 내지 9 또는 9 내지 10이다. 또 다른 실시양태에서, pH는 높고, 복합체 재료의 pH 범위는 8 초과, 9 초과, 10 초과, 11 초과, 12 초과 또는 심지어 13 초과이다.

[0269] 탄소 구조의 결정을 위한 다른 방법 및 메트릭에는 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 및 라만(Raman) 분광 분석이 포함된다. XRD와 관련하여, 탄소 재료의 흑연 성질은 다양한 밀러(Miller) 지수에 상응하는 다양한 2θ에서 피크 강도를 모니터링하여 평가할 수 있다. 이론에 얽매이지 않고, 흑연의 회절선은 주로 구조상의 강한 이방성 때문에, 001, hk0 및 hk1 지수와 같은 다양한 그룹으로 분류된다. 이러한 중 중 하나는 2θ ~ 26° 에 위치한 흑연의 기저 평면에 해당하는 002이며; 이 피크는 흑연성이 높은 탄소 재료에서 두드러진다. 흑연 성질의 정도가 더 적고 결정 크기가 작은 탄소 재료는 적층된 층의 범위가 더 적기 때문에 매우 넓은 001 라인(예를 들어, 002)과 이동(예를 들어, 2θ ~ 23°), 및 비대칭 hk 라인(예를 들어, 2θ ~ 43° 에 상응하는 10)이 특징이다. 또한, 셰러(Scherrer) 공식을 사용하여 002 라인으로부터 결정 크기(Lc)를 계산하고 100 라인으로부터 결정 크기(La)를 계산할 수 있다.

- [0270] 라만 분광법과 관련하여, 이 방법은 또한 당업계에 보고된 바와 같이 탄소의 흑연 성질을 평가하는 데 사용될 수 있다. 라만 D- 및 G 밴드의 위치, 모양 및 크기(magnitude)는 >2nm 입자 크기에 대한 Tuinstra Koenig(TK) 모델 또는 TK 모델이 <2nm 입자 크기를 계산하는 경우 Ferrari(FR) 모델(Ferrari, A.C., & Robertson, J. (1970); Tuinstra, F., & Koenig, J. L. (1970). Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3), 1126-1130). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095-14107)로부터 La 값을 계산하기 위해 당업계에 공지되어 있다. 이러한 모델은 탄소 재료의 무질서를 측정하고 탄소 재료의 그래핀 결정 시트의 길이를 나타낸다.
- [0271] 또 다른 분석 방법은 불활성 기체 용합 기기를 사용하여 산소, 질소 및 수소를 결정하는 것이다. 리튬-탄소 복합체 재료는 당업계에 공지된 불활성 기체 용합 기기(LECO ONH 836)로 측정했을 때 다양한 양의 탄소, 산소, 수소 및 질소를 포함할 수 있다. 리튬-탄소 복합체 샘플은 흑연 아크로(arc furnace)에서 흐르는 헬륨 기체 하에 ~3000℃까지 순간 가열된다. 샘플의 산소는 탄소-열에 의해 CO<sub>2</sub> 및/또는 CO로 환원되어 헬륨 기체 흐름에 동반되고 IR 분광계를 사용하여 다운스트림에서 정량화한다. 수소는 H<sub>2</sub> 형태의 샘플로부터 방출되어 기체상에서 H<sub>2</sub>O로 촉매 변환되고 또한 IR 분광계를 사용하여 정량화한다. 마지막으로, 질소는 샘플에서 N<sub>2</sub> 형태로 방출되고 열전도도 검출기를 사용하여 정량화한다.
- [0272] 일부 실시양태에서, 리튬-탄소 복합체 재료는 0-90%, 예를 들어, 0.1-1%, 예를 들어, 1-3%, 예를 들어, 1-5%, 예를 들어, 1-10%, 예를 들어, 10-20%, 예를 들어, 20-30%, 예를 들어, 30-90% 범위의 질소 함량을 포함한다. 일부 실시양태에서, 산소 함량은 0-90%, 예를 들어, 0.1-1%, 예를 들어, 1-3%, 예를 들어, 1-5%, 예를 들어, 1-10%, 예를 들어, 10-20%, 예를 들어, 20-30%, 예를 들어, 30-90% 범위이다.
- [0273] **실시예 15. 주위 조건하에서의 리튬 탄소 복합체의 안정성.** 주변 조건하 리튬 금속의 불안정성은 당업계에 잘 공지되어 있다. 본 개시내용은 선택적인 말단 코팅은 복합체 입자에 적용된, 다공성 탄소 스캐폴드 내에서 보호되는 리튬을 제공한다. 이러한 보호는 탄소 스캐폴드 내에 리튬을 가두는 측면에서 기술될 수 있으며 공기(산소) 중 반응성 감소 또는 제거, 다른 배터리 성분과의 접촉 안정성(화학), 작동 안정성(전기화학) 및 배터리 사이클링 시 수지상체의 역제로 나타난다. 예를 들어, 유기 용매와의 반응에 대한 개시 시간 또는 심각도와 같은 메트릭은 H<sub>2</sub> 발생 및/또는 총량으로 측정할 수 있다. 대안적으로, 공기 중 리튬-탄소의 변색/색 변화/산화의 개시 시간이나 심각도를 측정할 수 있다. 대안적으로, 복합체 내 리튬의 산화로 인한 질량 흡수를 측정함으로써 TGA/DSC로 안정성을 평가할 수 있다. 또한, DSC는 리튬 용점에 대한 정보를 제공하는 것으로 공지되어 있으며, 이를 변경하면 탄소 스캐폴드 다공성 내 리튬의 안정성 및/또는 배치에 대한 정보를 얻을 수 있다. 대안적으로, 하프셀 내 리튬 금속에서 안정성을 측정하여 수지상체 고장, 즉 하프셀의 단락이 발생할 때까지의 정전류 사이클 수를 결정할 수 있다. 대안적으로, 안정성은 소각 X선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS) 또는 중성자 산란으로 평가하여 다공성 탄소의 기공 내 리튬의 분포 및 크기를 결정할 수 있다.
- [0274] **실시예 16. 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료 제조를 위한 용액 침입 방법.** 예시적인 용액 침입 방법에서, 0.2g의 Li 금속을 질은 녹색 반투명 용액이 수득될 때까지 불활성(아르곤) 대기하에서 격렬한 교반을 통해 3.66g의 나프탈렌과 28.6mL의 테트라하이드로푸란(THF)을 함유하는 1몰 용액으로 용해시킨다. 이어서, 1.0g의 규소-탄소 복합체를 28.6mL의 Li-나프탈렌/THF 용액에 첨가하고 15분 동안 침지하였다. 리튬화는 규소와 개별적으로 합금되고, 탄소와 삽입되며, 규소-탄소 복합체의 산화물 성분을 변환하는 화학 반응을 통해 진행된다. 침지 후, 무수 THF를 사용하여 5번의 원심분리/세정 단계를 거친 후 리튬 합금된 규소-탄소 복합체를 수집한 다음 진공하에 건조시킨다.
- [0275] 있는 그대로의 규소-탄소 복합체와 리튬-합금된 규소-탄소 복합체의 X선 회절 스펙트럼은 도 1에 도시되어 있다. 두 스펙트럼 모두 아르곤으로 채워진 글로브박스에서 캡톤 테이프(Kapton tape)로 덮어 공기에 노출시키지 않고 수집하였다. 순수한 규소-탄소 복합체는 비정질 규소와 탄소에 대한 특징적인 스펙트럼을 보여준다. 리튬 합금된 규소-탄소 복합체는 20 및 45 2세타 영역에서 강도가 약간만 증가하면서 비정질 상태로 유지된다. 이는 용액 침입 방법의 결과로 수산화리튬, 산화리튬 또는 탄산리튬의 비활성 결정성 리튬상이 형성되지 않았음을 시사한다.
- [0276] 주변 대기하에 리튬 합금된 규소-탄소 복합체의 산화 거동을 이해하기 위해 캡톤 테이프를 사용하지 않고 후속 XRD 분석을 수행하였다. 도 2에 도시된 결과는 대기에 노출된 지 단지 ~40분 후에 거의 변화가 없음을 보여 주지만 대기에서 ~24시간 후에는 결정성 탄산리튬(ICDD PDF# 009-0359)이 강하게 출현하는 것이 분명하다.
- [0277] 규소-탄소 복합체와 리튬 합금 규소-탄소 복합체의 원소 조성은 표 6에 나타난 X선 광전자 분광법(XPS)을 통해 분석하였다. 기술의 성질로 인해 샘플은 분석 전에 공기에 노출시켰으며 원소 조성은 재료 표면의 ~10 나노미터

