



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월04일

(11) 등록번호 10-2018168

(24) 등록일자 2019년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*H01M 4/36* (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)*H01M 4/04* (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)*H01M 4/587* (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7002032

(22) 출원일자(국제) 2012년06월22일

심사청구일자 2017년04월25일

(85) 번역문제출일자 2014년01월24일

(65) 공개번호 10-2014-0072863

(43) 공개일자 2014년06월13일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2012/051475

(87) 국제공개번호 WO 2012/175998

국제공개일자 2012년12월27일

(30) 우선권주장

1110785.1 2011년06월24일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

JP2010533637 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

넥세온 엘티디

영국 오엑스 14 4에스비 옥스포드샤이어 아빙돈  
밀톤파크 이스턴 애비뉴 136

(72) 발명자

프랜드, 크리스

영국 오엑스 14 4큐디 옥스포드샤이어 옥손 롱 위  
텐햄 롱 뷰 하이 스트리트

맥클린, 윌리엄 제임스

영국 오엑스 12 8제이티 옥스포드샤이어 완타지

이스트 핸드레드 서던우드 코타지 캣 스트리트

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 44 항

심사관 : 최준영

(54) 발명의 명칭 구조화된 입자

**(57) 요약**

금속 이온 배터리의 활성 성분으로서 사용하기 위한 기둥이 있는 입자를 포함하는 분말로, 상기 기둥이 있는 입자는 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 다수의 기둥을 포함하며, 여기에서 상기 기둥이 있는 입자는 출발 물질 분말로부터 형성되고 이때 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 10% 이상은 10 마이크론 이하의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다.

(72) 발명자

지양, 유시옹

영국 오엑스 14 1제이와이 옥스포드샤이어 아빙돈  
크로스랜즈 31에이

암델사람, 맘도우 엘사이드

영국 에스오 17 2제이에이치 사우스앰튼 햄프셔 이  
스트필드 13

리우, 펜밍

영국 알쥐 6 3디엑스 그레이터 런던 얼레이 리딩  
오우스톤 우어 8

라이너, 필

영국 피이 28 2엔엘 캠브리지샤이어 헌팅돈 킹즈  
립顿 스쿨인 3

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

금속 이온 배터리의 활성 성분으로서 사용하기 위한 기둥이 있는 입자를 포함하는 분말로서,

상기 기둥이 있는 입자가 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 기둥들을 포함하고,

상기 기둥은 규소, 게르마늄, 또는 주석을 포함하고,

상기 입자 코어의 종횡비가 2:1 이상이고,

BET 기법을 사용하여 측정된 상기 분말의 비 표면적은  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  초과  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  미만인, 분말.

#### 청구항 2

금속 이온 배터리의 활성 성분으로서 사용하기 위한 기둥이 있는 입자를 포함하는 분말로서,

상기 기둥이 있는 입자가 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 다수의 기둥을 포함하고,

상기 기둥은 규소, 게르마늄, 또는 주석을 포함하고,

상기 분말의 전체 부피의 10% 이상은 10 마이크론 이하의 입자 크기를 갖는 입자들로 구성되고,

BET 기법을 사용하여 측정된 상기 분말의 비 표면적은  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  초과  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  미만인, 분말.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 분말의 전체 부피의 50% 이상이 15 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 입자들로 구성되는, 분말.

#### 청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 분말의 전체 부피의 90% 이상이 25 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자들로 구성되는, 분말.

#### 청구항 5

금속 이온 배터리의 활성 성분으로서 사용하기 위한 기둥이 있는 입자를 포함하는 분말로서,

상기 기둥이 있는 입자가 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 기둥들을 포함하고,

상기 기둥은 규소, 게르마늄, 또는 주석을 포함하고,

상기 기둥이 있는 입자의 하나 이상의 1차 치수는 10 마이크로 미만이고,

상기 1차 치수는 상기 코어 및 상기 기둥을 포함하는 기둥이 있는 입자를 가로질러 단일 방향에 따라 측정되는 것이고,

BET 기법을 사용하여 측정된 상기 분말의 비 표면적은  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  초과  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  미만인, 분말.

#### 청구항 6

금속 이온 배터리의 활성 성분으로서 사용하기 위한 기둥이 있는 입자를 포함하는 분말로서,

상기 기둥이 있는 입자가 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 다수의 기둥을 포함하고,

상기 기둥은 규소, 게르마늄, 또는 주석을 포함하고,

BET 기법을 사용하여 측정된 상기 분말의 비 표면적은  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  초과  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  미만이고,

기둥 질량 분획 PMF가 5% 이상이되, 여기서  $\text{PMF} = [(\text{입자 코어로부터 연장되는 기둥들의 전체 질량}) / (\text{기둥이 있} \dots]$

는 입자의 전체 질량)] x 100인, 분말.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

기동 질량 분획 PMF가 10 내지 60%인, 분말.

#### 청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

BET/PMF 비가 3 미만이되, 상기 BET는  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 단위로 나타낸 수치인, 분말.

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서,

BET/PMF 비가 1.75 미만인, 분말.

#### 청구항 10

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 입자 코어 및 기동이 동일한 밀도를 가지며, PVF = PMF이고, 상기 PVF는 하기 식에 의해 정의되는, 분말:

$\text{PVF} = [(\text{입자 코어로부터 연장되는 기동들의 전체 부피}) / (\text{기동이 있는 입자의 전체 부피})] \times 100.$

#### 청구항 11

제 6 항 또는 제 7 항에 따른 기동이 있는 입자를 포함하는 분말에 있어서,

상기 기동이 있는 입자는 출발 물질 분말로부터 형성되며, 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 10% 이상이 10マイ크론 이하의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성되는, 분말.

#### 청구항 12

금속 이온 배터리의 활성 성분으로서 사용하기 위한 기동이 있는 입자를 포함하는 분말로서,

상기 기동이 있는 입자가 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 기동들을 포함하고,

상기 기동은 규소, 게르마늄, 또는 주석을 포함하고,

상기 기동의 부피는 상기 입자의 전체 부피의 20% 이상이고,

BET 기법을 사용하여 측정된 상기 분말의 비 표면적은  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  초과  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  미만인, 분말.

#### 청구항 13

금속 이온 배터리의 활성 성분으로서 사용하기 위한 기동이 있는 입자를 포함하는 분말로서,

상기 기동이 있는 입자가 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 다수의 기동을 포함하고,

상기 기동은 규소, 게르마늄, 또는 주석을 포함하고,

BET/PMF 비가 3 미만이되, 상기 BET는  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 단위로 나타낸 수치이며,  $\text{PMF} = [(\text{입자 코어로부터 연장되는 기동들의 전체 질량}) / (\text{기동이 있는 입자의 전체 질량})] \times 100$ 이고,

BET 기법을 사용하여 측정된 상기 분말의 비 표면적은  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  초과  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  미만인, 분말.

#### 청구항 14

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기동이 있는 입자는,

그라파이트, 그라펜, 경질 탄소, 규소, 게르마늄, 갈륨, 주석, 알루미늄, 납, 인듐, 안티몬, 비스무스, 이들의 산화물, 질화물 또는 수소화물, 이들의 혼합물, 이들 원소를 함유하는 혼합물 또는 복합 합금, 그리고 전기화학적으로 활성인 칼코게나이드와 세라믹으로부터 선택되는, 전기활성 물질을 포함하는 분말.

### 청구항 15

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코어는 규소 또는 탄소를 포함하는, 분말.

### 청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 코어는 경질 탄소, 그라파이트 또는 그라펜을 포함하는, 분말.

### 청구항 17

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기둥들의 부피는 상기 입자들의 전체 부피의 20% 이상인, 분말.

### 청구항 18

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분말의 BET 값이  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  미만인, 분말.

### 청구항 19

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 입자 코어 상의 상기 기둥들의 평균 기둥 밀도는 1 내지 80%이고, 상기 평균 기둥 밀도는 하기 식에 의해 정의되는, 분말:

$$(\text{평균 기둥 밀도}) = A/(A+B) \times 100\%$$

(여기서 A는 입자 코어의 표면 중 기둥들이 차지하는 면적이고, B는 상기 표면 중 기둥들이 차지하지 않는 면적이다).

### 청구항 20

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기둥의 평균 직경은  $80 \text{ nm}$  미만인, 분말.

### 청구항 21

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기둥이 있는 입자들의 대향 표면들은 기둥을 갖는, 분말.

