



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월21일
 (11) 등록번호 10-1769872
 (24) 등록일자 2017년08월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/113 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/1395* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7009749
- (22) 출원일자(국제) 2012년09월19일
 심사청구일자 2015년09월15일
- (85) 번역문제출일자 2014년04월11일
- (65) 공개번호 10-2014-0063804
- (43) 공개일자 2014년05월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/CA2012/050651
- (87) 국제공개번호 WO 2013/040705
 국제공개일자 2013년03월28일
- (30) 우선권주장
 2,752,844 2011년09월19일 캐나다(CA)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2008112710 A*
 US20100323245 A1*
 JP2004087546 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
하이드로-퀘벡
 캐나다 에치2제트 1에이4 퀘벡 몬트리올 불바르 르네레베스크 웨스트 75
- (72) 발명자
자그힙, 까림
 캐나다, 퀘벡 지4엔 1떼8, 롱거일, 마르셀르 페롱 2006
게르피, 압델바스
 캐나다, 퀘벡 지4엑스 1두블르베2, 브로싸르, 부르바르 리바르 8655
르블랑, 도미니
 캐나다, 퀘벡 제9아쉬 4지4, 장띠이, 아브뉴. 뒤 싸지떼르 2395
- (74) 대리인
특허법인오리진

전체 청구항 수 : 총 27 항

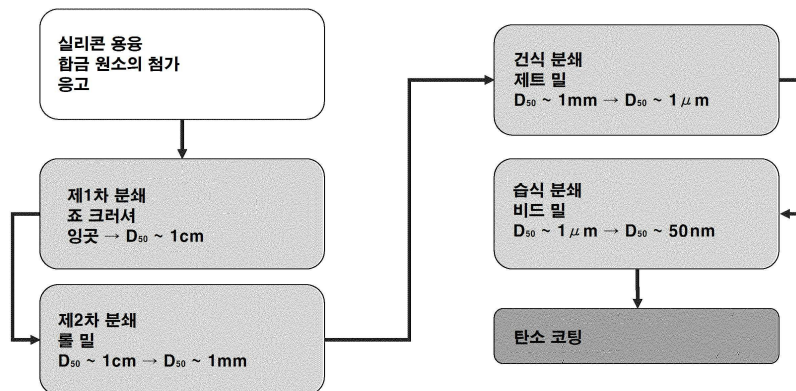
심사관 : 류동연

(54) 발명의 명칭 **입자상 양극 물질 및 이의 제조방법**

(57) 요약

IVa족 원소, 이의 산화물 또는 이의 합금의 미립자를 포함하는 입자상 물질의 제조방법으로서, (a) IVa족 원소, 이의 산화물 또는 이의 합금의 잉곳으로부터의 미립자를 건식 분쇄하여 마이크로미터 크기의 미립자를 획득하는 단계; 및 (b) 용매 캐리어에 분산된 상기 마이크로미터 크기의 미립자를 습식 분쇄하여 10 내지 100 나노미터의 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



크기를 갖는 나노미터 크기의 미립자를 획득하는 단계, 여기서 상기 습식 분쇄 전에 또는 후에 안정화제가 첨가될 수 있음;을 포함하는 방법. 상기 방법은 (c) 상기 나노미터 크기의 미립자를 건조하는 추가적인 단계를 포함할 수 있다. 또한, 상기 방법은 (d) 상기 나노미터 크기의 미립자를 탄소 전구체와 혼합하는 단계; 및 (e) 상기 혼합물을 열분해하여 상기 미립자의 표면의 적어도 일부에 전도성 탄소 코팅을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 입자상 물질은 전기화학 전지 또는 전기화학 에너지 저장 장치의 양극의 제조에 사용될 수 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는, IVa족 원소, 이의 산화물 또는 이의 합금의 미립자를 포함하는 입자상 물질의 제조방법:

(a) IVa족 원소, 이의 산화물 또는 이의 합금의 잉곳으로부터의 미립자를 건식 분쇄하여, 0.1 내지 100 μm 크기를 가지는 마이크로미터 크기의 미립자를 획득하는 단계;

(b) 용매 캐리어에 분산된 상기 마이크로미터 크기의 미립자를 습식 분쇄하여 10 내지 100 나노미터 크기를 갖는 나노미터 크기의 미립자를 획득하는 단계, 여기서 상기 습식 분쇄 동안 또는 후에 안정화제가 첨가될 수 있음;

(d) 상기 나노미터 크기의 미립자를 탄소 전구체와 혼합하는 단계; 및

(e) 상기 혼합물을 열분해하여 상기 미립자의 표면의 적어도 일부에 전도성 탄소의 코팅을 형성하는 단계,

상기에서, 용매 캐리어의 양은 상기 입자상 물질의 5 내지 20 중량%가 되도록 조절됨.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 원소는 Si인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산화물은 Si 산화물(SiO_x)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 합금은 Li, Al, Mg, Fe, Bi, Ag, Zn, B, Ti, Sr, P 및 O 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제4항에 있어서,

상기 합금 원소의 양은 상기 입자상 물질의 2 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

(c) 상기 나노미터 크기의 미립자를 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는 비드 밀; 펍앤링 밀; 제트 밀; 또는 사이클론 밀에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 용매 캐리어는 유기 용매 또는 물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 용매 캐리어는 이소프로판올 또는 시클로헥산인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 용매 캐리어의 양은 상기 입자상 물질의 8 내지 15 중량%가 되도록 조절되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 용매 캐리어의 양은 상기 입자상 물질의 10 중량%가 되도록 조절되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 탄소 전구체는 유기 물질인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 탄소 전구체는 가교성 모노머, 올리고머, 폴리머 또는 코폴리머인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 탄소 전구체는 폴리(말레산 무수물-1-알트-옥타데센)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

형성된 전도성 탄소의 양은 상기 입자상 물질의 0.5 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

형성된 전도성 탄소의 양은 상기 입자상 물질의 2 내지 5 중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 (e) 단계는 600 내지 800℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 (e) 단계는 3 내지 10℃/min의 속도로 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 (e) 단계는 30분 내지 2시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 (e) 단계는 불활성 대기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 전도성 탄소는 비분말형인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 안정화제는 계면활성제인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 23

제1항에 있어서,

상기 안정화제는 트리톤(Triton) 100X인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 24

제1항에 있어서,

상기 입자상 물질은 전기화학 전지 또는 전기화학 에너지 저장 장치의 양극으로 사용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 전기화학 에너지 저장 장치는 리튬-이온 배터리인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 26

제24항에 있어서,

상기 전기화학 에너지 저장 장치는 실리콘-에어 배터리인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 27

제24항에 있어서,

상기 전기화학 에너지 저장 장치는 폴리머 배터리인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 일반적으로 높은 전기화학 에너지 저장 용량을 갖는 입자상 물질(particulate material)에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 본 발명은 IVa족 원소, 바람직하게는 실리콘, 이의 산화물 또는 이의 합금을 포함하는

[0001]

입자상 양극 물질에 관한 것이다. 본 발명에 따른 물질에는 전도성 탄소가 증착될 수 있다. 이의 제조방법은 건식 및 습식 분쇄 단계를 포함한다.