깊이만을 나타낸다. 순수한 규소-탄소 복합체는 특징적인 양의 규소, 탄소 및 산소를 나타내는 반면, 리튬 합금된 규소-탄소 복합체는 그에 따라 낮은 규소 신호와 함께 높은 리튬 원자 분율을 나타내는데, 이는 공기에 노출될 때 상당한 산화막 형성이 발생하여 결과적으로 리튬 합금제거 및 후속적인  $Li_xOyCz$  모이어티 형성(예를 들어,  $LiOH$ ,  $Li_2O$ ,  $Li_2CO_3$ )을 초래한다.

**표 6**

순수 규소-탄소 복합체 및 리튬 합금된 규소-탄소 복합체의 X선 광전자 분광법 결과.

샘플	탄소 (원자%)	규소 (원자%)	산소 (원자%)	리튬 (원자%)
Si-C 복합체	23	39.7	37.4	0
Li-Si-C 복합체	37.3	0.25	37.1	25.4

[0278]

[0279] 실시예 17. 리튬-규소 합금-탄소 복합체를 생성하기 위해 용액 침입을 통해 처리된 전극의 전기화학적 테스트.

[0280] 규소-탄소 복합체 전극을 규소-탄소 복합체, 전도성 첨가제인 Super C45 및 바인더인 폴리아크릴산 나트륨(Na-PAA)으로 이루어진 각각 80:10:10 중량 조성의 수성 슬러리로 제조하였다. 슬러리를 전류 집전체로 구리 호일에 코팅한 다음 80°C에서 ~30분 동안 건조시킨 후 120°C에서 ~2시간 동안 진공 건조시킨 후 셀 조립을 위해 아르곤으로 채워진 글로브박스로 옮겼다.

[0281] 대략 0.5인치 지름의 전극을 코팅된 시트로부터 펀칭하고 후속적으로 THF 중 1M Li-바이페닐 용액에 30분 동안 침지시켜 용액 침입을 통해 리튬 합금화가 되도록 하였다. 리튬 합금된 규소-탄소 복합체 전극을 용액에서 회수하고 순수한 THF를 사용하여 세정하여 잔류 Li-바이페닐 구성성분을 제거한 다음 불활성 대기하에 주변 온도 (~27°C)에서 건조시켰다. 리튬 합금된 규소-탄소 복합체 전극은 분리막(separator)으로 Celgard 2325 3층 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌, 상대 전극으로 Li 금속 호일 및 염기 전해질로 사용되는 10wt% 플루오로에틸렌 카보네이트를 포함한 2:1 w/w 에틸렌 카보네이트:디에틸 카보네이트의 1M LiPF<sub>6</sub>을 사용하여 CR2032 하프셀로 조립하였다. 하프셀은 갈바노/포텐시오스탯(galvano/potentiostat) 기기에서 테스트되었으며 셀을 개방 회로 전압(open circuit voltage, OCV)에서 6시간 동안 방치하고 측정된 전압은 Li/Li+에 대해 0.573V였다. 이어서, ~150mA/g(C/10) 속도에서 Li/Li+에 대해 0.005V까지 정전류 방전(리튬화)된 다음 Li/Li+에 대해 동일한 정전류에서 1.5V로 충전(탈리튬화)되어 1회 사이클을 구성한다. 제1 사이클 효율(FCE)과 중량 용량은 이 사이클에서 결정되었으며 결과는 표 2에 나와 있다. C/10 방전/충전 사이클을 2회 더 수행한 후 300mA/g(C/5)에서 7회 사이클을 수행하였다.