### 청구항 22

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기둥이 있는 입자들의 2 개의 대향 표면들 중 하나만이 기둥을 갖는, 분말.

### 청구항 23

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기둥이 있는 입자는 다른 기둥 있는 입자와 결합되지(joined) 않거나 또는 연결되지(bound) 않는 것인, 분말.

#### 청구항 24

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기둥은 규소를 포함하는, 분말.

#### 청구항 25

제 1 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분말의 전체 부피의 10% 이상은 10 마이크론 이하의 입자 크기를 갖는 입자들로 구성되는 것인, 분말.

#### 청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 입자 크기는 레이저 회절 방법에 의해 측정되고,

상기 레이저 회절 방법은, 측정되는 입자를 구형으로 가정하고 입자 크기를 구면 대응 부피 직경(spherical equivalent volume diameter)으로서 나타내는 것인, 분말.

#### 청구항 27

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 분말 및 하나 이상의 추가 성분을 포함하는 조성물.

#### 청구항 28

제 27 항에 있어서,

상기 하나 이상의 추가 성분은 하나 이상의 활성 성분을 포함하는 것인, 조성물.

#### 청구항 29

제 27 항에 있어서,

상기 하나 이상의 추가 성분은 하나 이상의 전도성, 비-활성 성분을 포함하는 것인, 조성물.

#### 청구항 30

제 27 항에 있어서,

상기 하나 이상의 추가 성분은 결합제를 포함하는 것인, 조성물

#### 청구항 31

제 27 항에 있어서,

상기 조성물은 복합체 다공도(composite porosity)를 가지고,

상기 복합체 다공도는, 복합체의 전체 부피의 백분율로서, 기둥들의 부피 x 2 및 입자 코어의 부피 x 1.2의 합에 의해 제공된 값 이상인, 조성물.

#### 청구항 32

제 27 항에 있어서,

하나 이상의 추가 성분은 용매를 포함하는 것인, 조성물.

#### 청구항 33

애노드, 캐쏘드 및 상기 애노드와 캐쏘드 사이의 전해질을 포함하는 금속 이온 배터리로서,

상기 애노드는 제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 분말을 포함하는 금속 이온 배터리.

#### 청구항 34

애노드, 캐쏘드 및 상기 애노드와 캐쏘드 사이의 전해질을 포함하는 금속 이온 배터리로서,

상기 애노드는 제 27 항에 따른 조성물을 포함하는 것인, 금속 이온 배터리.

#### 청구항 35

제 34 항에 있어서,

상기 금속 이온 배터리는 리튬 이온 배터리인, 금속 이온 배터리.

#### 청구항 36

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 분말을 포함하는 애노드와, 캐쏘드와, 상기 애노드 및 캐쏘드 사이의 전해질을 포함하는 금속 이온 배터리를 제조하는 방법으로서,

상기 분말과 용매를 포함하는 조성물을 침착시키는 단계; 및

상기 용매를 증발시킴으로써 상기 애노드를 형성하는 단계를 포함하는, 금속 이온 배터리의 제조 방법.

#### 청구항 37

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 분말의 형성 방법으로서,

상기 기둥이 있는 입자를 형성하기 위해 출발 물질 분말의 입자들을 식각시키는 단계를 포함하는, 분말의 형성 방법.

#### 청구항 38

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 분말의 형성 방법으로서,

입자 코어 상에 기둥을 성장(growing), 부착(adhering) 또는 융합(fusing)시키거나 또는 입자 코어 밖으로 기둥을 성장시킴으로써 상기 기둥이 있는 입자를 형성하는 것인, 분말의 형성 방법.

#### 청구항 39

제 37 항에 있어서,

기둥의 평균 길이가 5 마이크론 미만인, 분말의 형성 방법.

#### 청구항 40

제 38 항에 있어서,

기둥의 평균 길이가 5 마이크론 미만인, 분말의 형성 방법.

#### 청구항 41

제 13 항에 있어서,

기둥 질량 분획 PMF가 5% 이상인, 분말.

#### 청구항 42

제 13 항에 있어서,

BET/PMF 비가 1.75 미만인, 분말.

#### 청구항 43

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 12 항 및 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 분말을 포함하는 복합 전극층으로서,

상기 복합 전극층의 전기활성 물질의 그램(g) 당 3,000 mAh으로 처음 충전될 때 상기 복합 전극층은 150% 미만으로 팽창되는 것인, 복합 전극층.

#### 청구항 44

제 43 항에 있어서,

상기 복합 전극층이, 결합제, 추가의 전기활성 물질 및 비-전기활성 전도성 물질 중에서 선택된 하나 이상의 물질을 더 포함하는, 복합 전극층.

#### 청구항 45

삭제

#### 청구항 46

삭제

#### 청구항 47

삭제

#### 청구항 48

삭제

#### 청구항 49

삭제

#### 청구항 50

삭제

#### 청구항 51

삭제

#### 청구항 52

삭제

#### 청구항 53

삭제

#### 청구항 54

삭제

#### 청구항 55

삭제

#### 청구항 56

삭제

#### 청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 코어 및 상기 코어로부터 연장되는 기등을 포함하는 입자, 상기 입자의 제조 방법, 및 충전식 금속 이온 배터리에서 상기 입자의 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 충전식 리튬-이온 배터리는 휴대용 전자 장치, 예를 들어 휴대폰 및 노트북에 광범위하게 사용되며, 전기 또는 하이브리드 전기 차량에서의 용도가 점점 더 증가하고 있다. 그러나, 단위 질량 및/또는 단위 부피당 보다 많은 에너지를 저장하는 배터리를 제공할 필요가 계속되고 있다.

[0003] 통상적인 리튬-이온 충전식 배터리 전지의 구조를 도 1에 도시한다. 상기 배터리 전지는 단일 전지를 포함하지만 하나보다 많은 전지를 또한 포함할 수도 있다. 다른 금속 이온들의 배터리, 예를 들어 나트륨 이온 및 마그네슘 이온 배터리가 또한 공지되어 있으며 이들은 필수적으로 동일한 전지 구조를 갖는다.

[0004] 상기 배터리 전지는 애노드용 집전기(10), 예를 들어 구리 및 캐쏘드용 집전기, 예를 들어 알루미늄을 포함하며, 이들은 모두 로드 또는 적합한 경우 재충전 소스에 외부로 연결 가능하다. 복합 애노드층(14)은 상기 집전기(10) 위에 놓이고 리튬 함유 산화 금속-기재 복합 캐쏘드층(16)은 집전기(12) 위에 놓여있다(어떠한 의구심도 피하기 위해서, 본 발명에 사용된 바와 같은 "애노드" 및 "캐쏘드"란 용어는 상기 배터리가 로드를 가로질러 놓인다는 의미로 사용되며, 상기 의미에서 음극을 애노드라 칭하고 양극을 캐쏘드라 칭한다).

[0005] 상기 캐쏘드는 리튬 이온을 방출하고 재흡수할 수 있는 물질, 예를 들어 리튬-기재 산화 금속 또는 포스페이트,

$\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$  또는  $\text{LiFePO}_4$ 를 포함한다.

[0006] 다공성 플라스틱 이격자 또는 분리기(20)가 그라파이트-기재 복합 애노드층(14)과 리튬 함유 산화금속-기재 복합 캐쏘드층(16) 사이에 제공된다. 액체 전해질 물질이 상기 다공성 플라스틱 이격자 또는 분리기(20), 상기 복합 애노드층(14) 및 상기 복합 캐쏘드층(16) 내에 분산되어 있다. 일부의 경우에, 상기 다공성 플라스틱 이격자 또는 분리기(20)는 중합체 전해질 물질에 의해 대체될 수 있으며 상기와 같은 경우에 상기 중합체 전해질 물질은 상기 복합 애노드층(14)과 복합 캐쏘드층(16) 모두 내에 존재한다. 상기 중합체 전해질 물질은 고체 중합체 전해질 또는 젤 유형 중합체 전해질일 수 있으며 분리기를 포함할 수 있다.

