



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0074282
(43) 공개일자 2021년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7008821
(22) 출원일자(국제) 2019년10월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년03월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/055980
(87) 국제공개번호 WO 2020/077296
국제공개일자 2020년04월16일
(30) 우선권주장
62/744,832 2018년10월12일 미국(US)

(71) 출원인
알베마를 코포레이션
미국 28209-4615 노스 캐롤라이나주 샬럿 콩그레스 스트리트 4250 스위트 900
(72) 발명자
장 인지
미국 28214 노스 캐롤라이나주 샬럿 스타 힐 레인 4927
탕 종
미국 28214 노스 캐롤라이나주 샬럿 스타 힐 레인 4927
(74) 대리인
특허법인코리아나

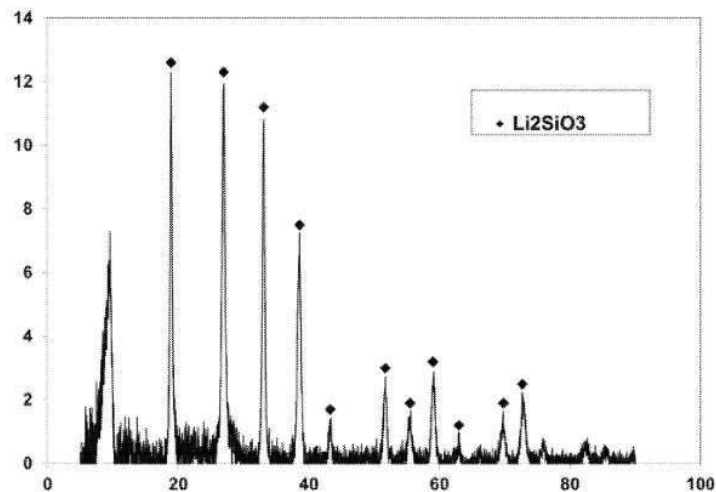
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 실리콘 및 리튬을 포함하는 입자들

(57) 요약

본 발명은 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들을 포함하는 조성물을 제공하며, 이 때 코팅은 탄소 및 하나 이상의 리튬 실리케이트로 구성되며, 상기 코팅된 입자들은 코팅된 입자의 총 중량에 대해 약 0.10 중량% 이상의 탄소 함량 및 약 1 중량% 이상의 리튬 함량을 가지는 실리콘을 포함한다. 이러한 조성물들의 제조 공정 또한 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/5825 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 및 하나 이상의 리튬 실리케이트로 구성된 코팅을 가지는 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들을 포함하는 조성물로서, 상기 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들은 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들의 총 중량에 대해 약 0.10 중량% 이상의 탄소 함량 및 약 1 중량% 이상의 리튬 함량을 가지는, 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 탄소 함량은 약 0.10 중량% 내지 약 10 중량% 범위임을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 리튬 함량은 약 1 중량% 내지 약 15 중량% 범위임을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 리튬 및 탄소는 약 2:1 내지 약 50:1의 리튬:탄소 중량비로 존재함을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 5

청구항 1-4 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들은 약 0.005 마이크로미터 이상의 평균 입자 크기를 가짐을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 6

청구항 1-4 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들은 약 0.05 마이크로미터 내지 약 25 마이크로미터 범위의 평균 입자 크기를 가짐을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 7

청구항 1-6 중 어느 한 항의 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들을 포함하는 활물질을 가지는 애노드.

청구항 8

다음에 포함하는 이차 전지:

청구항 1-6 중 어느 한 항의 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들을 포함하는 활물질을 가지는 애노드,

캐소드,

분리막, 및

전해질 용액.

청구항 9

다음에 포함하는, 실리콘을 포함하는 입자들 상에 탄소 및 하나 이상의 리튬 실리케이트로 구성된 코팅을 형성하는 공정:

a) 실리콘을 포함하는 입체들과 액체 매질, 탄소 전구체 및 리튬 전구체를 포함하는 전구체 혼합물을 조합 및 혼합하여 습윤 혼합물을 형성하는 단계, 및

b) 습윤 혼합물의 적어도 일부를 가열하여 실리콘을 포함하는 입자 상에 코팅을 형성하는 단계,

이 때, 코팅 형성 후, 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들이 수득되며, 코팅된 입자들은 입자의 총 중량에 대해 약 0.10 중량% 이상의 탄소 함량 및 약 1 중량% 이상의 리튬 함량을 가짐.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 탄소 전구체의 적어도 일부를 습윤 혼합물에 공급하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는, 공정.

청구항 11

다음을 포함하는, 실리콘을 포함하는 입자들 상에 탄소 및 하나 이상의 리튬 실리케이트로 구성된 코팅을 형성하는 공정:

A) 실리콘을 포함하는 입자들과 액체 매질 및 리튬 전구체를 포함하는 전구체 혼합물을 조합 및 혼합하여 습윤 혼합물을 형성하는 단계, 및

B) 탄소 전구체를 습윤 혼합물에 공급하면서 습윤 혼합물의 적어도 일부를 가열하여, 실리콘을 포함하는 입자들 상에 코팅을 형성하는 단계,

이 때, 코팅 형성 후, 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들이 수득되며, 코팅된 입자들은 입자의 총 중량에 대해 약 0.10 중량% 이상의 탄소 함량 및 약 1 중량% 이상의 리튬 함량을 가짐.

청구항 12

청구항 10 또는 11에 있어서, 탄소 전구체는 기체 형태로 습윤 혼합물에 공급됨을 특징으로 하는, 공정.

청구항 13

청구항 9 또는 11에 있어서, 액체 매질은 극성 용매 또는 극성 용매와 비극성 용매의 혼합물을 포함함을 특징으로 하는, 공정.

청구항 14

청구항 9-12 중 어느 한 항에 있어서, 탄소 전구체는, 탄소 및 수소를 포함하고, 선택적으로 산소 및/또는 질소를 포함하는 유기 화합물임을 특징으로 하는, 공정.

청구항 15

청구항 9 또는 11에 있어서, 실리콘을 포함하는 입자들은 탄소 전구체에 대해 약 0.01:1 이상의 탄소:실리콘 원자 비의 양으로 존재함을 특징으로 하는, 공정.

청구항 16

청구항 9-11 중 어느 한 항에 있어서, 리튬 전구체는 탄소 전구체에 대해 약 0.0015:1 이상의 리튬:탄소 원자 비의 양으로 존재함을 특징으로 하는, 공정.

청구항 17

청구항 9 또는 11에 있어서, 리튬 전구체는 실리콘을 포함하는 입자들에 대해 약 0.03:1 이상의 리튬:실리콘 원자 비의 양으로 존재함을 특징으로 하는, 공정.

청구항 18

청구항 9에 있어서, 탄소 전구체는 액체 매질에서 약 3 중량% 이상의 농도를 가짐을 특징으로 하는, 공정.

청구항 19

청구항 9 또는 11에 있어서, 리튬 전구체는 액체 매질에서 약 2 중량% 이상의 농도를 가짐을 특징으로 하는, 공정.

청구항 20

청구항 9 또는 11에 있어서, 액체 매질은 실리콘을 포함하는 입자들의 그램 당 약 0.2 mL 이상의 양으로 존재함을 특징으로 하는, 공정.

청구항 21

청구항 9-20 중 어느 한 항에 있어서, 가열단계는 약 500° C 이상의 온도에서 수행됨을 특징으로 하는, 공정.

청구항 22

청구항 9-21 중 어느 한 항에 있어서, 가열단계는 비활성 대기에서 수행됨을 특징으로 하는, 공정.

청구항 23

청구항 9-22 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘을 포함하는 입자들은 약 0.005 마이크론 이상의 평균 입자 크기를 가짐을 특징으로 하는, 공정.

청구항 24

청구항 9-22 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘을 포함하는 입자들은 약 0.05 마이크론 내지 약 25 마이크론 범위의 평균 입자 크기를 가짐을 특징으로 하는, 공정.

