

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0122772
(43) 공개일자 2022년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/362 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7028212

(22) 출원일자(국제) 2021년01월15일
심사청구일자 2022년08월16일

(85) 번역문제출일자 2022년08월16일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2021/072182

(87) 국제공개번호 WO 2021/143855
국제공개일자 2021년07월22일

(30) 우선권주장
202010052236.5 2020년01월17일 중국(CN)

(71) 출원인
톈진 유니버시티
중국, 톈진 300072 난카이 디스트릭트 웨이진 로드 92

(72) 발명자
양, 취안홍
중국, 광둥 518055, 난산 쉐젠, 시리, 유니버시티 타운, 칭화 캠퍼스

첸, 판치
중국, 광둥 518055, 난산 쉐젠, 시리, 유니버시티 타운, 칭화 캠퍼스
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
강철중

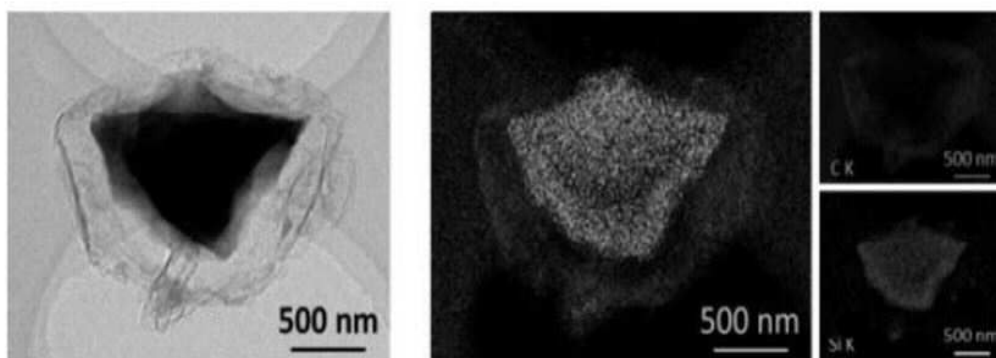
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재와 그 제조방법, 음극 극편 및 리튬 이온 전지

(57) 요약

마이크론 실리콘 입자를 화학 기상 증착 반응시켜 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자를 얻는 단계와, 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자를 제1 혼합 용매에 분산시켜 분산액을 얻는 단계, 상기 분산액에 알칼리를 첨가한 후 가열하여 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2입자를 얻는 단계, 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자와 산화 그래핀을 제2 혼합 용매에 분산시킨 후 수열 반응을 수행하여 하이드로겔을 얻는 단계, 및 상기 하이드로겔을 가열하여 상기 마이크론 실리콘 복합 음극재를 얻는 단계를 포함하는 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 제조방법을 제공한다. 이렇게 제조된 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재는 내부 마이크론 실리콘 입자의 팽창을 효과적으로 완충하면서도 외부 압착 공정의 압력에도 견딜 수 있다. 상기 방법으로 제조된 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재 및 음극 탭 및 리튬 이온 전지도 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

한, 준웨이

중국, 광둥 518055, 난산 쉰젠, 시리, 유니버시티
타운, 칭화 캠퍼스

샤오, 징

중국, 광둥 518055, 난산 쉰젠, 시리, 유니버시티
타운, 칭화 캠퍼스

콩, 데빈

중국, 광둥 518055, 난산 쉰젠, 시리, 유니버시티
타운, 칭화 캠퍼스

타오, 잉

중국, 광둥 518055, 난산 쉰젠, 시리, 유니버시티
타운, 칭화 캠퍼스

명세서

청구범위

청구항 1

마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 제조 방법으로서,

마이크론 실리콘 입자를 탄소를 함유한 가스 분위기에서 화학 기상 증착 반응시켜 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자를 얻는 단계;

상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자를 제1 혼합 용매에 분산시켜 분산액을 얻는 단계;

상기 분산액에 알칼리를 첨가한 후 가열하여 상기 알칼리에 의해 마이크론 실리콘 입자의 일부를 에칭하여 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자를 얻는 단계;

상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자와 산화 그래핀을 제2 혼합 용매에 분산시켜 혼합액을 얻고, 상기 혼합액을 수열 반응시켜 환원된 산화 그래핀-탄소 실리콘 복합 하이드로겔을 얻는 단계; 및

상기 하이드로겔을 가열하여 상기 하이드로겔 내의 수분을 제거함으로써 상기 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재를 얻는 단계를 포함하되,

상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자 내의 탄소의 질량비는 7%~18%인 것을 특징으로 하는 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학 기상 증착 반응은, 승온 단계, 향온 단계 및 강온 단계를 포함하며,

상기 승온 단계는 아르곤 가스 분위기에서 수행되며, 상기 아르곤 가스의 유량은 30~50mL/min이고, 승온 속도는 5~10℃/min이며,

상기 향온 단계는 메탄과 아르곤의 혼합 분위기에서 수행되며, 상기 메탄의 유량은 30~50mL/min이고, 상기 아르곤의 유량은 30~50mL/min이며, 향온 온도는 900~1000℃이고, 향온 시간은 40~60min이며,