[0007] 상기 배터리 전지가 완전히 충전되는 경우, 리튬은 리튬 함유 산화 금속 캐쏘드층(16)으로부터 전해질을 통해 애노드층(14)으로 운반되었다. 그라파이트-기재 애노드층의 경우에, 상기 리튬은 그라파이트와 반응하여 화합물  $\text{LiC}_6$ 를 생성시킨다. 상기 복합 애노드층에서 전기화학적으로 활성 물질인 그라파이트는 372 mAh/g의 최대 용량을 갖는다. (본 발명에 사용된 바와 같은 "활성 물질" 또는 "전기활성 물질"은 배터리의 각각의 충전 단계 및 방전 단계 동안 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘 또는 마그네슘과 같은 금속 이온을 구조 내에 삽입하고 그로부터 방출시킬 수 있는 물질을 의미한다. 바람직하게는 상기 물질은 리튬을 삽입하고 방출시킬 수 있다).

[0008] 규소-기재 활성 애노드 물질의 용도가 또한 당해 분야에 공지되어 있다. 규소는 그라파이트보다 실질적으로 더 높은 최대 용량을 갖는다. 그러나, 금속 이온의 삽입 및 방출 중에 실질적으로 변화되지 않고 남아있는 활성 그라파이트와 달리, 금속 이온의 규소 내로의 삽입 공정은 실질적인 구조적 변화를 생성시키며 상당한 팽창을 동반한다. 예를 들어, 리튬 이온의 규소 내로의 삽입은 Si-Li 합금을 형성시킨다. 상기 애노드 물질에 대한 Li 이온 삽입의 효과는 예를 들어 문헌["Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", Winter et al., Adv. Mater. 1988, 10, No. 10, pages 725-763]에 개시되어 있다.

[0009] WO 2009/010758은 리튬 이온 배터리에 사용하기 위해 규소 물질을 제조하기 위한 규소 분말의 식각을 개시한다. 상기 생성되는 식각된 입자는 그의 표면 상에 기둥(pillar)을 함유한다. 상기 기둥이 있는 입자는 10 내지 1000 마이크론의 초기 크기를 갖는 입자를 식각시킴으로써 제조될 수 있다.

[0010] WO 2010/040985는 5 내지 500 마이크론 범위의 평균 입자 크기를 갖는 입자의 식각 방법을 개시한다.

[0011] US 7402829는 규소 기판으로부터 연장되는 규소 기둥들의 배열을 형성하기 위한 상기 규소 기판의 식각을 개시한다.

[0012] JP 2004281317은 리튬 이온 배터리 애노드에 사용하기 위한, 기판 상에서 증착에 의한 규소 나노와이어의 성장을 개시한다.

[0013] US 2010/0285358은 리튬 이온 배터리에 사용하기 위한, 기판 상에서 성장된 규소 나노와이어를 개시한다.

[0014] US 2010/0297502는 리튬 이온 배터리에 사용하기 위한, 탄소 입자 상에서 성장된 규소 나노와이어를 개시한다.

[0015] US 2008/0261112는 리튬 이온 배터리 애노드에 사용하기 위한, 규소 입자들을 연결하는 얹힌 규소 나노와이어 네트워크를 개시한다.

[0016] WO 2011/117436은 탄소 나노섬유의 표면으로부터 연장되는 다수의 결정성 위스커를 포함하는 탄소 나노섬유를 개시한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 코어 및 상기 코어로부터 연장되는 기둥을 포함하는 입자, 상기 입자의 제조 방법, 및 충전식 금속 이온 배터리에서 상기 입자의 용도에 관한 것이다.

### 과제의 해결 수단

#### 발명의 요약

[0019] 첫 번째 태양에서 본 발명은 금속 이온 배터리의 활성 성분으로서 사용하기 위한 기둥이 있는 입자를 포함하는 분말을 제공하며, 상기 기둥이 있는 입자는 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 다수의 기둥을 포함하며, 여기에서 상기 기둥이 있는 입자는 출발 물질 분말로부터 형성되고 이때 상기 출발 물질 분말의 전체 부피

의 10% 이상은 10 마이크론 이하의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다.

[0020] 임의로, 상기 기둥은, 사용 중에 금속 이온 배터리의 금속 이온 물질 내로 완전히 삽입 시 10% 이상의 부피 팽창을 겪는 물질로부터 형성된다.

[0021] 임의로, 상기 기둥은 규소를 포함한다.

[0022] 임의로, 상기 코어는 규소 또는 탄소를 포함한다.

[0023] 임의로, 상기 기둥의 부피는 상기 다수 입자의 전체 부피의 20% 이상, 임의로 40% 이상이다.

[0024] 임의로, 상기 기둥이 있는 입자의 BET 값은  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  미만, 임의로  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  미만, 임의로  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  미만, 임의로  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  미만이다.

[0025] 임의로, 상기 입자 코어의 종횡비는 2:1 이상이다.

[0026] 임의로, 상기 입자 코어상의 기둥들의 평균 기둥 밀도는 10 내지 80%의 범위이다.

[0027] 임의로, 상기 평균 기둥 직경은 80 nm 미만이다.

[0028] 임의로, 상기 입자의 대향면들은 기둥을 갖고 있다.

[0029] 임의로, 상기 기둥의 평균 길이는 5 마이크론 미만, 임의로 4 마이크론 미만이다.

[0030] 임의로, 상기 입자의 2 개의 대향 표면 중 단지 하나만이 기둥을 갖고 있다.

[0031] 임의로, 상기 기둥의 평균 길이는 10 마이크론 미만, 임의로 8 마이크론 미만이다.

[0032] 임의로, 상기 입자들은 실질적으로 서로 분리된다.

[0033] 임의로, 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 50% 이상은 15 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자들로 구성된다.

[0034] 임의로, 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 90% 이상은 25 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자들로 구성된다.

[0035] 임의로, 상기 입자 크기는, 측정되는 입자를 구형으로 가정하고 입자 크기를 구면 대응 부피 직경으로서 나타내는 레이저 회절 방법에 의해 측정되는 바와 같다.

[0036] 상기 분말은 기둥이 있는 입자들로 필수적으로 이루어지거나, 또는 하나 이상의 추가의 성분들을 포함하는 조성물의 일부일 수 있다.

[0037] 따라서, 두 번째 태양에서 본 발명은 상기 첫 번째 태양에 따른 분말, 및 하나 이상의 추가의 성분을 포함하는 조성물을 제공한다.

[0038] 임의로 상기 두 번째 태양에 따라, 상기 하나 이상의 추가의 성분은 하나 이상의 추가의 활성 성분, 임의로 활성탄소, 임의로 그라파이트를 포함한다.

[0039] 임의로 상기 두 번째 태양에 따라, 상기 하나 이상의 추가의 성분은 하나 이상의 전도성, 비-활성 성분, 임의로 전도성, 비-활성 탄소를 포함한다.

[0040] 임의로 상기 두 번째 태양에 따라, 상기 하나 이상의 추가의 성분은 결합제를 포함한다.

[0041] 임의로 상기 두 번째 태양에 따라, 상기 조성물은, 복합체의 전체 부피의 백분율로서, 기둥들의 부피  $\times 2$  및 입자 코어의 부피  $\times 1.2$ 의 합에 의해 제공된 값 이상인 복합체 다공도를 갖는다.

[0042] 임의로 상기 두 번째 태양에 따라, 상기 하나 이상의 추가의 성분은 용매를 포함한다.

[0043] 세 번째 태양에서 본 발명은 애노드, 캐쓰드 및 상기 애노드와 캐쓰드 사이의 전해질을 포함하는 금속 이온 배터리를 제공하며, 여기에서 상기 애노드는 상기 첫 번째 태양에 따른 분말 또는 상기 두 번째 태양에 따른 조성물을 포함한다.

[0044] 임의로 상기 세 번째 태양에 따라, 상기 금속 이온 배터리는 리튬 이온 배터리이다.

[0045] 네 번째 태양에서 본 발명은 상기 두 번째 태양에 따른 조성물을 침착시키고 상기 용매를 증발시킴으로써 상기 애노드를 형성시키는 단계를 포함하는 상기 세 번째 태양에 따른 금속 이온 배터리의 형성 방법을 제공한다.