청구항 25

청구항 9에 있어서, 탄소 전구체의 용액을 리튬 전구체의 용액과 조합하여, 탄소 전구체 및 리튬 전구체를 포함하는 액체 매질을 수득하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는, 공정.

청구항 26

청구항 9-11 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들과 애노드를 조합하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는, 공정.

청구항 27

청구항 25에 있어서, 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들을 포함하는 활물질을 가지는 애노드; 캐소드; 분리막; 및 전해질 용액으로부터 이차 전지를 형성하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는, 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

기술 분야

[0002]

본 발명은 탄소 및 리튬 실리케이트를 포함하는 레이어로 코팅된 실리콘 및/또는 실리콘 산화물을 포함하는 입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

배경

[0004]

실리콘 산화물은 전지의 에너지 밀도를 향상시키기 위해 리튬 이온 전지에서 애노드 (음 전극) 활물질로 자주 사용된다. 리튬 이온 전지의 첫 번째 사이클에서 활성 리튬의 비가역적 손실은 실리콘 산화물과 리튬의 부반응에 의해 유발되어 리튬 실리케이트를 형성하는 것으로 여겨지며, 이는 캐소드 및 전해질로부터 리튬 일부의 비가역적 손실이다.

[0005]

충-방전에 기여하지 않는 리튬 화합물을 형성하는 비가역적 반응을 억제하고 초기 충-방전 효율을 향상시키기 위해 실리콘 산화물에서 리튬 실리케이트를 형성하는 실리콘 산화물의 리튬 도핑이 연구되어 왔다. 실리콘 산화물의 리튬 도핑을 위한 공지된 방법은 일반적으로 두 단계를 포함하며 종종 비활성 대기를 필요로 한다.

발명의 내용

[0006]

발명의 요약

[0007]

본 발명은 탄소 및 리튬 실리케이트를 포함하는 코팅을 갖는 실리콘을 포함하는 입자를 제공하며, 여기서 실리콘을 포함하는 입자는 일반적으로 실리콘 입자 및/또는 하나 이상의 실리콘 산화물을 포함하는 입자, 또는 실리

콘 입자와 하나 이상의 실리콘 산화물을 포함하는 입자의 혼합물이다. 하나 이상의 실리콘 산화물을 포함하는 입자는 종종 일부 원소 실리콘을 포함하고; 실리콘 입자는 종종 소량의 하나 이상의 실리콘 산화물을 포함한다. 유리하게는, 코팅은 한 단계로 입자 상에 형성 될 수 있고, 코팅은 실질적으로 균일한 것으로 여겨진다.

[0008] 본 발명의 일 구체예는 실리콘을 포함하는 코팅된 입자를 포함하는 조성물로서, 이 때 상기 코팅은 탄소 및 하나 이상의 리튬 실리케이트로 구성된다. 실리콘을 포함하는 코팅된 입자는 실리콘을 포함하는 코팅된 입자의 총 중량에 대해 약 0.10 중량% 이상의 탄소 함량 및 약 1 중량% 이상의 리튬 함량을 갖는다.

[0009] 본 발명의 또 다른 구체예는 탄소 및 하나 이상의 리튬 실리케이트로 구성된 코팅을 입자상에 갖는, 실리콘을 포함하는 입자들을 포함하는 조성물의 형성 방법이다. 실리콘을 포함하는 코팅된 입자는 실리콘을 포함하는 코팅된 입자의 총 중량에 대해 약 0.10 중량% 이상의 탄소 함량 및 약 1 중량% 이상의 리튬 함량을 갖는다. 이 공정은 실리콘을 포함하는 입자와 액체 매질, 탄소 전구체 및 리튬 전구체를 포함하는 전구체 혼합물을 조합 및 혼합하여 습윤 혼합물을 형성하는 단계, 및 습윤 혼합물의 적어도 일부를 가열하여 실리콘을 포함하는 입자 상에 코팅을 형성하는 단계를 포함한다.

[0010] 본 발명의 이들 및 다른 구체예 및 특징은 하기 설명, 도면 및 첨부된 청구범위로부터 더욱 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 실시예 1에서 제조된 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들에 관한 분말 XRD 패턴이다.

도 2는 실시예 2에서 제조된 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들에 관한 분말 XRD 패턴이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 발명의 상세한 설명

[0013] 본 명세서에서 사용되는 “레이어”라는 단어는 “코팅”이라는 단어와 동일한 의미를 가진다. 실리콘을 포함하는 입자와 관련하여 사용되는 각각의 용어 “레이어” 및 “코팅”은 이러한 입자의 표면의 적어도 일부, 바람직하게는 이러한 입자 표면의 실질적으로 전부 또는 전부가 “레이어” 또는 “코팅”에 의해 커버되거나 이와 접촉됨을 나타낸다. 유사하게, 실리콘을 포함하는 입자와 관련하여 “코팅된”이라는 용어는 입자 표면의 적어도 일부, 바람직하게는 입자 표면의 실질적으로 전부 또는 전부가 물질(들)에 의해 커버 또는 이와 접촉됨을 나타내며, 이 물질로 입자는 “코팅된” 것으로 지칭된다. 또한, “코팅된 입자”라는 어구는 본 명세서 전체에서 “실리콘을 포함하는 코팅된 입자”라는 어구와 호환적으로 사용된다.

[0014] 본 발명의 조성물은 코어-셸 구조를 갖는 것으로 여겨지며, 여기서 셸은 탄소 및 리튬 실리케이트를 포함하는 코팅 또는 레이어이고, 그리고 일반적으로 비결정질인 실리콘 및/또는 실리콘 산화물(들)은 코어이다. 코어의 실리콘 및/또는 실리콘 산화물(들)은 종종 각각 벌크 실리콘 또는 벌크 실리콘 산화물로 지칭된다.

[0015] 어구 “실리콘 산화물 입자”는 본 명세서 전반에 걸쳐 “하나 이상의 실리콘 산화물의 입자”와 호환적으로 사용된다.

[0016] 본 발명의 조성물은 약 0.005 마이크론 이상, 바람직하게는 약 0.05 마이크론 이상의 평균 입자 크기를 가지며, 실리콘을 포함하는 코팅된 입자이다. 일반적으로, 코팅된 입자는 약 0.05 마이크론 내지 약 25 마이크론의 평균 입자 크기를 가지며; 바람직하게는, 평균 입자 크기는 약 0.1 마이크론 내지 약 20 마이크론, 더 바람직하게는 약 0.1 마이크론 내지 약 15 마이크론, 훨씬 더 바람직하게는 약 1 마이크론 내지 약 15 마이크론이다.

[0017] 코팅된 입자는 실리콘을 포함하는 입자이며, 이러한 입자는 실리콘 및/또는 하나 이상의 실리콘 산화물로 구성된다. 입자가 실리콘으로 구성되는 경우, 입자는 일반적으로 약 95% 이상의 실리콘, 바람직하게는 약 99% 이상의 실리콘을 포함하며, 불순물은 무시되고, 여기서 불순물은 실리콘 및 산소 이외의 원소로 정의되는데, 실리콘 입자는 종종 소량의 하나 이상의 실리콘 산화물을 포함하기 때문이다.

[0018] 코팅된 입자가 하나 이상의 실리콘 산화물로 구성되는 경우, 코팅된 입자의 실리콘 산화물은 일반식이 SiO_x 이며, 이 때 x 는 약 0.75 내지 약 2.0이고; 바람직하게는 x 는 약 0.9 내지 약 1.8, 더 바람직하게는 약 0.9 내지 약 1.5이다. 실리콘 산화물은 SiO 및/또는 SiO_2 를 포함할 수 있다. 바람직하게는 실리콘 산화물은 SiO 를 포함하고; 더욱 바람직하게는 실리콘 산화물은 SiO_2 이다. 실리콘 산화물 입자는 일반적으로 약 95% 이상의 실리콘 산화물, 바람직하게는 약 99% 이상의 실리콘 산화물을 포함하며, 불순물은 무시되고 여기서 불순물은 실리콘 및 산소 이

외의 원소로 정의된다. 하나 이상의 실리콘 산화물을 포함하는 입자는 종종 일부 원소 실리콘을 포함한다.

