



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0145565
(43) 공개일자 2016년12월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 31/04 (2013.01)
C01B 31/0206 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7027323
- (22) 출원일자(국제) 2015년04월14일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년09월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/058112
- (87) 국제공개번호 WO 2015/158741
국제공개일자 2015년10월22일
- (30) 우선권주장
14164651.3 2014년04월14일
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
이머리스 그래파이트 앤드 카본 스위չ랜드 리미티드
스위스 6743 보디오 스트라다 인더스트리알레
- (72) 발명자
미샤우드 줄리에
스위스 체하-6500 벨린초나 비알 스테파노 프랑스
시니 51
슈파르 미카엘
스위스 체하-6500 벨린초나 비아 파르코 1 아
춰르헤르 시모네
스위스 체하-6954 오리클리오 스트레씨아 디 콰드
리오 3
- (74) 대리인
특허법인한성

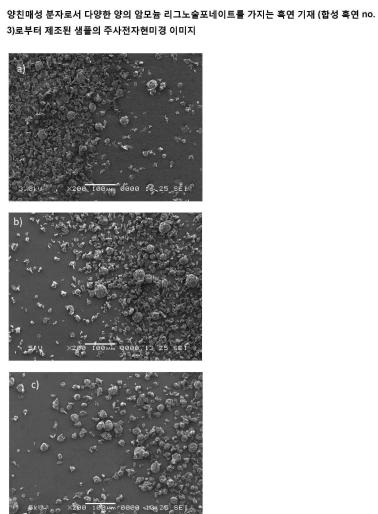
전체 청구항 수 : 총 50 항

(54) 발명의 명칭 양친매성 유기 화합물을 포함하는 분산물로부터 탄소질 입자의 비결정형 탄소 코팅

(57) 요약

본 발명은 양친매성 화합물과 함께 탄소질 입자를 분산하는 단계, 분산물을 분무 건조하는 단계 및 건조된 물질을 하소하는 단계를 포함하는, 표면 개질된 탄소질 입자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 예를 들어 본 발명의 방법을 이용하여 수득할 수 있는 비결정형 탄소로 코팅된 표면 개질된 탄소질 입자를 포함한다. 본 발명은 추가적으로 각종 기술 응용에서의 상기 표면 개질된 탄소질 입자의 용도, 예를 들어 리튬 이온 배터리의 음극의 활성 물질로서의 그의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 탄소 브러시 또는 중합체 합성 재료에 관한 것이며, 일반적으로 조성물은 선택적으로 이를 다른 탄소질 또는 비탄소질 재료와 함께 상기 표면 개질된 탄소질 입자를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

C01P 2002/02 (2013.01)

C01P 2002/74 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- a. 양친매성 유기 화합물과 함께 탄소질 입자를 분산하는 단계,
 - b. 분산물을 분무 건조하는 단계, 및
 - c. 상기 입자 표면에 양친매성 유기 화합물을 포함하는 분무 건조 입자의 탄화를 수행하는 단계,
- 를 포함하는, 비결정형 탄소의 표면층으로 코팅된 표면 개질된 탄소질 입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 표면 개질되는 탄소질 입자가 천연 또는 합성 흑연, 박리 흑연, 그래핀, 몇 겹 층의 그래핀, 흑연 섬유, 나노흑연을 포함하는 흑연 입자, 또는 카본 블랙(carbon black), 석유- 또는 석탄 기반 코크스, 유리질 탄소, 나노튜브, 풀리린, 또는 이들의 조합을 포함하는 비흑연 탄소와 선택적으로 다른 비탄소질 입자(예를 들면, 금속성 입자)의 입자 중에서 선택되는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 표면 개질되는 탄소질 입자가 [004] 및 [110] 반사의 피크 면적 비율(피크 면적% [004]/[110])이 3 초과, 4 초과, 5 초과, 6 초과, 7 초과, 8 초과, 9 초과 또는 10 초과인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소질 입자 및 양친매성 유기 화합물이 용매의 존재 하에 분산된 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 용매가 극성 용매인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 용매가 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 및 아세톤에서 선택되고, 선택적으로 용매는 물인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 양친매성 유기 화합물이 코팅되는 탄소질 입자에 대해 1:3(w/w) 이하의 비율로 첨가되는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 양친매성 유기 화합물이 PEO-PPO-PEO 블록 공중합체, 폴리글리콜 에테르, 알킬-아릴 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 아릴-에틸-페닐 폴리글리콜 에테르, 아릴 폴리글리콜 에테르, 카르복시산 폴리에틸렌 글리콜 에스테르 비이온성 계면활성제, 알킬 폴리옥시에틸렌 에스테르, 아릴 폴리옥시에틸렌 에테르, 노닐 폐놀 노볼락 에톡실레이트 등의 노볼락계 수지, 폴리스티렌 메타크릴레이트 공중합체, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴레이트 공중합체, 알킬- 폐닐- 또는 폴리알킬 설포네이트, 또는 이들의 조합으로 구성된 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 양친매성 유기 화합물이 황산화 리그닌(sulfated lignin), 리그노슬포네이트, 또는 이들의 혼

합물인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 추가의 첨가제가 분산물에 첨가되고, 선택적으로 상기 첨가제는 녹말, 카르복시 메틸 셀룰로스, 메틸 셀룰로스, 폴리아크릴레이트, 폴리우레탄, 푸르푸럴 알콜, 푸르푸랄, 폴리비닐 알콜, 포름알데히드 폐놀 수지, 포름알데히드 테트라하이드로포란 수지, 수크로스, 글루코스, 또는 다른 당류, 폴리에틸 에테르 케톤, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리비닐 클로라이드, 폴리스티렌, 피로멜리트산, 시트르산, 폴리아닐린, 스티렌, 탄닌산, 스티렌 부틸 고무에 기초한 합성 라텍스, 니트릴 부틸 고무, 암모니아, 말토덱스트린, 아세트산, 포름산, 아라비아검, 젤라틴, 폴리스티렌 라텍스, 폴리비닐 피롤라이돈, 폴리락트산, 말산, 스테아르산, 또는 폴리스티렌 아크릴 고무 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 분산 단계 중에, 카본 블랙, 콜로이드성 흑연, 탄소 나노튜브, 또는 실리콘, 알루미늄, 주석, 은, 구리, 니켈, 안티몬, 계르마늄 등의 최소 하나의 미세(fine) 금속/준금속, TiO_2 , 리튬 티탄산염, SiO_x 또는 SnO_x 등의 금속/준금속 산화물, 칼코게나이드, 또는 금속 합금 분말이 분산물에 첨가되고, 선택적으로 금속/준금속이 실리콘, 알루미늄, 주석, 또는 상기 금속을 포함하는 합금 중에서 선택되는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화가 진공 또는 불활성 분위기 하에, 선택적으로는 질소 또는 아르곤 분위기 하에 $600^{\circ}C$ 내지 $3000^{\circ}C$ 범위의 온도 또는 $1000^{\circ}C$ 및 $1500^{\circ}C$ 사이의 온도에서 열분해로 이루어지는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화 단계 전에 분무 건조 입자가 진공, 공기, 질소, 아르곤 또는 CO_2 분위기 하에 $700^{\circ}C$ 미만의 온도 또는 $500^{\circ}C$ 미만의 온도에서 사전처리되는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화된 입자가 비결정형 탄소-코팅된 탄소질 입자의 형태 및 표면화학을 조절하기 위해서 질소, 아르곤, 또는 질소와 아세틸렌, 프로판 또는 메탄과 같은 탄화수소와의 혼합물, 또는 공기, 증기 또는 CO_2 와의 혼합물 등의 기체 분위기 하에서 추가적으로 열처리되고, 선택적으로 상기 열처리는 $800^{\circ}C$ 내지 $1600^{\circ}C$ 범위의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 코팅되는 입자의 입자 크기 분포가 $< 90 \mu m$ 의 D_{90} , 또는 $< 25 \mu m$ 의 D_{90} , 및/또는 $< 50 \mu m$ 의 D_{50} 또는 $< 20 \mu m$ 의 D_{50} 을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

탄소질 입자를 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 방법에 적용하는 것을 특징으로 하는, 탄소질 입자의 BET 비표면적을 감소시키는 방법.

청구항 17

BET SSA가 $12 m^2/g$ 미만, 또는 $6 m^2/g$ 미만, 또는 $3 m^2/g$ 미만 또는 $2 m^2/g$ 미만임 것을 특징으로 하는, 비결정형 탄소로 코팅된 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 18

제17항에 있어서, 코어 입자가 추가적으로 종횡비가 0.8 미만임을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 추가적으로 자일렌 밀도가 2.22 g/cm^3 미만 또는 2.20 g/cm^3 미만임을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 비결정형 탄소로 코팅된 입자의 코어가 0.337 nm 이하의 충간 거리 $c/2$ 를 갖는 흑연 탄소("표면 개질된 흑연 입자")임을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 21

제20항에 있어서, [004] 및 [110] 반사의 피크 면적 비율(피크 면적% $[004]/[110]$)이 3.6 미만, 3.0 미만, 2.5 미만, 또는 2.0 미만임을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 추가적으로 최소 70%, 또는 최소 74%의 다공성을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 23

제20항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 추가적으로 순수한 산소 분위기에서 TGA에 의해 결정되는 열분해 탄소의 질량 감소가 최소 4%, 또는 4 내지 35%, 또는 5 내지 25%임을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 24

제20항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 추가적으로 $15 \text{ 내지 } 45 \mu\text{m}$ 범위의 D_{90} 값, 및/또는 $15 \text{ 내지 } 25 \mu\text{m}$ 범위의 D_{50} 값, 및/또는 5 내지 $15 \mu\text{m}$ 범위의 D_{10} 값을 갖는 PSD를 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 25

제20항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 추가적으로 $k_{AR, p}$ 값이 < 1250 이고, 여기에서 $k_{AR, p} = Q3^{(AR=0.8)}/(2.26 - \text{자일렌 밀도})$ 이고, $Q3^{(AR=0.8)}$ 는 0.8 이하의 종횡비 (AR)를 갖는 입자의 퍼센트 (누적 부피에 따른)임을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 26

제20항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 추가적으로 $k_{S, p}$ 값이 < 400 이고, 여기에서 $k_{S, p} = Q3^{(S=0.8)}/(2.26 - \text{자일렌 밀도})$ 이고, $Q3^{(S=0.8)}$ 은 0.8 이하의 구형도를 갖는 입자의 퍼센트 (누적 부피에 따른)임을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 27

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 비결정형 탄소로 코팅된 입자의 코어가 카본 블랙, 석유 또는 석탄 기반 코크스, 또는 이들의 혼합물에 의해 형성되고, 코어의 충간 간격 $c/2$ 이 0.340 nm 이상임을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 28

제27항에 있어서, $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만의 BET 표면적, 및/또는 10 nm 미만의 미결정 크기 L_c 를 가짐을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 29

제27항 또는 제28항에 있어서, 약 55% 내지 80%의 다공성을 가짐을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 30

제27항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 추가적으로 $k_{AR,p}$ 값이 < 800 이고, 여기에서 $k_{AR,p} = Q3^{(AR=0.8)}/(2.1 -$ 자일렌 밀도)이고, $Q3^{(AR=0.8)}$ 는 0.8 이하의 종횡비 (AR)를 갖는 입자의 퍼센트 (누적 부피에 따른)임을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 31

제27항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 추가적으로 $k_{S,p}$ 값이 < 70 이고, 여기에서 $k_{S,p} = Q3^{(S=0.8)}/(2.1 -$ 자일렌 밀도)이고, $Q3^{(S=0.8)}$ 는 0.8 이하의 구형도를 갖는 입자의 퍼센트 (누적 부피에 따른)임을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 32

제17항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소질 코어가 다수의 응집된 작은 입자들에 의해 형성된 것을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 33

제17항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 추가적으로 카본 블랙, 콜로이드성 흑연, 탄소 나노튜브, 실리콘, 알루미늄, 주석, 은, 구리, 니켈, 안티몬, 게르마늄 등의 금속/준금속, TiO_2 , 리튬 티탄산염, SiO_x 또는 SnO_x 등의 금속/준금속 산화물, 칼코게나이드, 또는 금속 합금으로 구성된 그룹에서 선택된 첨가제를 포함하고, 선택적으로 금속/준금속이 실리콘, 알루미늄, 주석, 또는 이들 금속을 포함하는 합금에서 선택됨을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 34

제17항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 추가적으로 표면에 하나 이상의 추가적인 코팅을 포함함을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 35

제17항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 본질적으로 흑연 입자 및 비결정형 탄소로 구성됨을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 36

제17항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 입자 표면 상의 비결정형 탄소가 양친매성 유기 화합물의 탄화에 의해 형성됨을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 37

제17항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 200 mg/kg 미만, 150 mg/kg 미만, 30 mg/kg 미만, 10 mg/kg 미만, 5 mg/kg 미만, 2 mg/kg 미만, 1 mg/kg 미만, 또는 0.5 mg/kg 미만의 다환 방향족 탄화수소(PAH) 농도를 가짐을 특징으로 하는, 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 38

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득할 수 있는, 제17항 내지 제37항 중 어느 한 항에 정의된 비결정형 탄소로 코팅된 표면 개질된 탄소질 입자.

청구항 39

제17항 내지 제38항 중 어느 한 항에 정의된 표면 개질된 탄소질 입자를 포함하는 조성물.

청구항 40

제39항에 있어서, 제17항 내지 제38항 중 어느 한 항에 정의된 하나 이상의 표면 개질된 탄소질 입자와 함께 혼합되고, 여기서 하나 이상의 추가적인 표면 개질된 탄소질 입자는 제1 표면 개질된 탄소와 상이한 것인 조성물.

청구항 41

제39항 또는 제40항에 있어서, 다른 비개질 또는 개질된 탄소질 입자와 함께 혼합된 조성물.

청구항 42

리튬 이온 배터리의 음극 재료를 제조하기 위한, 제17항 내지 제38항 중 어느 한 항에 정의된 표면 개질된 탄소질 입자의 용도.

청구항 43

배터리의 음극에 활성 물질로서 제17항 내지 제38항 중 어느 한 항에 정의된 표면 개질된 탄소질 입자를 포함하는, 리튬 이온 배터리의 음극 또는 리튬 이온 배터리.

청구항 44

제17항 내지 제38항 중 어느 한 항에 정의된 표면 개질된 탄소질 입자를 포함하는 에너지 저장 디바이스.

청구항 45

제17항 내지 제38항 중 어느 한 항에 정의된 표면 개질된 탄소질 입자를 포함하는 탄소 브러시.

청구항 46

제17항 내지 제38항 중 어느 한 항에 정의된 표면 개질된 탄소질 입자를 포함하는 중합체 합성 재료.

청구항 47

리튬 이온 배터리를 포함하고, 여기서 리튬 이온 배터리는 배터리의 음극에 활성 물질로서 제17항 내지 제38항 중 어느 한 항에 정의된 표면 개질된 탄소질 입자를 포함하는 것인, 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 또는 플러그인 하이브리드 전기 자동차.