상기 강온 단계는 아르곤 가스 분위기에서 수행되며, 상기 아르곤 가스의 유량은 30~50mL/min이고, 강온 속도는 5~10℃/min이며, 강온 후 자연 냉각하는 것을 특징으로 하는 마이크론 탄소 복합 음극재의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 혼합 용매는 물과 에탄올의 혼합 용매이고, 상기 제1 혼합 용매에서 물과 에탄올의 부피비는 0.8:1~1:1이며, 상기 제2 혼합용매는 물과 에탄올의 혼합용매이고, 상기 제2 혼합용매에서 물과 에탄올의 부피비가 0.8:1~1:1인 것을 특징으로 하는 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 분산액에서, 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자의 농도는 1~3 mg/mL인 것을 특징으로 하는 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 분산액에서, 상기 알칼리 농도는 $0.5 \sim 1 \text{ mol/L}$ 이고, 상기 분산액의 가열 온도는 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자와 상기 산화 그래핀의 질량비는 $2:1 \sim 3:1$ 이고, 상기 혼합액에서 상기 산화 그래핀의 농도는 $1.5 \sim 2 \text{ mol/L}$ 인 것을 특징으로 하는 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 수열 반응 온도는 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ 이고, 상기 수열 반응 시간은 $6 \sim 10$ 시간인 것을 특징으로 하는 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 제조된 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재로서,

상기 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 밀도가 $0.8 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 인 것을 특징으로 하는 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재.

청구항 9

제8항에 따른 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재를 포함하는 것을 특징으로 하는 음극 극편.

청구항 10

양극 극편을 포함하는 리튬 이온 전지로서,

제9항에 따른 음극 극편을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 전지 분야에 관한 것으로, 특히 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재, 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 제조방법, 음극 극편 및 리튬 이온 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 차세대 리튬 이온 전지의 음극 재료로서 사용되고 있는 실리콘은, 매장량이 풍부하고, 모든 합금 리튬 저장 요소 중 이론상 리튬 저장 비용량이 가장 높기 때문에, 흑연을 대체하여 상업용 리튬 이온 전지의 음극 재료로서 사용될 커다란 잠재력을 가지고 있다. 현 단계에서, 실리콘 음극에 대한 관련 연구는 이미 현저한 성과를 거두

고 있다. 그러나, 전극 재료를 구성하기 위한 활성 물질로서 나노 실리콘을 사용하고 탄소 구조의 나노 설계를 포함하는 나노 기술의 많은 응용은, 재료의 탭 밀도 및 전극 밀도를 감소시키는데, 실리콘 음극의 부피 성능의 향상에 많은 제약이 있다.

[0003] 평균 입경 분포가 3~5 μ m인 마이크론 실리콘은, 비용이 저렴하고 높은 탭 밀도 특성을 가지므로, 나노 실리콘 고유의 결함을 효과적으로 회피할 수 있다. 그러나, 크기가 증가함에 따라 활성 입자가 내부 응력을 효과적으로 완충하는 능력이 떨어진다. 어떤 연구에 따르면, 실리콘 활성 입자의 크기가 150nm를 초과하면, 충전 및 방전 과정에서 내부 응력의 작용에 의해 더 작은 나노 입자로 부서져, 일부 활성 물질의 전기적 접촉이 끊어질 뿐만 아니라 재료의 비표면적이 증가하여, 새로운 실리콘 표면을 노출시켜 SEI막이 입자 표면에서 지속적으로 반복 성장하여 순환 안정성에 심각한 제약을 초래하는 것으로 알려져 있다.

[0004] 또한, 마이크론 실리콘 음극의 경우, 기존의 표면 탄소 코팅 구조는 실리콘 재료가 전지 순환 중에 큰 부피 팽창을 발생시키기 때문에 순환 안정성을 효과적으로 보장할 수 없다. 한편으로, 실리콘의 팽창은 이방성을 가지며, 마이크론 크기의 실리콘 입자는 크기가 다르기 때문에 각 입자의 부피 팽창을 완충할 수 있는 공간을 정밀하게 설계하기가 어렵다. 다른 한편으로는, 상기 공간의 존재로 인해 실리콘 재료가 극편 압착 시에 무결성을 유지하기가 어렵다.

발명의 내용

[0005] 이러한 점을 감안하여, 본 출원은 내부 마이크론 규모의 실리콘 입자의 팽창을 효과적으로 완충할 수 있을 뿐만 아니라, 외부 압착 공정에서의 압력에도 견딜 수 있는 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 제조 방법을 제공한다.

[0006] 또한, 본 출원은 상기 방법으로 제조된 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재도 제공한다.

[0007] 또한, 본 출원은 상기 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재를 포함하는 음극 극편을 제공한다.

[0008] 또한, 본 출원은 상기 음극 극편을 포함하는 리튬 이온 전지도 제공한다.

[0009] 본 출원은 다음과 같은 단계를 포함하는 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 단계 1: 마이크론 실리콘 입자를 탄소를 함유한 가스 분위기에서 화학 기상 증착 반응시켜 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자를 얻는다. 여기서 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자 내의 탄소의 질량비는 7%~38%이다.

[0011] 단계 2: 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자를 제1 혼합 용매에 분산시켜 분산액을 얻는다.

[0012] 단계 3: 상기 분산액에 알칼리를 첨가한 후 가열하여 알칼리에 의해 마이크론 실리콘 입자의 일부를 에칭하여 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자를 얻는다.

[0013] 단계 4: 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자와 산화 그래핀을 제2 혼합 용매에 분산시켜 혼합액을 얻고, 상기 혼합액을 수열 반응(水熱反應)시켜 환원된 산화 그래핀-탄소 실리콘 복합 하이드로겔을 얻는다.

[0014] 단계 5: 상기 하이드로겔을 가열하여 하이드로겔 내의 수분을 제거함으로써 상기 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재를 얻는다.