- [0019] 실리콘을 포함하는 코팅된 입자의 코팅은 리튬 실리케이트 및 탄소로 구성된다. 코팅된 입자의 탄소 함량은 코팅된 입자의 총 중량에 대해 약 0.10 중량% 이상, 바람직하게는 약 0.10 중량% 내지 약 10.0 중량% 범위, 더 바람직하게는 약 0.10 중량% 내지 약 8.0 중량% 범위, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.10 중량% 내지 약 5 중량%이다. 코팅에서, 탄소는 일반적으로 비결정질이다.
- [0020] 코팅된 입자에서, 리튬은 통상적으로 리튬 실리케이트의 형태로 존재한다. 코팅에서 리튬 실리케이트는 일반식 $\text{Li}_a\text{Si}_b\text{O}_c$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 a는 약 2 내지 약 8이고, b는 약 1 내지 약 3이고, 그리고 c는 약 3 내지 약 7이다. 전형적으로, 형성된 리튬 실리케이트는 Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_4SiO_4 , Li_8SiO_6 , $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, 또는 이의 혼합물이다. 일부 구체예들에서, 리튬 실리케이트는 Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 또는 이의 혼합물이다.
- [0021] 코팅에서 리튬 실리케이트는 일반적으로 어느 정도의 결정성을 가지는데, 이는 특정 리튬 실리케이트를 X-선 분말 회절 (XRD)로 탐침될 수 있게 하며, 이는 전형적으로 (111) 평면에서의 특징적 피크들로 확인된다. 예를 들어, Li_2SiO_3 는 $2\theta = 27^\circ$ 에서의 피크로 확인되며, 이는 Li_2SiO_3 의 (111) 평면에 해당한다. $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 는 $2\theta = 24.7^\circ$ 에서의 피크로 확인되며, 이는 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 (111) 평면에 해당한다. Li_4SiO_4 는 $2\theta = 28.3^\circ$ 에서의 피크로 확인되며, 이는 Li_4SiO_4 의 (111) 평면에 해당한다.
- [0022] 코팅된 입자의 리튬 실리케이트의 양은 코팅된 입자의 리튬 함량이 코팅된 입자의 총 중량에 대해 약 1 중량% 이상이 되도록 존재한다. 전형적으로, 리튬 함량은 코팅된 입자의 총 중량에 대해 약 1 중량% 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 12.5 중량%, 더 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 약 1.5 중량% 내지 약 8 중량%, 더욱더 바람직하게는 약 1.5 중량% 내지 약 5 중량%이다.
- [0023] 코팅된 입자에서, 리튬 대 탄소의 상대적인 양은 일반적으로 중량으로 약 2:1 내지 약 50:1, 바람직하게는 중량으로 약 3:1 내지 약 35:1, 더욱 바람직하게는 중량으로 약 3:1 내지 약 25:1, 훨씬 더 바람직하게는 중량으로 약 3:1 내지 약 16:1이다.
- [0024] 본 발명의 방법에서, 액체 매질, 탄소 전구체 및 리튬 전구체를 포함하는 전구체 혼합물은 실리콘을 포함하는 입자와 조합되고 혼합되어 습윤 혼합물을 형성하고, 습윤 혼합물은 가열되어 실리콘을 포함하는 입자 상에 코팅을 형성한다.
- [0025] 실리콘을 포함하는 입자는 실리콘 또는 하나 이상의 실리콘 산화물로 구성된다. 실리콘을 포함하는 입자의 평균 입자 크기 및 이에 대한 선폭도는 코팅된 입자에 대해 전술한 바와 같다.
- [0026] 일반적으로, 실리콘으로 구성된 실리콘을 포함하는 입자는 입자 표면상의 실리콘 원자와 공기 중의 산소와의 반응으로부터 온 실리콘 산화물로 구성된 표면을 갖는다. 실리콘을 포함하는 입자가 실리콘으로 구성될 때, 실리콘 입자는 일반적으로 약 95% 이상의 실리콘, 바람직하게는 약 99% 이상의 실리콘을 포함하며, 불순물은 무시되고, 여기서 불순물은 실리콘 및 산소 이외의 원소로 정의되는데, 이는 실리콘 입자가 종종 소량의 하나 이상의 실리콘 산화물을 포함하기 때문이다.
- [0027] 실리콘을 포함하는 입자가 하나 이상의 실리콘 산화물로 구성되는 경우, 실리콘 산화물은 일반식이 SiO_x 이며, 이 때 x는 약 0.75 내지 약 2.0이고; 바람직하게는 x는 약 0.9 내지 약 1.8, 더 바람직하게는 약 0.9 내지 약 1.5이다. 실리콘 산화물은 SiO 및/또는 SiO_2 를 포함할 수 있다. 바람직하게는 실리콘 산화물은 SiO 를 포함하고; 더욱 바람직하게는 실리콘 산화물은 SiO 이다. 상이한 실리콘 산화물들의 혼합물을 사용할 수 있는데; 이러한 혼합물은 별개의 입자에 있는 상이한 실리콘 산화물들로 구성 될 수 있거나, 동일한 입자에 상이한 실리콘 산화물이 존재하는 입자들로 구성 될 수 있다. 실리콘 산화물 입자는 일반적으로 약 95% 이상의 실리콘 산화물, 바람직하게는 약 99% 이상의 실리콘 산화물을 포함하며, 불순물은 무시되고 여기서 불순물은 실리콘 및 산소 이외의 원소로 정의된다.
- [0028] 실리콘 입자 그리고 하나 이상의 실리콘 산화물들로 구성된 입자의 혼합물이 본 발명의 실시예에 사용될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 실시예에서, 실리콘을 포함하는 입자는 일반적으로 약 95% 이상, 바람직하게는 약 98% 이상, 더욱 바람직하게는 약 99% 이상의 순도를 갖는다.
- [0030] 본 발명의 실시예에서, 실리콘을 포함하는 입자는 표면 처리 (예를 들어, 계면활성제 또는 탄화에 의해)를 거친 실리콘을 포함하는 입자 일 수 있다. 유사하게, 실리콘을 포함하는 입자는 산화된 실리콘을 포함하는 입자 일

수 있다.