- [0046] 다섯 번째 태양에서 본 발명은 상기 출발 물질 분말의 입자들을 식각시켜 기동이 있는 입자를 형성시키는 단계를 포함하는 상기 첫 번째 태양에 따른 분말의 형성 방법을 제공한다.
- [0047] 임의로 상기 다섯 번째 태양에 따라, 상기 기동의 평균 길이는 5 마이크론 미만이다.
- [0048] 여섯 번째 태양에서 본 발명은 상기 출발 물질 분말의 입자 상에서 기동을 성장시키는 단계를 포함하는 상기 첫 번째 태양에 따른 분말의 형성 방법을 제공한다.
- [0049] 임의로 상기 여섯 번째 태양에 따라, 상기 기동을 상기 출발 물질 분말의 입자의 단지 하나의 표면 상에서만 성장시킨다.
- [0050] 일곱 번째 태양에서 본 발명은 금속 이온 배터리의 활성 성분으로서 사용하기 위한 기동이 있는 입자를 포함하는 분말을 제공하며, 상기 기동이 있는 입자는 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 다수의 기동을 포함하고, 여기에서 상기 분말의 전체 부피의 10% 이상은 10 마이크론 이하의 입자 크기를 갖는 입자들로 구성된다.
- [0051] 상기 일곱 번째 태양의 기동이 있는 입자의 분말은 상기 첫 번째 태양의 기동이 있는 입자를 포함하는 분말에 대해 개시된 임의의 특징들 중 어느 하나, 예를 들어 비제한적으로 상기 기동 및 입자 코어의 물질; 상기 기동의 부피 비율; 상기 분말의 BET 값; 상기 입자의 종횡비; 평균 기동 밀도; 및 상기 기동이 있는 입자의 크기 분포를 가질 수도 있다.
- [0052] 상기 일곱 번째 태양의 기동이 있는 입자의 분말은 상기 분말 및 하나 이상의 추가의 성분의 조성물의 일부를 형성할 수 있다. 상기 하나 이상의 추가의 성분은 상기 두 번째 태양에 개시된 바와 같은 수 있다.
- [0053] 상기 일곱 번째 태양의 분말, 또는 상기 분말을 함유하는 조성물은 상기 세 번째 태양 중 어딘가에 개시된 바와 같이, 금속 이온 배터리, 임의로 리튬 이온 배터리의 애노드 중에 포함될 수 있다. 상기 금속 이온 배터리는 상기 네 번째 태양 중 어딘가에 개시된 바와 같이 형성될 수도 있다. 상기 일곱 번째 태양의 분말은 본 발명의 다섯 번째 또는 여섯 번째 태양 중 어딘가에 개시된 바와 같이 형성될 수도 있다.
- [0054] 여덟 번째 태양에서 본 발명은 금속 이온 배터리의 활성 성분으로서 사용하기 위한 입자를 제공하며, 상기 입자는 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 기동을 포함하고, 여기에서 상기 입자 코어의 종횡비는 2:1 이상이다.
- [0055] 상기 여덟 번째 태양의 입자는 본 발명의 첫 번째 태양과 관련하여 개시된 임의의 특징들 중 어느 하나를 단독으로 또는 함께 포함할 수 있다.
- [0056] 상기 여덟 번째 태양의 입자에서 본 발명은 출발 물질 분말로부터 형성된 기동이 있는 입자의 분말을 형성할 수 있으며, 여기에서 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 10% 이상은 10 마이크론 이하의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 이 경우에, 임의로 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 50% 이상은 15 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 임의로 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 90% 이상은 25 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 임의로 상기 입자 크기는, 측정되는 입자를 구형으로 가정하고 입자 크기를 구면 대응 부피 직경으로서 나타내는 레이저 회절 방법에 의해 측정되는 바와 같다. 상기 분말은 기동이 있는 입자들로 필수적으로 이루어지거나, 또는 하나 이상의 추가의 성분을 포함할 수도 있다.
- [0057] 상기 여덟 번째 태양의 입자는 상기 일곱 번째 태양 중 어딘가에 개시된 바와 같은 분말을 형성할 수 있다.
- [0058] 상기 여덟 번째 태양의 입자는 상기 두 번째 태양에 대해 개시된 바와 같은 하나 이상의 추가의 성분을 포함하는 조성물의 일부를 형성할 수 있다.
- [0059] 금속 이온, 임의로 리튬 이온 배터리의 애노드는 상기 여덟 번째 태양의 입자를 포함하는 분말 또는 조성물을 포함할 수 있다. 상기 금속 이온 배터리의 애노드는 상기 조성물을 용매 중에서 침착시키고 상기 용매를 증발 시킴으로써 형성될 수 있다.
- [0060] 상기 여덟 번째 태양의 입자는 상기 다섯 번째 태양 또는 상기 여섯 번째 태양에 대해 개시된 바와 같이 형성될 수 있다.
- [0061] 아홉 번째 태양에서 본 발명은 금속 이온 배터리의 활성 성분으로서 사용하기 위한 입자를 제공하며, 상기 입자는 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 기동을 포함하고, 여기에서 상기 입자의 하나 이상의 치수는

10 마이크론 미만이다.

- [0062] 상기 아홉 번째 태양의 입자는 본 발명의 첫 번째 태양과 관련하여 개시된 임의의 특징들 중 어느 하나를 단독으로 또는 함께 포함할 수 있다.
- [0063] 상기 아홉 번째 태양의 입자에서 본 발명은 출발 물질 분말로부터 형성된 기둥이 있는 입자의 분말을 형성할 수 있으며, 여기에서 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 10% 이상은 10 마이크론 이하의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 이 경우에, 임의로 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 50% 이상은 15 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 임의로 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 90% 이상은 25 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 임의로 상기 입자 크기는, 측정되는 입자를 구형으로 가정하고 입자 크기를 구면 대응 부피 직경으로서 나타내는 레이저 회절 방법에 의해 측정되는 바와 같다. 상기 분말은 기둥이 있는 입자들로 필수적으로 이루어지거나, 또는 하나 이상의 추가의 성분을 포함할 수도 있다.
- [0064] 상기 아홉 번째 태양의 입자는 상기 일곱 번째 태양 중 어딘가에 개시된 바와 같은 분말을 형성할 수 있다.
- [0065] 상기 아홉 번째 태양의 입자는 상기 두 번째 태양에 대해 개시된 바와 같은 하나 이상의 추가의 성분을 포함하는 조성물의 일부를 형성할 수 있다.
- [0066] 금속 이온, 임의로 리튬 이온 배터리의 애노드는 상기 아홉 번째 태양의 입자를 포함하는 분말 또는 조성물을 포함할 수 있다. 상기 금속 이온 배터리의 애노드는 상기 조성물을 용매 중에서 침착시키고 상기 용매를 증발 시킴으로써 형성될 수 있다.
- [0067] 상기 아홉 번째 태양의 입자는 상기 다섯 번째 태양 또는 상기 여섯 번째 태양에 대해 개시된 바와 같이 형성될 수 있다.
- [0068] 열 번째 태양에서 본 발명은 금속 이온 배터리의 활성 성분으로서 사용하기 위한, 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 기둥을 갖는 입자를 포함하는 분말을 제공하며, 여기에서 상기 기둥이 있는 입자의 BET 값은 200 m<sup>2</sup>/g 미만, 임의로 100 m<sup>2</sup>/g 미만, 임의로 60 m<sup>2</sup>/g 미만, 임의로 35 m<sup>2</sup>/g 미만이다.
- [0069] 상기 열 번째 태양의 입자는 본 발명의 첫 번째 태양과 관련하여 개시된 임의의 특징들 중 어느 하나를 단독으로 또는 함께 포함할 수 있다.
- [0070] 상기 열 번째 태양의 입자에서 본 발명은 출발 물질 분말로부터 형성된 기둥이 있는 입자의 분말을 형성할 수 있으며, 여기에서 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 10% 이상은 10 마이크론 이하의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 이 경우에, 임의로 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 50% 이상은 15 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 임의로 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 90% 이상은 25 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 임의로 상기 입자 크기는, 측정되는 입자를 구형으로 가정하고 입자 크기를 구면 대응 부피 직경으로서 나타내는 레이저 회절 방법에 의해 측정되는 바와 같다. 상기 분말은 기둥이 있는 입자들로 필수적으로 이루어지거나, 또는 하나 이상의 추가의 성분을 포함할 수도 있다.
- [0071] 상기 열 번째 태양의 입자는 상기 일곱 번째 태양 중 어딘가에 개시된 바와 같은 분말을 형성할 수 있다.
- [0072] 임의로 상기 열 번째 태양에 따라, 상기 기둥이 있는 입자의 기둥 질량 분획 PMF는 10 내지 60%, 바람직하게는 20 내지 60%의 범위이고, 여기에서:
- [0073]  $PMF = [(입자 코어로부터 연장되는 기둥들의 전체 질량)/(기둥이 있는 입자의 전체 질량)] \times 100$ 이다.
- [0074] 임의로 상기 열 번째 태양에 따라, BET/PMF 비는 3 미만, 임의로 2 미만, 임의로 1.5 미만, 임의로 1 미만이며, 여기에서 BET는 m<sup>2</sup>/g이다.
- [0075] 임의로 상기 열 번째 태양에 따라, 상기 BET/PMF 비는 1.75 미만이다.
- [0076] 임의로 상기 열 번째 태양에 따라, 상기 입자 코어 및 기둥은 실질적으로 동일한 밀도를 가지며, PVF = PMF이고, 여기에서:
- [0077]  $PVF = [(입자 코어로부터 연장되는 기둥들의 전체 부피)/(기둥이 있는 입자의 전체 부피)] \times 100$ 이다.
- [0078] 상기 열 번째 태양의 입자는 상기 두 번째 태양에 대해 개시된 바와 같이 하나 이상의 추가의 성분을 포함하는

조성물의 일부를 형성할 수 있다.