[0282] 도 3은 실시예 17에 개괄된 방법의 변형을 사용하여 제조된 규소-탄소 복합체와 2개의 리튬 합금된 규소-탄소 복합체의 사이클 안정성 성능을 보여준다. 리튬 합금 메커니즘은 증가된 사이클-사이클 쿨롱 효율 및 용량 유지를 가능하게 할 수 있다. 표 7은 실시예 17에 따라 제조된 일련의 리튬 합금된 규소-탄소 복합체에 대한 합성 조건 및 전기화학적 테스트 결과를 요약한 것이다. 샘플 17-C1 및 C2(침투 공정을 거치지 않은 대조군)를 제외하고, 이들 샘플에 대한 리튬염은 리튬 나프탈렌 또는 리튬 바이페닐이었고, 침투 온도는 25-40°C였으며, 담체 용매는 디메톡시메탄 또는 테트라하이드로푸란이었다.

표 7

전극 형태로 제조된 리튬 합금된 규소-탄소 복합체의 합성 조건 및 전기화학적 특성.

샘플	Li 몰농도 (M)	전극 제형	바인더	침지 시간 (분)	OCV (대 Li/Li+)	FCE @ 0.8V	FCE @ 1.5V	제1 사이클 삽입 용량 (mAh/g)	제1 사이클 추출 용량 (mAh/g)
17-C0	0	80:10:10	PAA	N/A	2.19	81.6	92.6	1621	1500
17-C1	0	70:15:15	SBR/CMC	N/A	2.74	75.65	86.15	1954	1684
17-1	0.5	70:15:15	SBR/CMC	10	1.85	80.38	90.30	2045	1847
17-2	0.5	70:15:15	SBR/CMC	10	TBD	TBD	TBD	TBD	TBD
17-3	0.5	70:15:15	SBR/CMC	30	TBD	TBD	TBD	TBD	TBD
17-4	0.5	70:15:15	SBR/CMC	30	1.22	78.12	90.13	1331	1199
17-5	0.5	70:15:15	SBR/CMC	60	TBD	TBD	TBD	TBD	TBD
17-6	0.5	70:15:15	SBR/CMC	60	1.22	72.46	84.56	1130	955
17-7	0.5	70:15:15	SBR/CMC	120	0.847	77.04	88.19	1680	1481
17-8	0.5	70:15:15	SBR/CMC	120	TBD	TBD	TBD	TBD	TBD
17-9	0.5	70:15:15	SBR/CMC	120	0.847	80.10	92.60	1382	1281
17-10	1	94:2:4	PVdF	30	0.498	49.40	55.90	802	448
17-11	1	70:15:15	SBR/CMC	30	0.693	83.81	98.11	1119	1097
17-C2	0	94:2:4	PVdF	30	2.635	74.20	84.20	1825	1537
17-13	1	94:2:4	PVdF	30	0.531	38.31	43.09	1080	465
17-14	1	70:15:15	SBR/CMC	45	0.631	85.52	102.3	951	973
17-15	1	90:5:5	CMC	30	0.596	73.46	83.46	1308	1092
17-16	1	80:10:10	PAA	30	0.573	93.62	110.8	906	1004

TBD = 결정될 것; PAA = 폴리아크릴산; SBR = 스티렌-부타디엔 고무, CMC = 카복시메틸셀룰로오스; PVdF = 폴리비닐리덴 디플루오라이드

[0283]

[0284] 표현된 실시양태

[0285] 실시양태 1. 복수의 복합체 입자를 포함하는 미립자 재료로서, 복합체 입자가 다음을 포함하는 미립자 재료: (i) 다공성 탄소 골격; (ii) 다공성 탄소 골격의 미세기공 및/또는 중간기공 내에 위치한 복수의 나노규모 비정질 원소 규소 도메인; 및 (iii) 리튬-규소 합금 도메인, 비-규소 합금 도메인 또는 이들의 조합을 포함하는 복수의 리튬 도메인.

[0286] 실시양태 2. 실시양태 1에 있어서, 다공성 탄소 골격이 0.5cm<sup>3</sup>/g 이상의 기공 부피, 2nm 이하의 DPv80, 50nm 이하의 DPv99 및 0.1 내지 50 마이크론의 Dv50을 포함하는 복합체.

[0287] 실시양태 2. 실시양태 1에 있어서, 다공성 탄소 골격이 0.5cm<sup>3</sup>/g 이상의 기공 부피, 2nm 이하의 DPv70, 50nm 이하의 DPv90 및 0.1 내지 0.1 내지 50 마이크론의 Dv50을 포함하는 복합체.

[0288] 실시양태 3. 실시양태 1에 있어서, 다공성 탄소 골격이 0.5cm<sup>3</sup>/g 이상의 기공 부피, 2nm 이하의 DPv80, 50nm 이하의 DPv99 및 0.1 내지 50 마이크론의 Dv50을 포함하는 복합체.

[0289] 실시양태 4. 실시양태 1 내지 실시양태 3 중 어느 하나에 있어서, 다공성 탄소 골격이 0.6cm<sup>3</sup>/g 이상의 기공 부피를 포함하는 복합체.