- [0031] 탄소 및 하나 이상의 리튬 실리케이트로 구성된 코팅을 입자상에 가지는 실리콘을 포함하는 입자를 포함하는 조성물을 형성하기 위한 본 발명의 일부 공정에서, 실리콘을 포함하는 코팅된 입자는 실리콘을 포함하는 코팅된 입자의 총 중량에 대하여 약 0.10 중량% 이상의 탄소 함량 및 약 1 중량% 이상의 리튬 함량을 가지며, 이 공정은 a) 실리콘을 포함하는 입자와 액체 매질, 탄소 전구체 및 리튬 전구체를 포함하는 전구체 혼합물을 조합 및 혼합하여 습윤 혼합물을 형성하는 단계, 및 b) 습윤 혼합물의 적어도 일부를 가열하여 실리콘을 포함하는 입자상에 코팅을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0032] 본 발명의 실시에서, 리튬 전구체는 종종 리튬 화합물, 전형적으로 무기 리튬 염 또는 유기 리튬 염이고; 리튬 금속 및 리튬 합금도 리튬 전구체로 사용될 수 있다. 실리콘을 포함하는 비-염 리튬 화합물이 리튬 전구체로 사용될 수 있다. 임의의 둘 이상의 리튬 화합물의 혼합물, 또는 상이한 유형의 리튬 공급원 (예를 들어, 리튬 합금 및 리튬 화합물)으로부터의 혼합물이 리튬 전구체로 사용될 수 있다.
- [0033] 리튬 금속 및/또는 리튬 합금 (예를 들어, 실리콘, 마그네슘, 또는 알루미늄과)은 리튬 전구체로서 단독으로 또는 하나 이상의 유기 및/또는 무기 리튬 염과 조합하여 사용될 수 있다. 리튬 금속 및/또는 리튬 합금을 사용하는 경우 일반적으로 물과 산소를 제외한 비활성 대기를 필요로 하는데; 비활성 대기는 바람직하게는 아르곤이며, 이는 리튬 금속 및 적어도 일부 리튬 합금은 질소와 반응하는 것으로 알려져 있기 때문이다. 또한, 리튬 금속 및/또는 리튬 합금이 사용되는 경우, 용매(들), 탄소 전구체 화합물 및 임의의 리튬 화합물은 리튬 금속 및/또는 리튬 합금에 대해 약간 반응성이거나 바람직하게는 비-반응성인 것들이다.
- [0034] 임의의 둘 이상의 리튬 염의 혼합물이 리튬 전구체로 사용될 수 있다; 둘 이상의 리튬 염이 사용되는 경우, 혼합물은 하나 이상의 무기 리튬 염 및/또는 하나 이상의 유기 리튬 염을 포함할 수 있다. 적합한 무기 리튬 염은 리튬 클로라이드, 리튬 브로마이드, 리튬 아이오다이드, 리튬 클로레이트, 리튬 카보네이트, 리튬 바이카보네이트, 리튬 니트라이드, 리튬 니트레이트, 리튬 설파이드, 리튬 설파이트, 리튬 설페이트, 리튬 포스파이트, 리튬 포스페이트, 및 리튬 하이드록사이드를 포함한다. 이러한 염의 수화된 형태, 예를 들어 리튬 하이드록사이드 모노하이드레이트가 사용될 수 있다. 적합한 유기 리튬 염은 리튬 아세테이트, 리튬 아세틸 아세테이트, 리튬 벤조에이트, 리튬 시트레이트, 리튬 포르메이트, 리튬 옥살레이트, 리튬 살리실레이트, 리튬 타르트레이트, 및 리튬을 포함하는 폴리머를 포함한다. 리튬 하이드록사이드는 바람직한 무기 리튬 염이다. 리튬 전구체가 유기 리튬 염 및/또는 리튬을 포함하는 폴리머를 포함하는 경우, 리튬 화합물의 탄소 중 일부는 실리콘을 포함하는 입자상의 코팅의 일부가 될 수 있다.
- [0035] 탄소를 포함하는 다양한 화합물이 본 발명의 실시에서 탄소 전구체로 사용될 수 있다. 탄소 전구체는 전구체 혼합물에 용해, 현탁, 분산, 슬러리화 또는 유화 될 수 있으며; 바람직하게는, 탄소 전구체는 전구체 혼합물에 용해되거나 슬러리화되고, 더 바람직하게는 용해된다. 둘 이상의 탄소 화합물의 혼합물이 탄소 전구체로 사용될 수 있다. 탄소 전구체로 사용될 수 있는 화합물은 탄화수소 (탄소 및 수소만 포함) 또는 하나 이상의 헤테로 원자, 예를 들어, 산소 및/또는 질소를 포함하는 유기 화합물 일 수 있다. 탄소를 포함하는 바람직한 화합물은 수소에 비해 더 많은 양의 탄소를 가지므로, 방향족 화합물이 바람직하며; 또한 폴리올레핀 및 헤테로원자 함유 폴리머를 비롯한 폴리머도 바람직하다. 일부 구체예에서, 탄소를 포함하는 바람직한 화합물은 리튬 전구체가 존재하는 동일한 용매에서 용해, 현탁, 분산, 슬러리화 또는 유화된다. 더 바람직하게는, 탄소를 포함하는 화합물은 리튬 전구체가 존재하는 동일한 용매에 용해되거나 슬러리화된다.
- [0036] 본 발명의 실시에서 탄소를 포함하는 적합한 화합물은 펜탄, 헥산, 2- 메틸헥산, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 헵탄, 4-메틸헵탄, 옥탄, 시클로옥탄, 노난, 데칸, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 아밀벤젠, 메틸에틸벤젠, 디에틸벤젠, 메시틸렌, 1,2,4-트리에틸벤젠, 1,3,5-트리에틸벤젠, 아밀벤젠, 테트라하이드로나프탈렌, 정유 중유, 피치, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 폴리말레산, 폴리푸마르산, 폴리크로톤산, 폴리(벤데노)산, 폴리메타크릴산, 폴리디메타크릴산, 폴리(알릴 알코올), 폴리(n-프로필)아크릴레이트, 폴리(하이드록시메틸)아크릴레이트, 폴리(2-하이드록시에틸)아크릴레이트, 폴리(2-카르복시에틸)아크릴레이트, 폴리(3-에톡시-3-옥소프로필)아크릴레이트, 폴리(메틸카르바미에틸)아크릴레이트, 폴리(2-하이드록시에틸)메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴아미드, 폴리(N-이소프로필)아크릴아미드, 폴리비닐아세타미드, 폴리비닐알코올, 폴리비닐-N-메틸아세타미드, 폴리(N-하이드록시메틸)아크릴아미드, 폴리(N-하이드록시에틸)아크릴아미드, 폴리(N-메톡시메틸)아크릴아미드, 폴리(N-에톡시메틸)아크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴, 수크로스 및 천연 중합체, 가령, 셀룰로오스 및 다당류를 포함한다. 폴리 아크릴산 및 폴리 아크릴로니트릴은 물을 포함한 극성 용매에 용해되기 때문에 탄소를 포함하는 바람직한 화합물이다.

