



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0015918
(43) 공개일자 2017년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/04 (2006.01) **H01M 4/133** (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01) **H01M 4/36** (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) **H01M 4/62** (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/049 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7034435
(22) 출원일자(국제) 2015년05월27일
 심사청구일자 **없음**
(85) 번역문제출일자 2016년12월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/032526
(87) 국제공개번호 WO 2015/183860
 국제공개일자 2015년12월03일
(30) 우선권주장
 62/004,296 2014년05월29일 미국(US)

(71) 출원인
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자
오브로박 마크 엔
 캐나다 비3에이치 4알2 노바 스코티아 할리팩스
 옥스포드 스트리트 1459
자오 시우원
 캐나다 비3에이치 4알2 노바 스코티아 할리팩스
 옥스포드 스트리트 1459

(74) 대리인
 양영준, 조윤성, 김영

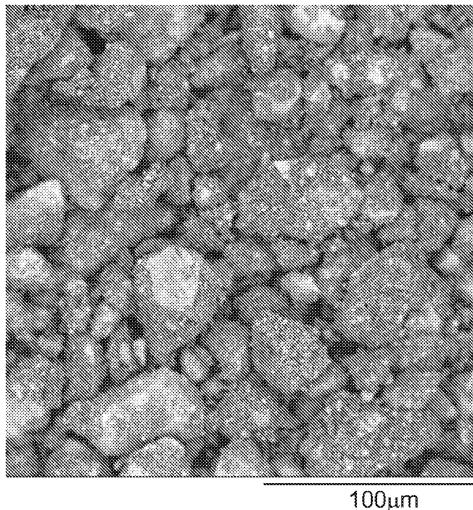
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 재충전가능한 배터리를 위한 애노드 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요 약

애노드 조성물은 규소를 포함하는 전기화학적 활성 재료; 및 시멘트를 포함한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

애노드 조성물로서,
규소를 포함하는 전기화학적 활성 재료; 및
시멘트를 포함하는 애노드 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 시멘트는 산염기(acid-base) 시멘트를 포함하는 애노드 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 전기화학적 활성 재료 및 시멘트는 이차 복합 입자를 형성하고, 이차 복합 입자는 전기화학적 활성 재료 및 시멘트를 포함하는 애노드 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 전기화학적 활성 재료는 절연 상(insulating phase)을 포함하는 애노드 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 절연 상은 산화물 또는 산화물들의 조합을 포함하는 애노드 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 절연상은 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , 또는 그 조합을 포함하는 애노드 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 전기화학적 활성 재료는 전도성 상(conducting phase)을 포함하는 애노드 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 전도성 상은 규화철(iron silicide)인 애노드 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 규소는, 원소 규소, 규화 금속, 탄화 규소, 질화 규소, 봉화 규소, 산화 규소, 또는 그 조합으로부터 선택된 형태로 존재하는 애노드 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 전기화학적 활성 재료는 원소 규소를 포함하는 애노드 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 전기화학적 활성 재료는 화학식 (I):



- a, b, c, d, e, f 및 g는 원자 퍼센트 값을 나타내고, (i) $a > 0$; (ii) $b \geq 0$, (iii) $c \geq 0$, (iv) $d \geq 0$; (v) $e \geq 0$; (vi) $f \geq 0$; (vii) $g \geq 0$; (viii) M은 망간, 몰리브덴, 니오븀, 텉스텐, 탄탈륨, 철, 구리,

티타늄, 바나듐, 크롬, 니켈, 코발트, 지르코늄, 이트륨, 또는 그 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속; (ix) Q는 소듐, 리튬, 포타슘, 마그네슘, 칼슘, 티타늄, 보론, 알루미늄, 희토류 금속, 또는 그 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소; 및 (x) E는 보론 또는 질소로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소임 - 을 갖는 애노드 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, Si, Sn, M, C, E 및 O 원소는, (i) 규소를 포함하는 무정형 또는 나노결정질 상; (ii) 선택적으로 전도성 나노결정질 상; (iii) $d > 0$ 일 때 탄화 규소를 포함하는 상; (iv) 선택적으로 절연 나노결정질 또는 무정형 상, 및 (v) $b > 0$ 일 때 Sn을 포함하는 무정형 또는 나노결정질 상을 포함하는 다상 마이크로구조의 형태로 배열되는 애노드 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 전기화학적 활성 재료는 화학식 (II):



- q, x, y, 및 z는 원자 퍼센트 값을 나타내며, (i) $(q + x) > (2 y + z)$; (ii) $x > 0$; (iii) $q \geq 0$, (iv) $z \geq 0$; 이고 (v) M은 망간, 몰리브덴, 니오븀, 텅스텐, 탄탈륨, 철, 구리, 티타늄, 바나듐, 크롬, 니켈, 코발트, 지르코늄, 이트륨, 또는 그 조합으로부터 선택된 하나 이상의 금속임 - 을 갖는 애노드 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, Si, Sn, M, 및 C 원소는, (i) 규소를 포함하는 무정형 상; (ii) 규화 금속을 포함하는 나노결정질 상; (iii) $z > 0$ 일 때 탄화 규소를 포함하는 상; 및 (iv) $q > 0$ 일 때 Sn을 포함하는 무정형 상을 포함하는 다상 마이크로구조 형태로 배열되는 애노드 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 있어서, 전기화학적 활성 재료 내에 존재하는 임의의 상은 무정형 또는 나노결정질인 애노드 조성물.

청구항 16

제2항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 복합 입자는 5 내지 50 μm 사이의 평균 크기를 갖는 애노드 조성물.

청구항 17

제2항 내지 제16항 중의 어느 한 항에 있어서, 복합 입자는 0.1 내지 $10\text{m}^2/\text{g}$ 사이의 평균 표면적을 갖는 애노드 조성물.

청구항 18

제2항 내지 제17항 중의 어느 한 항에 있어서, 입자 내의 시멘트의 양은, 복합 입자의 총 중량을 기준으로 5 내지 40 중량% 사이에 있는 애노드 조성물.

청구항 19

재충전가능한 배터리로서,

캐소드;

전해질; 및

제1항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 따른 애노드 조성물을 포함하는 애노드를 포함하는 재충전가능한 배터리.

청구항 20

제19항에 따른 재충전가능한 배터리를 포함하는 전자 장치.

청구항 21

애노드 조성물을 제조하는 방법으로서,

혼합물을 형성하기 위해 (i) 규소를 포함하는 전기화학적 활성 재료의 전구체 재료; 및 (ii) 염기성 소스를 배합하는 단계;

밀링된 혼합물을 형성하기 위해 혼합물을 밀링하는 단계;

제2 혼합물을 형성하기 위해 밀링된 혼합물과 산성 소스를 배합하는 단계; 및

산염기 시멘트 모노리스를 형성하기 위해 제2 혼합물을 열 처리하는 단계를 포함하는 애노드 조성물 제조 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 산성 소스는 중합체성 산(polymeric acid)의 수용액을 포함하는 애노드 조성물 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 중합체성 산은 폴리(아크릴 산)을 포함하는 애노드 조성물 제조 방법.

청구항 24

재충전가능한 배터리를 제조하는 방법으로서,

캐소드를 제공하는 단계;

제1항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 따른 애노드 조성물을 포함하는 애노드를 제공하는 단계; 및

캐소드와 애노드를, 전해질을 포함하는 배터리에 통합시키는 단계를 포함하는 재충전가능한 배터리를 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 재충전가능한 배터리를 위한 애노드로서 유용한 조성물 및 이를 제조하고 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차 배터리에서 사용하기 위한 다양한 애노드 조성물이 도입되었다. 이러한 조성물은, 예를 들면, 미국 특허 제7,906,238호 및 제7,875,388호(둘 모두 Le); 미국 특허 출원 공개 제2010/0288982호(Le et al.), 및 미국 특허 출원 공개 제2011/0215280호(Obrovac 및 Flodquist)에 기술되어 있다.

발명의 내용

[0003] 일부 실시 형태에서, 애노드 조성물이 제공된다. 애노드 조성물은 규소를 포함하는 전기화학적 활성 재료; 및

[0004] 시멘트를 포함한다.

[0005] 일부 실시 형태에서, 애노드 조성물을 제조하는 방법이 제공된다. 상기 방법은, 혼합물을 형성하기 위해 (i) 규소를 포함하는 전기화학적 활성 재료의 전구체 재료; 및 (ii) 염기성 소스(base source)를 배합하는 단계를 포함한다. 상기 방법은, 밀링된 혼합물을 형성하기 위해 혼합물을 밀링하는 단계; 제2 혼합물을 형성하기 위해 밀링된 혼합물과 산성 소스(acid source)를 배합하는 단계; 및 산염기(acid-base) 시멘트 모노리스(monolith)를 형성하기 위해 제2 혼합물을 열 처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0006] 일부 실시 형태에서, 재충전가능한 배터리가 제공된다. 상기 배터리는, 캐소드; 전해질; 및 규소를 포함하는 전기화학적 활성 재료 및 시멘트를 포함하는 애노드를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 전자 디바이스가 제공된다. 상기 전자 디바이스는, 캐소드; 전해질; 및 규소를 포함하는 전기화학적 활성 재료 및 시멘트를 포함하는

애노드를 포함하는 재충전가능한 배터리를 포함한다.

[0007] 본 발명의 상기 개요는 본 발명의 각각의 실시 형태를 기재하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태의 상세 사항이 또한 하기의 발명의 상세한 설명에 기술된다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점이 상세한 설명으로부터 그리고 청구범위로부터 명백할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0008] 본 발명은 첨부 도면과 함께 본 발명의 다양한 실시 형태의 하기의 상세한 설명을 고찰함으로써 더욱 완전히 이해될 수 있다.

도 1은 실시예 1의 복합 입자의 XRD 패턴을 도시한다.

도 2는 실시예 1의 복합 입자의 SEM 이미지를 도시한다.

도 3은 애노드 재료로서 실시예 1의 복합 입자를 포함한 코인 전지(coin cell)의 전압 곡선을 도시한다.

도 4은 애노드 재료로서 실시예 1의 복합 입자를 포함한 코인 전지의 사이클링 특성을 도시한다.

도 5는 실시예 2의 복합 입자의 SEM 이미지를 도시한다.

도 6은 애노드 재료로서 실시예 2의 복합 입자를 포함한 코인 전지의 사이클링 특성을 도시한다.

도 7는 비교예 1의 입자의 SEM 이미지를 도시한다.

도 8은 애노드 재료로서 비교예 1의 입자를 포함한 코인 전지의 사이클링 특성을 도시한다.