[0079] 금속 이온, 임의로 리튬 이온 배터리의 애노드는 상기 열 번째 태양의 입자를 포함하는 분말 또는 조성물을 포함할 수 있다. 상기 금속 이온 배터리의 애노드는 상기 조성물을 용매 중에서 침착시키고 상기 용매를 증발시킴으로써 형성될 수 있다.

[0080] 상기 열 번째 태양의 입자는 상기 다섯 번째 태양 또는 상기 여섯 번째 태양에 대해 개시된 바와 같이 형성될 수 있다.

[0081] 열한 번째 태양에서 본 발명은 금속 이온 배터리의 활성 성분으로서 사용하기 위한 입자를 제공하며, 상기 입자는 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 기둥을 포함하고, 여기에서 상기 기둥의 부피는 상기 입자의 전체 부피의 20% 이상, 임의로 40% 이상이다.

[0082] 상기 열한 번째 태양의 입자는 본 발명의 첫 번째 태양과 관련하여 개시된 임의의 특징들 중 어느 하나를 단독으로 또는 함께 포함할 수 있다.

[0083] 상기 열한 번째 태양의 입자에서 본 발명은 출발 물질 분말로부터 형성된 기둥이 있는 입자의 분말을 형성할 수 있으며, 여기에서 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 10% 이상은 10 마이크론 이하의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 이 경우에, 임의로 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 50% 이상은 15 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 임의로 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 90% 이상은 25 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 임의로 상기 입자 크기는, 측정되는 입자를 구형으로 가정하고 입자 크기를 구면 대응 부피 직경으로서 나타내는 레이저 회절 방법에 의해 측정되는 바와 같다. 상기 분말은 기둥이 있는 입자들로 필수적으로 이루어지거나, 또는 하나 이상의 추가의 성분을 포함할 수도 있다.

[0084] 상기 열한 번째 태양의 입자는 상기 일곱 번째 태양 중 어딘가에 개시된 바와 같은 분말을 형성할 수 있다.

[0085] 상기 열한 번째 태양의 입자는 상기 두 번째 태양에 대해 개시된 바와 같이 하나 이상의 추가의 성분을 포함하는 조성물의 일부를 형성할 수 있다.

[0086] 금속 이온, 임의로 리튬 이온 배터리의 애노드는 상기 열한 번째 태양의 입자를 포함하는 분말 또는 조성물을 포함할 수 있다. 상기 금속 이온 배터리의 애노드는 상기 조성물을 용매 중에서 침착시키고 상기 용매를 증발시킴으로써 형성될 수 있다.

[0087] 상기 열한 번째 태양의 입자는 상기 다섯 번째 태양 또는 상기 여섯 번째 태양에 대해 개시된 바와 같이 형성될 수 있다.

[0088] 열두 번째 태양에서 본 발명은 금속 이온 배터리의 활성 성분으로서 사용하기 위한, 기둥이 있는 입자를 포함하는 분말을 제공하며, 여기에서

[0089] 상기 기둥이 있는 입자는 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 다수의 기둥을 포함하고;

[0090] 상기 기둥이 있는 입자의 BET/PMF 비는 3 미만, 임의로 2 미만, 임의로 1.5 미만, 임의로 1 미만이며, 여기에서

[0091] BET는  $\text{m}^2/\text{g}^\circ$  고,

[0092]  $\text{PMF} = [(\text{입자 코어로부터 연장되는 기둥들의 전체 질량}) / (\text{기둥이 있는 입자의 전체 질량})] \times 100$ 이다.

[0093] 임의로 상기 열두 번째 태양에 따라, 상기 다수의 입자의 분말의 BET 값은  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  미만, 임의로  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  미만, 임의로  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  미만, 임의로  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  미만이다.

[0094] 임의로 상기 열두 번째 태양에 따라, 기둥 질량 분획 PMF는 10 내지 60%, 바람직하게는 20 내지 60%의 범위이다.

[0095] 임의로 상기 열두 번째 태양에 따라, 상기 BET/PMF 비는 1.75 미만이다.

[0096] 상기 열두 번째 태양의 분말은 본 발명의 첫 번째 태양과 관련하여 개시된 임의의 특징들 중 어느 하나를 단독으로 또는 함께 포함할 수 있다.

[0097] 상기 열두 번째 태양의 입자에서 본 발명은 출발 물질 분말로부터 형성된 기둥이 있는 입자의 분말을 형성할 수 있으며, 여기에서 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 10% 이상은 10 마이크론 이하의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 이 경우에, 임의로 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 50% 이상은 15 마이크론 미만의

입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 임의로 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 90% 이상은 25 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 임의로 상기 입자 크기는, 측정되는 입자를 구형으로 가정하고 입자 크기를 구면 대응 부피 직경으로서 나타내는 레이저 회절 방법에 의해 측정되는 바와 같다. 상기 분말은 기둥이 있는 입자들로 필수적으로 이루어지거나, 또는 하나 이상의 추가의 성분을 포함할 수도 있다.

[0098] 상기 열두 번째 태양의 입자는 상기 일곱 번째 태양 중 어딘가에 개시된 바와 같은 분말을 형성할 수 있다.

[0099] 상기 열두 번째 태양의 입자는 상기 두 번째 태양에 대해 개시된 바와 같은 하나 이상의 추가의 성분을 포함하는 조성물의 일부를 형성할 수 있다.

[0100] 금속 이온, 임의로 리튬 이온 배터리의 애노드는 상기 열두 번째 태양의 입자를 포함하는 분말 또는 조성물을 포함할 수 있다. 상기 금속 이온 배터리의 애노드는 상기 조성물을 용매 중에서 침착시키고 상기 용매를 증발시킴으로써 형성될 수 있다.

[0101] 상기 열두 번째 태양의 입자는 상기 다섯 번째 태양 또는 상기 여섯 번째 태양에 대해 개시된 바와 같이 형성될 수 있다.

[0102] 열세 번째 태양에서 본 발명은 입자 코어 및 상기 입자 코어로부터 연장되는 다수의 기둥을 포함하는 전기활성의 기둥이 있는 입자를 포함하는 복합 전극층을 제공하며, 여기에서 상기 복합 전극은, 처음에 3,000 mAh/g으로 충전될 때, 150% 미만, 바람직하게는 125% 미만까지 팽창되며, 상기 용량은 상기 복합 전극 중 전기활성 물질의 그램당 존재한다.

[0103] 임의로 상기 열세 번째 태양에 따라, 최초로 2,000 mAh/g까지 충전 시 전극 두께 팽창은 60% 미만, 보다 바람직하게는 50% 미만이다.

[0104] 임의로 상기 열세 번째 태양에 따라, 최초로 1,500 mAh/g까지 충전 시 전극 두께 팽창은 35% 미만, 보다 바람직하게는 30% 미만이다.

[0105] 임의로 상기 열세 번째 태양에 따라, 상기 전기활성의 기둥이 있는 입자는 규소 전기활성 기둥이 있는 입자이다.

[0106] 임의로 상기 열세 번째 태양에 따라, 상기 복합 전극은 결합제, 추가의 전기활성 물질 및 비-전기활성 전도성 물질 중에서 선택된 하나 이상의 물질을 추가로 포함한다.

