



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0092833
(43) 공개일자 2023년06월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/04 (2006.01) C01B 32/158 (2017.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/04 (2013.01)
C01B 32/158 (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7046114
- (22) 출원일자(국제) 2021년07월23일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년12월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/RU2021/050237
- (87) 국제공개번호 WO 2022/086371
국제공개일자 2022년04월28일
- (30) 우선권주장
2020134119 2020년10월19일 러시아(RU)

- (71) 출원인
엠씨디 테크놀로지스 에스.에이.알.엘.
룩셈부르크 루드랑지 3364 튀 드 라 푸드레리 1
- (72) 발명자
프레데텐스키 미하일 루돌포비치
러시아 630008 노보시비르스크 68 울. 니키티나, 디.64, 케이브이.
카신 알렉산드르 알렉산드로비치
러시아 115035 모스크바 133 낱. 코스모다미안스 카야, 디. 4/22, 콜프. 비, 케이브이.
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
황의만, 황성필

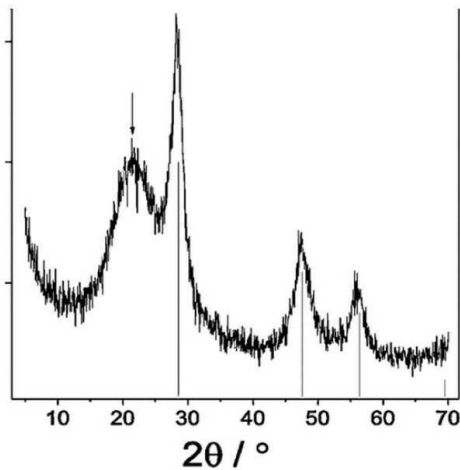
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 배터리용 애노드 슬러리의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전자기술 산업, 보다 특히 리튬 이온 배터리, 보다 더 특히 규소 함유 음극(애노드)을 갖는 리튬 이온 배터리에 관한 것이다. 본 발명은 애노드 슬러리(페이스트)의 제조방법, 애노드 슬러리(페이스트), 리튬 이온 배터리용 애노드의 제조방법, 리튬 이온 배터리용 애노드, 및 높은 초기 용량을 갖고 많은 횡수의 충방전 사이클에 걸쳐서 배터리가 이의 초기 용량의 적어도 80%를 보유하는 리튬 이온 배터리를 제공한다. 이러한 기술적 결과는 애노드 재료 내에 길이가 5 μm 미만인 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브 번들과 함께 직경이 500 nm 초과이고 길이가 10 μm 초과인 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브의 존재로 인해 가능해진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

보브레눅, 올레그 필리포비치

러시아 630058 노보시비르스크 612 울. 루스카야,
디.35, 케이브이.

코솔라포프 안드레이 제나디비치

러시아 630008 노보시비르스크 2 울. 레닌그라드스
카야, 디. 101/2, 케이브이.

명세서

청구범위

청구항 1

50 중량% 초과 및 99.9 중량% 미만의 활성 성분[이는 규소 상 또는 산화규소 SiO_x 상(여기서, x 는 2 이하의 양수이다), 또는 애노드 재료에서 산소:규소 함량의 총 원자 비가 0 초과 및 1.8 미만인 규소 상 및 산화규소 SiO_x 상의 조합이다] 및 0.1 중량% 초과 및 20 중량% 미만의 탄소 나노튜브를 포함하는 애노드 슬러리의 건조물을 갖는 리튬 이온 배터리를 애노드 슬러리의 제조방법으로서, 상기 방법은

(1) 규소 상 또는 산화규소 SiO_x 상(여기서, x 는 2 이하의 양수이다), 또는 이러한 상들의 조합으로서 산소:규소 함량의 총 원자비가 0 초과 및 1.8 미만인 상기 상들의 조합을 포함하는 조성물(C)을 0.01 중량% 내지 5 중량%의 탄소 나노튜브를 포함하는 액상 현탁액(S)에 도입하는 단계로서, 현탁액(S) 내의 전체 탄소 나노튜브 중 5 중량% 초과인 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브 번들로 묶이고, 현탁액(S) 내의 탄소 나노튜브 번들 개수의 유체역학적 직경 분포의 모드는 500 nm 미만인, 단계, 및

(2) 균질한 슬러리가 수득될 때까지 현탁액(S) 중에서 조성물(C)의 혼합물을 혼합하는 단계를 순서대로 포함함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 현탁액(S) 내의 탄소 나노튜브 번들 개수의 유체역학적 직경 분포는 2개의 모드를 가짐을 특징으로 하는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 흑연 및/또는 결합제 첨가제 및/또는 분산제 및/또는 용매는 탄소 나노튜브를 포함하는 현탁액(S) 내로 규소 상 및 산화규소, SiO_x 상의 조합을 포함하는 조성물(C)을 도입하는 것과 동시에 도입됨을 특징으로 하는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 흑연 및/또는 결합제 첨가제 및/또는 분산제 및/또는 용매를 탄소 나노튜브를 포함하는 현탁액(S) 내로 또는 상기 현탁액(S) 중의 조성물(C)의 혼합물 내로 도입하는 하나 또는 여러 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물(C) 내의 규소 상 및 산화규소 상은 분포 중앙값이 5 μm 초과인 직경별로 분포된 집합 응집체로 응집됨을 특징으로 하는, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 규소 상 및 산화규소 상에 대한 X선 간섭성-산란 도메인의 크기는 10 nm 미만임을 특징으로 하는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 규소 및 산화규소의 응집체의 표면은 탄소층으로 덮히고, 조성물(C) 중의 질량 C:Si 비가 0.01 초과 및 0.1 미만임을 특징으로 하는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 현탁액(S) 내의 탄소 나노튜브는 파장 532 nm에서 라만 스펙트럼에서의 G/D 대역의 강도의 비율이 5 초과임을 특징으로 하는, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 현탁액(S) 내의 탄소 나노튜브는 파장 532 nm에서 라만 스펙트럼에서의 G/D 대역의 강도의 비율이 50 초과임을 특징으로 하는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 복합 재료 내의 탄소 나노튜브의 표면은 탄소보다 높은 폴링(Pauling) 전기 음성도를 갖는 원소를 포함하는 작용기를 0.1 중량% 초과하여 함유함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 현탁액(S) 내에 탄소 나노튜브의 표면은 산소를 포함하는 작용기를 0.1 중량% 초과하여 함유함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 현탁액(S) 내에 탄소 나노튜브 표면은 불소를 포함하는 작용기를 0.1 중량% 초과하여 함유함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 현탁액(S) 내에 탄소 나노튜브의 표면은 염소를 포함하는 작용기를 0.1 중량% 초과하여 함유함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 현탁액(S) 내에 탄소 나노튜브의 표면은 카복실기를 0.1 중량% 초과하여 함유함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 0.01 내지 5 중량%의 탄소 나노튜브를 포함하는 현탁액(S)은 수성 현탁액임을 특징으로 하는, 방법.

청구항 16

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 0.01 내지 5 중량%의 탄소 나노튜브를 포함하는 현탁액(S)은 쌍극자 모멘트가 1.5 D 초과인 극성 유기 용매 중의 현탁액임을 특징으로 하는, 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 0.01 내지 5 중량%의 탄소 나노튜브를 포함하는 현탁액(S)은 n-메틸피롤리돈 중의 현탁액임을 특징으로 하는, 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따라 제조된 애노드 슬러리로서, 상기 애노드 슬러리 내의 전체 탄소 나노튜브의 5 중량% 초과인 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브 번들로 묶여 있고, 상기 애노드 슬러리 내의 탄소 나노튜브 번들 개수의 번들 길이 분포 모드는 5 μm 미만임을 특징으로 하는, 애노드 슬러리.

청구항 19

제18항에 있어서, 폴리비닐리덴플루오라이드, 스티렌-부타디엔 고무, 이의 라텍스, 카복시메틸 셀룰로스, 이의 Na염, 이의 Li염, 폴리아크릴산, 이의 Na염, 이의 Li염, 플루오로엘라스토머 및 이의 라텍스로부터 선택되는 하나 또는 여러 개의 결합 중합체 물질을 추가로 포함하는, 애노드 슬러리.

청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서, 카복시메틸 셀룰로스, 이의 Na염, 이의 Li염, 폴리아크릴산, 이의 Na염, 이의 Li

염, 및 폴리비닐피롤리돈으로부터 선택된 하나 또는 여러 개의 분산제를 추가로 포함하는, 애노드 슬러리.

청구항 21

제18항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소 나노튜브와 조성 및 구조 면에서 상이하고 카본 블랙, 흑연, 주기율표 8 내지 11족 금속으로부터 선택되는 하나 또는 여러 개의 전기 전도성 첨가제를 0.1 중량% 초과하여 추가로 포함하는, 애노드 슬러리.

청구항 22

리튬 이온 배터리용 애노드의 제조방법으로서, 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 애노드 슬러리를 제조하기 위한 단계 (1) 및 (2)와, (3) 생성된 애노드 슬러리를 집전체 위에 도포하는 단계와, (4) 애노드를 형성하기 위하여 도포된 슬러리를 건조하는 단계와, 그리고 (5) 애노드를 필요한 밀도로 압축하는 단계를 순서대로 포함함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 23

리튬 이온 배터리용 애노드의 제조방법으로서, (1) 제18항 내지 제21항 중 어느 한 항의 애노드 슬러리를 집전체 위에 도포하는 단계, 및 (2) 애노드를 형성하기 위해 상기 도포된 슬러리를 건조하는 단계, 및 (3) 애노드를 필요한 밀도로 압축하는 단계를 순서대로 포함함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 24

리튬이온 배터리용 애노드로서, 애노드는 제22항 또는 제23항에 따라 제조됨을 특징으로 하는, 애노드.

청구항 25

50 중량% 초과 및 99.9 중량% 미만의 고농도 활성 성분[이는 규소 상 또는 산화규소 SiO_x 상(여기서, x는 2 이하의 양수이다), 또는 애노드 재료에서 산소:규소 함량의 총 원자 비가 0 초과 및 1.8 미만인 규소 상 및 산화규소 SiO_x 상의 조합이다] 및 0.1 중량% 초과 및 20 중량% 미만의 탄소 나노튜브를 포함하는 애노드 물질을 갖는 리튬 이온 배터리로서, 배터리는 제22항 또는 제23항에 따라 제조된 애노드를 포함함을 특징으로 하는, 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기 산업, 특히 리튬 이온 배터리, 특히 규소 함유 음극(애노드)을 갖는 리튬 이온 배터리 뿐만 아니라 리튬 이온 배터리의 애노드에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 규소 함유 음극(애노드)은 리튬 이온 배터리에서 사용될 때 여러 가지 장점이 있으며, 주요한 장점은 이론적으로 4200 mA·h/g에 달하는 높은 비용량이다. 그러나, 이러한 재료는 일반적으로 작동 수명이 더 짧다. 즉, 탄소 재료를 기반으로 하는 애노드에 비해 용량을 유지하는 충방전 사이클의 수가 더 적다. 이는 배터리 충전시 $Li_{22}Si_5$ 상(밀도 0.96 g/cm³, 규소 중량 분율 48 중량%)을 형성하기 위한 규소(밀도 2.33 g/cm³)와 리튬의 상호 작용이 활성 성분의 입자 부피를 400 %(5 배)까지 증가시킨다는 사실과 관련된다. 충방전 사이클이 여러 번 반복되면 애노드의 복합 재료를 포함하는 규소 입자 사이에 공극이 형성되어 균열로 합쳐지고 여러 사이클 후에 애노드가 무결성을 잃어 애노드 부분이 전기적으로 절연되고 배터리 용량이 떨어진다. 궁극적으로 애노드는 완전히 파괴된다. 이는 리튬 이온 배터리에서 규소 및 규소 함유 애노드의 광범위한 적용을 제한하는 주요 문제이다.

[0003] 리튬 이온 배터리의 충분히 많은 횟수의 충방전 사이클에 걸쳐 규소 함유 애노드의 효율을 보장하기 위해, 규소 함유 애노드의 무결성 및 재료의 높은 전도성이 둘 다 제공되어야 한다. 애노드 재료의 비용량이 높고, 예를 들면, 500 mA·h/g 이상이고 이러한 용량을 충분히 많은 횟수의 충방전 사이클 동안 유지할 수 있는, 예를 들면, 500 사이클을 넘는 동안 초기 용량의 80%를 초과하여 유지할 수 있는 규소 함유 애노드를 제조하는 것은 까다로

은 기술적 과제이며, 이에 대한 해결책은 본 발명에 의해 제공된다.