배경 기술

- [0002] 리튬-이온 배터리는 필수적으로 J.B. Goodenough에 의해 발명된 고전압 코발트 산화물 음극(U.S. 5,910,382 및 U.S. 6,391,493) 및 코크스 또는 흑연화된 탄소계 물질을 사용한 탄소 양극으로 구성되는 리튬 삽입 전극에 기반한 초기 90년대의 소니(Sony)에 의한 초기 작업에서부터 기술적인 성공 및 상업적 성장을 나타내었다.
- [0003] 그때로부터, 리튬-이온 배터리는 점진적으로 Ni-Cd 및 Ni-MH 배터리를 대체하였으며, 이는 대부분의 휴대용 전자 응용장치에 있어서 이들의 뛰어난 성능에 기인한다. 그러나, 이들의 비용 및 험한 조건에서 고유의 불안정성(특히, 완전히 충전된 상태에서) 때문에, 작은 크기 및 형식의 전지만이 성공적으로 상용화되었다.
- [0004] 현존하는 리튬-이온 배터리는 흑연으로부터 제조된 양극에 의존한다. 그러나, 탄소계 물질에 기반한 양극은 불과 372 mAh/g(844 mAh/cc)의 이론적 최대 용량을 가지고, 이에 따라 용량의 제한된 증가의 단점이 있다. 양극 물질로서의 용도를 위해 연구된 리튬 금속은 높은 에너지 밀도를 가지고 이에 따라 높은 용량을 발휘할 수 있지만, 덴드라이트의 성장에 따른 안정성 및 배터리가 반복적으로 충전/방전됨에 따라 단축되는 충전/방전 수명주기에 관련된 문제점을 나타낸다. 상기 단점 및 문제점 때문에, 다수의 연구가 수행되었으며, 높은 용량을 나타내고 금속으로서 리튬을 대체할 수 있는 가능한 후보 물질로서 실리콘, 주석 또는 이들의 합금을 활용하는 것이 제안되었다. 예를 들어, 실리콘(Si)은 가역적으로 실리콘과 리튬 사이의 반응을 통하여 리튬 이온을 흡착(사이에 삽입) 및 탈착(사이에서 방출)하고, 탄소계 물질보다 상당히 높아 고용량 양극 물질로서 유망한 약 4200 mAh/g(9366 mAh/cc, 2.23의 비중)의 이론적 최대 용량을 가진다.
- [0005] 실리콘-기반 양극은 이론적으로 흑연에 비해 10배의 용량 개선을 제공한다. 그러나, 실리콘-기반 양극은 실용을 위해 주기를 순환하기에는 충분히 안정적이지 않았다. 실리콘-기반 양극의 주기 성능을 개선하기 위한 한 방법은 양극의 제조에 사용되는 물질의 미립자 크기를 감소시키는 것이다. 또한, 사용되는 물질의 미립자를 탄소에 의해 코팅하는 것이 유리하다는 점이 발견되었다. 더 작은 크기는 Si 미립자의 부피 변화 및 스트레스를 제어하는 것을 돕는다. 실리콘 표면상의 탄소 코팅은 전기 통로와 같이 작용하여, 부피 변화가 있는 경우에도 집전장치와의 접촉시 손실되지 않는다.
- [0006] 실리콘은 최적화 상태에서 하기와 같은 반응에 의해, 아크로(arc furnace)에서 탄소(석탄, 목탄, 석유 코크스, 목재)에 의한 이산화실리콘(규석)의 탄소열 환원에 의해 산업적으로 제조된다:
- [0007] $SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$.
- [0008] 산업분야에서, 사용가능한 원료는 순수하지 않고, 제품은 일반적으로 Fe, Al, Ca 및 Ti와 같은 다른 원소를 포함한다. 순수한 작업, 및 순수한 원료 및 전극에 의해, 1-2% 미만의 다른 원소를 갖는 실리콘을 획득할 수 있다. 고체 실리콘은 금속이 아니기는 하지만, 이와 같은 제품은 통상적으로 야금학적 등급의 실리콘 금속이라고 불린다.
- [0009] 더 높은 순도가 요구되는 경우, 가스 블로잉(gas blowing)(건조 공기, O₂, Cl₂)과 같은 야금학적 처리가 1410°C를 초과하는 온도에서 알칼리종(K, Na, Mg, Ca, Al, Sr)을 감소시킬 수 있다. 이와 같은 종들은 액체 금속 표면으로부터 휘발되거나, 또는 슬래그(slag) 상에서 물리적으로 분리될 것이다. Fe, Ti, Cu, Cr, Mn, V, Ni, Zn, Zr 등과 같은 전이 원소가 감소되어야 할 필요가 있는 경우, 방향성 응고(directional solidification)가 사용될 수 있다. 다른 효율적인 방법은 고체 실리콘을 곱게 분쇄하고, 금속간 상(intermetallic phase)을 산(HF, HCl, H₂SO₄ 또는 혼합물)에 노출하는 것으로 구성된다. 이와 같은 야금학적 처리에 의해, 실리콘 금속 순도는 99.999%에 도달할 수 있다(5N 순도 수준).
- [0010] 더 높은 순도를 위해, SiHCl₃ 또는 SiH₄와 같은 전구체 중으로부터 Si의 화학기상증착이 필요하다, 소위 시멘스(Siemens) 공정이 완벽한 예이다. 상기 공정은 용이하게 9N 순도 수준에 도달할 수 있다.
- [0011] 실리콘-기반 양극 물질은 고체 결정형 잉곳(ingot) 또는 마이크론 크기의 분말로부터 종래의 분쇄 공정(조 크러셔(jaw crusher), 콘 크러셔(cone crusher), 롤 크러셔(roll crusher), 제트 밀 등)에 의해 적은 비용으로 제조될 수 있다. 기계적 마모 공정은 고운 미립자를 제조하기 위해 가장 많이 사용되는 고정 중에 하나이다. 산업적 습식 나노-분쇄 비드 밀(bead mill) 장비가 상용되고, 이는 미립자 크기를 10 내지 20 nm로 감소시키기 위해 사용될 수 있다(예를 들어, 인산 리튬 금속 초미세 분쇄를 위한 WO 2007/100918 참조). 이와 같은 기법은 특이

고순도 Si를 위해 유용하다.