청구항 48

제47항에 있어서, 탄소질 입자가 흑연 재료를 포함하는 하는 것인, 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 또는 플러그인 하이브리드 전기 자동차.

청구항 49

제47항에 있어서, 탄소질 입자가 비흑연 재료를 포함하는 하는 것인, 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 또는 플러그인 하이브리드 전기 자동차.

청구항 50

기공 형성 재료로서 제17항 내지 제38항 중 어느 한 항에 정의된 표면 개질된 탄소질 입자를 포함하는 세라믹, 세라믹 전구체 물질, 또는 그런 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비결정형 탄소의 표면층으로 코팅된 표면 개질된 탄소질 입자의 제조방법 및 상기 방법으로 수득할 수 있는 탄소질 입자에 관한 것이다. 본 발명은 또한 리튬 이온 배터리의 음극 재료, 또는 탄소 브러시 또는 중합체 합성 재료 내의 성분을 비롯하여, 다양한 응용에서 상기 표면 개질된 탄소질 입자의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 흑연 재료의 표면에 있는 탄소의 비결정형 코팅은 결정질 탄소의 코어 성질을 기술적 응용에 활용하기에는 바람

직하지만, 고도의 흑연화를 가지는 입자 표면은 흑연 재료의 표면 성질과 관련해서 응용 파라미터의 일부를 악화시킨다. 또한, 비결정형 코팅은 탄소질 코어의 표면 화학이나 형태가 탄소질 재료의 표면 성질과 관련 있는 응용 파라미터의 일부를 악화시키는 경우의 기술적 응용에 바람직하다. 탄소 코어의 표면에서 적합한 탄소를 코팅함으로써 상기 탄소 표면을 조절할 수 있다. 표면에서 고도의 비정형화된 결과로 발생하는 높은 호환성을 가지는 흑연 탄소를 활용한 기술적 응용은 여러 가지가 존재한다. 이 같은 코어-셀 원리는 열 전도성 중합체의 필러로서 사용되는 흑연 재료에 응용될 수 있다. 흑연 탄소는 중합체의 열 전도성을 증가시키는 능력이 있음이 잘 알려져 있다. 흑연과 비교해서, 비결정형 탄소의 열 전도성은 확연히 낮다. 그러나, 높은 결정도로 인해서, 통상적으로 sp^3 -탄소에 각기둥 모서리 및 전위선 등의 표면적 결함에 연루되는 표면 그룹의 양은 흑연에 한해 제한되어 있다. 이것이 중합체에 흑연 분말을 첨가하는 것이 생성된 중합체 화합물의 결과의 기계적 성질을 엄청나게 감소시키는 결과를 가져오는 이유이다. 탄소 표면에서의 표면 그룹은 어떤 중합체 타입들에 화학적 결합을 형성하거나, 이에 따라서 확연히 중합체 화합물의 기계적 성질을 개선시킨다. sp^3 -탄소 원자의 높은 농도에 의해 서, 비결정형 탄소에서 표면 그룹의 양은 흑연 재료의 양을 현저히 초과한다. 코어/셀 구조를 가지는 흑연 필러를 포함하는 중합체 화합물은 높은 열 전도성을 나타내고 동시에 코팅되지 않은 흑연 분말로 된 화합물 보다 더 나은 기계적 성질을 나타낸다.

[0003]

코어-셀 구조를 가지는 흑연 재료를 응용하는 또 다른 두드러지는 예는 리튬-이온 배터리에서 음극 재료로서 흑연을 사용하는 것이다. 리튬-이온 배터리는 휴대용 소비자 디바이스, 예를 들어 휴대용 컴퓨터, 핸드폰 및 비디오 또는 사진 카메라에서 널리 사용된다. 추가로, 대규모 리튬 배터리는 하이브리드 전기 자동차, 플러그인 전기 자동차, 및 완전 전기 자동차에 매력적인 배터리 기술이며, 이로 인해 향상된 연비 경제 및 감소된 CO₂ 기체 방출의 미래의 시장 점유율이 성장할 것이다. 재생 가능한 에너지 제품의 생산에 대한 커지는 중요성 때문에, 큰 에너지 저장 시스템과 대규모의 리튬 배터리가 스마트 그리드에서 가정용 페크 전력 소모를 보상하기 위해서 또는 오프그리드 광발전 시스템에서 생산된 에너지를 저장하기 위한 잠재적인 배터리 시스템으로 고려되고 있다.

[0004]

흑연은 리튬-이온 배터리의 음극에서 전기화학적으로 활성 물질로 이용된다. 흑연의 이론 값인 372 Ah/kg에 달하는 높은 가역 비전하 충전(전기 화학적 가역 용량)을 수득하기 위해서는 흑연 결정도가 필요하다. 에너지를 생성하는 전기 화학적 산화 환원 방법은 리튬의 흑연 구조로의 가역 전기 화학적 인터칼레이션을 기초로 한다. 이론적인 가역 용량은 이 인터칼레이션 단계에서 형성된 단계-1 리튬-흑연 인터칼레이션 화합물의 LiC₆의 화학양론에 상응한다. 리튬-이온 셀의 충전 과정 동안, 예를 들어 $x+y+z=1$ 을 만족하고 충 구조를 가지는 LiCo_xNi_yMn_zO₂, 스피넬 구조를 갖는 LiMn₂O₄, 또는 올리빈 타입의 LiFePO₄ 등 양극을 포함하는 재료로부터 리튬 이온이 전해액을 통과해서 이동하며, 흑연 음극에서 인터칼레이트된다. 방전 과정 동안에, 리튬 이온은 흑연에서 탈-인터칼레이트되고, 양극 재료의 구조에 삽입된다.

[0005]

흑연 재료는 리튬-이온 배터리에서 전기화학적으로 활성화된 음극 재료로서 비결정형 탄소 코팅으로 수득한 감소된 표면 결정도를 가진다. 비결정형 탄소 코팅은 흑연 음극 재료의 BET 표면적을 감소시키며, 이에 더불어 비결정형 탄소 표면의 더 낮은 반응성은 전극이 닿아있는 전해액에 대한 흑연 표면의 반응성을 감소시킨다. 흑연 입자의 패시베이션에서 첫 리튬 삽입 사이클 동안 이는 비전하 손실을 감소시킨다("비가역 전기 화학적 용량"). 흑연 입자의 패시베이션은 전해액 분해 산물로부터 흑연 입자 표면에서 속칭 고체 전해액 인터페이스 (SEI) 층의 형성에 대해서 발생한다. 순수한 이온 전도성 층으로서, SEI는 추가적인 전해액 분해를 억제한다. 더 나은 질의 SEI는 차후의 충전/방전 사이클 동안에 더 나은 용량 보유력, 개선된 셀 내구성, 셀 안정성 및 신뢰도라는 결과를 발생시킨다.

[0006]

천연 흑연을 기초로 한 상업적인 흑연 음극 재료는 흑연의 혈소판 같은 모양이 둥글게 되어 있다. 흑연 전극 재료의 등방성 입자 모양은 높은 충전/방전 전류에서 리튬 이온의 높은 확산 속도를 제공하는 최적화된 전극 비틀림을 위해서 필요하며, 따라서 셀의 충분히 높은 전력 밀도를 제공한다. 리튬-이온 배터리 기술 및 탄소질 음극 재료에 대한 세부적인 사항은 몇몇의 리뷰와 논문에 서술되어 있다. (예를 들어 다음 참조: P. Novak, D. Goers, M.E. Spahr, "Carbon Materials in Lithium-Ion Batteries", in: Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems, F. Beguin, E. Frackowiak (Eds), Chapter 7, p. 263-328, CRC Press, Boca Raton FL, USA, 2010; Lithium-Ion Batteries-Science and Technologies, M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds), Springer, New York, New York, 2009; Lithium Batteries-Science and Technology, G.-A. Nazri, G. Pistoia (Eds), Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, USA, 2004; Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries, in: New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems, I. Barsukov, C.

S. Johnson, J. E. Doninger, W. Z. Barsukov (Eds), Chapter 3, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2006).

[0007] 유사하게, 등방성 흑연 재료는 PEM 연료 셀에서 흑연 분리판에 사용하기에 유리하다. 연료 셀 내의 분리판은 일반적으로 인상(flaky) 첨가제가 사용된 경우 낮은 면 통과 전도성에 의해 문제가 발생한다(plague). 높은 등방성을 갖는 재료, 예를 들어 구형 코어-셀 구조는 분리판의 면 통과 전도성을 개선시킨다. 흑연 필러의 비결정형 탄소 코팅은 중합체 매트릭스에 대한 호환성을 개선시킨다. 추가적으로 금속성 나노입자를 코어-셀 구조에 첨가하는 것은 흑연 코어의 부식 저항성을 유지하면서 분리판의 전도성을 증가시킨다.

[0008] 구형 모양과 코어-셀 재료의 비결정형 탄소 코팅 조합은 탄소 브러시에 응용할 수 있다는 장점이 있다. 등근 탄소 입자 모양은 일반적으로 특별한 가공 처리를 통해서 얻을 수 있다. 가공처리는 모서리를 문지르고, 이에 따라서 입자를 둥글게 하며 결론적으로 입자 크기 분포의 미세함(fine) 비율을 증가시킨다. 그러나, 이러한 기계적 처리는 등방성 입자 특성을 확연하게 변화시키지는 않으며, 즉 결과물인 입자는 구형 입자 윤곽을 나타내지만 구형 모양을 가지고 있지는 않다. 추가적으로, 미세물질(fine)의 양의 증가는 가장 비싼 성분인 수지 소비의 증가를 발생시킨다. 상당히 구형 모양의 코어-셀 구조 흑연 재료에서, 최종 탄소 브러시의 기계적 성질을 잃지 않고 전기 저항률이 증가하고, 제품 생산에서 확연히 적은 미세물질(fine)이 존재한다.

[0009] 추가적으로, 코어-셀 재료의 구형 모양은 인상 흑연 입자와 비교했을 때 더 조절될 수 있는 재료의 마모(wearing)를 가짐으로써 마찰 재료의 수명을 더 늘릴 수 있다. 셀의 비결정형 코팅은 또한 재료의 마모를 감소시키고 수명을 증가시킬 수 있다.

흑연 입자 성형 및 코팅의 종래 기술 현황

[0011] 혈소판 같은 흑연 입자를 둥글게 만드는 것은 특수 기계적인 처리를 통해서 수득될 수 있는데, 통상적으로 천연 흑연의 경우, 볼 밀, 해머 밀, 또는 자생 분쇄 방법을 통해서 가능하다. 대개, 이러한 공정에는 많은 양의 미세 물질(fine) 또는 흑연 분진이 발생하는데, 둥글게 된 흑연 제품과 분리되어야 하며, 엄청난 흑연 양의 손실을 불러일으킨다: 통상적인 흑연 입자를 둥글게 만들기 위한 산업적인 방법은 약 30%의 수율을 가지고 있고, 따라서 큰 산업적 단위의 구형 모양으로 만들어진 흑연이 필요한 경우에는 지속가능하지 않다. 추가적으로, 입자 윤곽을 둥글게 만드는 것은 입자의 등방성 특성을 현저히 바꾸지 않는다.

[0012] 현재 산업상으로 취득되는 비결정형 탄소층에 따른 흑연 입자의 코팅은 대부분의 경우 흑연 입자를 피치가 건조 분말 형태로, 녹은 액체 형태로, 또는 유기 용매에 용해된 형태로 섞이는 혼합 방법에서 콜 타르 피치와 혼합하는 방식으로 생산된다. 그 다음에는 건조 흑연/피치 혼합물이 탄화되고, 그 다음에는 약 1500°C 정도에 달하는 온도의 불활성 기체 조건 하에서 하소된다. 이러한 코팅 방법의 주된 문제점은, 콜 타르 피치 또는 다른 피치 타입이 환경과 건강에 미치는 영향이, 폴리 방향족 유기 피치 재료 ("PAH")가 대단히 유독하고, 발암성이고/하거나 돌연변이 발생률을 높이기 때문이다. 따라서, 콜 타르 피치는 유럽 REACH 규정에서 대단히 주의 깊은 관심이 필요한 물질로 고려되고 있으며, 현존하는 제조 방법에서 통제된 사용을 하는 것이 필요하다. 콜 타르 피치가 관련된 제품 생산 방법의 새로운 허가는 대부분의 경우 유럽의 주 당국에서 승인되지 않았다. 새로 개발된 제품 생산은 따라서 피치 코팅에 대해서 지금까지는 현존하지 않는 대안을 필요로 한다. 피치 대안제, 예를 들어 탄화 과정에서 높은 탄소 산출량이라는 결과가 발생하는 특정 중합체 또는 다른 고체 유기 물질은 훨씬 더 비싸고, 같은 수준의 탄소 코팅이 가능하지 않거나, 환경적 또는 건강과 관련된 문제가 발생한다. 흑연 입자의 표면에서 열분해 탄소의 화학적 증착(CVD)이 이용되고 있지만, 분말과 관련된 CVD 방법은 그 중에서도 산업적 양에 맞추어 확장되기에 어려우며, 따라서 이는 매우 비싸다.

[0013] 흑연화된 메소탄소 마이크로비드(MCMB)는 구형 입자 모양의 인공적인 흑연 코크스를 나타낸다. 콜 타르 피치를 약 450°C에서 가열할 때, 용융물(melt)에서 고체 구형 코크스 입자가 형성된다. 이런 구형 입자는 추출되고, 공기 하에 높은 온도에서 산화되며, 탄화되고, 최종적으로 흑연화된다. MCMB를 수득하기 위한 방법의 원리는, 따라서, 흑연 제품을 코어 재료로서 사용하는 방법과는 본질적으로 다르다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 흑연 또는 다른 탄소질 입자의 표면 코팅에 내재되어 있거나 그와 관련 있는 문제점 또는 단점의 측면에서, 종래 기술에서 이로운 비결정형 탄소로 코팅된 표면 개질된 탄소질 입자에 대한 필요성이 증대되었다. 따라서, 바람직한 성질을 갖는 비결정형 탄소-코팅된 탄소질 입자를 제조하는 방법이 경제적으로 실현가능하고, 무해하며,

신뢰할만한 방법에 대한 필요성도 존재한다.

과제의 해결 수단

[0015] 발명의 요약

본 발명은 종래 방법과 관련된 문제점과 한계를 극복하기 위한 방편으로 만들어진 방법과 상기 방법을 통해 수득할 수 있는 입자를 제공한다. 따라서, 첫 번째 측면에서, 본 발명은 양친매성 유기 화합물의 도움을 받아서 코어 탄소 입자를 분산하고, 그 다음에 분산물을 분무 건조하고, 이어 건조된 분말을 탄화시키는 특징을 가진다. 통상적으로, 분산 단계는 극성 용매 등 용매의 존재 하에 수행된다. 이 방법에서 양친매성 화합물은 이 중의 기능을 하는데, 예를 들어 극성 용매에서 단극성(unipolar) 탄소 입자를 안정화시키는 것 외에도, 이후에 수행되는 탄화의 표면 코팅 과정을 위한 탄소 재료로서의 역할도 한다. 양친매성 화합물은 특히 본 발명의 맥락에서, 추후 탄화 방법에서 양친매성 유기 화합물로부터 형성된 탄소의 수율이 높을 때 특히 적합하다.