[0015] 또한, 본 출원은 상기 제조 방법에 의해 제조된 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재를 제공하며, 상기 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 밀도는 0.8~1.2g/cm³이다.

[0016] 본 출원은 또한 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재를 포함하는 음극 극편을 제공한다.

[0017] 본 출원은 또한 리튬 이온 전지를 제공하며, 상기 리튬 이온 전지는 양극 극편 및 상기 음극 극편을 포함한다.

[0018] 본 출원의 방법에 의해 제조된 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재는 다층 완충 구조(多層緩衝構造)를 가진다. 상기 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재는 내부 마이크론 규모의 실리콘 입자의 팽창을 효과적으로 완충할 수 있을 뿐만 아니라, 외부 압착 공정에서의 압력에도 견딜 수 있으므로, 상기 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재로 제조된 음극 극편과 리튬 이온 전지는 수명이 길다는 특성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 출원의 실시예 1에서 제조된 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자의 TEM 이미지 및 EDS 스펙트럼

을 나타낸다.

도 2는 본 출원의 비교예 3에서 제조된 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자의 TEM 이미지 및 EDS 스펙트럼을 나타낸다.

도 3은 본 출원의 실시예 1에서 제조된 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 4는 본 출원의 실시예 1에서 제조된 마이크론 실리콘-탄소 복합 음극재의 TEM 이미지를 나타낸다.

도 5는 본 출원의 실시예 1에서 다른 단계를 통하여 제조된 마이크론 실리콘 입자, 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자 및 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재로 각각 구성된 리튬 이온 전지 음극의 순환 성능도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 출원의 실시예의 기술적 솔루션은 본 출원의 실시예의 도면을 참조하여 아래에서 명확하고 완전하게 설명될 것이다. 자명하게는, 설명되는 실시예는 전부가 아니라 본 출원의 실시예의 일부일 뿐이다. 본 출원의 실시예에 기초하여, 당업자에 의해 창조적인 작업 없이 획득된 다른 모든 실시예는 본 출원의 실시예의 보호 범위 내에 속한다.
- [0021] 달리 정의되지 않는 한, 여기에서 사용되는 모든 기술 및 과학 용어는 본 출원의 기술 분야의 통상의 기술자가 일반적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 본 출원의 설명에 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위한 것이며, 본 출원의 실시예를 제한하려는 의도를 가진 것은 아니다.
- [0022] 본 발명이 의도하는 목적을 달성하기 위해 채택한 기술적 수단 및 효과를 더 설명하기 위해, 첨부된 도면을 참조하여, 본 출원을 다음과 같이 상세히 설명한다.
- [0023] 도 1을 참조하면, 본 출원은 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 제조 방법을 제공하며, 다음과 같은 단계를 포함한다.
- [0024] 단계 S11: 마이크론 실리콘 입자를 탄소를 함유한 가스 분위기에서 화학 기상 증착 반응시켜 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자를 얻는다. 여기서 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자 내의 탄소의 질량비는 7%~18%이다.
- [0025] 구체적으로는, 입경 분포 범위가 3 μ m 내지 5 μ m인 마이크론 실리콘 입자를 적재 용기에 넣고, 상기 마이크론 실리콘 입자가 놓여진 상기 적재 용기를 반응 용기에 넣고, 탄소를 함유한 가스 분위기에서 화학 기상 증착 반응을 수행하여, 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자를 얻는다.
- [0026] 일부 실시예에서, 상기 탄소가 함유된 기체는 메탄이다.
- [0027] 일부 실시예에서, 상기 적재 용기는 도가니이다.
- [0028] 일부 실시예에서, 상기 반응 용기는 튜브형 퍼니스(溶解爐)이다.
- [0029] 일부 실시예에서, 상기 화학 기상 증착 반응은 승온 단계, 향온 단계 및 강온 단계를 포함한다.
- [0030] 승온 단계는 아르곤 가스 분위기에서 수행되며, 상기 아르곤 가스의 유량은 30~50mL/min이고, 승온 속도는 5~10 $^{\circ}$ C/min이다.
- [0031] 향온 단계는 메탄과 아르곤의 혼합 분위기에서 수행되며, 상기 메탄의 유량은 30~50mL/min이고, 상기 아르곤의 유량은 30~50mL/min이며, 향온의 온도는 900~1000 $^{\circ}$ C이고, 향온 시간은 40~60min이다.
- [0032] 강온 단계는 아르곤 가스 분위기에서 수행되며, 상기 아르곤 가스의 유량은 30~50mL/min이고, 강온 속도는 5~10 $^{\circ}$ C/min이며, 강온 후 자연 냉각한다. 여기서, 상기 강온 단계에서 온도를 400 $^{\circ}$ C까지 강온 후, 자연 냉각할 수 있다.
- [0033] 고분자 열분해에 의해 얻어지는 탄소 코팅층에 비해 화학 기상 증착에 의해 얻어지는 탄소 코팅층(즉, 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자 내의 상기 탄소)은 흑연화 정도가 더 높기 때문에, 전기 전도성 및 기계적 특성이 더 우수하다.
- [0034] 단계 S12: 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자를 제1 혼합 용매에 분산시켜 분산액을 얻는다.
- [0035] 구체적으로는, 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자를 초음파를 이용하여 제1 혼합 용매에 분산시켜

균일한 분산액을 얻는다.