- [0012] 복합 금속 합금 양극 분말의, 특히 Si-기반 물질의, 낮은 전기전도성의 문제에 대해 유의미한 하나의 개선점은, 양극 미립자의 수준에서 전지전도성을 개선하기 위해 양극 물질 또는 이의 전구체상으로 열분해되는 유기 탄소 전구체를 사용함으로써 달성되었다.
- [0013] 실리콘 분말의 전기전도성이 분쇄 전에 전도성 카본블랙 또는 흑연 분말을 Si 분말 또는 Si-합금과 긴밀하게 혼합함으로써 개선된다는 것이 또한 알려졌다. 카본블랙 또는 흑연 분말의 이와 같은 첨가는 보통 뛰어난 연결성을 달성하기 위해 상대적으로 많은 양의 C를 수반하고, 실리콘-기반 물질 결정 구조에 대한 C의 뛰어난 결합을 일으키지 않는다. 이와 같은 긴밀한 결합은 장기적인 주기순환 동안의 부피 변화에도 불구하고 접촉을 유지하기 위해 필수적인 것으로 판단되는 특징이다.
- [0014] 본 발명자들은 본 발명에 관련된 하기의 문헌들을 인식하고 있다: Scoyer et al.의 WO 2012/000854 및 WO 2012/000858, Kawada의 U.S. 2011/0244334 및 2011/0244333, 및 Liang et al.의 WO 2008/067677.
- [0015] 고용량 전기화학 에너지 저장 양극의 제조를 가능하게 하는 입자상 실리콘-기반 물질의 제조를 위한 개선된 방법에 대한 요구가 여전히 남아있다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명자는 IVa족 원소, 바람직하게는 실리콘, 이의 산화물 또는 이의 합금을 포함하는 입자상 물질의 제조방법을 설계하였다. 상기 방법은 나노미터 크기의 미립자를 수득하기 위해 건식 및 습식 분쇄 단계를 포함한다. 상기 나노미터 크기의 미립자는 전도성 탄소에 의해 코팅될 수 있다. IVa족 원소는 Si일 수 있다. 상기 합금은 Li, Al, Mg, Fe, Ge, C, Bi, Ag, Sn, Zn, B, Ti, Sr, P 및 O 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 물질은 양극으로서 사용될 수 있다.
- [0017] 일 면에 따르면, 본 발명은 하기를 제공한다:
- [0018] (1) 하기의 단계를 포함하는, IVa족 원소, 이의 산화물 또는 이의 합금의 미립자를 포함하는 입자상 물질의 제조방법:
- [0019] (a) IVa족 원소, 이의 산화물 또는 이의 합금의 잉곳으로부터의 미립자를 건식 분쇄하여 마이크로미터 크기의 미립자를 획득하는 단계; 및
- [0020] (b) 용매 캐리어에 분산된 상기 마이크로미터 크기의 미립자를 습식 분쇄하여 10 내지 100 나노미터의 크기를 갖는 나노미터 크기의 미립자를 획득하는 단계, 여기서 상기 습식 분쇄 전에 또는 후에 안정화제가 첨가될 수 있음.
- [0021] (2) 상기의 (1)에 있어서, 상기 원소는 Si인 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0022] (3) 상기의 (1)에 있어서, 상기 산화물은 Si 산화물(SiO_x)인 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0023] (4) 상기의 (1)에 있어서, 상기 합금은 Li, Al, Mg, Fe, Ge, C, Bi, Ag, Sn, Zn, B, Ti, Sr, P 및 O 중에서 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0024] (5) 상기의 (1) 또는 (4)에 있어서, 상기 합금 원소의 양은 상기 입자상 물질의 약 2 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0025] (6) 상기의 (1)에 있어서, (c) 상기 나노미터 크기의 미립자를 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0026] (7) 상기의 (1) 또는 (6)에 있어서, (d) 상기 나노미터 크기의 미립자를 탄소 전구체와 혼합하는 단계; 및 (e) 상기 혼합물을 열분해하여 상기 미립자의 표면의 적어도 일부에 전도성 탄소 코팅을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0027] (8) 상기의 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, (a)단계는 바람직하게는 지르코니아 비드를 사용하는 비드 밀 (bead mill); 펙앤링 밀(puck and ring mill); 제트 밀(jet mill) 또는 사이클론 밀(cyclone mill)에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

- [0028] (9) 상기의 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매 캐리어는 유기 용매 또는 물인 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0029] (10) 상기의 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매는 이소프로판올 또는 시클로헥산인 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0030] (11) 상기의 (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매 캐리어의 양은 상기 입자상 물질의 약 5 내지 20 중량%를 차지하도록 조절되는 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0031] (12) 상기의 (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매 캐리어의 양은 상기 입자상 물질의 약 8 내지 15 중량%를 차지하도록 조절되는 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0032] (13) 상기의 (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 있어서, 상기 용매 캐리어의 양은 상기 입자상 물질의 약 10 중량%를 차지하도록 조절되는 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0033] (14) 상기의 (1) 내지 (13) 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소 전구체는 유기 물질인 것을 특징을 하는 제조방법.
- [0034] (15) 상기의 (1) 내지 (13) 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소 전구체는 가교성 모노머, 올리고머, 폴리머 또는 코폴리머인 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0035] (16) 상기의 (1) 내지 (13) 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소 전구체는 폴리(말레산 무수물-1-알트-옥타데센)인 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0036] (17) 상기의 (7)에 있어서, 형성된 전도성 탄소의 양은 상기 입자상 물질의 약 0.5 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0037] (18) 상기의 (7)에 있어서, 형성된 전도성 탄소의 양은 상기 입자상 물질의 약 2 내지 5 중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0038] (19) 상기의 (7)에 있어서, (e)단계는 약 600 내지 800℃, 바람직하게는 약 650 내지 750℃, 더욱 바람직하게는 약 730℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0039] (20) 상기의 (7) 또는 (19)에 있어서, (e)단계는 약 3 내지 10℃/min, 바람직하게는 약 6℃/min의 속도로 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0040] (21) 상기의 (7), (19) 또는 (20)에 있어서, (e)단계는 약 30분 내지 2시간, 바람직하게는 약 1시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0041] (22) 상기의 (7) 및 (19) 내지 (21) 중 어느 하나에 있어서, (e)단계는 불활성 대기, 바람직하게는 아르곤 대기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0042] (23) 상기의 (7) 및 (17) 내지 (22) 중 어느 하나에 있어서, 상기 전도성 탄소는 비분말형인 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0043] (24) 상기의 (1) 내지 (23) 중 어느 하나에 있어서, 상기 안정화제는 계면활성제인 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0044] (25) 상기의 (1) 내지 (23) 중 어느 하나에 있어서, 상기 안정화제는 트리톤(Triton) 100X인 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0045] (26) 상기의 (1) 내지 (25) 중 어느 하나에 있어서, 상기 입자상 물질은 전기화학 전지 또는 전기화학 에너지 저장 장치의 양극으로 사용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0046] (27) 상기의 (26)에 있어서, 상기 전기화학 에너지 저장 장치는 리튬-이온 배터리인 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0047] (28) 상기의 (26)에 있어서, 상기 전기화학 에너지 저장 장치는 실리콘-에어 배터리인 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [0048] (29) 상기의 (26)에 있어서, 상기 전기화학 에너지 저장 장치는 폴리머 배터리인 것을 특징으로 하는 제조방법.

