



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월23일
(11) 등록번호 10-2668164
(24) 등록일자 2024년05월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 4/36 (2006.01) HO1M 10/0525 (2010.01)
 HO1M 4/02 (2006.01) HO1M 4/1393 (2010.01)
 HO1M 4/1395 (2010.01) HO1M 4/48 (2010.01)
 HO1M 4/587 (2010.01) HO1M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 HO1M 4/366 (2022.01)
 HO1M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7016694
- (22) 출원일자(국제) 2020년11월05일
 심사청구일자 2023년10월20일
- (85) 번역문제출일자 2022년05월18일
- (65) 공개번호 10-2022-0093133
- (43) 공개일자 2022년07월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2020/059048
- (87) 국제공개번호 WO 2021/137938
 국제공개일자 2021년07월08일
- (30) 우선권주장
 62/931,308 2019년11월06일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2011233497 A*
 W02012026067 A1*
 KR1020150128432 A*
 KR1020190030676 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 나노그래프 코퍼레이션
 미국, 일리노이 60616, 시카고, #113엔, 3440 사
 우스 디어본 스트리트
- (72) 발명자
 헤이너, 케리
 미국, 일리노이 60616, 시카고, #113엔, 3440 사
 우스 디어본 스트리트, 씨/오 나노그래프 코퍼레
 이션
 하, 선백
 미국, 일리노이 60616, 시카고, #113엔, 3440 사
 우스 디어본 스트리트, 씨/오 나노그래프 코퍼레
 이션
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 박경재

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 조상우

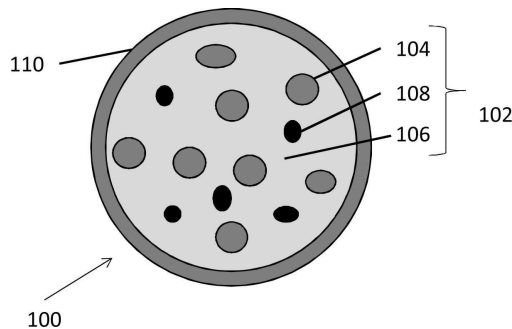
(54) 발명의 명칭 **난층 탄소 코팅을 포함하는 열적으로 불균등화된 애노드 활물질**

(57) 요약

리튬 이온 2차 배터리용 전극 물질 및 이를 형성하는 방법으로서, 전극 물질은 복합 입자들을 포함하고, 각각의 복합 입자는 열적으로 불균등화된 실리콘 산화물을 포함하는 1차 입자, 및 1차 입자의 표면 상에 배치된 외피를 포함한다. 외피는, 1330 cm⁻¹ 내지 1360 cm⁻¹ 사이의 파수에서 피크 강도(I_p)를 갖는 D 밴드; 1530 cm⁻¹ 내지 1600

(뒷면에 계속)

대표도 - 도14a



cm^{-1} 사이의 파수에서 피크 강도(I_G)를 갖는 G 밴드; 및 2650 cm^{-1} 내지 2750 cm^{-1} 사이의 파수에서 피크 강도(I_{2D})를 갖는 2D 밴드;를 갖는 라만 스펙트럼을 갖는 난층 탄소를 포함하고, 여기서 I_D/I_G 의 비율은 0 초과 내지 약 1.0 범위이고, I_{2D}/I_G 의 비율은 약 0.4 내지 약 2 범위이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/1393 (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/483 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

힅스, 캐스런

미국, 일리노이 60616, 시카고, #113엔, 3440 사우스 디어본 스트리트, 씨/오 나노그래프 코퍼레이션

라우, 조슈아

미국, 일리노이 60616, 시카고, #113엔, 3440 사우스 디어본 스트리트, 씨/오 나노그래프 코퍼레이션

프리스, 크리스틴

미국, 일리노이 60616, 시카고, #113엔, 3440 사우스 디어본 스트리트, 씨/오 나노그래프 코퍼레이션

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 이온 2차 배터리용 전극 물질로서,

상기 전극 물질은 복합 입자들을 포함하고,

각각의 복합 입자는,

열적으로 불균등화(thermally disproportionated)되고 금속 도핑된 실리콘 산화물을 포함하는, 1차 입자(primary particle); 및

상기 1차 입자의 표면 상에 배치된 외피(envelope)를 포함하고,

상기 외피는 난층 탄소(turbostratic carbon)를 포함하며,

상기 난층 탄소는,

1330 cm^{-1} 내지 1360 cm^{-1} 사이의 파수(wave number)에서 피크 강도(I_D)를 갖는 D 밴드;

피크 강도(I_G)를 갖는 G 밴드; 및

2650 cm^{-1} 내지 2750 cm^{-1} 사이의 파수에서 피크 강도(I_{2D})를 갖는 2D 밴드; 를 갖는 라만 스펙트럼을 갖
되,

I_D/I_G 의 비율은 0 초과 내지 0.9 범위이고,

I_{2D}/I_G 의 비율은 0.8 내지 1.2 범위인,

전극 물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 1차 입자들은, 실리콘 이산화물을 포함하는 매트릭스 내에 배치된 결정질 실리콘 도메인들(domains)을 포함하고,

I_G 는 1580 cm^{-1} 내지 1600 cm^{-1} 사이의 파수에 있는,

전극 물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

I_D/I_G 의 비율은 0.3 내지 0.7 범위인,

전극 물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

I_D 는 1340 cm^{-1} 의 파수에 있고,

I_G 는 1530 cm^{-1} 내지 1584 cm^{-1} 사이의 파수에 있으며,

I_{2D} 는 2700 cm^{-1} 의 파수에 있는,

전극 물질.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 1차 입자들은, 1050°C 내지 1150°C 범위의 온도에서 열적으로 불균등화된 SiO_x ($0.9 < x < 1.1$) 입자들을 포함하는,

전극 물질.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 1차 입자들은, 상기 복합 입자들의 총 중량의 적어도 50 중량%를 포함하는,

전극 물질.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 복합 입자들은, $1.0\ \mu\text{m}$ 내지 $15.0\ \mu\text{m}$ 범위의 평균 입자 크기를 갖고,

상기 1차 입자들은, $50\ \text{nm}$ 내지 $10\ \mu\text{m}$ 범위의 평균 입자 크기를 포함하는,

전극 물질.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

외피들은, 평균적으로, 상기 1차 입자들의 표면적의 10% 내지 100%를 덮는,

전극 물질.

청구항 9

전극으로서,

제 1 항의 전극 물질; 및

바인더(binder)

를 포함하는, 전극.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 바인더는, 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene; PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF), 폴리(아크릴)산(poly(acrylic) acid), 폴리에틸렌테트라플루오로에틸렌(polyethylenetetrafluoroethylene; ETFE), 폴리아마이드(polyamides), 및 폴리이미드(polyimides), 폴리에틸렌(polyethylene; UHMW), 카복시 메틸 셀룰로스(carboxy methyl cellulose; CMC), 스티렌 뷰타다이엔 고무(styrene butadiene rubber; SBR), 폴리아크릴산(polyacrylic acid; PAA), 리튬 폴리아크릴산(lithium polyacrylic acid; LiPAA), 또는 이의 혼합물을 포함하는,

전극.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

카본 블랙(carbon black), 탄소 나노튜브, 전기 전도성 증합체, 흑연, 금속 분말, 니켈, 알루미늄, 타이타늄, 스테인리스 강, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 전도성 첨가제를 더 포함하는,

전극.

청구항 12

리튬 2차 배터리로서,

제 9 항의 전극을 포함하는 애노드(anode);

캐소드(cathode);

상기 애노드 및 캐소드를 하우징(housing)하는 케이싱(casing); 및

상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 전해질

을 포함하는 배터리.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 배터리는, Li/Li⁺에 대해 1.50 내지 0.02V 사이에서의 0.05 C 정전류 정전압(constant current constant voltage; CCCV) 충전 및 방전 프로토콜을 이용하여 사이클링되는 경우, 적어도 78%의 1차 사이클 쿨롱 효율을 갖는,

배터리.

청구항 14

리튬 이온 2차 배터리용 전극 물질로서,

상기 전극 물질은 복합 입자들을 포함하고,

각각의 복합 입자는,

열적으로 불균등화되고 금속화된 실리콘 산화물을 포함하는, 1차 입자; 및
 상기 1차 입자의 표면 상에 배치된 외피를 포함하고,
 상기 외피는 난층 탄소를 포함하며,
 상기 난층 탄소는,

1330 cm^{-1} 내지 1360 cm^{-1} 사이의 파수에서 피크 강도(I_D)를 갖는 D 밴드;

1580 cm^{-1} 내지 1600 cm^{-1} 사이의 파수에서 피크 강도(I_G)를 갖는 G 밴드; 및

2650 cm^{-1} 내지 2750 cm^{-1} 사이의 파수에서 피크 강도(I_{2D})를 갖는 2D 밴드; 를 갖는 라만 스펙트럼을 갖
 되,

I_D/I_G 의 비율은 0 초과 내지 1.1 범위이고,

I_{2D}/I_G 의 비율은 0.8 내지 1.2 범위인,

전극 물질.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 전기화학 전지용 애노드 활물질, 보다 구체적으로는 2차 리튬 이온 전기화학 전지에 이용하기 위한 향상된 애노드 활물질에 관한 것으로, 애노드 활물질은 저-결함 난층 탄소 물질로 코팅된 열적으로 불균등화된 1차 입자들을 포함하는 복합 입자를 포함한다.

배경기술

[0002] 리튬(Li) 이온 전기화학 전지는 일반적으로 높은 에너지 밀도, 높은 전력 밀도 및 높은 사이클링(cycling) 안정성을 가능하게 하는 물질을 필요로 한다. 리튬 이온 전지는 일반적으로 소비자 전자 제품, 웨어러블 컴퓨팅 기기, 군용 이동식 장비, 위성 통신, 우주선 기기 및 전기 자동차를 포함하는 다양한 응용 분야에서 이용되며, 특히 저공해 전기 자동차, 재생 가능 발전소 및 고정식 전기 그리드와 같은 대규모 에너지 응용 분야에서 널리 이용된다. 또한, 리튬 이온 전지는 차세대 무선 및 휴대용 통신 응용 분야의 선두에 있다. 하나 이상의 리튬 이온 전지가 이러한 응용 분야들에서 전원으로써 기능하는 배터리를 구성하는 데 이용될 수 있다. 그러나, 더 높은 에너지를 요구하는 응용 분야의 수가 폭발적으로 증가함에 따라 훨씬 더 높은 에너지 밀도, 더 높은 전력 밀도, 보다 고율의 충전-방전 특성 및 보다 긴 사이클 수명의 리튬 이온 전지에 대한 연구가 가속화되고 있다. 또한, 리튬 이온 기술의 채택이 증가하고, 응용 분야가 더 높은 전류 요구, 더 긴 구동 시간, 더 넓고 높은 전력 범위 및 더 작은 폼 팩터(form factor)로 이동됨에 따라 오늘날의 에너지 및 전력 밀도를 확장해야 할 필요성이 계속 증가하고 있다.

[0003] 실리콘 또는 실리콘 합금 애노드 물질은 현재 더 높은 에너지 및 전력 밀도를 달성하기 위한 실용적인 수단으로서 대부분의 장기적인 리튬 이온 기술 채택 로드맵에 포함되어 있다. 실리콘은 리튬 이온 전기화학 전지 응용을 위한 바람직한 음극 활물질로서, 이는 완전히 리튬화되는 경우 이론적 중량 용량이 약 4,200 mAh/g이고 체적 용량이 약 9786 mAh/cm³이다. 실리콘은 또한 높은 리튬 저장 용량이 흑연의 7 배를 초과할 수 있기 때문에 현재의 흑연계 애노드에 대한 바람직한 대체품이다. 그러나, 리튬 이온 전지에 이용하기 위한 실리콘계 애노드의 시장 채택은 급속한 사이클 수명 저하, 높은 전력 요구 하에서의 낮은 충전-방전을 특성 및 수준 이하의 또는 부족한 쿨롱 효율로 인해 어려움을 겪어왔으며, 이들은 모두 충방전 동안의 극심함 애노드 체적 변화로 인해 발생할 수 있다 (최대 400 %의 체적 팽창이 기록됨). 실리콘계 합금의 사이클 수명 저하는 잘 알려져 있으며 (1) 전기적 단선 및 (2) 리튬 이온 소비 및 임피던스 증가를 초래하는 불안정한 고체 전해질 계면 (solid electrolyte interface; SEI)의 두 가지 기본 메커니즘으로 나눌 수 있다. 고율 특성 및 쿨롱 효율 또한 이러한 메커니즘에 의해 손상된다. 전기적 단선은 리튬화 및 탈리튬화 시의 큰 체적 변화로 인한 충방전 중의 상당한 체적 변동과 함께 발생한다.

[0004] 이러한 큰 체적 변화는 실리콘 입자의 분쇄 (응력에 의한 균열 및 파괴) 및 이들 활성 실리콘 입자들 간의 전기적 접촉의 손실을 야기할 수 있다. 그 결과, 낮은 전력 용량 및 빠른 용량 감소를 갖는 전기화학 전지가 초래된다. 메커니즘(1)에 도입된 균열 및 파괴는 불안정한 SEI인 메커니즘(2)을 후속적으로 촉진함으로써 전지 성능을 더욱 악화시킨다. 균열 및 파괴로 인해 새로운 Si 표면이 전해질 용매에 노출되기 때문에, 추가 SEI 형성이 발생하여 새로운 Si 표면에 리튬화 화합물이 침착된다. 충전/방전 사이클 동안, 절연 SEI 층도 더 두꺼워져, Si 애노드의 용량 및 사이클링 안정성을 더욱 저하시키고, 충전/방전을 특성 및 쿨롱 효율을 손상시킨다.

[0005] SEI 층의 지속적이고 새로운 성장은 이용 가능한 Li⁺를 점차적으로 고갈시키고, 전해질 용매 및 염(들)과의 부반응으로 인해, 이용 가능한 전해질의 양도 고갈되어, 전반적인 전기화학 전지의 성능이 저하된다. 따라서, 전기화학 전지의 높은 충전/방전율을 필요로 하는 응용 분야에서 실리콘계 애노드의 이용은, 이러한 메커니즘들로 인한 분극에 대한 높은 옴(ohmic) 및 이온 기여로 인해 심각하게 제한된다.

[0006] 높은 비용량 실리콘 또는 실리콘 합금 애노드의 사이클링 안정성을 향상시키는 것은 수십 년 동안 개발 주제였다. 실리콘 애노드 사이클 수명의 안정화와 관련하여 (i) 애노드 입자 구조, (ii) 입자 크기 제어, (iii) 입자 표면 코팅 또는 캡슐화, (iv) 복합 입자 조성 및/또는 구조, (v) 공극 공간 엔지니어링 및 (vi) 탄소 함유 애노드 복합 물질 혼합물과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 다양한 접근법이 취해졌다. 탄소의 변형을 활용하는 것이, 탄소의 유리한 물리적 및 전기화학적 특성으로 인해, 실리콘 합금 애노드의 사이클 수명을 안정화시키는 가장 보편적인 방법 중 하나였다. 복합 애노드 물질 혼합물에 탄소를 첨가하는 것은, 리튬화 및 탈리튬화 동안 체적 팽창을 완충하는 전도성 망상구조(network) 및/또는 매트릭스(matrix)를 실리콘계 애노드에 제공하는데 유용한 것으로 나타났다. 또한, 한 개에서 수 개까지의 제한된 원자 층을 갖는 나노 탄소 물질은, 체적 팽창 및

수축 동안 실리콘 입자와의 밀접 접촉을 유지하는 능력으로 인해 실리콘계 애노드에 특히 유리한 것으로 나타났다. 흑연, 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 박리된 흑연 또는 그래핀, 그래핀 나노플레이트렛 또는 나노입자, 하나 이상의 그래핀 층을 포함하는 플레이트렛들을 포함하는 나노플레이트렛 또는 나노입자, 단일 벽, 이중 벽 또는 다중 벽 탄소 나노튜브(carbon nanotube; CNT)와 같은 CNT 등의 탄소 물질은 모두 독립적으로 또는 조합되어 전극 물질 혼합물에 대한 유익한 첨가물인 것으로 나타났다.

[0007] 그래핀의 품질이 제조 시의 제조 및 공정 조건에 따라 크게 좌우된다는 것은 잘 알려져 있다. 예를 들어, 그래핀 산화물을 통한 그래핀 나노시트의 결합 밀도는 허머즈(Hummers) 생산 방법 및 후속 환원 공정에 대한 다양한 변형에 의해 크게 영향을 받을 수 있다. 그러나, 배터리 전극의 성능에 대한 그래핀 품질의 영향은 아직 완전히 특성화되지 않았다. 예를 들어, 탄소 물질의 결합 밀도 및/또는 격자 적층이 전기화학 전지 성능에 미치는 영향이 실질적으로 부족하다. 역사적으로, 주사 전자 현미경(scanning electron microscope; SEM)은 일반적으로 Si/그래핀 복합체의 모폴로지(morphology)를 관찰하기 위한 첫 번째 옵션이었다. 그러나, 그래핀의 층의 개수와 두께 및 결합 밀도는 SEM 이미징의 한계로 인해 제대로 정량화될 수 없다. Si/그래핀 나노복합체의 결정구조를 조사하기 위해 투과 전자 현미경(transmission electron microscope; TEM)이 적용되었다. TEM 이미지의 대비를 조정함으로써, 얇은 두께와 상대적으로 낮은 원자량으로 인해 그래핀 시트가 Si/그래핀 나노복합체로부터 분리될 수 있지만, 층의 개수를 결정하고 결합 밀도를 정의하는 것은 여전히 어렵다. 그래핀 나노시트의 두께를 측정하는 데 원자힘 현미경(atomic force microscope; AFM)이 활용되었다. 제작된 많은 Si/그래핀 나노복합체가 10 nm 미만의 그래핀 두께를 갖는 것으로 나타났지만, AFM은 그래핀의 두께나 결합 특성을 결정하지 못하였다.

[0008] 따라서, 전기화학 전지의 사이클 특성에 유리하게 영향을 미치는 정의된 품질 특성의 탄소 물질을 포함하는 전기화학 전지에 이용하기 위한 향상된 애노드 물질 혼합물이 요구된다. 보다 구체적으로, 리튬 이온 전기화학 전지의 사이클 수명 안정성, 에너지 밀도 및 율(rate) 성능을 가능하게 하는 저-결함 난층 탄소를 포함하는 향상된 실리콘계 애노드 혼합물 조성물이 요구된다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0009] 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따르면, 복합 입자들(composite particles)을 포함하는 전극 물질이 제공되며, 각각의 복합 입자는: 열적으로 불균등화된(thermally disproportionated) 실리콘 산화물을 포함하는 1차 입자(primary particle); 및 1차 입자의 표면 상에 배치된 외피(envelope)를 포함하고, 외피는 난층 탄소(turbostratic carbon)를 포함하며, 난층 탄소는, 1330 cm^{-1} 내지 1360 cm^{-1} 사이의 파수(wave number)에서 피크 강도(I_D)를 갖는 D 밴드; 1530 cm^{-1} 내지 1580 cm^{-1} 사이의 파수에서 피크 강도(I_G)를 갖는 G 밴드; 및 2650 cm^{-1} 내지 2750 cm^{-1} 사이의 파수에서 피크 강도(I_{2D})를 갖는 2D 밴드를 갖는 라만 스펙트럼을 갖되, I_D/I_G 의 비율은 0 초과 내지 약 0.8 범위이고, I_{2D}/I_G 의 비율은 약 0.5 내지 약 2 범위이다.

[0010] 다양한 실시 예들에 따르면, 리튬 이온 2차 배터리용 전극 물질이 제공되고, 전극 물질은 복합 입자들을 포함하며, 각각의 복합 입자는: 열적으로 불균등화되고 금속화된(예를 들어, 금속 도핑된) 실리콘 산화물을 포함하는 1차 입자; 및 1차 입자의 표면 상에 배치된 외피를 포함하고, 외피는 난층 탄소를 포함하며, 난층 탄소는, 1330 cm^{-1} 내지 1360 cm^{-1} 사이의 파수에서 피크 강도(I_D)를 갖는 D 밴드; 1580 cm^{-1} 내지 1600 cm^{-1} 사이의 파수에서 피크 강도(I_G)를 갖는 G 밴드; 및 2650 cm^{-1} 내지 2750 cm^{-1} 사이의 파수에서 피크 강도(I_{2D})를 갖는 2D 밴드를 갖는 라만 스펙트럼을 갖되, I_D/I_G 의 비율은 0 초과 내지 약 1.1 범위이고, I_{2D}/I_G 의 비율은 약 0.4 내지 약 2 범위이다.

[0011] 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따르면, 외피는 더 큰 단일-시트 구조들처럼 보이도록 1차 입자의 표면 상에서 서로 부분적으로 중첩되는 그래핀 층들을 포함하는 저-결함 난층 탄소를 포함한다. 일부 실시 예들에서, 난층 탄소는 하나 이상의 그래핀 층을 갖는 플레이트렛들의 형태일 수 있다. 일부 실시 예들에서, 난층 탄소는 얇은 두께를 갖는다. 일부 실시 예들에서, 난층 탄소는 구겨진 공 형상 구조와 유사하게 구겨진다. 일부 실시 예들에서, 난층 탄소는 전극 물질의 입자들을 둘러싸거나 이 입자들에 결합된다.

[0012] 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따르면, 애노드 물질을 형성하는 방법이 제공되고, 방법은: SiO_x (여기서,

x는 약 0.7 내지 약 1.1 범위임) 입자들을 열적으로 불균등화시켜, SiO₂ 를 포함하는 매트릭스 내에 배치된 결정질 Si 도메인들을 포함하는 1차 입자들을 형성하는 단계; 1차 입자들 및 그래핀을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계; 및 1차 입자들을 그래핀으로 코팅하여 복합 입자들을 형성하는 단계를 포함한다.

[0013] 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따르면, 애노드 물질을 형성하는 방법이 제공되고, 방법은: SiO_x (여기서, x는 약 0.7 내지 약 1.1 범위임) 입자들 및 그래핀을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계; 1차 입자들을 그래핀으로 코팅하여 복합 분말을 형성하는 단계; 및 분말을 열적으로 불균등화시켜 복합 입자들을 형성하는 단계를 포함한다. 복합 입자들 각각은, SiO₂ 를 포함하는 매트릭스 내에 배치된 결정질 Si 도메인들을 포함하는 1차 입자, 및 1차 입자 상에 배치되며 그래핀을 포함하는 외피를 포함한다.

[0014] 본 발명의 다른 주요 특징들 및 이점들은 다음의 도면들, 상세한 설명 및 첨부된 청구범위를 검토함에 따라 당업자에게 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1a, 도 1b 및 도 1c는 흑연 및 다양한 그래핀계 물질들에 대한 라만 스펙트럼을 도시한다.

도 2는 전형적인 탄소 물질들 대 저-결함 난층 탄소의 라만 스펙트럼 I_D/I_G 비율을 비교한 막대 차트이다.

도 3은 환원된 그래핀 산화물(rGO)에 의해 캡슐화된 SiO_x 1차 입자들을 포함하는 전극 활물질의 라만 스펙트럼을 도시한다.

도 4는 비정질 탄소에 코팅된 SiO_x 1차 입자들을 포함하는 전극 활물질의 라만 스펙트럼을 도시한다.

도 5는 저-결함 난층 탄소에 의해 캡슐화된 SiO_x 1차 입자들을 포함하는 전극 활물질의 라만 스펙트럼을 도시한다.