- [0004] 본원에 사용된 용어 "애노드 재료"는 집전체가 없는 애노드의 복합 재료를 지칭한다. 본원에서 사용된 용어 "활성 애노드 재료"는 흑연, 규소, 산화규소 SiO 등과 같이 배터리를 충전하는 과정에서 리튬과 화학적으로 반응하는 애노드 내의 물질의 조합을 지칭한다.
- [0005] 배터리 용량의 손실 없이 다회 충방전 사이클에 대한 작동을 보장하기 위해, 다수의 특허 및 연구 공보는 충전 과정에서 리튬화 공정 중에 상대적 부피 변화가 더 낮은 규소-탄소 복합체를 음극의 활성 재료로서 사용할 것을 제안한다. 그러나, 이러한 접근법은 리튬화시 애노드 재료의 비용량이 이의 부피의 상대적인 변화에 선형 의존성을 갖는 것과 관련된 고유한 한계를 가지고 있기 때문에 문제를 해결하지 못한다. 따라서, 부피의 상대적 변화가 낮을수록 배터리의 비용량이 낮아진다.
- [0006] 또 다른 제안된 해결책은 규소 함유 애노드 재료에 다공성 구조를 미리 생성하여 형성된 규소화리튬이 이러한 공극을 채우도록 하는 것이다. 이를 통해 수십 번의 충방전 사이클 동안 복합 집합체의 무결성을 보존할 수 있다.
- [0007] 따라서, 개시물[US8263265, SAMSUNG SDI CO., 2012년 9월 11일, IPC H01M4/80, H01M4/60, B32B19/00] 및 [US8617746, SAMSUNG SDI CO., 2013년 12월 5일, IPC H01M4/68, H01M4/13, H01M4/80]은 규소의 다공성 입자로부터 이의 공극 내로 결정질 또는 비정질 탄소의 입자가 내재되어 있는 Si/C 나노복합체를 제공한다. 개시물 [US8263265]는 또한 이러한 복합체의 제조방법으로서, 알칼리 또는 알칼리 토금속을 결정질 또는 비정질 탄소를 갖는 산화규소 나노복합체와 혼합하는 단계, 이러한 복합체를 열처리하여 산화규소를 환원시키고 알칼리 또는 알칼리 토금속 산화물을 형성하는 단계, 및 이렇게 수득된 복합체를 산에서 열처리하여 알칼리 또는 알칼리 토금속 산화물을 제거하는 단계를 포함하는, 방법을 제공한다. 인용된 개시물의 애노드 재료는 첫 번째 충전 용량이 847 내지 855 mA·h/g이고 50 사이클 후에 초기 용량의 73 내지 78 %를 유지한다.
- [0008] 논의된 해결책에는 두 가지 주요 단점이 있다: (1) 애노드 재료를 수득하고 이를 애노드 집전체에 후속적으로 도포하여, 리튬 이온 배터리를 제조하기 위한 기존 공정의 실질적인 수정을 요구하는, 복잡한 방법이다; (2) Si/C 복합체에서 규소의 재결정화 및 생성된 다공성 구조의 점진적인 파괴로 인해 애노드 재료의 사용 수명의 증가가 불충분하여 흑연 애노드 재료에 비해 여전히 짧은 상태로 남아 있다.
- [0009] 긴 사용 수명을 갖는 활성 애노드 재료를 수득하기 위한 또 다른 해결책은 섬유상 탄소 입자를 전도성 첨가제로서 뿐만 아니라 보강 첨가제로서 규소 함유 애노드 재료 내로 도입하는 것이다. 복합 재료의 보강은 고유 고강도를 갖는 첨가제의 도입에 의해 달성 가능한 것으로 알려져 있으며, 섬유와 같은 길쭉한 입자를 사용하는 것이 바람직하고, 길이 대 두께 비율이 클수록, 첨가제의 부피 분율이 낮을수록 보강 효과를 생성하기에 충분하다. 개시물[EP2755263B1, LG CHEM, 2018년 1월 3일, IPC B82Y30/00, C04B35/14, H01M4/13]은 다공성 산화규소 및 다공성 산화규소의 표면 및/또는 공극에 침착된 "선형" 탄소 재료를 포함하는 다공성 복합체 "산화규소-탄소 재료"를 포함하는 활성 애노드 재료를 제공하며, 상기 선형 재료는 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브, 또는 이들의 혼합물이고, 다공성 산화규소의 표면으로부터 측정할 경우, 다공성 산화규소의 평균 공극 직경은 10 nm 내지 1000 nm의 범위이고, 상기 선형 탄소 재료의 평균 직경은 5 nm 내지 200 nm의 범위이고, 이의 평균 길이는 100 nm 내지 5 μm의 범위이다. 이 복합체를 (전도성 성분, 예를 들면, 아세틸렌 블랙, 및 결합제, 예를 들면, PVDF와 함께) 애노드 슬러리를 제조하기 위한, 그리고 이후 리튬 이온 배터리의 애노드를 제조하기 위한 활성 재료로서 사용하면, 파괴 없이 복합 재료의 응집체(그레인)에 의해 지속되는 충방전 사이클의 횟수가 증가된 리튬 이온 배터리가 생성된다. 또한, 복합 재료는 내부 균열이 발생한 후에도 전도성을 유지한다. 달성된 비용량은 1568mA·h/g이며 재료 용량의 95%는 사이클 49에서 유지된다.
- [0010] 개시물[EP2755263B1]에 제공된 해결책의 단점은 복합 재료의 응집체(그레인) 사이의 약한 기계적 결합 및 불량한 전도성을 포함하며, 이는 애노드 재료의 요구되는 파라미터를 달성하기 위해 다공성 복합체 "산화규소-탄소 재료" 이외에 애노드 슬러리 내로 상당한 양의 전도성 성분 및 결합제의 도입을 필요로 한다(본 개시의 예에서, 이들의 함량은 20 중량%이다). 리튬화 물질의 화학적 공정에 대하여 이러한 상당한 양의 불활성 물질의 도입은 애노드의 비용량을 저하시킨다. 개시물[EP2755263B1]에 제공된 해결책의 두 번째 주요 단점은, 산화규소 위에 금속 촉매의 적용을 요구하고 침착된, 예를 들면, 화학 증착을 사용하여 침착된 금속 촉매 위에 선형 탄소 재료를 형성하는 기술적으로 까다롭고 에너지 소모적인 단계를 추가로 수반하는 바와 같이, 이러한 복합체 "산화규소-탄소 재료"를 수득하는 기술적으로 까다로운 공정이다.
- [0011] 개시물[EP2755263B1]의 활성 애노드 재료는 본 발명에서 제공되는 애노드 슬러리 및 애노드 재료에 가장 근접하

고, 개시물[EP2755263B1]은 본 발명에서 애노드 슬러리 및 애노드 재료에 대한 원형으로서 채택되었다.

[0012] 애노드 슬러리의 제조방법 및 애노드의 제조방법에 관하여 본 발명에 가장 근접한 해결책은 개시물[US8697286, 삼성전자, 2014년 4월 15일, IPC H01M4/13]이며, 이는 유기용매 중에서 비-탄소 재료 및 중공 탄소 나노섬유를 분쇄하여 혼합물을 수득하는 단계; 상기 혼합물을 건조시켜 응집된 1차 나노입자의 2차 입자를 포함하는 활성 애노드 재료를 생성하는 단계로서, 1차 나노입자는 비-탄소 재료에 부착된 중공 탄소 섬유를 포함하는, 단계; 상기 활성 애노드 재료를 전자 공여체 그룹을 갖는 중합체 결합제 및 용매와 혼합하여 활성 애노드 재료의 조성물을 제조하는 단계; 상기 활성 애노드 재료의 조성물을 집전체에 도포하는 단계; 및 애노드를 형성하기 위하여 상기 도포된 활성 애노드 재료의 조성물을 건조하는 단계를 포함하는 방법으로서, 비-탄소재료의 평균 입자 크기는 약 10nm 내지 약 50nm의 범위이고, 상기 이차 입자는 약 50 μm 의 최대 입자 크기를 가지며, 상기 중공 탄소 나노섬유는 단일벽 나노튜브, 다중벽 나노튜브, 원형 나노튜브 또는 이들의 조합임을 특징으로 하는, 방법을 제공한다. 인용 발명의 실시예 1 및 도 8은 이렇게 제조된 애노드가 850 mA·h/g의 초기 용량을 가지며, 이는 20회의 충방전 사이클 내에 710 mA·h/g(초기 용량의 83%)로 감소한다는 것을 나타낸다. 인용 발명의 실시예 2 및 도 10은 이렇게 제조된 애노드가 1130 mA·h/g의 초기 용량을 가지며, 이는 20회의 충방전 사이클 내에 800 mA·h/g(초기 용량의 70%)로 감소한다는 것을 나타낸다.

[0013] 따라서, 제조된 재료는 개시물[EP2755263B1]의 재료와 동일한 단점을 갖는다. 즉, 나노탄소 나노섬유는 1차 나노입자에 포함되므로, 1차 나노입자 및 가능하게는 50 μm 미만의 크기를 갖는 2차 입자의 강도 및 무결성에 영향을 미치나; 애노드 재료에서 2차 입자 사이의 결합은 약하고, 충방전 사이클 과정에서 애노드 재료는 2차 입자의 경계를 따라 파괴되어, 애노드가 초기 용량의 80 %를 초과하여 유지하는 충방전 사이클의 유효 횟수를 감소시킨다. 개시물[US8697286]은 본 발명에서 애노드 슬러리의 제조방법 및 애노드의 제조방법에 대한 원형으로서 채택되었다.

발명의 내용

[0014] 본 발명은 애노드 슬러리의 제조방법, 애노드 슬러리, 리튬 이온 배터리용 애노드의 제조방법, 리튬 이온 배터리용 애노드, 및 높은 초기 비용량 및 다수의 충방전 사이클을 갖는 긴 사이클 수명을 가지며 이 기간 동안 초기 용량의 80% 이상을 보유하는 리튬 이온 배터리를 제공한다. 제공된 개시의 기술적 결과는 애노드의 초기 비용량이 500 mA·h/g 초과이고 적어도 1C의 충전 및 방전 전류에서 적어도 500회의 충방전 사이클 동안 애노드 및 리튬 이온 배터리가 초기 용량의 80 % 이상을 초과하여 보유한다. 제공된 개시의 또 다른 중요한 기술적 결과는 공정의 단순성 및 리튬 이온 배터리를 제조하기 위한 표준 기술에서 제공된 방법의 산업적 적용 가능성이다.

[0015] 이러한 기술적 결과를 달성하기 위해서는 리튬 이온 배터리용 애노드 재료가 규소 및/또는 산화규소 SiO_x 의 상을 포함하는 규소 함유 활성 재료를 고농도로, 예를 들면, 50중량%를 초과하여 함유할 것을 요구한다. 이러한 기술적 결과를 달성하려면 애노드 재료에서 규소 및/또는 산화규소 SiO_x 의 나노입자 또는 도메인의 2차 응집체가 수많은 충방전 사이클에 걸쳐 이들의 무결성을 유지하는 것이 추가로 요구된다. 이러한 기술적 결과를 달성하려면 애노드 재료에서 규소 및/또는 산화규소 SiO_x 의 나노입자 또는 도메인의 2차 응집체 사이에 강력한 기계적 및 전기적 결합이 존재하여, 수많은 충방전 사이클에 걸쳐 애노드 무결성 및 전도성을 제공할 수 있는 것이 추가로 요구된다.

[0016] 이러한 기술적 결과를 달성하는 것은 애노드 재료 내에 길이가 5 μm 미만인 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브(SWCNT 및/또는 DWCNT)의 번들과 길이가 10 μm 를 초과하는 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브의 번들이 모두 존재하기 때문에 가능하다. 길이가 5 μm 미만인 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브의 얇고 짧은 번들은 충방전 사이클 동안 리튬화 및 탈리튬화시 규소 및/또는 산화규소 SiO_x 나노입자의 2차 응집체의 무결성을 보존할 뿐만 아니라 이러한 입자와의 전기적 접촉을 제공한다. 길이가 10 μm 를 초과하는 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브의 긴 번들은 애노드 재료의 전체로서의 무결성 보존, 충방전 사이클 과정에서 리튬화 및 탈리튬화시 규소 및/또는 산화 규소 SiO_x 나노 입자의 2차 응집체 사이의 기계적 결합의 보존을 보장할 뿐만 아니라 전체 애노드 층에 걸쳐 전도성을 제공한다. 2차 응집체의 특징적인 치수 미만의 길이(5 μm 미만)를 갖는 요소와 2차 응집체의 특징적인 치수를 초과하는 길이(10 μm 초과)를 갖는 요소를 둘 다 포함하는 탄소 나노튜브의 번들로부터 망상구조를 생성하는 것은 개시물[US 8697286]에 따른 방법을 포함해서 선행기술의 방법으로는 불가능하다. 탄소 나노튜브의 번들의 상당한 비율이 5 μm 미만의 길이를 가지려면, 탄소 나노튜브의 번들 개수의 길

이 분포 모드가 5 μm 미만이면 충분하다.

[0017] 상기 요구되는 기술적 결과의 달성은, 활성 재료의 2차 응집체의 특징적인 치수 미만의 길이를 갖은 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브의 번들 상당수와 활성 재료의 2차 응집체의 특징적인 치수보다 실질적으로 더 긴 길이를 갖는 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브의 번들 상당수를 둘 다 포함하는 탄소 나노튜브의 현탁액을 사용하고 전단력이 탄소 나노튜브 및 이들의 번들을 파괴하기에 충분하지 않은 방법을 사용하여 활성 재료와 상기 현탁액의 혼합을 수행하여 애노드 슬러리를 제조하는 경우, 보장될 수 있다. 예를 들면, 다양한 형태의 임펠러를 갖는 오버헤드 교반기, 드럼 혼합기, 유성 혼합기 등을 포함하나 이로 제한되지 않는 다수의 이러한 방법이 알려져 있다. 사용된 현탁액의 특징인 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브 번들의 크기 분포는 애노드 슬러리에서 보존되고, 이에 더해 애노드에서 보존된다.

[0018] 현탁된 입자(예를 들면, 탄소 나노튜브의 번들)의 개수의 크기 분포는 일반적으로 동적 광산란(DLS)에 의해 결정된다. 동적 광산란은 현탁된 입자의 확산 계수 D_{diff} 를 결정할 수 있으며, D_{diff} 는 잘 알려진 Stokes-Einstein 관계식인 수학적 식 1:

$$D_{diff} = \frac{kT}{3\pi\eta D_h}$$

[0019] [수학적 식 1]

[0020] 을 통해 유효 유체역학적 직경 D_h 와 연관되거나,

[0021] 길이 L 및 직경 d 를 갖는 원통형 입자(나노튜브 및 이들의 번들)의 경우, 가능한 모든 배향에 대한 평균을 고려하면, 수학적 식 2:

$$D_{diff} = \frac{kT}{3\pi\eta L} \left[\ln \left(\frac{L}{d} \right) + 0.32 \right]$$

[0022] [수학적 식 2]

[0023] [N. Nair, W. Kim, R.D. Braatz, M.S. Strano, "Dynamics of Surfactant-Suspended single-walled Carbon Nanotubes in a Centrifugal Field" Langmuir, 2008, Vol.24, pp.1790-1795, doi: 10.1021/la702516u]에 의해 제공되거나,

[0024] 입자를 직사각형 타원체로 간주하면, 수학적 식 3:

$$D_{diff} = \frac{kT}{3\pi\eta L \sqrt{1 - (d/L)^2}} \ln \left[\frac{1 + \sqrt{1 - (d/L)^2}}{(d/L)} \right]$$

[0025] [수학적 식 3]

[0026] [J. Gigault, I. Le Heucho, S. Dubascoux, M. Potin-Gautier, G. Lespes Single-walled carbon nanotube length determination by asymmetrical-flow field-flow fractionation hyphenated to multi-angle laser-light scattering. J. Chromatogr. A, 2010, Vol. 1217, pp.7891-7897]에 의해 제공된다. 모델 (2)와 (3)은 둘 다 형상 계수에 대해 매우 유사한 값을 산출하며, 상기 계수는 이로써 번들의 길이가 이의 유효 유체역학적 직경을 초과한다는 것을 보여준다. 현탁액에서 압도적인 대다수의 나노튜브 번들에 대한 길이 대 직경 비율이 확실히 100 내지 10000의 범위에 있다는 것을 고려하면, 형상 계수는 5 내지 10의 좁은 범위에 있다. 이 때문에, 탄소 나노튜브 번들의 길이 L 은 부등식인 수학적 식 4:

$$5D_h < L < 10D_h$$

[0027] [수학적 식 4]

[0028] 에 의해 유효 유체역학적 직경의 값으로부터 2배까지 추정할 수 있다.