도면의 간단한 설명

- [0049] 도 1은 본 발명에 따른 방법을 설명하는 공정 흐름도를 나타낸다.
- 도 2는 본 발명에 따른 마이크로미터 크기의 미립자의 샘플의 레이저 스캐터링 분석장치 관찰(laser scattering analyzer observation)(LA-950V2, Horiba)로부터 획득된 미립자 크기 분포의 그래프를 나타낸다.
- 도 3은 건식 분쇄 동안 시간에 따른 평균 미립자 크기(d_{50})의 발전을 나타낸다.
- 도 4는 본 발명에 따른 마이크로미터 크기의 미립자의 추가적인 샘플의 레이저 스캐터링 분석장치 관찰(LA-950V2, Horiba)로부터 획득된 미립자 크기 분포의 그래프를 나타낸다.
- 도 5는 본 발명에 따른 마이크로미터 크기의 미립자의 다른 추가적인 샘플의 레이저 스캐터링 분석장치 관찰(LA-950V2, Horiba)로부터 획득된 미립자 크기 분포의 그래프를 나타낸다.
- 도 6은 습식 분쇄 동안 시간에 따른 평균 미립자 크기(d_{50})의 발전을 나타낸다.
- 도 7은 본 발명에 따른 나노미터 크기의 미립자의 샘플의 레이저 스캐터링 분석장치 관찰(LA-950V2, Horiba)로부터 획득된 미립자 크기 분포의 그래프를 나타낸다.
- 도 8은 추가적인 습식 분쇄 동안 시간에 따른 평균 미립자 크기(d_{50})의 발전을 나타낸다.
- 도 9는 본 발명에 따른 나노미터 크기의 미립자의 추가적인 샘플의 레이저 스캐터링 분석장치 관찰(LA-950V2, Horiba)로부터 획득된 미립자 크기 분포의 그래프를 나타낸다.
- 도 10은 1M LiPF₆-EC-DEC에서 Li/Si 복합 양극의 전압 프로파일을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0050] 본 발명자는 IVa족 원소, 바람직하게는 실리콘, 이의 산화물 또는 이의 합금을 포함하는 입자상 물질의 제조방법을 설계하였다. 상기 방법은 나노미터 크기의 미립자를 수득하기 위해 건식 및 습식 분쇄 단계를 포함한다. 상기 나노미터 크기의 미립자는 전도성 탄소에 의해 코팅될 수 있다. IVa족 원소는 Si일 수 있다. 상기 합금은 Li, Al, Mg, Fe, Ge, C, Bi, Ag, Sn, Zn, B, Ti, Sr, P 및 O 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 물질은 양극으로서 사용될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 바람직한 구현예에서, IVa족 원소는 Si이거나, 또는 산화물은 Si 산화물(SiO_x)이다. 본 발명에 따른 방법의 공정 흐름도는 도 1에 나타난다.
- [0052] 미립자 표면의 적어도 일부가 전도성 탄소에 의해 코팅될 수 있는, 입자상 Si 물질의 제조방법. 상기 방법은 하기의 단계를 포함한다: (a) Si 또는 SiO_x의 잉곳으로부터의 Si 미립자를 건식 분쇄하여 마이크로미터 크기의 미립자를 획득하는 단계; 및 (b) 용매 캐리어에 분산된 상기 마이크로미터 크기의 미립자를 습식 분쇄하여 10 내지 100 나노미터의 크기를 갖는 나노미터 크기의 미립자를 획득하는 단계. 선택적으로, 상기 습식 분쇄 전에 또는 후에 안정화제가 첨가될 수 있다. 이와 같은 제제는 미립자의 응집을 방지하는 것을 돕는다. 또한, 용매 캐리어에서 미립자의 효과적인 분산을 가능하게 한다. 적합한 안정화제는 예를 들어 WO 2008/067677에 개시된다. 이들은 일반적으로 사용되고, 예를 들어 계면활성제와 같은 표면 활성 제제를 포함한다. 통상의 기술자에 의해 이해될 바와 같이, 어떠한 다른 적합한 안정화제도 사용될 수 있다.
- [0053] 본 방법은 (c) 상기 나노미터 크기의 미립자를 건조하는 추가적인 단계를 포함할 수 있다. 더욱이, 본 방법은 하기의 추가적인 단계들을 더 포함할 수 있다: (d) (b)단계 또는 (c)단계에서 획득된 나노미터 크기의 미립자를 탄소 전구체와 혼합하는 단계; 및 (e) 상기 혼합물을 열분해하여 상기 미립자의 표면의 적어도 일부에 전도성 탄소 코팅을 형성하는 단계.
- [0054] (a)단계에서 사용되는 Si 미립자는 하기의 단계들에 의해 획득될 수 있는 밀리미터 크기의 미립자이다: (a1) 사용되는 야금학적 등급의 Si를 제공하는 단계; (a2) 상기 Si를 용융하는 단계; (a3) 상기 용융된 Si를 주조 및 냉각하여 잉곳을 획득하는 단계; 및 (a4) 상기 잉곳을 파쇄하여 밀리미터 크기의 Si 미립자를 획득하는 단계. 출발 물질의 용융은 흑연도가니(graphite crucible)를 사용하여 유도로(induction furnace)에서 수행될 수 있다. 통상에 기술자에 의해 이해될 바와 같이, 상기 공정에서 용융을 위한 어떠한 적합한 수단도 사용될 수

있다. 또한, 용융 공정은 예를 들어 아르곤과 같은 불활성 기체가 사용되는 불활성 대기에서 수행된다.