도 6a는 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따른 예시적인 반쪽 전지 및 비교용 반쪽 전지에 대한 사이클 수명을 보여주는 그래프이고, 도 6b는 도 6a의 예시적인 반쪽 전지 및 비교용 반쪽 전지의 비용량, 1차 쿨롱 효율(CE), 및 80% 용량까지의 사이클의 수를 비교한 테이블이다.

도 7은 예시적인 혼성 펄스 전력 특성화 테스트 기법을 보여주는 그래프이다.

도 8은 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따른 예시적인 온 전지 및 비교용 온 전지의 전압 분극 비교를 보여주는 그래프이다.

도 9는 예시적인 온 전지 및 비교용 온 전지의 다양한 잔존 용량(SOC)에서 도 8의 전압 응답 곡선을 이용하여 계산된 면적 비임피던스(ASI) 플롯을 보여주는 그래프이다.

도 10은 예시적인 온 전지 및 비교용 온 전지의 30 사이클의 전기화학적 테스트 이후 도 9의 전압 응답 곡선을 이용하여 계산된 ASI 데이터를 보여주는 그래프이다.

도 11은 예시적인 온 전지 및 비교용 온 전지에 대한 사이클 수명을 보여주는 그래프이다.

도 12a는 환원된 그래핀 산화물에 의해 캡슐화된 SiO_x 1차 입자들을 포함하는 복합 입자의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 12b는 저-결함 난층 탄소에 캡슐화된 SiO_x 1차 입자들을 포함하는 복합 입자들의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 13a 내지 도 13d는 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따른 복합 입자들을 보여주는 현미경 사진이다.

도 14a 및 도 14b는 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따른 열적으로 불균등화된 복합 전극 물질 입자들(100)을 각각 도시하는 단면 개략도이다.

도 15a 및 도 15b는 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따른 도 14a 및 도 14b의 복합 입자들을 형성하는 상이한 방법들을 도시하는 블록도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 침부된 도면들을 참조하여 다양한 실시 예들이 상세히 설명된다. 가능한, 동일하거나 유사한 부분들을 언급하기 위해 도면 전체에 걸쳐 동일한 참조 번호가 사용될 것이다. 특정 예들 및 구현 예들에 대한 참조는 단지 예시를 위한 것이며, 본 발명의 범위 또는 청구범위를 제한하려는 의도가 아니다.
- [0017] 요소 또는 층이 다른 요소 또는 층 "위에" 있거나 또는 "연결되어" 있는 것으로 언급되는 경우, 이는 다른 요소 또는 층 바로 위에 있거나 또는 직접 연결되어 있거나 또는 개재 요소 또는 층이 존재할 수 있는 것으로 이해될 수 있다. 대조적으로, 요소가 다른 요소 또는 층 "바로 위에" 있거나 또는 "직접 연결되어" 있는 것으로 언급되는 경우, 개재 요소 또는 층은 존재하지 않는다. 본 개시 내용의 목적을 위해, "X, Y, 및 Z 중 적어도 하나"는, X만, Y만, Z만, 또는 X, Y, 및 Z 중 둘 이상의 항목들의 임의의 조합(예를 들어, XYZ, XYY, YZ, ZZ)으로 해석될 수 있다는 것을 이해하여야 한다.
- [0018] 값의 범위가 제공되는 경우, 문맥이 명확하게 달리 지시하지 않는 한, 그 범위의 상한 및 하한과 그 명시된 범위 내의 임의의 다른 명시된 값 또는 사잇값 사이의 각각의 사잇값은, 하한 단위의 10분의 1까지 본 발명 내에 포함되는 것으로 이해하여야 한다. 이러한 더 좁은 범위의 상한 및 하한은 독립적으로 더 좁은 범위에 포함될 수 있으며, 또한 명시된 범위에서 구체적으로 배제된 제한에 따라 본 발명에 포함된다. 명시된 범위가 제한들 중 하나 또는 둘 모두를 포함하는 경우, 포함된 제한들 중 하나 또는 둘 모두를 배제하는 범위도 본 발명에 포함된다. 또한, 용어 "약"은 예를 들어, +/- 5% 내지 10%의 사소한 측정 오차를 나타낼 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0019] "그리고 나서", "이후", "다음" 등과 같은 단어들은 반드시 단계들의 순서를 제한하려는 의도가 아니며, 이러한 단어들은 방법에 대한 설명을 통해 독자를 안내하는 데 이용될 수 있다. 또한, 예를 들어 단수 표현을 사용하여, 단수로 청구 요소들을 언급하는 것이 요소를 단수로 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0020] "전극 물질(electrode material)"은 리튬 이온 충전식 배터리와 같은 전기화학 전지 내에서 전극으로서 이용되도록 구성될 수 있는 물질로서 정의된다. "전극(electrode)"은 전기화학 전지의 애노드(anode) 또는 캐소드(cathode)로서 정의된다. 또한, "복합 전극 물질(composite electrode material)"은, 입자(particle), 플레이크(flake), 구체(sphere), 플레이트렛(platelet), 시트(sheet), 튜브(tube), 섬유(fiber) 또는 이들의 조합 중 하나와 결합되며 전기 전도성 물질인 활물질 입자를 포함하는 것으로서 정의된다. 입자, 플레이크, 구체, 플레이트렛, 시트, 튜브, 섬유 또는 이들의 조합은 또한 편평한 것(crumpled), 구겨진 것(crumpled), 주름진 것(wrinkled), 층상화된 것(layered), 직조된 것(woven), 편조된 것(braided), 또는 이들의 조합 중 하나일 수 있다. 전기 전도성 물질은 전기 전도성 탄소계 물질(electrically conductive carbon-based material), 전기 전도성 중합체(electrically conductive polymer), 흑연(graphite), 금속 분말(metallic powder), 니켈(nickel), 알루미늄(aluminum), 타이타늄(titanium), 스테인리스 강(stainless steel) 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 전기 전도성 탄소계 물질은 흑연(graphite), 그래핀(graphene), 다이아몬드(diamond), 열분해 흑연(pyrolytic graphite), 카본 블랙(carbon black), 저-결함 난층 탄소(low defect turbostratic carbon), 풀러렌(fullerene) 또는 이들의 조합 중 하나를 더 포함할 수 있다. "전극 물질 혼합물(electrode material mixture)"은, 예를 들어 전기화학 전지용 전극을 형성하는데 사용하기 위해 함께 혼합되는 물질 입자(전기화학적 활성, 전기 전도성, 복합체 또는 이들의 조합), 바인더(binder) 또는 바인더들, 비-가교 및/또는 가교 중합체 또는 중합체들과 같은 물질의 조합으로서 정의된다. 본 명세서에서, "전기화학적 활물질(electrochemically active material)", "전극 활물질(electrode active material)" 또는 "활물질(active material)"은 전위를 저장 및 방출하기 위해 전해질 내 이온과 같은 이온을 삽입 및 방출하는 물질로서 정의된다. "삽입(insert) 및 방출(release)"이라는 용어는 삽입(intercalate) 및 탈리(deintercalate), 또는 리튬화(lithiate) 및 탈리튬화(delithiate)하는 이온으로 더 이해될 수 있다. 따라서, 이온의 삽입(insert) 및 방출 과정은 삽입(intercalate) 및 탈리, 또는 리튬화 및 탈리튬화로도 이해된다. 따라서, "활물질" 또는 "전기화학적 활물질" 또는 "활물질 입자(active material particle)"는 이온 삽입 및 탈리 또는 리튬 리튬화 및 탈리튬화를 반복할 수 있는 물질 또는 입자로서 정의된다.
- [0021] "결함(defect)"은 주어진 탄소 시트에서 탄소 원자의 육각형 격자의 대칭을 파괴하는 모든 특징으로서 정의된다. 이러한 정의에 따르면, 결함에는 탄소-혼성화(carbon-hybridization)의 변화, 공공(vacancy), 치환 원자(substitutional atom), 에지(edge) 또는 입계(grain boundary)가 포함될 수 있다. "혼성화(hybridization)"는 표준 원자 궤도를 혼합하여 새로운 궤도를 형성하는 것으로서, 분자의 결함을 설명하는 데 이용될 수 있다. 표준 원자 궤도의 혼합은 일반적으로 sp^2 및 sp^3 궤도에서 발생한다.
- [0022] 결함 밀도는 탄소 평면의 주어진 단위 면적에서 대칭 파괴 특징(결함)의 양으로서 정의된다. 이 값은 종종 두

결점들 간의 평균 거리로서 추정된다. 결합 밀도는 I_D / I_G 비율을 이용하여 라만 분광법으로 근사화될 수 있다.

- [0023] "복합 입자(composite particle)"는 전기화학적 활물질을 포함하는 1차 입자 또는 코어와, 1차 입자의 표면에 배치된 외피(envelope)를 포함할 수 있다. 외피는 난층 탄소를 포함할 수 있다.
- [0024] 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따르면, 1차 입자는 외피에 의해 적어도 부분적으로 캡슐화(예를 들어, 덮임)된다. 예를 들어, 외피들 및/또는 난층 탄소는 평균적으로 각각의 1차 입자의 표면의 약 10% 내지 약 100%, 예를 들어 약 20% 내지 약 90%, 약 25% 내지 약 80%, 약 30% 내지 약 70%, 또는 약 40% 내지 약 60%를 덮을 수 있다.
- [0025] "외피(envelope)"는 코어 물질 예를 들어 적어도 하나의 1차 입자를 적어도 부분적으로 덮거나, 둘러싸거나, 캡슐화하는 캡슐 또는 셸(shell)일 수 있다. 1차 입자는 가역적인 리튬 저장 용량을 초래할 수 있는 준금속(metalloid) 또는 금속 산화물 물질과 같은 전기화학적 활물질을 포함할 수 있다. 일부 실시 예들에서, 외피는 구겨진 모폴로지를 가질 수 있다. "구겨진(crumpled)"이라는 용어는 접힘, 잔물결, 기복, 주름 및 능선의 분포를 나타내는 입체 또는 덩어리로서 정의된다. "구겨진"이라는 용어는 또한 구부러지거나 구부러지게 되는 것으로서도 정의된다. "모폴로지(morphology)"라는 용어는 표면의 구조 및 특징 또는 특징들로서 정의된다. 구체적으로, "모폴로지"는 전극 물질의 입자 또는 거대 입자(macroparticle)의 외부 표면의 구조 및 특징들이다.
- [0026] 본 명세서에서 정의된 바와 같이, "2차(secondary)" 전기화학 전지는 재충전 가능한 전기화학 전지 또는 배터리이다. 본 명세서에서 "용량(capacity)"은, 정격 전압에서 배터리로부터 추출될 수 있는, 암페어-시간(ampere-hours; Ah)의 최대 에너지량을 나타내는, 배터리 내에 포함된 활물질의 질량에 의해 결정되는 배터리에 의해 저장된 전하의 척도로서 정의된다. 또한, 용량은 식 (용량 = 에너지 / 전압 또는 전류 (A) x 시간 (h)) 으로 정의될 수 있다. "에너지(energy)"는 식 (에너지 = 용량 (Ah) x 전압 (V)) 으로 수학적으로 정의된다. 본 명세서에서 "비용량(specific capacity)"은 활성 전극 물질의 질량 단위당 또는 체적 단위당 지정된 시간 동안 전달될 수 있는 전하의 양으로서 정의된다. 비용량은, 중량 단위 예를 들어 (Ah)/g, 또는 체적 단위 예를 들어 (Ah)/cc 로 측정될 수 있다. 비용량은 수학적 식 (비용량 (Ah/kg) = 용량 (Ah) / 질량 (kg))으로 정의된다. "율 특성(rate capability)"은 전기화학 전지가 지정된 시간 내에 일정량의 에너지를 받거나 전달할 수 있는 능력이다. 대안적으로, "율 특성"은 배터리가 단위 시간당 제공할 수 있는 최대의 연속 또는 펄스 에너지이다.
- [0027] 본 명세서에서 "C-율(C-rate)"은 최대 공칭 용량에 비해 배터리가 방전되는 속도의 척도로서 정의된다. 예를 들어, 1C 율(1C current rate)은 방전 전류가 1 시간 내에 전체 배터리를 방전시키는 것을 의미하고, C/2 율은 2 시간 내에 전지를 완전히 방전시키고, 2C 율은 0.5 시간 내에 전지를 방전시킨다. "전력(power)"은 와트(W)로 측정된 에너지 전달의 시간 비율로 정의된다. 전력은 배터리 또는 전지에 걸린 전압(V)과 배터리 또는 전지를 통과하는 전류(A)의 곱이다. "C-율"은 수학적으로, C-율(시간의 역수) = 전류(A) / 용량(Ah), 또는 C-율(시간의 역수) = 1 / 방전 시간 (h)으로 정의된다. 전력은 수학적 식 (전력(W) = 에너지(Wh) / 시간(h), 또는 전력(W) = 전류(A) x 전압(V))으로 정의된다. 쿨롱 효율은 전기화학 전지 내에서 전하가 전달되는 효율이다. 쿨롱 효율은 배터리에 의한 전하 출력 대 전하 입력의 비율이다.
- [0028] 본 출원은, 무엇보다도, 활물질 및 저-결함 난층 탄소를 포함하는 복합 입자를 개시한다. 또한, 복합 전극 물질, 전기화학 전지 및 이를 위한 관련 공정이 개시된다. 저-결함 난층 탄소 물질은 입자 구조, 활물질 입자를 1차 성분으로 하는 입자 구조, 전극 물질, 전극, 전기화학 전지 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중 하나의 요소를 포함할 수 있다. 저-결함 난층 탄소는 전기화학 전지에 이용되는 다른 탄소계 물질에 비해 향상된 사이클링 안정성(cycling stability)과 고율 성능(high rate performance)을 제공한다. 구체적으로, 저-결함 저-두께의 난층 그래핀 및 이를 위한 방법은, 전기화학 전지에 이용되는 구조의 요소로서 통합될 때, 다른 탄소 물질을 이용하는 다른 전기화학 전지에 비해 전기화학 전지의 우수한 성능을 제공한다.
- [0029] 라만 분광법은 시스템에서 진동, 회전 및 기타 저-주파수 모드를 관찰하는 데 이용되는 기술이다. 라만 분광법은 일반적으로 분자가 식별될 수 있는 구조적 지문(structural fingerprint)을 제공하기 위해 화학 분야에서 이용된다. 이 기법은 일반적으로 가시 광선, 근적외선 또는 근 자외선 범위의 레이저로부터의 단색 광의 비-탄성 산란 또는 라만 산란에 의존한다. 레이저 광이 시스템의 분자 진동, 포논 또는 기타의 여기와 상호 작용하여, 레이저 광자의 에너지가 위 또는 아래로 이동한다. 에너지의 이동은 시스템의 진동 모드에 대한 정보를 제공한다. 따라서, 라만 분광법은 4-배위 다이아몬드와 같은 매우 잘 조직화된 탄소에서부터, 그래핀, 나노튜브, 나노플레이트트, 나노론 및 나노리본과 같은 3-배위 방향족 탄소에 이르는, 나아가 비정질(amorphous) 탄소에 이르는 탄소계 물질의 식별 및 특성화를 가능하게 한다. 다중 파장 라만 분광법은 이러한 탄소의 특성화를 위한 매우 강력한 비-파괴적 도구임이 입증되었다. 연구된 물질에 따라, 결합을 특성화하기 위해 일부 특정 분광 파라

미터(예를 들어, 밴드 위치, 최대 절반에서의 전체 폭(full width at half maximum), 두 밴드들 간의 상대 강도 비율)가 이용된다.

[0030] sp² 혼성화된 탄소는 주로 원소 탄소로 구성된 광범위한 종류의 고체상(solid phase)을 구성하며 합성 또는 자연 발생적일 수 있다. 일부 비-제한적인 예들로는 흑연, 그래핀, 탄소 나노튜브, 열분해 탄소가 있다. 이러한 탄소들은 고도로 정렬되거나 결정질(crystalline)인 것에서부터 완전히 무질서하거나 비정질인 고체에 이르기까지 다양할 수 있으며, 이들의 내부 구조와 조성에 대한 상세한 지식은 이러한 물질로 작업하는 과학 및 공학의 전기화학 전지 커뮤니티에 매우 중요하다.

[0031] 흥미롭게도, 모든 흑연계 물질(graphitic material)의 기본 빌딩 블록(building block)인 그래핀은, 현재 전기화학 전지에서 사용과 관련하여 보편적인 표준 물질 정의를 갖지 않는다. 이러한 과학적 명확성의 결여로 인해, 단층 그래핀, 소수-층 그래핀, 다층 그래핀, 탄소 나노리본, 탄소 나노플레이트렛, 그래핀 산화물 및 환원된 그래핀 산화물을 포함하는, 그러나 이에 제한되지 않는, 많은 형태의 그래핀 또는 그래핀-유사(graphene-like) 물질이 전극 첨가제로서 사용되어 왔다. 혼란스럽게도, 이러한 물질들 모두는 그래핀의 과학적 정의에 부합하지 않음에도 불구하고 과학 및 법률 간행물에서 종종 모호하게 그래핀으로 표시된다. 전기화학 전지의 그래핀 물질 또는 그래핀 물질들의 그룹에 대한 이러한 표준 정의가 존재하지 않기 때문에, 전기화학 전지의 활물질 혼합물에 첨가제로서 이용하기에 적합한 올바른 그래핀-유사 탄소 물질을 선택하는 것은 현재 어려운 일이다.

[0032] 그래핀은 전기 및 열 에너지의 매우 효율적인 전도체이기 때문에 전기화학 전지에서의 이용에 있어 관심 물질이다. 그래핀은 또한 가볍고, 화학적으로 불활성이며, 유연하다. 그러나, 그래핀은 여러 공정을 사용하여 생산되기 때문에, 전기화학 전지의 성능 결과가 다양하고 종종 실망스럽다. 그래핀을 제조하기 위한 비-제한적인 공정으로는 기계적 박리(cleavage), 에피택셜 성장, 화학 기상 증착, 화학적 또는 기계적 박리(exfoliation) 등이 있다. 그래핀 또는 그래핀-유사 제품을 제조하기 위해 매우 다양한 공정이 사용될 수 있기 때문에, 그래핀은 그 안에 다수의 탄소 종들을 포함할 수 있고, 공정의 잔존물인 원하지 않는 부산물을 가질 수 있으며, 공정들 또는 이들의 조합으로 인해 잠재적으로 해로운 구조적 손상을 가질 수 있다.

[0033] 모든 탄소 시스템(carbon system)들의 라만 스펙트럼은, 최종 구조가 공액 중합체인 또는 풀러렌이든, 최종 구조와 무관하게 몇 가지 두드러진 특징들을 나타낸다. 더욱이, 탄소 시스템 스펙트럼은, 스펙트럼에 나타나는 몇 가지 다른 2 차 변조 이외에도, 1000 내지 2000 cm⁻¹ 영역에서 강렬한 밴드를 특징적으로 나타낸다. 스펙트럼에서의 피크의 형상, 강도 및 위치는, 예를 들어 탄소 나노 튜브로부터 경질(hard)의 비정질 탄소를 구분할 수 있게끔 한다.

[0034] 도 1a, 도 1b 및 도 1c는 흑연 및 다양한 그래핀계 물질들에 대한 라만 스펙트럼을 도시한다. 흑연 및 그래핀 물질들은 약 1340 cm⁻¹, 1584 cm⁻¹ 및 2700 cm⁻¹에서 특징적인 피크를 갖는다는 것이 잘 입증되었다. 1340 cm⁻¹에서의 피크는 도 1c에 도시되어 있으며, D 밴드로서 특징지어진다. 1584 cm⁻¹에서의 피크는 도 1a 및 도 1c의 스펙트럼에 나타나 있으며, 모든 쌍들의 sp² 혼성화된 탄소 원자들의 C=C 결합 신축으로 나타나는 진동 모드로부터 기인하는 G 밴드로서 특징지어진다. D 밴드는 그래핀 에지들과 관련된 혼성화된 진동 모드에서 비롯되며 그래핀 구조의 결합 또는 깨진 대칭의 존재를 나타낸다. 2700 cm⁻¹에서의 피크는 도 1b에 나타나 있으며, 적층된(stacked) 그래핀 층들 간의 상호작용으로 인한 이중 공진 과정으로부터 기인하는 2D 밴드로 특징지어진다. 2D 파수에서 이중 피크의 발생은 피크의 대칭성을 깨뜨리고, 나노플레이트렛과 같은 흑연 유도체와 흑연의 그래핀 평면들 간의 AB 적층 질서(AB stacking order)를 나타낸다. 도 1b에 도시된 2D₁ 피크는 난층 다층(turbostratic multilayer) 그래핀 입자들의 AB 적층 질서가 파괴되는 경우 억제된다. G 및 2D 밴드들의 위치는 물질 시스템의 층들의 개수를 결정하는 데 사용된다. 따라서, 라만 분광법은 전기화학 전지의 탄소 물질 첨가제들에 대한 과학적 명확성과 정의를 제공하여, 활물질 전극 조성물의 첨가제로서 올바른 선택을 위한 지문을 제공한다. 설명될 바와 같이, 본 정의는 본 출원의 저-결합 난층 탄소에 대한 지문을 제공한다. 전기화학 전지의 전극 활물질 혼합물에 첨가제로 사용되는 경우 우수한 전기화학 전지 성능을 제공하는 것은 이러한 저-결합 난층 탄소이다.

[0035] **난층 탄소(Turbostratic Carbon)**

[0036] 도 2는 본 출원의 저-결합 난층 탄소와 비교하여 종래 기술의 전극 활물질 혼합물에서 일반적으로 이용되는 탄소 첨가제(즉, 환원된 그래핀 산화물 또는 비정질 탄소)의 I_D/I_G 비율을 제공한다.