[0017] 표면 개질된 탄소 코팅된 입자는 그 중에서도 처리가 되지 않은 재료와 비교했을 때 감소된 BET 표면적을 보이며, 또한 일반적으로 처리되지 않은 재료와 비교했을 때 더 높은 구형도 및 더 높은 등방성이라는 특징을 가진다. 실상, 분무 건조한 탄소 입자의 산물은 적어도 부분적으로 더 작은 입자의 응집(agglomeration)에 따라, 초기의 흑연 입자 크기가 너무 거칠지(예를 들어 D_{90} 이 약 25 μm 또는 미만) 않은 경우에 꽤나 구형 모양의 입자라는 결과를 나타낼 것이다. D_{90} 이 25 μm 보다 더 큰 크기(최대 100 μm 로 제한)의 입자를 갖는 가공하지 않은 탄소질 재료는 통상적으로 구형 입자를 형성하지 않지만, 그럼에도 불구하고 그 표면에 비결정형 탄소 코팅을 갖는 입자가 결과로서 만들어질 것이다.

[0018] 따라서 본원에 기술된 방법은 비결정형 탄소로 코팅된 고 수율의 구형 탄소질 입자로 제조되고, 천연 또는 합성 흑연, 박리 흑연, 카본 블랙, 석유 또는 석탄 베이스 코크스, 그래핀, 그래핀 섬유, 나노튜브, 플러렌, 나노흑연, 또는 이들의 조합으로 시작되어 감소된 BET 표면적을 나타내는 것을 특징으로 하는 "원-스텝" 방법으로 일컬어 질 수 있다. 추가로, 이러한 탄소와 금속 또는 합금과의 합성물은, 금속 또는 합금을 분산물에 첨가하는 방법으로 형성될 수 있다.

[0019] 방법의 지속가능이라는 특성과 결과물은 본원에 기술된 방법의 또 다른 장점이다. 독성 재료를 회피하고 무해 용매(예를 들어 알콜 또는 심지어 물)를 사용하기 위한 가능성에 의해서, 본 발명의 방법은 비용적으로 매우 효과적일 뿐 아니라 환경친화적이기도 하다. 비결정형 탄소 코팅이 양쪽 친매성 전구물질의 탄화로 인해 수득되는 것이기 때문에, 결과적인 표면 개질된 탄소질 재료는 원치 않는 다환 방향족 탄화수소(PAH, 예를 들어 벤조[a]피렌, 벤조[e]피렌, 벤조[a]안트라센, 크리센, 벤조[b]플루오란센, 벤조[j]플루오란센, 벤조[k]플루오란센 및 디벤조[a,h]안트라센)를 아주 적은 양으로 갖거나 아예 갖지 않는다. PAH의 낮은 함량은 일반적으로 이로우며, 어디에 탄소질 재료가 사용되었는지에 따라서 어쩌면 미래에 소비자 제품 및 다른 재료에서 발암성 및/또는 태아 기형 발생성 화합물(예를 들어 PAH)에 대한 증가하는 더 엄격해진 규제의 측면에서 볼 때 미래에 의무적이 될 수도 있다. 사실 소비자 제품에 대해서, 상기에서 언급된 특정 PAH의 함량은 1 mg/kg 또는 0.5 mg/kg를 초과하면 안 된다.

[0020] 본 발명의 방법에 의해 제공되는 또 다른 장점은, 어떤 이론에 염매이지도 않고, 분무 건조 단계의 이용과 더불어 탄소질 입자의 일관성이 처리되지 않은 입자와 비교해서 확실히 증가할 수 있다는 점이다.

발명의 효과

[0021] 코팅된 탄소 및 탄소 합성물은 고도의 등방성과 감소된 표면적을 갖는다. 따라서 이들은 리튬-이온 배터리에서 음극 재료로 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 본원에 기술된 표면 개질된 입자는 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 그리고 플러그인 하이브리드 전기 자동차를 위한 배터리(예를 들어 리튬-이온 배터리)에 사용될 수 있다. 예를 들어 본원에 기술된 흑연의 코어를 갖는 표면 개질된 입자는 전기 자동차 또는 플러그인 하이브리드 전기 자동차 등 높은 셀 용량을 요구하는 리튬-이온 배터리에 사용될 수 있다. 또 다른 구체예에서, 본원에 기술된 비흑연 코어를 갖는 표면 개질된 입자는, 높은 전력을 요구하나 낮은 셀 용량을 수용할 수 있는, 하이브리드 전기 자동차가 그 예가 될 수 있지만 이에 제한되지 않는 리튬-이온 배터리에 사용될 수 있다. 이들은 또한 필러로서 전기 및 열 전도성 중합체에 활용될 수 있으며, 이 때 대부분의 중합체와 향상된 호환성을 보임으로써, 표준(처리되지 않은) 재료와 비교하여 기계적 성질이 개선된 중합체 합성 재료 또는 화합물을 산출한다. 본원에 기술된 표면 개질된 입자는 탄소 브러시, 마찰 재료 및 플라스틱 분리판에서 충전 재료로서 유용하게 사용될 수 있다. 또한 추가적으로, 본원에 기술된 표면 개질된 입자는 세라믹 전구물질 또는 세라믹 조

각에서의 기공 형성제로서 그런 재료, 예를 들면 디젤 미립자 필러로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 합성 흑연 기재 (합성 흑연 no. 3), 및 분무 건조되고 1050°C에서 3시간 동안 하소된 암모늄 리그노솔포 네이트 염 (Arbo T11N5) a) 5 중량%; b) 10 중량%; 및 c) 15 중량%로 제조된 샘플의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸다.

도 2는 (도 2 a)에 나타나 있는) 양친매성 탄소 전구물질이 분산물에서 친수성 용매와 상호작용하면서(도 2 b)에 나타나 있듯이) 어떻게 소수성 탄소 기재를 코팅하는지를 나타낸다.

도 3은 입자 크기 분포에 따라 그려진 다양한 샘플의 구형도의 도해를 나타내며, 더 구체적으로는 퍼센트로 누적 부피 분포 (Q3)를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

발명의 상세한 설명

[0024] 본원에 언급된 종래 기술 문서에서 관련된 개시는 모두 참조로서 본원에 원용되었다. 본 응용에서 사용되는 모든 용어들은 대개 관련업자에 의해서 사용되는 의미를 가진다.

비결정형 탄소로 코팅된 표면 개질된 탄소질 입자를 준비하기 위한 방법

[0026] 첫 번째 측면에서, 본 발명은 표면 개질된 탄소질 입자를 제조하기 위한 방법에 관한 것인데, 여기에서 상기 탄소질 입자는 비결정형 탄소의 표면 층으로 코팅되어 있고, 이 방법은 탄소질 입자를 양친매성 유기화합물과 함께 분산하고, 분산물을 분무 건조한 후, 차후 상기 입자 표면 상에 양친매성 유기 화합물을 포함하는 분무 건조 입자를 탄화하는 단계를 포함한다.

[0027] 본 발명의 이러한 측면의 일부 구체예에서, 분산 단계는 용매의 존재 하에 수행된다. 유기 화합물의 양친매성 특성에 따라서, 이는 탄소질 입자로 하여금 오히려 극성, 친수성 표면을 나타내도록 하고(참조: 도. 2b), 이 때 특정 구체예의 용매는 극성 용매이다. 많은 친환경적 극성 용매는 종래 기술에서 알려져 있다. 예를 들어, 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 아세톤 또는 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 환경적인 이점의 측면에서, 일부 구체예에서 탄소질 입자의 분산을 위해서 물이 사용된다. 이상적으로, 용매로 선택되는 물은 탈이온수로서, 원치 않는 염, 이온 등을 표면 입자에 침착하게 하지 않는다.

[0028] 개질될 탄소질 입는 일반적으로 흑연 및 비흑연 탄소 입자, 예를 들면 천연 또는 합성 흑연, 박리 흑연, 카본 블랙, 석유 또는 석탄 기반 코크스, 경질 탄소, 유리상 탄소, 그래핀, 몇 개 층의 그래핀, 흑연 섬유; 탄소 튜브를 포함하는 나노튜브 (여기서 나노튜브는 단일벽 나노튜브(SWNT), 다중 벽 나노튜브(MWNT), 또는 이들의 조합임); 플러린, 나노흑연, 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 구체예에서, 또한 비탄소질 입자(예를 들어, 금속 또는 금속 산화물 입자)와 함께 하는 혼합물이 본 발명의 방법을 위한 시재료로 사용될 수 있다.

[0029] 흑연 입자는 천연 및 합성 흑연 분말, 박리 흑연, 그래핀(여러 층의 그래핀을 포함), 흑연 섬유 또는 나노흑연을 포함한다. 본 발명의 코팅 방법에서 코어 입자로 사용될 수 있는 흑연 입자는 카본 블랙, 페트롤 코크스, 무연탄 또는 유리상 탄소, 나노튜브 (탄소 나노튜브 포함), 플러린 또는 이들의 혼합물 등의 미세한 연질 및 경질 탄소 분말을 포함한다. 후자의 경우에는, 비흑연 탄소입자의 형태를 최적화하기 위해서 코팅은 표면적을 낮추는 역할을 한다.

[0030] 특정 구체예에서, 특히 흑연의 입자라는 맥락에서, 탄소질 입자가 구형이 아닌 형태를 갖도록 개질된다. 일부 구체예에서, 시재료를 나타내는 입자의 최소 10%, 최소 20%, 최소 30%, 최소 40%, 최소 50%, 최소 60%, 최소 70% 또는 최소 80%가 0.8 이하의 종횡비를 갖는다. 그 대신에 또는 추가적으로, 이러한 구체예에서 흑연 입자의 구형이 아닌 특성은, 또한 특정 구체예에서 X-선 회절(측정에 관한 보다 더 자세한 사항을 알기 위해서는 방식 부분 이하를 참조)에 의한 [004] 대 [110]의 강도 비율로 특성화될 수 있다. 따라서 특정 구체예에서, 탄소질 시재료는 3 초과, 4 초과, 5 초과, 6 초과, 7 초과, 8 초과, 9 초과 또는 10 초과라는 [004] 및 [110] 반사의 피크 면적의 비율(피크 면적% [004]/[110])로 특징지어질 수 있다. 어떤 경우에도 시작 입자(예를 들어 개질되지 않은)의 피크 면적% [004]/[110]의 비율은 통상적으로 발명의 방법에서 수득된 것으로 관찰되는 입자를 초과 할 것이며, 특히 D_{90} 값이 $<25 \mu\text{m}$ 미만인 경우에 그러하다.

[0031] 본 발명의 이러한 측면의 일부 구체예에서, 방법의 시재료로 사용되는 탄소질 시재료가 예를 들어 목표로 하는

PSD의 달성 또는 입자크기의 보다 높은 균일성을 수득하기 위한 표준적인 밀링 단계라는 예외가 존재할 수는 있지만, 양친매성 유기 화합물과의 분산물을 제조하기 위해서 다른 처리(예를 들면 다른 표면 수정 절차)를 수행하지 않았다.

[0032] 시재료의 입자 크기에 대하여, 일반적으로 방법은 어떤 크기이든지 제한이 없다. 그러나 100 μm 의 탄소질 입자는 어쨌든 여러 응용에서 유용하지 않다는 점이 잘 알려져 있다. 따라서, 본 발명의 이러한 측면에서는 상기 처리되지 않은 입자의 입자 크기 분포가 $D_{90}[\text{ }\mu\text{m}] < 90 \mu\text{m}$ 및/또는 $D_{50}[\text{ }\mu\text{m}] < 50 \mu\text{m}$ 라는 특징을 갖는 것이 바람직한데, 일부 응용의 경우에는 $D_{90}[\text{ }\mu\text{m}] < 25 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하기도 하다. 특정 구체예에서는 처리되지 않은 탄소질 입자의 PSD 가 $D_{90}[\text{ }\mu\text{m}] < 50 \mu\text{m}$, $< 40 \mu\text{m}$, $< 30 \mu\text{m}$, $< 25 \mu\text{m}$, 또는 심지어 $< 20 \mu\text{m}$, 및/또는 $D_{50}[\text{ }\mu\text{m}] < 25 \mu\text{m}$, $< 20 \mu\text{m}$, $< 15 \mu\text{m}$, 또는 심지어 $< 10 \mu\text{m}$ 이라는 특징을 갖는다.

[0033] 본 발명의 이러한 측면의 일부 구체예에서 양친매성 유기 화합물은 코팅되는 탄소질 입자에 대하여 1:3 (w/w) 또는 미만의 비율로 첨가되거나, 1:4 (w/w) 또는 미만의 비율로 추가되거나, 1:5 (w/w) 또는 미만의 비율로 첨가되거나, 1:6 (w/w) 또는 미만의 비율로 첨가된다(즉 양친매성 화합물 1 kg 및 흑연 분말 3 kg는 상기에 언급된 1:3 (w/w)의 비율을 나타낸다).

[0034] 양친매성 유기 화합물은 흑연 입자를 안정화시키는 역할을 하는데, 특히 극성 또는 수용성 용매 매질에 존재할 때 그러하다. 양친매성 유기 화합물은 흑연에 대해 높은 친화성을 가지고 있는 비극성 독립체 및 물 또는 다른 극성 용매에 높은 친화성을 가지고 있는 극성 독립체이다(도 2 참조). 분산물에서, 양친매성 분자 및 탄소질 입자는 함께 자동 조립 배열을 형성하고, 여기에서 탄소질 입자는 흑연 입자의 표면에 부착된 양친매성 분자에 의해서 코팅될 것이며, 이 때 극성 독립체는 용매 또는 물 분자의 극성 표면의 외부에 극성 독립체를 형성한다(도 2 b의 도해에 나타나 있다). 이러한 공정은 물과 같은 극성 용매에서의 흑연 입자의 분산물을 안정화시킨다.

[0035] 이 방법에서 사용된 양친매성 화합물은 고온, 불활성 기체 분위기에서 열적으로 분해될 때(탄화), 높은 탄소 산출량을 보유해야 한다. 적절한 양친매성 화합물은 따라서 PEO-PPO-PEO 블록 공중합체, 폴리글리콜 에테르, 알킬-아릴 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 아릴-에틸-페닐 폴리글리콜 에테르, 아릴 폴리글리콜 에테르-에스테르, 카르복시산 폴리에틸렌 글리콜 에스테르 비이온성 계면활성제, 알킬 폴리옥시에틸렌 에스테르, 아릴 폴리옥시에틸렌 에테르, 노닐 폐놀 노볼락 에톡실레이트 등의 노볼락계 수지, 폴리스티렌 메타크릴레이트 공중합체, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴레이트 공중합체, 알킬 또는 폐닐 설포네이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있지만 이에 제한되지 않는다.