[0107] 임의로 상기 열세 번째 태양에 따라, 상기 기둥이 있는 입자는 상기 조성물 중의 유일한 전기활성 물질이다.

[0108] 상기 열세 번째 태양의 복합 전극의 입자는 본 발명의 첫 번째 또는 두 번째 태양과 관련하여 개시된 임의의 특징들 중 어느 하나를 단독으로 또는 함께 포함할 수 있다.

[0109] 상기 열세 번째 태양의 입자에서 본 발명은 출발 물질 분말로부터 형성된 기둥이 있는 입자의 분말을 형성할 수 있으며, 여기에서 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 10% 이상은 10 마이크론 이하의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 이 경우에, 임의로 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 50% 이상은 15 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 임의로 상기 출발 물질 분말의 전체 부피의 90% 이상은 25 마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 출발 물질 입자로 구성된다. 임의로 상기 입자 크기는, 측정되는 입자를 구형으로 가정하고 입자 크기를 구면 대응 부피 직경으로서 나타내는 레이저 회절 방법에 의해 측정되는 바와 같다. 상기 분말은 기둥이 있는 입자들로 필수적으로 이루어지거나, 또는 하나 이상의 추가의 성분을 포함할 수도 있다.

[0110] 상기 열세 번째 태양의 입자는 상기 일곱 번째 태양 중 어딘가에 개시된 바와 같은 분말을 형성할 수 있다.

[0111] 상기 열세 번째 태양의 입자는 상기 두 번째 태양에 대해 개시된 바와 같은 하나 이상의 추가의 성분을 포함하는 조성물의 일부를 형성할 수 있다.

[0112] 금속 이온, 임의로 리튬 이온 배터리의 애노드는 상기 열세 번째 태양의 입자를 포함하는 분말 또는 조성물을 포함할 수 있다. 상기 금속 이온 배터리의 애노드는 상기 조성물을 용매 중에서 침착시키고 상기 용매를 증발시킴으로써 형성될 수 있다.

[0113] 상기 열세 번째 태양의 입자는 상기 다섯 번째 태양 또는 상기 여섯 번째 태양에 대해 개시된 바와 같이 형성될 수 있다.

[0114] 상기 언급한 태양들 중 어느 하나에 따른 하나의 실시태양에서, 상기 코어는 활성 그라파이트 코어일 수 있다. 상기 코어는 활성 그라펜, 예를 들어 본 발명의 여덟 번째, 아홉 번째, 열 번째, 열한 번째, 열두 번째 및 열세 번째 태양 중 어느 하나에 개시된 바와 같은 기둥이 있는 입자의 그라펜 코어일 수 있다.

### 발명의 효과

[0115] 본 발명은 여기에서 리튬 이온 배터리 및 리튬 이온의 삽입 및 탈착에 관하여 개시하지만, 본 발명을 다른 금속 이온 배터리들, 예를 들어 나트륨, 칼륨 또는 마그네슘 이온 배터리에도 적용할 수 있음을 알 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0116] 이제 본 발명을 도면을 참고로 하여 보다 상세히 개시할 것이며, 도면에서:

도 1은 리튬 이온 배터리의 개략적인 예시이고;

도 2A는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 기둥이 있는 입자의 기둥을 개략적으로 예시하고;

도 2B는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 기둥이 있는 입자의 기둥을 개략적으로 예시하고;

도 2C는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 기둥이 있는 입자의 기둥을 개략적으로 예시하고;

도 2D는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 기둥이 있는 입자의 기둥을 개략적으로 예시하고;

도 2E는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 기둥이 있는 입자의 기둥을 개략적으로 예시하고;

도 2F는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 기둥이 있는 입자의 기둥을 개략적으로 예시하고;

도 2G는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 기둥이 있는 입자의 기둥을 개략적으로 예시하고;

도 3A는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 식각 공정에 의한 기둥이 있는 입자의 형성을 개략적으로 예시하고;

도 3B는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 성장 공정에 의한 기둥이 있는 입자의 형성을 개략적으로 예시하고;

도 4A는 식각 공정에 의해 형성되고 제 1 평균 길이의 기둥을 갖는, 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 기둥이 있는 입자를 개략적으로 예시하고;

도 4B는 식각 공정에 의해 형성되고 제 1 평균 길이의 기둥을 갖는, 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 기둥이 있는 입자를 개략적으로 예시하고;

도 5A는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 기둥이 있는 입자를 개략적으로 예시하고;

도 5B는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 기둥이 있는 입자를 개략적으로 예시하고;

도 5C는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 기둥이 있는 입자를 개략적으로 예시하고;

도 5D는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 기둥이 있는 입자를 개략적으로 예시하고;

도 5E는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 기둥이 있는 입자를 개략적으로 예시하고;

도 6은 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 출발 물질 분말의 크기 분포 그래프이고;

도 7은 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 분말의 제 1 SEM 상이고;

도 8은 도 7의 분말의 제 2 SEM 사진이고;

도 9는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 기둥이 있는 입자 분말의 크기 분포 그래프이고;

도 10은 비교적 작은 입자를 함유하는 2 개의 리튬 이온 전지 및 비교적 큰 입자를 함유하는 하나의 리튬 이온 전지에 대한 방전 용량 대 방전 주기수의 플롯이고;

도 11은 기둥이 있는 입자의 기둥들의 SEM 상이고;

도 12는 일련의 방전 속도에서 비교적 작은 기둥 있는 입자를 함유하는 리튬 이온 전지의 방전 용량/충전 용량에 대한 전지 전압의 플롯이고;

도 13은 일련의 방전 속도에서 비교적 큰 기둥 있는 입자를 함유하는 리튬 이온 전지의 방전 용량/충전 용량에

대한 전지 전압의 플롯이고;

도 14는 작은 기둥 있는 입자의 기둥들의 SEM 상이고;

도 15는 일련의 기둥 있는 입자 크기를 함유하는 리튬 이온 전지 및 기둥을 갖고 있지 않는 입자들을 함유하는 전지의 전지 전극 두께 변화에 대한 충전 용량의 플롯이고;

도 16A는 높은 종횡비의 코어를 갖는 제 1의 기둥 있는 입자의 SEM 상이고;

도 16B는 높은 종횡비의 코어를 갖는 제 2의 기둥 있는 입자의 SEM 상이고;

도 17은 기둥을 갖고 있지 않는 식각된 규소를 함유하는 분말의 SEM 상이고;

도 18은 식각된 규소의 기둥이 있는 입자들에 대한 BET 대 평균 최초 주기 손실의 플롯이고;

도 19는 기둥이 있는 규소 입자를 함유하는 분말의 SEM 상이다.

### **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0117]

본 발명은 여기에서 리튬 이온 배터리 및 리튬 이온의 삽입 및 탈착에 관하여 개시하지만, 본 발명을 다른 금속 이온 배터리들, 예를 들어 나트륨, 칼륨 또는 마그네슘 이온 배터리에도 적용할 수 있음을 알 것이다.

[0118]

#### 기둥이 있는 입자 구조

[0119]

본 발명에 사용된 바와 같은 "기둥이 있는 입자"는 입자 코어 및 상기로부터 연장되는 다수의 공간-이격된 기둥들을 포함하는 입자를 의미한다. 상기 기둥이 와이어, 나노와이어, 막대, 컬럼, 필라멘트, 실,튜브, 원추, 또는 입자 코어로부터 연장되는 임의의 다른 연신된 구조일 수 있음을 또한 물론이다.

[0120]

상기 기둥이 있는 입자는 전기활성 물질, 예를 들어 그라파이트, 그라펜, 경질 탄소, 규소, 계르마늄, 갈륨, 주석, 알루미늄, 납, 인듐, 안티몬, 비스무스, 이들의 산화물, 질화물 또는 수소화물, 이들의 혼합물, 이를 원소를 함유하는 혼합물 또는 복합 합금 및 전기화학적으로 활성인 칼코게나이드 및 세라믹을 포함한다. 하나의 예시적인 활성 물질은 리튬 이온을 삽입하고 방출할 수 있는 규소이다. 상기 리튬 이온의 규소 또는 또 다른 전기활성 물질 내로의 삽입을 리튬화로서 개시할 수 있으며 상기 리튬의 제거는 탈리튬화로서 개시할 수 있다. 기둥이 있는 입자에서 다수의 기둥 중 적어도 일부는 전기활성 물질을 포함한다. 상기 코어 및 기둥의 조성은 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 기둥 및 코어가 상이한 조성을 갖는 경우에, 상기 기둥과 코어는 모두 전기활성 물질을 포함할 수 있다. 한편으로 오직 상기 기둥만이 전기활성 물질을 포함할 수도 있다. 상기 기둥만이 전기활성 물질을 포함하고 상기 코어가 비-전기활성 물질로부터 형성되는 경우에, 상기 코어는 바람직하게는 전자 전도성 물질을 포함한다.