- [0037] 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide; rGO)은 업계에서 종종 그래핀이라 불리는 탄소 변종이지만, 최종 구조와 제조 과정이 독특하다. 그래핀 산화물은 일반적으로 변형된 허머즈 방법을 사용하여 먼저 제조되는데, 여기서 흑연 물질은 산화되어, 하이드록실, 에폭사이드, 카보닐 및 카복실을 포함하지만 이에 제한되지 않는 다양한 작용기를 포함할 수 있는 몇 개의 탄소 층들을 포함하는 단일 층들 또는 플레이트렛들로 박리된다. 이후, 이러한 작용기는 절연성의 그래핀 산화물을 전도성의 환원된 그래핀 산화물로 전환시키는 화학적 또는 열적 처리를 통해 제거된다. 환원된 그래핀 산화물은, 탄소 원자 격자들의 단일 층들로 구성된다라는 점에서 그래핀과 유사하지만, 혼합된 sp² 및 sp³ 혼성화, 잔류 작용기 및 종종 제조 및 환원 공정으로 인한 결함 밀도의 증가를 갖는다는 점에서 상이하다. 환원된 그래핀 산화물은 도 2의 첫 번째 막대에 나타나 있으며, I_D/I_G 비율은 0.9이다.
- [0038] 비정질 탄소는 종종 전극 전도성을 향상시키기 위해 전기화학 전지의 애노드 및 캐소드 물질 혼합물 둘 다에 대한 첨가제 또는 표면 코팅으로서 사용된다. 전형적으로, 비정질 탄소는 화학 기상 증착(chemical vapor deposition; CVD) 공정을 사용하여 제조되는데, 여기서 탄화수소 공급 원료 가스는 밀봉된 용기로 유입되고 상승된 온도에서 원하는 분말 물질의 표면 상으로 탄화(carbonized)된다. 이러한 열분해 공정은, 결정질 그래핀계 물질에서 발견되는 어떠한 sp² 혼성화도 없는, 수 나노미터 두께의 얇은 비정질 탄소 코팅을 제공할 수 있다. 비정질 탄소는 도 2의 세 번째 막대에 나타나 있으며, I_D/I_G 비율은 1.2 초과이다.
- [0039] 그래핀이라고도 하는 저-결함 난층 탄소는 제조 공정에서 비롯되는 독특한 특성을 포함한다. 이 물질을 제조하는 하나의 일반적인 방법은, 탄화수소 공급 원료 가스가 그래핀-유사 탄소 구조를 핵 생성(nucleate)할 수 있는 촉매의 존재 하에 불활성 가스 플라즈마를 통해 공급되는, 플라즈마 기반 CVD 공정을 이용하는 것이다. 생산 파라미터를 제어함으로써, 격자들 사이에 AB 적층 질서가 없고 몇 개의 층들을 갖는 탄소 물질이 생산될 수 있다. 이러한 탄소 물질은 일반적으로, 저-결함 밀도를 갖는 고도로 정렬된 sp² 탄소 격자들이다.
- [0040] 본 개시 내용의 저-결함 난층 탄소는 도 2의 중앙에 있는 두 번째 막대에 나타나 있다. 본 출원의 저-결함 난층 탄소 첨가제의 라만 스펙트럼은, D 밴드와 G 밴드의 강도 비율(I_D/I_G) 및 2D 밴드와 G 밴드의 강도 비율(I_{2D}/I_G)로부터 유도된다. I_D, I_{2D}, 및 I_G 는 그들 각각의 통합된 강도로 표현된다. 낮은 I_D/I_G 비율은 저-결함 물질을 나타낸다. 일부 실시 예들에서, 저-결함 난층 탄소 물질은, 532 nm의 입사 레이저 파장을 사용하여 측정되고, 라만 분광법에 의해 결정될 때, 0 초과 내지 약 1.1 이하, 예를 들어 0 초과 내지 약 1, 또는 0 초과 내지 약 0.9, 또는 0 초과 내지 약 0.85의 I_D/I_G 비율을 가지며, I_G 는 1530 내지 1600 cm⁻¹ 범위, 또는 약 1580 cm⁻¹ 내지 약 1600 cm⁻¹ 범위, 또는 1530 cm⁻¹ 내지 1584 cm⁻¹ 범위의 파수에 있고, I_D 는 1330 내지 1360 cm⁻¹ 범위의 파수에 있다. 일 실시 예에서, 본 발명의 저-결함 난층 탄소 물질은, 532 nm의 입사 레이저 파장을 사용하여 측정되고, 라만 분광법에 의해 결정될 때, 0 초과 내지 약 0.8 이하의 I_D/I_G 비율을 가지며, I_G 는 1530 내지 1580 cm⁻¹ 범위의 파수에 있고, I_D 는 1330 내지 1360 cm⁻¹ 범위의 파수에 있다. 또한, 본 개시 내용의 저-결함 난층 탄소 물질은 약 0.4 이상, 예를 들어 0.5 이상의 I_{2D}/I_G 비율을 나타낸다. I_{2D}/I_G 비율에 관한 참조로서, 약 2의 I_{2D}/I_G 비율은 일반적으로 단일 층 그래핀과 관련된다. 약 0.5 미만의 I_{2D}/I_G 비율은 일반적으로 다수의 AB 적층 그래핀 층들로 구성된 벌크 흑연과 관련된다. 따라서, 본 개시 내용의 저-결함 난층 탄소 물질의 경우, 약 0.5 이상의 I_{2D}/I_G 비율은 10 이하의 적은 층 수를 나타낸다. 일부 실시 예들에서, 저-결함 난층 탄소는 약 0.4 내지 약 2 범위, 또는 약 0.5 내지 약 2 범위의 I_{2D}/I_G 비율을 가질 수 있다. 적은 층 수의 저-결함 난층 탄소 물질은 그래핀 층들 사이에 AB 적층 질서가 더 결여(lack)된다(즉, 난층임). 이러한 그래핀 평면들의 난층 특성 또는 AB 적층의 결여는 I_{2D} 피크의 대칭성으로 나타난다. 난층 그래핀 층상 물질(turbostratic graphene layered material)과 AB 적층 그래핀 층상 물질(AB stacked graphene layered material)을 구별하는 것은 2D 피크의 대칭성이며, 이는 회전식 적층 무질서(rotational stacking disorder) 대 층상 적층 질서(layered stacking order)를 나타낸다.
- [0041] 높은 AB 적층 질서를 갖는 탄소 물질은 여전히 2D 피크들을 나타내지만, 이러한 2D 피크들은 피크의 대칭성을 깨뜨리는 더블렛(doublet)을 나타낸다. 이러한 대칭성의 파괴는 수 개의 층들의 AB 적층 그래핀 또는 많은 층들의 흑연 둘 다에서 나타난다. 따라서, 물질에 존재하는 그래핀 층들의 개수에 관계없이 적층 질서의 존재를 나타내는 매우 강력한 지표인 2D 피크는, 그래핀 또는 그래핀계 첨가제를 선택할 때 중요하다. 본 개시 내용의 저

-결합 난층 탄소를 현재까지 사용된 다른 모든 다른 그래핀 또는 그래핀계 첨가제들과 구별되게 하는 것은 본 개시 내용의 저-결합 난층 탄소에서의 적층의 회전식 무질서인데, 이는 본 출원의 저-결합 난층 탄소의 적층의 회전식 무질서가 본 출원의 탄소계 입자들에게 유연성을 제공하는 것이기 때문이며, 이는 전기화학 전지의 전극을 포함하는 복합 입자들의 활성 1차 입자와의 접촉을 제공하고 이러한 접촉을 보존하는 이들 탄소계 입자들의 능력을 가능하게 한다. 그 결과, 증가된 사이클 수명, 보다 나은 사이클 수명 안정성, 향상된 에너지 밀도 및 우수한 고율 성능을 갖는 전기화학 전지가 생성된다.

[0042] 실리콘 및 실리콘 합금은 전기화학 전지의 전극 내에 통합되는 경우 전지 용량을 현저하게 증가시킨다. 실리콘 및 실리콘 합금은 종종 흑연, 그래핀 또는 기타의 탄소계 활물질을 포함하는 전극 내에 통합된다. 탄소계 물질 및 실리콘을 포함하는 전극의 예들이, 그 전체 내용이 본 명세서에 참조로서 병합되는, 발명자(Huang et al.)의 미국 특허 제 8,551,650호, 제 8,778,538호 및 제 9,728,773호와, 발명자(Huang et al.)의 미국 특허 제 10,135,059호 및 제 10,135,063호에 제공되어 있다.

[0043] 본 발명의 물질의 일 실시 예는 복합 입자(composite particle)를 포함한다. 복합 입자는 적어도 하나의 1차 입자(primary particle)(즉, 활물질 입자)를 포함할 수 있으며, 1차 입자는 준금속(metalloid) 또는 금속 산화물(metal oxide) 물질을 포함한다. 1차 입자는 애노드 활물질 입자일 수 있다. 1차 입자들의 평균 입자 크기는 약 1 μm 내지 약 15 μm 범위일 수 있다. 대안적으로, 평균 1차 입자 크기는 약 1 μm 미만일 수 있다. 1차 입자의 표면적은 약 0.5 m²/g 내지 약 50 m²/g 범위일 수 있다. 일 실시 예에서, 1차 입자의 금속 산화물은 실리콘 산화물(silicon oxide)(SiO_x)을 포함하고, 여기서 x는 약 0.1 내지 약 1.3 범위이다. 일부 실시 예들은, 1차 입자를 적어도 부분적으로 덮는 저-결합 난층 탄소를 포함할 수 있다. 저-결합 난층 탄소는 예를 들어 그래핀, 그래핀 산화물, 또는 환원된 그래핀 산화물과 같은 그래핀 물질의 층을 1개 내지 약 10개 포함하는 플레이트렛의 형태일 수 있다. 일부 실시 예들에서, 저-결합 난층 탄소는 적어도 90%, 예를 들어 약 90% 내지 약 100% 범위의 그래핀을 포함할 수 있다.

[0044] 일 실시 예에서, 복합 입자들의 평균 입자 크기는 10 μm 이하일 수 있다. 일 실시 예에서, 평균 입자 크기는 약 1 μm 이하일 수 있다. 일 실시 예에서, 복합 입자들의 평균 크기는 약 0.5 μm 내지 약 15 μm, 약 0.5 μm 내지 약 5 μm, 약 0.5 μm 내지 약 2 μm, 또는 약 0.5 μm 내지 약 1.5 μm 범위일 수 있다. 복합 입자들은 활성 전극 물질, 예를 들어 활성 애노드 전극 물질에 포함될 수 있다.

[0045] 복합 입자들은 전기화학적 활성 물질 및 저-결합 난층 탄소 물질을 7:3 내지 99:1 사이의 건조 중량 비율로 조합하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 활물질과 탄소 물질을 조합하여 액체 용매를 포함하지 않는 건식 혼합물을 형성하거나, 액체 용매를 포함하는 습식 혼합물을 형성할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시 예들에서, 원료 활성 물질 및 탄소 물질은 고-전단 혼합 또는 초음파 처리에 의해 물 또는 에탄올과 같은 극성 액체 용매에 현탁될 수 있다. 저-결합 난층 탄소의 중요한 이점은, 높은 고형물 부하(solids loadings)에서 극성 용매에 현탁될 수 있어 저가의 습식 화학 공정에 적합할 수 있다는 것이다. 그래핀 산화물이, 다양한 산소-함유 작용기로 인해, 가능한 옵션이다. 산소-함유 작용기는 탄소 격자에 부착되어, 낮은 고형물 부하에서 다양한 극성 용매들에 그래핀 산화물의 현탁을 가능하게 한다. 다른 유형의 탄소 첨가제들은 종종 현탁 능력이 결여되기 때문에, 건조 처리되거나 호스트 물질에서 직접 성장되어야 한다. 일부 물질의 현탁은 계면 활성제의 사용을 통해 촉진될 수도 있다. 중요한 것은, 저-결합 난층 구조에 의해 가능해진 높은 전도성으로 인해, 다른 탄소 첨가제들과 비교할 때, 유사한 전도성 향상을 위해 전기화학적 활물질과 혼합될 물질의 비율이 더 낮아질 수 있다(90:10 미만 및 심지어 99:1)는 것이다.

[0046] 일단 원료 물질 현탁액이 만들어지면, 이는 에어로졸화되고 진공 가열 챔버에서 건조되어, 현탁된 고형물이 밀접 접촉하게끔 된다. 최종 분말 입자의 요구 사항에 따라 공정 파라미터가 달라질 수 있다. 예를 들어, 구겨진 공 형상의 복합 입자들은, 액적(droplet)을 에어로졸화한 이후 가열 챔버에서 빠르게 건조시킴으로써 형성된다. 예를 들어, 분무기는 에어로졸 액적을 형성하기 위해 원료 물질 현탁액을 분무한다. 분무 단계에는, 에어로졸 증발이 시작되기 이전에 액적 내의 입자들이 정렬되도록 하기에 충분한 분무 파라미터가 필요하다. 난층 탄소 물질의 경우, 액적 내의 입자들은 액적의 표면으로 이동하여, 건조 시 구형의 속이 빈(hollow) 외피를 형성한다. 액적이 난층 탄소만을 함유하는 경우, 외피들은 전극 물질에 대한 전도성 첨가제(conductive additive)로서 사용될 수 있다. 이러한 외피들은 응집(aggregation) 및 집계(agglomeration)를 최소화하는데, 이는 이러한 구조가, 용액 가공성을 복잡하게 하고 입자 접근 가능한 표면적을 감소시키는 탄소 물질 시트들의 재-적층을 야기하는 강력한 입자 간 반데르발스 힘을 극복하기 때문이다. 이러한 구조는 폴립(unfolding) 또는 압쇄(collapsing)에 대해서도 안정적이다.

- [0047] 액적이 탄소계 물질 및 전기화학적 활물질을 모두 함유하는 경우, 전기화학적 활물질은 액적의 중앙에 위치할 수 있는 반면, 탄소계 물질은 액적의 표면에 위치할 수 있다. 예열된 노(furnace)를 통해 흐르는 정렬된 에어로졸 액적들은 탄소계 물질 입자들이 액적 표면에 국부(localize)화, 클러스터(cluster)화 및 타일(tile)화되게끔 하고, 이는 액적 내의 중앙에 위치한 전기화학적 활물질을 캡슐화할 준비가 되게끔 한다. 캡슐화하는 동안 클러스터화 및 타일화는, 건조 중 증발로 인해 액적이 수축함에 따라 발생한다. 이후, 난층 탄소는 전기화학적 활물질의 내부 카고(cargo)를 완전히 둘러싸도록 집중되어, 초기의 공 형상 구조를 형성한다. 액적이 계속해서 줄어들어 따라, 곡률이 생기고 이에 따라 주름, 구부러짐 및 뒤틀린 에지들이 나타난다. 결국 플레이트렛/시트는 완전히 구겨지는 모세관 힘을 통해 등방성으로 압축되고, 시간이 지남에 따라 이완되지 않는 무수한 주름, 구부러짐 및 뒤틀림이 있는 구겨진 공으로 변형된다. 코어 물질을 둘러싸는 외피를 형성하기 위한 탄소계 입자들의 이러한 구조적 변형은 입자의 무결성에 중요한데, 이는 난층 탄소 외피의 이완(relaxation)이 전해질 노출과 파괴 및 불안정한 SEI 형성의 영향에 내부 입자 카고를 다시 도입시킬 것이기 때문이다.
- [0048] 에어로졸화될 혼합물의 제조도 중요할 수 있는데, 이는 그 제조가 액적을 형성하는 액체에 현탁된 고체 입자들을 포함하는 불균질(heterogeneous) 액적을 생성하는 것이기 때문이다. 액적들을 형성하는 액체는, 입자들이 등방적으로 압축되고 소성 변형되어 구겨진 종이 공처럼 거의 구형 입자를 형성하도록, 내부 입자들의 무결성을 보존하는 액체여야 한다. 또한, 내부 카고의 캡슐화 및 구겨진 공 형상의 외피를 완성하기 위해서는, 그 동안 내내(즉, 완전 증발이 이루어질 때까지) 노의 운반 가스 내에 액적들이 지속되는 것이 중요하다. 이러한 방식으로, 에어로졸 보조된 증발 모세관 압축 공정은, 응집에 저항하고 우수한 가공성을 나타내며 전기 전도성 첨가제로서 사용될 수 있거나 대안적으로 전기화학 전지들의 전극들에서의 사용을 위해 전기화학적으로 활성인 내부 카고를 캡슐화할 수 있는 속이 빈 공과 유사한 입자를 형성한다.
- [0049] 액적 증발이 완료되면 건조 분말이 수집된다. 수집 이후, 건조 분말은 아르곤 가스와 같은 불활성 분위기에서 열처리되어 잔류 계면 활성제 또는 분산제를 탄화시킬 수 있다. 생성된 건조 분말은 주어진 응용에 대해 원하는 입자 크기 분포를 달성하기 위해 체질(sieving) 또는 여과에 의해 분류 될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 물질의 일 실시 예는 활성 전극 물질(active electrode material)을 포함하며, 활성 전극 물질은 준금속 및/또는 금속 산화물 활물질을 포함한다. 활물질은 활성 애노드 물질을 포함할 수 있다. 활물질(active material)은 탄소계 물질 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 탄소계 물질 첨가제는 저-결함 난층 탄소계 물질을 포함할 수 있다. 일부 실시 예들에서, 저-결함 난층 탄소는 (a) 활성 전극 물질을 위한 기계적 지지체; 및 (b) 활성 전극 물질을 위한 전기 전도성 경로;를 포함하는 복합 전극 물질을 위한 연속적인 망상구조(network)를 포함하는 구조물의 일부인 그래핀 플레이트렛들을 포함한다. 기계적 지지체는, 전기화학 전지의 사이클링 동안 활성 전극 물질과 탄소계 물질 첨가제 간의 접촉을 제공 및 보존함으로써 전기 전도성 경로를 보조한다.
- [0051] 본 발명의 물질의 일 실시 예는 전극을 포함하며, 전극은 준금속 또는 금속 산화물 활물질을 포함한다. 전극은 대안적으로 탄소계 물질을 포함할 수 있다. 전극은 준금속 또는 금속 산화물 물질과 탄소계 물질 둘 다를 포함할 수 있다. 탄소계 물질은, 하나 이상의 그래핀 시트를 포함하는 구겨진 플레이트렛들에 존재할 수 있는 저-결함 난층 탄소를 포함할 수 있다. 전극은 복합 입자; 전기화학적 활성 입자; 전기 전도성 입자; 전기 절연성 입자; 화학적 활성 입자; 삽입/탈리(intercalating/deintercalating) 입자; 탄소계 입자; 준금속 또는 금속 산화물 입자; 합금 입자; 구겨진 입자; 집계된(agglomerated) 입자; 복합 입자; 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시 예들에서, 복합 입자의 직경은 평균 1 μm 이하일 수 있다. 일부 실시 예들에서, 복합 입자의 직경은 약 1 μm 내지 약 15 μm 의 범위일 수 있다. 전극은 더 큰 크기의 단일 시트 구조들을 가장하도록(simulate) 부분적으로 중첩되는 난층 탄소 시트들 또는 플레이트렛들을 포함할 수 있다. 일부 실시 예들에서, 플레이트렛들은 하나 이상의 그래핀계 물질 층을 갖는다. 일부 실시 예들에서, 플레이트렛들은 평균 15 μm 이하일 수 있는 시트 크기를 가질 수 있다. 일부 실시 예들에서, 플레이트렛들은 평균 1 μm 이하일 수 있는 시트 크기를 가질 수 있다. 일부 실시 예들에서, 난층 탄소계 물질 플레이트렛들은 얇은 두께를 가질 수 있다. 일부 실시 예들에서, 난층 탄소계 물질 플레이트렛들의 얇은 두께는 평균 1 μm 이하일 수 있다. 일부 실시 예들에서, 난층 탄소계 물질 플레이트렛들의 얇은 두께는 평균 100nm 이하일 수 있다. 일부 실시 예들에서, 난층 탄소계 물질 플레이트렛들은, 전극의 전극 물질의 입자들 중 적어도 일부를 둘러싸거나, 이들을 통해 엮이고/연기거나(weave/interweave), 또는 이들에 결합된다. 전극은 바인더(binder) 또는 바인더들, 비-가교 중합체 또는 중합체들, 가교 중합체 또는 중합체들, 및 이들의 조합 중 하나를 더 포함할 수 있다. 전극은 애노드이거나, 캐소드이거나, 또는 이들 둘 다일 수 있다.
- [0052] 저-결함 난층 탄소 물질은 전극 슬러리 코팅 기술에 도움이 된다. 전극은 저-결함 난층 탄소 물질, 및 선택적으로, 바인더 및 추가적인 전기화학적 활물질을 포함할 수 있다. 전극은 다음 중 하나를 포함할 수 있다: (1) 오

직 저-결합 난층 탄소 물질 또는 물질들만; (2) 저-결합 난층 탄소 물질 또는 물질들과, 기타의 탄소계 물질 첨가제들(예를 들어 카본 블랙, 흑연, 흑연 산화물, 그래핀, 박리된 흑연 또는 그래핀, 그래핀 산화물, rGO, 부분적으로 환원된 GO, 단일 벽, 이중 벽 또는 다중 벽 탄소 나노튜브(CNT)와 같은 탄소 나노튜브들, 그래핀 플레이트렛들, 나노 플레이트렛들 또는 나노입자들, 하나의 그래핀 시트 또는 수 개의 그래핀 시트들을 포함하는 나노 플레이트렛들 또는 나노입자들, 및 이들의 조합); (3) 저-결합 난층 탄소 물질 또는 물질들과, 캐소드 활물질 또는 활물질들(예를 들어 금속 산화물, 리튬화 금속 산화물, 금속 불화물, 리튬화 금속 불화물 또는 이들의 조합; 황, 리튬 황화물, 금속 불화물, 리튬 금속 불화물, 리튬 금속 인산염 및 리튬 금속 실리케이트, 및 이들의 조합 - 여기서 금속은 철, 망간, 코발트, 니켈, 구리, 바나듐, 크로뮴과 같은 전이 금속 및/또는 비스무트와 같은 비-전이 금속을 포함할 수 있음 -; 마그네슘, 스트론튬, 바륨, 카드뮴, 아연, 알루미늄, 갈륨, 붕소, 지르코늄, 타이타늄, 칼슘, 셀레늄, 이트륨, 니오븀, 크로뮴, 철, 바나듐, 리튬 및 이의 조합을 포함할 수 있는 리튬 과잉 캐소드 활성 전극 물질); 및 (4) 저-결합 탄소계 물질 또는 물질들과, 애노드 활성 성분을 포함하는 애노드 활물질 또는 활물질들(애노드 성분은 준금속 또는 금속 산화물 물질을 포함함).

[0053] 전극은 애노드 리튬 용량의 100%를 제공할 수 있는 복합 물질 혼합물을 포함할 수 있거나, 또는 흑연, 흑연 산화물, 그래핀, 그래핀 산화물, rGO, 및 부분적으로 환원된 GO와 같은 다른 리튬 활물질들과 0 내지 100% 혼합물로 혼합될 수 있다. 전극이 전극 물질을 함께 유지하기 위한 바인더를 포함하는 경우, 바인더는 예를 들어 폴리바이닐리덴 불화물(polyvinylidene fluoride; PVDF), 카복시 메틸 셀룰로스(carboxy methyl cellulose; CMC), 스티렌 부타다이엔 고무(styrene butadiene rubber; SBR), CMC/SBR, 폴리아크릴산(polyacrylic acid; PAA), 리튬 폴리아크릴산(lithium polyacrylic acid; LiPAA), 또는 이들의 조합과 같은 중합체 물질을 포함할 수 있다. 이후, 전극 물질 성분들이 물 또는 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2- pyrrolidone; NMP)과 같은 극성 용매에 약 20 중량% 내지 약 60 중량% 범위의 고형물 부하로 혼합되어, 전극 슬러리가 형성된다. 혼합은 일반적으로 유성 혼합기 및 고-전단 분산 블레이드를 이용하여 수행된다. 이후, 전극 슬러리는, 애노드의 리튬 용량과 선택된 캐소드의 리튬 용량의 균형을 맞추기 위해 적절한 질량 부하로, 금속 기판, 일반적으로 구리 또는 알루미늄 상에 코팅된다. 코팅은 닥터 블레이드, 콤팩트 코터, 그라비아 코터 및 슬롯 다이 코터와 같은 다양한 장치를 사용하여 수행될 수 있다. 코팅 이후, 슬러리는 상온 내지 약 120°C 사이의 강제 공기 하에서 건조된다. 전지 조립 이전에, 최종 전극 처리 단계는, 내부 다공성을 감소시키기 위해 전극을 가압하는 단계 및 적절한 기하학적 구조로 슬리팅(slitting)하는 단계를 포함한다. 일반적인 애노드 압축 밀도는, 전극의 조성 및 대상 응용 분야에 따라 약 1.0 g/cc 내지 약 1.7 g/cc 범위일 수 있다. 캐소드 압축 밀도는 약 2.7 내지 약 4.7 g/cc 일 수 있다.