[0029] 따라서, 2차 응집체의 특징적인 치수 미만의 길이(5 μm 미만)를 갖는 요소와 실질적으로 2차 응집체의 특징적인 치수를 실질적으로 초과하는 길이(10 μm 초과)를 갖는 요소를 둘 다 포함하는 탄소 나노튜브의 번들로부터 망상구조를 생성하려면, 탄소 나노튜브 번들의 유체역학적 직경 분포 모드가 500 nm 미만인 탄소 나노튜브의 현탁액을 사용하여 애노드 슬러리를 제조할 필요가 있으며, 여기서 상기 현탁액(C) 내의 전체 탄소 나노튜브 중 5 중량% 초과인 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 또는 이중벽 탄소 나노튜브 번들로 묶여 있다. 규소 함유 활성 성분과 이러한 현탁액의 혼합은 단일벽 또는 이중벽 탄소 나노튜브의 번들을 파괴하지 않으며 길이를 변화시키지 않는다. 이 때문에, 이러한 현탁액으로부터 제조된 애노드 재료에서, 탄소 나노튜브 번들의 길이 분포는 5 μm 미만의 모드를 특징으로 할 것이며, 애노드 재료 내의 전체 탄소 나노튜브 중 5 중량%

초과의 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 또는 이중벽 탄소 나노튜브 번들로 묶일 것이다.

[0030] 바람직하게는, 현탁액 내의 탄소 나노튜브의 응집체(번들) 개수의 유체역학적 직경 분포는 500 nm 미만의 하위 모드 및 2 μm 초과와 상위 모드와 같은 2개의 모드를 갖는다. 그러나, 기술적 결과는 한 가지 모드의 분포의 경우에도 달성될 수 있지만 더 큰 응집체 크기의 범위로 확대된다.

[0031] 단일벽 및 이중벽 탄소 나노튜브는 응집하여 번들을 형성할 수 있는 것으로 알려져 있으며, 여기서 나노튜브는 반 데르 발스 힘(π - π 상호작용)에 의해 서로 결합된다. 다중벽 탄소 나노튜브는 이러한 번들을 형성하지 않으며 애노드 재료의 무결성을 보장하는 데 필요한 이점을 제공하지 않는 코일형 응집체를 형성하기 쉽다. 번들로 묶인 나노튜브의 개수가 많을수록 이의 길이도 길어진다. 물 또는 유기 용매의 현탁액에 단일벽 또는 이중벽 탄소 나노튜브를 분산하면 번들이 파괴되고 번들 크기가 감소한다. 침착된 에너지(기계적 전단 또는 초음파 처리)의 양이 많을수록 탄소 나노튜브 번들의 크기가 작아진다. 500 nm 미만의 탄소 나노튜브의 응집체(번들)의 유체역학적 직경 분포 모드를 갖는 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브의 현탁액으로서, 상당량, 예를 들면, 5 중량% 초과와 탄소 나노튜브가 또한 10 μm 초과와 길이를 갖는 번들로 존재하는, 현탁액을 수득하려는 과제는 다양한 방법으로 해결할 수 있다. 하나의 가능한 방법은 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브 번들의 분산도가 상이한 2 개 또는 몇 개의 현탁액을 후속 혼합으로 제조하는 방법이다. 이러한 현탁액을 생성하는 방법은 본 개시의 범위를 벗어난다.

[0032] 본 발명은, 50 중량% 초과 및 99.9 중량% 미만의 활성 성분[이는 규소 상 또는 산화규소 SiO_x 상(여기서, x는 2 이하의 양수이다), 또는 애노드 재료에서 산소:규소 함량의 총 원자 비는 0 초과 및 1.8 미만인 규소 상 및 산화규소 SiO_x 상의 조합이다] 및 0.1 중량% 초과 및 20 중량% 미만의 탄소 나노튜브를 포함하는 건조 잔사를 갖는 애노드 슬러리의 제조방법을 제공하며, 상기 방법은

[0033] (1) 규소 상 또는 산화규소 SiO_x 상(여기서 x는 2 이하의 양수이다), 또는 이러한 상들의 조합으로서 산소:규소 함량의 총 원자비가 0 초과 및 1.8 미만인 상기 상들의 조합을 포함하는 조성물(C)을 0.01 중량% 내지 5 중량%의 탄소 나노튜브를 포함하는 액상 현탁액(S)에 도입하는 단계로서, 현탁액(S) 내의 전체 탄소 나노튜브 중 5 중량% 초과와 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브 번들로 묶이고, 현탁액(S) 내의 탄소 나노튜브 번들 개수의 유체역학적 직경 분포의 모드는 500 nm 미만인, 단계, 및

[0034] (2) 균질한 슬러리가 수득될 때까지 현탁액(S) 중에서 조성물(C)의 혼합물을 혼합하는 단계를 순서대로 포함함을 특징으로 한다.

[0035] 방법의 특정 양태에서, 집전체 상의 이의 후속 적용을 위한 최적의 슬러리의 유동학적 또는 접착 특성을 보장하기 위해, 흑연 및/또는 결합제 첨가제 및/또는 분산제 및/또는 용매는, 탄소 나노튜브를 포함하는 현탁액(S) 내로 규소 상 및 산화규소 SiO_x 상의 조합을 포함하는 조성물(C)을 도입하는 것과 동시에 도입될 수 있다. 다른 용도에서, 흑연 및/또는 결합제 첨가제 및/또는 분산제 및/또는 용매는 조성물(C)을 현탁액(S) 내로 도입하는 것과 동시어가 아니라, 오히려 별개의 단계 또는 여러 공정 단계에서 도입될 수 있다. 가장 빈번하게는, 결합제 첨가제 및/또는 분산제 및/또는 용매를 도입하는 순서는 달성되는 기술적 결과에 영향을 미치지 않는다.

[0036] 조성물(C)은 애노드 슬러리에 포함된 애노드 재료의 활성 성분, 즉 충전하는 동안 리튬과 반응하는 성분으로서, 규소 상 또는 산화규소 SiO_x 상(여기서, x는 2 이하의 양수이다), 또는 애노드 재료에서 산소:규소 함량의 총 원자 비는 0 초과 및 1.8 미만인 규소 상 및 산화규소 SiO_x 상의 조합이다. 산화규소 SiO_x 상은 화학 양론적 산화규소 SiO₂ 및 비화학양론적 산화규소를 모두 의미한다. 활성 성분에서 균질한 화학적 조성 및 응집성 결정질 구조를 갖는 입자 및 도메인은 접합 응집체로 응집되며, 종종 참조에서 "2차 응집체" 또는 "2차 입자"로 지칭된다. 바람직하게는, 최상의 기술적 결과를 달성하기 위해, 규소 및 산화규소의 상에 대한 간섭성 산란 도메인(CSD)의 크기라고도 하는 일관된 결정 구조를 갖는 도메인의 크기는 10nm 미만이다. 그러나, 기술적 결과가 조성물(C)이 잘 결정화된 상을 포함하는 경우, 예를 들어 CSR의 치수가 100 nm 초과인 경우, 심지어 기계적으로 분쇄된 단결정 규소를 사용하는 경우에도 달성될 수 있음을 유의한다. 또한 바람직하게는, 가공성 및 산업 안전성과 관련하여(예를 들어, 미세먼지 형성을 피하기 위해), 규소 및 산화규소의 입자들 및 도메인이 번들로 묶이는 응집체의 크기는 분포 중앙값 D50이 5 μm 초과인 직경별로 분포된다. 그러나, 주요 기술적 결과, 즉 비용량 및 충전 사이클 횟수의 증가는 직경 D50에 의한 2차 응집체의 분포 중앙값이 더 낮은 경우, 예를 들면, 1μm 내지 3μm인 경우에도 달성될 수 있다.

[0037] 바람직하게는, 애노드 재료의 활성 성분은 또한 규소 및/또는 산화규소의 응집체의 표면을 덮는 탄소를 함유하

고, 조성물(C) 중의 비 C:Si는 0.01 초과 및 0.1 미만이다. 이러한 조성물은 미리 분쇄된 규소 및/또는 산화규소의 표면에서의 탄소의 CVD 침착을 포함하지만 이로 제한되지 않는, 당업계에서 공지된 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 그러나, 주요한 기술적 결과는 또한 탄소 비함유 조성물(C)을 사용할 때 달성될 수 있다. 규소 및/또는 산화규소의 응집체의 표면을 탄소 재료로 덮는 것은 애노드 슬러리를 제조하는 공정에서 발생할 것이다: 조성물(C)을 현탁액(S)과 혼합할 때, 번들 길이가 5 μm 미만인 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브의 짧은 번들이 규소 및/또는 산화규소의 응집체의 표면을 덮는다.

[0038] 현탁액 내의 탄소 나노튜브는 단일벽 탄소 나노튜브 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브를 포함해야 한다. 현탁액 내의 탄소 나노튜브는 또한 벽 내의 그래핀 층의 수가 2 초과인 나노튜브를 포함할 수 있다: 다중벽 및/또는 소수의 벽 탄소 나노튜브 뿐만 아니라 탄소의 기타 나노섬유 형태. 번들 길이가 10 μm 초과인 번들형 단일벽 또는 이중벽 탄소 나노튜브의 중량 분율이 현탁액 중의 전체 탄소 나노튜브의 적어도 5%라는 본 발명의 기술적 결과를 달성하는 것이 필수적이다. 또한, 본 발명의 기술적 결과를 달성하기 위해서는 현탁액(S) 중의 탄소 나노튜브의 번들의 개수의 유체역학적 직경 분포 모드가 500 nm 미만인 것이 필수적이다. 바람직하게는, 단일벽 및 이중벽 탄소 나노튜브는 구조적 결함의 수가 적다. 단일벽 및 이중벽 탄소 나노튜브 구조의 결함률 또는 완성도는 라만 스펙트럼에서 G 및 D 대역의 비율로 정량화할 수 있다. 바람직하게는, 파장 532 nm에서의 라만 스펙트럼에서의 G/D 대역의 비율은 5를 초과한다. 가장 바람직하게는, 파장 532 nm에서 라만 스펙트럼에서의 G/D 대역의 비율이 50을 초과한다.

[0039] 상기 방법의 특정 양태에서, 복합 재료 내의 탄소 나노튜브의 표면이 탄소보다 높은 폴링(Pauling) 전기 음성도를 갖는 원소를 포함하는 작용기, 예를 들면, 하이드록실, 카복실, 염소-함유 작용기, 즉 -Cl, -O-1, 및 불소-함유 작용기를 포함하지만 이로 제한되지 않는 작용기를 함유하는 경우, 최상의 기술적 결과가 달성된다. 이러한 작용기의 존재는 활성 성분의 입자에 대한 탄소 나노튜브의 최상의 접착을 보장한다. 상기 작용기는 당업계에 공지된 다양한 방법에 의해 탄소 나노튜브의 표면에 생성될 수 있다. 예를 들면, 카복실 작용기는 질산 용액에서 열처리에 의해 탄소 나노튜브의 표면 상에 생성될 수 있는 반면, 염소-함유 작용기는 개시물[RU2717516C2; MCD 테크, 2020년 3월 23일; IPC: C01B32/174, B82B3/00, B82B1/00]에 기재되지만 제공된 예로 제한되지 않는 방법 중 하나에 의해 생성될 수 있다. 탄소 나노튜브를 작용화하는 방법은 본 발명의 범위를 벗어난다.

[0040] 방법의 특정 양태에서, 최상의 기술적 결과는 현탁액(S)이 수 중에 0.01 중량% 초과 및 5 중량% 미만의 탄소 나노튜브를 함유하는 경우 달성된다. 상기 현탁액은, Na-카복시메틸 셀룰로스를 포함하지만 이로 제한되지 않는, 현탁액의 제조에 사용되는 분산제 또는 계면활성제를 추가로 함유할 수 있다.

[0041] 방법의 다른 양태에서, 최상의 기술적 결과는 현탁액(S)이 1.5D 초과인 쌍극자 모멘트를 갖는 극성 유기 용매 중에 0.01 중량% 초과 및 5 중량% 미만의 탄소 나노튜브를 함유하는 경우 달성된다. 리튬 이온 배터리의 기존 제조 공정과의 상용성 관점에서, 탄소 나노튜브를 현탁시키는 가장 바람직한 극성 유기 용매는 n-메틸 피롤리돈(NMP)이지만; 주요한 기술적 결과는 디메틸 아세트아미드 또는 디메틸 설폭사이드를 포함하지만 이로 제한되지 않는 다른 극성 유기 용매 중의 탄소 나노튜브의 현탁액을 사용하는 경우 달성될 수 있다. 극성 유기 용매 중의 현탁액은, 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하지만 이로 제한되지 않는, 현탁액의 제조에 사용되는 분산제 또는 계면활성제를 추가로 함유할 수 있다.

[0042] 본 발명은 또한 50 중량% 초과 및 99.9 중량% 미만의 활성 성분[이는 규소 상 또는 산화규소 SiO_x 상(여기서, x는 2 이하의 양수이다), 또는 애노드 재료에서 산소:규소 함량의 총 원자 비는 0 초과 및 1.8 미만인 규소 상 및 산화규소 SiO_x 상의 조합이다] 및 0.1 중량% 초과 및 20 중량% 미만의 탄소 나노튜브를 포함하는 건조 잔사를 갖는 애노드 슬러리로서, 애노드 슬러리 중의 전체 탄소 나노튜브 중 5 중량% 초과인 탄소 나노튜브는, 번들 길이가 10 μm 초과이고 애노드 슬러리에서 탄소 나노튜브 번들의 개수의 길이 분포의 모드가 5 μm 미만인 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브 번들로 묶임을 특징으로 하는, 애노드 슬러리를 제공한다.

[0043] 일부 용도에서, 바람직하게는, 애노드 슬러리는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 카복시메틸 셀룰로스 또는 이의 Li 염, 또는 이의 Na 염, 폴리아크릴산 또는 이의 Li 염, 또는 이의 Na 염, 스티렌 부타디엔 고무 또는 이의 라텍스, 플루오로엘라스토퍼 또는 이의 라텍스를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 몇 개의 결합 중합체 물질을 추가로 포함한다. 상기 애노드 슬러리는 카복시메틸 셀룰로스 또는 이의 Li 염, 또는 이의 Na 염, 폴리아크릴산 또는 이의 Li 염, 또는 이의 Na 염, 또는 폴리비닐피롤리돈을 포함하는 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 몇 개의 분산제를 추가로 포함할 수 있다.

[0044] 최상의 기술적 결과를 달성하기 위해, 일부 용도에서, 애노드 슬러리는 바람직하게는 탄소 나노튜브와 조성 및

구조가 상이한 하나 또는 몇 개의 전도성 첨가제를 추가로 포함할 수 있으며, 이는 카본 블랙; 흑연; 철, 니켈, 구리, 은을 포함하지만 이로 제한되지 않는 주기율표의 8 내지 11족의 금속을 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 주기율표의 8 내지 11족의 금속은 또한 상기 나노튜브의 제조방법으로 인해 탄소 현탁액에 존재하는 불순물로서 애노드 슬러리 내로 도입될 수 있다.