[0121]

상기 활성 물질은 금속 이온의 삽입 중 팽창을 겪는 물질일 수 있다. 상기 팽창은 상기 활성 물질 및 금속 이온의 합금, 예를 들어 규소에 의한 리튬 이온의 삽입에 의해 형성된 Si-Li 합금의 형성에 의해 야기되는 애노드의 구조적 변화에 기인할 수도 있다. 주석은 금속 이온 삽입 시 팽창되는 활성 물질의 또 다른 예이다. 금속화, 예를 들어 리튬화 시, 최대 용량에 대한 활성 물질의 부피는 실질적으로 금속화되지 않은 경우의 그의 부피보다 10% 이상 더 클 수 있다. 10% 이상의 팽창을 겪는 예시적인 물질은 규소 및 주석이다. 금속화시 최대 용량에 대한 활성 물질의 부피 변화를 컴퓨터 모델링에 의해 측정할 수 있다.

[0122]

상기 코어는 단일의 도핑되거나 도핑되지 않은 물질, 예를 들어 p-도핑된, n-도핑된 또는 도핑되지 않은 규소이거나, 또는 하나보다 많은 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 코어는 상기 코어 중심에, 상이한 제 2 물질로부터 형성되는 전기활성 웨로 코팅된 제 1 물질(전기활성이거나 활성이 아닐 수도 있다)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 코어는 규소 웨로 코팅된 탄소 중심을 포함할 수 있다. 상기 코팅제는 상기 코어 중심에서 상기 물질을 부분적으로 또는 완전히 덮는 코어 표면을 제공할 수 있다. 상기 코어 물질이 탄소인 경우에, 예시적인 코어는 경질 탄소, 그라파이트 및 그라펜을 포함한다.

[0123]

상기 기둥은 상기 코어 또는 코어 표면을 형성하는 물질과 동일한 물질이거나 상이한 물질일 수 있다. 상기 기둥 및 코어가 동일한 물질인 경우에, 상기 기둥은 상기 코어 표면과 일체일 수 있다. 다수의 기둥이 상기 입자 코어의 하나 이상의 표면에 규칙적으로 또는 불규칙하게, 정렬되거나 정렬되지 않은 배열로 또는 무작위로 산란된 분포로 형성되거나 조립되거나 부착될 수 있다.

[0124]

도 2A에 관하여, 기둥(205)이 한쪽 단부에서 코어(207)의 표면에 부착되어 상기 표면에 실질적으로 수직으로 연장되거나, 또는 도 2B에 예시된 바와 같이 실질적으로 90 도 미만인 각 Θ로 연장될 수 있다. 바람직하게는 상

기 각  $\Theta$ 는 15 내지 90도, 보다 바람직하게는 40 내지 90도이다.

[0125] 각각의 기둥은 도 2C에 도시된 바와 같이, 상기 기둥으로부터 분지되는 하나 이상의 분지를 가질 수도 있다.

[0126] 상기 기둥은 도 2D에 도시되는 바와 같이, 하나 이상의 방향의 비틀림 또는 변화를 포함할 수도 있다.

[0127] 다수의 기둥이 도 2E에 도시된 바와 같이, 린텔(209)을 가질 수도 있다. 상기 린텔은 하기에 보다 상세히 개시되는 바와 같이, 식각되어 기둥이 있는 입자를 형성한 출발 물질의 인공물로서 남아있는 다공성의 구조물일 수 있다. 상기 기둥은 속이 비지 않았거나 또는 다공성이거나, 또는 다공성 외면을 갖는 속이 비지 않은 코어를 포함할 수 있다. 상기 기둥의 표면은 매끄럽거나 거칠 수도 있다.

[0128] 상기 기둥은 실질적으로 원형이거나 또는 다른 실질적으로 규칙적인 또는 불규칙적인 모양을 형성할 수 있는 횡단면을 가질 수 있다. 규칙적인 모양의 횡단면의 예는 사각형, 직사각형, 다이아몬드형, 또는 별모양, 또는 상기 기둥의 측면이 평탄한 면이기보다는 볼록하거나 오목한 표면을 갖는 상기와 같은 모양들의 변형을 포함한다. 불규칙한 횡단면 모양은 예를 들어 상기 언급한 실질적으로 규칙적인 횡단면 모양들의 조합으로부터 형성된 모양을 포함할 수 있다.

[0129] 상기 기둥의 단부는 상기 코어 표면과 공간적으로 이격될 수도 있다.

[0130] 하나 이상의 기둥의 단부들을 함께 결합시킬 수도 있다. 상기 단부들의 결합은 기둥이 있는 입자를 형성하는 방법의 인공물일 수 있으며, 여기에서 상기 기둥은 용액 중에서 형성되었고/되었거나 상기 기둥을 제조 후 세척하고 모세관 작용 및 표면 장력이 이웃하는 기둥들이 서로 부착되게 하도록 건조시킨다.

[0131] 상기 기둥의 폭은 상기 기둥의 길이 중 적어도 일부를 따라 실질적으로 일정하거나, 또는 그의 길이를 따라 변할 수 있다. 예를 들어 상기 기둥은 도 2F에 예시된 바와 같이, 그의 기부에, 상기 기부로부터 떨어진 폭 W2보다 더 큰 폭 W1을 갖는 점점 가늘어지는 구조일 수 있다.

[0132] 상기 기둥들은 상기 입자 상에서 이격된다. 리튬 이온 배터리의 애노드에서 작동 시(즉 상기 배터리의 충전 및/또는 방전 중에), 리튬 이온은 충전 중에 상기 기둥이 있는 입자의 전기활성 기둥 내로 삽입되고(또한 리튬화라 칭한다), 상기 배터리의 방전 중에 방출된다(또한 탈리튬화라 칭한다). 충전 중에 상기 리튬 이온의 결합으로 인해 상기 전기활성 기둥의 부피가 현저하게 팽창하고 방전 중에는 탈리튬화로부터 상기 기둥 부피의 상응하는 수축이 존재한다. 상기 충전 중 전기활성 기둥의 부피 팽창은 실질적으로 측방향으로 방사상이다, 예를 들어 높이는 비교적 변하지 않거나 또는 비교적 적은 변화를 겪으면서 직경이 증가된 기둥이 생성된다. 상기 기둥들의 이격은 상기 전기활성 기둥들이 서로 방해하지 않고 팽창 및 수축할 수 있는 공간을 제공하며, 이는 달리 리튬의 반복되는 삽입 및 탈착으로부터 상기 기둥의 균열, 탈착 및/또는 분열을 도출할 수 있는, 상기 기둥에 의해 경험되는 기계적인 응력을 감소시킨다. 충전 중 상기 기둥들 사이의 공간 내로의 상기 기둥의 방사상 팽창량은 상기 기둥 중에 함유된 전기활성 물질의 유형, 상기 기둥 내로 삽입되는 금속 이온의 최대량, 상기 기둥의 다공도, 상기 기둥의 모양 및 다른 인자들에 따라 변할 수 있다.

[0133] 바람직하게는, 본 발명에 개시된 바와 같은 기둥이 있는 입자를 함유하는 복합 전극층(임의의 기판 또는 접전기 제외)의 두께는, 최초에(즉 예비-리튬화 없이) 3,000 mAh/g로 충전 시, 150% 미만, 바람직하게는 125% 미만까지 팽창하며, 용량은 애노드 중의 규소의 그램당 존재한다.

[0134] 다른 활성 물질, 예를 들어 활성탄소가 상기 복합 전극 중에 존재하는 경우, 상기 용량은 활성 물질의 그램에 따라 존재할 수 있다. 바람직하게는, 상기 활성 물질의 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 20 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상이 규소 활성 물질(규소로 필수적으로 이루어지는 물질 또는 표면에 규소를 갖는 복합 물질의 형태로)이다.