[0036] 본 발명자들은, 황산화 리그닌(sulfated lignin) 또는 리그노술포네이트, 및 이들의 혼합물을 방법의 양친매성 화합물로 사용하였을 때 탁월한 결과가 나오다는 점을 발견했다. 고분자 폴리알킬페닐 설포네이트는 통상적으로 목재에서 종이 제품을 만들 때 부산물로 생성된다. 본 발명의 방법에서 유용한 리그노술포네이트은 다양한 대이온(암모늄, 칼슘, 나트륨 등)을 가질 수 있다. 본 발명에 유용하게 사용되는 염은 다양한 대이온(암모늄, 칼슘, 나트륨 등)을 갖는다.

[0037] 일부 구체예에서 양친매성 화합물은 탄소질 입자의 비결정형 탄소 코팅의 유일한 공급원을 나타낸다. 본 발명의 이러한 측면의 다른 구체예에서, 선택적으로 높은 탄소 산출량을 갖는 추가적 유기 첨가제는 코팅의 질, 두께 그리고 결과물로서 나오는 입자 형태에 영향을 미치기 위해서 분산물에 더해질 수 있다. 이러한 첨가제는 용매에 용해성이 있거나 콜로이드 형태로 액체 매질에 분산될 수 있어야 한다. 적절한 첨가제는 푸르푸릴 알콜, 푸르푸랄, 폴리비닐 알콜, 포름알데히드 폐놀 수지, 포름알데히드 테트라하이드로푸란 수지, 수크로오스, 글루코오스 또는 다른 당, 폴리에틸에테르 캐톤, 에틸렌 글리콜, 폴리페닐렌 설플라이드, 폴리비닐 클로라이드, 폴리스티렌, 피로멜리트산, 시트르산, 폴리아닐린, 스티렌, 탄닌산, 아세트산, 신남알데히드, p-톨루엔 술폰산, 또는 스티렌 부틸 고무, 니트릴 부틸 고무, 폴리스티렌 아크릴 고무를 베이스로 한 합성 라텍스 또는 다른 적합한 탄소계 첨가제를 포함할 수 있지만 이에 한정되지는 않는다. 다른 바람직한 첨가제로는 수크로오스, 글루코오스 등의 당 또는 다른 당, 및 시트르산, 아세트산, 포름산, 탄닌산 또는 말산과 같은 유기산에서 선택될 수 있다. 수행되는 실시예에서 서술된 것과 같이, 본 발명의 방법에서 특히 수크로오스, 글루코오스 및 시트르산을 추가 첨가제로서 사용했을 때 가장 우수한 결과가 수득되었다.

[0038] 본 발명의 방법은 또한 금속/준금속 또는 합금 성분의 균질 혼합을 허용하게 하며, 일부 구체예에서는 이상적으로 탄소 코팅에 포함되어 탄소 코어의 표면에 부착된다. 따라서, 본 발명의 이러한 측면에 따른 특정 구체예에서, 카본 블랙, 콜로이드성 흑연, 탄소 나노튜브, 또는 실리콘, 알루미늄, 주석, 은, 구리, 니켈, 안티몬, 게르

마늄과 같은 최소 하나의 미세 금속/준금속 분말; TiO_2 , 리튬 티탄산염, SiO_x , 또는 SnO_x 와 같은 금속/준금속 산화물; 칼코게나이드; 또는 금속 합금 분말이 분산물에 첨가된다. 일부 구체예에서는 상기 금속/준금속은 실리콘, 알루미늄, 주석, 또는 상기 금속을 포함하는 합금에서 선택된다. 균질 혼합 공정의 결과로서, 몇몇 언급된 탄소 및 금속/준금속-계 성분이 비결정형 탄소 코팅에서 결합될 수 있다.

[0039] 리튬-이온 배터리에서 실리콘, 알루미늄 또는 주석 또는 금속 합금에서 유래된 금속/준금속은 높은 전기화학적 가역 용량으로 리튬을 전기화학적으로 삽입할 수 있다. 이러한 금속 또는 준금속은 따라서 이론적인 흑연 용량 보다 더 높은 값으로 합성 입자의 전기화학적 가역 용량을 증가시키기 위해서 선택적으로 분산물에 첨가될 수 있다.

[0040] 분무 건조 및 입자 형성 방법을 안정화하거나, 영향을 미치기 위해서 다른 첨가제가 분산물에 추가될 수 있다. 이러한 첨가제는 예를 들어 추가적으로 분산물을 안정화하고 입자의 빠른 침강을 억제하여 분무 건조 방법을 최적화하는 녹말, 카르복시 메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 폴리아크릴레이트 및 폴리우레탄 등의 유동 증점제를 포함한다. 뿐만 아니라 사용 가능한 다른 첨가제는 암모니아, 말토덱스트린, 아라비아 검, 젤라틴, 폴리스티렌 라텍스, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리락트산, 스테아르산 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0041] 본원에 기술된 방법에 의해서 제조된 분산물은 통상적으로 분무 건조에 의해 건조된다. 하소 전에 분무 건조 조건을 조절하는 것은 최종 입자의 입자 크기가 다양해질 수 있도록 한다. 이런 측면에서, 분무 형성과 그 결과로서 챔버 안에 뜨거운 공기와 소적이 만나게 되는 것이 주된 특징이다. 원자화 단계에서 생성된 소적의 크기와 용매 증발 속도는 최종 제품의 입자 크기와 강한 연관성이 존재한다는 사실이 밝혀졌다. 뜨거운 기류는 통상적으로 분무 증발이 동방향으로 빠르게 일어난다는 것을 보장하며, 건조된 제품은 특별한 열 분해를 겪지 않는다. 한번 용매가 소적에서 완전히 증발되면, 건조된 제품은 예를 들어 사이클론에 의해 분리할 수 있는 뜨거운 기류에 동반된다. 주입구 온도, 배출구 온도, 펌프 속도 및 원자화를 위한, 또는 분무 건조기의 기류 등의 공정 파라미터는 개별적으로 최적화될 수 있으며 이는 종래 기술에서도 잘 알려져 있다시피, 요구되는 입자의 특성에 따른다.

[0042] 분무건조 입자의 탄화 (여기에서 "하소"로도 일컬어지는)는 양친매성 화합물, 또는 선택적으로 첨가제의 열분해에 의해서 수득될 수 있다. 탄화 단계 (더 높은 온도에서 흑연화 방법을 포함할 수도 있는)는 일반적으로 진공 상태에서 수행되거나, 불활성화 기체 분위기 (예를 들면 질소 또는 아르곤)에서 3000°C 이하의 온도에서 수행된다. 이러한 측면의 바람직한 구체예에서, 탄화는 질소 또는 아르곤 분위기에서 수행되며, 이 때의 온도는 일반적으로 600°C 내지 3000°C, 또는 800°C 내지 3000°C, 또는 1000°C 내지 2000°C, 또는 1000°C 내지 1800°C, 또는 1000°C 내지 1500°C, 또는 1000°C 내지 1400°C의 범위이다.

[0043] 본 발명의 이 측면의 일부 구체예에서, 탄화 단계 전에 분무건조 입자가 요구되는 최종 표면의 형태를 조절하기 위해서 산화 또는 비산화의 사전 처리 대상이 될 수 있다. 이 선택적인 사전 처리 단계는 통상적으로 진공 또는 공기 중에서는 질소, 아르곤 또는 CO_2 분위기에서 700°C 이하의 온도에서 처리된다. 일부 구체예에서는 사전 처리가 질소 분위기 하에 700°C 미만, 또는 500°C 미만 또는 심지어 300°C 미만의 온도에서 수행된다.

[0044] 본 발명의 이 측면의 일부 구체예에서, 탄화된 입자는 비결정형 탄소-코팅된 탄소질 입자의 형태와 표면 화학적 특성을 조절하기 위해 질소, 아르곤, 질소와 아세틸렌, 프로판 또는 메탄 등의 탄화수소의 혼합물, 또는 공기, 증기 또는 CO_2 와 같은 산화 기체에서 추가적 열처리의 대상이 되기도 한다. 탄화된 입자의 선택적인 열처리는 통상적으로 800°C 내지 1600°C 범위 내의 온도에서 수행된다. 흑연화될 수 없는 (경질 탄소) 코팅은 연질 탄소 코팅과 마찬가지로 불활성 기체 분위기 하에 3000°C 이하의 높은 온도에서 처리될 수 있다.

[0045] 결과물로서의 탄소 입자 합성물은 통상적으로 구형이거나 뭉툭한 모양이며, 시재료인 코어 탄소 입자와 비교하여 감소된 표면적을 나타낸다.

[0046] 비결정형 탄소로 코팅하는 것이 일반적으로 BET 비표면적(BET SSA)의 감소로 이어진다는 전제 하에, 본 발명의 또 다른 측면은 탄소질 입자의 BET 비표면적의 감소와 관련이 있으며, 상기 탄소질 입자는 여기에서 상술된 방법에 적용된다는 특징을 갖는다.

[0047] 결과물로서 비결정형 탄소로 코팅된 표면 개질된 탄소질 분말은 코팅되지 않은 입자와 비교했을 때 우수한 성질을 가진다. 예를 들어, 완전히 깨끗한 (예를 들어 개질되지 않은) 탄소 분말보다 더 나은 기계적 성질을 유지하는 동시에 중합체 화합물에 대한 높은 열 전도성을 나타냈다. 리튬-이온 배터리에서 음극 재료로 사용되는 경우에, 본 발명에 따른 코팅된 흑연 분말은 첫 전기화학적 환원에서 높은 가역용량과 감소된 비가역용량을 나타내

고, 또한 높은 순환 안전성을 나타낸다. 가역용량은 추가적으로 리튬을 전기화학적으로 삽입했을 때 리튬 합금을 형성하는 금속 분말 또는 합금을 포함하여, 흑연의 이론적인 가역 용량이 개선된 값이 될 수 있다. 예시가 될 수 있는 금속은, 예를 들어 실리콘 또는 주석 분말이다. 전반적으로, 그 성능과 특성을 고려하여 결과물로서의 표면 개질된 탄소질 입자가 리튬 이온 배터리에 사용되었을 때, 본 발명자들은 재료가 특히 높은 리튬 수용력, 증가된 전력, 및 전기화학적 용량의 특징을 가진다는 것을 발견했다.

[0048] 비결정형 탄소로 코팅된 표면 개질된 탄소질 입자

본 발명의 또 다른 측면은 예를 들어 본 발명의 방법을 통해 수득될 수 있는 비결정형 탄소로 코팅된 표면 개질된 탄소질 입자에 관한 것이다. 특정 구체예에서 이러한 표면 개질된 탄소질 입자는 $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만, $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만, $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만 또는 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만의 BET SSA의 특징을 가지며, 심지어 어떤 경우에는, 코팅되지 않은 코어 입자의 BET SSA에 입자의 BET SSA가 어느 정도 의존적이라는 것이 종래 기술에서 명백히 드러나 있기는 하지만, $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만의 BET SSA를 갖는다(일반적으로 입자가 작을수록 높은 BET SSA를 갖는다). 어떤 경우에도, 코팅은 통상적으로 처리되지 않은 재료들에 비해서 BET SSA를 더 낮은 값으로 감소시킨다.

본 발명의 상기 표면 개질된 탄소질 입자는 특정 구체예에서 추가적으로 코어 입자가 0.8 미만의 종횡비를 나타내는 특징을 가질 수 있다. 대안으로 또는 추가로, 본 발명의 표면 개질된 탄소질 입자는 표면 개질된 탄소질 입자의 코어를 형성하는 입자의 최소 10%, 최소 20%, 최소 30%, 최소 40%, 최소 50%, 최소 60%, 최소 70% 또는 최소 80%가 0.8 이하의 종횡비를 나타낸다는 특징을 갖는다.

본 발명의 이 측면의 일부 구체예에서, 표면 개질된 탄소질 입자는 약 2.22 g/cm^3 미만, 약 2.21 g/cm^3 미만, 또는 약 2.20 g/cm^3 미만의 자일렌 밀도를 갖는 것을 추가적인 특징으로 할 수 있으며, 일부 구체예에서는 자일렌 밀도가 2.18 g/cm^3 미만 또는 2.15 g/cm^3 미만일 수 있고 있는 통상적인 (코팅되지 않은) 흑연의 탄소가 $2.25\text{--}2.26 \text{ g/cm}^3$ 사이의 자일렌 밀도를 가지는 점과 구분된다.

본 발명에 따른 표면 개질된 탄소질 입자는 크게 두 그룹으로 나누어질 수 있다: a) 비결정형 탄소로 코팅된 입자의 코어가 흑연의 탄소 ("흑연"), 예를 들어 천연 또는 합성 흑연, 박리 흑연, 그래핀 (몇 층의 그래핀을 포함하는), 흑연 섬유, 나노흑연, 또는 이들의 조합으로 이루어진 경우; 및 b) 비결정형 탄소로 코팅된 입자의 코어가 비흑연 탄소, 예를 들어 무연탄, 코크스, 카본 블랙, 유리형 탄소, 탄소 나노튜브를 포함하는 나노튜브(여기서 나노튜브는 단일벽 나노튜브 (SWNT), 다중벽 나노튜브 (MWNT), 또는 이들의 조합임); 폴리렌 또는 이들의 혼합물로 이루어진 경우.

일부 구체예에서, 비탄소질 입자(예를 들어 금속/준금속 또는 금속/준금속 산화물 입자)와의 혼합물이 본 발명의 시재료로서 사용될 수 있다.

따라서, 본 발명의 이 측면의 일부 구체예에서 흑연 탄소로 만들어진 비결정형 탄소로 코팅된 입자의 코어는 층간 거리 $c/2$ 가 0.337 nm 또는 그 이하라는 특징을 갖는다(본원에서 "표면 개질된 흑연의 입자"라고도 칭해진다).

일부 구체예에서 표면 개질된 흑연의 입자는 상기 표면 개질된 흑연 입자가 [004] 및 [110] 리플렉션의 피크 면적 비율(피크 면적% $[004]/[110]$)이 3.6 미만, 3.0 미만, 2.5 미만, 또는 2.0 미만이라는 특징을 갖는다. 피크 면적 [004] 및 [110]에 대한 작은 값은 입자 내의 결정 영역의 등방성 분포를 반영한다. 결정 영역의 완전 등방성 분포의 이론적인 $[004]/[110]$ 비율은 1.56일 것이다.

본 발명의 이러한 측면의 일부 구체예에서, 표면 개질된 흑연 입자는 추가적으로 최소 약 70% 또는 최소 약 72% 또는 74%의 수은 침투 다공성 측정(intrusion porosimetry)에 따라 결정된 다공성이라는 특징을 가진다.