- [0036] 일부 실시예에서, 상기 제1 혼합 용매는 물과 에탄올의 혼합 용매이다. 여기서, 상기 제1 혼합 용매에서 물과 에탄올의 부피비는 0.8:1 내지 1:1일 수 있다. 여기서, 상기 제1 혼합 용매의 에탄올은 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자의 분산에 유리하고, 상기 제1 혼합 용매의 물은 이후에 첨가되는 알칼리의 용해에 유리하다.
- [0037] 상기 분산액에서 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자의 농도는 1~3 mg/mL이다.
- [0038] 단계 S13: 상기 분산액에 알칼리를 첨가한 후 가열하여 상기 알칼리에 의해 마이크론 실리콘 입자의 일부를 에칭하여 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자를 얻는다.
- [0039] 구체적으로는, 상기 분산액에 알칼리를 첨가한 후 상기 분산액을 가열하여 알칼리에 의해 상기 마이크론 실리콘 입자를 에칭한다. 이 에칭에 의해, 생성된 수소 가스가 분산액으로부터 빠져나오며, 반응시간을 조절함으로써 상기 마이크론 실리콘 입자를 다른 각도로 에칭할 수 있다. 그 후에 상기 분산액에 대해 초음파와 여과를 차례로 거치게 하고, 여과 후에 얻은 여과 잔류물을 세척 및 건조하여, 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자를 얻는다.
- [0040] 여기서, 상기 에칭은 상기 탄소 코팅층과 상기 마이크론 실리콘 제2 입자 사이에 갭을 발생시킬 수 있다. 즉, 상기 탄소 코팅층과 상기 마이크론 실리콘 제2 입자 사이에 적절한 공간이 생긴다. 상기 공간은 상기 마이크론 실리콘 입자의 부피 팽창을 완충할 수 있다.
- [0041] 일부 실시예에서, 상기 알칼리는 수산화나트륨 및 수산화칼륨 중 적어도 하나를 포함한다. 상기 분산액에서, 상기 알칼리 농도는 0.5~1mol/L이다.
- [0042] 일부 실시예에서, 상기 분산액의 가열 온도는 70~80℃이다.
- [0043] 일부 실시예에서, 상기 초음파 시간은 4~10분이다.
- [0044] 일부 실시예에서, 상기 세척은 물 및 에탄올로 교대로 세척할 수 있다.
- [0045] 일부 실시예에서, 상기 건조 온도는 70~80℃이다.
- [0046] 단계 S14: 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자와 산화 그래핀을 제2 혼합 용매에 분산시켜 혼합액을 얻고, 상기 혼합액에 대해 물을 가한 후 열 반응(이후 '수열 반응'이라고도 함)을 수행하여 환원된 산화 그래핀-탄소 실리콘 복합 하이드로겔을 얻는다.
- [0047] 구체적으로는, 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자와 산화 그래핀을 초음파를 이용하여 제2 혼합 용매에 분산시켜 혼합액을 얻는다. 그 후, 상기 혼합액을 수열 반응용 수열 반응기에 투입해 수열 반응을 수행하여 상기 산화 그래핀을 환원시킴으로써, 환원된 산화 그래핀-탄소-실리콘 복합 하이드로겔을 얻을 수 있다.
- [0048] 일부 실시예에서, 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자와 상기 산화 그래핀의 질량비는 2:1 ~ 3:1이다.
- [0049] 상기 혼합용액에서, 상기 산화 그래핀의 농도는 1.5~2 mol/L이다.
- [0050] 일부 실시예에서, 상기 제2 혼합 용매는 물과 에탄올의 혼합 용매이다. 여기서, 상기 제2 혼합 용매에서 물과 에탄올의 부피비는 0.8:1 내지 1:1일 수 있다.
- [0051] 일부 실시예에서, 상기 수열 반응 온도는 180~200℃이고, 상기 수열 반응 시간은 6~10시간이다.
- [0052] 단계 S15: 상기 하이드로겔을 가열하여 상기 하이드로겔 내의 수분을 제거함으로써, 상기 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재를 얻는다.
- [0053] 상기 수분 제거 과정에서, 상기 하이드로겔 내의 상기 환원된 산화 그래핀이 수축되어 조밀한 3차원 네트워크를 형성하고, 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자가 상기 환원된 산화 그래핀의 3차원 네트워크에 분산되어 있다.
- [0054] 일부 실시예에서, 상기 수분 제거 온도는 60~80℃이고, 상기 수분 제거 시간은 24~48시간이다.
- [0055] 본 출원의 일부 실시예는 또한 상기 방법에 의해 제조된 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재를 제공하며, 상기 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 밀도는 0.8~1.2 g/cm³이다.