[0045] 본 발명은 또한 리튬 이온 배터리의 애노드의 제조방법으로서, 상기 방법은 (1) 규소 상 또는 산화규소 SiO_x 상 (여기서, x 는 2 이하의 양수이다), 또는 이러한 상들의 조합으로서 산소:규소 함량의 총 원자 비는 0 초과 및 1.8 미만인 상기 상들의 조합을 포함하는 조성물(C)을 0.01 중량% 내지 5 중량%의 탄소 나노튜브를 포함하는 액상 현탁액(S) 내로 도입하는 단계로서, 현탁액(S) 내의 전체 탄소 나노튜브 중 5 중량% 초과 및 20 중량% 이하의 탄소 나노튜브는, 번들 길이가 $10\ \mu m$ 초과이고 현탁액(S) 내의 탄소 나노튜브 번들의 개수의 유체역학적 직경 분포의 모드가 $500\ nm$ 미만인 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브 번들로 묶이는, 단계; (2) 현탁액(S) 중에서 조성물(C)의 혼합물을 균질한 슬러리가 수득될 때까지 혼합하는 단계; (3) 생성된 슬러리를 집전체에 도포하는 단계; (4) 애노드를 형성하기 위하여 도포된 슬러리를 건조하는 단계, 및 (5) 상기 애노드를 필요한 밀도로 압축하는 단계를 순서대로 포함함을 특징으로 하는, 방법을 제공한다.

[0046] 본 발명은 또한 리튬이온 배터리를 애노드의 제조방법으로서, 상기 방법은 (1) 전술한 애노드 슬러리를 집전체 위에 도포하는 단계; (2) 애노드를 형성하기 위하여 도포된 슬러리를 건조하는 단계, 및 (3) 상기 애노드를 필요한 밀도로 압축하는 단계를 순서대로 포함함을 특징으로 하는, 방법을 제공한다.

[0047] 본 발명은 또한 리튬 이온 배터리를 애노드로서, 상기 애노드는 전술한 방법들 중 어느 하나에 따라 제조됨을 특징으로 하는, 애노드를 제공한다.

[0048] 본 발명은 또한 50 중량% 초과 및 99.9 중량% 미만의 고농도의 활성 성분[이는 규소 상 또는 산화규소 SiO_x 상 (여기서, x 는 2 이하의 양수이다), 또는 규소 상 및 산화규소 SiO_x 상의 조합이며, 애노드 재료에서 산소:규소 함량의 총 원자 비는 0 초과 및 1.8 미만이다] 및 0.1 중량% 초과 및 20 중량% 미만의 탄소 나노튜브를 포함하는 애노드 재료를 갖는 리튬 이온 배터리를 애노드로서, 애노드 재료에서 전체 탄소 나노튜브 중 5 중량% 초과 및 20 중량% 이하의 탄소 나노튜브는, 번들 길이가 $10\ \mu m$ 초과이고 애노드 슬러리에서 탄소 나노튜브 번들의 개수의 길이 분포의 모드가 $5\ \mu m$ 미만인 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브 번들로 묶임을 특징으로 하는, 애노드를 제공한다.

[0049] 본 발명은 또한 50 중량% 초과 및 99.9 중량% 미만의 고농도의 활성 성분[이는 규소 상 또는 산화규소 SiO_x 상 (여기서, x 는 2 이하의 양수이다), 또는 애노드 재료에서 산소:규소 함량의 총 원자 비는 0 초과 및 1.8 미만인 규소 상 및 산화규소 SiO_x 상의 조합이다] 및 0.1 중량% 초과 및 20 중량% 미만의 탄소 나노튜브를 포함하는 애노드 재료를 갖는 리튬 이온 배터리로서, 리튬 이온 배터리의 애노드에서 전체 탄소 나노튜브 중 5 중량% 초과 및 20 중량% 이하의 탄소 나노튜브는, 번들 길이가 $10\ \mu m$ 초과이고 리튬 이온 배터리의 애노드에서 탄소 나노튜브 번들의 개수의 길이 분포의 모드가 $5\ \mu m$ 미만인 단일벽 및/또는 이중벽 탄소 나노튜브 번들로 묶임을 특징으로 하는, 리튬 이온 배터리를 제공한다.

[0050] 본 발명은 첨부된 도면 및 실시예에 의해 예시되며, 이는 단지 예시를 위해 제공되며, 본 발명의 가능한 용도를 제한하려는 의도가 아니다. 편의상, 제공된 실시예에 대한 정보도 표에 제공된다.

[0051] [표]

실시예	현탁액(S)의 조성, 중량%; L > 10 μm 인 번들에서 CNT 의 분율, 중량%; D _{hm} , nm	애노드 재료의 조성, 중량%	애노드의 비용량, mA h/g		
			초기	50 사이클 후	500 사이클 후
1	0.4% SWCNT 0.6% Na-CMC 99% 물 >10 μm 인 번들에서 19% D _{hm} = 400 nm	90% C-Si/SiO _x 3% SWCNT, 4.5% Na-CMC 2.5% SBR	1296	1300	1050
2	0.4% SWCNT 0.8% BYK-LP N24710 98.8% NMP >10 μm 인 번들에서 54% D _{hm} = 370 nm	90% C-Si/SiO _x 3% SWCNT 6% BYK-LP N24710 1% PVDF	1079	1116	868
3	실시예 1 에서와 같음	86.3% C-Si/SiO _x 5.3% SWCNT, 8.4% Na-CMC	1160	1115	970
4	0.05% SWCNT + DWCNT 0.1% Li-CMC 99.95% 물 >10 μm 인 번들에서 12% D _{hm} = 360 nm	94.9% Si/SiO _x 0.73% SWCNT + DWCNT, 1.47% Li-CMC 2.9% SBR	1481	1284	1193
5	0.4% SWCNT 3.0% MWCNT 1% PVP 95.6% NMP >10 μm 인 번들에서 6% D _{hm} = 450 nm	80.8% C-Si/SiO _x 12.1% CNT 3.6% PVP 3.6% Li-PA	963	928	795

[0052]

[0053] [표] (계속)

실시예	현탁액(S)의 조성, 중량%; L > 10 μm 인 번들에서 CNT의 분율, 중량%; D _{hm} , nm	애노드 재료의 조성, 중량%	애노드의 비용량, mAh/g		
			초기	50 사이클 후	500 사이클 후
6	0.6% Cl,O- SWCNT (0.47% Cl & 2.2% O) 99.4% DMAA >10 μm 인 번들에서 28% D _{hm} = 420 nm	88.4% C-Si/SiO _x 8.2% Cl,O- SWCNT, 3.4% PVP	1122	1081	937
7	0.25% F, O- SWCNT (14% F & 7% O) 99.75% NMP >10 μm 인 번들에서 9% D _{hm} = 370 nm	94.9% C-Si/SiO _x 3.1% F,O- SWCNT, 2.0% PVDF	1257	1302	1117
8	실시예 1 에서와 같음	50.1% C-Si/SiO _x 3% SWCNT, 40.1% 흑연 4.5% Na-CMC 2.3% SBR	634	639	581
9 (비교용)	0.4% SWCNT 0.6% Na-CMC 99% 물 >10 μm 인 번들에서 < 3% D _{hm} = 380 nm	90% C-Si/SiO _x 3% SWCNT 4.5% Na-CMC 2.5% SBR	1241	1056	712

[0054]

도면의 간단한 설명

[0055]

도 1

[도 1] 실시예 1에서 사용된 조성물(C)로부터의 X선 회절 패턴.

도 2

[도 2] 실시예 1, 3, 및 8에서 사용된 현탁액(S)의 현미경 사진.

도 3

[도 3] 실시예 1, 3, 및 8에서 사용된 현탁액(S)을 원심분리하여 나노튜브의 긴 번들을 침강시킨 후의 현미경 사진.

도 4

[도 4] 실시예 1, 3, 8에 사용된 현탁액(S)(원), 실시예 2에 사용된 현탁액(S)(사각형) 및 실시예 9에 사용된 현탁액(S)(삼각형)에서 입자(나노튜브 및 이들의 번들)의 개수의 유체역학적 직경 분포에 대한 DLS 데이터.

도 5

[도 5] 충방전 사이클 횟수에 대한 실시예 1의 애노드의 비용량의 의존성(충전 전류 2 A/g, 방전 전류 1 A/g).

도 6

[도 6] 실시예 1의 리튬 이온 배터리의 용량으로서 이의 초기 용량을 기준으로 하는 용량 대 충방전 사이클 횟수(충전 및 방전 전류 46 mA).

도 7

[도 7] 실시예 2에서 사용된 현탁액(S)의 현미경 사진.

도 8

[도 8] 실시예 2에서 사용된 현탁액(S)을 원심분리하여 긴 나노튜브 번들을 침강시킨 후의 현미경 사진.

도 9

[도 9] 실시예 2의 애노드의 비용량 대 충방전 사이클 횟수(충전 전류 2 A/g, 방전 전류 1 A/g).

도 10

[도 10] 실시예 4에서 사용된 현탁액(S)의 건조 잔사의 전자현미경사진(TEM).

도 11

[도 11] 실시예 6에서 사용한 현탁액(S)의 건조 잔사의 에너지 분산 스펙트럼(EDS).

도 12

[도 12] 실시예 7에서 사용된 현탁액(S)의 현미경 사진.

도 13

[도 13] 실시예 7의 애노드의 비용량 대 충방전 사이클 횟수(충전 전류 2 A/g, 방전 전류 1 A/g).

도 14

[도 14] 실시예 7의 리튬 이온 배터리의 용량으로서 이의 초기 용량을 기준으로 하는 용량 대 충방전 사이클 횟수(충전 및 방전 전류 37.5 mA).

도 15

[도 15] 실시예 8의 애노드의 비용량 대 충방전 사이클 횟수(충전 전류 2 A/g, 방전 전류 1 A/g).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056]

실시예

[0057]

본 발명의 바람직한 양태

[0058]

실시예 1.

[0059]

애노드 슬러리는 비정질 탄소층으로 덮힌 규소의 상 및 산화규소의 상을 포함하는 조성물(C)의 분말을 사용하여 제조되었다. 조성물(C)의 입자 크기 분포 분석은 6.2 μm 의 분말 입자 직경에 대한 중앙값을 산출한다. 조성물에 대한 X선 회절 패턴은 도 1에 나타내었다. 이들 데이터는 조성물이 간섭성 산란 도메인의 크기가 5.0 nm인 Si 상(분말 회절 파일 27-1402) 및 간섭성 산란 도메인의 크기가 1.5 nm인 비정질화 SiO_x 상(20 내지 23°의 영역에서 넓은 최대치는 크리스토팔라이트 SiO_2 구조에 대한 가장 강한 회절 선이다)을 포함한다는 것을 제안할 수 있다. 온도 상승에 따른 산소 유동에서의 온도 프로그램된 산화 동안 조성물(C)의 샘플의 중량 변화에 대한 데이터는 비정질 탄소가 조성물의 2.6 중량%(700 °C에서의 중량 손실)를 차지하는 반면, 화학량론적 SiO_2 에 비해 산소 결핍은 조성물(C)의 초기 중량의 14 중량%(200 내지 1400 °C 범위에서 중량 증가)임을 입증한다. 따라서, 상기 상 조합에서 산소:규소 함량의 총 원자비는 1.55이다. 조성물(C) 중의 중량비 C:Si는 0.048이다.

[0060]

애노드 슬러리는 직경이 1.2 내지 2.1 nm이고 평균 직경이 1.6 nm인 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT) Tuball[®]의 수성 현탁액(S)을 사용하여 제조되었다(직경은 현탁액의 건조 잔사의 TEM을 사용하여 결정될 뿐만 아니라 현탁액의 광학적 흡수 스펙트럼에서 흡수 대역 Si_{-1} 의 위치로부터도 결정되었다). 파장 532 nm에서의 라만 분광법은 단일벽 탄소 나노튜브의 특징인 1580 cm^{-1} 에서의 뚜렷한 G 대역, 및 탄소의 다른 동소체 변형 및 단일벽 탄소 나노튜브의 결합의 특징인 약 1330 cm^{-1} 에서의 D 대역을 나타낸다. G/D 대역의 강도 비율은 75이다. 현탁액 중의 SWCNT 농도는 0.4 중량%이다. 현탁액은 또한 분산제로서 0.6 중량%의 Na-카복시메틸 셀룰로스(CMC)를 포함한다.