- [0290] 실시양태 5. 실시양태 1 내지 실시양태 4 중 임의의 실시양태에 있어서, 규소 함량이 30-70%이고 리튬 함량이 0.1-20%인 복합체.
- [0291] 실시양태 6. 실시양태 1 내지 실시양태 5 중 임의의 실시양태에 있어서, 입자 모양이 타원체인 복합체.
- [0292] 실시양태 7. 실시양태 1 내지 실시양태 6 중 임의의 실시양태에 있어서, 입자 크기 분포가 2개 이상의 모드를 포함하는 복합체.
- [0293] 실시양태 8. 실시양태 1 내지 실시양태 7 중 임의의 실시양태에 있어서, 복합체 입자 크기 분포가 다중 모드를 포함하는 복합체.
- [0294] 실시양태 9. 실시양태 1 내지 실시양태 8 중 임의의 실시양태에 있어서, 복합체 입자 크기 분포가 왼쪽 편향인 복합체.
- [0295] 실시양태 10. 실시양태 1 내지 실시양태 8 중 임의의 실시양태에 있어서, 복합체 입자 크기 분포가 오른쪽 편향인 복합체.
- [0296] 실시양태 11. 실시양태 1 내지 실시양태 10 중 임의의 실시양태에 있어서, 복합체 입자가, 예를 들어, 탄화수소 (예를 들어, 아세틸렌, 프로필렌, 메탄, 프로판, 에틸렌 및 이들의 조합)의 화학 기상 증착을 통해 표면이 비정질 탄소층으로 코팅된 복합체.
- [0297] 실시양태 12. 실시양태 1 내지 실시양태 10 중 임의의 실시양태에 있어서, 복합체 입자가 탄화수소(예를 들어, 아세틸렌, 프로필렌, 메탄, 프로판, 에틸렌 및 이들의 조합)를 사용하는 화학 증기 패시베이션(chemical vapor passivation)을 통해 표면이 패시베이션된 복합체.
- [0298] 실시양태 13. 실시양태 1 내지 실시양태 10 중 임의의 실시양태에 있어서, 복합체 입자가 유기 중합체 층, 예를 들어, 폴리도파민, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아닐린, 폴리아크릴산, 폴리설파이드 및 이들의 조합으로 표면이 코팅된 복합체.
- [0299] 실시양태 12. 실시양태 1 내지 실시양태 10 중 임의의 실시양태에 있어서, 복합체 입자가 증기상 원자층 증착 (ALD)을 사용하여 금속 산화물, 예를 들어,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Li_2O$ ,  $ZnO$ ,  $SiO_2$  및 이들의 조합으로 표면이 코팅된 복합체.
- [0300] 실시양태 13. 실시양태 1 내지 실시양태 10 중 임의의 실시양태에 있어서, 복합체 입자가 액상 졸-겔 공정을 사용하여 금속 산화물, 예를 들어,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $LiAlO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Li_2ZrO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Li_2O$ ,  $ZnO$ ,  $SiO_2$ ,  $LiNbO_3$ ,  $Li_2WO_4$  및 이들의 조합으로 표면이 코팅된 복합체.
- [0301] 실시양태 14. 실시양태 1 내지 실시양태 13 중 임의의 실시양태에 있어서, 900mAh/g 초과 용량을 포함하는 복합체.
- [0302] 실시양태 15. 실시양태 1 내지 실시양태 13 중 임의의 실시양태에 있어서, 1300mAh/g 초과 용량을 포함하는 복합체.
- [0303] 실시양태 16. 실시양태 1 내지 실시양태 13 중 임의의 실시양태에 있어서, 1600mAh/g 초과 용량을 포함하는 복합체.
- [0304] 실시양태 17. 실시양태 1 내지 실시양태 16 중 임의의 실시양태에 있어서, 사이클 7 내지 사이클 20의 사이클 범위에 걸쳐 5mV 내지 0.8V에서 사이클링되는 C/10 속도에서 하프셀에서 측정했을 때 >0.9970의 평균 쿨롱 효율을 포함하는 복합체.
- [0305] 실시양태 18. 실시양태 1 내지 실시양태 16 중 임의의 실시양태에 있어서, 사이클 7 내지 사이클 20의 사이클 범위에 걸쳐 5mV 내지 0.8V에서 사이클링되는 C/10 속도에서 하프셀에서 측정했을 때 >0.9980의 평균 쿨롱 효율을 포함하는 복합체.
- [0306] 실시양태 19. 실시양태 1 내지 실시양태 16 중 임의의 실시양태에 있어서, 사이클 7 내지 사이클 20의 사이클 범위에 걸쳐 5mV 내지 0.8V에서 사이클링되는 C/10 속도에서 하프셀에서 측정했을 때 >0.9985의 평균 쿨롱 효율을 포함하는 복합체.
- [0307] 실시양태 20. 실시양태 1 내지 실시양태 16 중 임의의 실시양태에 있어서, 사이클 7 내지 사이클 20의 사이클 범위에 걸쳐 5mV 내지 0.8V에서 사이클링되는 C/10 속도에서 하프셀에서 측정했을 때 >0.9990의 평균 쿨롱 효율

을 포함하는 복합체.

- [0308] **실시양태 21.** 실시양태 1 내지 실시양태 16 중 임의의 실시양태에 있어서, 사이클 7 내지 사이클 20의 사이클 범위에 걸쳐 5mV 내지 0.8V에서 사이클링되는 C/10 속도에서 하프셀에서 측정했을 때 >0.9995의 평균 쿨롱 효율을 포함하는 복합체.
- [0309] **실시양태 22.** 실시양태 1 내지 실시양태 16 중 임의의 실시양태에 있어서, 사이클 7 내지 사이클 20의 사이클 범위에 걸쳐 5mV 내지 0.8V에서 사이클링되는 C/10 속도에서 하프셀에서 측정했을 때 >0.9999의 평균 쿨롱 효율을 포함하는 복합체.
- [0310] **실시양태 23.** 실시양태 1 내지 실시양태 23 중 임의의 실시양태에 있어서, Z가 10 미만인 복합체.
- [0311] **실시양태 24.** (i) 미세기공 및 중간기공을 포함하고 총 기공 부피가 0.5cm<sup>3</sup>/g 이상인 다공성 탄소 스퀘폴드; (ii) 30% 내지 70%의 규소 함량; 및 (iii) B, C, Si, Li, Al, Ti, Zr, Nb 및 W 중 적어도 하나 이상의 원소를 포함하는 규소-탄소 복합체의 표면 영역에 표면 코팅을 형성하는 적어도 부분적으로 도포된 표면 코팅층 (surface coating layer)을 포함하는 규소-탄소 복합체.
- [0312] **실시양태 25.** 실시양태 24에 있어서, 표면 코팅층의 두께가 0.1nm 내지 1000nm 범위인 규소-탄소 복합체 재료.
- [0313] **실시양태 26.** 실시양태 24 또는 25에 있어서, 표면 코팅층이 금속 산화물을 포함하는 규소-탄소 복합체 재료.
- [0314] **실시양태 27.** 실시양태 24 내지 26 중 어느 하나에 있어서, 표면 코팅 영역이 규소-탄소 복합체 표면 영역의 적어도 50%를 덮는 규소-탄소 복합체 재료.
- [0315] **실시양태 28.** 실시양태 24 내지 27 중 어느 하나에 있어서, 표면 코팅층 상에 추가 코팅을 포함함으로써, 표면 코팅층 및 추가 코팅이 표면 코팅 영역을 형성하는 규소-탄소 복합체 재료.
- [0316] **실시양태 29.** 실시양태 28에 있어서, 추가 코팅이 탄소 코팅인 규소-탄소 복합체 재료.
- [0317] **실시양태 30.** 실시양태 24 내지 29 중 어느 하나에 있어서, 규소-탄소 복합체의 표면적이 30m<sup>2</sup>/g 미만인 규소-탄소 복합체 재료.
- [0318] **실시양태 31.** 실시양태 24 내지 29 중 어느 하나에 있어서, 규소-탄소 복합체의 표면적이 20m<sup>2</sup>/g 미만인 규소-탄소 복합체 재료.
- [0319] **실시양태 32.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
  - [0320] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
  - [0321] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
  - [0322] c. 규소-탄소 복합체 재료를 리튬-함유 전구체의 존재하에 가열하여 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계.
- [0323] **실시양태 33.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
  - [0324] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
  - [0325] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
  - [0326] c. 규소-탄소 복합체 재료를 리튬 함유 전구체의 존재하에 가열하여 리튬-규소 함유 규소-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계.
- [0327] **실시양태 34.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
  - [0328] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
  - [0329] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함