- [0056] 상기 마이크로 실리콘 탄소 복합 음극재에서 마이크로 규모의 영역을 선택하고, 상기 마이크로 규모 영역에서 상기 마이크로 실리콘 탄소 복합 음극재의 기계적 성능을 테스트한다. 테스트한 결과, 상기 마이크로 규모 영역에서 상기 마이크로 실리콘 탄소 복합 양극재는 150MPa 이상의 높은 항복 강도와 8.6%의 항복 변형률을 나타낸다. 마찬가지로, 상기 나노 규모 영역에서 상기 마이크로 실리콘 탄소 복합 음극재는 1.7GPa의 높은 강도와 15%의 높은 가소성을 나타낸다.
- [0057] 본 출원의 일부 실시예는 또한 음극 극편을 제공하며, 상기 음극 극편은 상기 마이크로 실리콘 탄소 복합 음극재를 포함한다.
- [0058] 본 출원의 일부 실시예는 또한 리튬 이온 전지를 제공하며, 상기 리튬 이온 전지는 양극 극편 및 상기 음극 극편을 포함한다.
- [0059] 다음에는, 실시예와 비교예를 따라 본 출원을 좀 더 구체적으로 설명한다.
- [0060] 실시예 1
- [0061] 제1 단계: 입자 분포 범위가 $3\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 인 마이크로 실리콘 입자 SiMP 1.0g을 도가니에 넣고, 상기 마이크로 실리콘 입자가 놓여진 도가니를 튜브 퍼니스 내로 이송하며, 50mL/min의 아르곤 가스 유량 하에서 상기 튜브 퍼니스를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 1000°C 까지 가열한 후, 이 온도에서 메탄가스를 주입하는바, 유량은 50mL/min이고, 반응시간은 60분이다. 반응 종료 후, 메탄가스의 주입을 끊고, 아르곤 가스 유량을 변화시키지 않고 온도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 400°C 까지 낮춤으로써 자연적으로 실온으로 냉각하여 탄소가 코팅된 마이크로 실리콘 제1 입자를 얻는다.
- [0062] 제2 단계: 상기 탄소가 코팅된 마이크로 실리콘 제1 입자 500mg을 초음파를 이용하여 물 100mL와 에탄올 100mL의 혼합 용매에 분산시켜 균일한 분산액을 얻는다.
- [0063] 제3 단계: 수산화나트륨 6g을 상기 분산액에 첨가하고, 가열한다. 상기 분산액의 가열온도는 80°C 로 하고, 15분 동안 유지한다. 상기 분산액에 기포가 발생하면, 5분간 초음파 처리한 후 여과하고, 물과 에탄올로 교대로 세척하며, 70°C 에서 건조하여 탄소가 코팅된 마이크로 실리콘 제2 입자인 SiMP@C를 얻는다.
- [0064] 제4 단계: 초음파를 이용하여 상기 SiMP@C 300mg과 산화 그래핀 150mg을 물 50mL와 에탄올 50mL의 혼합용매에 분산시켜 혼합액을 얻은 후, 상기 혼합액을 수열 반응기에 첨가하고 180°C 에서 6시간 동안 수열 반응을 수행하여 환원된 산화 그래핀-탄소 실리콘 복합 하이드로겔을 얻는다.
- [0065] 제5 단계: 얻어진 하이드로겔을 70°C 에서 24시간 동안 건조하여 마이크로 실리콘 탄소 복합 음극재인 SiMP@C-GN을 얻는다.
- [0066] 실시예 2
- [0067] 실시예 2와 실시예 1의 차이점은, 제1 단계에서 유입되는 메탄가스의 유량이 30mL/min인 점이다.
- [0068] 실시예 3
- [0069] 실시예 3과 실시예 1의 차이점은, 제1 단계에서 40mL/min의 아르곤 가스 유량 하에서 상기 튜브 퍼니스를 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 950°C 까지 가열한 후, 이 온도에서 메탄가스를 주입하는바, 유량은 50 mL/min이고, 반응시간은 40분인 점이다. 반응 종료 후, 메탄 가스의 주입을 끊고 아르곤 가스 유량은 변화시키지 않고 온도를 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 400°C 까지 낮춤으로써, 자연적으로 실온으로 냉각한다.
- [0070] 실시예 4
- [0071] 실시예 4와 실시예 1의 차이점은, 제4 단계에서 상기 SiMP@C의 용량은 400mg, 상기 물의 용량은 40mL, 상기 에탄올의 용량은 60mL인 점이다.
- [0072] 실시예 5
- [0073] 실시예 5와 실시예 1의 차이점은, 제3 단계에서 상기 수산화나트륨의 용량은 4g인 점이다.
- [0074] 실시예 6
- [0075] 실시예 6과 실시예 1의 차이점은, 제3 단계에서 상기 수산화나트륨이 수산화칼륨으로 변경된 점이다.
- [0076] 실시예 7