- [0037] 실리콘 산화물 입자에 대한 리튬 전구체의 양은 리튬:실리콘 원자 비가 바람직하게는 약 0.03:1 이상, 또는 약 0.03:1 내지 약 1:1 범위, 더 바람직하게는 약 0.03:1 내지 약 0.5:1, 더 바람직하게는 약 0.03:1 내지 약 0.4:1 범위 내이다.
- [0038] 실리콘 산화물 입자에 대한 탄소 전구체의 양은 탄소:실리콘 원자 비가 약 0.01:1 이상, 바람직하게는 약 0.015:1 이상, 또는 약 0.01:1 내지 약 4:1, 바람직하게는 약 0.02:1 내지 약 3:1, 더 바람직하게는 약 0.02:1 내지 약 0.2:1 범위가 되도록 하는 양이다. 이러한 양은 약 20%의 코팅된 입자 내 탄소 수율을 가정하여 선택되며, 여기서 탄소 수율은 탄소 전구체(들)에 의해 제공되는 탄소의 양에 대한 입자상의 탄소 양이다. 예를 들어, 탄소 전구체가 100g의 탄소를 제공하는 경우 20% 탄소 수율은 20g의 탄소이다.
- [0039] 탄소 전구체에 대한 리튬 전구체의 양은 리튬:탄소 원자 비가 약 0.0015:1 이상, 바람직하게는 약 0.015:1 이상, 또는 약 0.0015:1 내지 약 100:1 범위, 바람직하게는 약 0.015:1 내지 약 75:1 범위, 더 바람직하게는 약 0.03:1 내지 약 50:1 범위가 되도록 하는 양이다.
- [0040] 액체 매질은 리튬 전구체 및 탄소 전구체가 액체 매질에 용해, 현탁, 분산, 슬러리화 또는 유화되는 한, 다양한 용매 또는 둘 이상의 용매의 혼합물 일 수 있으며; 바람직하게는, 리튬 전구체 및 탄소 전구체는 액체 매질에 용해되거나 슬러리화되고, 더 바람직하게는 용해된다. 리튬 전구체 및 탄소 전구체는 액체 매질에서 상이한 상태 일 수 있다; 예를 들어, 리튬 전구체는 액체 매질에 용해되는 반면 탄소 전구체는 액체 매질에 현탁 될 수 있다. 일부 실시 양태에서, 리튬 전구체는 용해, 현탁, 분산, 슬러리 또는 유화 여부에 관계없이 하나 이상의 용매에 존재하고, 탄소 전구체는 용해, 현탁, 분산, 슬러리 또는 유화 여부에 관계없이 하나 이상의 용매에 개별적으로 존재하며, 용매 (들) 중의 리튬 전구체는 용매 (들) 중의 탄소 전구체와 결합되어 습윤 혼합물을 형성한다. 바람직한 구체예에서, 리튬 전구체는 통상적으로 적어도 어느 정도 이온 특성을 갖기 때문에 극성 용매가 바람직하다. 일부 경우에, 탄소 전구체는 극성 용매에서 제한된 용해도를 가질 수 있고, 비극성 용매에 용해되어 탄소 전구체 용액을 형성 할 수 있으며, 이후 이 용액을 리튬 전구체 용액과 조합하여 탄소 전구체 및 리튬 전구체를 포함하는 액체 매질을 얻는다. 탄소 전구체가 비극성 용매에 용해 될 때, 비극성 용매는 바람직하게는 리튬 전구체가 용해되어 있는 극성 용매와 약간의 혼화성을 갖는다. 리튬 전구체 및/또는 탄소 전구체가 현탁, 부분 용해, 슬러리화, 유화 또는 분산되어 있는 전구체 혼합물에서, 이러한 전구체 혼합물로부터 형성된 코팅은 균일함이 더 적을 것이나; 이러한 전구체 혼합물은 전달의 용이성과 같은 다른 이점을 제공 할 수 있다.
- [0041] 극성 용매 (들)는 양자성 또는 비양자성일 수 있다. 비양자성 용매 및 양자성 용매를 포함하는 혼합물을 포함하는 극성 용매의 혼합물이 사용될 수 있다. 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 적합한 극성 용매는 물, 알코올, 에스테르, 케톤, 니트릴 및 할로젠화 탄화수소를 포함한다. 적합한 극성 용매에는 물, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 1-메틸-1-프로판올, 사이클로프로필메탄올, 사이클로부탄올, 사이클로펜탄올, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 헥사니트릴, 벤조니트릴, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 펜탄온, 헥사온, 헵탄온, 테트라하이드로퓨란, 디에틸 에테르, 디-n-프로필 에테르, 디이소프로필 에테르, 디-n-부틸 에테르, 부틸 에틸 에테르, 사이클로헥실메틸 에테르, 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 헥실 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 부티레이트, 에틸 벤조에이트, 디클로로메탄, 디브로모메탄, 디브로모에탄, 트리클로로메탄, 트리브로모메탄, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 브로모벤젠, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드 및 N-메틸피롤리딘온이 포함된다. 바람직하게는, 극성 용매는 양자성 용매이고; 더 바람직하게는, 극성 용매는 물 또는 알코올, 가령, 에탄올 또는 이소프로필 알코올이다. 물은 바람직한 극성 용매이다.
- [0042] 비극성 용매에는 액체 방향족 탄화수소 및 액체 지방족 탄화수소가 포함된다. 본 발명의 실시예에 적합한 액체 탄화수소는 펜탄, 헥산, 2-메틸헥산, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 헵탄, 4-메틸헵탄, 옥탄, 사이클로옥탄, 노난, 데칸, 벤젠, 톨루엔, 자일렌(들), 에틸벤젠, 메시틸렌, 메틸에틸벤젠, 디에틸벤젠, 큐벤, 시멘 및 테트라하이드로나프탈렌을 포함한다.
- [0043] 액체 매질이 하나 이상의 탄소 함유 용매를 포함 할 때, 탄소 함유 용매(들)의 탄소 중 일부는 실리콘을 포함하는 입자상의 코팅의 일부가 될 수 있다.
- [0044] 일반적으로, 전구체 혼합물 및 실리콘을 포함하는 입자로부터 형성되는 (습윤) 혼합물 내의 액체 매질의 양은 페이스트 또는 페이스트-형 혼합물을 형성하기에 충분하다. 액체 매질의 양이 페이스트 또는 페이스트-형 혼합물을 형성하기에 충분한 것 보다 많을 때, 이로부터 형성된 혼합물 및 코팅은 덜 균일 할 수 있다. 액체 매질의 양이 페이스트 또는 페이스트-형 혼합물을 형성하기에 충분한 것 보다 많은 경우, 여분의 액체 매질은 제거 될

수 있다. 전구체 혼합물의 액체 매질이 전구체 혼합물과 실리콘을 포함하는 입자를 조합한 후 페이스트를 형성하기에 충분하지 않은 경우, 더 많은 용매를 첨가 할 수 있다.

[0045] 실리콘을 포함하는 입자를 습윤시킴에 필요한 액체 매질의 양은 액체 매질의 점도 및 실리콘을 포함하는 입자의 입자 크기에 따라 달라진다. 액체 매질은 바람직하게는 하나 이상의 실리콘 산화물 입자 그램 당 약 0.2 mL 이상의 양이다. 범위 측면에서, 액체 매질은 바람직하게는 실리콘을 포함하는 입자의 약 0.2 mL/g 내지 약 2 mL/g, 더욱 바람직하게는 실리콘을 포함하는 입자의 약 0.3 mL/g 내지 약 1 mL/g, 더욱더 바람직하게는 실리콘을 포함하는 입자의 약 0.4 mL/g 내지 약 1 mL/g, 더욱더 바람직하게는 실리콘을 포함하는 입자의 약 0.4 mL/g 내지 약 0.75 mL/g이다.

[0046] 액체 매질에서 리튬 전구체의 농도는 임의의 편리한 농도 일 수 있다; 바람직하게는, 이러한 농도는 리튬 전구체가 액체 매질에 슬러리화되거나 용해되도록, 더욱 바람직하게는 용해되도록 선택된다. 예를 들어, 약 1 중량% 미만의 매우 낮은 농도는 보다 적은 양의 리튬이 코팅의 일부가 되기 때문에 바람직하지 않다. 전형적인 액체 매질 내 리튬 전구체의 농도는 약 2 중량% 이상, 또는 약 2 중량% 내지 약 50 중량%; 바람직하게는 약 2 중량% 내지 약 35 중량% 범위이다.

[0047] 액체 매질에서 탄소 전구체의 농도는 임의의 편리한 농도 일 수 있다; 바람직하게는, 이러한 농도는 탄소 전구체가 액체 매질에 슬러리화되거나 용해되도록, 더욱 바람직하게는 용해되도록 선택된다. 예를 들어, 약 1 중량% 미만의 매우 낮은 농도는 보다 적은 양의 탄소가 코팅의 일부가 되기 때문에 바람직하지 않다. 올리고머 및 중합체의 경우, 액체 매질에서 탄소 전구체의 전형적인 농도는 약 3 중량% 이상, 또는 약 3 중량% 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 3 중량% 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 3 중량% 내지 약 12 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 약 3 중량% 내지 약 10 중량%이다. 용액의 점도는 액체 매질에서 우수한 탄소 함유 코팅을 얻음에 있어서 탄소 전구체의 농도 보다 더 우수한 변수인 것으로 밝혀졌다. 올리고머 및 폴리머의 농도는 원하는 점도의 용액을 제공한다. 탄소 전구체가 올리고머 또는 폴리머가 아닌 경우, 액체 매질에서 탄소 전구체의 농도는 일반적으로 올리고머 및 폴리머가 유사한 점도를 달성하는 농도 보다 훨씬 더 높다. 리튬 전구체 및 탄소 전구체를 포함하는 액체 매질에 대한 바람직한 점도는 리튬 하이드록사이드 8 중량% 및 폴리(아크릴산) 12 중량%를 포함하는 액체 매질의 점도와 대략 동일하다.

[0048] 조합 및 혼합 단계에서, 전구체 혼합물은 종종 실리콘을 포함하는 입자에 첨가된다. 실리콘을 포함하는 입자와 전구체 혼합물을 조합하는 다른 방법, 가령, 용기에 동시에 둘 모두를 첨가하는 것 또는 전구체 혼합물에 실리콘을 포함하는 입자를 첨가하는 것이 사용될 수 있다.