도 9는 비교예 2의 입자의 SEM 이미지를 도시한다.

도 10은 애노드 재료로서 비교예 2의 입자를 포함한 코인 전지의 사이클링 특성을 도시한다.

도 11은 실시예 3의 복합 입자의 XRD 패턴을 도시한다.

도 12는 애노드 재료로서 실시예 3의 복합 입자를 포함한 코인 전지의 사이클링 특성을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 합금계 재료(예컨대, 규소계 합금 재료)는 리튬-이온 배터리를 위한 음극에서 전기화학적 활성 입자로서 사용하기 위한 것으로 기술되어 왔다. 볼 밀링 또는 다른 유사한 방법들에 의해 제조될 때, 이러한 전기화학적 활성 입자는 전형적으로 지름 $3\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 D50 값을 갖는 입자 크기 분포를 가지는 작은 입자로 구성된다. 그러한 미세 입자로부터 제조된 전극 코팅은, 높은 표면적(예를 들어, $> 3.6\text{ }\text{m}^2/\text{g}$)을 가지며, 이는 활성 재료 입자와 배터리 전해질 사이의 증가된 반응성의 결과로서 좋지 않은 열 안정성 및 좋지 않은 사이클링 특성을 야기할 수 있다.

[0010] 합금 활성 재료 입자의 크기를 증가시키기 위한 (그리고 이에 의해 이러한 입자로부터 제조된 전극 코팅의 표면적을 감소시키기 위한) 기준의 접근법은 (예를 들어, 입자를 600°C 초과의 온도에 노출시킴으로써) 입자의 집합을 함께 소결시키는 것을 포함한다. 그러나, 이러한 온도에서, 입자 내의 모든 전기화학적 활성 상은 결정화하려는 경향을 가지며, 이는 사이클링 특성 및 열 안정성에 유해한 영향을 가지는 것이 밝혀졌다. 결과적으로, 고온 처리를 필요로 하지 않고 합금 활성 재료의 사이클링 특성에 부정적인 영향을 주지 않는, 음극 조성물을 위한 합금 활성 재료 입자의 표면적을 증가시키기 위한 접근법이 바람직할 수 있다. 이와 관련하여, 본 발명은, 부분적으로, 조성물 내에 산염기 시멘트를 포함시킴으로써 음극 조성물을 위한 합금 활성 재료 입자의 표면적을 감소시키는 것에 관한 것이다.

정의

[0012] 본 명세서에서,

[0013] 본원에서 사용되는 것과 같이, "산염기 시멘트"는 시멘트질 재료를 형성하도록 반응할 수 있는 산성 소스 및 염기성 소스를 포함하는 임의의 시멘트를 지칭한다.

[0014] 본원에서 사용되는 것과 같이, "무정형 상(amorphous phase)"은 장거리 원자 질서가 결여되고 x-선 회절 패턴에서 예리하고 뚜렷한 피크가 결여된 상이다.

- [0015] 본원에서 사용되는 것과 같이, "나노결정질 상(nanocrystalline phase)"은 장거리 원자 질서를 보여주며 뚜렷한 퍼크를 특징으로 하는 x-선 회절 패턴을 갖는, 약 50 나노미터 이하의 미결정(crystallite)을 갖는 상이다.
- [0016] 본원에서 사용되는 것과 같이, "전기화학적 활성 상"은 적어도 하나의 전기화학적 활성 금속을 포함하며 완전 전지(full cell)의 음극에서 사용될 때 Li와 가역적으로 합금되는 상 또는 도메인을 지칭한다.
- [0017] 본원에서 사용되는 것과 같이, "전기화학적 비활성 상"은 적어도 하나의 전기화학적 비활성 금속을 포함하며 완전 전지의 음극에서 사용될 때 Li와 가역적으로 합금되지 않는, 상 또는 도메인을 지칭한다.
- [0018] 본원에서 사용되는 것과 같이, "전도성 상"은 금속 전도체, 반금속(semi-metal) 및 반도체를 포함하는, 사실상 높은 전기 전도도를 가지나, 사실상 전기화학적으로 활성이 아닌 도메인을 지칭한다.
- [0019] 본원에서 사용되는 것과 같이, "절연 상"은 전기를 사실상 전도하지 않으며 사실상 전기화학적으로 활성이 아닌 상 또는 도메인을 지칭한다.
- [0020] 본원에서 사용되는 것과 같이, "전기화학적 활성"은 리튬 금속에 대해 0V와 2V 사이의 전압에서 리튬과 전기화학적으로 반응하거나 합금될 수 있는 재료 또는 상을 지칭한다.
- [0021] 본원에서 사용되는 것과 같이, "전기화학적 활성 재료"는 전기화학적으로 활성이며, 적어도 하나의 전기화학적 활성 상을 포함하고, 전도성 상 및 절연 상을 추가로 포함할 수 있는 물질을 지칭한다.
- [0022] 본원에서 사용되는 것과 같이, "복합 애노드 입자"는 산염기 시멘트와 함께 결합되는 전기화학적 활성 재료 일차 입자로 구성된 이차 입자를 지칭한다.
- [0023] 본원에서 사용되는 것과 같이, "전기화학적 비활성"은 리튬 금속에 대해 0V와 2V 사이의 전압에서 리튬과 전기화학적으로 반응하지 않거나 합금되지 않는 재료 또는 상을 지칭한다.
- [0024] 본원에서 사용되는 것과 같이, "리튬화하다"(lithiate) 및 "리튬화"(lithiation)는 리튬을 전극 재료 또는 전기화학적 활성 상에 첨가하기 위한 공정을 지칭한다.
- [0025] 본원에서 사용되는 것과 같이, "탈리튬화하다"(delithiate) 및 "탈리튬화"(delithiation)는 리튬을 전극 재료 또는 전기화학적 활성 상으로부터 제거하기 위한 공정을 지칭한다.
- [0026] 본원에서 사용되는 것과 같이, "충전하다" 및 "충전하는"은, 전지에 전기화학 에너지를 제공하는 공정을 지칭한다.
- [0027] 본원에서 사용되는 것과 같이, "방전하다" 및 "방전하는"은, 예를 들어, 원하는 작업을 수행하기 위하여 전지를 이용할 때, 전지로부터 전기화학 에너지를 제거하는 공정을 지칭한다.
- [0028] 본원에서 사용되는 것과 같이, "양극"은 완전 전지에서 방전 공정 동안에 전기화학적 환원과 리튬화가 발생하는 전극(종종 캐소드(cathode)로 불림)을 지칭한다.
- [0029] 본원에서 사용되는 것과 같이, "음극"은 완전 전지에서 방전 공정 동안에 전기화학적 산화와 탈리튬화가 발생하는 전극(종종 애노드(anode)로 불림)을 지칭한다.
- [0030] 본원에서 사용되는 것과 같이, 용어 "분말"은 입자의 평균 크기가 200마이크로미터 미만인 다수의 입자를 포함하는 미립자 형태로 존재하는 재료를 지칭한다.
- [0031] 본원에서 사용되는 것과 같이, 문구 "일차 입자"는 사실상 비-기공성(non-porous)이고, 보통 연마(grinding) 중에 입자 사이즈가 감소하지 않는 단독 입자(discrete particle)를 지칭하며; 하나의 미결정 또는 서로 겹고히 결합된 미결정들의 응집체로 구성된다.
- [0032] 본원에서 사용되는 것과 같이, 문구 "이차 입자"는 두 개 이상의 일차 입자의 결합(예컨대, 일차 입자의 물리적, 화학적, 이온, 또는 공유 결합)으로부터 형성된 입자를 지칭한다. 이차 입자는 보통 일부 기공(porosity)을 포함하며, 전형적으로 일차 입자보다 밀도가 낮다.
- [0033] 본원에서 사용되는 바와 같이, 단수 형태 ("a", "an" 및 "the")는 그 내용이 명백하게 달리 지시되지 않는 한 복수의 지시 대상(referent)을 포함한다. 본 명세서 및 첨부된 실시 형태에서 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 일반적으로 그 내용이 명백히 달리 지시되지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 그의 의미로 사용된다.
- [0034] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를

포함한다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.8, 4 및 5를 포함한다).

[0035] 달리 지시되지 않는다면, 본 명세서 및 실시 형태에 사용되는, 성분의 양, 특성의 측정치 등을 표현하는 모든 수는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는다면, 전술한 명세서 및 첨부된 실시 형태의 목록에 기재된 수치 파라미터는 본 명세서의 교시 내용을 이용하여 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있다. 최소한으로, 그리고 청구된 실시 형태의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려는 시도로서가 아니라, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효숫자의 개수의 관점에서 그리고 보통의 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다.

[0036] 일반적으로, 본 발명은 재충전가능한 배터리를 위한 전극에서 유용한 전기화학적 활성 재료 조성물의 구성요소로서의 시멘트의 사용에 관한 것이다.

[0037] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 재충전가능한 배터리를 위한 애노드 조성물에 관한 것이다. 애노드 조성물은 전기화학적 활성 재료 및 시멘트(예컨대, 복합 애노드 입자의 형태)를 포함할 수 있다.

[0038] 다양한 실시 형태에서, 애노드 조성물은 규소를 포함하는 전기화학적 활성 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 규소는 다음 형태들: 원소 규소, 규화 금속, 탄화 규소, 또는 산화 규소 중 하나 이상으로 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 규소는 적어도 원소 규소로서 존재할 수 있다.

[0039] 일부 실시 형태에서, 전기화학적 활성 재료는 다상(multiphase) 입자의 형태일 수 있으며, 다상 입자는, (i) 규소를 포함하는 전기화학적 활성 상; (ii) 절연 상; 및 (iii) 전도성 상, 각각을 포함한다. 전기화학적 활성 상은 본질적으로 원소 규소로 구성될 수 있거나, 알루미늄, 탄소, 아연, 갈륨, 게르마늄, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 안티몬, 금, 수은, 납, 비스무트, 또는 그 조합을 또한 포함할 수 있다.

[0040] 다양한 실시 형태에서, 절연 상은 세라믹 재료를 포함할 수 있다. 세라믹 재료는 열의 작용 및 이어지는 구성 재료의 냉각에 의해 제조될 수 있는 무기, 비-금속성 고체일 수 있다. 세라믹 재료는 결정질 또는 부분 결정질 구조를 가질 수 있거나, 또는 무정형(예컨대, 유리)일 수 있다. 절연 상은 봉산염, 인산염, 탄산염, 산화물, 황산염, 규산염, 할로겐화물 및 그 조합을 포함할 수 있다. 제공된 복합 입자에 유용한 절연 상은 Li, Na, Mg, Ca, La, Ce, Ti, Zr, K, Al, Si, B, 및 그 조합의 산화물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제공된 복합 입자는 Al_2O_3 , CaO , MgO , $MgAl_2O_3$, $LiAlO_2$, Li_2CO_3 , SiO_2 , B_2O_3 , LiF , 및 그 조합으로부터 선택된 절연 상을 포함한다.