침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및

- [0330] c. 규소-탄소 복합체 재료를 리튬-함유 전구체의 존재하에 가열하여 리튬-규소 합금 규소-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계로서, 리튬은 비-규소-합금 도메인도 포함하는 단계.
- [0331] **실시양태 35.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
- [0332] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
- [0333] b. 탄소 골격을 리튬-함유 전구체의 존재하에 가열하여 리튬-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계;
- [0334] c. 리튬-탄소 복합체를 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계.
- [0335] **실시양태 36.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
- [0336] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
- [0337] b. 탄소 골격을 리튬-함유 전구체의 존재하에 가열하여 리튬-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계;
- [0338] c. 리튬-탄소 복합체를 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계.
- [0339] **실시양태 37.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
- [0340] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크론인 입자를 포함하는 단계;
- [0341] b. 탄소 골격을 리튬-함유 전구체의 존재하에 가열하여 리튬-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계;
- [0342] c. 리튬-탄소 복합체를 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계로서, 리튬은 비-규소-합금 도메인도 포함하는 단계.
- [0343] **실시양태 38.** 실시양태 32 내지 실시양태 37 중 어느 하나에 있어서, 리튬-함유 전구체가 기체 형태로 도입되는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0344] **실시양태 39.** 실시양태 32 내지 실시양태 37 중 어느 하나에 있어서, 리튬-함유 전구체가 고체 또는 액체의 형태로 도입되고, 합금화 공정을 수행하는 조건하에 기체의 형태로 전환되는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0345] **실시양태 40.** 실시양태 39에 있어서, 기화된 리튬 함유 전구체가 불활성 기체와 혼합되는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0346] **실시양태 41.** 실시양태 40에 있어서, 불활성 기체가 질소, 아르곤, 수소 또는 이들의 조합을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0347] **실시양태 42.** 실시양태 32 내지 실시양태 37 중 어느 하나에 있어서, 리튬을 도입하는 온도가 100°C 내지 1700°C인, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0348] **실시양태 43.** 실시양태 32 내지 실시양태 37 중 어느 하나에 있어서, 리튬 전구체가 리튬이고, 온도가 적어도 1330°C인, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0349] **실시양태 44.** 실시양태 32 내지 실시양태 37 중 어느 하나에 있어서, 리튬 전구체를 적어도 비등점에 상응하는 온도로 가열하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0350] **실시양태 45.** 실시양태 44에 있어서, 리튬 전구체가 리튬 비스(트리메틸실릴)아미드, 리튬 아세틸살리실레이트, 리튬 아미드, 브롬화리튬, 사붕소수소화리튬, 염화리튬, 수소화리튬, 수산화리튬 또는 이들의 조합인, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0351] **실시양태 46.** 실시양태 32 내지 실시양태 37 중 어느 하나에 있어서, 규소 CVI 공정에 이어 리튬 CVI 공정이 이어지는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.

- [0352] **실시양태 47.** 실시양태 32 내지 실시양태 37 중 어느 하나에 있어서, 공동-CVI 처리에 따라 규소와 리튬이 동시에 도입되는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0353] **실시양태 48.** 실시양태 32 내지 실시양태 47 중 어느 하나에 있어서, 리튬 함유 전구체의 리튬으로의 전환이 화학적 또는 전기화학적 환원과 같은 다양한 방법에 의해 달성될 수 있는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0354] **실시양태 49.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
- [0355] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로인 입자를 포함하는 단계;
- [0356] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- [0357] c. 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체 재료의 존재하에 용융시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계.
- [0358] **실시양태 50.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
- [0359] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로인 입자를 포함하는 단계;
- [0360] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- [0361] c. 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체 재료의 존재하에 용융시켜 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계.
- [0362] **실시양태 51.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
- [0363] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로인 입자를 포함하는 단계;
- [0364] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- [0365] c. 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체 재료의 존재하에 용융시켜 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계로서, 리튬은 비-규소-합금 도메인도 포함하는 단계.
- [0366] **실시양태 52.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
- [0367] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로인 입자를 포함하는 단계;
- [0368] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체 및 리튬 전구체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 하나 이상의 기공 내에 규소와 리튬을 모두 함침시키는 단계로서, 승온은 리튬 전구체의 용점보다 높은 단계; 및
- [0369] c. 복합체 내의 리튬은 리튬-규소 합금 도메인, 비-규소-합금 도메인 또는 이들의 조합을 포함함.
- [0370] **실시양태 53.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
- [0371] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로인 입자를 포함하는 단계;
- [0372] b. 리튬 전구체를 탄소 골격 재료의 존재하에 용융시켜 리튬-규소 복합체 재료를 생성하는 단계;
- [0373] c. 리튬-탄소 복합체를 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- [0374] d. 복합체 내의 리튬은 리튬-규소 합금 도메인, 비-규소-합금 도메인 또는 이들의 조합을 포함함.
- [0375] **실시양태 54.** 실시양태 49 내지 실시양태 53 중 어느 하나에 있어서, 용융 침입을 달성하기 위한 온도가 25°C 내지 1000°C인, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0376] **실시양태 55.** 실시양태 49 내지 실시양태 53 중 어느 하나에 있어서, 리튬 침입을 달성하기 위한 온도가 적어도

리튬 전구체의 용접인, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.