[0049] 혼합을 위해, 실리콘을 포함하는 입자 및 전구체 혼합물은 실리콘을 포함하는 입자가 습윤 될 때까지 함께 혼합되어 습윤 혼합물을 형성한다. 바람직한 구체예에서, 습윤 혼합물은 페이스트와 같은 경도 (consistency)를 갖는다. 혼합은 자기 교반기, 오버헤드 교반기 또는 셰이커와 같은 편리한 수단으로 수행 될 수 있다. 혼합 단계는 일반적으로 실험실 규모로 수 분 정도 소요된다.

[0050] 가열 단계에서, 습윤 혼합물은 일반적으로 실험실 규모에서 약 1 내지 약 6 시간 동안 원하는 온도 또는 온도들로 유지된다. 일부 시약 조합물들의 경우 보다 짧은 가열 시간으로 충분할 수 있으며; 나머지 시약 조합물들의 경우 보다 긴 가열 시간이 필요할 수 있다.

[0051] 가열 단계의 온도는 일반적으로 약 500° C 이상; 더 바람직하게는 약 600° C 이상; 더욱더 바람직하게는 약 700° C 이상; 또한 더 바람직하게는 약 800° C 이상이다. 범위 면에서, 가열 단계 온도는 약 500° C 내지 약 1100° C 범위, 바람직하게는 약 550° C 내지 약 1100° C 범위, 더 바람직하게는 약 600° C 내지 약 1000° C 범위, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 600° C 내지 약 950° C 범위이다. 이러한 조건하에서, 실리콘 카바이드는 형성되지 않는다.

[0052] 혼합물 내 리튬 화합물 (들)의 양과 가열 단계의 온도는 리튬 실리케이트의 형성에 영향을 미치는 것으로 관찰되었다.

[0053] 본 발명의 장점 중 하나는 가열 단계가 일반적으로 비활성 대기하에서 수행 될 필요가 없다는 것이다. 그러나, 비활성 대기하에서 가열 단계를 수행하는 것이 바람직하다. 비활성 대기는 정적이거나 비활성 기체 또는 기체들의 유동 일 수 있다. 본 명세서 전체에서 사용되는 “비활성 대기”는 본질적으로 무산소 기체 또는 기체들의 혼합물을 지칭한다; 비활성 대기에는 우발적인 양의 산소가 존재할 수 있다. 리튬 금속 및/또는 리튬 합금이 사용되지 않는 한, 본 발명을 실시함에 있어서 물은 비활성 대기 중에 존재할 수 있다. 비활성 대기는 일반적으로 아르곤, 질소, 헬륨이고; 둘 이상의 비활성 기체의 혼합물이 사용될 수 있으며; 질소와 아르곤이 바람직하다.

리튬 전구체가 리튬 금속 및/또는 하나 이상의 리튬 합금을 포함하는 경우, 비활성 기체는 바람직하게는 아르곤이다.

[0054] 본 발명의 일부 공정들에서, 습윤 혼합물의 일부가 되는 대신, 탄소 전구체의 일부분이 습윤 혼합물에, 바람직하게는 습윤 혼합물을 가열하는 동안 공급에 의해 도입될 수 있다. 이러한 탄소 전구체 부분은 바람직하게는 액체 또는 기체 형태, 보다 바람직하게는 기체 형태로 습윤 혼합물에 공급된다. 기체 형태의 탄소 전구체는 주위 조건에서 기체 상태로 존재하는 탄소 전구체 일 수 있고 및/또는 기체 탄소 전구체는 가열에 의해 및/또는 탄소 전구체의 표면 위로 비활성 기체를 통과시킴으로써 수득 될 수 있다.

[0055] 탄소 및 하나 이상의 리튬 실리케이트로 구성된 코팅을 입자상에 가지는 실리콘을 포함하는 입자를 포함하는 조성물을 형성하기 위한 본 발명의 다른 방법은, A) 실리콘을 포함하는 입자 및 액체 매질 및 리튬 전구체를 포함하는 전구체 혼합물을 조합하고 혼합하여 습윤 혼합물을 형성하는 단계, 및 B) 습윤 혼합물에 탄소 전구체를 공급하면서 습윤 혼합물의 적어도 일부를 가열하여 실리콘을 포함하는 입자 상에 코팅을 형성하는 단계를 포함한다. 실리콘을 포함하는 코팅된 입자는 실리콘을 포함하는 코팅된 입자의 총 중량에 대해 약 0.10 중량% 이상의 탄소 함량 및 약 1 중량% 이상의 리튬 함량을 갖는다. 이러한 공정에서, 실리콘을 포함하는 입자, 액체 매질, 리튬 전구체, 탄소 전구체, 이들 물질의 상대적인 양, 가열 조건 및 이들 모두에 대한 선호도는 상기 설명된 바와 같다.

[0056] 탄소 전구체가 습윤 혼합물에 공급됨에 의해 도입되는 본 발명의 공정들에서, 탄소 전구체는 바람직하게는 액체 또는 기체 형태, 더욱 바람직하게는 기체 형태로 습윤 혼합물에 공급된다. 기체 형태의 탄소 전구체는 주위 조건에서 기체 상태로 존재하는 탄소 전구체 일 수 있고 및/또는 기체 탄소 전구체는 가열에 의해 및/또는 탄소 전구체의 표면 위로 비활성 기체를 통과시킴으로써 수득 될 수 있다.

[0057] 탄소 전구체가 습윤된 혼합물에 공급됨에 의해 도입되는 본 발명의 공정의 경우, 탄소 전구체의 적어도 일부는 바람직하게는 기체 상이다. 이러한 구체예에서, 탄소 전구체의 적어도 일부는 기체상 화합물 일 수 있다. 적합한 기체상 탄소 전구체는 이산화탄소, 에틸렌, 아세틸렌, 프로필렌, 에탄, 프로판, 사이클로프로판, 메틸사이클로프로판, 부탄, 사이클로부탄 및 디메틸에테르를 포함한다.

[0058] 선택적으로, 본 발명의 방법의 가열 단계 후, 바람직하게는 냉각단계 후, 코팅된 입자를 하나 이상의 용매와 접촉 및/또는 세척하여 미반응 리튬 전구체 및/또는 미반응 탄소 전구체를 제거하고, 바람직하지 않은 부산물을 제거할 수 있다. 접촉 및/또는 세척을 위한 용매 (들)는 공정 동안 액체 매질을 형성한 용매 (들)와 동일하거나 상이 할 수 있다.

[0059] 본 발명의 방법에서 형성된 실리콘을 포함하는 코팅된 입자는 코팅된 입자의 총 중량에 대해 약 0.10 중량% 이상의 탄소 함량 및 약 1 중량% 이상의 리튬 함량을 가진다. 평균 입자 크기, 탄소 함량, 리튬 함량, 리튬 실리케이트, 및 탄소에 대한 리튬의 상대적인 양 및 이에 대한 선호도는 본 발명의 조성물에 대해 전술한 바와 같다.

[0060] 본 발명의 실리콘을 포함하는 코팅된 입자는 애노드 (음극) 활물질로서 사용될 수 있다. 일부 실시 양태에서, 실리콘을 포함하는 코팅된 입자는 때때로 실리콘을 포함하는 코팅된 입자를 포함하는 슬러리 형태로 집전체 상에 코팅된다. 코팅된 집전체의 적어도 일부는 애노드의 적어도 일부가 된다. 본 발명의 실리콘을 활물질로 포함하는 코팅된 입자를 포함하는 애노드는 이차 전지, 특히 리튬 이차 전지에 사용될 수 있다. 이차 전지는 일반적으로 애노드, 캐소드, 분리막 및 전해질 용액으로 구성된다.

[0061] 다음의 실시예는 예시의 목적으로 제시되며 본 발명의 범위에 제한을 가하려는 것이 아니다.