특정 구체예에서 표면 개질된 흑연 입자는 추가적으로, 순수한 산소 분위기 하에서 TGA에 따라 결정되는 열분해 탄소의 질량 감소가 최소 4%, 또는 최소 5% 중량 값을 갖는다는 특징을 갖는다. 열분해 탄소의 질량 감소는 일반적으로 코팅의 탄소 공급원의 양과 탄소 산출량 뿐만 아니라 공정 파라미터에 좌우되는 코팅의 두께에 의존한다는 것이 잘 이해되고 있다. 어떤 경우에도, 바람직한 구체예에서의 코팅은 4 내지 35% 사이, 5 내지 25% 사이, 또는 5 내지 20% 사이의 질량 감소를 나타내는 두께를 가질 것이다.

특정 구체예에서 표면 개질된 흑연 입자는 추가적으로 이하의 특징을 가지는 PSD로 특징지어질 수 있다:

[0059] a) 15 내지 45 μm , 또는 20 내지 40 μm 의 범위 내에 존재하는 D_{90} 값; 및/또는

[0060] b) 10 내지 25 μm , 또는 15 내지 20 μm 의 범위 내에 존재하는 D_{50} 값; 및/또는

[0061] c) 5 내지 15 μm , 또는 6 내지 12 μm 의 범위 내에 존재하는 D_{10} 값.

[0062] 본 발명자들은 일부 구체예에서 표면 개질된 흑연 입자가 약 < 1250 , < 1200 , 또는 < 1000 의 $k_{AR,p}$ 값이라는 특징을 갖는다는 점을 발견했고, 다른 구체예에서는 추가적으로 약 < 1250 , < 1200 , 또는 < 1000 라는 $k_{AR,p}$ 값을 가진다는 특성을 가지며, 여기에서 $k_{AR,p}$ 은 0.8 이하의 종횡비 (AR)를 가지는 입자 퍼센트(누적 부피에 따른) ($Q3^{(AR=0.8)}$) 및 "이상적인" 흑연(밀도 2.26 g/cm^3 를 갖는)과 코팅된 입자의 결정된 자일렌 밀도 간의 자일렌 밀도 손실 렘타의 비율로서 정의된다:

$$k_{AR,p} = Q3(\text{AR}=0.8)/(2.26 - \text{자일렌 밀도})$$

[0064] 종횡비 AR은 슬라이드 게이지 원리에 의해서 정해지는 Feret 지름의 최소값과 최대값의 비율이다. 개별적인 입자 각각 및 종횡비의 누적 분포에 의해서 정해지는 Feret 지름의 최소 및 최대 값이 Q3를 결정하기 위해서 사용된다(구체적인 사항은 재료 및 방식 부분 이하를 참조).

[0065] 특정 구체예에서 표면 개질된 흑연 입자는 추가적으로 $k_{S,p}$ 값이 < 400 라는 특징을 가질 수 있고, 여기에서 $k_{S,p}$ 은 0.8 이하의 구형도를 가지는 입자 퍼센트(누적 부피에 따른) ($Q3^{(S=0.8)}$) 및 "이상적인" 흑연(밀도 2.26 g/cm^3 를 갖는)과 코팅된 입자의 결정된 자일렌 밀도 간의 자일렌 밀도 손실 렘타의 비율로서 정의된다:

$$k_{S,p} = Q3^{(S=0.8)} / (2.26 - \text{자일렌 밀도}),$$

[0067] 구형도는 실제 외주에 대한 등가 원의 외주의 비율로서 수득된다 (구체적인 사항을 위해서는 재료 및 방식 부분 이하를 참조).

[0068] 본 발명의 다른 구체예는 비결정형 탄소로 코팅된 표면 개질된 탄소질 입자에 관한 것이며, 여기에서 입자는 예를 들어 무연탄, 코크스(예를 들어 페트롤 코크스 또는 아세틸렌 코크스), 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 폴리렌 또는 이들의 혼합물에 의해 형성된 비흑연 코어를 포함한다. 이러한 비흑연 코어의 코어는 그 중에서도 충간 거리 $c/2$ 가 0.340 nm 또는 그 이상이라는 특징을 갖는다.

[0069] 본 발명의 이러한 측면의 일부 구체예에서, 비흑연 코어를 갖는 탄소질 입자는 10 nm 미만 또는 7 nm 미만의 미결정 크기 L_c 를 갖는다는 특징을 갖는다. 이는 추가적으로 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만 또는 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 갖는다는 특징을 가질 수도 있다.

[0070] 특정한 바람직한 구체예에서 비흑연 코어를 갖는 표면 개질된 탄소질 입자는 추가적으로 55% 내지 약 80%, 약 55% 내지 약 75%, 또는 약 60% 내지 75%의 다공성 (수은 침투 다공성 측정(intrusion porosimetry)으로 결정되는)을 갖는다는 특징을 추가적으로 갖는다.

[0071] 본 발명자들은 또한 비흑연 코어를 가지는 탄소질 입자가 특정 구체예에서 추가적으로 $k_{AR,p}$ 값이 < 800 이라는 특징을 가진다는 것을 밝혔으며, 여기서 $k_{AR,p}$ 은 0.8 이하의 종횡비 (AR) ($Q3^{(AR=0.8)}$)를 가지는 입자 퍼센트(누적 부피에 따른) 및 평균 비코팅 코크스 입자(밀도 2.1 g/cm^3 를 갖는)와 코팅된 입자의 결정된 자일렌 밀도 간의 자일렌 밀도 손실 렘타의 비율로서 정의된다:

$$k_{AR,p} = Q3(\text{AR}=0.8)/(2.1 - \text{자일렌 밀도})$$

[0073] 종횡비 AR은 상기 서술된 슬라이드 게이지 원리에 의해 정해지는 최소에서 최대 Feret 지름의 비율(구체적인 사항은 재료 및 방식 부분 이하를 참조)이다.

[0074] 본 발명자들은 추가로 비흑연 코어를 갖는 탄소질 입자가 특정 구체예에서 $k_{S,p}$ 값 < 70 를 갖는다는 것을 특징으로 한다는 점을 알아냈고, 이 때 $k_{S,p}$ 는 0.8 이하의 구형도를 가지는 입자 퍼센트(누적 부피에 따른) ($Q3^{(S=0.8)}$) 및 평균 비코팅 코크스 입자(밀도 2.1 g/cm^3 를 갖는)와 코팅된 입자의 결정된 자일렌 밀도 간의 자일렌 밀도 손

실 델타의 비율로서 정의된다:

$$[0075] k_{S,p} = Q3^{(S=0.8)} / (2.1 - \text{자일렌 밀도}),$$

[0076] 여기서, $Q3^{(S=0.8)}$ 은 0.8 이하의 구형도를 갖는 입자의 퍼센트(누적 부피에 따른)이다. 구형도는 실제 둘레와 똑같은 원으로 비율을 얻음에 따라서 수득되었다. (구체적인 사항을 위해서는 재료 및 방식 부분 이하를 참조).

[0077] 본 발명의 이러한 측면의 일부 구체예에서, 표면 개질된 탄소질 입자의 탄소질 코어는 그보다 작은 다수의 응집 입자들에 의해 형성되며, 이는 코어가 흑연 또는 비흑연의 입자에 의해서 형성되었는지 여부와는 상관이 없다. 코어 입자의 집합체는 통상적으로 더 작은 코어 입자가 관찰되며, 예를 들어 그 입자는 $D_{50} < \approx 25 \mu\text{m}$ 의 값을 가진다.

[0078] 따라서 일부 구체예에서 코팅될 출발 코어 입자는 낮은 D_{50} 및/또는 D_{90} 값을 갖는 PSD라는 특징을 가진다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 시재료의 특징은 15 μm 미만의 D_{50} , 및/또는 25 μm 미만의 D_{90} 의 PSD라는 특징을 갖는다.

[0079] 특정 구체예에서 표면 개질된 탄소질 입자는 추가적으로 카본 블랙, 콜로이드성 흑연, 탄소 나노튜브, 실리콘, 알루미늄, 주석, 은, 구리, 니켈, 안티몬, 게르마늄 등의 금속/준금속, TiO_2 , 리튬 티탄산염, SiO_x 또는 SnO_x 등의 금속/준금속 산화물, 칼코게나이드, 또는 금속/준금속 합금으로 구성된 그룹에서 선택된 첨가제를 포함한다. 일부 구체예에서, 상기 금속/준금속은 실리콘, 알루미늄, 주석, 또는 상기 금속을 포함하는 합금으로부터 선택된다.

[0080] 이하에서 더욱 자세하게 설명되듯이, TGA 분석은 표면의 열분해(pyrolyzed) 탄소가 입자 표면에 열분해 탄소가 존재하지 않는 입자와 비교했을 때 더 빨리 연소된다는 점을 나타낸다. 따라서 열분해 (예를 들어 코팅된) 탄소 입자는 이에 따라 개별적인 비-열분해 탄소 입자와 구분될 수 있다.

[0081] 본 발명의 이러한 측면의 일부 구체예에서 표면 개질된 탄소질 입자는 코어 상에 하나 또는 심지어 하나 이상의 추가적인 코팅 또는 층을 추가적으로 포함한다. 이러한 추가 층은 표면 위에 직접 존재할 수 있고(예를 들어 비결정형 탄소 층 아래) 또는 비결정형 탄소 층의 맨 위에 존재할 수도 있다.

[0082] 다른 구체예에서, 표면 개질된 탄소질 입자는 근본적으로 흑연 코어 입자와 비결정형 탄소로 구성된다. 다른 구체예에서는 표면 개질된 탄소 입자는 비-흑연 코어 입자(여기에서 코어 입자는 예를 들어 무연탄, 코크스, 카본 블랙, 나노튜브, 플러렌 등 또는 이들의 혼합물이다)와 비결정형 탄소로 구성된다.

[0083] 일부 구체예에서 본원에 기술된 탄소질 입자의 표면 개질은 근본적으로 비결정형 탄소로 구성되어 있거나 비결정형 탄소로 구성된다. 일부 구체예에서, 비결정형 탄소 코팅은 탄소질 코어의 표면에서 양친매성 화합물의 탄화 단독으로 생성된 것이며, 이는 예를 들어 CVD 또는 (콜 타르) 피치로 수득되는 코팅과 대비된다.

[0084] 본원에 기술된 방법의 또 다른 특징은 본 발명의 결과로 나오는 표면 개질된 탄소질 입자에 다환 방향족 탄화수소(PAHs)의 함량이 낮다는 것이다. 따라서 일부 구체예에서는 본 발명의 표면 개질된 탄소질 입자는 추가적으로 다환 방향족 탄화수소 (PAH)의 농도가 200 mg/kg 미만, 또는 150 mg/kg 미만, 30 mg/kg, 또는 심지어 10 mg/kg 미만이라는 점이 특징이 될 수 있다. 일부 구체예에서, PAH 함량이 심지어 5 mg/kg 미만, 2 mg/kg 미만, 1 mg/kg 미만 또는 심지어 0.5 mg/kg 미만일 수 있다.

[0085] 비결정형 탄소로 코팅된 유익한 표면 개질된 탄소질 입자는 본원에 기술된 방법에 따라서 쉽게 수득될 수 있는 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 추가적 측면은 이에 따라 상기에 상세히 기술된 본 발명에 따른 방법에 의해서 수득될 수 있는 비결정형 탄소로 코팅된 표면 개질된 탄소질 입자에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 의해서 수득될 수 있는 탄소질 입자는 일부 구체예에서 본원에서 상술된 파라미터에 의해 특징지어진다.

[0086] 본 발명의 또 다른 측면은 본원에 기술된 표면 개질된 탄소질 입자를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 이 측면의 일부 구체예에서, 조성물은 각기 다른 입자를 가지는 본원에 기술된 표면 개질된 탄소질 입자의 혼합물을 포함한다. 다른 구체예에서 조성물은 추가적으로 더, 또는 대안적으로 다른 개질되지 않은 (예를 들어 천연 또는 합성 흑연) 또는 개질된 탄소질, 예를 들어 흑연 또는 비흑연 입자를 포함할 수 있다. 따라서, 즉, 다양한 비율 (예를 들어 1:99 % 내지 99:1 %까지의) 탄소질 또는 비-탄소질 재료를 가지는 본 발명의 표면 개질된 탄소질 입자의 조성물이 본 발명에 의해서 고려될 수 있다. 특정 구체예에서, 개질되지 않은 흑연은 본원에 기술된 제품을 만드는 다양한 단계에서 표면 개질된 탄소질 입자에 첨가될 수 있다. 다른 구체예에서, CVD 코팅 또는 기능

화된 (예를 들어, 산화된) 탄소질 입자는 본원에 기술된 제품을 만드는 다양한 단계에서 첨가될 수 있다.

[0087] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 리튬 이온 배터리를 위한 음극 재료를 제조하기 위한 표면 개질된 탄소질 입자의 용도에 관한 것이다. 따라서 이와 관련된 본 발명의 또 다른 측면은 배터리의 음극에서 활성 재료로서 본 발명에 따른 표면 개질된 탄소질 입자를 포함하는 리튬 이온 배터리의 음극 및/또는 리튬 이온 배터리에 관한 것이다. 예를 들어, 바인더와 표면 개질된 탄소질 입자를 포함하는 조성물은 전극으로 만들어질 수 있다.

[0088] 또 다른 측면에서, 본 발명은, 본 발명에 따라 표면 개질된 탄소질 입자를 포함하는 에너지 저장 디바이스에 관한 것이다.

[0089] 본 발명의 추가의 측면은, 본 발명에 따라 표면 개질된 탄소질 입자를 포함하는 탄소 브러시에 관한 것이다.

[0090] 본 발명에 따른 표면 개질된 탄소질 입자를 포함하는 중합체 합성 재료가 본 발명의 또 다른 측면을 나타낸다.

[0091] 리튬 이온 배터리가 배터리의 음극에 활성 재료로서 본원에 정의된 바와 같은 표면 개질된 탄소질 입자를 포함하는 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 또는 플러그인 하이브리드 전기 자동차가 본 발명의 또 다른 측면이다. 이 측면의 일부 구체예에서 탄소질 입자는 흑연의 재료를 포함하는 반면, 다른 재료에서 탄소질 입자는 비흑연 재료를 포함한다.

[0092] 최종적으로, 기공 형성(pore forming) 재료로서 본원에 정의된 바와 같은 표면 개질된 탄소질 입자를 포함하는 세라믹, 세라믹 전구체 물질, 또는 그린 재료가 본 발명의 또 다른 측면이다.

재료 및 방식

BET 비표면적

[0093] 본 방법은 77 K에서 $p/p_0=0.04\text{--}0.26$ 의 범위에서 액체 질소의 등온 흡습 곡선의 등록에 기반을 둔다. 이하의 절차는 Brunauer, Emmet 및 Teller (Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309–319)에 의해서 제안되었고, 단일층 흡착 능력이 결정될 수 있다. 질소 분자의 횡단면, 단일층 용량 및 샘플의 무게로, 비표면적이 산출될 수 있다.