- [0061] 길이가 10 μm 초과인 번들에 함유된 탄소 나노튜브의 분율은 현탁액(S)의 500 nm에서의 광학 밀도를 상기 현탁액을 8000 g에서 1시간 동안 원심분리를 통해 침강시켜 이로부터 긴 번들을 제거한 후의 500 nm에서의 광학 밀도와 비교하여 결정하였다. 유리들 사이에 놓인 현탁액의 현미경 사진이 도 2에 도시되어 있다. 현미경 사진은 두께가 최대 2 μm 이고 길이가 10 내지 50 μm 인 탄소 나노튜브의 긴 번들을 명확하게 보여준다. 광학 밀도를 결정하기 위해, 현탁액을 0.001 중량%의 현탁액 중 SWCNT 농도 아래까지 물로 희석하였다(400배). 침강 전에, 현탁액을 0.01 중량%의 현탁액 중의 SWCNT 농도가 되도록 물로 희석하였다(40배). 원심분리에 의한 침강 후의 현탁액의 현미경 사진을 도 3에 나타내었다. 현미경 사진은 탄소 나노튜브의 긴 번들을 나타내지 않는다. 광 경로 길이 10 mm에서 400배 희석된 현탁액(S)의 광학 밀도는 0.56이며, 이는 현탁액(S) 중의 SWCNT 농도 0.38 중량%에 상응한다. 40배 희석되어 침강된 후 10배 추가로 희석된 현탁액(S)의 광학 밀도는 0.45이며, 이는 현탁액(S) 중의 SWCNT 농도 0.31 중량%에 상응한다. 따라서, 길이가 10 μm 초과인 탄소 나노튜브의 긴 번들에서 탄소 나노튜브의 분율은 현탁액 중의 탄소 나노튜브의 총량의 19 중량%이다.
- [0062] 탄소 나노튜브의 번들 개수의 크기 분포는 0.001 중량%의 SWCNT 농도로 희석된 현탁액(S)의 동적 광산란(DLS)에 의해 결정되었다. Malvern Zetasizer ZS 기기를 사용하여 DLS에 의해 수득한 현탁액(S) 중의 입자(나노튜브 및 이들의 번들) 개수의 유체역학적 직경 분포는 원형 표시가 있는 곡선으로 도 4에 도시되어 있다. 도 4의 데이터에 기초해서, 나노튜브 번들 개수의 크기 분포는 100 내지 700 nm 및 4 내지 6 μm 범위의 유체역학적 직경을 갖는 2개의 모드이다. 분포의 제2 모드는 길이가 10 μm 초과인 나노튜브의 번들에 상응하며, 이의 중량 분율은 전술한 바와 같이 약 19 중량%로 결정되었다. 첫 번째 최대값은 길이가 확실히 7 μm 미만($< 10 \times 700\text{nm}$)인 번들에 상응한다. 이 최대값은 $D_{\text{m}} = 400$ nm에서의 모드를 갖는 번들 개수의 로그 정규 유체역학적 직경 분포로 설명되며, 이는 부등식인 수학적 4에 따라 $2 \mu\text{m} < L_{\text{m}} < 4 \mu\text{m}$ 를 의미한다.
- [0063] 현탁액(S) 75 g을 150 cm^3 비이커에 넣은 후, 조성물(C) 9g을 첨가하고, 원판형 임펠러를 갖는 오버헤드 교반기를 사용하여 임펠러 회전 속도 2000 rpm에서 2시간 동안 혼합한 후, 20 중량%의 부타디엔-스티렌 라텍스 1.25 g을 첨가하고, 동일한 조건에서 다시 15분 동안 추가로 혼합한 후, 균질한 애노드 슬러리를 수득하였다. 수득된 애노드 슬러리의 건조 잔사는 활성 성분 90 중량%, 탄소 나노튜브 3 중량%, CMC 4.5 중량%, 및 부타디엔-스티렌 고무 2.5 중량%를 포함한다. 생성된 슬러리에서 19 중량%의 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 탄소 나노튜브 번들로 묶인다. 단일벽 탄소 나노튜브의 번들은 길이에 의해 2개의 모드로 분포되며 4 μm 의 길이에서의 모드가 더 강하다.
- [0064] 애노드를 제조하기 위해, 수득된 애노드 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 구리 호일에 도포하고, 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 건조시키고, 애노드 재료의 밀도 1.2g/ cm^3 까지 5t 힘으로 캘린더에서 압축하였다. 애노드에 대한 활성 재료의 하중은 2.2 mg/ cm^2 이다. 면적이 17.5 cm^2 인 애노드를 애노드 재료를 갖는 호일로부터 절단하여, 여기에 니켈 납을 용접하였다. 애노드 슬러리와 함께 도입된 것 이외에 어떠한 탄소 나노튜브도 애노드에 도입되지 않았다. 따라서, 애노드 내의 19 중량%의 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 탄소 나노튜브 번들로 묶여 있다. 단일벽 탄소 나노튜브의 번들은 길이에 의해 2개의 모드로 분포되며, 4 μm 미만의 번들 길이에서 더 강한 모드를 갖는다.
- [0065] 애노드 특성을 결정하기 위해, 5% v/v 비닐 카보네이트를 첨가하여 부피비 1:1:1의 프로필렌 카보네이트:에틸메틸 카보네이트:디메틸 카보네이트의 용매 혼합물 중의 LiPF_6 의 1M 용액을 사용하여 Li 캐소드 및 Li 기준 전극 및 전해질로 전지를 조립하였다. 애노드 재료 1 g당 충전 전류 2 A에서 애노드의 초기 비용량은 애노드 재료 1g당 1296 mA·h이다. 비용량 대 충방전 사이클 횟수(충전 전류 2 A/g, 방전 전류 1 A/g)는 도 5에 도시되어 있다. 애노드는 처음 50 사이클 (1318 mA·h/g) 내에 이의 비용량을 잃지 않는다. 500 사이클 후, 애노드의 비용량은 1050 mA·h/g, 즉 초기 비용량의 80 % 초과이다.
- [0066] 리튬 이온 배터리는 16 mg/ cm^2 의 하중에서 원자비 Ni:Co:Mn 6:2:2인 니켈-코발트 망간 산화물(NCM)을 활성 재료로서 갖는 상기 제조된 애노드 및 캐소드로부터 조립되었다. 10 μm 리튬 호일을 애노드 위에 배치하여 첫 번째 사이클의 쿨롱 효율을 증가시켰다. 25 μm 두께의 폴리프로필렌 분리막을 사용하였다. 5 % v/v 비닐 카보네이트를 첨가하여 부피비 1:1:1의 프로필렌 카보네이트:에틸 메틸 카보네이트:디메틸 카보네이트의 용매 혼합물 중의 LiPF_6 의 1M 용액을 전해질로서 사용하였다. 방전 전류 0.1 C에서 배터리의 초기 용량은 46.5 mA·h였다. 초기 용량을 기준으로 하는 용량의 충방전 사이클 횟수에 대한 의존성(충전 전류 46 mA, 방전 전류 46 mA)은 도 6에 나타내었다. 배터리는 처음 50 사이클 이내에 용량을 잃지 않는다(99.6 %). 500 사이클 후 배터리 용량은

39 mA · h, 즉 초기 용량의 83.5 % 이상이다.

[0067]

실시예 2.

[0068]

실시예 1과 같이 조성물(C)의 분말을 사용하여 애노드 슬러리를 제조하였다. 애노드 슬러리는 분산제 BYK-LP N24710과 함께 n-메틸피롤리돈 중의 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT) Tuball[®]의 현탁액(S)을 사용하여 제조하였다. SWCNT 직경은 평균 직경이 1.49 nm인 1.2 내지 2.1 nm의 범위에 분포하였다(직경은 현탁액의 건조 잔사의 TEM을 사용하여 결정되었을 뿐만 아니라 현탁액의 광학 흡수 스펙트럼에서 흡수 대역 S₁₋₁의 위치로부터도 결정되었다). 파장 532 nm에서의 라만 분광법은 단일벽 탄소 나노튜브의 특징인 1580 cm⁻¹에서의 뚜렷한 G 대역, 및 탄소의 다른 동소체 변형 및 단일벽 탄소 나노튜브의 결합의 특징인 약 1330 cm⁻¹에서의 D 대역을 나타낸다. G/D 대역의 강도 비율은 64이다. 현탁액 중의 SWCNT 농도는 0.4 중량%이다. 분산제 BYK-LP N24710의 농도는 0.8 중량%이다.

[0069]

길이가 10 μm 초과인 번들에 함유된 탄소 나노튜브의 분율은 현탁액(S)의 500 nm에서의 광학 밀도를 상기 현탁액을 8000g에서 1시간 동안 원심분리를 통해 침강시켜 이로부터 긴 번들을 제거한 후의 500 nm에서의 광학 밀도와 비교하여 결정하였다. 유리들 사이에 놓인 현탁액의 현미경 사진이 도 7에 도시되어 있다. 현미경 사진은 두께가 최대 2 μm이고 길이가 10 내지 50 μm인 탄소 나노튜브의 긴 번들을 명확하게 보여준다. 광학 밀도를 결정하기 위해, 현탁액을 0.001 중량%의 현탁액 중 SWCNT 농도 아래까지 n-메틸피롤리돈으로 희석하였다(40배 희석). 침강 전에, 현탁액을 0.01 중량%의 현탁액 중의 SWCNT 농도가 되도록 n-메틸피롤리돈으로 희석하였다(40배 희석). 현탁액을 원심분리에 의해 침강시킨 후의 현미경 사진을 도 8에 나타내었다. 현미경 사진은 탄소 나노튜브의 긴 번들을 나타내지 않는다. 10 mm 두께의 크벳에서 40배 희석된 현탁액(S)의 광학 밀도는 0.56이며, 이는 0.38 중량%의 현탁액(S) 중의 SWCNT 농도에 상응한다. 40배 희석되어 침강된 후 10배 추가로 희석된 현탁액(S)의 광학 밀도는 0.30이며, 이는 현탁액(S) 중의 SWCNT 농도 0.21중량%에 상응한다. 따라서, 길이가 10 μm 초과인 탄소 나노튜브의 긴 번들에서 탄소 나노튜브의 분율은 현탁액 중의 탄소 나노튜브의 총량의 약 54 중량%이다.

[0070]

탄소 나노튜브의 번들 개수의 크기 분포는 40배 희석된 현탁액(S)의 동적 광산란(DLS)에 의해 결정되었다. Malvern Zetasizer ZS 기기를 사용하여 DLS에 의해 취득한 현탁액(S) 중의 입자(나노튜브 및 이들의 번들) 개수의 유체역학적 직경 분포는 사각형 표시가 있는 곡선으로 도 4에 도시되어 있다. 도 4의 데이터에 기초해서, 나노튜브 번들 개수의 크기 분포는 100 내지 700 nm 및 4 내지 8 μm 범위의 유체역학적 직경을 갖는 2개의 모드를 갖는다. 분포의 제2 모드는 길이가 10 μm 초과인 나노튜브의 번들에 상응하며, 이의 중량 분율은 전술한 바와 같이 약 54중량%로 결정되었다. 제1 모드는 길이가 확실히 8 μm 미만(< 10 x 800 nm)인 번들에 상응한다. 이 최대값은 D_{hm} = 370 nm에서의 모드를 갖는 번들 개수의 로그 정규 유체역학적 직경 분포로 설명되며, 이는 부등식인 수학적 식에 따라 2.25 μm < L_m < 3.7 μm를 의미한다.

[0071]

NMP 중의 현탁액(S) 400g을 부피 800ml의 유리 비이커에 넣고, 조성물(C) 47.7g을 첨가하고, 원판형 임펠러를 갖는 오버헤드 교반기를 사용하여 임펠러 회전 속도 2000rpm에서 30분 동안 혼합하였다. 이어서, 동일한 조건에서 다시 2시간 동안 혼합된 폴리비닐리덴플루오라이드 분말 0.53g을 첨가하고, 균질한 애노드 슬러리를 수득하였다. 수득된 애노드 슬러리의 건조 잔사는 활성 성분 90중량%, 탄소 나노튜브 3중량%, 분산제 BYK-LP N24710 6 중량%, 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 1중량%를 포함한다. 생성된 슬러리에서 60 중량%의 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 탄소 나노튜브 번들로 묶인다. 단일벽 탄소 나노튜브의 번들은 길이에 의해 2개의 모드로 분포되며 3.7 μm 미만의 길이에서의 모드가 더 강하다.

[0072]

애노드를 제조하기 위해, 수득된 애노드 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 구리 호일에 도포하고, 110 °C에서 1시간 동안 건조시키고, 애노드 재료의 밀도 1.3 g/cm³까지 5t 힘으로 캘린더에서 압축하였다. 애노드에 대한 활성 재료의 하중은 2.4 mg/cm²이다. 면적이 17.5 cm²인 애노드를 애노드 재료를 갖는 호일로부터 절단하여, 여기에 니켈 납을 용접하였다. 애노드 슬러리와 함께 도입된 것 이외에 어떠한 탄소 나노튜브도 애노드에 도입되지 않았다. 따라서, 애노드 내의 54 중량%의 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 탄소 나노튜브 번들로 묶여 있다. 단일벽 탄소 나노튜브의 번들은 길이에 의해 2개의 모드로 분포되며, 3.7 μm 미만의 번들 길이에서 분포의 모드가 더 강하다.

[0073]

애노드 특성을 결정하기 위해, 5% v/v 비닐 카보네이트를 첨가하여 부피비 1:1:1의 프로필렌 카보네이트:에틸메

틸 카보네이트:디메틸 카보네이트의 용매 혼합물 중의 LiPF_6 의 1M 용액을 사용하여 Li 캐소드 및 Li 기준 전극 및 전해질로 전지를 조립하였다. 애노드 재료 1 g당 충전 전류 2 A에서 애노드의 초기 비용량은 애노드 재료 1 g당 1079 mA·h이다. 비용량 대 충방전 사이클 횟수(충전 전류 2 A/g, 방전 전류 1 A/g)는 도 9에 도시되어 있다. 애노드는 처음 50 사이클내에 이의 비용량을 잃지 않는다(1116 mA·h/g) . 500 사이클 후, 애노드의 비용량은 868 mA·h/g, 즉 초기 비용량의 80 % 초과이다.

[0074]

실시예 3.

[0075]

애노드 슬러리는 실시예 1과 유사하게 제조되었지만, 조성물(C)로서 CSR 60 nm의 치수와 직경 2.5 μm 의 분말 입자의 중량 분포의 중앙값을 갖는 분산된 규소 분말을 사용하고, 용매, 물 및 Na-카복시메틸 셀룰로스 분산제를 조성물(C)과 함께 현탁액에 도입하였다. 조성물(C)은 현탁액(S)에 도입되기 전에 Na-카복시메틸 셀룰로스 용액에 의해 습윤되어 미세 규소 분진이 작업장 공기로 들어가는 것을 방지한다. 온도 상승에 따른 산소 흐름에서 온도 프로그램된 산화 과정에서 조성물(C)의 샘플 중량 변화에 대한 데이터에 기초해서, 사용된 규소 분말은 부분적으로 산화되고 X선 비정질 산화규소를 함유한다. 화학량론적 SiO_2 에 비해 산소 결핍은 조성물(C)의 초기 중량의 10.4 중량%이다(200 내지 1400 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 중량 증가). 따라서, 상기 상 조합에서 산소:규소 함량의 총 원자비는 0.09이다.

[0076]

0.1 중량% 농도의 Na-카복시메틸 셀룰로스 수용액 10 g으로 미리 습윤된 분말(C) 2.0 g을 현탁액(S) 30 g에 도입하고, 균질 슬러리가 수득될 때까지 혼합하였다. 수득된 애노드 슬러리의 건조 잔사는 활성 성분 86.3중량%, Na-카복시메틸 셀룰로스 8.3중량%, 및 탄소 나노튜브 5.3중량%를 포함한다. 생성된 슬러리에서 19 중량%의 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 탄소 나노튜브 번들로 묶인다. 단일벽 탄소 나노튜브의 번들은 번들 길이에 의해 2개의 모드로 분배되고, 400 nm의 유체역학적 직경에서의 모드가 더 강하다.

[0077]

애노드는 상기 수득된 애노드 슬러리로 부터 실시예 1과 유사하게 제조되었다. 애노드 재료 1 g당 충전 전류 2 A에서 애노드의 초기 비용량은 애노드 재료 1g당 1160mA·h이다. 50회 충방전 사이클(충전 전류 2 A/g, 방전 전류 1 A/g) 후 애노드의 비용량은 1115mA·h/g이다. 500 사이클 후, 애노드의 비용량은 970 mA·h/g, 즉 초기 비용량의 83% 이상이다. 애노드 내의 19 중량%의 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 탄소 나노튜브의 번들로 묶여 있다. 단일벽 탄소 나노튜브의 번들은 길이에 의해 2개의 모드로 분배되고, 400 μm 미만의 유체역학적 직경에서의 모드가 더 강하다.