[0062] 실시예에서, 리튬 실리케이트 존재는 X-선 분말 회절 (XRD)에 의해 결정되었다. X-선 분말 회절 분석은 CuK α 애노드를 X-선 공급원 ($\lambda=1.54060$ Å)으로 사용한 D8 ADVANCE 분말 회절계 (Bruker Inc.사)에서 수행되었다. 아래의 모든 실시예에서 본 발명의 물질 (실리콘을 포함하는 코팅된 입자)의 X-선 분말 회절 패턴에서, $2\theta = 35.8 \pm 0.2^\circ$ 에서 어떠한 피크도 발견되지 않았다. $2\theta = 35.8 \pm 0.2^\circ$ 에서의 피크는 실리콘 카바이드에 해당하므로; 본 발명의 물질에서 실리콘 카바이드는 형성되지 않았다는 결론을 내렸다.

[0063] 총 탄소 함량 (TC), 리튬 함량 (ICP) 및 표면적 (N_2 등온선 흡착, Braun-Emmet-Teller 또는 BET 분석이라고도 함)도 측정되었다.

[0064] **실시예 1**

[0065] 리튬 하이드록사이드 (12.3 중량%) 및 폴리(아크릴산) (6 중량%, PAA)을 함유하는 용액을 리튬 하이드록사이드 모노하이드레이트 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 및 PAA를 물에 용해시켜 제조하였다. 평균 입자 크기가 5 μm 인 실리콘 모놀사이드 (4.0 g, SiO)를 비커에 계량하였다. SiO 입자들 모두가 습윤된 것으로 보일 때 까지 LiOH 및 PAA 용액을 비커의 SiO 에 점적하면서 교반하였다. 총 2.62 g의 $\text{LiOH}+\text{PAA}$ 용액을 사용하였으며, 이는 0.322 g의 LiOH 및 0.157 g의 PAA에 해당한다.

[0066] 습윤 혼합물을 스테인리스 스틸 반응기로 옮긴 다음, 아르곤 기체 유동하에서 700° C까지 가열하고 700° C에서 3 시간 동안 두었다. 반응기를 실온으로 냉각시킨 후, 처리된 물질 (실리콘을 포함하는 코팅된 입자)을 반응기에서 제거하고 분석하였다. 이러한 방식으로 양, 농도 및 온도를 달리하여 세 번 더 실시하였다. 모든 실험에 대한 양, 농도 및 온도는 표 1A에 요약되어 있다.

[0067] 도 1의 XRD 패턴에서, x축은 2θ (커플된 $2\theta/\theta$)이고, y축은 카운트 수이다. 도 1에서 실험 A에 대한 XRD 패턴은 처리된 물질이 Li_2SiO_3 를 포함하고, $2\theta = 27^\circ$ 에서의 피크는 Li_2SiO_3 의 (111) 평면에 해당함을 보여준다. 솔리드 다이아몬드로 표시된 도 1의 피크들은 Li_2SiO_3 에 대한 것들이다. 모든 실험들에 대한 입자 특성을 표 1B에 요약한다. 표 1B에 기록된 중량 퍼센트 값은 코팅된 입자의 총 중량에 상대적인 것이다.

[0068] 표 1A

실시예	실험	SiO	LiOH	PAA	LiOH 농도	PAA 농도	온도
1	A	4.0 g	0.322 g	0.157 g	12.3 중량%	6 중량%	700°C
1	B	4.5 g	0.320 g	0.156 g	12 중량%	6 중량%	700°C
1	C	4.0 g	0.417 g	0.302 g	12 중량%	6 중량%	900°C
1	D	8.0 g	0.720 g	0.479 g	12 중량%	8 중량%	700°C

[0069]

[0070] 표 1B

실시예	실험	표면적	실리카이트*	총 입자 중량 (계산)	탄소	Li
1	A	4.10 m^2/g	Li_2SiO_3	4.22 g	0.39 중량%	2.0 중량%
1	B	4.14 m^2/g	Li_2SiO_3	4.72 g	0.15 중량%	2.2 중량%
1	C	4.22 m^2/g	Li_2SiO_3 , Si, 및 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	4.29 g	0.44 중량%	2.39 중량%
1	D	4.18 m^2/g	Li_2SiO_3	8.50 g	0.83 중량%	2.5 중량%

[0071]

[0072] * Si는 Si의 (111) 평면에 해당하는 $2\theta = 33.1^\circ$ 에서의 피크에 의해 확인되었다; $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 는 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 (111) 평면에 해당하는 $2\theta = 24.7^\circ$ 에서의 피크에 의해 확인되었다.

[0073] 계산된 Li 함량과 실험적으로 측정된 Li 함량을 비교한 결과 꽤 근접하였으며, 이는 제조 공정에서 리튬이 매우 적은 양 소실되거나 전혀 소실되지 않았음을 나타낸다.

[0074] 실시예 2

[0075] 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들의 또 다른 제제들을 실시예 1에 기재된 바와 같이 실험하였으며; 시약, 양, 및 조건들을 표 2A에 요약한다. 실험 I에서 얻은 생성물의 일부분은, 실온으로 냉각된 후, 900° C로 가열되고 900° C에서 한 시간 동안 유지된 다음 실온으로 냉각되어, 실험 II의 생성물을 형성하였다. 실험 IV에서, 반응기를 900° C로 가열하는 동안, 아르곤 유동을 사이클로헥산을 통해 발포시켜 총 30 mL (23.1 g)의 사이클로헥산을 반응기에 도입시켰다.

[0076] 도 2의 실험 II에 대한 XRD 패턴에서, x축은 2 θ (커플된 2 θ / θ)이고, y축은 카운트 수이다. 도 2의 실험 II에 대한 XRD 패턴은 처리된 물질이 Li₂SiO₃, Li₂Si₂O₅ 및 Si를 포함하고, 2 θ = 27° 에서의 피크가 Li₂SiO₃의 (111) 평면에 해당하고; 2 θ = 24.7° 에서의 피크가 Li₂Si₂O₅의 (111) 평면에 해당하고 그리고 2 θ = 33.1° 에서의 피크가 Si의 (111) 평면에 해당함을 보여준다. 모든 실험들에 대한 입자 특성들을 아래 표 2B에 요약하며; 표 2B에 기록된 중량 퍼센트 값은 코팅된 입자의 총 중량에 상대적인 것이다.

[0077] 표 2A

실시예	2	2	2	2		2
실험	I	II	III	IV		V
SiO	20 g	20 g	20 g	20 g		20 g
Li 전구체	LiOH	LiOH	LiOH	LiOH		CH ₃ COOLi
	1.84 g	1.84 g	3.314 g	0.729 g		6.5 g
	14.4 중량%	14.4 중량%	19.9 중량%	7.3 중량%		30.9 중량%
탄소 전구체*	PAA	PAA	PAA	PVP	사이클로-헥산	PAA
	0.9015 g	0.9015 g	1.266 g	1.595 g	30 mL	1.348 g
	7.0 중량%	7.0 중량%	7.6 중량%	12.1 중량%	--	6.4 중량%
용매	물	물	물	메탄올		물
온도	700°C	900°C	900°C	900°C		900°C

[0078]

[0079] * PAA = 폴리(아크릴산); PVP = 폴리비닐피롤리돈.

[0080] 표 2B

실시예	실험	실리케이트*	총 입자 중량 (계산)	탄소	Li
2	I	Li_2SiO_3	21.24 g	0.38 중량%	2.5 중량%
2	II	Li_2SiO_3 , Si, 및 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	21.24 g	0.32 중량%	2.5 중량%
2	III	Li_2SiO_3 , Si, 및 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	22.19 g	0.44 중량%	4.33 중량%
2	IV	Li_2SiO_3 , Si, 및 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	20.61 g	1.32 중량%	1.02 중량%
2	V	Li_2SiO_3 , Si, 및 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	23.94 g	1.85 중량%	2.81 중량%

[0081]

[0082] * Si는 Si의 (111) 평면에 해당하는 $2\theta = 33.1^\circ$ 에서의 피크에 의해 확인되었다; $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 는 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 의 (111) 평면에 해당하는 $2\theta = 24.7^\circ$ 에서의 피크에 의해 확인되었다.