- [0055] 용융된 Si의 온도는 약 1410-1650℃, 바람직하게는 약 1450℃로 상승되고, 그 후 몰드에서 주조되고 실온으로 냉각된다. 상기 공정에서 사용되는 적합한 몰드 형태는 예를 들어 흑연 몰드이지만, 통상의 기술자에 의해 이해되는 것처럼 임의의 다른 적합한 몰드 형태도 사용될 수 있다. 상기 용융된 Si를 냉각한 후에 형성된 잉곳은 센티미터 크기의 미립자로, 그후 밀리미터 크기의 미립자로 파쇄된다. 상기 파쇄는 지르코니아 또는 텅스텐 카바이드와 같은 마모저항성 라이너(abrasion resistant liner)를 가질 수 있는 죠 크리셔를 사용하여 수행될 수 있다. 이와 같은 파쇄는 일반적으로 센티미터 크기의 미립자를 수득하고, 이는 예를 들어 롤 크리셔를 사용하여 밀리미터 크기의 미립자로 추가적으로 분쇄된다.
- [0056] 본 발명의 구현예에서, 밀리미터 크기의 Si 미립자를 마이크로미터 크기의 미립자로 건식 분쇄하는 것(상기의 (a)단계)은 예를 들어 체트 밀, 비드 밀, 퍽앤링 밀 또는 사이클론 밀에서 수행될 수 있다. 통상의 기술자에 의해 이해될 바와 같이, 어떠한 다른 적합한 분쇄 수단도 사용될 수 있다. 비드 밀에 사용되는 비드는 예를 들어 5 mm 지르코니아 비드일 수 있다.
- [0057] 마이크로미터 크기의 Si 미립자는 용매 캐리어에 분산되고, 그 후 나노미터 크기의 미립자로 분쇄(습식 분쇄)된다(상기 (b)단계). 이와 같은 단계는 예를 들어 0.3 mm 지르코니아 비드에 의한 비드 밀에서 수행될 수 있다. 용매 캐리어는 유기 용매일 수 있다. 예를 들어, 용매 캐리어는 C₁-C₁₂ 알코올과 같은 알코올 또는 물일 수 있다. 본 발명의 구현예에서, 마이크로미터 크기의 미립자는 이소프로판올 또는 푸르푸릴 알코올에 분산되었으나, 통상의 기술자에 의해 이해될 바와 같이, 어떠한 다른 적합한 용매도 상기 공정에서 사용될 수 있다. 용매 캐리어는 Si 양의 약 5-20 중량%, 바람직하게는 약 8-15 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 중량%의 양으로 사용된다.
- [0058] 나노미터 크기의 Si 미립자는 추가적으로 탄소 전구체와 혼합될 수 있다(상기 (c)단계). 본 발명의 구현예에서, 미립자는 습윤 형태, 즉 여전히 용매 캐리어 내에 있다(상기 (b)단계에서 획득된 미립자). 다른 구현예에서, 미립자는 습윤 형태이다(상기 (c)단계에서 획득된 미립자). 열분해(상기 (e)단계) 후에 증착된 전도성 탄소가 미립자와 긴밀하게 접촉하도록 미립자 표면의 함침(impregnation)을 달성하기 위해, 탄소 전구체는 Si 미립자와 긴밀하게 혼합된다.
- [0059] 탄소 전구체는 유기 탄소 전구체일 수 있다. 더욱이, 탄소 전구체는 예를 들어 가교성 모노머, 올리고머, 폴리머 또는 코폴리머, 바람직하게는 폴리(말레산 무수물-1-알트-옥타데센)일 수 있다. 통상의 기술자에 의해 이해될 바와 같이, 나노미터 크기의 Si 미립자의 표면에 흡착되어 열분해 후에 전도성 탄소층을 남기는 어떠한 적합한 물질도 상기 공정에서 사용될 수 있다. 본 발명의 구현예에서, 사용되는 탄소 전구체의 양은 예를 들어 Si 양의 약 2-10 중량%, 바람직하게는 약 5 중량%일 수 있다.
- [0060] 나노미터 크기의 Si 미립자 및 탄소 전구체의 혼합물에는 열분해가 가해진다(상기 (e)단계). 이와 같은 단계는 탄소 전구체가 연소되고 나노미터 크기의 Si 미립자의 표면에 전도성 탄소층이 증착될 수 있게 한다. 증착된 전도성 탄소는 바람직하게는 비분말형이다. 본 발명의 구현예에서, 혼합물의 열분해는 약 600-800℃, 바람직하게는 약 650-750℃, 더욱 바람직하게는 약 725℃의 온도에서 수행된다. 열분해 동안의 건조속도는 예를 들어 약 3-10℃/min, 바람직하게는 약 6℃/min일 수 있다. 또한, 건조시간은 예를 들어 약 30분 내지 2시간, 바람직하게는 약 1시간일 수 있다. 이와 같은 단계는 예를 들어 아르곤 대기와 같은 불활성 대기에서 수행될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 구현예에서, 열분해된 혼합물이 냉각되는 후속 단계가 수행된다. 이와 같은 단계는 약 2℃/min의 냉각속도로 수행된다.
- [0062] 본 발명에 따른 공정에서 획득된 마이크로미터 크기의 Si 미립자는 특히 (a)건식 분쇄 단계에서 0.1-100 μm의 평균 크기를 나타낸다. 본 발명에 따른 공정에서, 특히 (b)습식 분쇄 단계에서, 획득된 나노미터 크기의 Si 미립자는 10-100 nm의 평균 크기를 나타낸다.
- [0063] 일 면에 따르면, 본 발명은 상기한 바와 같이 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 입자상 Si 물질을 제공한다. 본 발명의 구현예에서, 미립자의 평균 크기는 약 10-100 nm, 바람직하게는 약 50-90 nm, 더욱 바람직하게는 약 70 nm이다. 더욱이, 본 발명의 구현예에서 상기 물질은 약 0.5-10 중량%, 바람직하게는 약 2-5 중량%의 탄소 함량을 갖는다.
- [0064] 다른 면에 따르면, 본 발명은 상기한 바와 같이 본 발명에 따른 물질을 사용하여 제조된 양극을 제공한다.
- [0065] 또 다른 면에 따르면, 본 발명은 상기한 바와 같이 본 발명에 따른 양극을 포함하는 전기화학 전지 또는 전기화

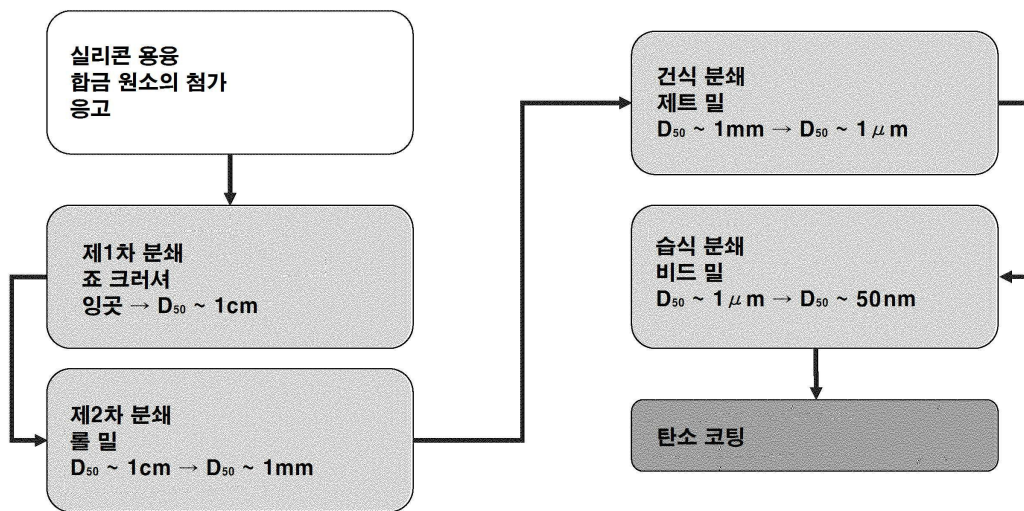
학 에너지 저장 장치를 제공한다.