- [0377] **실시양태 56.** 실시양태 55에 있어서, 리튬 전구체가 리튬 금속인, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0378] **실시양태 57.** 실시양태 49 내지 실시양태 53 중 어느 하나에 있어서, 리튬 전구체가 탄산리튬, 리튬 아세테이트, 리튬 아미드, 브롬화리튬, 사붕소수소화리튬, 과산화리튬, 염화리튬, 불화리튬, 수소화리튬, 수산화리튬, 황산수소리튬, 인산이수소리튬, 질산리튬, 인산리튬, 질화리튬, 황산리튬, 황화리튬, 이황화리튬, 아황산리튬, 리튬 알루미늄 합금, 리튬 알루미늄 구리 합금, 리튬 주석 합금, 리튬 규소 합금 또는 이들의 조합인, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0379] **실시양태 58.** 실시양태 49 내지 실시양태 53 중 어느 하나에 있어서, 리튬 함유 전구체의 리튬으로의 전환이 화학적 또는 전기화학적 환원에 의해 달성되는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0380] **실시양태 59.** 실시양태 58에 있어서, 환원제가 수소화물 시약, 이수소, 수소화리튬알루미늄, 수소화붕소, 수소화붕소나트륨, 디보란, 유기금속 시약, 그리나르 시약, 디알킬구리 리튬 시약 또는 이들의 조합인, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0381] **실시양태 60.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
- [0382] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로미터인 입자를 포함하는 단계;
- [0383] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계;
- [0384] c. 규소-탄소 복합체를 리튬 전구체의 용액 또는 현탁액과 접촉시켜 용액 또는 현탁액 침입을 통해 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체에 혼입시키는 단계; 및
- [0385] d. 리튬 전구체를 환원시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계.
- [0386] **실시양태 61.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
- [0387] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로미터인 입자를 포함하는 단계;
- [0388] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- [0389] c. 규소-탄소 복합체를 리튬 전구체의 용액 또는 현탁액과 접촉시켜 용액 또는 현탁액 침입을 통해 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체에 혼입시키는 단계; 및
- [0390] d. 리튬 전구체를 환원시켜 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료를 생성하는 단계.
- [0391] **실시양태 62.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
- [0392] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로미터인 입자를 포함하는 단계;
- [0393] b. 다공성 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계;
- [0394] c. 규소-탄소 복합체를 리튬 전구체의 용액 또는 현탁액과 접촉시켜 용액 또는 현탁액 침입을 통해 리튬 전구체를 규소-탄소 복합체에 혼입시키는 단계; 및
- [0395] d. 리튬 전구체를 환원시켜 리튬-규소 합금-탄소 복합체를 생성하는 단계로서, 리튬은 비-규소-합금 도메인도 포함하는 단계.
- [0396] **실시양태 63.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
- [0397] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로미터인 입자를 포함하는 단계;
- [0398] b. 다공성 탄소 골격을 리튬 전구체의 용액 또는 현탁액과 접촉시켜 리튬 전구체를 다공성 탄소 골격의 하나 이

상의 기공에 혼입시키는 단계;

- [0399] c. 리튬 전구체를 환원시켜 리튬-탄소 복합체를 생성하는 단계;
- [0400] d. 리튬-탄소 복합체를 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- [0401] e. 복합체 내의 리튬은 리튬-규소 합금 도메인, 비-규소 합금 도메인 또는 이들의 조합을 포함함.
- [0402] **실시양태 64.** 다음을 포함하는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법:
- [0403] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로인 입자를 포함하는 단계;
- [0404] b. 다공성 탄소 골격을 리튬 전구체의 용액 또는 현탁액과 접촉시켜 리튬 전구체를 다공성 탄소 골격의 하나 이상의 기공에 혼입시키는 단계;
- [0405] c. 리튬 전구체-함유 탄소 골격을 승온에서 규소-함유 기체의 존재하에 가열하여 다공성 탄소 골격의 기공 내에 규소를 함침시켜 리튬-규소-탄소 복합체 재료를 제공하는 단계; 및
- [0406] d. 복합체 내의 리튬은 리튬-규소 합금 도메인, 비-규소-합금 도메인 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0407] **실시양태 65.** 실시양태 60 내지 실시양태 64 중 어느 하나에 있어서, 리튬 전구체가 탄산리튬, 리튬 아세테이트, 리튬 아미드, 브롬화리튬, 사붕소수소화리튬, 과산화리튬, 염화리튬, 불화리튬, 수소화리튬, 수산화리튬, 황산수소리튬, 인산이수소리튬, 질산리튬, 인산리튬, 질화리튬, 황산리튬, 황화리튬, 이황화리튬, 아황산리튬, 리튬 알루미늄 합금, 리튬 알루미늄 구리 합금, 리튬 주석 합금, 리튬 규소 합금 또는 이들의 조합인, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0408] **실시양태 66.** 실시양태 60 내지 실시양태 65 중 어느 하나에 있어서, 리튬 함유 전구체의 리튬으로의 전환이 화학적 또는 전기화학적 환원에 의해 달성되는, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0409] **실시양태 67.** 실시양태 66에 있어서, 환원제가 수소화물 시약, 이수소, 수소화리튬알루미늄, 수소화붕소, 수소화붕소나트륨, 디보란, 유기금속 시약, 그리냐르 시약, 디알킬구리 리튬 시약 또는 이들의 조합인, 복수의 입자를 포함하는 복합체 재료의 제조 방법.
- [0410] **실시양태 68.** 실시양태 1 내지 실시양태 31 중 어느 하나의 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료를 포함하는 애노드 전극.
- [0411] **실시양태 69.** 실시양태 68에 있어서, 특정 탄소 재료 및 바인더도 포함하는, 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료를 포함하는 애노드 전극.
- [0412] **실시양태 70.** 실시양태 69에 있어서, 탄소 재료가 흑연, 그래핀, 탄소 전도성 첨가제, 예컨대 Super C45, Super P, Ketjenblack 탄소, 탄소 나노튜브, 탄소 나노구조물 및 이들의 조합을 포함하는, 리튬-규소 합금-탄소 복합체 재료를 포함하는 애노드 전극.
- [0413] **실시양태 71.** 다음을 포함하는 애노드의 제조 방법:
- [0414] a. 미세기공, 중간기공 또는 둘 다를 포함하는 다공성 탄소 골격을 제공하는 단계로서, 다공성 탄소 골격은 Dv50이 0.1 내지 50 마이크로인 입자를 포함하는 단계;
- [0415] b. 혼합물과 바인더 용액(binder solution)을 혼합하여 전극 페이스트를 형성하는 단계;
- [0416] c. 전극 페이스트를 도체에 도포하여 전극을 생성하는 단계;
- [0417] d. 180°C 이하의 온도에서 전극을 건조시키는 단계.
- [0418] **실시양태 72.** 실시양태 68 내지 실시양태 70 중 어느 하나의 전극을 포함하는 전기화학적 저장 장치.
- [0419] **실시양태 73.** 실시양태 72에 있어서, 애노드에 대한 캐소드의 페어링이 1.05 미만이고 제1 사이클 효율이 85% 초과인 전기화학적 저장 장치.
- [0420] 전술한 내용으로부터 본 개시내용의 특정 실시양태가 예시의 목적으로 본원에 기술되었지만, 본 개시내용의 취지 및 범위를 벗어나지 않고 다양한 수정이 이루어질 수 있다는 것이 이해될 것이다.