- [0077] 실시예 7과 실시예 1의 차이점은, 상기 분산액에 기포가 발생하면 8분간 초음파 처리를 실시하는 점이다.
- [0078] 실시예 8
- [0079] 실시예 8과 실시예 1의 차이점은, 제4 단계에서 상기 SiMP@C의 용량은 250mg, 상기 물의 용량은 60mL, 상기 에탄올의 용량은 40mL인 점이다.
- [0080] 실시예 9
- [0081] 실시예 9와 실시예 1의 차이점은, 제4 단계에서 상기 산화 그래핀의 용량은 170mg인 점이다.
- [0082] 실시예 10
- [0083] 실시예 10과 실시예 1의 차이점은, 제5 단계에서 상기 건조 온도가 80℃인 점이다.
- [0084] 비교예1
- [0085] 실시예 1의 제1 단계에서 획득한 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자를 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재로 직접 사용한다.
- [0086] 비교예2
- [0087] 실시예 1의 제3 단계에서 획득한 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자 SiMP@C를 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재로 직접 사용한다.
- [0088] 비교예3
- [0089] 제1 단계: 입자 분포 범위가 $3\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 인 마이크론 실리콘 입자 1.0g을 도가니에 넣고, 상기 마이크론 실리콘 입자가 넣어진 도가니를 튜브 퍼니스 내로 이송하며, 50mL/min의 아르곤 가스 유량 하에서 상기 튜브 퍼니스를 10℃/min의 승온 속도로 1000℃까지 가열한 후, 이 온도에서 메탄가스를 주입하는바, 유량은 50mL/min이고, 반응시간은 60분이다. 반응 종료 후, 메탄가스의 주입을 끊고, 아르곤 가스 유량을 변화시키지 않고 온도를 10℃/min의 속도로 400℃까지 낮춤으로써 자연적으로 실온으로 냉각하여, 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자를 얻는다.
- [0090] 제2 단계: 초음파를 이용하여 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자 300mg과 산화 그래핀 150mg을 물 50mL와 에탄올 50mL의 혼합 용매에 분산시켜 혼합액을 얻은 후, 상기 혼합액을 수열 반응기에 첨가하고 180℃에서 6시간 동안 수열 반응을 수행하여 환원된 산화 그래핀-탄소 실리콘 복합 하이드로겔을 얻는다.
- [0091] 제3 단계: 얻어진 하이드로겔을 70℃에서 24시간 동안 건조하여 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재인 SiMP@C-GN을 얻는다.
- [0092] 비교예4
- [0093] 비교예 4와 실시예 1의 차이점은, 제1 단계에서 입자 분포 범위가 $3\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 인 실리콘 입자를 나노 실리콘 입자로 변경한 점이다.
- [0094] 비교예5
- [0095] 비교예 5의 제1 내지 제3 단계는 실시예 1의 제1 내지 제3 단계와 동일하다. 자세한 내용은 실시예 1를 참조한다.
- [0096] 제4 단계: 상기 SiMP@C 300mg과 산화 그래핀 150mg을 초음파를 이용하여 물 50mL와 에탄올 50mL의 혼합 용매에 분산시킨 후, 진공 여과하고 70℃에서 건조하여 복합재료를 획득한다.
- [0097] 제5 단계: 상기 복합재료를 50mL/min의 아르곤 가스 유량 하에서, 승온 속도는 5℃/min로, 800℃에서 2시간 동안 열처리하여, 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재를 얻는다.
- [0098] 도 1을 참조하면, 실시예 1에서 제조된 상기 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재에서, 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자인 SiMP@C 내의 탄소 코팅층이 내부 실리콘 입자에 대하여 우수한 코팅을 달성하고, 이들 사이에 적절한 공간이 존재한다.
- [0099] 도 2를 참조하면, 비교예 3에서 제조된 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재는 상기 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제1 입자의 탄소 코팅층이 내부 실리콘 입자에 대한 코팅성이 좋지 못하며, 이들 사이의 간격에 큰 차이가

있다.

[0100] 도 3 및 도 4를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재에서 연속적이고 조밀한 환원된 산화 그래핀 네트워크는 내부에 분산된 마이크론 실리콘 탄소 활성 입자를 단단히 연결하고 그 내부의 마이크론 실리콘 탄소 활성 입자를 견고하게 제한한다.

[0101] 실시예 1의 다른 단계에서 제조된 마이크론 실리콘 입자 SiMP, 탄소가 코팅된 마이크론 실리콘 제2 입자 SiMP@C 및 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재 SiMP@C-GN로 각각 구성된 리튬 이온 전지에 대하여 각각 순환 성능을 테스트한다.

[0102] 도 5를 참조하면, 1A/g의 전류 밀도에서 SiMP@C-GN으로 구성된 전극은 1000회 순환한 후에도 여전히 750mAh/g의 비용량을 유지할 수 있다. 대조적으로, SiMP@C로 구성된 전극의 비용량은 1000회 순환한 후의 비용량이 300 mAh/g에 불과하며, SiMP로 구성된 전극의 비용량은 20회 순환한 후 400 mAh/g 미만이다. 본 출원에 의해 제공된 상기 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재의 다층 완충 구조는 우수한 효과를 가지며, 또한 전도성 네트워크와 완충 네트워크로서의 외층은 연속적이고 조밀한 산화 환원 그래핀의 역할도 보인다.

[0103] 실시예 1~10 및 비교예 1~4에서 제조된 재료를 각각 전도성 탄소, 바인더 SBR와 96:2:2의 질량비로 전극편를 제조하였고, 리튬 시트를 상대 전극으로 사용하여 반쪽 전지를 조립하였다. 그리고 다음과 같이 전해질을 사용하여, 1A/g의 전류밀도에서의 성능테스트 결과를 얻었다. 그 결과는 아래 표와 같다. 여기서, 전해질은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 10vol%와 비닐렌 카보네이트(VC) 1vol% 첨가제를 함유한 에틸렌 카보네이트/디에틸 카보네이트(EC/DEC, 1:1, v/v)이다.

표 1

[0104] 표 1 실시예1~10 및 비교예 1~4에서 제조된 전지의 테스트 결과

그룹	재료 밀도 (g/cm ³)	규소 함량 (wt)	질량 비용량 (mAh/g)	순환회수 (회)	순환 유지율
실시예 1	1.0	66%	750	1000	50%
실시예 2	1.1	71%	700	1000	41%
실시예 3	1.1	70%	650	1000	43%
실시예 4	1.1	72%	680	1000	44%
실시예 5	1.2	68%	730	1000	48%
실시예 6	1.0	67%	720	1000	47%
실시예 7	0.8	62%	600	1000	53%
실시예 8	1.2	63%	720	1000	52%
실시예 9	1.0	64%	730	1000	53%
실시예 10	1.0	67%	740	1000	48%
비교예1	-	93%	320	1000	19%
비교예2	-	82%	500	1000	27%
비교예3	1.1	69%	480	1000	31%
비교예4	0.3	65%	800	1000	52%
비교예5	-	68%	430	1000	28%

[0105] 표 1로부터 다음과 같은 내용을 알 수 있다.