[0054] 본 발명의 물질의 일 실시 예는 전기화학 전지를 포함하며, 전기화학 전지는 애노드, 캐소드 및 리튬 염을 포함하는 비-수성 전해질(non-aqueous electrolyte)을 포함한다. 애노드는 준금속 또는 금속 산화물 물질을 포함한다. 애노드는 저-결합 난층 탄소 물질을 더 포함한다. 애노드는 복합 입자들을 포함할 수 있다. 복합 입자들은 공 형상의 구겨진 구조를 더 포함할 수 있으며, 이러한 구겨진 구조는 그 코어 내의 준금속 또는 금속 산화물 물질을 캡슐화하는 저-결합 난층 탄소 물질을 포함한다. 애노드는 대안적으로 준금속 또는 금속 산화물 물질을 포함하는 입자들 및 난층 탄소 물질을 포함하는 입자들을 갖는 애노드 물질 혼합물을 포함할 수 있다. 난층 탄소 물질은, 준금속 또는 금속 산화물 물질을 포함하는 1차 입자들 중 적어도 일부를 둘러싸고/둘러싸거나 이들에 결합되는 저-결합 난층 탄소 시트들을 포함할 수 있다. 캐소드는 탄소계 물질을 포함할 수 있다. 전기화학 전지의 캐소드 전극들에 사용되는 종래의 탄소계 물질 이외에도, 본 출원의 저-결합 난층 탄소 물질도 전기화학 전지의 캐소드 전극에 대한 첨가제로서 사용될 수 있다는 것이 예상된다.

[0055] 전기화학 전지의 구조는, 중합체 및/또는 세라믹 전기 절연 분리막에 의해 서로 전자적으로 분리된 코팅된 애노드 기판 및 코팅된 캐소드 기판의 페어링(pairing)을 포함한다. 전극 조립체는, 예를 들어 코인 전지, 파우치 전지, 또는 캔 전지와 같은 그러나 이에 제한되지 않는 다양한 구조들일 수 있는 하우징(housing) 내에 밀폐되고, 애노드 및 캐소드와 작동 가능하게 연관된 비-수성 이온 전도성 전해질을 함유한다. 전해질은 비-수성 용매에 용해된 무기염으로 구성되며, 보다 바람직하게는 유기 에스테르(organic ester), 에테르(ether) 및 다이알킬 카보네이트(dialkyl carbonate)를 포함하는 저-점도 용매와 사이클릭 카보네이트(cyclic carbonate), 사이클릭 에스테르(cyclic ester) 및 사이클릭 아마이드(cyclic amide)를 포함하는 고-전도성 용매의 혼합물에 용해된 알칼리 금속 염으로 구성된다. 전해질의 비-제한적인 예는, 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate; DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate; DMC), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate; FEC) 또는 이들의 조합 중 하나를 포함하는 유기 용매 중의 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆) 또는 리튬 비스(플루오로에틸렌)이미드(LiFSi) 염을 포함한다. 본 발명의 실시 예에 유용한 추가 용매는 다이알킬 카보네이트(dialkyl carbonate), 예를 들어 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran;

THF), 메틸 아세테이트(methyl acetate; MA), 다이글라이임(diglyme), 트라이글라이임, 테트라글라이임, 1,2-다이메톡시에테인(1,2-diethoxyethane; DME), 1,2-다이에톡시에테인(1,2-diethoxyethane; DEE), 1-에톡시, 2-메톡시에테인(2-methoxyethane; EME), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate), 메틸 프로필 카보네이트(methyl propyl carbonate), 에틸 프로필 카보네이트(ethyl propyl carbonate), 다이프로필 카보네이트(dipropyl carbonate), 및 이들의 조합을 포함한다. 또한 유용할 수 있는 고-유전율(high permittivity) 용매는 사이클릭 카보네이트, 사이클릭 에스테르 및 사이클릭 아마이드, 예를 들어 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate; PC), 뷰틸렌 카보네이트(butylene carbonate), 아세토니트릴(acetonitrile), 다이메틸 술폭사이드(dimethyl sulfoxide), 다이메틸 폼아마이드(dimethyl formamide), 다이메틸 아세트아마이드(dimethyl acetamide), 감마-발레로락톤(gamma-valerolactone), 감마-부티로락톤(gamma-butyrolactone; GBL), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 및 이들의 조합을 포함한다. 전해질은 전지의 전기화학 반응 동안, 특히 전지의 방전 및 재충전 동안 애노드와 캐소드 사이의 리튬 이온의 이동을 위한 매질의 역할을 한다. 전기화학 전지는 또한 양의 단자 및 음의 단자 및/또는 접촉 구조를 가질 수 있다.

[0056] 전술한 다양한 실시 예들에서, 준금속 또는 금속 산화물 물질은 실리콘(Si), 저마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 안티모니(Sb), 비스무트(Bi), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 은(Ag), 갈륨(Ga), 마그네슘(Mg), 탄소(C), 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 철(Fe), 황(S) 및 카드뮴(Cd); 이들의 합금, 이들의 금속간 화합물, 이들의 산화물 또는 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0057] 도 3 내지 도 5는 탄소 물질에 의해 캡슐화되거나 코팅된 SiO_x 1차 입자들을 포함하는 활물질 혼합물들에 대한 라만 스펙트럼을 도시한다. 도 3은 비정질 탄소 물질로 코팅된 SiO_x 1차 입자들을 포함하는 활물질 혼합물에 대한 라만 스펙트럼의 그래프이다. 도 4는 rGO에 의해 캡슐화된 SiO_x 1차 입자들을 포함하는 활물질 혼합물에 대한 라만 스펙트럼의 그래프이다. 도 5는 저-결함 난층 탄소에 의해 캡슐화된 SiO_x 1차 입자들을 포함하는 활물질 혼합물에 대한 라만 스펙트럼을 보여주는 그래프이다. 각각의 스펙트럼은, 다양한 층 두께(파장 2700 cm⁻¹ 주변의 2D 피크의 크기, 형상 및 위치) 및 무질서(파장 1340 cm⁻¹ 주변의 D 피크의 크기)로 인해 상이하다.

[0058] 라만 분석 샘플 준비에는 활물질 분말, 복합 물질 분말, 탄소 물질 분말과 같은 분말들의 적은 분취량(aliquots)을 취하는 것과 이러한 분말들을 깨끗한 유리 병에 개별적으로 넣는 것이 포함된다. 샘플 분말은 메탄올로 세정(rinse)된다. 이후, 분말/메탄올 용액이 짧게 교반(vortex)되고 약 10분 동안 초음파 처리된다. 현탁액은 미세 피펫(micropipette)이 있는 현미경 슬라이드로 옮겨진다. 이후, 분석을 수행하기 전에 슬라이드는 완전히 공기 건조(air dry)된다.

[0059] 본 출원의 라만 분광법 분석은 Bruker 사의 Senterra 라만 시스템에서 공초점 라만 분광법을 이용하여 다음과 같은 테스트 조건 하에서 수행되었다: 50 x 1000 μm 구경 및 9 내지 18 cm⁻¹ 분해능을 사용하여 532 nm 레이저, 0.02mW, 50배 대물 렌즈, 90초 측정 시간(integration time), 3개의 동시 부가(3개의 라만 분광법 샘플 실행). 참고로, D 밴드는 완벽한 결정의 라만 산란에서 활성화되지 않는다. D 밴드는 π-π 전자 전이를 포함하는 결합-유도된 이중 공진 라만 산란 과정으로 인해 결합이 있는 흑연 물질에서 라만 활성이 된다. G 밴드에 대한 D 밴드의 강도는 무질서의 양에 따라 증가한다. 따라서, 강도 I_D/I_G 비율은 그래핀 물질을 특성화하는데 사용될 수 있다.

[0060] 도 3에 도시된 비정질 탄소의 D 밴드 및 G 밴드는, 도 4의 환원된 그래핀 산화물(rGO)의 D 밴드 및 G 밴드 또는 도 5의 난층 탄소의 D 밴드 및 G 밴드보다 모두 높은 강도를 갖는다. 비정질 탄소는 또한, rGO 및 난층 탄소가 나타내는 것보다 실질적으로 더 높은 I_D/I_G 비율(1.25)을 나타낸다. 비정질 탄소의 D 밴드의 강도에 비해 비정질 탄소의 G 밴드의 억제된 강도는, 비정질 탄소의 탄소 구조 내에서 결정성(crystallinity)(흑연 특성이라고도 함)의 결여를 보여준다. G 피크 강도보다 더 높은 D 피크 강도는, 비정질 탄소 망상구조 내의 많은 양의 결함으로 인해 야기된다. 따라서, 비정질 탄소의 스펙트럼은, 예를 들어 그래핀, 그래핀 산화물 및 rGO와 같은 보다 결정질인 탄소에 비해, 흑연 망상조직에서 훨씬 높은 수준의 무질서도 및 낮은 결정성을 나타낸다. 또한, 난층 탄소의 D 피크 강도 및 G 피크 강도와 I_D/I_G 비율에 비해, rGO의 D 피크 및 이의 G 피크의 강도가 더 높고 이의 I_D/I_G 비율이 높은(거의 2배) 것은, rGO가 본 출원의 난층 탄소보다 더 많은 결함을 가지고 있음을 나타낸다.

[0061] 아래의 표 1은 도 3 내지 도 5의 라만 스펙트럼에 대한 세부 사항을 제공한다.

표 1

rGO	D	G	2D	I _d /I _g	I _{2D} /I _g
Cm ⁻¹	1346.98	1597.82	--		
강도	9115.5	10033.3	--	.91	--
저-결함 난층 탄소	D	G	2D	I _d /I _g	I _{2D} /I _g
Cm ⁻¹	1346.92	1581.32	2691.9		
강도	2915.3	5849.98	6009.4	0.5	1.03
비정질 탄소	D	G	2D	I _d /I _g	I _{2D} /I _g
Cm ⁻¹	1344.93	1589.40	2695.4		
강도	6194.8	4908.2	5238.5	1.25	1.07

[0062]

[0063]

이 스펙트럼들을 주의 깊게 살펴보면, 무질서가 증가하는 경우, D 밴드가 넓어지고 밴드의 상대적 강도가 변한다는 것을 알 수 있다. 비정질 탄소로 코팅된 샘플의 경우, 높은 강도(6194.8) 및 넓은 D 피크는 많은 양의 결함을 나타낸다. G 피크는 강도(4908.2)가 낮고, D 피크(6194.8)는 결정성의 결여를 나타낸다. rGO로 캡슐화된 샘플의 D 피크 강도(9115.5) 및 G 피크 강도(10033.3)는 상당히 유사하다. 그러나, 주목할 만한 것은 rGO 샘플의 D 피크 강도(9115.5)가 난층 탄소 샘플의 D 피크 강도(2915.3)보다 실질적으로 더 높다는 것이며, 이는 rGO 샘플이 난층 탄소 샘플이 갖는 것보다 실질적으로 더 높은 결함 밀도를 갖는다는 것을 나타낸다. 또한 주목할 만한 것은, 비정질 탄소 및 rGO 샘플들의 경우 G 밴드가 파장 1584 cm⁻¹의 오른쪽으로 파장 1589.4 cm⁻¹ 및 1597.82 cm⁻¹ 까지 각각 시프트(shift)되는 반면, 난층 탄소 샘플의 경우 G 밴드가 파장 1584 cm⁻¹의 약간 왼쪽인 1581.32 cm⁻¹에 놓여 있다는 것이다. 중요한 것은, 비정질 탄소 및 rGO 샘플들과는 달리, 난층 탄소(이 케이스에서, 그래핀 샘플)는 저-결함을 반영하는 위치의 시프트(존재하는 경우)를 많이 나타내지 않기 때문에, 난층 탄소 샘플은 거의 '완벽한' 난층 탄소 물질과 거의 유사하다는 것이다. 일부 실시 예들에서, 난층 탄소는, 약 1530 cm⁻¹ 내지 약 1600 cm⁻¹ 범위의 파수, 예를 들어 약 1530 cm⁻¹ 내지 약 1584 cm⁻¹, 또는 약 1580 cm⁻¹ 내지 약 1600 cm⁻¹ 범위의 파수에서 피크 강도(I_G)를 갖는 G 밴드를 갖는 라만 스펙트럼을 가질 수 있다.

[0064]

도 6a는 저-결함 난층 탄소에 의해 캡슐화된 SiO_x 1차 입자들을 포함하는 예시적인 복합 입자들을 포함하는 애노드들을 포함하는 예시적인 반쪽 전지(half-cell)와(여기서, x는 약 0.6), rGO에 의해 캡슐화된 SiO_x 1차 입자들을 포함하는 비교용 복합 입자들을 포함하는 애노드들을 포함하는 비교용 반쪽 전지의, 사이클 수명을 비교하는 그래프이다. 도 6b는 예시적인 반쪽 전지 및 비교용 반쪽 전지에 대한 비용량, 1차 쿨롱 효율(coulombic efficiency; CE), 및 80% 용량으로 유지되는 퍼센트 용량을 비교하는 차트이다.

[0065]

도 6a 및 도 6b를 참조하면, 예시적인 복합 입자들 및 비교용 복합 입자들은 약 80:20의 SiO_x:탄소 비율을 갖는다. 애노드들은 각각의 애노드 물질 현탁액을 기관들 상에 코팅함으로써 형성되었다. 각각의 전극 조성물은, 활물질:도전성 첨가제:LiPAA 바인더를 75:5:20의 비율로 포함하였다. 전극들은 천공되었고, 1.1 g/cc의 압축 밀도로 캘린더링되었으며, 리튬 또는 NMC 523 상대 전극, 폴리프로필렌 분리막 및 20%의 FEC 첨가제가 함유된 1.0M의 LiPF₆ EC:DEC (3:7) 전해질을 사용하는 전기화학 테스트 전지들 내에 내장되었다. 도 6b의 표는 저-결함 난층 탄소 애노드 물질을 포함하는 예시적인 반쪽 전지가 rGO를 포함하는 비교용 애노드 물질을 포함하는 비교용 반쪽 전지보다 3% 더 높은 초기 쿨롱 효율을 가짐을 보여주며, 이는 형성(formation)에 따라 리튬의 비가역적 손실이 더 적음을 입증한다. 또한, 예시적인 반쪽 전지는 설계 용량의 80%까지 사이클링될 때 용량의 98%를 유

지한 반면, 비교용 반쪽 전지는 설계 용량의 80%까지 사이클링될 때 용량의 57%만을 유지했다. 이로써, 예시적인 반쪽 전지가 비교용 반쪽 전지에 비해 약 42% 더 많은 용량 유지를 나타내었으며, 저-결함 난층 탄소 물질이 사이클링 안정성에 미치는 긍정적인 영향이 입증되었다.

[0066] 도 7은 전기 자동차용 배터리 기술 개발을 위해 미국 자동차 연구 협의회(Council of Automotive Research)가 개발한 표준화된 혼성 펄스 전력 특성화(hybrid pulse power characterization; HPPC) 기법 동안 전류 인가를 위한 휴지기, 펄스 프로파일, 및 방전 구간의 순서를 보여주는 차트이다. 이 테스트의 목적은 주어진 전지의 최대 작동 용량에 대해 각각의 10% 용량 증분에서 방전 펄스(5C 율(5C rate)) 및 충전 펄스(3.75C) 전력 특성을 결정하는 것이다. 각각의 방전 및 재생(충전) 펄스들의 쌍 사이에서, 기기는 C/3 율(C/3 rate)을 사용하여 작동 용량을 기준으로 다음 10% 증분까지 방전된다. HPPC 테스트는 제조업체 권장 절차를 사용하여 Vmax까지 충전된 기기로 시작하고 기본(default) 휴지기(대개 1시간)가 뒤따른다. 테스트는 일반적으로, 펄스 프로파일 자체에 의해 제거되는 것을 포함하여 각각의 테스트 구간에서 작동 용량의 10%가 제거되도록, 프로그래밍된다. HPPC 프로파일이 수행되면 즉시 C/3에서 정격 용량의 다음 10% 증분까지 방전되고 및 기본 휴지기가 뒤따른다. 이 시퀀스는 작동 용량의 90% 또는 거의 90%에서 최종 프로파일이 제거될 때까지 반복된다. 테스트는, 기기가 C/3 율(C/3 rate)로 Vmin0 까지 방전되고 최종 기본 휴지기가 지나면 종료된다.

[0067] 도 8 내지 도 10은 각각 예시적인 온 전지(full cell) 및 비교용 온 전지의 전압 분극, 면적 비임피던스(area specific impedance; ASI) 플롯들, 및 데이터의 고율 특성 비교를 보여주는 그래프들이다. 도 9 및 도 10의 ASI는 도 7의 HPPC 기법을 기반으로 측정되었다. ASI 측정 값은 상이한 길이 및 시간 스케일들에서 발생하는 물리적 프로세스로부터 기인하는 배터리 내의 저항의 복잡한 조합이다. 따라서, ASI 측정 값은 잔존 용량(state of charge; SOC), 펄스 길이, 전류 밀도, C-율, 입자 크기, 리튬 확산 길이 및 특정 매질을 포함하는 여러 인자들의 함수이다. 이러한 인자들의 조합은 아래의 식에 정의된 바와 같이 충전 또는 방전 전류 펄스에 대한 전압 응답(분극)을 통해 측정된다.

$$\frac{V_{t0} - V_{t1}}{I_{t1} - I_{t0}} = ASI$$

[0068] 여기서, V = 측정된 전지의 전압, I = 인가 전류, t0 = 펄스 전류를 인가하기 직전의 시간, 및 t1 = 인가된 펄스 전류가 종료되기 직전의 시간이다.

[0070] 비교용 전지들이 난층 탄소를 포함하는 예시적인 애노드 물질을 포함하는 것과 비교용 전지들이 rGO를 포함하는 비교용 애노드 물질을 포함하는 것을 제외하고, 모든 성분들 및 원료 물질들을 일정하게 유지하면서, 예시적인 전기화학 온 전지 및 비교용 전기화학 온 전지를 구성하였다. 도 9는 도 8에 대해 수행된 HPPC 테스트 결과를 보여주는 그래프이며, 이는 동일한 SOC에서 예시적인 전지의 ASI가 비교용 전지의 ASI보다 더 낮다는 것을 나타낸다. 도 9에서, 다양한 SOC에서 도 8의 전압 응답 곡선들을 이용하여 ASI가 계산되었다. 이 효과는, 난층 탄소 격자 내의 더 낮은 결함 비율로 인해, 전체적인 전지 분극에 대한 난층 탄소 첨가제의 저항 기여도가 감소했기 때문이다. 이러한 경향은 또한 테스트 전지들이 100% 방전으로 사이클링될 때까지 계속된다.

[0071] 도 10은 0.5C 정전류 정전압(constant current constant voltage; CCCV) 충전 프로토콜 및 2C 방전 프로토콜을 사용하여 4.2V 내지 2.8V 사이에서 온 전지 사이클링의 30 사이클 이후, 비교용 전지의 ASI가 예시적인 전지의 ASI보다 더 많은 양만큼 증가된 것을 보여준다. 도 9에서, 30 사이클의 전기화학적 테스트의 이후, 도 8의 전압 응답 곡선들을 이용하여 ASI가 계산되었다. 이러한 ASI의 증가는 비교용 전지가, 예시적인 전지에 비해, 반복되는 사이클링 동안 더 낮은 사이클링 안정성 및 더 높은 저항 증강(resistance buildup)을 갖는다는 것을 나타낸다. 또한, 사이클의 수가 증가함에 따라, 비교용 전지의 사이클링 안정성은 감소하고 저항 증강은 증가하였다.

[0072] 도 11은 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따른 예시적인 온 전지 및 비교용 온 전지에 대한 사이클 수명을 보여주는 그래프이다. 도 11을 참조하면, 예시적인 온 전지 및 비교용 온 전지는, NMC 캐소드; 폴리프로필렌 분리막, 20%의 FEC 및 EC:DEC:DMC (1:1:1) 중의 1.0M의 LiPF₆ 를 포함하는 전해질; 및 60%의 SiO_x, 20%의 흑연, 5%의 전도성 첨가제, 및 15%의 PAA 바인더를 포함하는 애노드;를 각각 포함하는 2032 코인형 전지들이었다. 예시적인 애노드의 SiO는 난층 탄소로 감싸졌고, 비교용 전지의 애노드는 CVD에 의해 증착된 비정질 탄소로 코팅되었다.

[0073] 도 11에 나타낸 바와 같이, 예시적인 전지는 2C 방전율에서 비교용 전지보다 더 양호한 초기 용량을 나타냈다. 예시적인 전지는 또한 비교용 전지에 비해 향상된 사이클링 안정성을 나타냈다.

[0074] 도 12a는 SiO_x 1차 입자들 및 주름진 rGO 시트들의 응집체를 80:20의 SiO_x:rGO 중량% 비율로 포함하는 비교용 복합 입자의 주사 전자 현미경(scanning electron microscope; SEM) 이미지이다. 주름진 rGO 시트들(영역 2) 주위에 무작위로 분포된 SiO_x 입자들의 작은 포도 형상의 클러스터들(영역 1)이 보인다. 도시된 복합 입자는 이미지의 마이크론(micron) 단위의 표시로부터 알 수 있듯이 5μm 를 초과하고, 이들 입자들을 포함하는 분말의 전기화학적 특성들에 추가적으로 불리하게 영향을 미칠 수 있는 모폴로지의 변화를 나타낸다. rGO 시트들의 주름들에 의해 캡슐화된 다양한 SiO_x 클러스터들이 SEM 이미지에 나타난다. 또한, 분말의 결과적인 전기화학적 특성들에 특히 중요한 것으로서, 주름진 rGO 시트들과 SiO_x 1차 입자들 간의 접촉 불량(즉, 밀접 접촉이 결여됨)을 갖는 다수의 공극 공간들(영역 3이 예임)을 나타내는 입자 모폴로지가 나타나 있다. 또한, SEM 이미지는, 복합 입자들이 SiO_x 클러스터들이 없는 과도한 양의 주름진 rGO 시트들(영역 4가 예임)도 나타낸다는 것을 보여준다. 복합 입자 모폴로지의 이러한 변화는, 사용된 평균 SiO_x 1차 입자 각각에 대해 넓은 측면(large lateral)의 rGO 시트 크기를 선택함으로써 초과분의(excess) rGO가 스스로 접힐 수 있게끔 하여, SiO_x 1차 입자들의 rGO 커버리지가 과도하거나 또는 부족한 복합 입자를 생성한 결과이다. 전술한 바와 같이, SiO_x 1차 입자들은 서브미크론(1μm 미만)일 수 있거나, 또는 약 1μm 내지 약 15μm 범위의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 따라서, rGO의 더 높은 결합 밀도(즉, 라만 분광법에 의해 도출된 0.8 초과의 I_D/I_G 비율) 이외에도, SiO_x 입자들과의 밀접 및 광범위한(distributed) 접촉의 결여를 야기하는 이러한 모폴로지의 변화는, 본 출원의 저-결합 난층 탄소로 캡슐화된 1차 입자들과 비교할 때, SiO_x 1차 입자들에 전도성을 제공하는 데 있어 rGO의 감소된 영향에 더욱 기여한다.