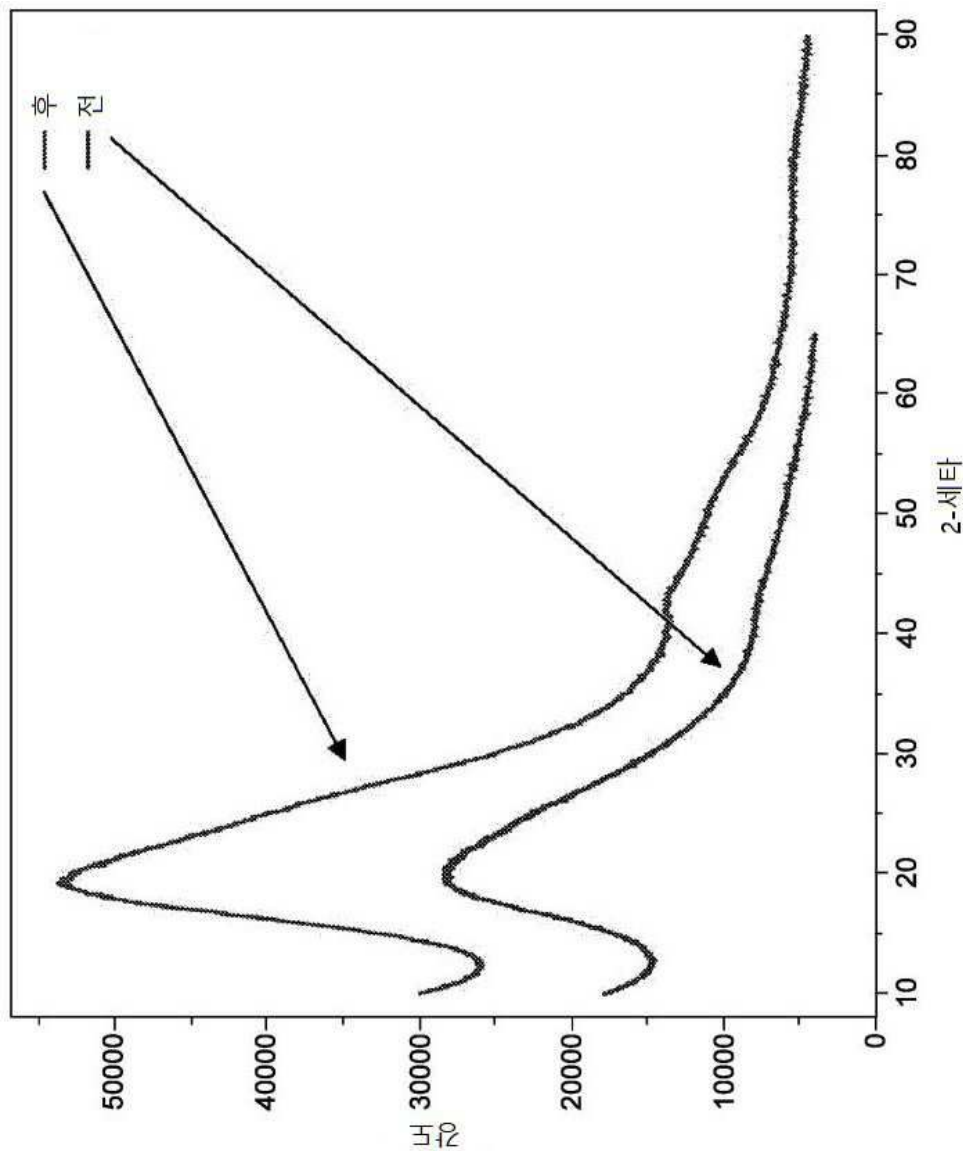
[0421] 위에서 기술된 다양한 실시양태는 추가 실시양태를 제공하기 위해 결합될 수 있다. 본 명세서에 언급되고/거나 출원 데이터 시트(Application Data Sheet)에 나열된 모든 미국 특허, 미국 특허 출원 공개, 미국 특허 출원, 외국 특허, 외국 특허 출원 및 비특허 출판물은 전체가 본원에 참조로 포함된다. 실시양태의 측면은 필요한 경우 추가 실시양태를 제공하기 위해 다양한 특허, 출원 및 출판물의 개념을 사용하도록 수정될 수 있다.

[0422] 본 출원이 우선권을 주장하는 2022년 5월 2일에 출원된 미국 가특허 출원 번호 63/337,526은 전체가 본원에 참조로 포함된다.