[0106] 첫째로, 실시예 1과 실시예 2 및 3을 비교하면, 화학 기상 증착법에 의한 탄소 코팅층의 함량이 감소하면 내부 실리콘 활성 입자를 효과적으로 보호할 수 없고, 재료의 순환 안정성이 저하됨을 알 수 있다.

[0107] 둘째로, 실시예 1, 실시예 4, 8 및 9, 실시예 1 및 비교예 1 및 2로부터, 복합재료 내 외층 그래핀의 상대적 함량이 사라질 때까지 감소함에 따라 응력완충 효과가 약해지고, 재료의 순환 안정성이 감소됨을 알 수 있다.

[0108] 셋째로, 실시예 1, 실시예 7 및 비교예 3과 비교하면, 에칭 정도가 증가함에 따라 재료의 전체적인 순환 안정성은 향상되지만, 활성 물질은 감소되고, 그에 따라 발휘할 수 있는 용량이 대응하여 감소한다.

[0109] 넷째로, 실시예 1과 비교예 4를 비교하면, 나노 실리콘을 원료로 사용하는 경우 재료의 순환 성능은 약간 향상되지만 밀도는 마이크론 실리콘으로 제조한 복합재보다 훨씬 낮으며, 따라서 본 출원의 다층 완충 구조를 마이크론 실리콘 음극에 적용하면 높은 체적 성능을 얻을 수 있다.

[0110] 본 출원의 상기 방법으로 제조된 상기 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재는 강인한 다층 완충 구조를 가지는데, 내부적으로는 순환 과정에서 분쇄된 마이크론 실리콘 입자를 안정시킬 수 있고, 외부적으로는 극편 압착 과정에서 큰 압력에 견딜 수 있다.

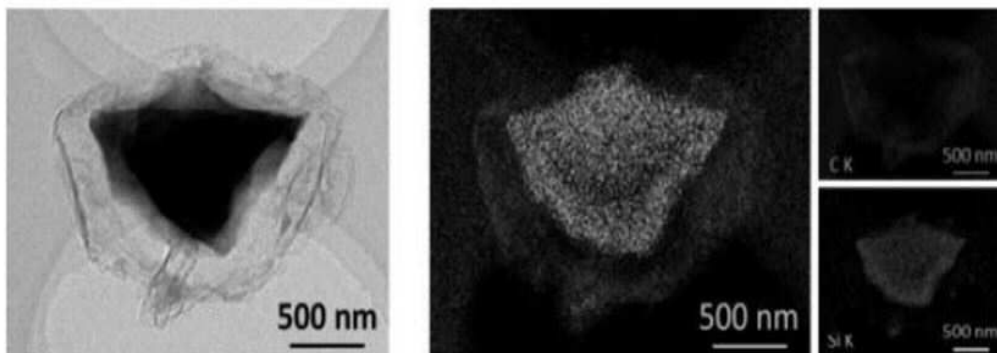
[0111] 구체적으로는, 내층의 고도로 흑연화된 탄소 셸과 적절한 공간은 기계적 유연성이 우수하여 내부의 마이크론 실리콘 입자를 효과적으로 안정시키고 파열되어 노출된 신선한 표면을 보호할 수 있으며, 외층의 조밀하게 수축된 환원된 산화 그래핀 네트워크는 내부의 실리콘 탄소 활성 입자(SiMP@C)를 하나의 역학과 전기학 전체로 긴밀하게 결합시켜 전극 구조의 강인성을 강화함으로써, 리튬 탈리 과정에서 효과적인 기계적 완충과 연속적이고 빠른 전자 전달을 가능하게 하며, 동시에 조립을 거쳐 시트층 사이에 서로 접합된 고강도 및 고모듈러스의 환원된 산화 그래핀의 조밀한 네트워크를 통해 내부 실리콘 활성 입자의 압축 과정에서의 완전성을 최대한 유지할 수 있다.

[0112] 또한, 본 출원에서 제조된 상기 마이크론 실리콘 탄소 복합 음극재는 리튬 이온 전지 음극(밀도 1.0g/cm^3)으로 사용될 수 있으며, 이는 1000회 순환의 초장기 수명을 실현하고, 높은 용량(750mAh/g)을 유지할 수 있으며, 이는 마이크론 실리콘 음극의 실제 적용에 매우 중요하다.

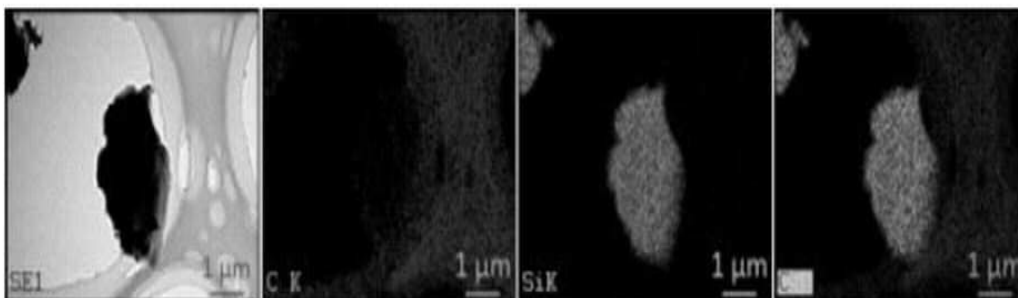
[0113] 위의 설명은 본 출원의 최적화된 특징의 구현 방식일 뿐이며, 실제 적용 과정에서 이러한 구현 방식으로만 제한될 수는 없다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 출원의 기술적 사상에 따른 다른 수정 및 변경이 가능하며 이는 모두 본 출원의 보호 범위에 속해야 함을 이해할 수 있을 것이다.