[0075] 도 12b는 저-결합 난층 탄소 시트들에 의해 캡슐화된 SiO_x 1차 입자들을 80:20의 SiO_x:탄소 중량% 비율로 포함하는 예시적인 복합 입자들의 SEM 이미지이다. 거의 구형인 별개의 복합 입자들을 형성하는, 저-결합 탄소 시트들에 의해 캡슐화되고 이 저-결합 탄소 시트들에 밀접 접촉하는 클러스터링된(clustered) Si 합금 1차 입자들(영역 1은 이러한 입자들 중 하나의 예임)이 보인다. 도시된 복합 입자들은 이미지의 마이크론 단위의 표시로부터 알 수 있듯이 5μm 미만의 입자 크기를 갖는다. 이들 복합 입자들은 532nm의 레이저 여기 파장에서 수행되는 라만 분광법에 의해 결정된 0 초과 약 0.8 이하의 I_D/I_G 비율 및 약 0.5 내지 약 2.0 범위의 I_{2D}/I_G 비율을 나타내는 정의된 구조적 지문을 가지며, 여기서 I_D/I_G 비율이 0.8 이하인 것은 저-결합을 의미하고, I_{2D}/I_G 비율이 약 0.5 이상인 것은 약 10 장 이하의 적은 시트 수를 의미한다. 또한, 2D 밴드가 그 피크에 대해 대칭인 단일 피크 프로파일 및 G 밴드의 강도보다 더 높은 강도를 나타내는 것은, 시트들 사이의 AB 적층의 결여 및 난층성(turbostraticity)을 의미한다. 저-결합 난층 탄소 물질의 시트들 사이의 AB 적층의 결여 및 적은 시트 수는, 이러한 복합 입자들의 표면 상에 이끼같은 모자이크 형상(mossy mosaic-like)의 구조(영역 2가 예임)를 생성한다. 적은 시트 수와 AB 적층 질서의 결여는, SiO_x 1차 입자들과 캡슐화하는(encapsulating) 저-결합 난층 탄소 물질 간의 밀접 접촉이 생성 및 유지되도록, 복합 입자들의 유연성을 허용한다. 1차 입자들과 탄소 간의 밀접 접촉은 SEM 이미지에서 관찰할 수 있다. 주목할만한 것은, 저-결합 난층 탄소 물질은 rGO 입자에 존재하는 과도한 접힘 또는 주름이 결여된다는 점에서 변별적이라는 것이다.

[0076] 수행된 다양한 전기화학적 테스트들은 저-결합 난층 탄소가 환원된 그래핀 산화물보다 더 나은 성능을 나타낸다는 것을 보여주었다. 저-결합 난층 탄소 첨가제로 실리콘 합금 활물질을 둘러싸거나, 혼합하거나, 코팅하거나, 또는 캡슐화하면, 유연하고 전도성인 매트릭스가 제공되어, 활물질의 리튬화/탈리튬화와 관련된 상당한 체적 변화 이후에도 개별 입자들이 전기적 접촉을 유지하는 것이 보장된다. 탄소 첨가제의 결합 특성을 최적화하고 이를 실리콘 합금 활성 입자의 표면 상에 적절히 혼입시킴으로써, 사이클링 안정성 및 고율 방전과 관련된 실리콘 합금 애노드 물질의 전기화학적 성능이 극대화될 수 있다. 구체적으로, 저-결합 밀도는 탄소 물질의 고유한 전도성을 향상시키기 위해 필요하며, SiO_x 활물질과의 밀접하고 균일한 접촉은 이러한 향상된 전도성이 리튬 삽입 및 추출 시의 전하 전달 프로세스에 참여하는 것을 보장한다.

[0077] **열적으로 불균등화된 복합 입자들(Thermally Disproportionated Composite Particles)**

[0078] 실리콘은 유리한 이론적 용량 및 가용성으로 인해 고용량 리튬 이온 전지에 사용하기에 유망하고 매력적인 전극 물질이다. 그러나, 효율적이고 고성능인 배터리의 전극들에 실리콘 전극 물질들을 통합하는 것은, 이러한 실리콘 전극 물질들로 만들어진 배터리 전극들이 사용되는 경우 전기화학 전지들의 사이클링 동안 1차 사이클(first cycle)의 상당한 비가역적 용량 손실 및 후속하는 급격한 용량 퇴화로 인해 어려운 것으로 입증되었다. 실제로,

연구에 따르면, 1) 1차 사이클 동안 Si 전극의 표면 상에 고체 전해질 계면상(solid electrolyte interphase; SEI) 막(film)을 형성하는 것이 어렵고, 2) 리튬 이온(Li⁺)의 삽입(insertion) 및 탈-삽입(de-insertion)이 전극 전도성을 포함할 수 있는 큰 체적 팽창을 유도하고, Si에 대한 삽입(intercalation) 및 탈리(deintercalation) 키네틱스(kinetics)는 느려지며, 3) 사이클링 이후 리튬화 상태에 따라 전기화학 전지의 내부 저항이 변화한다. 본 출원의 신규한 입자 구조 및 이의 제조 방법은, 비가역적 Li⁺ 반응을 감소 및/또는 제한하고, 배터리 전극 저항을 감소시키며, 전기화학 전지의 1차 사이클의 리튬화/탈리튬화 효율을 증가시키는, 입자 구조 및 전극 분말 물질을 제공함으로써, 이러한 문제들을 해결한다.

[0079] 현재 실리콘계(silicon-based) 복합 물질에 대한 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. 예를 들어, 연구자들은 다양한 다른 물질들과 조합하여 실리콘계 물질의 사용을 조사하고 있다. 일부 연구는 실리콘계 전극 분말 물질에 대한 전기 전도성 첨가제에 중점을 두고 있다. 일부 연구는 실리콘계 입자들의 코팅을 조사하고 있다. 다른 연구들은 전극 첨가 물질들과 관련된다. 또 다른 연구들은 전해질 첨가제에 대해 직접적인 노력을 기울이고 있다. 이러한 연구들의 대부분은 실제로, 증가된 용량 수준을 달성하거나, 일반적으로 충전/방전 사이클링 동작을 개선하거나, 또는 배터리 수명을 증가시키는 해결책을 확인한다. 그러나, 실리콘계 물질들에 대해 여전히 문제가 되는 것은, 초기 충전/방전 사이클링 동안 전기화학적으로 비활성인 비정질의 리튬화된 실리콘 산화물(Li_xSiO_y)의 비가역적 형성으로 인한 낮은 1차 사이클 충전/방전 효율이다. 본 출원의 발명자들은, 열적 불균등화(thermal disproportionation) 반응을 통해 출발 SiO 물질을 변형(altering)한 이후, 이 변형된 SiO를 사용하여 배터리 전극들에 사용하기 위한 변형된 SiO 및 그래핀을 포함하는 입자들을 형성함으로써, 전기화학 전지의 초기 충전/방전 사이클 동안 비가역적 Li⁺ 반응이 실질적으로 감소한다는 것을 발견하였다. 이러한 비가역적 Li⁺ 반응의 감소는, 전기화학 전지의 실질적으로 더 높은 1차 사이클 충전/방전 효율을 초래한다.

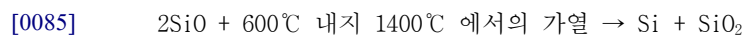
[0080] 실리콘 일산화물(silicon monoxide)(SiO) 분말은 배터리 전극용 분말을 포함하여 다양한 응용 분야에서 상업적으로 이용 가능하다. +2의 산화 상태를 포함하는 비정질 물질인 SiO는, 실험 및 이론적 계산을 통해, 본질적으로 불안정하며 쉽게 불균등화를 겪어 실리콘 이산화물(silicon dioxide)(SiO₂) 및 실리콘(Si)을 비가역적으로 형성하는 것으로 알려져 있다. SiO 불균등화 반응은 수십 년 동안 연구되어 왔으며, 특히 SiO의 불균등화를 유도하기 위해 화학적 방법 및 열적 방법이 모두 평가되어왔다. 그러나, 불균등화된 SiO는 여전히 어떠한 응용 분야에서도 상용화되지 않았으며, 배터리 적용을 위한 전극 물질에서의 사용은 사실상 존재하지 않는다.

[0081] SiO의 열적 불균등화의 목적은: (1) 초기 배터리 충전(리튬화) 및 방전(탈리튬화) 동안 리튬 이온들과의 바람직하지 않은 비가역적 반응을 완화하기 위해, SiO 매트릭스로부터 산소 원자들을 부분적으로 분리하기 위해 전기화학적으로 비활성인 비정질 SiO₂ 도메인들(domains)을 제공하는 것; 및 2) 증가된 배터리 용량 및/또는 배터리 에너지 밀도를 제공하기 위해, 크기 제어된 전기화학적으로 활성인 결정질 Si 도메인들을 제공하는 것; 두 가지이다.

[0082] 애노드 활물질로서 SiO를 포함하는 Li-이온 배터리들은, 초기 충전 동안 Li 이온의 비가역적 소모로 인해 낮은 1차 사이클 쿨롱 효율 및 높은 비가역성을 겪을 수 있다. 특히, 초기 충전 동안, Li⁺ 이온은 SiO와 비가역적으로 반응하여 전기화학적으로 비활성인 Li-실리케이트(예를 들어, Li₂Si₂O₅, Li₆Si₂O₇, 및 Li₄SiO₄) 및 Li₂O를 형성할 수 있다고 믿어진다.

[0083] 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따르면, 열적으로 불균등화된 SiO_x를 애노드 활물질로서 활용함으로써 1차 사이클 쿨롱 효율이 향상될 수 있다. 특히, SiO의 열적 불균등화(disproportionation 또는 dismutation) 반응은 다음의 식(1)으로 예시될 수 있다.

[0084] 식(1)



[0086] 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따르면, 전극 물질의 복합 입자들은 각각 저-결함 난층 탄소로 코팅된 전도성 실리콘 복합체를 포함하는 1차 입자를 포함할 수 있다. 상세히 후술될 바와 같이, 복합 입자들은 SiO_x를 포함하는 1차 입자들을 열처리하여 SiO_x를 불균등화시키고 전도성 실리콘 복합체를 형성함으로써 형성될 수 있으며, 여기서 x는 약 0.7 내지 약 1.2 범위, 예를 들어 약 0.9 내지 약 1.1 범위이다. 난층 탄소 코팅은 열처리

이전 또는 이후에 적용될 수 있다.

- [0087] 도 13a 및 도 13b는 본 출원의 복수의 복합 입자들(100)의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다. 복합 입자들(100)은 적어도 부분적으로 불균질(heterogeneous) 복합 입자 구조를 포함하는 것으로 도시되었으며, 불균질 복합 입자 구조는 전기화학적 활성 성분, 전기화학적 비활성 성분, 및 전기 전도성 성분을 포함한다. 전기화학적 활성 성분은 비정질 SiO, Si 나노결정, 또는 이들 둘 다를 더 포함한다. 전기화학적 비활성 성분은 비정질 SiO₂를 포함한다. 전기 전도성 성분은 그래핀을 포함한다.
- [0088] 도 13b의 복합 입자들(100)은 도 13a에서보다 더 높은 비율로 복합 입자들(100)을 보여준다. 주목할만한 것은, 입자 모폴로지가 얼룩덜룩한 영역과 매끄러운 영역을 모두 포함하는 혼합된 표면 질감을 포함한다는 것이다. 얼룩덜룩한 영역은 다공성 그래핀(112)을 포함하고, 매끄러운 영역은 비정질 물질(114)을 포함하며, 비정질 물질은 비정질 SiO, 비정질 탄소, 또는 이들 둘 다를 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "모폴로지(morphology)"는 표면의 구조 및 특징 또는 특징들로서 정의된다. 구체적으로, "모폴로지"는 전극 물질의 입자, 나노입자 또는 거대입자의 외부 표면의 구조 및 특징들이다. 도 13b는 비정질 물질(114)이 부분적으로 보이는 상태에서, dpp-SiO를 부분적으로 엮어매는(enmeshing) 다공성 그래핀(112)을 보여준다. 다공성 그래핀(112)이 비정질 물질(114)을 완전히 엮어낼 수 있음을 이해할 수 있다. 두 가지 유형의 불균질 복합 입자들은 단독으로 또는 서로 조합되어 배터리 전극들을 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0089] 도 13c 및 도 13d는 도 13b에 묘사된 SEM 이미지로부터 추출된 두 개의 복합 입자들의 확대 이미지들이다. 다공성 그래핀(12)의 공간, 구멍 및 불규칙성은 이러한 확대된 이미지에서 더 잘 보일 수 있다. 보이는 공간, 구멍 및 불규칙성은 입자 간 혼합(intermingling) 및 전기적 상호연결을 용이하게 하고, 또한 복합 입자들(100)의 표면에 미세 다공성(microporosity)을 부여한다. 입자 표면에 제공되는 미세 다공성은, 이러한 입자들을 이용하여 제조되는 경우 전극 자체의 거대 다공성(macroporosity)에, 그리고 전극 물질 분말의 입자의 집계된 입자들의 메조 다공성(mesoporosity)에 추가된다. 또한, 입자 표면의 미세 다공성 이외에도, 불균등화된 SiO로부터의 미세 다공성의 기여도 존재한다. 열처리 동안 SiO에서 유도되는 불균등화 반응은 실리콘 산화물 내의 불포화 결합이 국부적으로 발달되도록 한다. 불포화 결합은 SiO에서 Si 및 SiO₂로의 구조적 전이가 발생하는 경우 나타나며, dpp-SiO에서 기공 발달을 개시하는 무질서 및 결합을 유발한다. 불균질 복합 입자의 표면 상의 그리고 불균등화된 SiO 내의 미세 다공성, 집계된 입자들의 메조 다공성, 및 전극 자체의 거대 다공성의 조합은, 다음과 같은 전극 성능 이점을 제공한다: i) 전극의 전해질 흡수 능력을 향상시킴; ii) 전극-전해질 계면에서 전해질의 함침(wetting)을 증가시킴; iii) 입자 표면으로의 이온 확산을 향상시킴; 및 iv) 계면 전하(interfacial charge) 전달을 촉진함. 그 최종 결과는 전극의 전하 전달 저항의 감소이다.
- [0090] 또한, 그래핀에 있어서, 불균질 복합 입자들에 미세 다공성을 제공하는 것 이외에도, 우수한 전기 전도성을 갖는 그래핀은 이러한 입자들에 우수한 전기 전도성을 부여함으로써, 배터리 전극의 내부 저항을 실질적으로 감소시킨다. 배터리 전극의 저항은 본질적으로 1) 내부 전극 저항, 2) 고체 전해질 계면상(SEI) 저항, 및 3) 전하 전달 저항의 3 가지 요소로 구성된다. 불균질 입자 구조가 전하 전달 저항에 미치는 영향은 진술되었다. SEI 저항은 전해질 분해(decomposition)에 의해 전극 표면 상에 형성되는 보호막(passivating film)에 기인한다. 일단 형성되면, SEI 막은 전기화학 전지 내의 전해질 용액을 추가적인 분해로부터 보호해야 하며, 또한 전기화학 전지의 안전성, 전력 용량, 저장 수명, 사이클 수명 및 성능에 유리하게 영향을 미쳐야 한다. SEI 막은 이온 수송을 제한함으로써 전기화학 전지의 용량 및 동적 응답을 바람직하지 않게 제한할 수 있고, 또한 SEI 막에 걸리는 저항이 전극의 전류 흐름을 제한할 수도 있지만, SEI 저항은 본 출원의 주제가 아니다. 그럼에도 불구하고, 전기화학 전지의 최적의 성능을 위해, SEI 막은 전극의 농도 분극(concentration polarization)이 최소화되도록 리튬 이온에 대해 고도로 투과성(permeable)이어야 하며, 또한 SEI 필름이 더 비후화(thickening)되는 것을 방지하기 위한 전자 저항기(electronic resistor)로서 기능해야 한다는 점에 유의하는 것이 중요한데, 이는 전극의 농도 분극 및 SEI 막의 비후화가 전기화학 전지의 내부 저항, 자가 방전 및 낮은 패러데이 효율과 관련 있기 때문이다. 고성능 전기화학 전지는, 과전압을 감소시키기 위해 높은 이온 전도성을 나타내는 SEI 막을 포함하는 것 이외에도, 균질한(homogeneous) 전류 분포를 보장하기 위해 균일한(uniform) 화학적 조성 및 모폴로지를 포함해야 한다.
- [0091] 다시 그래핀 및 내부 전극 저항에 대해 언급하면, 구체적으로, 전극 물질 또는 전극에 대한 전도성 첨가제로서 가 아니라, 입자 구조의 성분(component)으로서 그래핀을 사용하는 것이 중요하다. 실리콘계 물질들은 낮은 고유 전기 전도성(10^{-5} 내지 10^{-3} S/m)로 인해 내부 전극 저항에 불리하게 영향을 줄 수 있는 것으로 알려져 있다.

탄소계 물질들은 일반적으로 10^3 S/m 초과의 전기 전도성을 가지므로, 탄소계 물질들을 실리콘 배터리 전극 물질들에 통합하면 내부 전극 저항에 유리한 영향을 줄 수 있다. 그러나, 그래핀의 전기 전도성이 탄소계 물질들보다 우수하기 때문에, 내부 전극 저항에 미치는 영향은 더욱 크다. 탄소계 물질들에 비해 그래핀의 전기 전도성이 우수한 것은, 그래핀이 제로-중첩 반금속(zero-overlap semimetal)인 것에 기인한다. 그래핀은 전하 캐리어로서 정공 및 전자를 모두 포함하기 때문에, 그 전기 전도성 능력은 다른 모든 전도성 물질들, 심지어 다른 탄소 물질들을 능가한다. 이는, 그래핀에서, 각각의 원자가 2 차원 평면 상에서 3개의 다른 탄소 원자들에 연결되어, 전자 전도를 위해 3 차원에서 자유롭게 이용 가능한 1개의 전자를 남겨두기 때문이다. 이러한 이동성이 높은 전자들, 즉 파이(π) 전자들은 그래핀 시트의 위와 아래에 위치한다. 이러한 파이 오비탈들은 중첩되어 그래핀의 탄소 대 탄소 결합을 향상시키는 데 도움이 된다. 기본적으로, 그래핀의 전자적 특성은, 이러한 파이 오비탈들의 결합 및 반-결합(anti-bonding), 즉 밸런스 밴드 및 컨덕션 밴드에 의해 좌우된다. 따라서, 입자 구조의 일부로서의 그래핀은, 개별 입자들의 전기 전도성뿐만 아니라 배터리 전극의 전체 전도성에도 기여한다. 따라서, 그래핀 및 dpp-SiO에 의해 불균질 복합 입자에 제공되는 미세 다공성에 의해 전극의 전하 전달 저항이 감소되고, 구체적으로 불균질 복합 입자의 구조 내에 직접 그래핀을 통합시킴으로써 제공되는 우수한 전도성에 의해 내부 전극 저항이 감소되면서도 입자 전도성이 증가된다.

[0092] 도 14a 및 도 14b는 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따른 열적으로 불균등화된 복합 전극 물질 입자들(100)을 각각 도시하는 단면 개략도이다. 도 14a 및 도 14b를 참조하면, 복합 입자들(100)은 외피(110)로 각각 코팅된 1차 입자(102)를 포함할 수 있다. 외피(110)는 도 14a에 도시된 바와 같이 1차 입자(102)를 완전히 캡슐화하거나, 또는 도 14b에 도시된 바와 같이 1차 입자(102)를 부분적으로 캡슐화할 수 있다.

[0093] 외피들(110)은, 예를 들어 저-결합 난층 탄소와 같은, 그래핀계 물질을 포함할 수 있다. 일부 실시 예들에서, 그래핀계 물질은 그래핀, 그래핀 산화물, 부분적으로 환원된 그래핀 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 그래핀계 물질은 분말, 입자, 단층 시트, 다층 시트, 플레이크, 플레이트렛, 리본, 양자점(quantum dot), 튜브, 풀러렌(속이 빈 그래핀 구체) 또는 이들의 조합을 추가로 포함할 수 있다. 외피(110)는 또한 리튬 함유 종(예를 들어, LiF 등), 알칼리 금속 종, 중합체 코팅 종, 비정질 탄소 및/또는 기타의 전도성 첨가제 또는 제제와 같은 다른 물질들을 포함할 수 있다.

[0094] 예를 들어, 전도성 첨가제 또는 제제는 카본 블랙(carbon black), KETJENBLACK, Super-P 카본 블랙, 저-결합 난층 탄소, 아세틸렌(acetylene) 블랙, 채널(channel) 블랙, 퍼니스(furnace) 블랙, 램프(lamp) 블랙, 써멀(thermal) 블랙, 흑연, 천연 흑연, 합성 흑연, 흑연 산화물, 부분적으로 환원된 흑연, 플레이크 흑연, 박리된 흑연, 플레이트렛 흑연 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 전도성 제제는 또한 전도성 섬유, 탄소 섬유, 금속 섬유, 탄소 나노튜브(CNT), 단일 벽 CNT, 이중 벽 CNT, 다중 벽 CNT, 금속 분말, 플루오로카본(fluorocarbon) 분말, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 니켈 플레이크, 전도성 위스커(whisker), 아연 산화물 위스커, 포태슘 타이타네이트(potassium titanate) 위스커, 전도성 금속 산화물, 타이타늄 산화물, 전도성 유기 화합물, 전도성 폴리페닐렌 유도체, 또는 이들의 조합 중 하나를 포함할 수 있다. 바인더는 소듐 카복시메틸 셀룰로스(sodium carboxymethyl cellulose; CMC), 폴리(바이닐 알코올)(poly(vinyl alcohol); PVA), 리튬 폴리아크릴레이트(lithium polyacrylate; Li-PAA), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN), 폴리이미드(polyimide; PI), 소듐 알지네이트(sodium alginate; SA), 중합된 β -사이클로덱스트린(polymerized β -cyclodextrin; β -CDp) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0095] 다양한 실시 예들에서, 1차 입자(102)는 복합 입자(100)의 총 중량의 약 70 중량% 내지 약 98 중량% 범위, 예를 들어 약 80 중량% 내지 약 97 중량% 범위를 나타낼 수 있다. 외피(110)는 복합 입자(100)의 총 중량의 약 2 중량% 내지 약 30 중량% 범위, 예를 들어 약 3 중량% 내지 약 20 중량% 범위를 나타낼 수 있다.

[0096] 1차 입자(102)는 비정질 매트릭스(106) 내에 배치된 활성 영역들(104) 및 비활성 영역들(108)을 포함하는 실리콘 복합체를 포함할 수 있다. 1차 충전 반응 이전에(예를 들어, 전기화학 전지 내의 임의의 Li-이온 삽입 이전에), 활성 영역들(104)은 결정질 Si 도메인들(0가 Si)을 포함할 수 있다. 비활성 영역들(108)은 예를 들어 SiO₂와 같은 Li⁺ 이온들과 상호작용하지 않는 물질들을 포함할 수 있다. 매트릭스(106)는 비정질 SiO 를 포함할 수 있다.

[0097] 활성 영역들(104)의 결정질 Si의 형성에 의해 방출되는 산소 원자들은 비활성 영역들(108) 내에 봉쇄될 수 있다. 그 결과, 초기 충전 반응(예를 들어, 리튬화) 동안 Li 이온과 비가역적으로 반응할 수 있는 산소의 양이 감소될 수 있다. 따라서, 1차 입자들(102)은 불균등화되지 않은 SiO_x 를 포함하는 1차 입자들보다 더 높은 1차

사이클 쿨롱 효율을 제공할 수 있고, 이는 또한 더 높은 전지-레벨 에너지 밀도로 이어질 수 있다.