절연 상은, 주로 결정질인 경우에 화학량론적일 수 있으며, 또는 비-화학량론적일 수 있다. 화학량론적이라는 것은 상의 성분들의 원자 비가 정수 비로 나타내어질 수 있음을 의미한다. 전형적으로 이들 성분은 고체이며 결정질 도메인 또는 그레인을 포함한다. 비-화학량론적이라는 것은 상의 성분들의 원자 비가 정수 비로 나타내어질 수 없음을 의미한다. 전형적으로, 비-화학량론적 상은 부분 결정질이거나 무정형이다.

[0041] 일부 실시 형태에서, 제공된 복합 입자의 전도성 상은 금속, 반금속 또는 반도체를 포함할 수 있다. 복합 입자는 금속 원자, 핵금, 탄화물, 알루민화물(aluminide), 규화물, 봉화물, 질화물, 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 예시적인 전도성 상은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, 및 이들의 합금을 포함한다. 예시적인 탄화물 전도성 상은 TiC 및 SiC를 포함한다. 예시적인 규화물 전도성 상은 FeSi, FeSi₂, CrSi₂, NiSi₂, CoSi₂, TiSi₂, Cu₃Si, ZrSi₂, 및 이들의 3종(ternary) 및 더 높은 차수의 금속간 화합물을 포함한다. 다른 예시적인 전도성 상은 TiB₂, TiN, FeAl₃, 및 TiAl₃를 포함한다. 전도성 상은 절연 상과 유사한 방식으로 화학량론적이거나 비화학량론적일 수 있다.

[0042] 일부 실시 형태에서, 애노드 조성물은 화학식 (I)를 갖는 전기화학적 활성 재료를 포함할 수 있다.

[0043] $Si_aSn_bM_cC_dQ_eO_fE_g(I)$

[0044] 여기서, a, b, c, d, e 및 f는 원자 퍼센트 값을 나타내고, (i) $a > 0$; (ii) $b \geq 0$, (iii) $c \geq 0$, (iv) $d \geq 0$; (v) $e \geq 0$; (vi) $f \geq 0$; (vii) $g \geq 0$; (viii) M은 망간, 몰리브덴, 니오븀, 텉스텐, 탄탈륨, 철, 구리, 티타늄, 바나듐, 크롬, 니켈, 코발트, 지르코늄, 이트륨, 또는 그 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속; (ix) Q는 소듐, 리튬, 포타슘, 마그네슘, 칼슘, 티타늄, 보론, 알루미늄, 희토류 금속, 또는 그 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소; 및 (x) E는 보론 또는 질소로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소이다.

[0045] Si, Sn, M, C, Q, E, 및 O 원소는, (i) 규소를 포함하는 무정형 또는 나노결정질 상; (ii) 선택적으로 전도성

나노결정질 상; (iii) $d > 0$ 일 때 탄화 규소를 포함하는 상; (iv) 선택적으로 절연 나노결정질 또는 무정형 상, 및 (v) $b > 0$ 일 때 Sn을 포함하는 무정형 또는 나노결정질 상을 포함하는 다상 마이크로구조의 형태로 배열될 수 있다. 다양한 실시 형태에서, $a \geq 60$ 또는 70이고, $d = 0$ 또는 ≥ 10 또는 15이다. 다양한 실시 형태에서, $a > 70$, $b < 4$, 3, 또는 2, $c < 20$ 또는 15, $d < 15$, 10, 또는 5, 이고, $e < 20$, 15, 10, 또는 5이다. 다양한 실시 형태에서, $f < 20$, 15, 10, 또는 5이다. 다양한 실시 형태에서, $g < 20$, 15, 10, 또는 5이다. 일부 실시 형태에서, M은 철, 티타늄, 니켈, 코발트, 몰리브덴, 및 그 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속이다. 일부 실시 형태에서, $f = 0$ 이다. 일부 실시 형태에서, $f = 0$ 이고 $e = 0$ 이다. 일부 실시 형태에서, $d = 0$, $e = 0$, $f = 0$, 그리고 $g = 0$ 이다. 일부 실시 형태에서, $b = 0$, $d = 0$, $e = 0$, $f = 0$, 그리고 $g = 0$ 이다.

[0046] 일부 실시 형태에서, 애노드 조성물은 화학식 (II)를 갖는 전기화학적 활성 재료를 포함할 수 있다.

[0047] $\text{Si}_x\text{Sn}_q\text{M}_y\text{C}_z$ (II)

[0048] 여기서, q , x , y , 및 z 는 원자 퍼센트 값을 나타내고, (i) $(q+x) > (2y+z)$; (ii) $x > 0$; (iii) $q \geq 0$, (iv) $y \geq 0$ (v) $z \geq 0$; 이고 (vi) M은 망간, 몰리브덴, 니오븀, 텅스텐, 탄탈륨, 철, 구리, 티타늄, 바나듐, 크롬, 니켈, 코발트, 지르코늄, 이트륨, 및 그 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속이다. Si, Sn, M, 및 C 원소는 (i) 규소를 포함하는 무정형 상; (ii) 규화 금속을 포함하는 나노결정질 상; (iii) $z > 0$ 일 때 탄화 규소를 포함하는 상; 및 (iv) $q > 0$ 일 때 Sn을 포함하는 무정형 상을 포함하는 다상 마이크로구조 형태로 배열될 수 있다. 다양한 실시 형태에서, $x \geq 60$ 또는 70, 그리고 $z > 0$ 또는 ≥ 10 또는 15이다. 일부 실시 형태에서, M은 철, 티타늄, 니켈, 코발트, 몰리브덴, 또는 그 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속이다. 다양한 실시 형태에서, $x > 70$, $q < 10$, 5, 또는 3이고, $y < 25$, 20, 또는 15이고, $z < 15$, 10, 또는 5이다. 일부 실시 형태에서, y 는 0이다.

[0049] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 전기화학적 활성 재료에 존재하는 임의의 상은 무정형 또는 나노결정질일 수 있다.

[0050] 예시적인 실시 형태에서, 시멘트는 이중 경화(dual-cured) 시멘트(예컨대, 산염기 시멘트), 광개시(photo-initiated) 시멘트(예컨대, UV-경화가능 시멘트), 트리-큐어(tri-cure) 시멘트(예컨대, 메타크렐레이트 이중 결합을 중합하기 위한 3차 아민-페록사이드 반응의 화학적 경화), 열 경화 시멘트 등일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 시멘트는, 예를 들면, 치과 응용에서 사용되는 것과 같은 산염기 시멘트일 수 있다. 일반적으로, 산성 소스 및 염기성 소스는 산염기 시멘트를 형성하기 위해 반응할 수 있도록 선택될 수 있다. 광범위한 다양한 산성 소스 및 염기성 소스가 본 발명의 애노드 조성물에 적합할 수 있다. 적합한 산성 소스의 예는, 폴리(아크릴)산, 염화마그네슘(MgCl_2), 제1인산칼륨(KH_2PO_4), 인산(H_3PO_4), 황산마그네슘(MgSO_4), 및 제1인산암모늄(NH_2PO_4)을 포함한다. 적합한 염기성 소스의 예는, 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO), 산화아연(ZnO), 및 암모니아(NH_3), 산화규소(SiO_2), 및 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 유리를 포함한다. 예를 들어, 포스페이트 시멘트, 옥시-클로라이드 및 옥시-설페이트 시멘트를 포함하는 광범위한 다양한 산염기 시멘트가 사용될 수 있다. 포스페이트 시멘트는 반대이온(counterions)으로 나트륨, 포타슘, 마그네슘, 아연, 알루미늄 또는 그 조합을 갖는 일염기, 이염기, 및/또는 삼염기 포스페이트 염인 산성 소스를 포함하되 이에 제한되지는 않는다. 적합한 산염기 시멘트의 추가적인 예는, 폴리알케노에이트 시멘트, 옥시염 시멘트, 및 비수계 시멘트를 포함한다. 이들 산/염기 소스는 분말형 고체, 수용액, 및 수계 슬러리(aqueous slurry), 비수계 용액 또는 비수계 슬러리의 형태일 수 있다. 적합한 산염기 시멘트의 예는 또한 문헌[Acid-base cements, A.D. Wilson and J.W. Nicholson, Cambridge University Press, 1993]에 기술되어 있으며, 이 문헌은 그 전체가 참고에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0051] 다양한 실시 형태에서, 전기화학적 활성 재료 및 산염기 시멘트를 포함할 수 있는 본 발명의 애노드 조성물은, 이차 복합 입자의 형태일 수 있다. 여기에서 더 상세히 논의될 바와 같이, 애노드 복합 입자는 임의의 요구되는 크기를 달성하도록 제조될 수 있다. 예를 들어, 애노드 복합 입자는, 1 μm 초과, 5 μm 초과, 또는 10 μm 초과; 또는 1 내지 3 μm 사이, 5 내지 20 μm 사이, 또는 20 내지 50 μm 사이의 평균 크기(평균 장축(major axial) 지름 또는 복합 입자 상에서 가장 긴 두 점들 사이의 직선)를 가질 수 있다. 애노드 복합 입자는 10 m^2/g 미만, 2 m^2/g 미만, 또는 1 m^2/g 미만; 또는 0.2 내지 1 m^2/g 사이, 1 내지 3 m^2/g 사이, 또는 2 내지 5

m^2/g 사이의 평균 표면적을 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 애노드 복합 입자 내의 산염기 시멘트의 양은, 애노드 복합 입자의 총 중량을 기준으로 적어도 40 중량%, 적어도 20 중량%, 또는 적어도 10 중량%이거나; 애노드 복합 입자의 총 중량을 기준으로 10 내지 20 중량% 사이, 15 내지 30 중량% 사이, 또는 30 내지 40 중량% 사이일 수 있다. 전기화학적 활성 재료 입자들 사이의 전기적 연결성을 유지하기 위하여, 산염기 시멘트는, 애노드 복합 입자의 총 부피를 기준으로 40 부피% 미만, 30 부피% 미만 또는 20 부피% 미만을 구성할 수 있다.