- [0066] 또 다른 면에 따르면, 본 발명은 상기한 바와 같이 본 발명에 따른 양극을 포함하는 전기화학 에너지 저장 장치를 제공한다. 상기 전기화학 에너지 저장 장치는 리튬-이온 배터리, 실리콘-에어 배터리 또는 폴리머 배터리일 수 있다.
- [0067] 실시예 1
- [0068] 상용되는 야금학적 등급의 실리콘(Si) 10 kg이 아르곤 대기에서 흑연도가니를 사용하여 유도로에서 용융되었다. 액체 실리콘이 1450°C의 온도에서 완전한 균질화를 위해 10분 동안 유지되고, 흑연 몰드에 주조되어 실온으로 냉각되도록 하였다. X-선 형광 분광법에 의해 측정된 획득된 잉곳의 불순물 함량은 물질의 2 중량% 미만이다.
- [0069] 실시예 2
- [0070] 실시예 1로부터의 잉곳이 금속 오염을 낮추기 위한 마모저항성 지르코니아 라이너를 갖는 죠 크러셔(JCA- 100, Makino)를 사용하여 센티미터 크기의 미립자로 파쇄되었다.
- [0071] 실시예 3
- [0072] 실시예 2로부터의 센티미터 크기의 미립자가 지르코니아 롤을 갖는 롤 크러셔(MRCA-1, Makino)를 사용하여 추가적으로 분쇄되어 밀리미터 크기의 미립자를 달성하였다.
- [0073] 실시예 4
- [0074] 실시예 3으로부터의 밀리미터 크기의 미립자가 5 mm 지르코니아 비드를 사용하는 비드 밀(PV-250, Hosokawa)에서 분쇄되어 마이크로미터 크기의 미립자를 달성하였다. 레이저 스캐터링 분석장치 관찰(LA-950V2, Horiba)은 건식 밀링이 0.3 μm - 3 μm 범위의 마이크로미터 크기의 주요 미립자를 야기한다는 것을 보여준다(도 2).
- [0075] 실시예 5
- [0076] 실시예 3으로부터의 밀리미터 크기의 미립자가 텅스텐 카바이드를 사용하는 펄버리셋 밀(Pulverisette 9, Fritsch)에서 분쇄되어 마이크로미터 크기의 미립자를 달성하였다(도 3).
- [0077] 레이저 스캐터링 분석장치 관찰(LA-950V2, Horiba)은 건식 밀링이 300초 후에 0.3 μm - 100 μm 범위의 마이크로미터 크기의 주요 미립자를 야기한다는 것을 보여준다(도 4).
- [0078] 실시예 6
- [0079] 실시예 3으로부터의 밀리미터 크기의 미립자가 사이클론 밀(150BMW, Shizuoka plant)을 사용하여 분쇄되어 마이크로미터 크기의 분말을 달성하였다. 레이저 스캐터링 분석장치 관찰(LA-950V2, Horiba)은 건식 밀링이 1회 통과 후에 0.2 μm - 20 μm 범위의 마이크로미터 크기의 주요 미립자를 야기한다는 것을 보여준다(도 5).
- [0080] 실시예 7
- [0081] 실시예 6으로부터의 마이크로미터 크기의 분말이 트리톤(Triton) 100X 계면활성제(고체에 대해 0.5 중량%)의 존재하에서 이소프로필 알코올(IPA) 용액에 10 중량%의 고체 농도로 분산되었고, 그 후 0.3 mm 지르코니아 비드를 사용한 비드 밀(SC100/32-ZZ mill, Nippon Coke)에서 분쇄하여 나노미터 크기의 미립자를 달성하였다(도 6).
- [0082] 레이저 스캐터링 분석장치 관찰(LA-950V2, Horiba)은 습식 밀링이 300분 후에 100nm - 1000nm 범위의 나노미터 크기의 주요 미립자를 야기한다는 것을 보여준다(도 7).
- [0083] 실시예 8
- [0084] 실시예 7로부터의 미립자 분산액이 0.03 mm 지르코니아 비드를 사용한 비드 밀(MSC-100-ZZ mill, Nippon Coke)에서 분쇄되어 나노미터 크기의 미립자를 달성하였다(도 8).
- [0085] 레이저 스캐터링 분석장치 관찰(LA-950V2, Horiba)은 습식 밀링이 695분 후에 40nm - 150nm 범위의 나노미터 크기의 주요 미립자를 야기한다는 것을 보여준다(도 9).
- [0086] 실시예 9
- [0087] (IPA를 대신하여) 시클로헥산에 마이크로미터 크기의 분말이 분산된다는 차이점 외에 실시예 7에서 상기한 바와 같이 실험이 수행되었다. 습식 밀링 후에, 미립자 크기는 700분 후에 80nm - 180nm 범위 내였다.

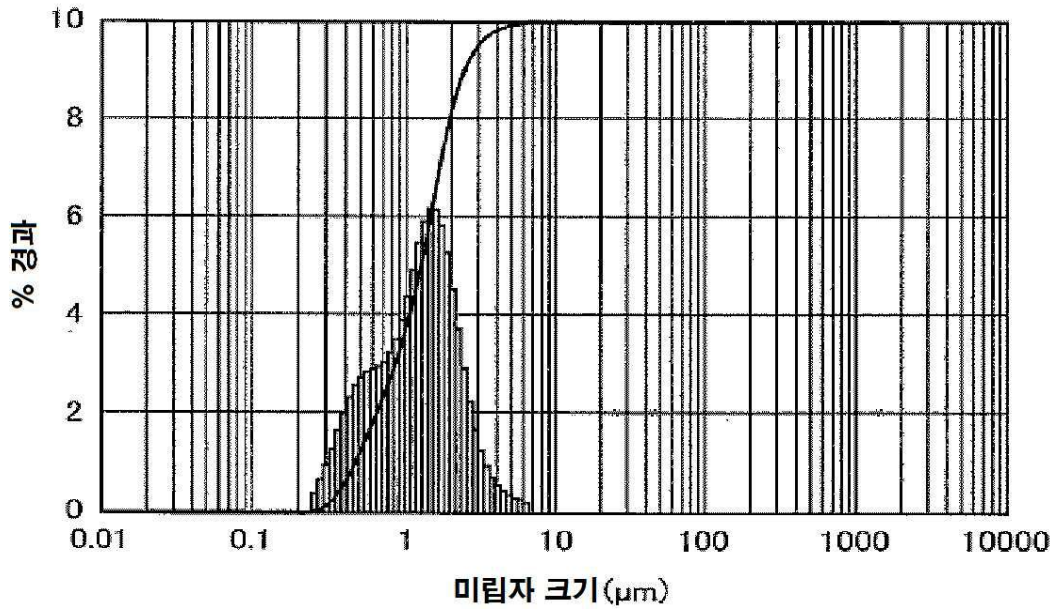
- [0088] 실시예 10
- [0089] 마지막 단계에서, IPA에 용해된 폴리(말레산 무수물-1-알트-옥타데센) 용액이 Si에 대해 5 중량% 폴리(말레산 무수물-1-알트-옥타데센)의 비로 IPA 중의 Si와 혼합되었다. 상기 혼합된 용액은 충분히 교반되었고, 그 후 교반하는 동안 건조 공기를 불어 실온에서 건조되었다.
- [0090] 건조된 분말은 6°C/min로 725°C까지 가열되고, 아르곤 흐름 하의 로터리 킬른(rotary kiln) 내에서 725°C에서 1 시간 동안 유지되고, 그 후 2°C/min의 냉각 속도로 냉각된다. 이와 같은 처리 후에, 50-200 nm의 평균 크기를 갖는 탄소 코팅된 나노미립자의 대형 응집체가 획득된다. C, S 분석장치(LECO법)에 의해 측정하면, 열분해 탄소 함량은 1.4%이다. 이에 따라 획득된 생산물은 C-Si로 지칭된다.
- [0091] 실시예 11
- [0092] 전기화학적 평가를 위해, 양극은 Si 분말을 탄소 전도체 및 알긴산 수용성 결합제 및 H₂O와 혼합함으로써 제조되었다. 그 후, 슬러리(slurry)는 구리포일(copper foil)에 가해지고, 120°C의 진공에서 12시간 동안 건조되었다. 전기화학적 특성화는 1M LiPF₆-EC-DEC 중의 양극으로서 리튬 금속을 갖는 동전형 전지에서 수행되었다. 3개의 양극 복합 전극이 평가되었다: 건식 밀링된 Si(실시예 4), IPA 중의 나노-Si(실시예 8) 및 시클로헥산 중의 나노-Si(실시예 9). 전지들은 2.5V와 10mV 사이에서 순환되었다. 도 10의 첫번째 방전은 미립자 크기가 전지의 전압 프로파일에 영향을 준다는 것을 나타낸다. 또한, 분쇄 미질로서 다른 용매를 사용하는 것이 미립자 크기를 더욱 줄이는 것을 돕는다. 미립자 크기가 감소하였던 경우에, 평균 전압은 점진적으로 증가하였다: Si-건식 밀링에 대해 35mV(0.3-3.0 μm), 나노-Si-시클로헥산에 대해 78mV(80-180nm) 및 나노-Si-IPA에 대해 92mV(50-150mV). 미립자 크기를 감소시키는 것은 이와 같은 물질의 성능을 개선시키고, 또한 방전 전압을 0V에서 약간 증가시키는데, 이는 배터리의 안정성이 개선되었음을 나타낸다.
- [0093] 본 발명은 상기에서 이의 구체적인 구현예에 의해 설명되었으나, 첨부된 청구범위에서 정의된 바와 같은 대상 발명의 본질 및 특성에서 벗어나지 않은 범위 내에서 변형될 수 있다.
- [0094] 본 명세서에는 다수의 문헌을 언급하는데, 이들은 내용은 전부 여기에 참조용으로 포함된다.