- [0098] 초기 충전 반응 및/또는 후속하는 충전 반응들 동안, 1차 입자(102)의 조성은 리튬화 및/또는 다른 반응들로 인해 변할 수 있다. 예를 들어, Si 및 SiO는 리튬화되어 Li_xSi 활성 종을 형성할 수 있다. 또한, 일부 SiO는 예를 들어 리튬 실리케이트(lithium silicate) 및 Li_2O 와 같은 비활성 종을 형성할 수 있다.
- [0099] 방전 동안, Li_xSi 종은 탈리튬화되어 결정질 또는 비정질 Si를 형성할 수 있다. 또한, Li_xSi 종은 전기화학적 탈리튬화 과정 동안 생성된 비정질 Si 입자들을 포함할 수 있다. 그러나, SiO_2 , 리튬 실리케이트 및/또는 Li_2O 비활성 종들은 반응하지 않고 1차 입자(102) 내에 잔류할 수 있다.
- [0100] 종래의 열적으로 불균등화된 SiO_x 물질들은, 불균등화된 Si 물질 입자들의 표면 상의 SiO_2 의 축적으로 인해 더 높은 전기 저항성을 나타낼 수 있다. 또한, 리튬 덴드라이트(dendrite)가 이러한 입자들 상에 형성될 수 있으며, 이는 또한 전기화학적 성능을 저하시킬 수 있다. 예를 들어, 전기 절연성 SiO_2 는 전기 저항성을 증가시킬 수 있다. 또한, Li 이온 삽입 및 추출 동안의 입자 팽창 및 수축은 입자 파괴를 초래할 수 있으며, 이는 생성되는 파괴된 입자들의 조각들을 전기적으로 단선시킬 수 있다. 따라서, 종래의 불균등화된 SiO_x 물질들은, 리튬-이온 배터리의 애노드로서 적용되는 경우, 상대적으로 짧은 전기화학적 사이클 수명 및/또는 상대적으로 낮은 가역적 용량을 나타낼 수 있다. 이러한 불리한 특징들은 리튬-이온 배터리의 응용 분야에서 이러한 물질들의 성공적인 응용을 방해할 수 있다.
- [0101] 그러나, 본 발명자들은 외피(110)의 난층 탄소가 1차 입자들(102)의 전기 저항성을 감소시키도록 작동하고, 또한 복합 입자들(100)을 포함하는 애노드를 포함하는 리튬-이온 배터리의 사이클 수명 및 1차 쿨롱 효율을 향상시킨다는 것을 발견하였다.
- [0102] 특히, 외피(110)의 난층 탄소는 전기화학적 사이클링 동안 1차 입자들(102)의(예를 들어, 그 안에 포함된 결정질 Si 및/또는 SiO의) 팽창-수축 거동에 대해 탄력적인 유연한 전도성 망상구조를 제공할 수 있으며, 이는 결과적으로 전기화학적 사이클 수명을 증가시킨다. 따라서, 저-결함 난층 탄소와 같은 탄소 물질들을 1차 입자들(102)의 표면에 성공적으로 적용하면, SiO_x 의 불균등화에 있어 필연적인 것으로 생각되는 불리한 특징들을 극복할 수 있고, 이러한 불균등화된 실리콘 산화물 물질이 리튬-이온 배터리 응용 분야에서의 사용을 위한 물질들에 통합될 수 있게끔 할 수 있다.
- [0103] 일부 실시 예들에서, 1차 입자들(102)은 추가적인 금속 및/또는 금속 화합물(예를 들어, 도펀트(dopant)) 및/또는 전구체(precursor)를 포함하도록 선택적으로 금속화(예를 들어, 금속 도핑된)되어, 전기 전도성, 에너지 밀도 및/또는 전기적 성능이 추가로 증가될 수 있다. 예를 들어, 비가역적인 Li 이온 소비는, 상향식 합성 과정을 통해, 1차 입자들(102)을 Li 이온들로 금속화(예를 들어, 사전 도핑(pre-doping))하고, 1차 입자들(102)에 산소-봉쇄(oxygen-sequestering) 금속을 첨가하고, 전해질에 추가 리튬의 공급원을 첨가하고, 및/또는 Li_xSiO_y 를 포함하는 매트릭스 내에 배치된 결정질 Si 도메인들을 포함하는 1차 입자들(102)를 합성함으로써 추가적으로 및/또는 대안적으로 제어될 수 있다.
- [0104] 예를 들어, Li 및/또는 Mg 이온들이 1차 입자들(102)에 첨가되어 M-SiO_x 입자들이 형성될 수 있는데, 여기서 M-SiO_x 입자들은 Li_ySiO_x 상(여기서, M은 Li) 및/또는 Mg_ySiO_x 상(여기서, M은 Mg)을 포함한다. 일부 실시 예들에서, Li 및/또는 Mg 전구체들이 1차 입자들(102)에 첨가될 수 있고, 이어서 열처리가 수행되어 금속 실리케이트 상들(metal silicate phases)이 생성될 수 있다. 다른 실시 예들에서, 금속 산화물들을 형성함으로써 초기 충전 동안 방출되는 활성 산소 종들을 봉쇄하기 위해, Mg, B, Ti, Fe, Al, Cu 등과 같은 금속들이 1차 입자들(102)에 첨가될 수 있다. 일부 실시 예들에서, 1차 입자들(102)은, 예를 들어 1차 입자들(102) 내에 Li_ySiO_x 완충 매트릭스(buffer matrix)를 생성하기 위한 졸-겔 합성 기법들과 같은, 합성 기법들에 의해 합성될 수 있다. 일부 실시 예들에서, 예를 들어 B, Li, N 등과 같은, 원소들이 전기 전도성을 증가시키기 위해 1차 입자들(102)에 첨가될 수 있다.
- [0105] **방법들(Methods)**
- [0106] 도 15a는 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따른 도 14a 및 도 14b의 복합 입자들을 형성하는 방법을 도시하는 블록도이다. 도 15a를 참조하면, 단계(10)에서, 방법은, SiO_x 를 포함하는 1차 입자들을 가열하여 1차 입자

들을 열적으로 불균등화시키고 실리콘 복합체를 형성하는 단계를 포함할 수 있으며, 여기서 x는 약 0.9 내지 약 1.6 범위, 예를 들어 0.9 내지 약 1.1 범위이다.

- [0107] 예를 들어, 1차 입자들은 불활성 분위기(예를 들어, 아르곤 분위기)에서 약 600°C 내지 약 1400°C의 온도 범위, 예를 들어 약 950°C 내지 약 1200°C의 온도 범위, 또는 약 1000°C 내지 약 1150°C의 온도 범위에서 가열될 수 있다. 가열은 약 30분 내지 약 4시간 범위, 예를 들어 약 1시간 내지 약 3.5시간 범위의 시간 동안 수행될 수 있다. 일부 실시 예들에서, 1차 입자들은 약 0.5 μm 내지 약 15 μm 범위의 평균 직경을 가질 수 있다.
- [0108] 열처리 공정은, 비정질의 전기화학적으로 활성인 SiO 매트릭스 내에 하나 이상의 전기화학적 비활성 SiO₂ 도메인들 및 하나 이상의 전기화학적 활성 Si 도메인들을 포함하는 불균등화된 SiO를 형성하는, 열적 SiO 불균등화 반응을 유도한다. 열처리는, Si 결정립(crystallite) 크기, 원하는 크기 분포 및/또는 양 및 벌크 실리콘계 분말의 입자 크기에 따라, 550°C 초과 내지 1400°C 미만의 온도 범위에서 불활성 분위기를 사용하는 노(furnace)에서 수행된다.
- [0109] 단계(12)에서, 생성된 불균등화된 1차 입자들이 물에 현탁되어 균일한 현탁액이 생성될 수 있다. 이후, 현탁액은 수성 탄소 현탁액과 미리 정해진 비율로 혼합되어 1차 입자들과 탄소의 균일한 혼합물이 생성될 수 있다. 수성 탄소 현탁액은 유기 분산제 및 예를 들어 난층 그래핀과 같은 난층 탄소를 포함할 수 있다. 일부 실시 예들에서, 분산액은, 분산액이 가시적으로 균질해질 때까지 혼합 및/또는 초음파 처리에 의해 안정화될 수 있다. 다른 실시 예들에서, 수성 탄소는 그래핀, 그래핀 산화물, 부분적으로 환원된 그래핀 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 그래핀계 물질은 분말, 입자들, 단층 시트들, 다층 시트들, 플레이크들, 플레이트렛들, 리본들, 양자점들, 튜브들, 풀러렌들(속이 빈 그래핀 구체들) 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.
- [0110] 일부 실시 예들에서, 혼합물은 약 80:20 내지 약 98:02 범위, 예를 들어 약 90:10 내지 약 95:05 범위의 1차 입자 대 탄소의 중량비를 포함할 수 있다. 혼합물은 약 3:1 내지 약 6:1 범위의 탄소 대 분산제의 중량비를 포함할 수 있다.
- [0111] 단계(14)에서, 1차 입자들과 탄소의 안정한 혼합물은 1차 입자들이 그래핀으로 코팅되도록 처리될 수 있다. 예를 들어, 혼합물은, 물을 증발시키고 탄소, 예를 들어 난층 탄소, 예를 들어 난층 그래핀으로 코팅된 불균등화된 1차 입자들을 포함하는 복합 입자들을 포함하는 분말을 생성하기 위해, 예를 들어 전술한 분무 건조 공정과 같은 다양한 공정을 사용하여 건조될 수 있다.
- [0112] 다양한 실시 예들에서, 단계(12)는 대안적으로, 탄소 물질(예를 들어, 난층 그래핀 분말) 및 불균등화된 1차 입자들을 포함하지만 액체 용매를 포함하지 않는 건식 혼합물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 이후, 단계(14)는 대안적으로, 혼합물에 바인딩(binding) 물질을 첨가한 후, 메카노-융합(mechano-fusion) 공정을 적용하는 단계를 포함할 수 있다. 특히, 바인딩 물질은, 바인더를 이용하여 1차 입자들이 그래핀으로 코팅될 수 있도록 그래핀 분말 및 활물질 입자들과 물리적으로 혼합되어, 복합 입자들이 형성될 수 있다. 비-제한적으로 바인딩 물질들은, 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 폴리바이닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드(polydiallyldimethylammonium chloride), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 리튬화 폴리아크릴산(lithiated polyacrylic acid; LiPAA), 폴리소듐 스티렌 술포네이트(polysodium styrene sulfonate), 폴리바이닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌 글라이콜(polyethylene glycol), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 나일론(nylon), 카복시메틸 셀룰로스(carboxymethyl cellulose), 폴리실록세인(polysiloxanes), 폴리아라미드(polyaramids), 폴리아마이드(polyamides), 폴리이미드(polyimides), 폴리아크릴레이트(polyacrylates), 폴리카보네이트(polycarbonates), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide), 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), 폴리(1,3-다이옥솔레인) (poly(1,3-dioxolane)), 폴리페닐렌 바이닐렌(polyphenylene vinylene), 폴리싸이오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리플루오렌(polyfluorene), 폴리피렌(polypyrene), 석유 코크스(petroleum coke), 콜타르 피치(coal tar pitch), 카본 블랙(carbon black), 카본 나노튜브(carbon nanotubes), 수크로스(sucrose), 실리카(silica), 인듐 주석 산화물(indium tin oxide), 알루미늄-도핑된 아연 산화물(aluminum-doped zinc oxide), 리튬 수산화물(lithium hydroxide), 리튬 아세테이트(lithium acetate), 리튬 과염소산염(lithium perchlorate), 리튬 불화물(lithium fluoride), 리튬 질화물(lithium nitride), 리튬 질산염(lithium nitrate), 리튬 육불화인산염(lithium hexafluorophosphate), LiTFSI, LiFSI, NASICON,

LISICON, LIPON, Li_3PO_4 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 페로브스카이트(perovskites), 가넷(garnets), 중합된 이온성 액체 (polymerized ionic liquids), 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0113] 다른 실시 예들에서, 단계(12)는 대안적으로, 불균등화된 활물질 입자들을 예를 들어 물 또는 에탄올과 같은 액체 용매에 분산시킴으로써 제1 혼합물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 활물질 입자를 첨가하기 이전 또는 이후에, 예를 들어 폴리다이알릴다이메틸암모늄 클로라이드(PDDA), 폴리아크릴산(PAA) 또는 폴리소듐 스티렌 술포네이트(PSS)와 같은 고분자 전해질(polyelectrolyte)이 용매에 첨가되어, 활물질 입자들에 1차 표면 전하가 형성되고 그럼으로써 활물질 입자들이 용매에 안정적으로 현탁될 수 있다. 탄소 물질(예를 들어, 난층 그래핀 분말)을 예를 들어 물 또는 에탄올과 같은 용매에 분산시킴으로써 제 2 혼합물이 형성될 수 있다. 그래핀을 첨가하기 이전 또는 이후에, 반대로 대전된(oppositely-charged) 고분자 전해질이 용매에 첨가되어, 그래핀에 2차 표면 전하가 형성되고 그럼으로써 그래핀이 용매에 안정적으로 현탁될 수 있다. 1차 표면 전하 및 2차 표면 전하는 양전하 및 음전하 중 상이한 것일 수 있다.

[0114] 이후, 단계(14)는 대안적으로, 그 사이의 전하의 차이로 인해 그래핀이 활물질 입자들의 표면으로 끌어당겨지도록 제1 및 제2 혼합물들을 조합하여 제3 혼합물을 형성함으로써 그래핀 코팅된 활물질 입자들을 포함하는 복합 입자들을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 활물질 입자들 및 그래핀 상의 고분자 전해질은 서로 중화되어, 복합 입자들은 실질적으로 전하를 띠지 않을 수 있다. 단계(14)는, 복합 입자들을 포함하는 분말을 제조하기 위해 증발 공정 등을 통해 입자들을 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0115] 단계(16)에서, 생성된 복합 입자들이 회수된 이후 불활성 가스 하에서 약 700°C에서 제 2 열처리 공정을 거쳐, 복합 입자들 상에 잔류하는 임의의 유기 그래핀 분산제가 탄화 및 휘발될 수 있다.

[0116] 단계(18)에서, 방법은, 전술한 바와 같이 복합 입자들을 사용하여 애노드를 형성하는 단계를 선택적으로 포함할 수 있다. 단계(18)는 또한 Li-이온 배터리에 애노드를 통합하는 단계를 선택적으로 포함할 수 있다.

[0117] 일부 실시 예들에서, 방법은, 단계(10) 이전 또는 이후에, 1차 입자들의 추가적인 변형을 포함할 수 있다. 예를 들어, 도펀트 및/또는 이온 전구체가 1차 입자들에 첨가될 수 있고/있거나 추가적인 열처리 단계 또는 화학 반응이 수행될 수 있다.

[0118] 도 15b는 본 개시 내용의 다양한 실시 예들에 따른 도 14a 및 도 14b의 복합 입자들을 형성하는 대안적인 방법을 도시하는 블록도이다. 도 15b를 참조하면, 단계(20)에서, 혼합물이 불균등화되지 않은 SiO_x 1차 입자들을 포함하는 것을 제외하고, 도 15a의 단계(12)에 개시된 바와 같이 혼합물이 생성될 수 있다.

[0119] 단계(22)에서, 도 15a의 단계(14)에서 설명된 바와 같이, 탄소, 예를 들어 난층 그래핀으로 코팅된 불균등화되지 않은 SiO_x 1차 입자들을 포함하는 복합 입자들이 생성되도록, 혼합물이 처리될 수 있다.

[0120] 단계(24)에서, 복합 입자들은 예를 들어 튜브 노(tube furnace)와 같은 노 내에 배치될 수 있고, 1차 입자들이 열적으로 불균등화되도록 가열될 수 있다. 가열 파라미터들은 도 15a의 단계(10)와 관련하여 설명된 바와 같을 수 있다. 따라서, 가열은 또한 복합 입자들 상에 잔류하는 임의의 유기 용매를 탄화 및 휘발시키는 작용을 할 수 있다.

[0121] 단계(26)에서, 방법은, 전술한 바와 같이 복합 입자들을 사용하여 애노드를 형성하는 단계를 선택적으로 포함할 수 있다. 단계(26)는 또한 Li-이온 배터리에 애노드를 통합하는 단계를 선택적으로 포함할 수 있다.

[0122] 일부 실시 예들에서, 방법은, 단계(24) 이전 또는 이후에, 1차 입자들의 추가적인 변형을 포함할 수 있다. 예를 들어, 도펀트 및/또는 이온 전구체가 1차 입자들에 첨가될 수 있고/있거나 추가적인 열처리 단계 또는 화학 반응이 수행될 수 있다.

[0123] 따라서, 본 개시 내용의 방법들에 의해 형성된 복합 입자들은 열적으로 불균등화된 1차 입자들을 포함할 수 있다. 따라서, 1차 입자들의 실시 예들 각각은, Li^+ 이온을 삽입 및 추출할 수 있는 활성 도메인들, 및 활성 도메인들이 배치되고 비활성 SiO_2 도메인들을 포함하는 매트릭스를 포함할 수 있다. 활성 실리콘 도메인들은 비활성 SiO_2 도메인들과 크기 측면에서 정합(match)될 수 있으며, 입자의 약 30 부피%를 차지할 수 있다. 나머지 70 부피%는, 초기 충전 시 리튬과 반응하여 활성 Si 도메인들 및 비활성 Li_xSiO_y 도메인들을 생성하는 활성 SiO 도메인들을 함유할 수 있다.

[0124] **실험 예들(Experimental Examples)**

- [0125] 다음의 예들은, 본 개시 내용의 다양한 실시 예들의 애노드 활물질(예를 들어, 복합 입자들) 및 비교용 애노드 활물질 복합 입자들을 사용하여 형성된 애노드들에 관한 것이며, 제한이 아닌 예로서 제공된다. 예들에서, %는 중량 퍼센트이고, g는 그램이고, mAh/g는 용량이다.
- [0126] 1.0g의 애노드 활물질(즉, SiO_x, 그래핀-SiO_x 복합체 등)과 0.07g의 전도성 제제(Super-P 카본 블랙, 흑연 등), 0.266g의 리튬 폴리아크릴레이트(LiPAA) 바인더, 및 3.0g의 물을 유성형 혼합기에서 넣고 60분의 철저한 혼합 과정을 거쳐 각각의 애노드를 형성하였다. 생성된 애노드 슬러리를 ~2.5 mAh/cm²의 부하로 구리 호일 상에 코팅하고, 120°C에서 밤새 건조시켰다. 전극들을 40%의 다공성으로 캘린더링하였다. 면적이 1.6 cm²인 원형 쿠폰들(coupons)을 펀칭하여, 리튬 금속을 상대 전극으로 사용하여 반쪽 전지에 조립하였다. 전해질은 EC:DMC (3:7)와 20%의 FEC의 혼합물에서 1M의 LiPF₆를 포함하였다. 전지들은 C/20, C/10 및 C/5 충전-방전 사이클들 하에서 전기화학적으로 "형성되었다(formed)". 생성된 반쪽 전지들을, 애노드 용량이 초기 용량의 80%가 될 때까지 표준 C/2 충전-방전 프로토콜 하에서 특성화하였다.
- [0127] **예: T1**
- [0128] 제 1 공급원으로부터의 실리콘 산화물 분말(SiO_x, x ~ 0.9 내지 1.1)을 수평 노에 넣고 불활성 가스 하에서 1000°C에서 3시간 동안 가열하여 열적 불균등화 반응을 가능하게 하였다. 이후, 열처리된 분말을 1% 농도로 물에 분산시키고, 추가적으로 1% 농도의 수성 난층 그래핀 분산액과 혼합하였다. 실리콘 산화물 분말과 그래핀 분산액의 비율은 95:05로 유지하였다. 이후, 생성된 혼합물을 처리하여 그래핀-SiO_x 복합 분말을 생성하였다. 이후, 복합 분말을 불활성 가스 하에서 700°C에서 1시간 동안 가열하였다. 생성된 분말을 x-선 회절 분석법과 주사 전자 현미경으로 분석하였다. 이 분말을 사용하여, 전술한 바와 같이, 애노드들을 제조하고, 테스트 전지들을 구성하여 사이클링하였다.
- [0129] **예: T2**
- [0130] 제 1 공급원으로부터의 실리콘 산화물 분말(SiO_x, x ~ 0.9 내지 1.1)을 수평 노에 넣고 불활성 가스 하에서 1050°C에서 3시간 동안 가열하여 열적 불균등화 반응을 가능하게 하였다. 이후, 열처리된 분말을 1% 농도로 물에 분산시키고, 추가적으로 1% 농도의 수성 난층 그래핀 분산액과 혼합하였다. 실리콘 산화물 분말과 그래핀 분산액의 비율은 95:05로 유지하였다. 이후, 생성된 혼합물을 처리하여 그래핀-SiO_x 복합 분말을 생성하였다. 이후, 복합 분말을 불활성 가스 하에서 700°C에서 1시간 동안 가열하였다. 생성된 분말을 x-선 회절 분석법과 주사 전자 현미경으로 분석하였다. 이 분말을 사용하여, 전술한 바와 같이, 애노드들을 제조하고, 테스트 전지들을 구성하여 사이클링하였다.
- [0131] **예: T3**
- [0132] 제 1 공급원으로부터의 실리콘 산화물 분말(SiO_x, x ~ 0.9 내지 1.1)을 수평 노에 넣고 불활성 가스 하에서 1100°C에서 3시간 동안 가열하여 열적 불균등화 반응을 가능하게 하였다. 이후, 열처리된 분말을 1% 농도로 물에 분산시키고, 추가적으로 1% 농도의 수성 난층 그래핀 분산액과 혼합하였다. 실리콘 산화물 분말과 그래핀 분산액의 비율은 95:05로 유지하였다. 이후, 생성된 혼합물을 처리하여 그래핀-SiO_x 복합 분말을 생성하였다. 이후, 복합 분말을 불활성 가스 하에서 700°C에서 1시간 동안 가열하였다. 생성된 분말을 x-선 회절 분석법과 주사 전자 현미경으로 분석하였다. 이 분말을 사용하여, 전술한 바와 같이, 애노드들을 제조하고, 테스트 전지들을 구성하여 사이클링하였다.
- [0133] **예: T3-B**
- [0134] 제 1 공급원으로부터의 실리콘 산화물 분말(SiO_x, x ~ 0.9 내지 1.1)을 1% 농도로 물에 분산시키고, 1% 농도의 수성 난층 그래핀 분산액과 혼합하였다. 실리콘 산화물 분말과 그래핀 분산액의 비율은 95:05로 유지하였다. 이후, 생성된 혼합물을 처리하여 그래핀-SiO_x 복합 분말을 생성하였다. 이후, 복합 분말을 불활성 가스 하에서 1100°C에서 3시간 동안 가열하였다. 생성된 분말을 x-선 회절 분석법과 주사 전자 현미경으로 분석하였다. 이 분말을 사용하여, 전술한 바와 같이, 애노드들을 제조하고, 테스트 전지들을 구성하여 사이클링하였다.
- [0135] **예: NoG-1**
- [0136] 제 1 공급원으로부터의 실리콘 산화물 분말(SiO_x, x ~ 0.9 내지 1.1)을 사용하여, 그래핀을 포함시키지 않고,

전술한 전극 제형(formulation)을 사용하는 애노드 전극들을 구성하였다. 전술한 바와 같이 이 애노드들을 포함하는 전기화학 전지들을 제조하고 사이클링하였다.

[0137] **예: 대조(Control) 1**

[0138] 제 1 공급원으로부터의 실리콘 산화물 분말(SiO_x , $x \sim 0.9$ 내지 1.1)을 1% 농도로 물에 분산시키고, 1% 농도의 수성 난층 그래핀 분산액과 혼합하였다. 실리콘 산화물 분말과 그래핀 분산액의 비율은 95:05로 유지하였다. 이후, 생성된 혼합물을 처리하여 그래핀- SiO_x 복합 분말을 생성하였다. 이후, SiO_x 의 불균등화 없이, 복합 분말을 불활성 가스 하에서 700°C에서 1시간 동안 가열하였다. 생성된 분말을 x-선 회절 분석법과 주사 전자 현미경으로 분석하였다. 이 분말을 사용하여, 전술한 바와 같이, 애노드들을 제조하고, 테스트 전지들을 구성하여 사이클링하였다.