[0052]

본 발명은 추가로 상기의 애노드 복합 입자를 포함하는 음극 조성물에 관한 것이다. 일부 실시 형태에서, 상기의 애노드 복합 입자는 하나 이상의 재료와 결합하여 전극 조성물을 형성할 수 있다. 예를 들어, 전극 조성물은 조성물로부터 집전기(current collector)로의 전자 전달을 용이하게 하기 위하여 전기 전도성 희석제를 포함할 수 있다. 전기 전도성 희석제는 예를 들어, 탄소, 분말형 금속, 질화 금속, 탄화 금속, 규화 금속, 및 봉화 금속을 포함할 수 있다. 대표적 전기 전도성 탄소 희석제에는 카본 블랙, 예컨대 수퍼(SUPER) P 및 수퍼 S 카본 블랙 (둘 모두 벨기에 소재의 MMM 카본), 샤와니간 블랙(Shawanigan Black)(미국 텍사스주 휴스턴 소재의 쉐브론 케미컬 사(Chevron Chemical Co.)), 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 흑연, 탄소 섬유 및 그 조합이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 전극 조성물 내의 전도성 희석제의 양은, 전극 코팅의 총 중량을 기준으로, 적어도 2 중량%, 적어도 6 중량%, 또는 적어도 8 중량%일 수 있다. 추가의 예로서, 음극 조성물은, 그 전체가 본 명세서에 참고로서 포함되는 미국 특허 출원 공개 제2008/0206641호(Christensen et al.)에 기술된 바와 같이, 특히 캘린더링된 코팅에서, 밀도 및 사이클링 성능을 향상시키기 위해 흑연을 포함할 수 있다. 흑연은, 음극 조성물의 총 중량을 기준으로, 20 중량% 초과, 50 중량% 초과, 70 중량% 초과, 또는 심지어 그보다 많은 양으로 음극 조성물 내에 존재할 수 있다. 다른 예로서, 음극 조성물은 결합제를 포함할 수 있다. 적합한 결합제는 옥소-산 및 그 염, 예를 들어, 소듐 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산 및 리튬 폴리아크릴레이트를 포함한다. 다른 적합한 결합제에는 폴리올레핀, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 또는 부틸렌 단량체로부터 제조된 것들; 플루오르화 폴리올레핀, 예를 들어 비닐리덴 플루오라이드 단량체로부터 제조된 것들; 퍼플루오르화 폴리올레핀, 예를 들어 헥사플루오로프로필렌 단량체로부터 제조된 것들; 퍼플루오르화 폴리(알킬 비닐 에테르); 퍼플루오르화 폴리(알콕시 비닐 에테르); 또는 그 조합이 포함된다. 다른 적합한 결합제는 폴리이미드, 예를 들어, 방향족, 지방족 또는 지환족 폴리이미드 및 폴리아크릴레이트를 포함한다. 결합제는 가교결합될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 전극 조성물 내의 결합제의 양은, 전극 코팅의 총 중량을 기준으로, 적어도 5 중량%, 적어도 10 중량%, 또는 적어도 20 중량%일 수 있다. 전극 조성물 내의 결합제의 양은, 전극 코팅의 총 중량을 기준으로, 30 중량% 미만, 20 중량% 미만, 또는 10 중량% 미만일 수 있다.

[0053]

추가로, 본 발명은 상기에 기재된 애노드 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법은, (요구되는 애노드 조성물에 근거하여) 적합한 전구체 재료를 제공하는 단계, 전구체 재료를 시멘트 전구체(예컨대, 염기성 소스 또는 산성 소스)와 배합하는 단계, 및 결과적인 혼합물을 기계적으로 밀링하는 단계를 포함할 수 있다. 전구체 재료는, 예를 들어, Si, FeSi₂, Fe, Al₂O₃, MgAl₂O₃, LiAlO₂, Li₂CO₃, SiO₂, B₂O₃, and LiF, FeSi₂, CrSi₂, NiSi₂, CoSi₂, TiSi₂, Cu₃Si, ZrSi₂, TiB₂, TiN, FeAl₃, TiAl₃, CaO, MgO, Sn, C 및 그 조합을 포함할 수 있다. 산성 또는 염기성 소스는 상기의 산성 또는 염기성 소스 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 염기성 또는 산성 소스는 밀 베이스(mill base)의 총 중량을 기준으로 적어도 30 중량%, 적어도 20 중량%, 또는 적어도 10 중량%; 밀 베이스의 총 중량을 기준으로 적어도 40 중량%, 적어도 30 중량%, 또는 적어도 15 중량%의 양으로 밀 베이스 내에 존재할 수 있다.

[0054]

일부 실시 형태에서, 기계적 밀링은, 그 전체가 본 명세서에 참조로 포함되는 미국 특허 제8,287,772호(리(Le) 등)에 기술된 바와 같은, 다양한 방법의 볼 밀링, 예를 들어, 고 에너지 볼 밀링, 아트리터(attritor) 밀링, 스웨코(Sweco) 밀링, 유성형(planetary) 밀링 및 저 에너지 볼 밀링을 포함할 수 있다. 기계적 밀링은 불활성 분위기 하에서 또는 질소 또는 수소와 같은 기체를 포함하는 반응성 분위기 하에서 수행될 수 있다. 복합 재료를 제조하는 데 공지된 다른 방법, 예를 들어, 스퍼터 침착 또는 분말 컴팩트(powdered compact)의 소결이 또한 사용될 수 있다.

[0055]

다양한 실시 형태에서, 밀링 또는 다른 복합물 형성 공정 다음에, 밀링된 조성물이 추가로 공정되어 시멘트를 형성할 수 있다. 예를 들어, (이전 단계에서 어떤 소스 타입이 포함되었는지에 따라) 염기성 소스 또는 산성 소스 중 하나가 밀링된 조성물에 첨가되어 산염기 시멘트를 형성할 수 있다. 예를 들어, 염기성 또는 산성 소스는, 애노드 복합 입자의 총 중량을 기준으로 적어도 20 중량%, 적어도 10 중량%, 또는 적어도 5 중량%; 애노드 복합 입자의 총 중량을 기준으로 30 중량% 미만, 20 중량% 미만, 또는 10 중량% 미만의 양으로 존재하도록 첨가될 수 있다. 이후, 이 혼합물이 열 처리되어 시멘트 모노리스를 형성할 수 있다. 대안적으로, 시멘트가,

예를 들어, U-V 경화가능 시멘트이면, 상기 혼합물을 UV 처리되어 시멘트 모노리스를 형성할 수 있다.

[0056] 다양한 실시 형태에서, 시멘트 모노리스의 형성 후에, 임의의 원하는 크기 또는 표면적의 애노드 복합 입자를 얻기 위해, 모노리스가 공정(예컨대, 파괴(fracturing)(예컨대, 해머링(hammering), 파쇄(crushing), 연마(grinding)) 및 시브(seive))될 수 있다. 예를 들어, 모노리스는 위에서 기술된 것과 같은 평균 크기 또는 평균 표면적을 갖는 애노드 복합 입자를 얻기 위해 공정될 수 있다.

[0057] 추가로, 본 발명은 상기의 애노드 조성물을 포함하는 음극의 제조 방법에 관한 것이다. 예시적인 실시 형태에서, 음극을 제조하기 위하여, 카르복시메틸셀룰로오스와 같은 코팅 점도 개질제 및 전도성 화석제와 같은 당업자에게 알려진 기타 첨가제를 선택적으로 함유하는 애노드 복합 입자를 물, 에탄올, 메탄올, 아이소프로판올, n-프로판올 또는 N-메틸파롤리디논과 같은 적합한 코팅 용매 중에서 중합체성 결합제와 혼합하여 코팅 분산물 또는 코팅 혼합물을 형성할 수 있다. 이어서, 분산물은 완전히 혼합되고 임의의 적절한 분산물 코팅 기술(예를 들어, 나이프 코팅, 노치형 바 코팅, 슬롯-다이 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 전기스프레이 코팅, 또는 그라비어 코팅)에 의해 금속 호일 집전기에 도포된다. 집전기는 전형적으로, 예를 들어 구리, 스테인리스강, 또는 니켈 호일과 같은 전도성 금속의 얇은 호일이다. 슬러리를 집전기 호일 상에 코팅한 다음, 건조되게 할 수 있고, 통상 뒤이어 가열된 오븐에서 건조시킴으로써 용매를 제거할 수 있다. 음극은 당업자에게 알려진 바와 같이, 2개의 플레이트들 또는 롤러들 사이에서 가압함으로써 압축될 수 있다. 전극에는 또한 미국 특허 출원 공개 제2008/0248386 A1호(오브로박 등)에 개시된 바와 같이 용기 패턴이 제공될 수 있다.

[0058] 본 발명은 추가로, 양극 및 상기한 음극을 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지에 관한 것이다. 예시적인 양극 재료는, LiCoO_2 , $\text{LiCO}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiNiO_2 와 같은 리튬 전이 금속 산화물 인터칼레이션 화합물, 또는 임의 비율의 망간, 니켈, 및 코발트의 리튬 혼합 금속 산화물을 포함한다. 이들 재료의 블렌드가 또한 양극에 사용될 수 있다. 다른 예시적인 캐소드 재료가 미국 특허 제6,680,145호 (오브로박(Obrovac) 등)에 개시되어 있으며 리튬-함유 그레인과 조합된 전이 금속 그레인을 포함한다. 적합한 전이 금속 그레인에는, 예를 들어, 철, 코발트, 크롬, 니켈, 바나듐, 망간, 구리, 아연, 지르코늄, 몰리브덴, 니오븀, 또는 그 조합이 포함되며, 이때 그레인 크기는 약 50 나노미터 이하이다. 적합한 리튬-함유 그레인은 리튬 산화물, 리튬 황화물, 리튬 할로겐화물(예를 들어, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 또는 플루오르화물), 또는 그 조합으로부터 선택될 수 있다. 양극 및 음극은 전해질과 조합되어 리튬-이온 전기화학 전지를 형성할 수 있다. 이 전지에서, 전해질은 양극 조성물 및 음극 조성물 둘 모두와 접촉할 수 있고, 양극 및 음극은 서로 물리적으로 접촉하지 않으며; 전형적으로, 양극 및 음극은 이들 전극 사이에 개재된 중합체성 분리막에 의해 분리된다. 전해질은 액체, 고체 또는 젤일 수 있다. 고체 전해질의 예는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소-함유 공중합체 및 그 조합과 같은 중합체 전해질을 포함한다. 액체 전해질 용매의 예에는 에틸렌 카르보네이트(EC), 1-플루오로에틸렌 카르보네이트(FEC), 다이에틸 카르보네이트(DEC), 다이메틸 카르보네이트(DMC), 에틸 메틸 카르보네이트(EMC), 비닐 카르보네이트(VC), 프로필렌 카르보네이트(PC), 및 그 조합이 포함된다. 전해질 용매에는 리튬 전해질 염이 제공되어 전해질을 형성할 수 있다. 적합한 리튬 전해질 염의 예는, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , 리튬 비스(옥살라토)보레이트, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, 및 그 조합을 포함한다.