[0078]

리튬 이온 배터리는 상기 제조된 애노드를 사용하여 실시예 1과 유사하게 제조되었다. 방전 전류 0.1C에서 배터리의 초기 용량은 44.8mA·h였다. 처음 50번의 충방전 사이클(충전 전류 45mA, 방전 전류 45mA) 내에 배터리는 이의 용량을 잃지 않는다(99.0%). 500 사이클 후, 배터리의 용량은 37 mA·h, 즉 초기 용량의 82.5 % 초과이다.

[0079]

실시예 4.

[0080]

애노드 슬러리는 실시예 1과 유사하게 제조되었지만, 현탁액(S)으로서 직경이 1.2 내지 2.8 nm이고 평균 직경이 1.8 nm인 단일벽 및 이중벽 탄소 나노튜브의 혼합물의 수성 현탁액(직경은 현탁액의 건조 잔기의 TEM을 사용하여 결정될 뿐만 아니라 라만 스펙트럼에서 호흡 모드 대역의 위치로부터도 결정되었다)을 사용하였고, 상기 현탁액(S)에 조성물(C)을 도입하는 단계 후에, 상기 혼합물에 스티렌-부타디엔 고무의 라텍스를 첨가하고, 생성된 혼합물을 혼합하여 균질한 슬러리를 수득하였다. 라만 스펙트럼에서 G/D 대역의 강도 비율은 34이다. 단일벽 탄소 나노튜브와 함께 번들로 묶인 이중벽 탄소 나노튜브의 존재는 도 10에 나타난 전자 현미경 사진으로 확인된다. 상기 수성 현탁액(S) 중의 탄소 나노튜브의 농도는 0.05중량%이다. 현탁액은 또한 분산제로서 0.1 중량%의 Li-카복시메틸 셀룰로스(Li-CMC)를 포함한다.

[0081]

길이가 10 μm 초과인 탄소 나노튜브의 긴 번들에서 탄소 나노튜브의 분율은 현탁액 중의 탄소 나노튜브의 총량의 12 중량%이다. DLS 데이터에 기초해서, 나노튜브 번들은 2개의 모드로 분포되며 유체역학적 직경 360 nm에서의 모드와 약 6 μm 에서의 모드를 갖는다(두 번째 최대 값은 매우 약하다).

[0082]

조성물(C) 2.0g과 동시에 부타디엔-스티렌 고무의 20 중량% 라텍스 0.3 g을 현탁액(S) 30 g에 첨가하고, 균질 슬러리가 수득될 때까지 혼합하였다. 수득된 애노드 슬러리의 건조 잔사는 활성 성분 94.9 중량%, 탄소 나노튜브의 스티렌-부타디엔 고무 2.9중량%, Li-카복시메틸 셀룰로스 1.47 중량%, 및 탄소 나노튜브 0.73 중량%를 포함한다. 생성된 슬러리에서 12 중량%의 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 및 이중벽 탄소 나노튜브 번들로 묶여 있다. 단일벽 및 이중벽 탄소 나노튜브의 번들은 번들 길이에 의해 2개의 모드로 분포되며 3.6 μm 의 길이에서의 모드가 더 강하다.

- [0083] 애노드는 상기 수득된 애노드 슬러리로부터 실시예 1과 유사하게 제조되었다. 애노드 재료 1 g당 충전 전류 2 A에서 애노드의 초기 비용량은 애노드 재료 1g당 1481 mA·h이다. 50회 충방전 사이클(충전 전류 2 A/g, 방전 전류 1 A/g) 후 애노드의 비용량은 1284mA·h/g이다. 500 사이클 후, 애노드의 비용량은 1193 mA·h/g, 즉 초기 비용량의 80 % 미만이다. 애노드 내의 12 중량%의 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 및 이중벽 탄소 나노튜브의 번들로 묶여 있다. 단일벽 및 이중벽 탄소 나노튜브의 번들은 번들 길이에 의해 2개의 모드로 분포되며 3.6 μm의 길이에서의 분포 모드가 더 강하다.
- [0084] 실시예 5.
- [0085] 애노드 슬러리는 실시예 2와 유사하게 제조되었지만, n-메틸 피롤리돈(NMP) 중의 단일벽 및 다중벽 탄소 나노튜브의 혼합물의 현탁액을 현탁액(S)로서 사용하고, NMP 중의 폴리아크릴산의 Li 염 용액을 현탁액(S)에 조성물(C)을 도입하는 것과 동시에 첨가하고, 수득된 혼합물을 균질한 슬러리를 수득하였다. 현탁액(S) 내의 단일벽 탄소 나노튜브의 농도는 0.4 중량%이고, 다중벽 탄소 나노튜브의 농도는 3.0 중량%이다. 단일벽 탄소 나노튜브의 평균 직경은 1.6 nm이고, 다중벽 탄소 나노튜브의 평균 직경은 10 nm이다(직경은 현탁액의 건조 잔사의 TEM을 사용하여 결정되었고, 단일벽 탄소 나노튜브의 경우 라만 스펙트럼에서 방사형 호흡 모드(RBM) 대역의 위치로부터도 결정되었다). 현탁액 건조 잔사의 라만 스펙트럼에서 G/D 대역의 강도 비율은 7이다. 현탁액은 또한 1.0 중량%의 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 분산제로서 함유한다.
- [0086] 현탁액(S)의 500 nm에서의 광학 밀도를 상기 현탁액을 원심분리를 통한 침강에 의해 이로부터 긴 번들을 제거한 후의 500 nm에서의 광학 밀도와 비교함으로써 결정된 길이가 10 μm 초과인 탄소 나노튜브의 긴 번들에서 단일벽 탄소 나노튜브의 비율은, 현탁액 중의 탄소 나노튜브의 총량의 6 중량%이다. DLS 데이터에 기초하여, 현탁액 중의 입자는 유체역학적 직경 300nm에서의 모드를 갖는 넓은 비대칭인 1개 모드의 분포를 갖는다.
- [0087] 조성물(C) 7.0 g과 동시에 NMP 중의 폴리아크릴산의 Li 염(Li-PA)의 3 중량% 용액 10.0 g을 상기 현탁액(S) 30 g에 첨가하고, 혼합물을 혼합하여 균질한 슬러리를 수득하였다. 수득된 애노드 슬러리의 건조 잔사는 80.8 중량%의 활성 성분 및 12.1 중량%의 탄소 나노튜브를 포함한다. 생성된 슬러리에서 6중량%의 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 탄소 나노튜브 번들로 묶여 있다. 애노드 슬러리 중의 탄소 나노튜브 번들은 길이에 따라 분포되며, 3 μm 미만의 번들 길이에서의 모드를 갖는다.
- [0088] 애노드는 상기 수득된 애노드 슬러리로부터 실시예 2와 유사하게 제조되었다. 애노드 재료 1 g당 충전 전류 2A에서 애노드의 초기 비용량은 애노드 재료 1g당 963 mA·h이다. 50회 충방전 사이클(충전 전류 2 A/g, 방전 전류 1 A/g) 후 애노드의 비용량은 928mA·h/g이다. 500 사이클 후, 애노드의 비용량은 795 mA·h/g, 즉 초기 비용량의 82 % 미만이다. 애노드 내의 6 중량%의 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 탄소 나노튜브 번들로 묶여 있다. 애노드의 탄소 나노튜브 번들은 길이에 따라 분포되어 있으며, 3 μm 미만의 번들 길이에서의 모드를 갖는다.
- [0089] 실시예 6.
- [0090] 애노드 슬러리는 실시예 2와 유사하게 제조되었지만, 디메틸아세트아미드(DMAA)에 염소를 함유하는 작용기 및 산소를 함유하는 작용기를 포함하는 표면을 갖는 단일벽 탄소 나노튜브의 현탁액을 현탁액(S)로서 사용되고, 상기 현탁액(S)에 조성물(C)을 도입하는 단계 후에, 분산제 폴리비닐피롤리돈을 상기 수득된 혼합물에 첨가한 다음, 수득된 혼합물을 혼합하여 균질한 슬러리를 생성하였다. 현탁액은 n-메틸피롤리돈 중에 0.6 중량%의 단일벽 탄소 나노튜브를 함유한다. 에너지 분산 분광법(EDS)에 의한 원소 분석의 결과에 따르면, 현탁액의 건조 잔사는 탄소 97.1 중량%; 산소 2.2 중량%; 철 0.27 중량%, 및 염소 0.47 중량%를 포함한다. 개질된 재료의 EDS 스펙트럼은 도 11에 제공된다. 따라서, 현탁액(S) 중의 탄소 나노튜브의 표면은 염소를 함유하는 작용기를 0.47 중량% 초과하여 포함하고 산소를 포함하는 작용기를 2.2 중량% 초과하여 포함한다.
- [0091] 광 파장 532 nm에 대한 라만 분광법 결과에 따르면, G 모드 및 D 모드의 적분 강도의 비율은 97이다. 단일벽 탄소 나노튜브는 평균 직경이 1.6 nm인 1.2 내지 2.8 nm 범위의 직경으로 분포된다(직경은 현탁액의 건조 잔기의 TEM을 사용하여 결정될 뿐만 아니라 라만 스펙트럼에서 호흡 모드 대역의 위치로부터도 결정되었다).
- [0092] 현탁액(S)의 500 nm에서의 광학 밀도를 상기 현탁액을 원심분리를 통한 침강에 의해 이로부터 긴 번들을 제거한 후의 500 nm에서의 광학 밀도와 비교함으로써 결정된 길이가 10 μm 초과인 탄소 나노튜브의 긴 번들 내의 탄소 나노튜브의 비율은 현탁액 중의 탄소 나노튜브 총량의 28중량%이다. DLS 데이터에 기초해서, 탄소 나노튜브의 번들은 420 nm에서의 모드(더 강한 것) 및 6.5 μm에서의 모드(덜 강한 것)드로 유체역학적 직경별로 2개의 모드로 분포된다.

- [0093] 조성물(C) 2.0 g을 현탁액(S) 30 g에 첨가하고 혼합한 다음, DMAA 중의 폴리비닐 피롤리돈의 5 중량% 용액 1.5 g을 상기 혼합물에 첨가하고, 균질 슬러리가 수득될 때까지 혼합하였다. 수득된 애노드 슬러리의 건조 잔사는 활성 성분 88.4 중량%, 폴리비닐피롤리돈 3.4 중량%, 및 단일벽 탄소 나노튜브 8.2 중량%를 포함한다. 생성된 슬러리 중의 28 중량%의 탄소 나노튜브는 변들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 탄소 나노튜브 변들로 묶여 있다. 애노드 슬러리에서 단일벽 탄소 나노튜브의 변들은 길이에 의해 2개의 모드로 분포되며, 4.2 μm 미만의 길이에서의 모드가 더 강하다.
- [0094] 상기 수득된 애노드 슬러리로부터 실시예 2와 유사하게 애노드를 제조하였다. 애노드 재료 1 g당 충전 전류 2 A에서 애노드의 초기 비용량은 애노드 재료 1g당 1122 mA·h이다. 50회 충방전 사이클(충전 전류 2 A/g, 방전 전류 1 A/g) 후 애노드의 비용량은 1081 mA·h/g이다. 500 사이클 후, 애노드의 비용량은 931 mA·h/g, 즉 초기 비용량의 83 % 미만이다. 생성된 슬러리에서 28 중량%의 탄소 나노튜브는 변들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 탄소 나노튜브 변들로 묶여 있다. 애노드 내의 단일벽 탄소 나노튜브 변들은 길이에 의해 2개의 모드로 분포되어 있으며 4.2 μm 미만의 길이에서의 모드가 더 강하다.
- [0095] 실시예 7.
- [0096] 애노드 슬러리는 실시예 2와 유사하게 제조되었지만, n-메틸피롤리돈 중 불소로 개질된 단일벽 탄소 나노튜브 0.25중량%의 현탁액을 현탁액(S)으로 사용하고, 현탁액(S)을 조성물(C)과 혼합한 후, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)의 분말을 혼합물에 첨가하였다. 현탁액 중의 단일벽 탄소 나노튜브를 불소로 개질하였다. TEM 데이터에 기초해서, 현탁액 중의 탄소 나노튜브는 평균 직경 1.5 nm의 단일벽이며, 이는 광학 흡수 스펙트럼에서 흡수 대역 S_{1-1} 의 위치에 대한 데이터로도 확인된다. X 선 발광 분광법(XPS)의 데이터에 기초해서, 탄소 나노튜브 중의 불소의 중량 분율은 14 %이고, 산소의 중량 분율은 7 %이며, 탄소는 잔여량이다. 파장 532nm에서 라만 스펙트럼의 G/D 비율은 2.4이다. 이러한 낮은 G/D 값은 또한 불소 함유 작용기를 갖는 SWCNT 표면이 고도로 작용화되었음을 확인시켜준다.
- [0097] 현탁액(S)의 현미경 사진이 도 12에 제공된다. 현탁액(S)의 파장 500 nm에서의 광학 밀도를 상기 현탁액을 원심 분리를 통해 침강시켜 이로부터 긴 변들을 제거한 후의 파장 500 nm에서의 광학 밀도와 비교함으로써 결정된 길이가 10 μm 초과인 탄소 나노튜브의 긴 변들 중 탄소 나노튜브의 분율은 현탁액 중의 탄소 나노튜브 총량의 9 중량%이다. DLS 데이터에 기초해서, 탄소 나노튜브의 변들은 유체역학적 직경별로 2개의 모드로 분포되고, 370 nm에서의 모드(더 강한 것) 및 4.8 μm 에서의 모드(덜 강한 것)를 갖는다.
- [0098] 현탁액(S) 30g을 100 cm^3 비이커에 넣은 후, 조성물(C) 2.375g을 첨가하고, 원판형 임펠러를 갖는 오버헤드 교반기를 이용하여 임펠러 회전 속도 2000rpm에서 0.5시간 동안 혼합한 다음, 폴리비닐리덴 플루오라이드 분말 50 mg을 첨가하고, 균질한 슬러리가 수득될 때까지 동일한 조건으로 다시 2시간 동안 혼합하였다. 상기 수득된 애노드 슬러리의 건조 잔사는 활성 성분 95중량%, 탄소 나노튜브 3중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 2중량%를 포함한다. 생성된 슬러리에서 9 중량%의 탄소 나노튜브는 변들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 탄소 나노튜브 변들로 묶여 있다. 단일벽 탄소 나노튜브의 변들은 변들 길이에 의해 2개의 모드로 분포되며, 3.7 μm 미만의 변들 길이에서의 모드가 더 적다.
- [0099] 상기 수득된 애노드 슬러리로부터 실시예 2와 유사하게 애노드를 제조하였다. 애노드에 대한 활성 재료의 하중은 2.4 mg/cm^2 이다. 면적이 17.5 cm^2 인 애노드를 애노드 재료를 갖는 호일로부터 절단하여, 여기에 니켈 납을 용접하였다. 애노드 슬러리와 함께 도입된 것 이외에 어떠한 탄소 나노튜브도 애노드에 도입되지 않았다. 따라서, 생성된 슬러리 중의 9 중량%의 탄소 나노튜브는 변들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 탄소 나노튜브 변들로 묶여 있다. 단일벽 탄소 나노튜브의 변들은 길이에 의해 2개의 모드로 분포되며, 3.7 μm 미만의 변들 길이에서의 모드가 더 적다.
- [0100] 애노드 특성을 결정하기 위해, 5% v/v 플루오로에틸렌 카보네이트를 첨가하여 부피비 1:1:1의 프로필렌 카보네이트:에틸메틸 카보네이트:디메틸 카보네이트의 용매 혼합물 중의 LiPF_6 의 1M 용액을 사용하여 Li 캐소드 및 Li 기준 전극 및 전해질로 전지를 조립하였다. 애노드 재료 1 g당 충전 전류 2 A에서 애노드의 초기 비용량은 애노드 재료 1g당 1257 mA·h/g의 애노드 재료이다. 비용량 대 충방전 사이클 횟수(충전 전류 2 A/g, 방전 전류 1 A/g)는 도 13에 도시되어 있다. 애노드는 처음 50 사이클 내에, 애노드의 비용량은 1257 mA·h/g로부터 1302 mA·h/g로 증가한다. 500 사이클 후, 애노드의 비용량은 1117 mA·h/g, 즉 초기 비용량의 88 % 미만이다.
- [0101] 리튬 이온 배터리는 14 mg/cm^2 의 하중에서 활성 재료로서 상기 수득된 애노드 및 리튬-철-포스페이트,