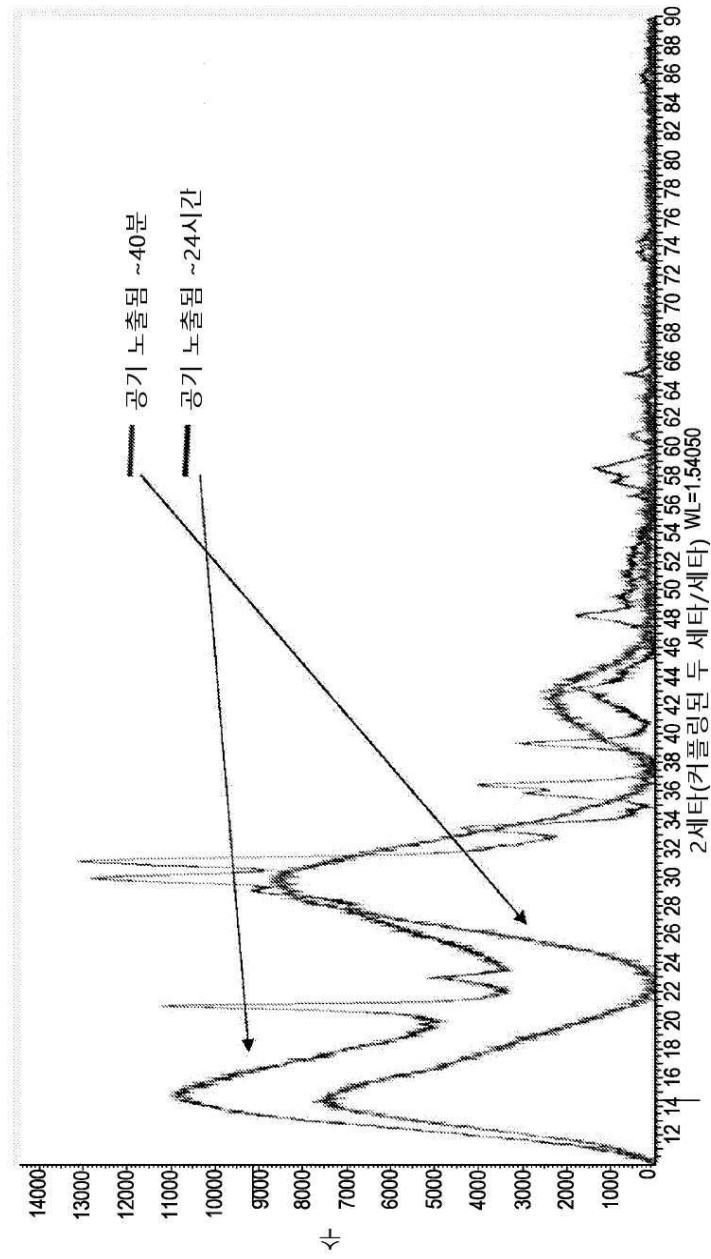
[0423] 위의 상세한 설명을 고려하여 실시양태에 이러한 및 다른 변경이 이루어질 수 있다. 일반적으로, 다음의 청구범위에서, 사용된 용어는 청구범위를 명세서 및 청구항에 개시된 특정 실시양태로 제한하는 것으로 해석되어서는 안 되지만, 그러한 청구범위의 지위가 부여된 등가물의 전체 범위와 함께 모든 가능한 실시양태를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 따라서, 청구항은 개시내용에 의해 제한되지 않는다.

**도면**

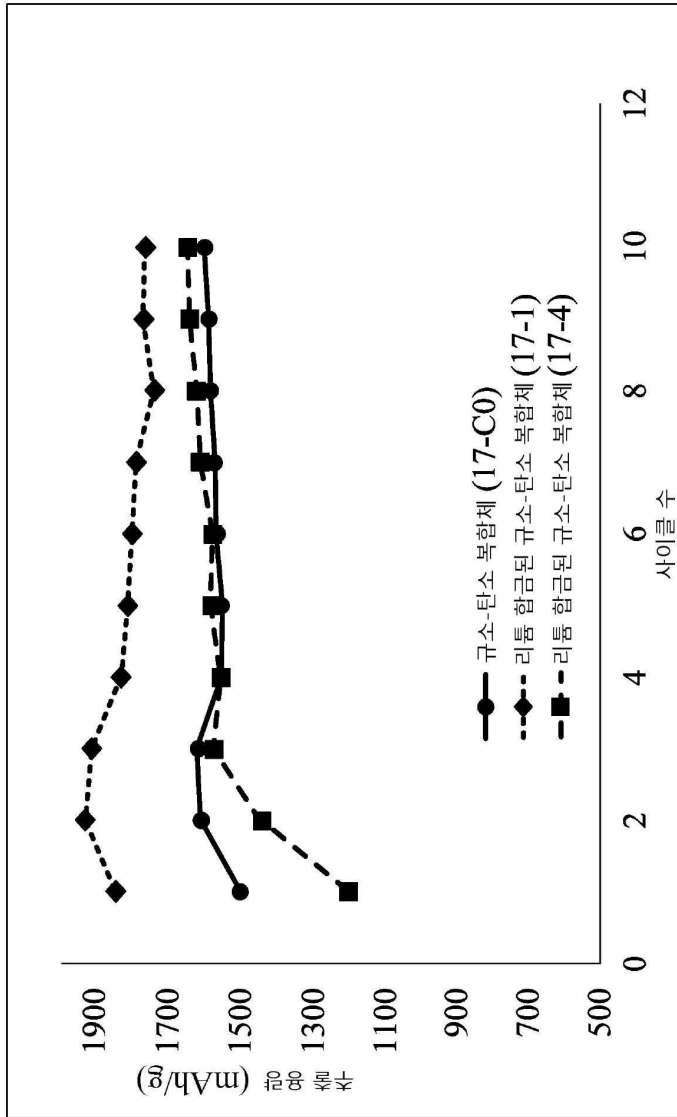
**도면1**



도면2



도면3



(사이클 1에서 ~ 1500mAh/g 용량을 갖는 샘플 17-C0) 및 상응하는 리튬-규소-함금-탄소 복합체  
 (사이클 1에서 ~ 1850mAh/g 용량을 갖는 샘플 17-1 및 사이클 1에서 ~ 1200mAh/g 용량을 갖는 샘플 17-2)