[0059] 본 발명의 조성물 및 방법에 따라, 큰 입자 크기 및 낮은 표면적의 이차 활성 재료 입자를 얻을 수 있다. 그러한 이차 입자는 공정 동안 향상된 파괴 저항성(resistance to fracture)을 가지며, 배터리에서 반복된 충전/방전 사이클 동안 그 무결성을 유지하는 것으로 여겨진다. 또한, 그러한 이차 입자에서 얻어지는 낮은 표면적은 향상된 열 안정성을 가져오는 것으로 여겨진다.

[0060] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 음극을 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지는 사이클 50, 100, 또는 500에서 90% 보다 나은, 95%보다 나은, 98%보다 나은, 또는 심지어 99%보다 나은 용량 보유를 보일 수 있다.

[0061] 일부 실시 형태에서, 본 발명의 음극을 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지는, 적어도 20 사이클, 적어도 30 사이클, 또는 적어도 40 사이클 동안, 99.7%보다 나은, 99.8%보다 나은, 또는 심지어 99.9%보다 나은 평균 쿠롱 효율(coulombic efficiency)을 보일 수 있다.

[0062] 일부 실시 형태에서, 애노드 복합 입자는 전기화학 전지 내에서 완전히 리튬화될 때 흑연(720 Ah/L) 보다 큰 체적 용량을 가진다. 애노드 입자는 적어도 800 Ah/L, 1500 Ah/L, 또는 적어도 2000 Ah/L의 완전히 리튬화된 체적 용량을 가질 수 있다.

[0063] 개시된 전기화학 전지는 휴대용 컴퓨터, 태블릿 디스플레이, 개인 휴대용 정보 단말기, 이동 전화, 전동 장치

(motorized device)(예컨대, 개인 또는 가정용 가전 및 자동차), 장비, 조명 장치(예컨대, 손전등) 및 가열 장치를 포함하되 이들로 제한되지 않는 다양한 장치에서 사용될 수 있다. 본 발명의 하나 이상의 전기화학 전지는 조합되어 배터리 팩(battery pack)을 제공할 수 있다.

[0064] 본 발명의 실시가 이하의 상세한 실시예와 관련하여 추가로 설명될 것이다. 이들 실시예는 다양한 특정 실시 형태 및 기술을 추가로 예시하기 위하여 제공된다. 그러나, 본 발명의 범주 내에 있으면서 많은 변형 및 수정이 이루어질 수 있다는 것을 이해하여야 한다.

[0065] 실시예

X-선 회절(XRD) 특성화

[0067] X-선 회절을 사용하여 하기의 예시적인 복합물의 결정 구조를 확인하였다. 구리 표적 X-선 투브 ($K\alpha$, $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$), 회절된 흑연 단색화 장치(diffracted graphite monochromator), 및 신틸레이션 검출기를 구비한 리가쿠 울티마(Rigaku Ultima) IV 회절계를 회절 측정을 위해 사용하였다. 사용된 발산 슬릿 및 산란 방지 슬릿은 둘 모두 $2/3^\circ$ 로 설정한 반면, 수광 슬릿은 0.3 mm 로 설정하였다. X-선 투브에는 40 mA 에서 45 kV 로 전력 공급하였다.

주사 전자 현미경 검사(Scanning Electron Microscope, SEM) 특성화

[0069] 예시적인 복합물의 입자 크기 및 형태학(morphology)을 연구하기 위해, 폐놈(Phenom) G2-프로 주사 전자 현미경 (SEM)(아리조나주 소재의 나노 사이언스)을 사용하였다.

브루나우어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller, BET) 특성화

[0071] 마이크로메리티스 플로우소브(Micromeritics Flowsorb) II 2300 표면적 분석기를 사용하여 단일-포인트 브루나우어-에메트-텔러(B.E.T) 방법에 의해 예시적인 복합물의 표면적을 결정하였다.

합금 전극의 제조, 전지 조립 및 전지 시험을 위한 절차

[0073] 전극은 하기 절차에 의해 제조하였다. 30 mL 날젠(Nalgene) 배젤 내에서, 0.8 g 의 합금 분말 또는 합금 복합 입자, 0.12 g 의 수퍼-P 카본 블랙(벨기에 소재의 MMM 카본), 및 0.4 g 의 폴리이미드 결합제(PI-2555, HD 마이크로시스템)를, N-메틸 피롤리디논(NMP, 알드리치)의 20 중량% 용액에서 혼합하였다. 전극 슬러리를 2 사이클(총 600 초) 동안 쿠라보 마제르스타(Kurabo Mazerustar)(일본 오사카 소재) KK-50S 유성형 혼합기(planetary mixer)에서 혼합하였다. 마제르스타 상의 각각의 사이클은 100 초의 3 세트로 구성되며, 여기서, 공전 (revolution)을 1140 rpm 으로 설정하고 자전(rotation)을 680 rpm 으로 설정하였다. 생성된 슬러리를 0.004 인치 캡을 가진 플라스틱 코팅 바를 이용하여 18-마이크로미터 두께의 Cu 호일 상에 손으로 펴발랐다. 코팅을 공기에서 1.5시간 동안 120°C 오븐에서 건조시켰다. 전극 디스크($d=12.7 \text{ mm}$)를 코팅된 전극 호일로부터 천공시키고 이어서 전지용 전극으로서 사용되기 전에 아르곤에서 3 시간 동안 300°C 에서 가열하였다.

[0074] 하프 전지는 2325 코인 타입 전지를 이용하여 제조하였다. 모든 전극 어셈블리 절차는 아르곤-충전된 글로브박스(미합중국소재의 VAC) 내에서 수행하였다. 하기의 구성요소들로부터 그리고 하기의 순서로 전지를 구성하였다. 음 단자/Cu 스페이서/Li 금속 필름/분리막/합금 전극/Cu 스페이서/양 단자 각각의 전지는, 2 개의 18mm 지름 $\times 0.76\text{mm}$ 두께의 Cu 스페이서 디스크, 12.7mm 지름의 합금 전극 디스크, 2 개의 21mm 지름 마이크로 다공성 분리막(셀가드 2300, 3M), 18mm 지름 $\times 0.38 \text{ mm}$ 두께의 Li 호일 디스크(위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미컬 코포레이션으로부터 입수 가능한 리튬 리본)로 구성하였다. 전해질은 EC/DEC/FEC (부피로 30/60/10) 용액 (EC, 에틸렌 카르보네이트; DEC, 디이에틸 카르보네이트; FEC, 폴루오로에틸렌 카르보네이트, 모두 BASF로부터 입수 가능) 중의 1M LiPF6였다. 전지를 90 마이크로리터의 전해질 용액으로 충전시켰다. 시험 전에 전지를 주름-밀봉(crimp-seal)시켰다.

[0075] 전지를 30°C 에서 맥코르 시리즈 4000 자동화 시험 시스템으로 C/10 속도에서 사이클링하였고 제1 사이클에서 C/40로 트리클 방전시켰다. 그 후로, 전지를 동일한 전압 범위에서 그러나 C/4 속도에서 사이클링하였고, 방전의 마지막에 C/20으로 트리클하였으며, 여기서 1C 속도는 하기의 예에서 정의된다. 사이클의 마지막마다 개방 회로에서 전지를 15분 유지시켰다.

실시예 1

[0077] SPEX MILL(뉴저지주 메투챈 소재의 스펙스 서티프렙(Spx Certiprep)의 Model 8000-D)을 사용하여 40ml 스펙스 밀 컨테이너 내에서 아르곤 대기 하에서 2 시간 동안 2.145 g 의 Si(알드리치 98% -325 메시), 1.225 g 의

Fe(<10 μm , 알파 아이사), 0.0739 g의 SiO₂ (0.007 μm , 알드리치), 0.1244 g의 Al₂O₃ (알드리치), 및 0.1361 g의 CaO (시그마 알드리치)를 115 g의 3/16" 텅스텐 카바이드 볼과 밀링하여 Si/FeSi/FeSi₂/Fe/[SiO₂/Al₂O₃/CaO/PAA]를 제조하였다. 스펙스 밀의 속도는 975±15 rpm였다. 이렇게 밀링된 재료는 메시 53 μm 개구를 갖는 시브를 통과하였다. 이어서, 이렇게 얻어진 분말 2.58 g을 막자사발(mortar and a pestle)에서 1.2 g의 35 중량% 폴리(아크릴) 산 용액과 혼합하였다. 그후, 혼합물을 오븐에서 하룻밤 동안 60°C에서 경화하였다. 결과적인 단단한 모노리스를 해머로 파쇄하였고, 이후 53 μm 입자 크기로 수동 연마 및 시브하였다. 결과적인 합금 복합 입자의 XRD 패턴은, 도 1에 도시된 바와 같이, 결정질 Si, Fe, FeSi 및 FeSi₂ 상의 피크 특성을 보여주었다. X-선 회절 패턴은 SiO₂, Al₂O₃, 및 CaO 상으로부터의 피크를 포함하지 않고, 이는 이들 상이 무정형임을 나타낸다. 도 2에 도시된 바와 같이, SEM 이미지는 입자 크기 범위가 10 μm 과 40 μm 사이에 있고 큰 이차 입자가 작은 일차 입자로 구성되었음을 보여주었다. BET 측정은 표면적이 0.9 m^2/g 였음을 보여준다.

[0078] 1C = 710 mAh/g로 하고, 합금 전극 제조, 전지 조립 및 전지 시험을 위한 절차에 따라 전극 및 코인 전지를 제조하여 시험하였다. 이러한 전극의 전압 곡선 및 사이클링 특성이 도 3 및 도 4에 나타나 있다. 합금 복합 입자는 50 사이클 후에 약 727 mAh/g의 가역 용량을 가졌다.

실시예 2

[0080] 2.145 g의 Si(알드리치 98% -325 메시) 및 1.225 g의 Fe(<10 μm , 알파 아이사) 대신에 3.33 g의 V6 합금 분말 (L-20772 V6 Si 합금 분말, 쓰리엠 컴퍼니)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1에 기술된 절차를 사용하여, V6/[SiO₂/Al₂O₃/CaO/PAA]를 제조하였다. 도 5에 도시된 바와 같이, SEM 이미지는 입자 크기 범위가 15 μm 과 50 μm 사이에 있고 큰 합금 복합 이차 입자가 작은 전기화학적 활성 재료 일차 입자로 구성되었음을 보여주었다. BET 측정은 표면적이 0.6 m^2/g 였음을 보여준다.