X-선 회절

[0094] XRD 데이터는 PANalytical X'Celerator 디텍터와 연결된 PANalytical X'Pert PRO 회절계를 사용하여 수집되었다. 회절계는 표 1에 나와 있는 이하의 특성을 가진다:

표 1

기기 데이터 및 측정 파라미터

기기	PANalytical X'Pert PRO
X-선 디텍터	PANalytical X'Celerator
X-선 재료	Cu-K α
일반적인 파라미터	45 kV – 40 mA
스캔 속도	0.07° s (Lc 및 c/2) 0.01° /s ([004]/[110] 비율)
발산 슬릿	1° (Lc 및 c/2) 2° ([004]/[110] 비율)
샘플 스피닝	60 rpm

[0095] 데이터는 PANalytical X'Pert High Score 소프트웨어를 통해 분석되었다.

총간 간격(spacing) c/2

[0100] 총간 간격 c/2는 X-선 회절 분석에 의해서 결정된다. 피크의 각 위치에 따라서, [002] 및 [004]의 반사 프로파일(reflection profiles)의 최대치가 정해지고, Bragg 공식을 적용해서, 총간 간격(spacing)이 산출된다(Klug and Alexander, X-ray diffraction Procedures, John Wiley & Sons Inc., New York, London (1967)). 탄소의 낮은 흡수계수에 따른 문제점을 방지하기 위해서, 기기 배열 및 샘플의 비평면, 내부 표준, 실리콘 분말이 샘플에 더해지고, 흑연 피크 위치는 실리콘 피크를 기준으로 하여 다시 산출된다. 흑연 샘플은 실리콘 표준 분말과

폴리글리콜과 에탄올의 혼합물을 더하는 방식으로 혼합된다. 수득된 슬러리는 결과적으로 유리 플레이트에 150 μm 간격의 날의 수단에 의해 도포되고 건조된다.

[0102] 미결정 크기 L

미결정 크기는 [002] 및 [004] 회절 프로파일의 분석에 의해서 결정되며, 최대값의 반절에서 피크 프로파일의 폭을 결정한다. 피크를 확장하는 것은 미결정 크기에 의해서 영향을 받아야 하고, 이는 Scherrer (P. Scherrer, Goettinger Nachrichten 2, 98 (1918))에 의해 제안된 바 있다. 그러나, 확장은 다른 요인, 예를 들면 X-선 흡수, 로렌츠 분극(Lorentz polarization), 원자 산란 인자에 의해서도 영향을 받는다. 이러한 영향을 고려하여 내부 실리콘 표준을 사용하거나 Scherrer 공식에 수정 함수(correction function)를 적용하는 몇몇 방식이 제안되었다. 본 발명에서는 Iwashita (N. Iwashita, C. Rae Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi and M. Inagaki, Carbon 42, 701-714 (2004))가 제안한 방식이 사용되었다. 샘플은 상기 서술된 c/2 결정과 같게 준비되었다.

[0104] [004] / [110] 비율

미결정의 등방성은 강조의 비율 및/또는 [004] 및 [110] XRD 피크 사이의 면적의 비율로 결정된다. 피크의 강도 및 면적은 PANalytical X'Pert HighScore Plus 소프트웨어를 사용하는 피크 고정(fitting) 프로그램을 응용하여 결정된다. 샘플은 슬러리 형태로 유리 플레이트에 준비되어 건조된다. 플레이트에서 블레이딩(blading) 과정 동안에, 인상 입자의 배열이 생성된다. 이러한 블레이딩 과정을 통해서, 흑연과 같은 등방성 입자의 바람직한 방향(orientation)이 도입된다.

입자의 등방성에 의해서, 피크 면적의 [004]/[110] 비율은 매우 높다(즉 바람직한 배향(orientation)으로). 반대로, 구형 입자의 경우 (또는 응집에서) 슬러리의 블레이딩 동안에 입자의 정렬은 생성되지 않으며, 결과물로서의 [004]/[110] 비율은 낮고 이는 높은 등방성을 의미한다.

[0107] 레이저 회절에 따른 입자 크기 분포

간접성 광빔 내에 입자의 존재는 회절의 원인이 된다. 회절 패턴의 규모(dimension)는 입자의 크기와 상호관련성이 있다. 낮은 전력의 레이저에서 나오는 낮은 평행 빔은 수중 현수(suspended) 샘플을 포함하는 셀에서 방사선 처리(irradiate)된다. 셀을 떠나는 빔은 광학 시스템에 의해서 초점이 맞춰져 있다. 이어 시스템의 초점 면에서의 빛 에너지의 분포가 분석된다. 광학 디텍터에 의해 제공되는 전기 신호는 이후에 계산기에 의해 입자 크기 분포로 변환된다. 흑연의 작은 샘플은 수 적의 습윤제와 적은 양의 물과 혼합된다. 서술된 방법으로 준비된 샘플은 장치의 저장 베슬로 도입되어 측정된다.

참조: ISO 13320-1 / ISO 14887

[0110] 자일렌 밀도

분석은 DIN 51 901에서 정의된 액체 배제 원리를 기초로 한다. 분말 약 2.5 g (정확도 0.1 mg)가 25 ml 비중병에 계량된다. 진공 하에 자일렌(20 mbar)이 첨가된다. 상압에서 수 시간의 체류시간 후에 비중병이 조절되고 계량된다. 밀도는 질량 및 부피의 비율을 나타낸다. 질량은 샘플 분말이 있는 경우와 없는 경우에 자일렌으로 채워진 비중병의 무게 차이에서 산출한 샘플의 무게와 부피에 따라서 정해진다.

참조: DIN 51 901

[0113] 스콧(Scott) 밀도 (겉보기 밀도)

스콧 밀도는 ASTM B 329-98 (2003)에 따라 Scott 부피계에 건조된 탄소 분말을 통과시킴으로서 결정된다. 분말은 1 in 3 베슬(16.39 cm^3 에 대응되는)에 수집되고 0.1 mg 정확도로 계량된다. 무게 및 부피의 비율은 스콧 밀도에 상응한다. 세 번 특정하고 평균값을 계산하여야 한다. 흑연의 별크 밀도는 눈금이 매겨져 있는 유리 실린더의 250 ml 무게에 따라 산출된다.

참조: ASTM B 329-98 (2003)

[0116] 수은 침투 다공성 측정(Intrusion Porosimetry)

이 방법은 수은 침투의 양 대 수은 안에 담가진 샘플에 가해지는 압력의 등록을 기준으로 한다. 가해지는 압력에 대비한 수은의 표면 장력 및 수은과 고체 표면 사이의 접촉각, 그리고 기공의 크기가 산출될 수 있다. 실험은 Micromeritics Autopore III 기계를 이용해서 0.5 내지 4000 바 범위의 압력에서 샘플(약 0.1 - 0.3 g)에

대해 수행되었다. 데이터를 처리함에 있어서, 140° 의 접촉각 및 485×10^{-3} 의 표면 장력이 사용되었다. 샘플의 다공성은 이하의 식에 따라 결정된다:

$$\text{다공도} = \frac{\text{기공 비부피}}{\text{기공 비부피} + 1 / \text{자일렌 밀도}}$$

[0118]

[0119] 상기 기공 비부피는 샘플 그램 수 당 수은이 침투한 부피로서 결정되고, 이는 입자 간, 입자 내 다공성을 포함한다. 가해진 압력에 따라 처음 샘플 침강의 원인이 되는 수은의 부피는 포함되지 않았다.

[0120] 참조: ISO 15901-1:2005(E)

열 중량 분석 (TGA)

[0122] 열분해 탄소의 질량 손실 퍼센트의 결정은 통상적인 열 중량 장비(TGA)에 의해서 수행된다. 측정을 위해 약 20-30 mg의 샘플을 사용했다. 열 중량 장비 내의 불위기는 10 mL/분(30 mL/분 속도의 최초 퍼징(pursing))의 순수한 산소이고, 가열 속도는 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 2시간의 등온선에 따라 1000°C 까지이다. 열분해 탄소 입자는 탄소를 일찍 연소시키고 이에 따라서 개별적인 열분해 되지 않은 탄소 입자와 구분될 수 있다.

동화상 분석

[0124] 재료 입자의 구형도 및 종횡비는 입자 크기 및 모양 분석의 조합을 통한 이미지 분석 센서에 의해서 수득되었다. 실험은 Sympatec QICPIC 센서 및 MIXCEL 분산 단위를 사용하여 수행되었다. 재료는 물 및 계면활성제(액체 세제)와의 페이스트로 준비되었다. 기기는 고속카메라(500 fps까지 가능한)를 사용하며, 펠스 광 소스를 이용해서 뒤에 조명을 설치한 동반 입자의 깨끗한 이미지를 캡처할 수 있도록 한다. 측정시간은 500000 초과 측정 입자의 평균값이 30-60 초 사이로 다양했다. 각각의 샘플은 측정의 재현력을 위해서 세 번씩 측정되었다. 소프트웨어 프로그램이 입자의 모든 파라미터를 결정한다.

구형도

[0126] 구형도 S는 등가 원 (입자들이 입자의 투시 면적과 동일한 면적을 가지고도록 하는 지름의 원이라고 가정)의 둘레인 P_{EQPC} 대 실제 둘레 P_{real} 의 비율이다. 표에 제공된 값 Q_3 ($S=0.8$)은 $S=0.8$ 미만의 구형도를 갖는 입자의 퍼센트(누적 부피에 따라)에 상응한다. 따라서, 샘플 대부분의 입자는 0.8 초과의 구형도를 가지기 때문에 낮은 퍼센트가 높은 정도의 구형 입자임을 나타낸다.

[0127] 추가적으로 $k_{S,p}$ 는 Q_3 ($S=0.8$) 대 흑연의 이론 값(2.26 g/cm^3)에서 감소한 자일렌 밀도의 비율을 퍼센트로 나타내는 파라미터이다:

$$k_{S,p} = Q_3 (S=0.8) / (2.1 - \text{자일렌 밀도})$$

[0128]

[0129] 비결정형 탄소로 코팅된 비-흑연 (코크스) 입자에 대해서, $k_{S,p}$ 는 Q_3 ($S=0.8$) 대 코팅되지 않은 코크스 입자의 관찰된 값(2.1 g/cm^3)에서 감소한 자일렌 밀도의 비율을 퍼센트로 나타내는 파라미터이다:

$$k_{S,p} = Q_3 (S=0.8) / (2.1 - \text{자일렌 밀도})$$

[0130]

종횡비

[0132] 슬라이드 게이지 원리를 이용한 두 탄젠트 사이의 거리인 Feret 지름은 동화상 분석 시스템의 소프트웨어에 의해서 결정된다. 종횡비는 각 개별 입자에 대한 최소 및 최대 Feret 지름으로부터 결정된다. 값은 표에 나와있으며, Q_3 ($AR=0.8$)는 0.8 ($AR=0.8$) 미만의 종횡비를 가지는 입자의 퍼센트(누적 부피에 따른)에 상응한다. 적은 퍼센트가 굉장히 구형인 입자를 갖는 샘플임을 나타내는데, 이는 샘플에 속해있는 입자 대부분이 0.8을 초과하는 종횡비를 갖기 때문이다.

[0133] 추가적으로, $k_{AR,p}$ 는 퍼센트 Q_3 ($AR=0.8$) 대 흑연의 이론 값(2.26 g/cm^3)으로부터 자일렌 밀도 감소의 비율을 나타내는 파라미터이다:

$$k_{AR,p} = Q_3 (AR=0.8) / (2.26 - \text{자일렌 밀도})$$

[0134]

- [0135] 코크스의 경우, $k_{AR,p}$ 는 퍼센트 Q3 (AR=0.8) 대 코팅되지 않은 코크스 입자의 평균값(2.1 g/cm^3)으로부터 자일렌 밀도 감소의 비율을 나타내는 파라미터이다:
- [0136] $k_{AR,p} = Q_3 (\text{AR}=0.8) / (2.1 - \text{자일렌 밀도})$
- [0137] PAH 농도
- [0138] 다환 방향족 탄화수소 PAH의 농도는 Grimmer 방법에 의해서 결정되었고, 이러한 분석은 BIU-Grimmer(독일)에 의해 외부에서 수행되었다. PAH 분석에 일반적으로 사용되는 Grimmer 방법은 서브 ppb 범위에서 정량을 위해 GC-MS(SIM)를 사용하는 안정적인 동위원소 희석 방식을 기본으로 한다.
- [0139] 리튬-이온 음극 반쪽 셀 시험 - 표준 절차
- [0140] 이 시험은 표면 개질된 코팅된 탄소질 입자의 가역용량 및 비가역 용량을 정량화하기 위해서 사용되었다.
- [0141] 일반적인 반쪽 셀 파라미터:
- [0142] 반대/기준(counter/reference)으로 Li 금속 호일을 가지는 두 전극 코인 셀 디자인, 아르곤으로 채워진 글로브 박스 내에서 셀 조립 (산소 및 물 함량 < 1 ppm).
- [0143] 전극의 지름:
- [0144] 13 mm
- [0145] 눈금이 매겨진 스프링(100 N)은 전극에 정해진 힘(defined force)을 가지도록 사용되었다. 시험은 25°C에서 수행되었다.
- [0146] 분산물 제조:
- [0147] 97% 흑연/코크스, 1% CMC (소듐-카르복시메틸셀룰로스), 2% SBR (스티렌 부타디엔 러버)
- [0148] 분산물 제조:
- [0149] CMC 용액 (수중 1.5%)에 탄소 분말을 첨가하고, 20분 간 용해기 디스크를 사용해서 감압 하에 600 rpm로 균질화 한다. SBR 라텍스 (수중 46%)를 첨가하고 추가적으로 20분간 균질화한다.
- [0150] 구리 호일 상 블레이드 높이:
- [0151] 200 μm (닥터 블레이드).
- [0152] 건조 공정:
- [0153] 코팅된 구리 호일을 진공 (< 50 mbar) 하에 80°C에서 1 시간, 이어 120°C에서 12 시간 동안 건조하였다. 절단 후, 글러브 박스에 삽입하기 전에 전극을 진공 (< 50 mbar) 하에 120°C에서 10시간 동안 건조하였다.
- [0154] 전해액:
- [0155] 에틸렌카보네이트(EC) : 에틸메틸카보네이트 (EMC) 1:3, 모든 실시예에서 1 M LiPF₆가 사용되었다.
- [0156] 분리기:
- [0157] 유리 섬유 시트, 약 1 mm
- [0158] potentiostat/galvanostat를 사용하는 사이클링 프로그램:
- [0159] 첫 번째 충전: 5 mV 전위로 정전류 단계 10 mA/g 대 5 mV에서 정전압 단계 후 Li/Li⁺ 대 5 mA/g의 차단 전류에 도달할 때까지의 Li/Li⁺.
- [0160] 일차 방전: 1.5 V 전위로 정전류 단계 10 mA/g 대 1.5 V에서 정전압 단계 후 Li/Li⁺ 대 5 mA/g의 차단 전류에 도달할 때까지의 Li/Li⁺.
- [0161] 추가 충전 사이클: 5 mV 전위로 정전류 단계 50 mA/g 대 5 mV에서 정전압 단계 후 Li/Li⁺ 대 5 mA/g의 차단 전

류에 도달할 때까지의 Li/Li^+ .