도면

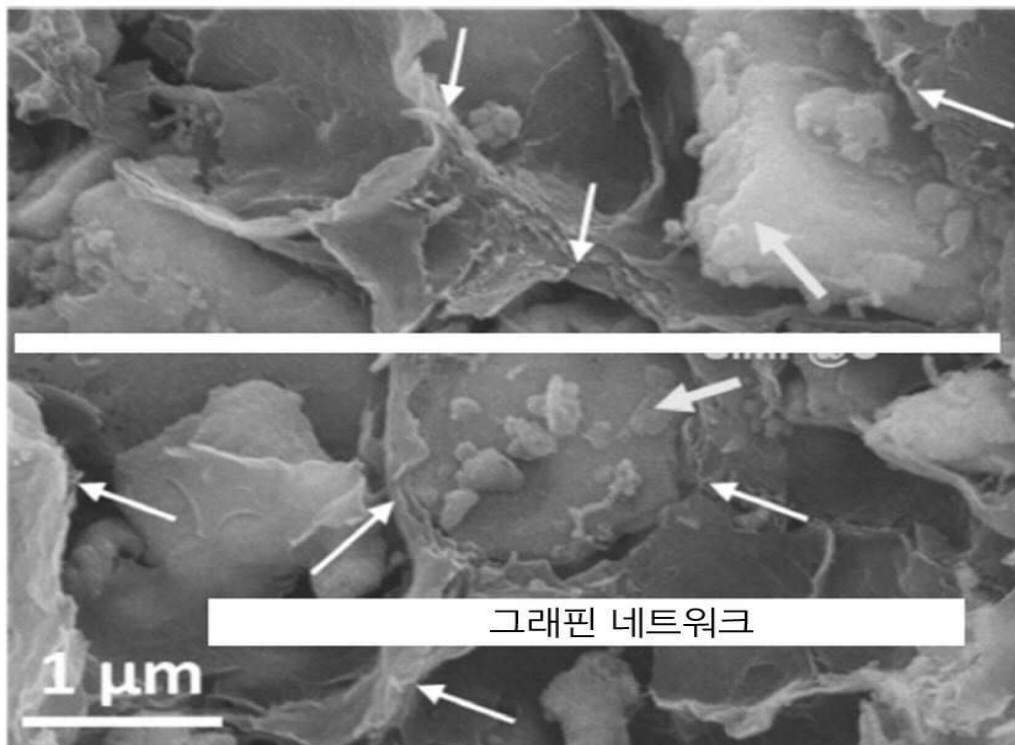
도면1



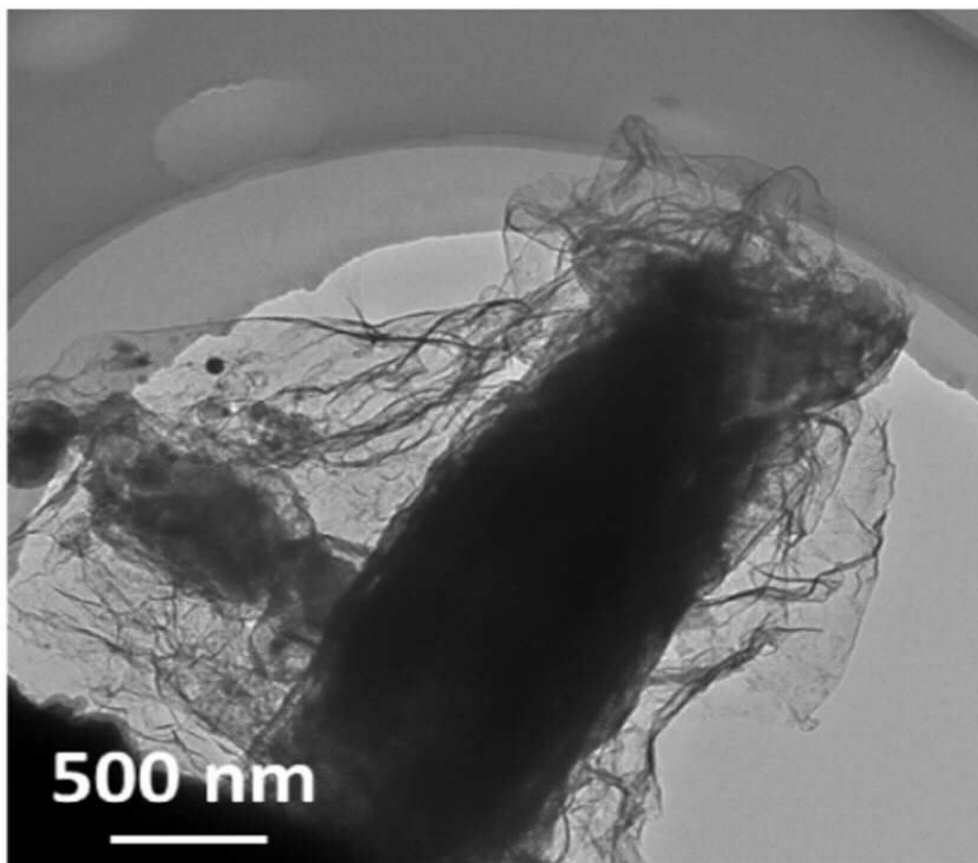
도면2



도면3



도면4



도면5