[0081] 1C = 815 mAh/g로 하고, 합금 전극 제조, 전지 조립 및 전지 시험을 위한 절차에 따라 전극 및 코인 전지를 제조하여 시험하였다. 이 전극의 사이클링 특성을 도 6에 도시한다.

비교예 1

[0083] SPEX MILL(뉴저지주 메투чен 소재의 스펙스 서티프렙의 Model 8000-D)을 사용하여 40ml 스펙스 밀 컨테이너 내에서 아르곤 대기 하에서 2 시간 동안 2.145 g의 Si(알드리치 98% -325 메시) 및 1.225 g의 Fe(<10 μm , 알파 아이사)를 115 g의 3/16" 텅스텐 카바이드 볼과 밀링하여 Si/FeSi/FeSi₂/Fe를 제조하였다. 스펙스 밀의 속도는 975±15 rpm였다. 밀링된 재료는 메시 53 μm 개구를 갖는 시브를 통과하였다. 결과적인 분말의 XRD 패턴은 결정질 Si, Fe, FeSi 및 FeSi₂ 상의 피크 특성을 보여주었다. SEM 이미지는 도 7에 도시된 바와 같이 소수의 큰 입자와 함께 3 μm 미만의 지름을 갖는 다수의 미세 입자를 보여주었다. BET 측정은 표면적이 2.6 m^2/g 였음을 보여주었다.

[0084] 1C = 780 mAh/g로 하고, 합금 전극 제조, 전지 조립 및 전지 시험을 위한 절차에 따라 전극 및 코인 전지를 제조하여 시험하였다. 이 복합물의 사이클링 특성을 도 8에 도시한다.

비교예 2

[0086] 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수된 대로의 V6 합금을 사용하였다. 도 9에 도시된 바와 같이, SEM 이미지는 몇 개의 큰 입자와 함께 약 3 μm 의 지름을 갖는 많은 미세 입자를 보여준다. BET 측정은 표면적이 3.6 m^2/g 였음을 보여준다.

[0087] 1C = 1040 mAh/g로 하고, 합금 전극 제조, 전지 조립 및 전지 시험을 위한 절차에 따라 전극 및 코인 전지를 제조하여 시험하였다. 이 전극의 사이클링 특성을 도 10에 도시한다.

실시예 3

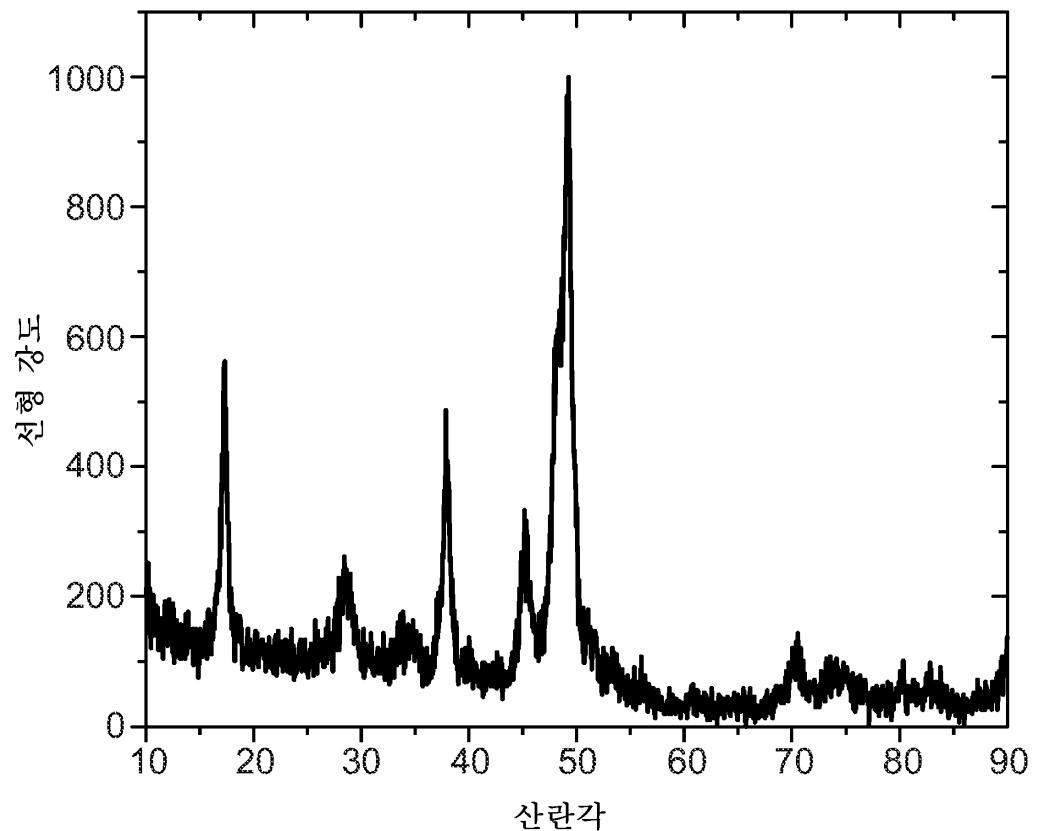
[0089] 제조 공정에서 SiO₂, Al₂O₃, 및 CaO가 생략된 것을 제외하고는, 실시예 1에 기술된 Si/FeSi/FeSi₂/Fe/[SiO₂/Al₂O₃/CaO/PAA] 분말과 동일한 방식으로 Si/FeSi/FeSi₂/Fe/[PAA] 분말을 제조하였다. 도 11에 도시된 바와 같이, 결과적인 애노드 복합 입자의 XRD 패턴은 결정질 Si, Fe, SiFe 및 FeSi₂ 상의 피크 특성을 보여주었다. BET 표면적 측정은 표면적이 0.7 m^2/g 였음을 보여준다.

[0090] 1C = 670 mAh/g로 하고, 합금 전극 제조, 전지 조립 및 전지 시험을 위한 절차에 따라 전극 및 코인 전지를 제

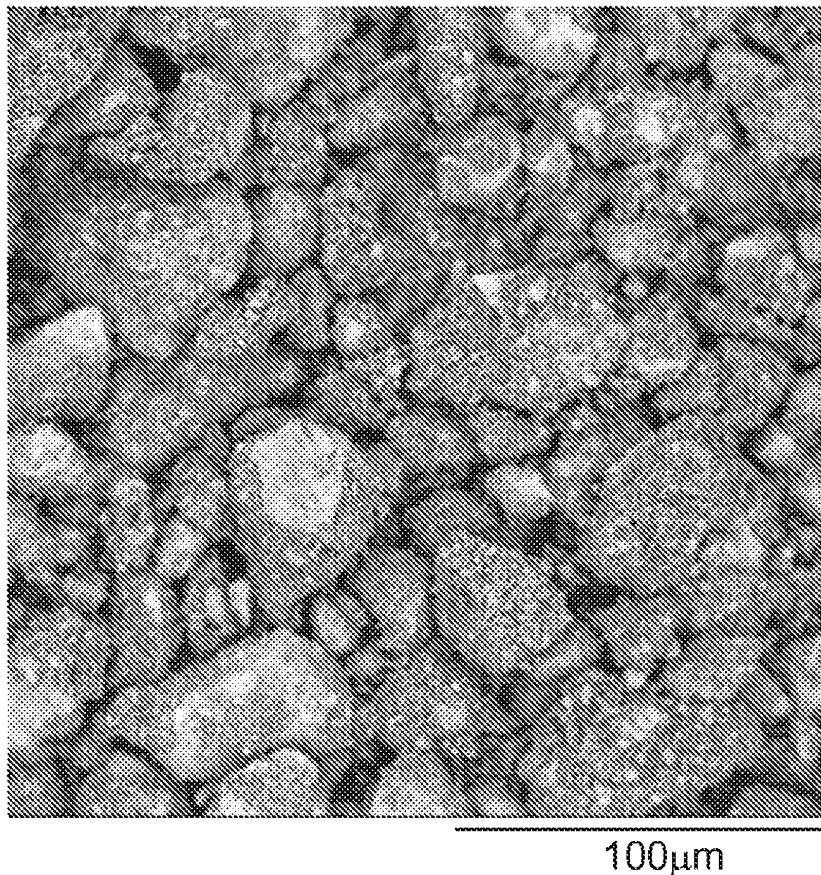
조하여 시험하였다. 이 전극의 사이클링 특성을 도 12에 도시한다.