[0162] 추가 방전 사이클: 1.5 V 전위로 정전류 단계 1 C 대 1.5 V에서 정전압 단계 후 Li/Li^+ 대 5 mA/g의 차단 전류에 도달할 때까지의 Li/Li^+ .

[0163] 본 발명의 다양한 측면을 일반적 용어로 서술함에 따라, 종래 기술에서 본 발명의 목적과 범위를 벗어나지 않는 한도에서 많은 수정과 약간의 다양화가 가능할 것이라는 점이 명백하다. 이제 일부 구체예가 이하의 실시예를 참조로 예시적으로 서술될 것이다.

실시예

실시예 1

[0166] 플라스틱 비이커에서 암모늄 리그노슬포네이트 450 g을 9 L의 탈이온수에 용해기 플레이트로 30-40분간 교반하여 용해했다. 이 용액에 합성 흑연 3 kg (하기 표 2에 성질이 기재되어 있는 합성 흑연 no. 3)을 텁니 날이 장착되어 있는 용해기를 사용한 고속 전단 혼합을 통해 천천히 첨가하였다. 텁니 날의 속도는 혼합물의 점성이 증가함에 따라 증가되었다. 분산물을 고전단 하에 적어도 1시간 동안 지속적으로 혼합했다. 코팅된 흑연 입자를 건조하는 데에는 회전하는 분무기 디스크가 설치된 GEA Niro Mobile Minor 분무 건조기가 사용되었다. 주입구의 온도는 200°C이고, 속도 80 kg/h의 명목상(nominal) 건조 가스가 동방향 모드로 사용되었고, 2.3 kg/h의 물 증발 속도가 수득되었다. 결과물로서의 건조 분말을 탄화시키고 불활성 분위기 하에 1050°C에서 4°C/분의 가열속도로 3시간 동안 열처리하였다.

실시예 2

[0168] 플라스틱 비이커에서 암모늄 리그노슬포네이트 30 g 및 수크로오스 100 g을 탈이온수 600 mL에 용해기로 10-20분 교반하여 용해했다. 이 용액에 또 다른 합성 흑연 (하기 표 2에 성질이 기재되어 있는 합성 흑연 no. 2) 200 g을 텁니 날이 장착되어 있는 용해기로 고속전단 혼합하며 천천히 첨가하였다. 텁니 날의 속도는 혼합물의 점성이 증가함에 따라 증가되었다. 분산물을 고전단 하에 적어도 1시간 동안 지속적으로 혼합했다. Buchi B-290 실험실 분무 건조기가 코팅된 흑연 입자를 건조하기 위해서 사용되었다. 분산물을 동방향 모드로 2-유동 노즐을 통해서 챔버 내에 원자화하였다. 주입구 온도는 170°C이고 $35 \text{ m}^3/\text{h}$ 의 건조 가스 유속 및 30% 펌프 속도가 사용되었으며, 0.4-0.5 kg/h의 물 증발 속도가 수득되었다. 결과물로서의 건조 분말을 180°C의 관 가마에서 질소 가스 하에 1시간 동안 사전 처리한 후, 이어서 천천히 420°C까지 가열한 다음, 불활성 분위기 하에 1400°C에서 탄화시키고 2시간 동안 유지하였다. (가열속도는 각각 120 및 240°C/h)

실시예 3

[0170] 플라스틱 비이커에서 암모늄 리그노슬포네이트 40 g을 탈이온수 900 mL에 용해기로 10-20분간 교반하여 용해했다. 이 용액에 또 다른 합성 흑연 (하기 표 2에 성질이 기재되어 있는 합성 흑연 no. 6) (SFG 15) 200 g을 텁니 날이 장착되어 있는 용해기로 고속전단 혼합하며 천천히 첨가하였다. 텁니 날의 속도는 혼합물의 점성이 증가함에 따라 증가되었다. 분산물을 고전단 하에 적어도 1시간 동안 지속적으로 혼합했다. Buchi B-290 실험실 분무 건조기가 코팅된 흑연 입자를 건조하기 위해서 사용되었다. 분산물을 동방향 모드로 2-유동 노즐을 통해서 챔버 내에 원자화하였다. 주입구 온도는 170°C이고 $35 \text{ m}^3/\text{h}$ 의 건조 가스 유속 및 30% 펌프 속도가 사용되었으며, 0.4-0.5 kg/h의 물 증발 속도가 수득되었다. 결과물로서의 건조 분말을 탄화시키고, 1050°C에서 4°C/분의 가열 속도로 불활성 분위기 하에 3시간 동안 열처리하였다.

실시예 4

[0172] 플라스틱 비이커에서 암모늄 리그노슬포네이트 30 g 및 구연산 40 g을 탈이온수 600 mL에 용해기로 10-20분간 교반하여 용해했다. 이 용액에 합성 흑연 (합성 흑연 no. 3) 200 g을 텁니 날이 장착되어 있는 용해기를 사용한 고속 전단 혼합을 통해 천천히 첨가하였다. 텁니 날의 속도는 혼합물의 점성이 증가함에 따라 증가되었다. 분산물을 고전단 하에 적어도 1시간 동안 지속적으로 혼합했다. 분무 건조, 탄화 및 열처리를 실시예 3에 기술된 바와 같이 수행하였다.

실시예 5

[0174] 플라스틱 비이커에서 암모늄 리그노슬포네이트 30 g을 탈이온수 600 mL에 용해기로 10-20분간 교반하여 용해했다. 이 용액에 합성 흑연 (하기 표 2에 성질이 기재되어 있는 합성 흑연 no. 1) 200 g을 텁니 날이 장착되어 있

는 용해기를 사용한 고속 전단 혼합을 통해 천천히 첨가하였다. 톱니 날의 속도는 혼합물의 점성이 증가함에 따라 증가되었다. 분산물을 고전단 하에 적어도 1시간 동안 지속적으로 혼합했다. 분무 건조, 탄화 및 열처리를 실시예 3에 기술된 바와 같이 수행하였다.

[0175] 실시예 6

플라스틱 비이커에서 암모늄 리그노슬포네이트 50g 및 수크로오스 100 g을 탈이온수 600 mL에 용해기로 10-20분간 교반하여 용해했다. 이 용액에 합성 흑연 (합성 흑연 no. 3) 200 g을 톱니 날이 장착되어 있는 용해기를 사용한 고속 전단 혼합을 통해 천천히 첨가하였다. 톱니 날의 속도는 혼합물의 점성이 증가함에 따라 증가되었다. 분산물을 고전단 하에 적어도 1시간 동안 지속적으로 혼합했다. 분무 건조, 탄화 및 열처리를 실시예 2에 기술된 바와 같이 수행하였다.

[0177] 실시예 7

플라스틱 비이커에서 암모늄 리그노슬포네이트 30 g을 탈이온수 600 mL에 용해기로 10-20분간 교반하여 용해했다. 이 용액에 합성 흑연 (하기 표 2에 성질이 기재되어 있는 합성 흑연 no. 5) 200 g을 톱니 날이 장착되어 있는 용해기를 사용한 고속 전단 혼합을 통해 천천히 첨가하였다. 톱니 날의 속도는 혼합물의 점성이 증가함에 따라 증가되었다. 분산물을 고전단 하에 적어도 1시간 동안 지속적으로 혼합했다. 분무 건조를 실시예 2에 기술된 바와 같이 수행하였다. 결과물로서의 건조 분말을 180°C의 관 가마에서 질소 가스 하에 1시간 동안 사전 처리한 후, 이어서 천천히 420°C까지 가열한 다음, 불활성 분위기 하에 1050°C에서 탄화시키고 2시간 동안 유지하였다 (가열속도는 각각 120 및 240°C/h)

[0179] 실시예 8

플라스틱 비이커에서 암모늄 리그노슬포네이트 30 g을 탈이온수 563 mL에 용해기로 10-20분간 교반하여 용해했다. 이 용액에 합성 흑연 (하기 표 2에 성질이 기재되어 있는 합성 흑연 no. 4) 190 g 및 콜로이드성 흑연 분산 (LB 2053) 50 g을 톱니 날이 장착되어 있는 용해기를 사용한 고속 전단 혼합을 통해 천천히 첨가하였다. 톱니 날의 속도는 혼합물의 점성이 증가함에 따라 증가되었다. 분산물을 고전단 하에 적어도 1시간 동안 지속적으로 혼합했다. 분무 건조, 탄화 및 열처리를 실시예 3에 기술된 바와 같이 수행하였다.

[0181] 실시예 9

플라스틱 비이커에서 암모늄 리그노슬포네이트 50 g을 탈이온수 600 mL에 용해기로 10-20분간 교반하여 용해했다. 이 용액에 합성 흑연 (합성 흑연 no. 3) 200 g 및 실리콘 분말(평균 입자 크기 1 μm, 50-100%의 실리콘 함량) 10 g을 톱니 날이 장착되어 있는 용해기를 사용한 고속 전단 혼합을 통해 천천히 첨가하였다. 톱니 날의 속도는 혼합물의 점성이 증가함에 따라 증가되었다. 분산물을 고전단 하에 적어도 1시간 동안 지속적으로 혼합했다. 분무 건조, 탄화 및 열처리를 실시예 3에 기술된 바와 같이 수행하였다.

[0183] 실시예 10

플라스틱 비이커에서 암모늄 리그노슬포네이트 60 g을 탈이온수 600 mL에 용해기로 10-20분간 교반하여 용해했다. 이 용액에 페트롤 코크스 (하기 표 3에 성질이 기재되어 있음) 200 g을 톱니 날이 장착되어 있는 용해기를 사용한 고속 전단 혼합을 통해 천천히 첨가하였다. 톱니 날의 속도는 혼합물의 점성이 증가함에 따라 증가되었다. 분산물을 고전단 하에 적어도 1시간 동안 지속적으로 혼합했다. 분무 건조를 실시예 2에 기술된 바와 같이 수행하였다. 결과물로서의 건조 분말을 탄화시키고, 1400°C에서 불활성 분위기 하에 가열속도 240°C/h를 사용하여 3시간 동안 열처리하였다.

[0185] 실시예 11

플라스틱 비이커에서 암모늄 리그노슬포네이트 30 g을 탈이온수 600 mL에 용해기로 10-20분간 교반하여 용해했다. 이 용액에 밀링된(milled) 아세틸렌 하소 코크스 200 g (하기 표 3에 성질이 기재되어 있음, D₉₀ 값은 통상적으로 약 15-20 μm)을 천천히 톱니 날이 장착되어 있는 용해기를 사용한 고속 전단 혼합을 통해 천천히 첨가하였다. 톱니 날의 속도는 혼합물의 점성이 증가함에 따라 증가되었다. 톱니 날의 속도는 혼합물의 점성이 증가함에 따라 증가되었다. 분산물을 고전단 하에 적어도 1시간 동안 지속적으로 혼합했다. 분무 건조를 실시예 2에 기술된 바와 같이 수행하였다. 결과물로서의 분말을 탄화시키고 1800°C에서 불활성 분위기 하에 가열속도 10°C/분을 사용하여 4시간 동안 열처리하였다.

[0187] 실시예 12

[0188] 플라스틱 비이커에서 암모늄 리그노슬포네이트 60 g을 탈이온수 600 mL에 용해기로 10-20분간 교반하여 용해했다. 이 용액에 페트롤 코크스 (하기 표 3에 성질이 기재되어 있음) 190 g 및 램프 블랙 10 g을 텁니 날이 장착되어 있는 용해기를 사용한 고속 전단 혼합을 통해 천천히 첨가하였다. 텁니 날의 속도는 혼합물의 점성이 증가함에 따라 증가되었다. 분산물을 고전단 하에 적어도 1시간 동안 지속적으로 혼합했다. 분무 건조를 실시예 2에 기술된 바와 같이 수행하였다. 결과물로서의 분말을 탄화시키고 1050°C에서 불활성 분위기 하에 가열속도 240°C/h을 사용하여 3시간 동안 열처리하였다.

[0189] 실시예 13

[0190] 플라스틱 비이커에서 암모늄 리그노슬포네이트 60 g을 탈이온수 600 mL에 용해기로 10-20분간 교반하여 용해했다. 이 용액에 페트롤 코크스 (하기 표 3에 성질이 기재되어 있음) 190 g 및 탄소 나노튜브 2 g을 텁니 날이 장착되어 있는 용해기를 사용한 고속 전단 혼합을 통해 천천히 첨가하였다. 텁니 날의 속도는 혼합물의 점성이 증가함에 따라 증가되었다. 분산물을 고전단 하에 적어도 1시간 동안 지속적으로 혼합했다. 분무 건조를 실시예 2에 기술된 바와 같이 수행하였다. 결과물로서의 분말은 탄화시키고 1400°C에서 불활성 분위기 하에 가열속도 240°C/h을 사용하여 3시간 동안 열처리하였다.

[0191] 실시예 14

[0192] 플라스틱 비이커에서 암모늄 리그노슬포네이트 60 g을 탈이온수 600 mL에 용해기로 10-20분간 교반하여 용해했다. 이 용액에 페트롤 코크스 (하기 표 3에 성질이 기재되어 있음) 190 g 및 주석 나노분말 (60-80 nm 지름) 10 g을 텁니 날이 장착되어 있는 용해기를 사용한 고속 전단 혼합을 통해 천천히 첨가하였다. 텁니 날의 속도는 혼합물의 점성이 증가함에 따라 증가되었다. 분산물을 고전단 하에 적어도 1시간 동안 지속적으로 혼합했다. 분무 건조를 실시예 2에 기술된 바와 같이 수행하였다. 결과물로서의 분말은 탄화되고 1500°C에서 불활성 분위기 하에 가열속도 240°C/h을 사용하여 3시간 동안 열처리하였다.

[0193] 결과

[0194] 흑연 시재료의 성질

[0195] 흑연 시재료의 성질은 표 2에 나타나 있다.