[0083] 실험 III로부터 얻은 실리콘을 포함하는 코팅된 입자의 일부를, 단면 가공 (CP) 후, 에너지 분산형 x-선 분광법 (EDX)으로 조사하였으며, 코팅이 원소 Si, O, 및 C를 포함함을 보여주었다.

[0084] 실시예 3

[0085] 상기 실시예의 일부 실험들로부터 얻은 실리콘을 포함하는 코팅된 입자의 일부 (1.0g)를 각각 다음 성분을 갖는 슬러리로 제조하였다:

[0086] 실리콘을 포함하는 코팅된 입자 5 중량%;

[0087] 89 중량% 그래파이트;

[0088] 1.5 중량% 카르복시메틸 셀룰로오스 (CMC);

[0089] 3 중량% 스티렌-부타디엔 고무 (SBR);

[0090] 1.5 중량% 카본 블랙; 및

[0091] 물.

[0092] 물은 고체 함량이 슬러리의 약 60 중량%가 되게 하는 양이었다. 슬러리를 구리 호일 집전체에 코팅한 다음 코팅을 건조시키고, 이어서 30% 다공성으로 캘린더링하여 실리콘을 포함하는 코팅된 입자를 포함하는 전극을 형성하였다. 실리콘을 포함하는 코팅된 입자들의 전극 상의 부하는 약 8 mg/cm^2 였다. 각 캘린더링된 전극으로부터 5개의 코인 전지들을 조립하였으며, 상대 전극으로 리튬 호일을 전해질 용액으로 에틸렌 카보네이트/에틸 메틸 카보네이트 (30:70 중량/중량) 중에서의 LiPF_6 (1 M)를 사용하였다. 전지들을 10 주기 동안 C/20에서 사이클링하였다. 비교를 위해, 어떠한 처리도 하지 않은 원시 SiO 및 SiO가 없는 그래파이트 애노드 모두를 동일한 조건하에서 테스트하였다. 제 1 사이클 용량과 쿨롱 효율을 아래 표 3에 요약한다.

표 3

실시예	실험	충전 용량 (제 1 주기)	방전 용량 (제 1 주기)	쿨롱 효율 (제 1 주기)
3	그래파이트 애노드*	354 mAh/g	327 mAh/g	92.4%
3	SiO ⁺	460 mAh/g	390 mAh/g	84.4%
2	I	402 mAh/g	322 mAh/g	82.6%
2	III	361 mAh/g	328 mAh/g	90.9%
2	IV	399 mAh/g	364 mAh/g	90.3%

* 비교 실험.

단수 또는 복수로 언급되는지 여부에 관계없이 명세서 또는 청구범위의 어느 곳에서나 화학명 또는 일반식으로 언급된 구성요소는 화학명 또는 화학 유형으로 언급되는 또 다른 물질 (예컨대, 또 다른 성분, 용매 등)과 접촉하게 되기 전에 존재하는 것으로 확인된다. 어떠한 화학적 변화, 변형 및/또는 반응들이 일어나는지는 생성된 혼합물 또는 용액에서 (존재하는 경우) 어떠한 화학적 변화, 변형 및/또는 반응들이 일어나는지는 중요하지 않은데, 왜냐하면 이러한 변화, 변형 및/또는 반응들은 본 발명에 따라 요구되는 조건하에서 특정 구성성분들이 함께 조합된 자연적인 결과이기 때문이다. 그러므로 구성성분들은 원하는 작업을 수행하는 것 또는 원하는 조성물을 형성하는 것과 관련하여 함께 조합되어야 하는 성분들로 확인된다. 또한, 하기 청구범위가 현재 시제 (“포함하다”, “이다” 등)로 물질, 구성성분 및/또는 구성요소들을 언급한다 하더라도, 이러한 언급은 이러한 물질, 구성성분 및/또는 구성요소가 하나 이상의 다른 물질, 구성성분 및/또는 구성요소들과 처음 접촉, 블렌딩 또는 혼합되기 바로 전 시점에 존재하였던, 해당 물질, 구성성분 또는 구성요소와 같은 것을 지칭하는 것이다. 물질, 구성성분 또는 구성요소가 접촉, 블렌딩, 또는 혼합 작업 과정동안 화학적 반응 또는 변형을 통해 본래의 정체성을 상실할 수도 있다는 사실은, 본 발명에 따라 화학자의 통상의 기술로 실시된 경우, 실질적인 문제가 없는 것이다.

본 발명은 본원에 언급된 물질 및/또는 과정들을 포함하거나, 이들로 구성되거나, 본질적으로 이들로 구성될 수 있다.

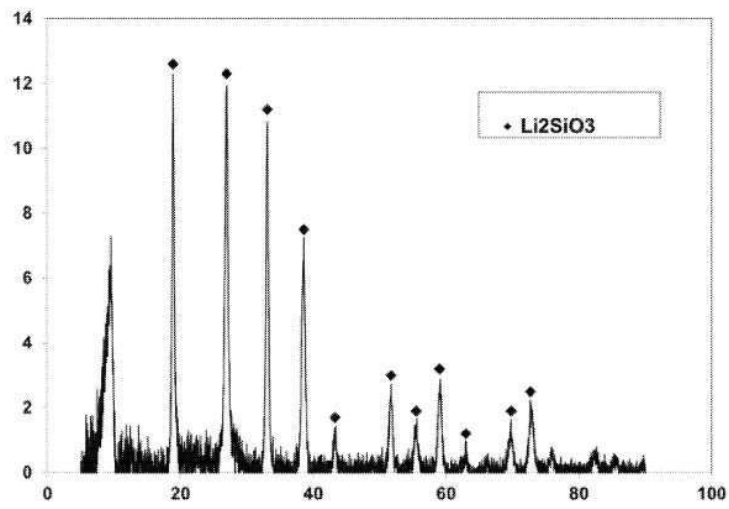
본 발명의 또는 본 발명의 방법들에서 사용되는 조성물 내 성분의 양을 변형시키는, 본 출원에서 사용되는 용어 “약”은 예를 들면, 실제로 농축물 또는 사용 용액들을 제조하기 위해 사용되는 전형적인 측정 및 액체 취급 절차들을 통해; 이러한 절차에서 의도하지 않은 오차를 통해; 조성물을 제조 또는 상기 방법들을 실시하기 위해 사용되는 성분들의 제조사, 원료 또는 순도의 차이를 통해; 등으로부터 발생할 수 있는 수치적 양에 있어서의 변화를 지칭한다. 용어 “약”은 또한 특정 초기 혼합물로부터 생성되는 조성물에 있어서의 상이한 평형 조건들로 인해 달라지는 양을 포함한다. 용어 “약”에 의해 변형되든 아니든, 청구범위는 상기 양들에 대한 균등구성을 포함한다.

분명하게 달리 나타내어질 수 있는 경우를 제외하고, 본 명세서에서 사용되는 경우 또는 사용될 때 관사 “하나” 또는 “한”은 설명 또는 청구항을 상기 관사가 지칭하는 하나의 요소로 제한하고자 하는 것이 아니며, 제한으로 해석되어서는 안된다. 그 보다, 본 명세서에서 사용되는 경우 또는 사용될 때 관사 “하나” 또는 “한”은, 내용상 분명하게 달리 나타나 있지 않는 한, 이러한 요소를 하나 또는 그 이상 포괄하고자 하는 것이다.

본 발명은 실시함에 있어서 상당한 변화가 있을 수 있다. 그러므로 전술한 상세한 설명은 본 발명을 상기 본 출원에서 제공하는 특정 구체예들에 제한하고자 하는 것이 아니며 이러한 구체예들로 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

도면

도면1



도면2