도면

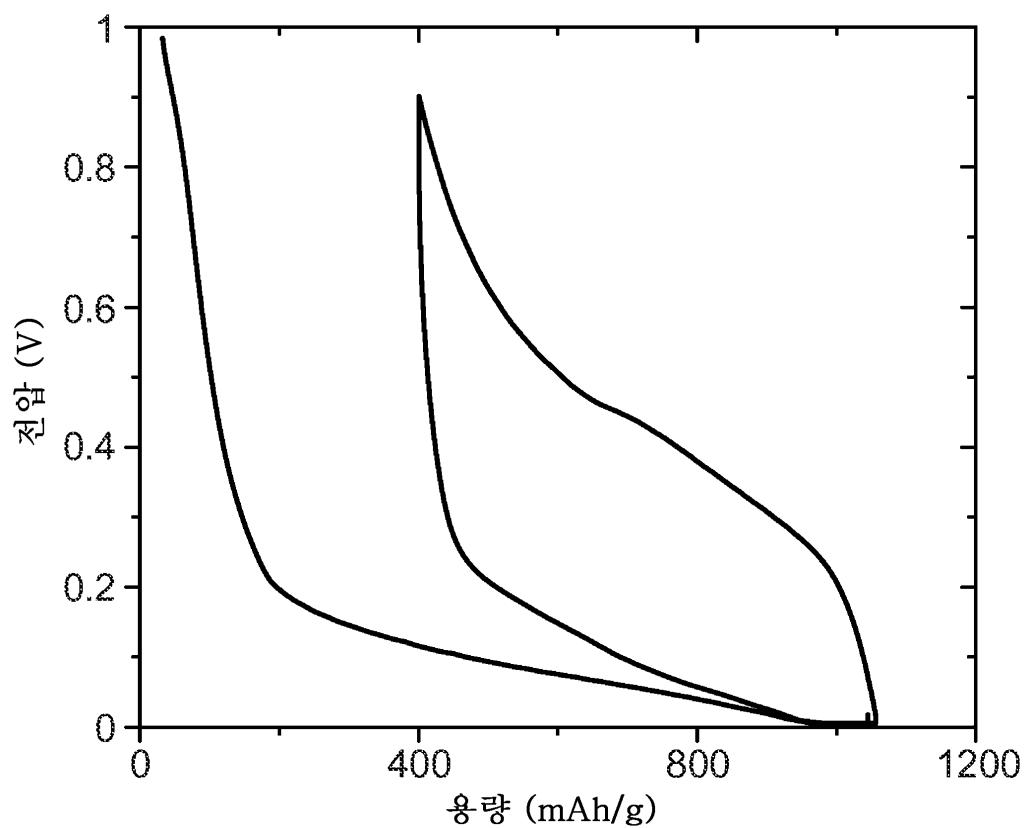
도면1



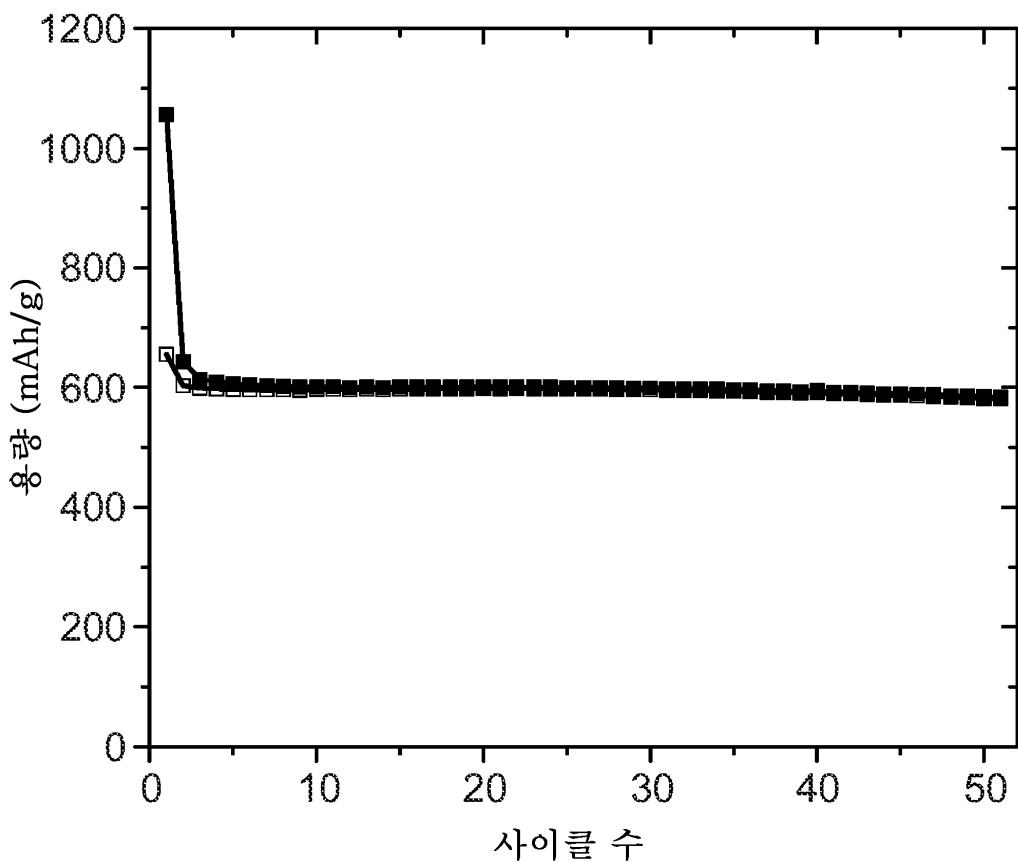
도면2



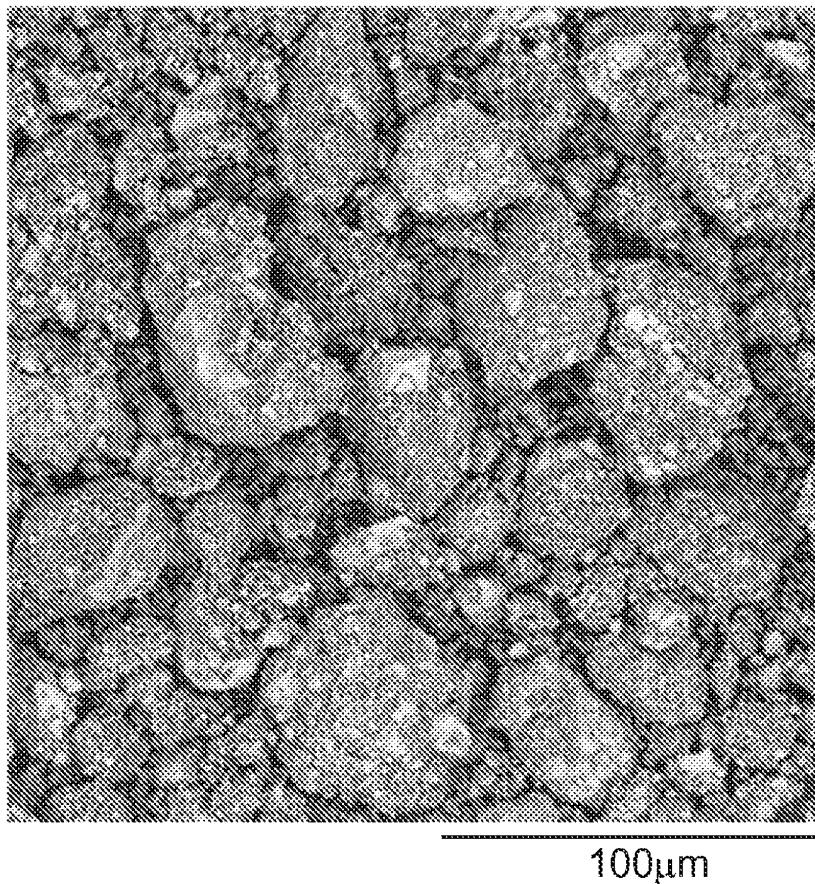
도면3



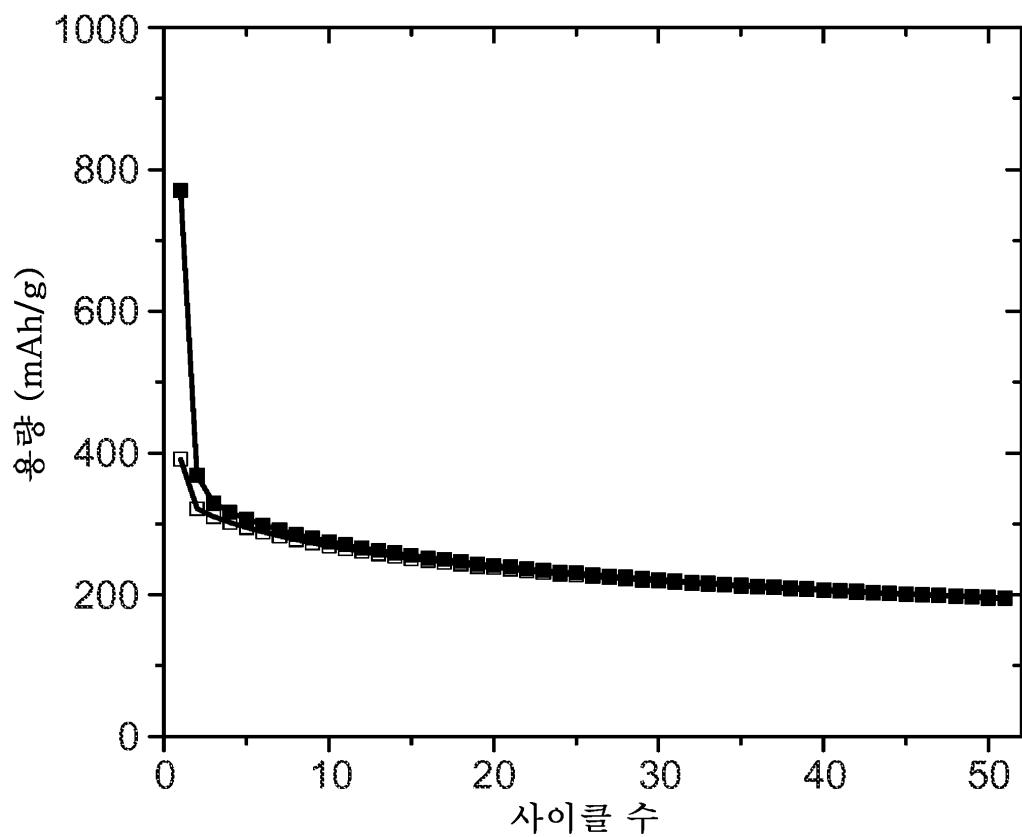
도면4



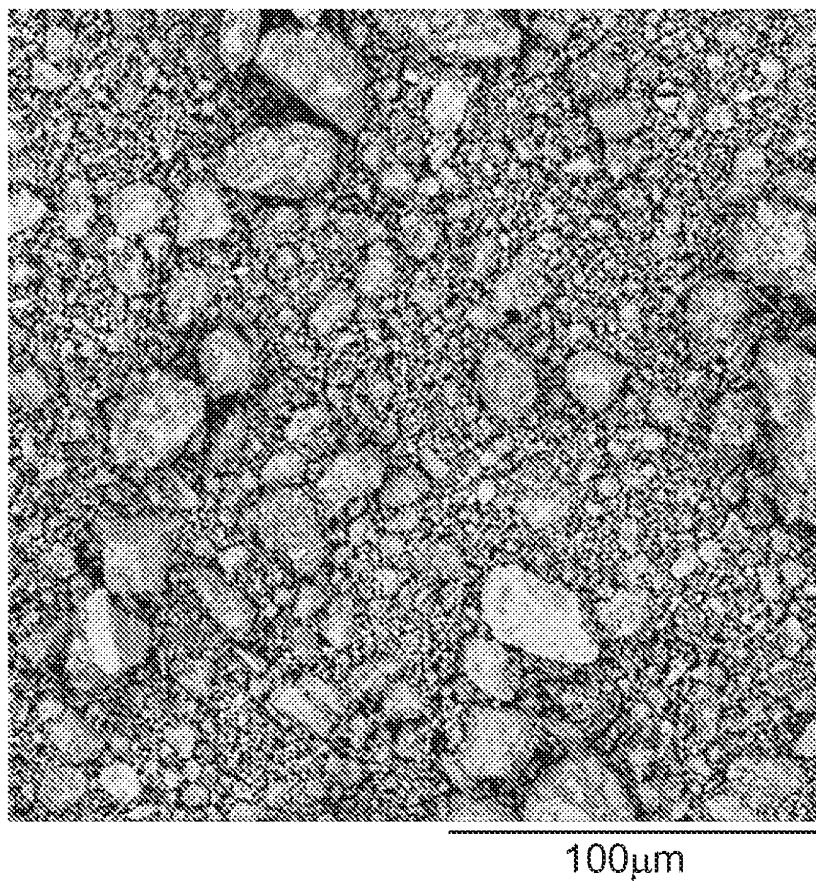