도면

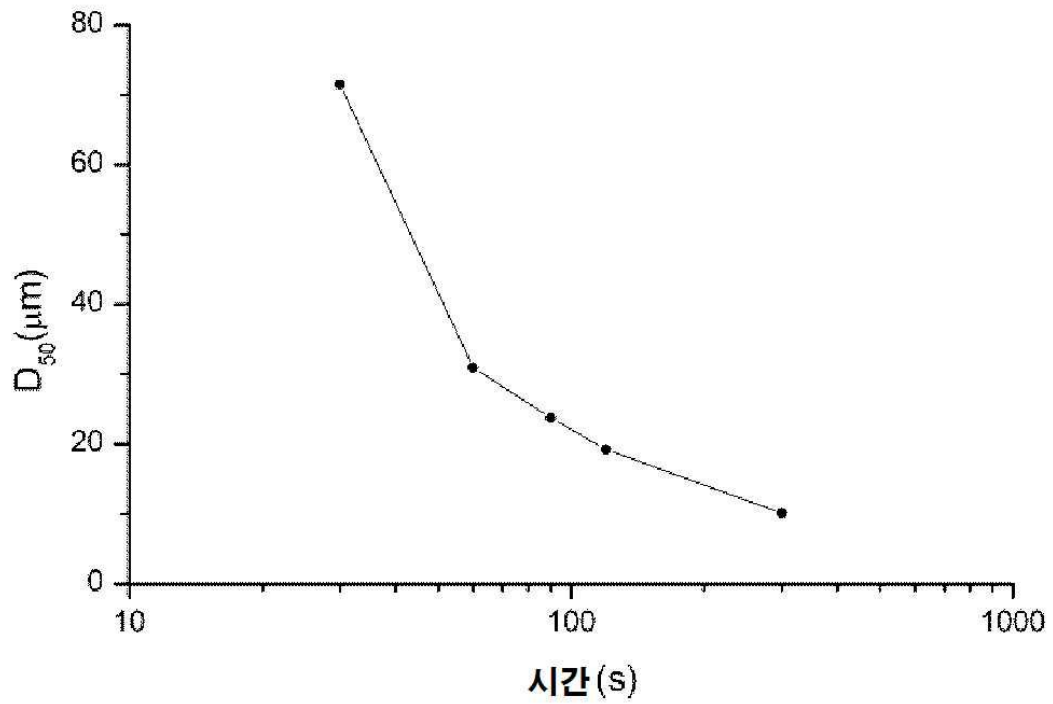
도면1



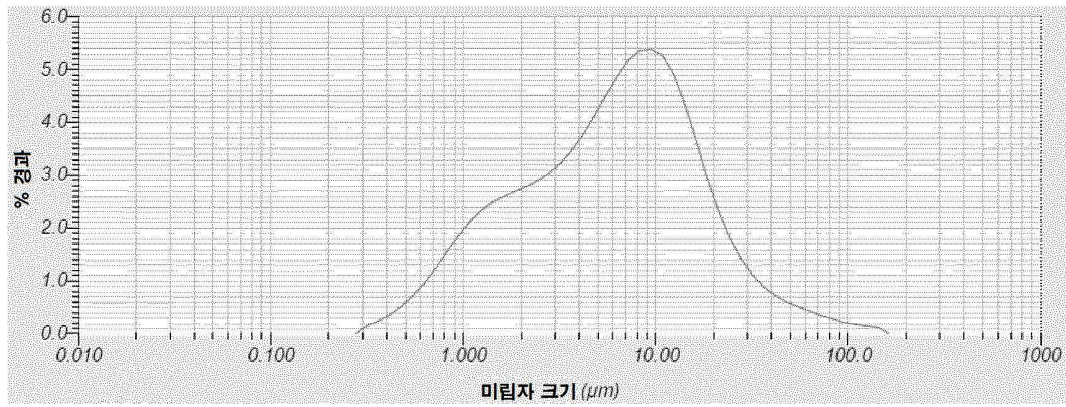
도면2



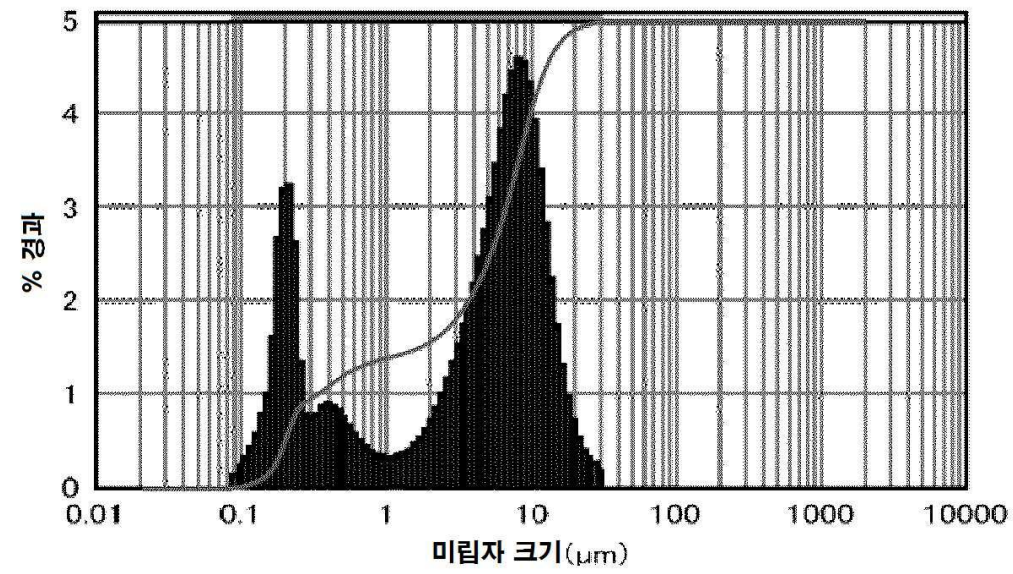
도면3



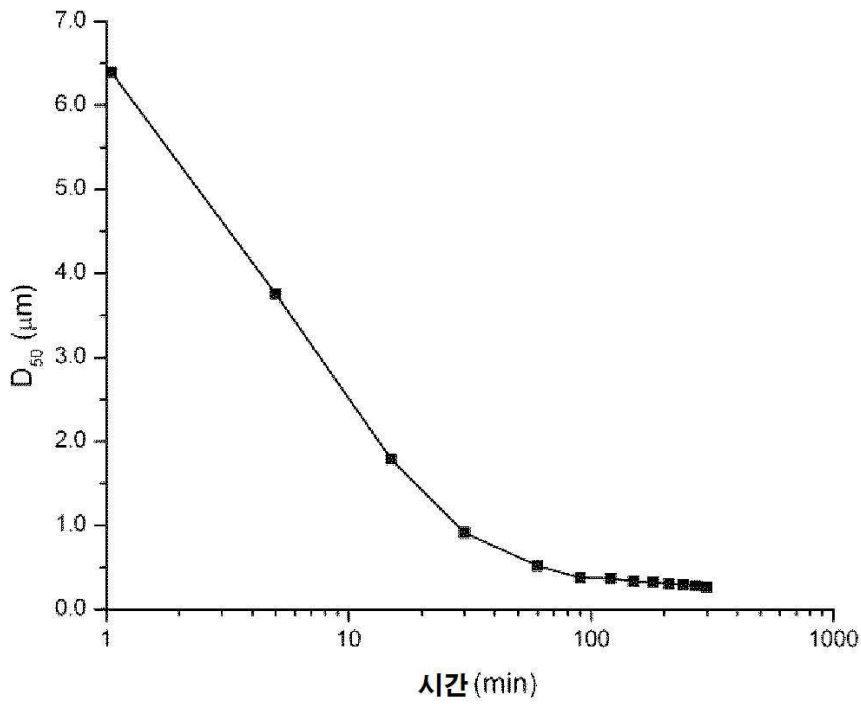