LiFePO₄(LFP)를 갖는 캐소드로부터 조립되었다. 10 μm 리튬 호일을 애노드 위에 배치하여 첫 번째 사이클의 쿨롱 효율을 증가시켰다. 25 μm 두께의 폴리프로필렌 분리막을 사용하였다. 5 % v/v 플루오로에틸렌 카보네이트를 첨가하여 부피비 1:1:1의 프로필렌 카보네이트:에틸메틸 카보네이트:디메틸 카보네이트의 용매 혼합물 중의 LiPF₆의 1M 용액을 전해질로서 사용하였다. 방전 전류 0.1 C에서 배터리의 초기 용량은 37.5 mA·h였다. 초기 용량을 기준으로 하는 용량 대 충방전 사이클 횟수(충방전 전류 37.5 mA)는 도 14에 나타내었다. 처음 200 사이클 이내에 배터리는 이의 용량이 다소 증가한다. 500 사이클 후 배터리 용량은 37.5 mA·h, 즉 초기 용량의 100%이다.

- [0102] 실시예 8.
- [0103] 애노드 슬러리는 실시예 1과 유사하게 제조되었지만, 현탁액(S)에 조성물(C)을 첨가하고 혼합한 후, 흑연을 추가로 도입하여 혼합하고, 스티렌-부타디엔 라텍스를 추가로 첨가한 후, 균질한 슬러리가 수득될 때까지 혼합하였다.
- [0104] 현탁액(S) 225 g을 400 cm³ 비이커에 넣은 다음, 여기에 조성물(C) 13.5 g을 첨가하고, 원판형 임펠러를 갖는 오버헤드 교반기를 사용하여 임펠러 회전 속도 2000 rpm에서 0.5 시간 동안 혼합하고; 이후 BET 비표면적이 3 m²/g인 흑연 13.5 g을 첨가하고, 2시간 동안 혼합한 다음; 20 중량%의 스티렌-부타디엔 라텍스 3.5g을 첨가하고, 균질한 슬러리가 수득될 때까지 동일한 조건 하에 다시 2시간 동안 혼합하였다. 수득된 애노드 슬러리의 건조 잔사는 조성물(C) 50.1중량%, 탄소 나노튜브 3중량%, 흑연 40중량%, 카복시메틸 셀룰로스 4.5중량%, 및 스티렌-부타디엔 고무 2.3중량%를 포함한다. 생성된 슬러리에서 19 중량%의 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 탄소 나노튜브 번들로 묶여 있다. 단일벽 탄소 나노튜브의 번들은 길이에 의해 2개의 모드로 분포되어 있으며, 4 μm 미만의 길이에서의 모드가 더 강하다.
- [0105] 애노드를 제조하기 위해, 수득된 애노드 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 구리 호일에 도포하고, 50 °C에서 1시간 동안 건조시키고, 애노드 재료의 밀도 1.4 g/cm³까지 7t 힘으로 캘린더에서 압축하였다. 애노드에 대한 활성 재료의 하중은 3.2 mg/cm² 이다. 면적이 17.5 cm²인 애노드를 애노드 재료를 갖는 호일로부터 절단하여, 여기에 니켈 납을 용접하였다. 애노드 슬러리와 함께 도입된 것 이외에 어떠한 탄소 나노튜브도 애노드에 도입되지 않았다. 따라서, 애노드 내의 19 중량%의 탄소 나노튜브는 번들 길이가 10 μm 초과인 단일벽 탄소 나노튜브 번들로 묶여 있다. 애노드 내의 단일벽 탄소 나노튜브의 번들은 길이에 의해 2개의 모드로 분포되며, 4 μm 미만의 번들 길이에서의 모드가 더 강하다.
- [0106] 애노드 특성을 결정하기 위해, 3 % v/v 비닐 카보네이트를 첨가하여 부피비 1:1:1의 프로필렌 카보네이트:에틸메틸 카보네이트:디메틸 카보네이트의 용매 혼합물 중의 LiPF₆의 1M 용액을 사용하여 Li 캐소드 및 Li 기준 전극 및 전해질로 전지를 조립하였다. 애노드 재료 1 g당 충전 전류 2 A에서 애노드의 초기 비용량은 애노드 재료 1 g당 634 mA·h/g이다. 비용량 대 충방전 사이클 횟수(충전 전류 2 A/g, 방전 전류 1 A/g)는 도 15에 도시되어 있다. 처음 300 사이클 내에, 애노드의 비용량은 670 내지 690 mA·h/g까지 증가한다. 500 사이클 후, 애노드의 비용량은 581 mA·h/g, 즉 초기 비용량의 91% 미만이다.
- [0107] 실시예 9 (비교용).
- [0108] 애노드 슬러리는 실시예 1과 유사하게 제조되었지만, 길이가 10 μm 초과인 단일벽 탄소 나노튜브의 긴 번들을 거의 함유하지 않는 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT) Tuball[®]의 수성 현탁액(S)을 사용하였다. 이러한 번들이 유의한 양으로 존재하지 않는 것은 광학 현미경에서 가시화될 수 있는 섬유 입자가 없음을 나타내는 광학 현미경 데이터 뿐만 아니라 유체역학적 직경이 800 nm 초과인 입자를 나타내지 않는 DLS 데이터에 의해서도 확인된다: DLS 데이터에 기초하여, 유체역학적 직경 약 90 nm 및 380 nm 범위의 모드를 갖는 2개 모드의 입자 분포가 현탁액에서 관찰되고, 더 작은 모드는 아마도 개별 탄소 나노튜브 및 매우 얇은 번들에 상응하는 반면, 두 번째 모드는 길이가 6 μm 미만인 탄소 나노튜브의 번들에 상응한다. 탄소 나노튜브 번들의 길이 분포의 더 큰 모드는 3.8 μm 미만이다. 현탁액(S)에 대한 DLS 곡선은 삼각형 표시가 있는 곡선으로 도 1에 제공된다.
- [0109] 길이가 10 μm 초과인 번들에 함유된 탄소 나노튜브의 분율은 실시예 1과 유사하게 현탁액(S)의 500 nm에서의 광학 밀도를 상기 현탁액을 원심분리를 통한 침강에 의해 이로부터 긴 번들을 제거한 후의 500 nm에서의 광학 밀도와 비교하여 결정하였다. 광 경로 길이 10 mm에서 400배 희석된 현탁액(S)의 광학 밀도는 0.58이며, 이는 현탁액(S) 중의 SWCNT 농도 0.39 중량%에 상응한다. 400배 희석되고 침강 처리된 현탁액(S)의 광학 밀도는 0.56이

며, 이는 현탁액(S) 중의 SWCNT 농도 0.38 중량%에 상응한다. 따라서, 길이가 10 μm 초과인 탄소 나노튜브의 긴 번들에서 탄소 나노튜브의 분율은 현탁액 중의 탄소 나노튜브의 총량의 3중량% 미만이다.

[0110] 이러한 현탁액(S)의 건조 잔사에 대한 G/D 대역의 강도 비율은 87이다. 실시예 1에서와 같이, 현탁액 중의 SWCNT 농도는 0.4 중량%이고, 현탁액은 또한 분산제로서 0.6 중량%의 Na-카복시메틸 셀룰로스(CMC)를 함유한다.

[0111] 실시예 1에서와 같이, 수득된 애노드 슬러리의 건조 잔사는 활성 성분 90중량%, 탄소 나노튜브 3중량%, Na-CMC 4.5중량%, 및 부타디엔-스티렌 고무 2.5중량%를 포함한다.

[0112] 이의 시험을 위한 애노드 제조 및 전지 조립의 절차는 실시예 1과 유사하였다. 애노드 재료 1 g당 충전 전류 2 A에서 애노드의 초기 비용량은 애노드 재료 1 g당 1241 mA·h이고, 이는 실시예 1에 따른 애노드 용량에 매우 근접하다. 그러나, 사이클 50(충전 전류 2 A/g, 방전 전류 1 A/g) 후에 이미 애노드의 비용량은 1056 mA·h/g로 떨어진다. 500 사이클 후, 애노드의 비용량은 712 mA·h/g, 즉 초기 비용량의 58% 미만이다. 따라서, 현탁액(S) 내에 탄소 나노튜브의 긴 번들이 없으면 초기 용량의 20 %를 잃을 때까지 애노드가 지지하는 사이클 횟수에 부정적인 영향을 미친다. 청구된 기술적 결과를 달성하기 위해서는 현탁액(S) 내에 길이가 10 μm 초과인 탄소 나노튜브 번들의 존재가 요구된다.

[0113] **산업적 응용 가능성**

[0114] 본 발명은 전기 기술 산업, 특히 리튬 이온 배터리, 규소 함유 음극(애노드)을 갖는 리튬 이온 배터리의 생산 및 리튬 이온 배터리용 애노드의 제조에 사용될 수 있다.

[0115] **인용 목록**

[0116] 인용 문헌의 목록

[0117] **특허 문헌**

[0118] 특허 문헌 1: 특허 US8263265

[0119] 특허 문헌 2: 특허 US8617746

[0120] 특허 문헌 3: 특허 EP2755263B1

[0121] 특허 문헌 4: 특허 US8697286

[0122] 특허 문헌 5: 특허 RU2717516C2

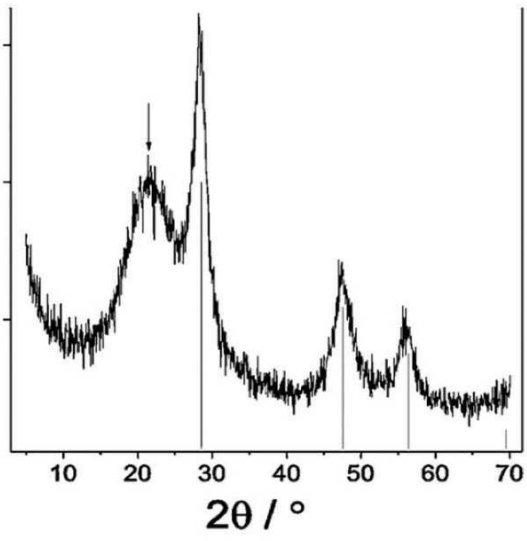
[0123] **특허 이외의 문헌**

[0124] 특허 이외의 문헌 1: N. Nair, W. Kim, R.D. Braatz, M.S. Strano, "Dynamics of Surfactant-Suspended single-walled Carbon Nanotubes in a Centrifugal Field" Langmuir, 2008, Vol.24, pp.1790-1795, doi: 10.1021/la702516u

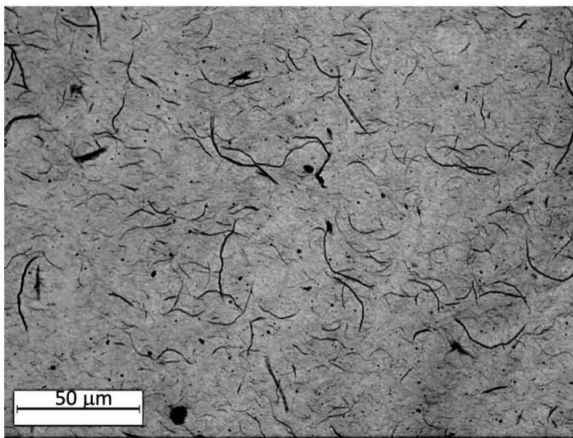
[0125] 특허 이외의 문헌 2: J. Gigault, I. Le Heucho, S. Dubascoux, M. Potin-Gautier, G. Lespes Single-walled carbon nanotube length determination by asymmetrical-flow field-flow fractionation hyphenated to multi-angle laser-light scattering. J. Chromatogr. A, 2010, Vol. 1217, pp. 7891-7897