[0139] **예: 대조 2**

[0140] 제 1 공급원으로부터의 실리콘 산화물 분말(SiO_x , $x \sim 0.9$ 내지 1.1)을 1% 농도로 물에 분산시키고, 1% 농도의 수성 난층 그래핀 분산액과 혼합하였다. 실리콘 산화물 분말과 그래핀 분산액의 비율은 90:10로 유지하였다. 이후, 생성된 혼합물을 처리하여 그래핀- SiO_x 복합 분말을 생성하였다. 이후, SiO_x 의 불균등화 없이, 복합 분말을 불활성 가스 하에서 700°C에서 1시간 동안 가열하였다. 생성된 분말을 x-선 회절 분석법과 주사 전자 현미경으로 분석하였다. 이 분말을 사용하여, 전술한 바와 같이, 애노드들을 제조하고, 테스트 전지들을 구성하여 사이클링하였다.

[0141] **예: 비교용(Comparative)**

[0142] 제 1 공급원으로부터의 실리콘 산화물 분말(SiO_x , $x \sim 0.9$ 내지 1.1)을 수평 노에 넣고 불활성 가스 하에서 1100°C에서 3시간 동안 가열하여 열적 불균등화 반응을 가능하게 하였다. 이렇게 얻어진 분말을 x-선 회절 분석법, 주사 전자 현미경 및 전기화학적 전지 사이클링에 의해 분석하였다. 이 물질은 그래핀과 혼합되거나 복합화(composited)되지 않았다. 이 분말을 사용하여, 전술한 바와 같이, 애노드들을 제조하고, 테스트 전지들을 구성하여 사이클링하였다.

[0143] **예: NoG-2**

[0144] 제 1 공급원으로부터의 비정질 탄소 코팅된 실리콘 산화물 분말(C-SiO_x , $x \sim 0.9$ 내지 1.1)을 이용하여 전술한 전극 제형을 사용하는 애노드 전극들을 구성하였다. 이 물질은 그래핀과 혼합되거나 복합화되지 않았다. 전술한 바와 같이 이 애노드들을 포함하는 전기화학 전지들을 제조하고 사이클링하였다.

[0145] **예: 대조 3**

[0146] 제 1 공급원으로부터의 비정질 탄소 코팅된 실리콘 산화물 분말(C-SiO_x , $x \sim 0.9$ 내지 1.1)을 1% 농도로 물에 분산시키고, 1% 농도의 수성 그래핀 분산액과 혼합하였다. 실리콘 산화물 분말과 그래핀 분산액의 비율은 90:10으로 유지하였다. 이후, 생성된 혼합물을 처리하여 그래핀 및 비정질 탄소 코팅된 SiO_x 복합 분말을 생성하였다. 이후, SiO_x 의 불균등화 없이, 복합 분말을 불활성 가스 하에서 700°C에서 1시간 동안 가열하였다. 생성된 분말을 x-선 회절 분석법과 주사 전자 현미경으로 분석하였다. 이 분말을 사용하여, 전술한 바와 같이, 애노드들을 제조하고, 테스트 전지들을 구성하여 사이클링하였다.

[0147] **예: T4**

[0148] 제 1 공급원으로부터의 비정질 탄소 코팅된 실리콘 산화물 분말(C-SiO_x , $x \sim 0.9$ 내지 1.1)을 수평 노에 넣고 불활성 가스 하에서 1050°C에서 3시간 동안 가열하여 열적 불균등화 반응을 가능하게 하였다. 이후, 열처리된 분말을 1% 농도로 물에 분산시키고, 추가적으로 1% 농도의 수성 난층 그래핀 분산액과 혼합하였다. 실리콘 산화물 분말과 그래핀 분산액의 비율은 95:05로 유지하였다. 이후, 생성된 혼합물을 처리하여 그래핀- SiO_x 복합 분말을 생성하였다. 이후, 복합 분말을 불활성 가스 하에서 700°C에서 1시간 동안 가열하였다. 생성된 분말을 x-선 회절 분석법과 주사 전자 현미경으로 분석하였다. 이 분말을 사용하여, 전술한 바와 같이, 애노드들을 제조하고, 테스트 전지들을 구성하여 사이클링하였다.

[0149] **예: T5**

- [0150] 예(T5)는, 수평 노의 온도를 1100℃까지 상승시킨 것을 제외하고는, 예(T4)와 동일하였다.
- [0151] 예: T6
- [0152] 예(T6)는, 예(T6)가 1175℃에서 열적으로 불균등화된 것을 제외하고는, 예(T4)와 동일하였다.
- [0153] 예: NoG-3
- [0154] 예(NoG-3)은, 제 2 공급원으로부터의 실리콘 산화물 분말(SiO_x, x ~ 0.9 내지 1.1)을 출발 물질로서 이용한 것을 제외하고는, 예(NoG-1)와 동일하였다.
- [0155] 예: 대조-4
- [0156] 예(대조-4)는, 제 2 공급원으로부터의 실리콘 산화물 분말(SiO_x, x ~ 0.9 내지 1.1)을 출발 물질로서 이용한 것을 제외하고는, 예(대조-2)와 동일하였다.
- [0157] 예: 대조-5
- [0158] 예(대조-5)는, 20 중량%의 그래핀 코팅을 출발 물질에 적용한 것을 제외하고는, 예(대조-4)와 동일하였다.
- [0159] 예들: T7 및 T8
- [0160] 예들(T7 및 T8)은, 예(T7)가 1000℃에서 불균등화되고 예(T8)가 1100℃에서 불균등화된 것을 제외하고는, 예(대조-5)와 동일하였다.
- [0161] 예: NoG-4
- [0162] 예(NoG-4)는, 제 2 공급원으로부터의 비정질 탄소 코팅된 실리콘 산화물 분말(SiO_x, x ~ 0.9 내지 1.1)을 출발 물질로서 이용한 것을 제외하고는, 예(NoG-2)와 동일하였다.
- [0163] 예: 대조-6
- [0164] 예(대조-6)는, 제 2 공급원으로부터의 비정질 탄소 코팅된 실리콘 산화물 분말(SiO_x, x ~ 0.9 내지 1.1)을 출발 물질로서 이용한 것을 제외하고는, 예(대조 3)와 동일하였다.
- [0165] 예들: T9, T10, T11
- [0166] 예들(T9, T10 및 T11)은, 예(T9)가 1100℃에서 열적으로 불균등화되고 예(T10)가 1120℃에서 열적으로 불균등화되고, 예(T11)가 1140℃에서 열적으로 불균등화된 것을 제외하고는, 예(대조-6)와 동일하였다.
- [0167] 다음의 표 2는 전술한 예들 물리적 및 전기화학적 특성들을 포함한다.

표 2

예	출발 물질	열적 불균등화 반응 온도 (C)	Si (111) 결정립 크기 (nm)	그래핀 함량(wt%)	1차 리튬화 용량 (mAh/g)	1차 탈리튬화 용량 (mAh/g)	1차 사이클 쿨롱 효율(%)
그룹 1							
NoG-1	SiO _x	N/A	---	0	2385	1509	63.3%
대조-1	SiO _x	N/A	---	5	2140	1559	72.9%
대조-2	SiO _x	N/A	---	10	1826	1298	71.1%
T1	SiO _x	1000	~5	5	1928	1412	73.2%
T2	SiO _x	1050	~6	5	1726	1286	74.5%
T3	SiO _x	1100	~8	5	1684	1282	76.1%
T3-B	SiO _x	1100	~8	5	1591	1212	76.2%
비교용	SiO _x	1100	~8	0	38	12	31.6%
그룹 2							
NoG-2	C-SiO _x	N/A	---	0	2419	1770	73.2%

대조-3	C-SiO _x	N/A	---	5	1838	1349	73.4%
T4	C-SiO _x	1050	~6	5	1917	1420	74.1%
T5	C-SiO _x	1100	~8	5	1810	1364	75.4%
T6	C-SiO _x	1175	~13	5	153	58	37.9%
그룹 3							
NoG-3	SiO _x	N/A	---	0	2039	1314	64.4
대조-4	SiO _x	N/A	---	10	2011	1454	72.3
대조-5	SiO _x	N/A	---	20	1922	1347	70.1
T7	SiO _x	1000	---	20	1615	1156	71.6
T8	SiO _x	1100	---	20	1460	1095	75.0
그룹 4							
NoG-4	C-SiO _x	N/A	---	0	1842	1411	76.6
대조-6	C-SiO _x	N/A	---	5	1762	1342	76.2
T9	C-SiO _x	1100	---	5	1677	1320	78.7
T10	C-SiO _x	1120	---	5	1591	1228	77.2
T11	C-SiO _x	1140	---	5	1491	1156	77.5

[0169] 표 2의 그룹 1에서 알 수 있는 바와 같이, 1100℃에서 열처리하였으나 그래핀 코팅을 포함하지 않는 SiO_x 물질을 포함하는 비교용 예는, 높은 전기 저항 및 이에 상응하는 38 mAh/g의 낮은 리튬화 용량, 12 mAh/g의 낮은 탈리튬화 용량, 및 31.6%에 불과한 1차 사이클 쿨롱 효율을 나타내었다. 예(T6)는 더 높은 반응 온도로 인해 형성된 고-저항 표면층(SiO₂)으로 인해 거의 수행되지 않았을 것으로 여겨지는데, 이는 본질적으로 리튬 이온 및 전자가 물질을 충분히 빠르게 통과하는 것을 방지하여 전지의 전압이 안전 한계(safety limit)에 도달하게 하고, 물질이 리튬 이온 및 전자와 완전히 반응하는 것을 방지한다.

[0170] 이에 비해, 동일한 열처리된 SiO_x 물질을 덮는 그래핀을 포함하는 예(T3)는, 1684 mAh/g의 리튬화 용량, 1282 mAh/g의 탈리튬화 용량, 및 76.1%의 1차 사이클 쿨롱 효율을 달성하기에 충분한 전기 전도성을 유지할 수 있었다. 또한, 비정질 탄소 및 난층 그래핀으로 덮인 열적으로 불균등화된 SiO_x 를 포함하는 예(T9)는, 78.7%의 예기치 않게 높은 1차 쿨롱 효율을 나타냈다.

[0171] 따라서, 예시적인 물질들은, 불균등화되지 않고 그래핀으로 덮이지 않은 NoG 물질들, 불균등화되지 않았지만 그래핀으로 덮인 대조 예들, 및 불균등화되었지만 그래핀으로 덮이지 않은 비교용 예에 비해, 향상된 결과를 제공하였다. 예시적인 물질들은, 적어도 1450 mAh/g, 예를 들어 1850 내지 1930 mAh/g의 1차 사이클 리튬화 용량, 적어도 1090 mAh/g, 예를 들어 1200 내지 1320 mAh/g의 1차 사이클 탈리튬화 용량, 및 적어도 70%, 즉 76.0 내지 78.9%의 1차 사이클 쿨롱 효율을 제공한다.

[0172] 또한 주목할만한 것은, SiO_x 분말을 1100℃에서 3시간 열처리한 테스트 샘플인 비교용 예의 극히 낮은 1차 사이클 리튬화/탈리튬화 용량들 및 1차 사이클 쿨롱 효율(31.6%에 불과)이다. 예(8)(비교용)과 SiO_x 분말을 열처리하지 않은 NoG-1 테스트 샘플인 예(1)를 비교한 데이터는, NoG-1 테스트 샘플이 비교용 테스트 샘플보다 월등히 더 높은 1차 사이클 리튬화/탈리튬화 용량들을 가지며, NoG-1 테스트 샘플의 쿨롱 효율도 비교용 테스트 샘플의 쿨롱 효율보다 약 2배 더 높은 1차 사이클 쿨롱 효율(63.3%)을 나타냈다는 것을 보여준다. 이 데이터는 dpp-SiO를 형성하기 위해 SiO_x 를 열처리하는 것이 1차 사이클 성능에 극적으로 불리한 영향을 미친다는 것을 보여주며, 이는 Li⁺ 삽입에 대한 강한 저항을 입증한다. Li⁺ 삽입에 대한 강한 저항은 열처리 동안 dpp-SiO 내에 전기화학적으로 비활성인 SiO₂ 도메인들이 형성되기 때문일 것이다.

[0173] 표 2의 그룹 2와 관련하여, 주목할 만한 것은 이들 샘플들에 대한 데이터가 유사하게 처리된 대응물(counterparts)에 대해 전술한 바와 동일한 결과를 따르는데, 즉, i) SiO_x 에 그래핀을 첨가하면 1차 사이클 쿨

롱 효율이 증가하고, ii) 그래핀이 불균질 복합 입자 구조의 일부인 경우 SiO_x의 열처리는 1차 사이클 쿨롱 효율을 증가시키고, iii) 불균등화 반응 온도가 증가하면 1차 사이클 쿨롱 효율이 증가하지만 1차 사이클 리튬화/탈리튬화 용량은 감소한다 는 것이다.

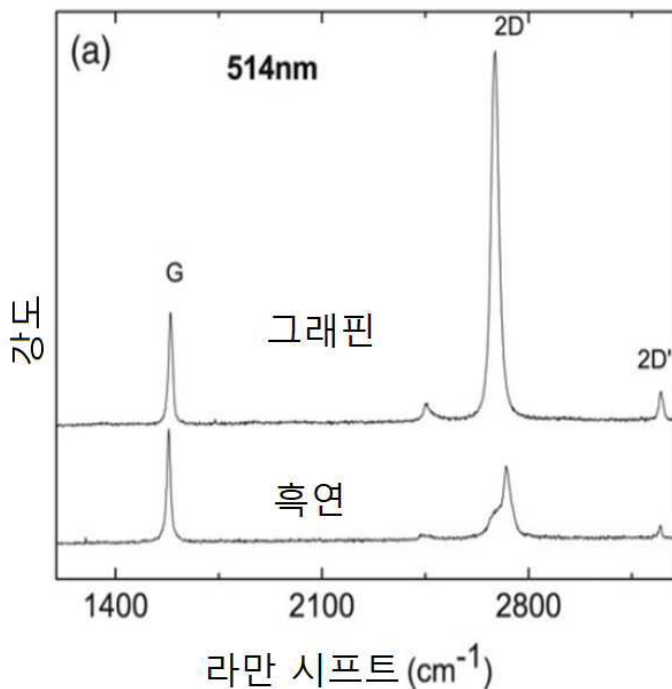
[0174] 표 2의 그룹 1 및 그룹 2와 관련하여, 그래핀이 없는 No-G 데이터와 5 중량%의 그래핀이 있는 대조 데이터를 비교한 데이터는(여기서, 두 그룹들의 실리콘계 물질은 열처리되지 않았음), 탄소 코팅이 NoG 분말 및 대조 분말 모두의 1차 사이클 쿨롱 효율을 증가시키는 것을 나타낸다. 이 데이터는, 탄소 코팅 실리콘계 분말이 1차 사이클 쿨롱 효율 및 1차 사이클 리튬화/탈리튬화 용량을 모두 향상시킬 수 있다는 연구자들의 앞선 연구 결과를 입증한다. 그러나, 이 데이터는, dpp-SiO를 형성하기 위해 실리콘계 물질을 열처리하는 경우, 탄소 코팅이 1차 사이클 쿨롱 효율에 부가가치를 제공하지 않는다는 것을 보여준다. 사실, 두 테스트 전지 쌍들에 대한 데이터는, 탄소 코팅된 dpp-SiO 코어들을 포함하는 분말을 사용하는 전극에서 쿨롱 효율의 감소를 나타낸다. 또한, 이 데이터는, 1차 사이클 리튬화/탈리튬화 용량에 극적으로 불리한 영향을 미치지 않으면서 열처리 온도가 증가함에 따라 1차 사이클 쿨롱 효율이 증가한다는 것을 더 보여준다.

[0175] 요약하면, 전술한 예들은 그래핀 및 dpp-SiO를 포함하는 본 출원의 불균질 복합 입자들이, 1차 사이클 리튬화/탈리튬화에 대한 손상 없이 증가된 1차 사이클 효율, 감소된 비가역적 활성 이온 반응, 리튬 이온 삽입에 대한 더 낮은 저항, 더 높은 전기 전도성을 갖는 복합 실리콘계 전극들을 제공한다는 것을 입증한다. 입자 구조의 일부로서의 그래핀은, 전극의 전기 전도성을 증가시키면서 전극의 입자들의 표면에 미세 다공성을 제공함으로써, 전하-전달 저항을 감소시킨다. SiO_x 열처리는 열적 불균등화 반응을 유도하여 Li⁺ 이온과 비가역적으로 반응할 수 있는 SiO의 양을 감소시키고, 이는 다시 1차 사이클 쿨롱 효율을 증가시키고 배터리 사이클링 수명을 연장시킨다.

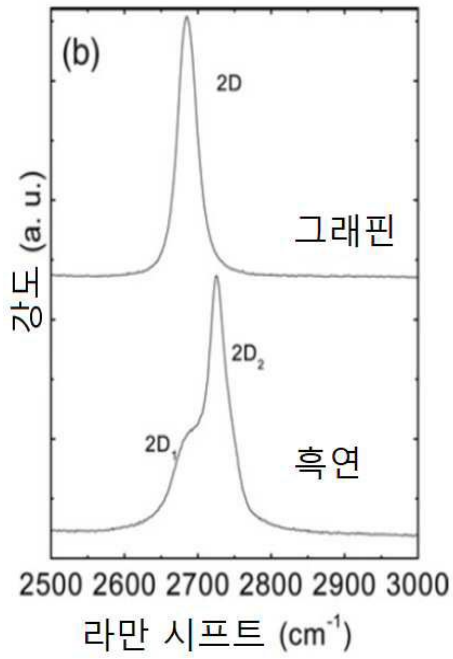
[0176] 비록 전술한 내용이 특정한 바람직한 실시 예들을 언급하지만, 본 발명이 그렇게 제한되지 않는다는 것이 이해될 것이다. 개시된 실시 예들에 대해 다양한 변형들이 이루어질 수 있고, 그러한 변형들이 본 발명의 범주 내에 있는 것으로 의도된다는 것이 당업자에게 자명할 것이다. 본 명세서에 인용된 모든 간행물, 특허 출원 및 특허는 그 전체가 참조로서 본 명세서에 병합된다.