표 2

흑연 시재료의 성질

시재료	합성 흑연 No. 1	합성 흑연 No. 2	합성 흑연 No. 3	합성 흑연 No. 4	합성 흑연 No.5	합성 흑연 No. 6
입자 크기						
D ₁₀ (μm)	1.2	1.6	3.1	3.2	5.1	3.7
D ₅₀ (μm)	2.4	3.4	8.0	10.0	17.9	8.8
D ₉₀ (μm)	4.7	6.5	17.2	24.2	35.8	17.9
BET SSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	26	20	12	12	8.5	9.5
자일렌 밀도 (g cm^{-3})	2.255	2.255	2.255	2.255	2.252	2.260
스콧 밀도 (g cm^{-3})	0.07	0.07	0.1	0.14	0.18	0.09
총간 거리 c/2 (nm)	0.3357	0.3357	0.3358	.3358	0.3358	0.3356
미결정 크기 Lc (nm)	60	75	126	131	147	175
[004]/[110] (파크 강도)	6.7	8.4	12.7	14.8	12.6	12.8
[004]/[110] (파크 면적)	11.0	13.2	15.8	19.6	16.6	17.1
다공성 (%)	60		66	72	72	77
열분해 탄소 코팅의 질량 감소 (TGA 결과) [%]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Q3 (S=0.8) [%]	8.0			20.8		

$k_{S,p} = Q_3 (S=0.8)/(2.26\text{-자일렌 밀도})$	1590			4160		
$Q_3 (\text{AR}=0.8) [\%]$	79.5			88.5		
$k_{AR,p} = Q_3 (\text{AR}=0.8)/(2.26\text{-자일렌 밀도})$	15900			17700		
10 mA/g (Ah kg^{-1})에서의 가역 용량	361	358	364	364	355	366

[0197] 코크스 시재료(starting material)의 성질

[0198] 코크스 시재료의 성질은 표 3에 나타나 있다.

표 3

코크스 시재료의 성질

시재료	페트롤 코크스	아세틸렌 코크스
입자 크기		
$D_{10} (\mu\text{m})$	1.1	3.8
$D_{50} (\mu\text{m})$	3.2	9.0
$D_{90} (\mu\text{m})$	6.1	16.2
BET SSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	34.1	19
자일렌 밀도 (g cm^{-3})	2.071	1.534
스콧 밀도 (g cm^{-3})	0.151	0.44
총간 거리 $c/2 (\text{nm})$	0.350	0.356
미결정 크기 $L_c (\text{nm})$	2.7	2
다공성 (%)	67	56
열분해된 탄소 코팅의 질량 감소 (TGA 결과) [%]	0.0	^a -
$Q_3 (S=0.8) [\%]$	4.6	4.5
$k_{S,p} = Q_3 (S=0.8)/(2.1\text{-자일렌 밀도})$	160	8
$Q_3 (\text{AR}=0.8) [\%]$	76.7	82.3
$k_{AR,p} = Q_3 (\text{AR}=0.8)/(2.1\text{-자일렌 밀도})$	2646	145
10 mA/g (Ah kg^{-1})에서의 가역 용량	256	590

[0200] a 열분해된 탄소의 질량 감소는 450°C 이하의 온도에서는 기기에서의 일부 표면 반응이 약간의 질량 증가를 나타내기 때문에(약 1%) 아세틸렌 코크스 샘플에서 질량 감소는 판별이 불가능하였다.

[0201] 흑연 코어로 코팅된 재료의 성질

[0202] 본 발명에 따른 흑연 코어로 코팅된 예시적인 재료의 성질은 표 4에 나타나 있다.

표 4

흑연 코어로 코팅된 재료의 성질

실시예	1	2	3	4	5	6	7	8	9
시재료	합성 흑연 No. 3	합성 흑연 No. 2	합성 흑연 No. 6	합성 흑연 No. 3	합성 흑연 No. 1	합성 흑연 No. 3	합성 흑연 No. 5	합성 흑연 No. 4/LB2053	합성 흑연 No. 3/Si

입자 크기									
D ₁₀ (μm)	8.1	9.2	9.1	10.9	6.7	12.7	7.7	10.3	7.5
D ₅₀ (μm)	21.6	17.5	19.2	21.4	16.4	23.9	19.8	20.7	16.5
D ₉₀ (μm)	40.7	30.8	24.5	38.3	32.2	41.1	41.6	34.9	31.1
BET SSA (m ² g ⁻¹)	3.7	3.8	3.6	5.5	11.3	1.3	3.4	5.7	5.0
자일렌 밀도 (g cm ⁻³)	2.184	2.069	2.169	2.181	2.197	2.044	2.156	2.147	2.197
스콧 밀도 (g cm ⁻³)	0.25		0.23	0.18	0.34	0.36	0.30	0.35	
총간 간격 c/2 (nm)	0.3358	0.3361	0.3357	0.3358	0.3359	0.3360	0.3358	0.3358	0.3358
미결정 크기 Lc (nm)	96	48	127	84	48	60	122	131	103
[004]/[110] (강도)	1.3	1.0	1.5	1.1	0.9	1.2	2.2	1.8	1.5
[004]/[110] (면적)	2.0	1.5	2.2	1.8	1.6	1.7	3.6	2.9	2.4
다공성 (%)	76		79	80	79	80	79	74	76
열분해 탄소 코팅 의 질량 감소 (TGA 결과) [%]	5.8	15.1	6.7	6.9	5.4	20.0	5.9	8.4	5.2
Q3 (S=0.8) [%]	7.8	28.5	7.8	30.3	4.2	43.9	40.4	1.6	9.4
k _{S, p} = Q3 (S=0.8)/(2.26- 자일렌 밀도)	102	150	89	383	69	203	388	23.6	150
Q3 (AR=0.8) [%]	81.8	76.6	78.6	77.9	23.3	84.8	98.3	44.5	75.8
k _{AR, p} = Q3 (AR=0.8)/(2.26 -자일렌 밀도)	1077	402	904	985	389	392	945	635	1202
10 mA/g (Ah kg ⁻¹)에서의 가역 용량	356	311	346	346	345	325	346	351	423
미가공 흑연과 비 교했을 때 비가역 용량의 상대적 감 소 (%)	28	59	2	5	45	(9%)	2	1 [*]	21 [†]

[0204] * 상대적 감소는 미가공 KS 25와 비교되는데, 여기에서는 미소콜로이드성 흑연으로부터 비가역 용량에 상당한 기여가 있을 수 있다. 따라서 상대적인 감소는 초과되어 나타났을 수 있다.

[0205] [†] 상대적 감소는 미가공 흑연과 나노-실리콘의 혼합물과 비교되었다.

비흑연 탄소 코어로 코팅된 재료의 성질

[0207] 본 발명에 따른 비흑연 탄소 코어로 코팅된 재료의 성질은 표 5에 나타나 있다.

표 5

비흑연 탄소 코어로 코팅된 재료의 성질

실시예	10	11	12	13	14
시재료	페트롤 코크스	아세틸렌 코크스	페트롤 코크스 / 램프 블랙	페트롤 코크스 / 탄소 나노튜브	페트롤 코크스 / 주석 나노분말 60-80 nm

입자 크기					
D_{10} (μm)	6.7	6.6	6.0	11.0	5.7
D_{50} (μm)	13.2	13.8	13.8	24.5	13.7
D_{90} (μm)	24.9	26.2	27.4	44.5	27.9
BET SSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	5.4	1.6	14.7	11.7	9
자일렌 밀도 (g cm^{-3})	2.024	1.96	2.032	2.089	2.123
스콧 밀도 (g cm^{-3})	0.4		n.d.	n.d.	n.d.
총간 간격 $c/2$ (nm)	0.350	0.349	0.352	0.349	0.347
미결정 크기 L_c (nm)	3.4	5.3	2.6	3.6	5.3
다공성 (%)	74	60	n.d.	n.d.	n.d.
열분해 탄소 코팅의 질량 감소 (TGA 결과) [%]	7	- ^a	n.d.	n.d.	n.d.
Q3 (S=0.8) [%]	4.7	7.4	n.d.	n.d.	n.d.
$k_{S,p} = Q3 (S=0.8)/(2.1 -$ 자일렌 밀도)	62	53	n.d.	n.d.	n.d.
Q3 (AR=0.8), [%]	55.2	74.4	n.d.	n.d.	n.d.
$k_{AR,p} = Q3 (AR=0.8)/(2.1 -$ 자일렌 밀도)	725	531	n.d.	n.d.	n.d.
10 mA/g (Ah kg^{-1})에서의 가역 용량	240	162	254	233	227
미가공 흑연과 비교했을 때 비가역 용량의 상대적 감소 (%)	35	47	30	46	40

[0209] ^a 코어 아세틸렌 코크스 입자의 화학적 성질은 비결정형 탄소 코팅과 매우 유사하고, 따라서 코팅 및 코어 입자의 산소화의 반응성은 구분될 수 없다. 그러므로 열분해 탄소 코팅의 질량 감소는 판별이 불가능하다.

[0210] 비결정형 탄소 코팅된 아세틸렌 코크스는 시재료에 비해서 다소 높은 자일렌 밀도를 나타냈다는 점이 유의미하다. 이는 재료가 1800°C에서 탄화될 때 부분적인 흑연화에 인한 것이라고 보여진다.

대안적인 코팅된 재료의 성질 (비교예)

[0211] 종래 기술에 알려져 있는 대안적인 코팅된 재료의 비교되는 성질은 표 6에 나타나 있다.

표 6

대안적인 코팅 재료의 성질

비교예	1	2	3	4
	코팅된 천연 흑연	흑연화된 메소탄소	흑연화된 메소 탄소 마이크로비드	CVD 코팅된 흑연 †
입자 크기				
D_{10} (μm)	9	7	12	7
D_{50} (μm)	18	14	23	16
D_{90} (μm)	31	27	41	32
BET SSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	2	1	1.8	3.8
자일렌 밀도 (g cm^{-3})	2.244	2.247	2.233	2.218
스콧 밀도 (g cm^{-3})	0.63	0.66	1.115	0.258

층간 거리 c/2 (nm)	220	83	120	139
미결정 크기 Lc (nm)	0.3361	0.3361	0.3359	0.3357
[004]/[110] (강도)	5.8	1.9	2.7	9.7
[004]/[110] (면적)	8.2	3.0	4.1	10.5
다공성 (%)	57	59	39	71
열분해 탄소 코팅의 질량 감소 (TGA 결과) [%]	0.2	0.0	0.0	0.7
Q3 (S=0.8), [%]	20.3	7.2	3.6	20.1
$k_{S,p} = Q3 (S=0.8)/ (2.26\text{-자일렌 밀도})$	1271	553	134	4026
Q3 (AR=0.8), [%]	93	85.6	83	89
$k_{AR,p} = Q3 (AR=0.8)/ (2.26\text{-자일렌 밀도})$	5841	6580	3070	17700
10 mA/g에서의 가역 용량 (Ah kg ⁻¹)	353	326		356

[0214] [†] 아세틸렌과 함께 한 실험실 화학적 증착(Chemical Vapor Deposition) 방법이 TIMREX KS 5-25 합성 흑연을 1050°C에서 코팅하는데 사용되었다. 질소에서의 아세틸렌 가스 혼합물(1:3 비율)이 30분의 처리 시간으로 사용되었다.

[0215] 참고문헌

[0216] N. Iwashita, C. Rae Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi and M. Inagaki, Carbon 42, 701-714 (2004)

[0217] H.P. Klug and L.E. Alexander (Eds), "X-ray diffraction Procedures", John Wiley & Sons Inc., New York, London (1967)

[0218] G.-A. Nazri, G. Pistoia (Eds), "Lithium Batteries-Science and Technology", Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, USA, 2004

[0219] P. Novak, D. Goers, M.E. Spahr, "Carbon Materials in Lithium-Ion Batteries", in: Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems, F. Beguin, E. Frackowiak (Eds), Chapter 7, p. 263-328, CRC Press, Boca Raton FL, USA, 2010

[0220] P. Scherrer, "Bestimmung der Große und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Roentgenstrahlen.", Goettinger Nachrichten 2, 98 (1918)

[0221] M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds), "Lithium-Ion Batteries-Science and Technologies", Springer, New York, New York, 2009

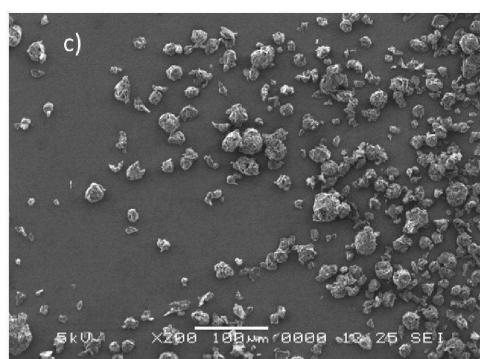
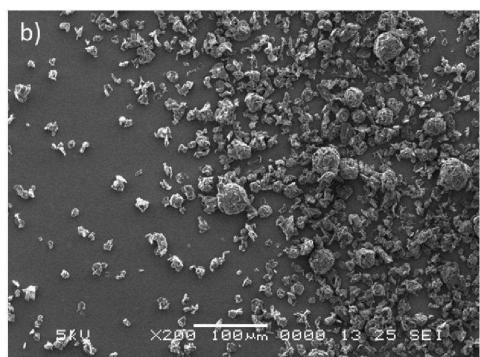
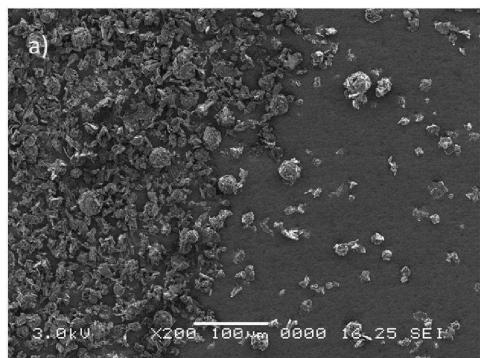
[0222] I. Barsukov, C. S. Johnson, J. E. Doninger, W. Z. Barsukov (Eds), "New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems", Chapter 3: Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2006

[0223] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319, (1938)

도면

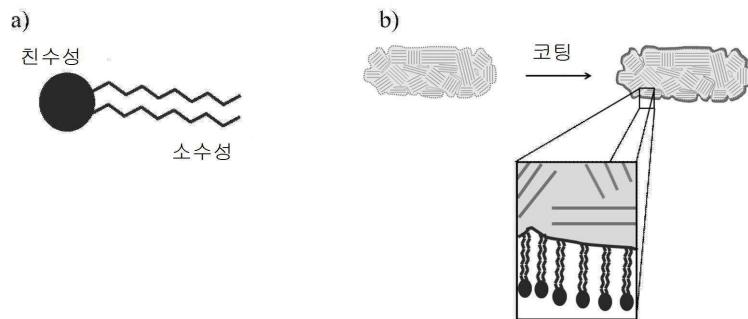
도면1

양친매성 분자로서 다양한 양의 암모늄 리그노슬포네이트를 가지는 흑연 기재 (합성 흑연 no. 3)로부터 제조된 샘플의 주사전자현미경 이미지



도면2

양친매성 탄소 전구물질 (a에 도시)이 분산물에서 친수성 용매와 상호작용하면서 (b에 도시)
어떻게 소수성 탄소 기재를 코팅하는지를 나타낸다



도면3

다양한 샘플에 대한 퍼센트 누적 부피 분포 (Q3)의 함수로서의 구형도