도면

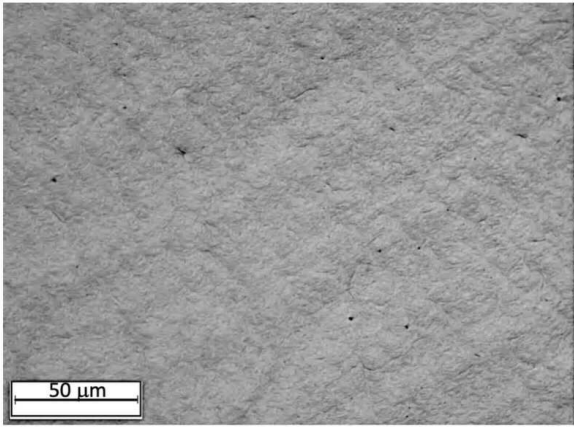
도면1



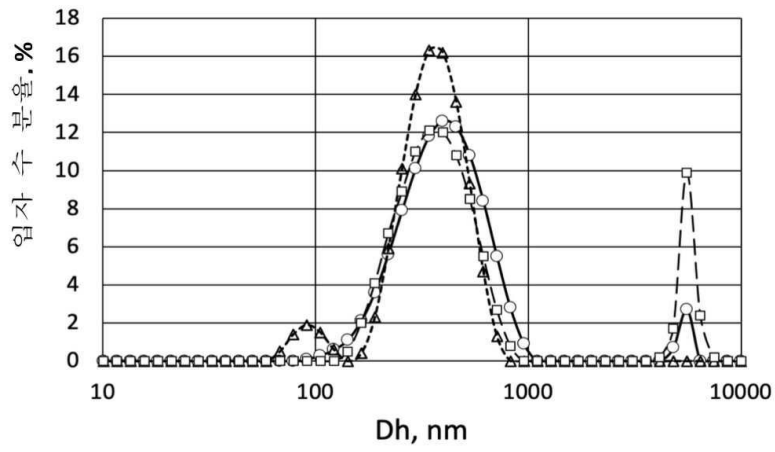
도면2



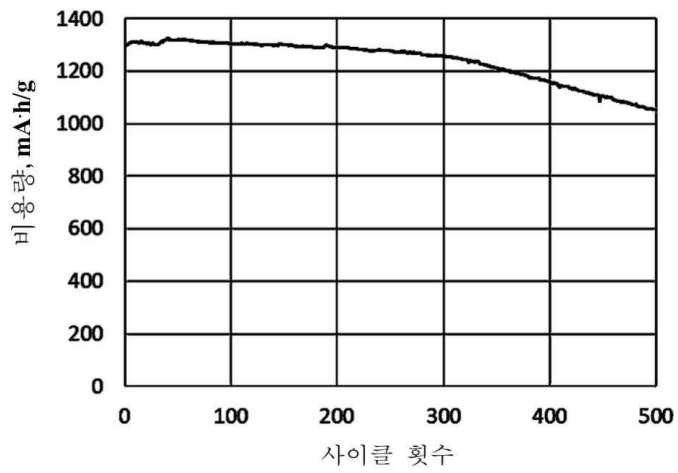
도면3



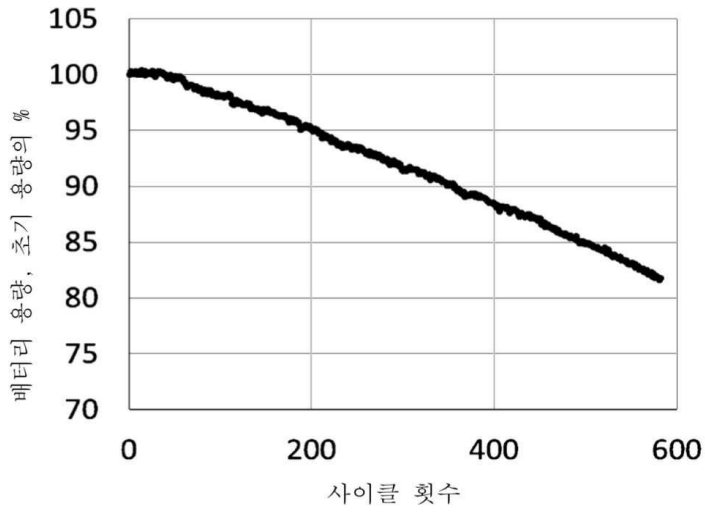
도면4



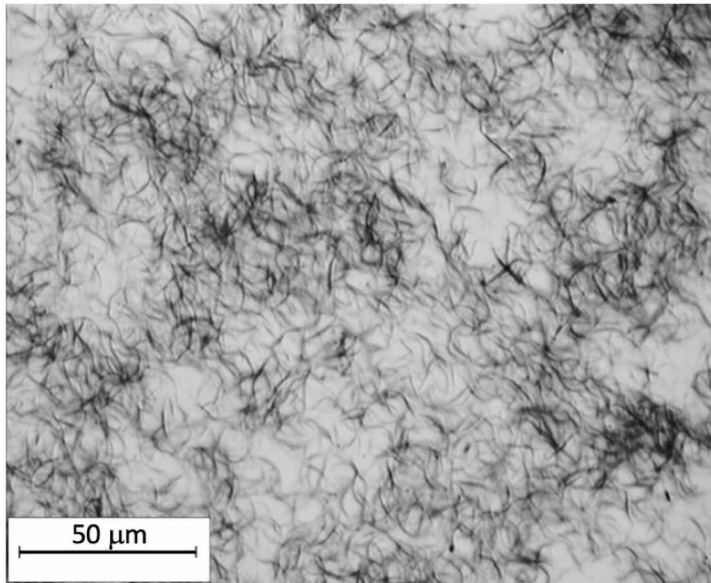
도면5



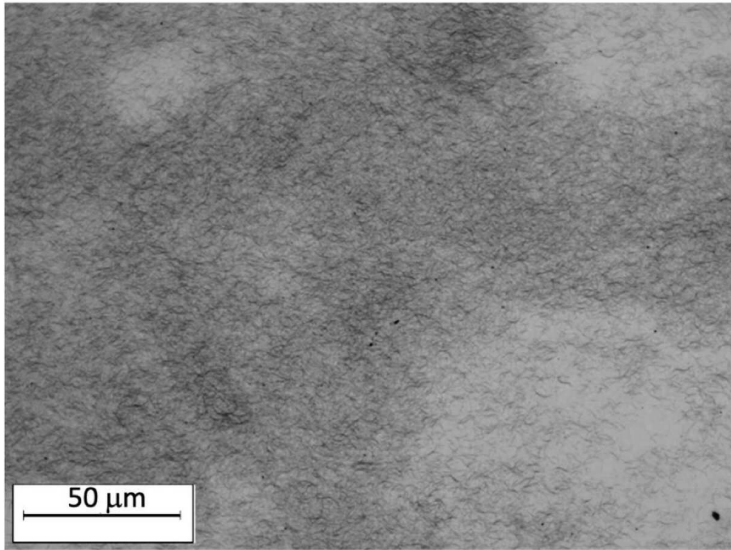
도면6



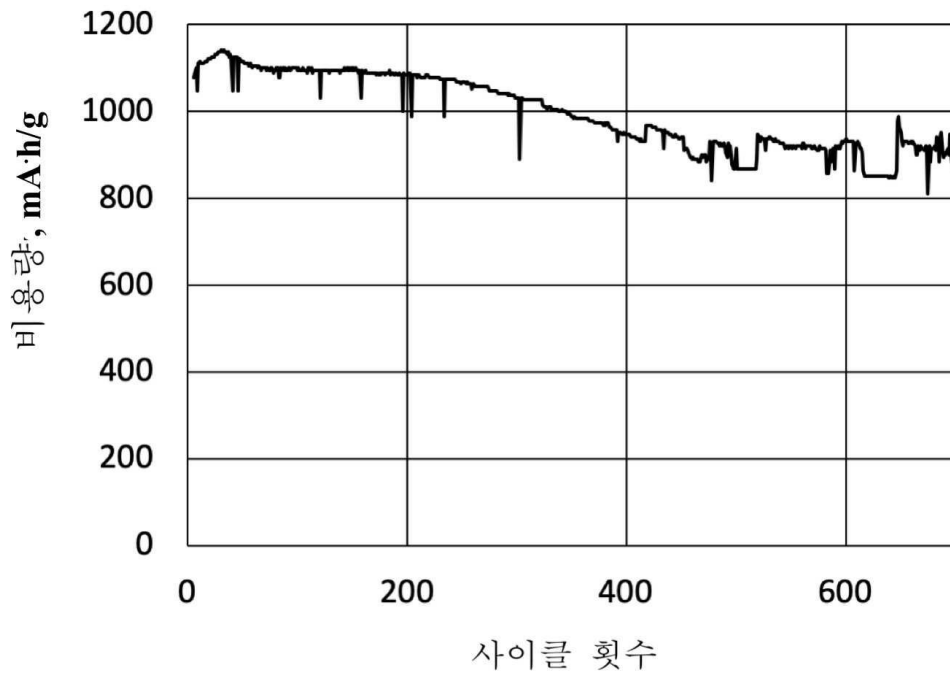
도면7



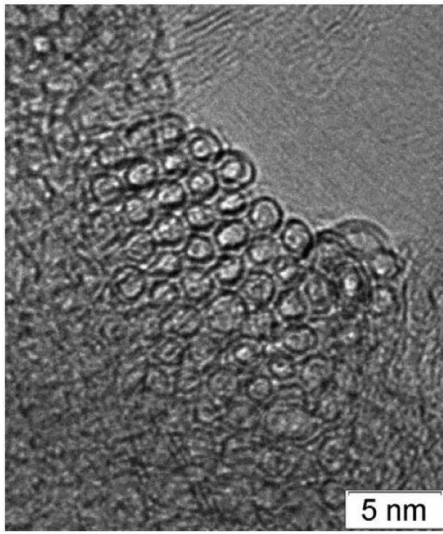
도면8



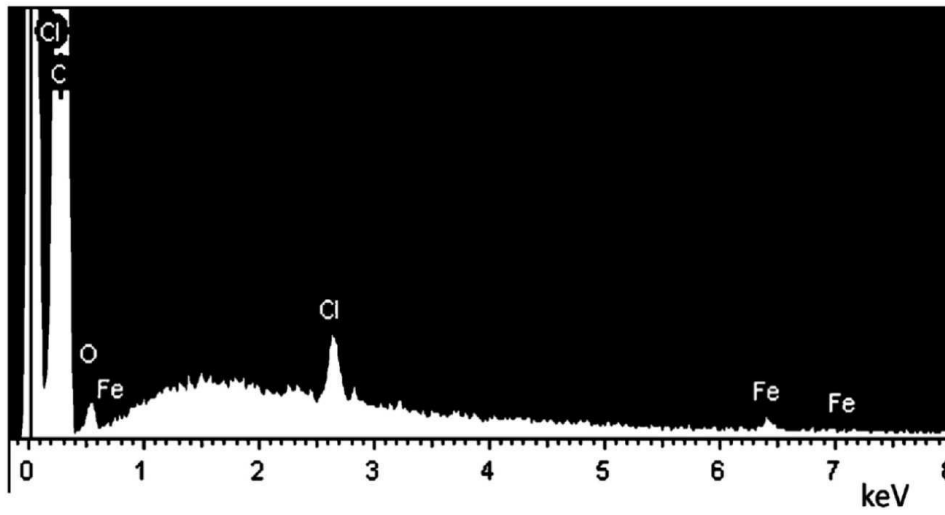
도면9



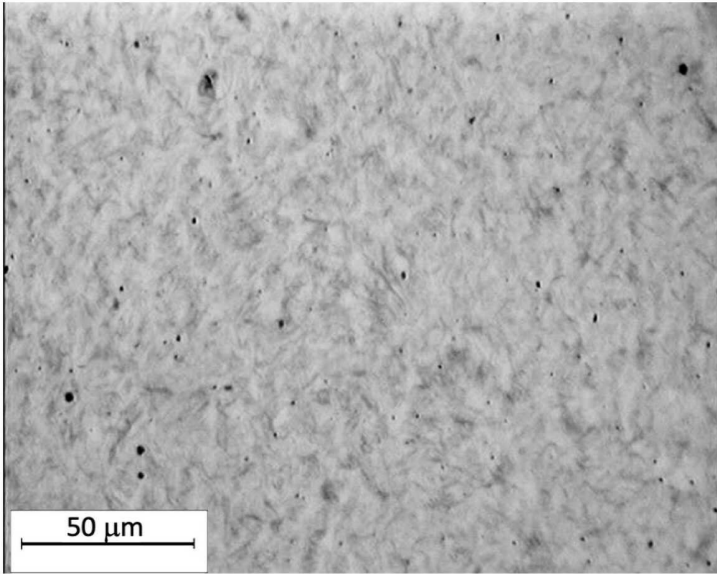
도면10



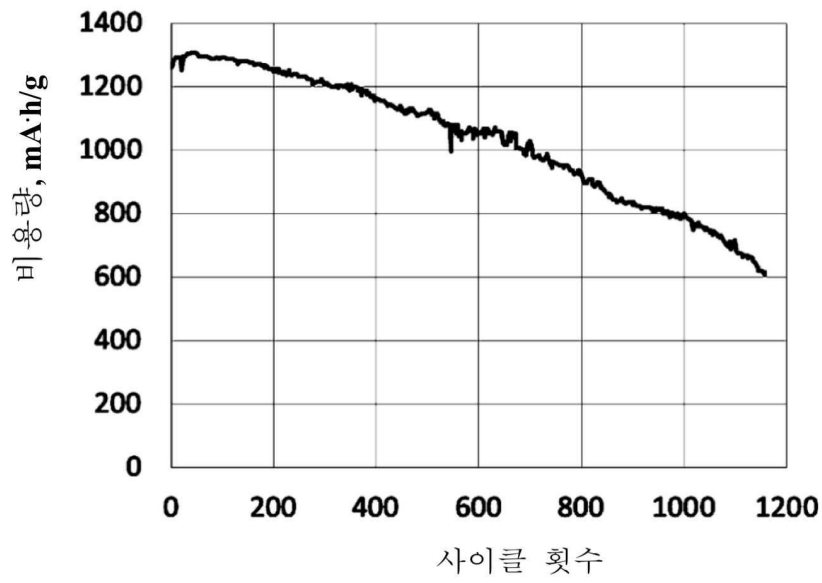
도면11



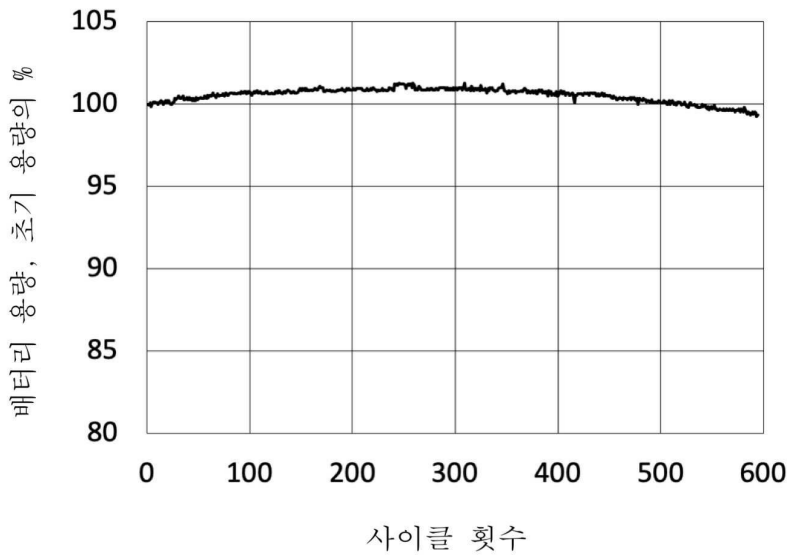
도면12



도면13



도면14



도면15