도면

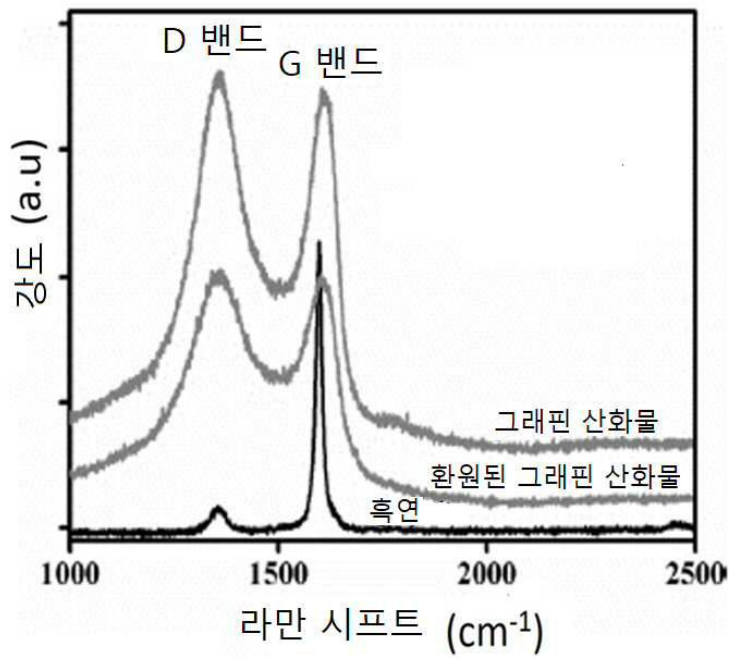
도면 1a



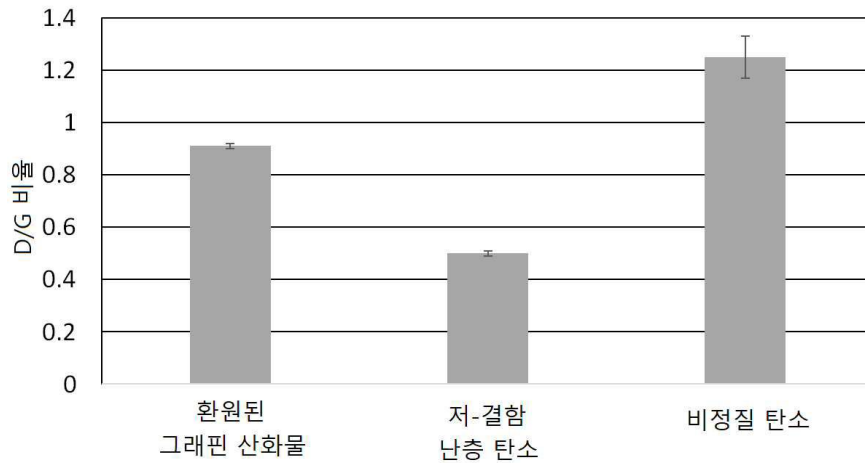
도면1b



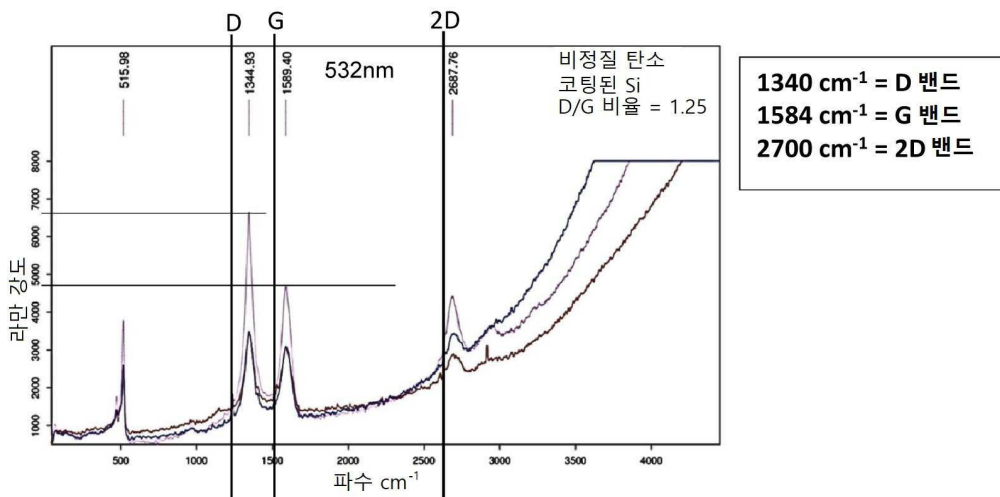
도면1c



도면2



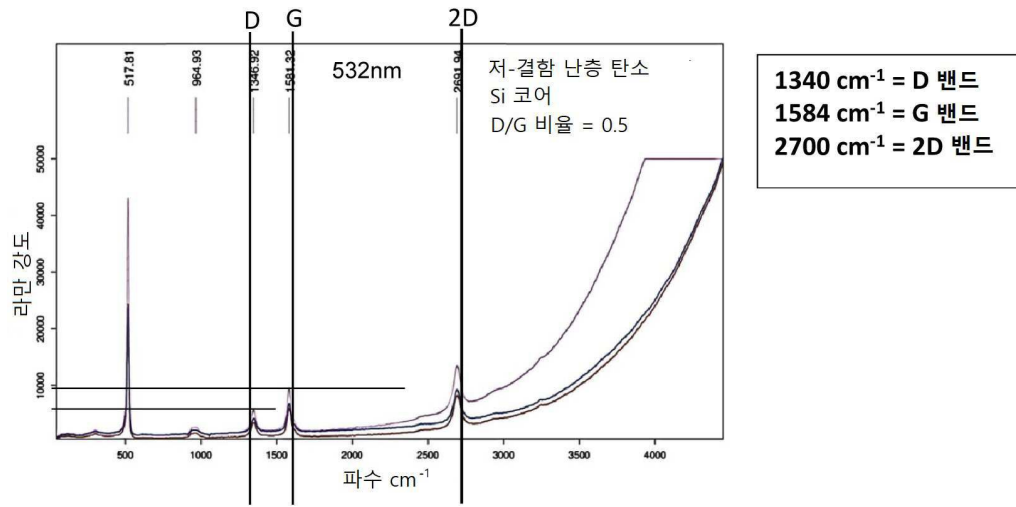
도면3



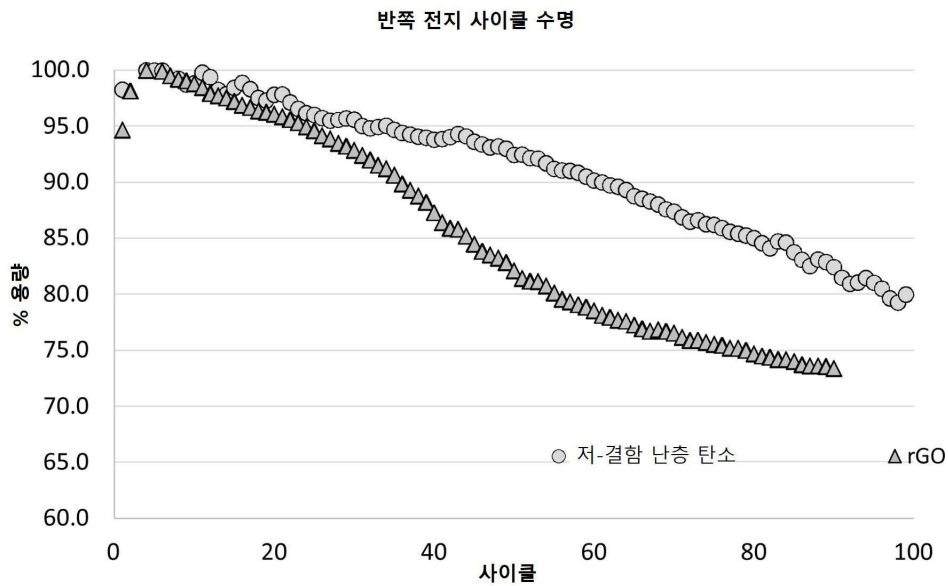
도면4



도면5



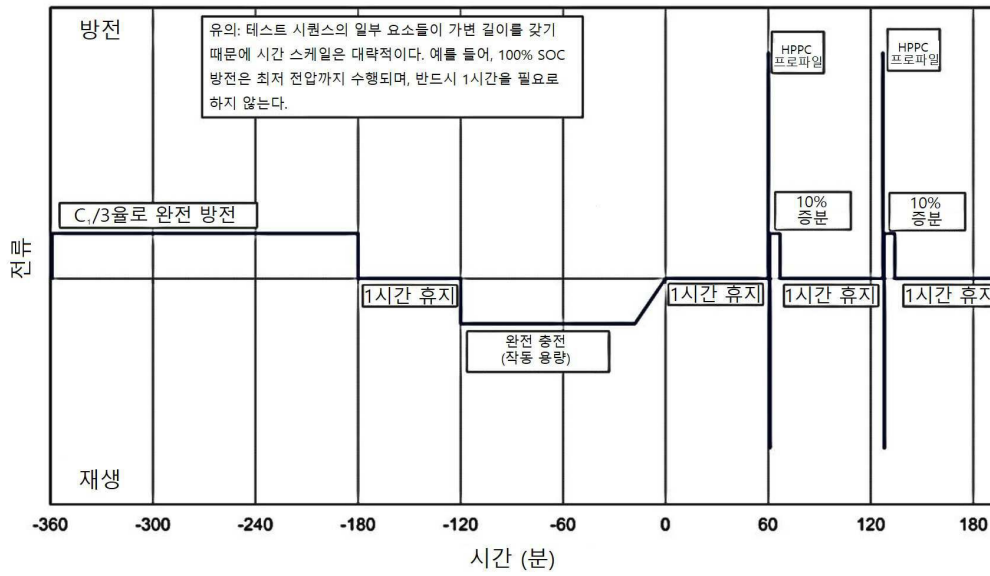
도면6a



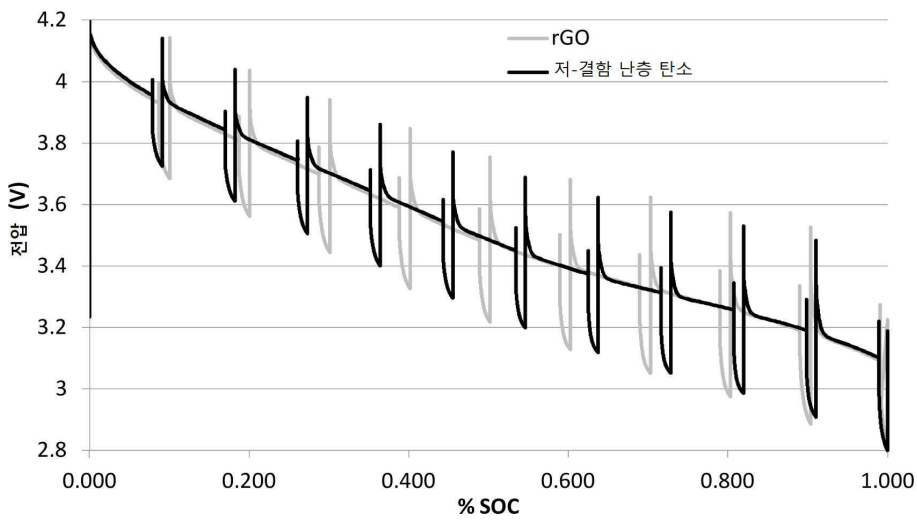
도면6b

반쪽 전지 평가 1.5 – 0.02 V	비용량 (mAh/g)	1차 CE (0.02 – 1.5V) (%)	80% 용량까지 사이클
저-결함 나층 탄소	1550	76%	98
환원된 그래핀 산화물	1580	73%	57

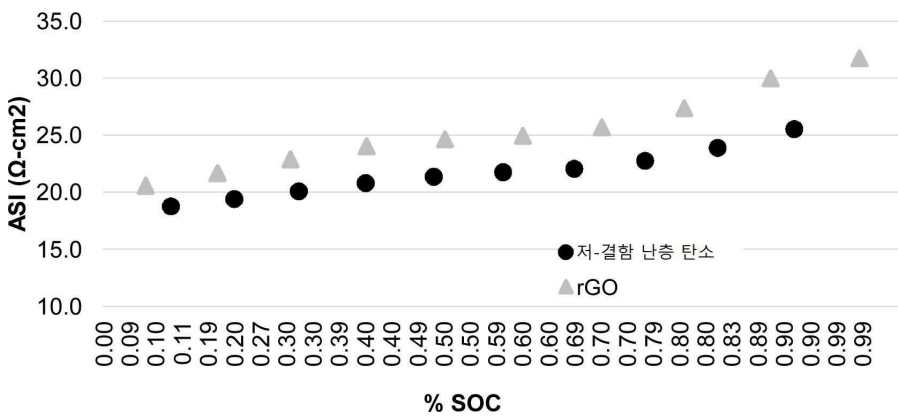
도면7



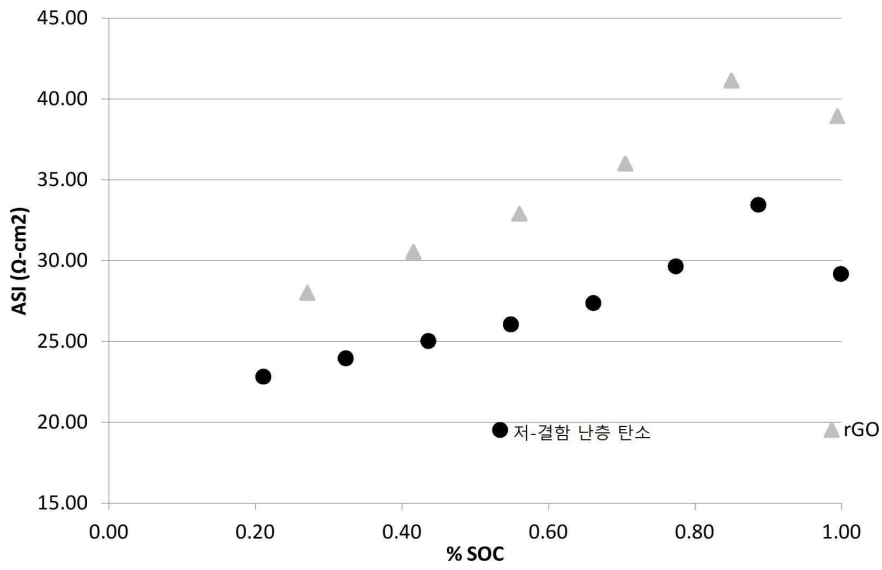
도면8



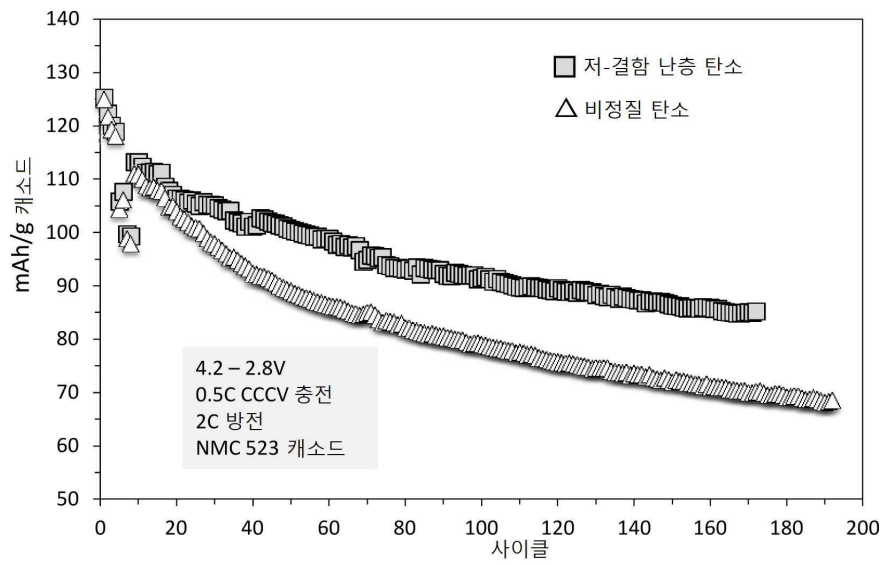
도면9



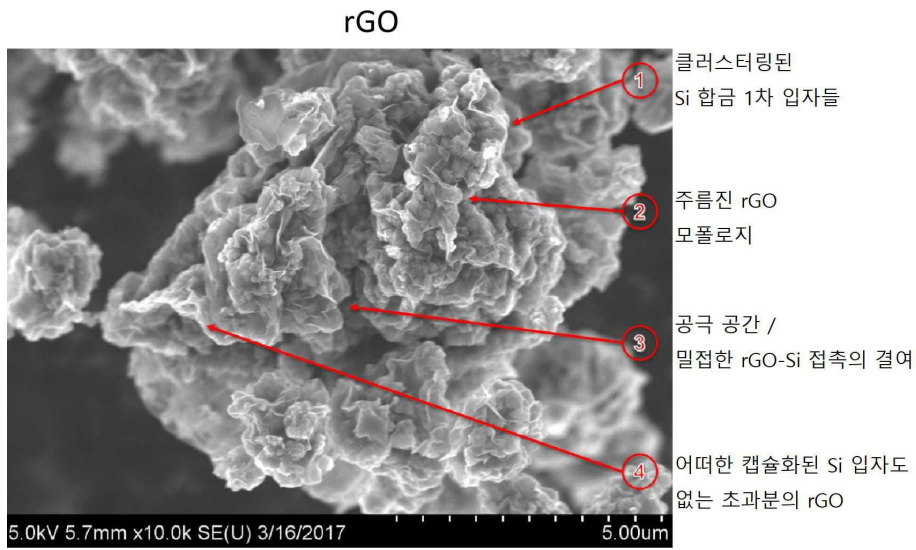
도면10



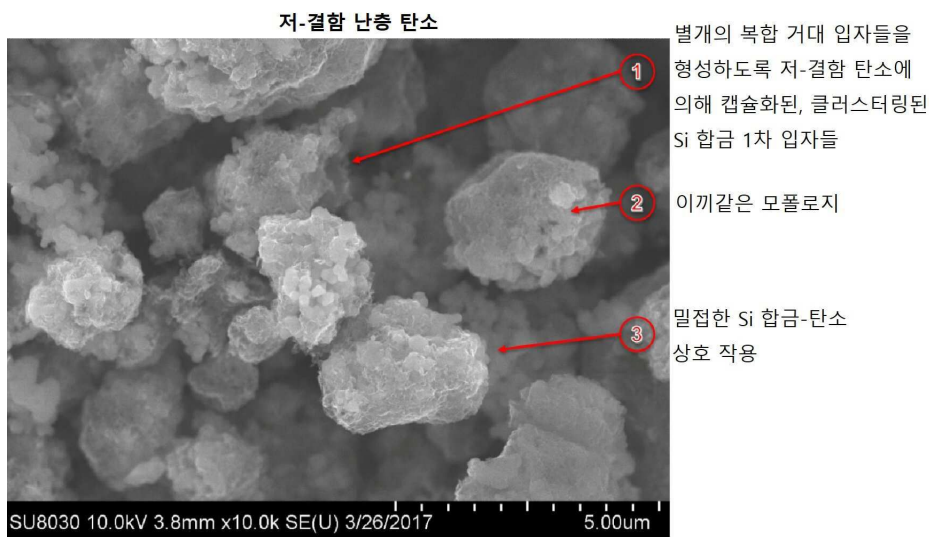
도면11



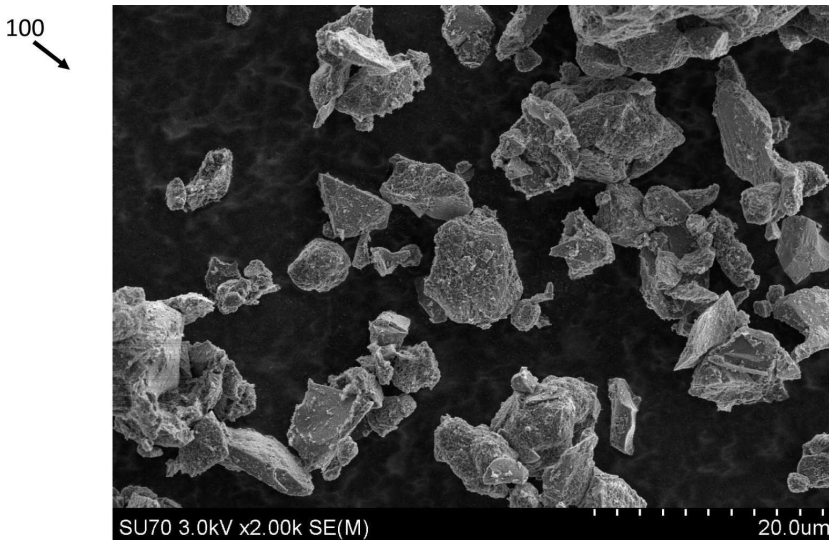
도면12a



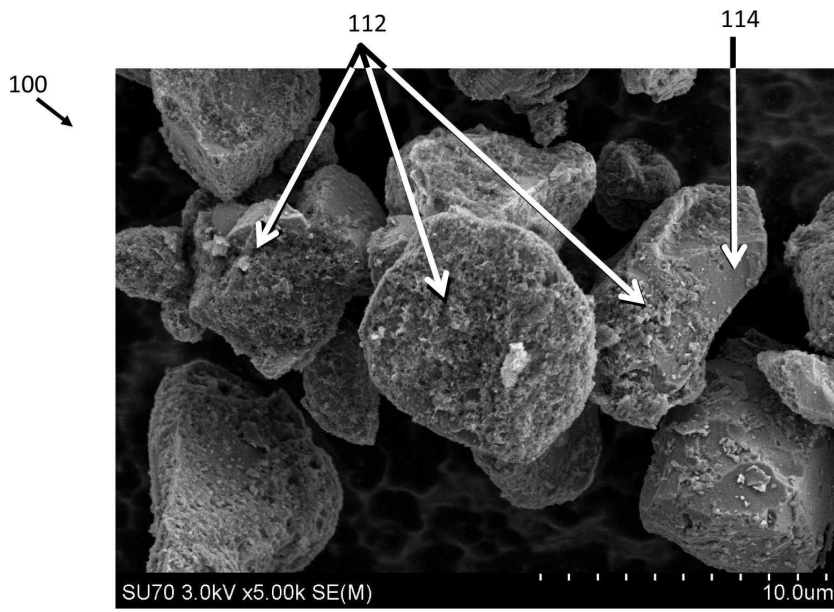
도면12b



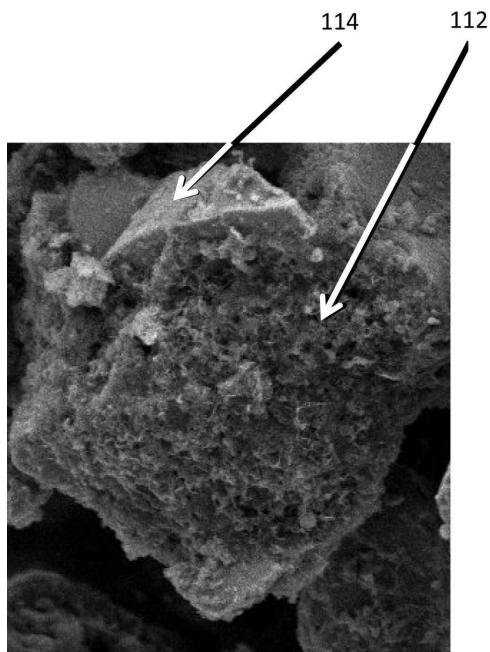
도면13a



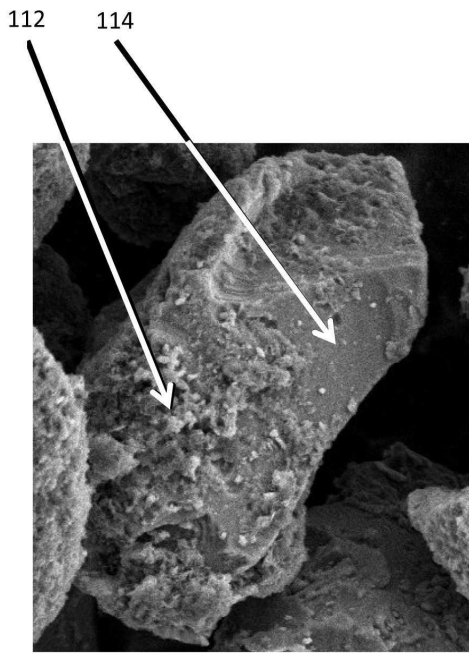
도면13b



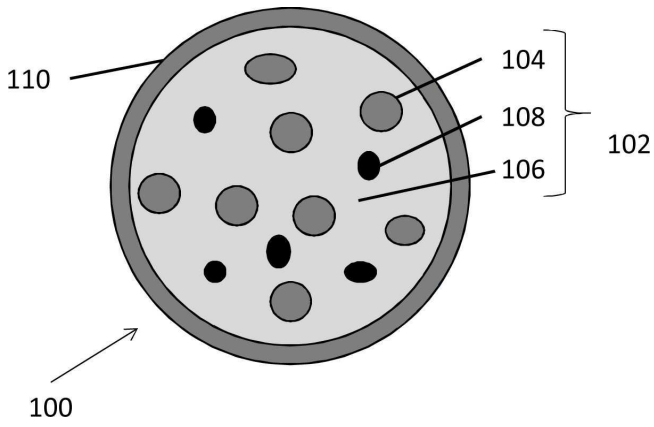
도면13c



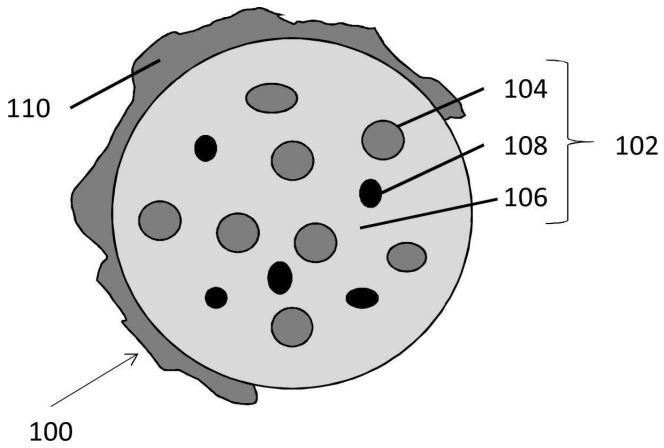
도면13d



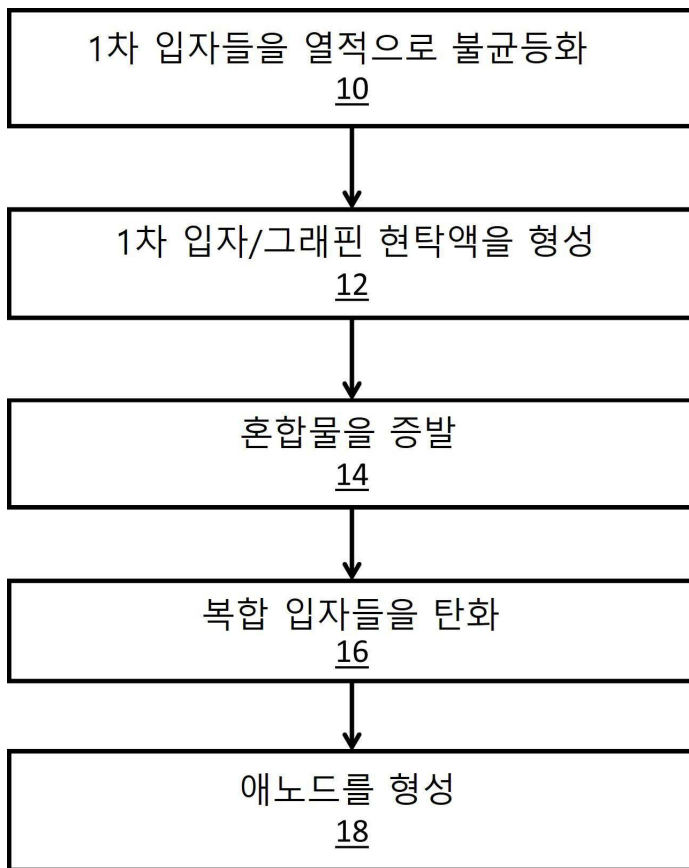
도면14a



도면14b



도면15a



도면15b