도면4



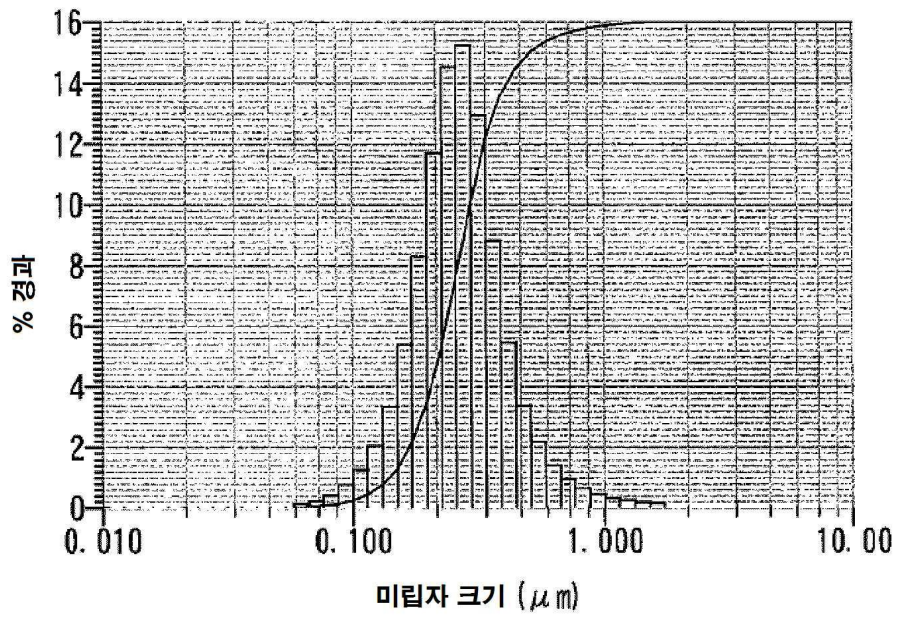
도면5



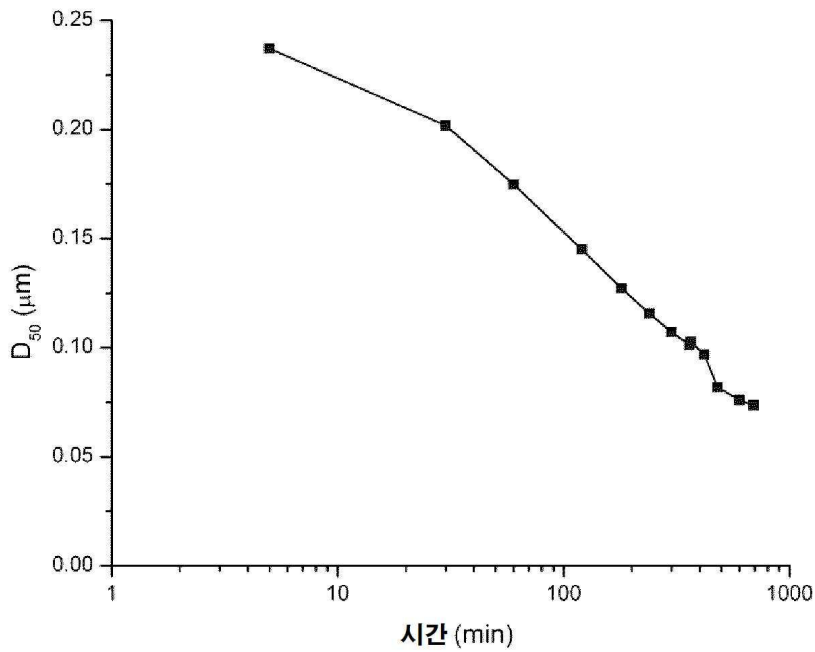
도면6



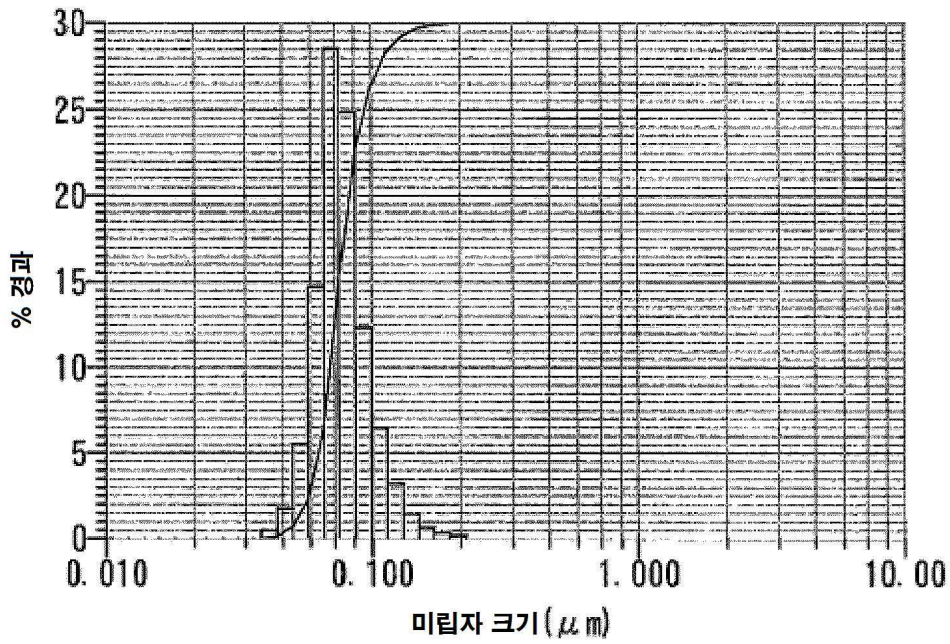
도면7



도면8



도면9



도면10