도면5



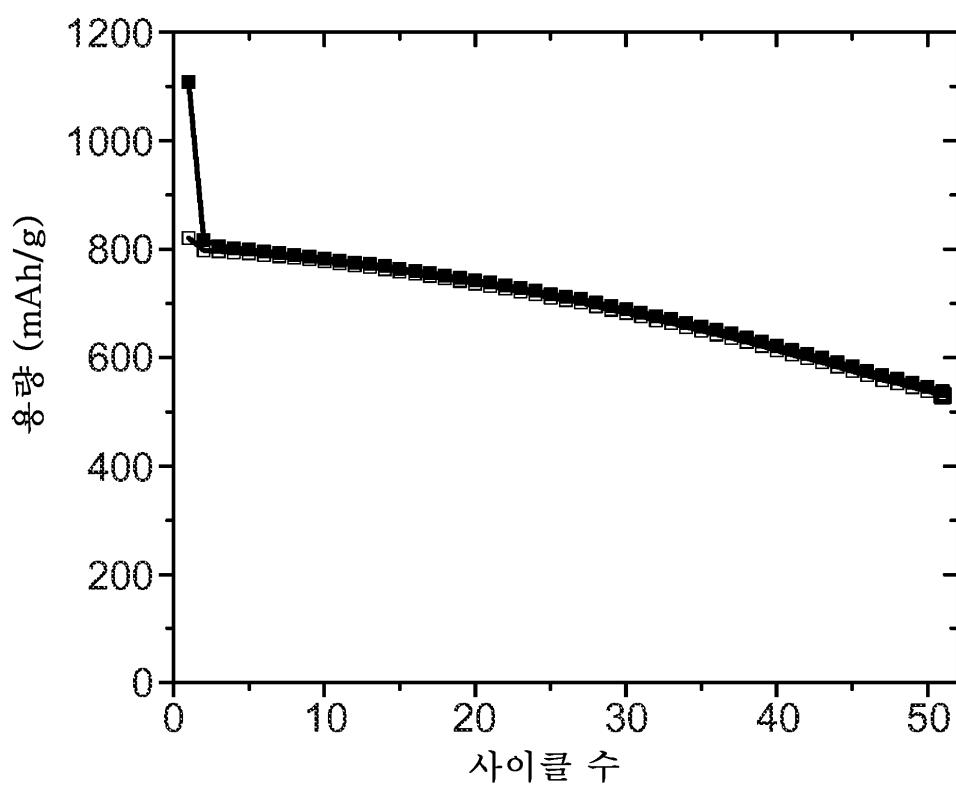
도면6



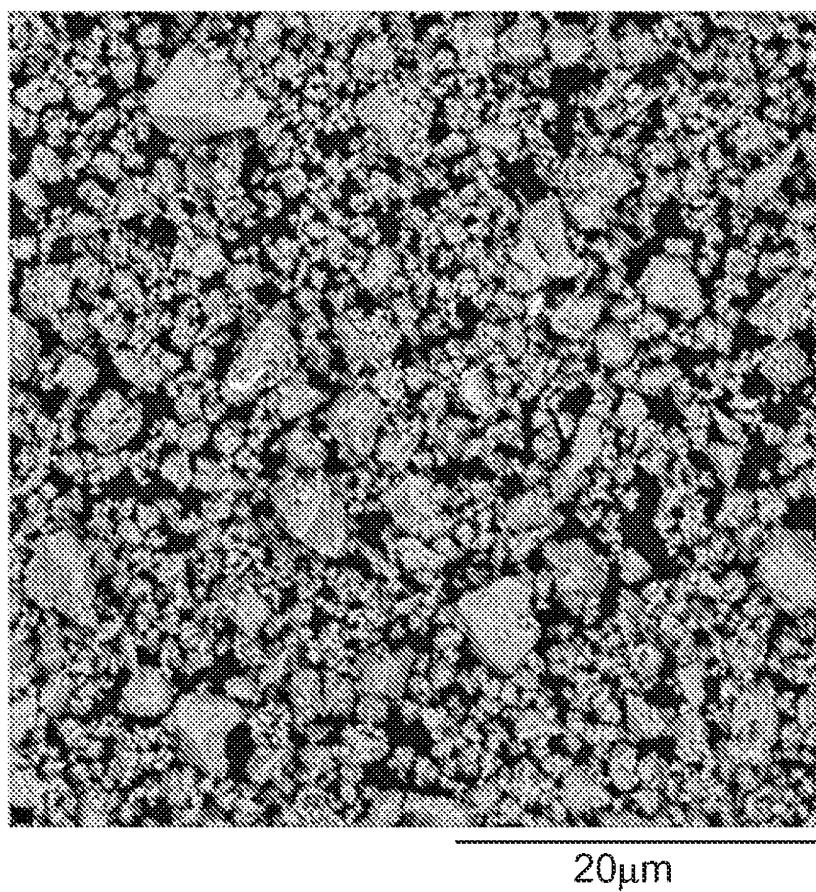
도면7



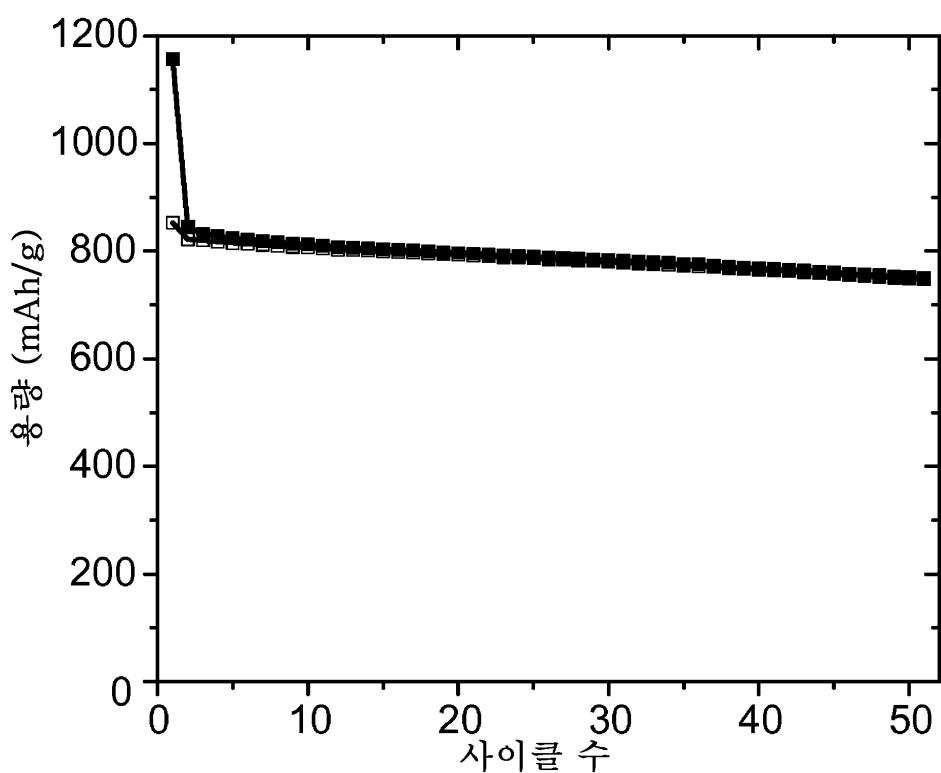
도면8



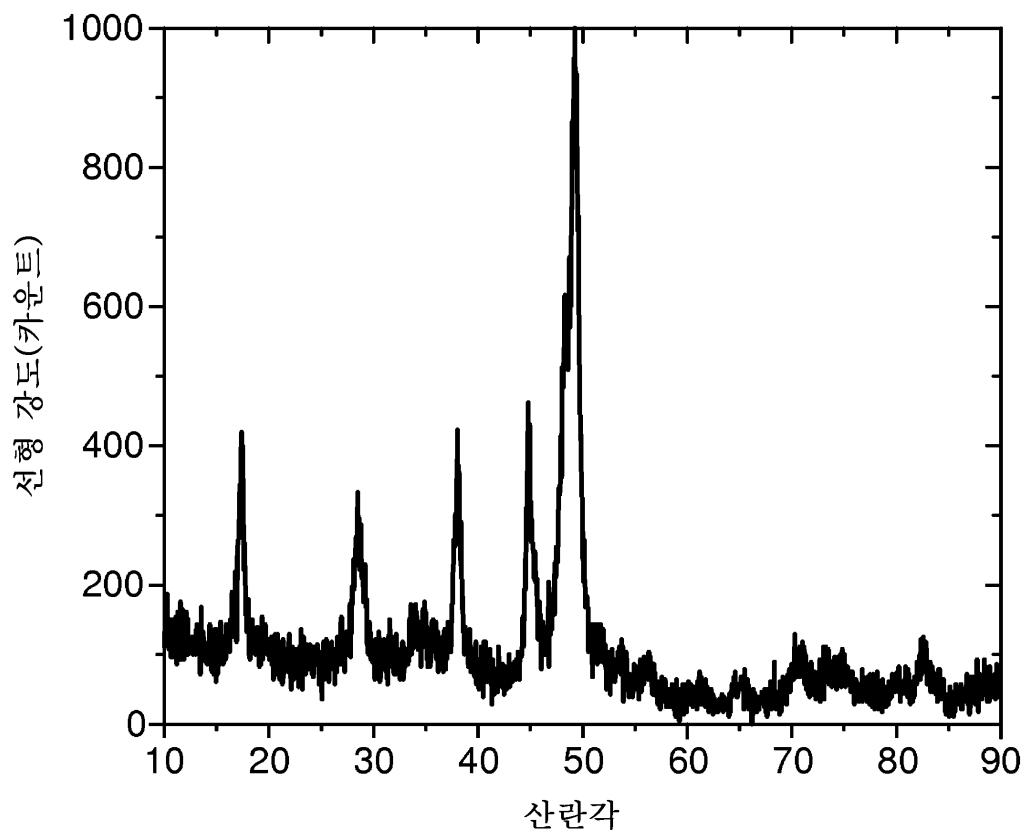
도면9



도면10



도면11



도면12