[0135] 본 발명에 사용된 바와 같은 "복합 전극"은 하나 이상의 활성 물질 및 하나 이상의 추가의 물질의 조성물을 의미한다. 상기 하나 이상의 추가의 물질은 비제한적으로 결합제, 추가의 활성 물질, 예를 들어 활성탄소, 및 비활성 전도성 물질, 예를 들어 카본 블랙으로부터 선택될 수 있다. 상기 복합 전극은, 상기 복합 전극이 사용 중 접촉할 수도 있는 전지 성분, 예를 들어 접전기 또는 전해질을 포함하지 않는다. 상기 복합 전극은 고체 조성물이다. 상기 고체 복합 전극의 구성성분들은 하나 이상의 용매 중에 분산되어 슬러리를 형성할 수 있고 상기 슬러리는 표면, 특히 접전기 층 상에 침착될 수 있으며, 이어서 상기 하나 이상의 용매를 증발시켜 복합 전극층을 형성시킬 수 있다.

[0136] 임의로, 기둥이 있는 입자는 복합 전극의 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 20 중량% 이상, 50 중량% 이상, 또는

60 중량% 이상을 구성한다.

[0137] 바람직하게는 2,000 mAh/g까지 충전 시 전극 두께 팽창은 60% 미만, 보다 바람직하게는 50% 미만이다.

[0138] 바람직하게는 1,500 mAh/g까지 충전 시 전극 두께 팽창은 35% 미만, 보다 바람직하게는 30% 미만이다.

[0139] 전기화학 전지에서 전극의 두께 변화를 20 °C에서 온도 조절된 챔버 내부에 놓인 El-Cell(동록상표) 전기화학 팽창계 ECD-나노에 의해, 상기 전지가 충전되었을 때(최초 주기) 측정할 수 있다.

[0140] 더욱 또한 상기 다수의 이격된 기둥들은 상기 배터리에서 전해질과 접촉할 수 있는 기둥 있는 입자 중의 전기활성 물질의 표면적을 증가시킨다. 이는 리튬(또는 다른 금속 이온)이 상기 전기활성 물질 내로 삽입될 수 있는 속도를 증가시켜 상기 활성 물질 전체를 통해 금속 이온의 균일한 삽입 밀도를 돋는다. 추가로, 액체 전해질이 있는 전지에서, 상기 전해질이 압착되지 않고 상기 기둥 및 코어 표면과 접촉하여 남아있을 수 있도록, 상기 기둥들이 완전히 팽창될 때, 상기 기둥들 둘레에 공간이 남아있도록 상기 기둥들 간에 충분한 이격을 제공함으로써, 충전 중 리튬 손실을 감소시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 기둥들 사이에, 충전 중 상기 기둥들의 완전한 팽창을 수용하기에 충분치 않은 공간이 존재하면, 상기 액체 전해질이 상기 입자 표면으로부터 강제로 떨어져서 더 이상 상기 기둥 또는 코어의 표면과 접촉하지 않을 것이다. 이 경우에는, 방전 중 상기 리튬이 모두 방출되기가 보다 어려울 수 있으며 일부는 상기 기둥 및/또는 입자 코어 중에 포착된 채로 남아있을 수 있다. 또한, 상기 금속 이온의 방출 속도가 상기 입자 전체를 통해 변하는 경우, 수축에 대한 퍼크 기계 응력이 증가하여, 상기 전기활성 물질이 균열에 이를 수 있다.

[0141] 하나의 배열에서, 실질적으로 모든 상기 기둥들이 서로 이격된다. 또 다른 배열에서, 상기 기둥이 있는 입자는 도 2G에 예시된 바와 같이 적어도 일부의 상기 기둥들의 덩어리를 포함할 수도 있다. 상기 기둥이 있는 입자는 기둥들의 덩어리 및 이격된 기둥들 모두를 포함할 수 있다. 상기 기둥들 및/또는 기둥들의 덩어리 사이의 공간은 규칙적이거나 불규칙할 수 있다. 바람직하게는, 기둥 또는 기둥 덩어리와 그의 인접하는 기둥들 또는 기둥 덩어리들 간의 평균 거리는 상기 기둥 또는 기둥 덩어리 폭의 절반 이상이다. 보다 바람직하게는, 상기 인접한 기둥들 또는 기둥 덩어리들 간의 평균 거리는 적어도 상기 기둥 또는 기둥 덩어리 폭이다. 상기 기둥의 폭은 실질적으로 원통형인 기둥의 경우에 상기 기둥 직경이다.

[0142] 하나의 바람직한 배열에서, 상기 기둥이 있는 입자의 기둥들의 적어도 일부는 상기 입자 코어의 하나 이상의 표면에 대해 실질적으로 수직이며; 분지되지 않고 실질적으로 직선이다.

[0143] 상기 입자 코어상의 기둥들의 평균 기둥 밀도는 약 0.1 내지 80%, 임의로 10 내지 80%의 범위일 수 있다. 이러한 범위는 리튬 삽입에 이용 가능한 전기활성 기둥의 최대 수와 기둥의 감소된 수 간에 균형을 제공하여 상기 기둥이 있는 입자의 균열을 피하며 공간을 제공하여 상기 입자 표면으로부터 전해질이 강제로 떨어지는 것을 피할 수 있다.

[0144] 커버리지는 식  $A/(A+B) \times 100\%$ (여기에서 A는 기둥이 차지하는 입자 코어 표면의 면적이고 B는 기둥이 차지하지 않는 동일한 표면의 면적이다)에 의해 제공되는 평균 기둥 밀도에 의해 정의될 수 있다. 상기 평균 기둥 밀도를 상기 입자 코어의 단일 표면, 다수의 표면에 대해서 또는 모든 표면에 대해서 계산할 수 있다. 일반적으로, 달리 서술하지 않는 한, 본 발명에 인용된 평균 기둥 밀도는 기둥이 차지하는 표면의 면적을 사용하여 계산되며, 어떠한 기둥도 함유하지 않는 입자 코어의 개별적인 표면은 상기 계산에 포함되지 않는다.

[0145] 기둥이 있는 입자 중의 전기활성 기둥의 적합한 질량을 성취하기 위해서, 평균 기둥 밀도는 0.1% 이상, 바람직하게는 1% 이상, 보다 바람직하게는 5% 이상 및 가장 바람직하게는 10% 이상일 수 있다. 앞서 제공된 이유들로 인해 상기 평균 기둥 밀도가 너무 높으면 불리할 수 있으며, 상기 밀도는 바람직하게는 80% 이하, 보다 바람직하게는 60% 이하, 및 가장 바람직하게는 50% 이하이다.

[0146] 상기 기둥은 0.2 또는 1 마이크론 내지 약 4 마이크론 이하, 임의로 약 2 마이크론 이하 범위의 길이를 가질 수 있다. 상기 기둥 길이는 바람직하게는 10 마이크론 미만이다.

[0147] 상기 기둥의 평균 두께는 10 nm 이상, 임의로 20 nm 이상일 수 있으며 1 μm 미만일 수 있다. 상기 평균 두께는 실질적으로 원형 횡단면을 갖는 기둥의 경우에 기둥 직경일 수도 있다. 상기 기둥이 있는 입자가 실질적으로 비-원형 또는 불규칙한 횡단면 형태를 갖는 기둥들을 포함하는 경우에, 상기 평균 기둥 두께는 상기 횡단면 모양의 최소 치수와 관련됨을 알 것이다.

[0148] 상기 평균 기둥 두께는 약 10 내지 250 nm, 임의로 약 30 내지 150 nm의 범위일 수 있다. 상기 기둥은 80 nm 미만의 평균 기둥 두께를 가질 수 있다. 상기 기둥이 있는 입자가 함께 덩어리를 이룬 기둥들을 포함하는 경우

예, 상기 평균 기둥 두께는 상기 개별적인 기둥의 두께와 관련되고 기둥 덩어리들의 두께와는 관련이 없음을 알 것이다. 이러한 직경을 갖는 연신된 구조물 또는 기둥은 이상적으로는 균열, 분쇄 또는 분열 없이 충전 및 방전 중에 팽창과 수축을 견디기에 적합하다. 상기 직경이 너무 작아지면, 예를 들어 10  $\mu\text{m}$  미만이면, 상기 기둥의 높은 표면적 대 부피비는 전지의 작동 중에 규소 표면상의 표면 전해질 중간단계(SEI) 층의 형성으로부터 과도하게 높은 리튬 손실에 기여하며 전지의 수명을 감소시킨다.

[0149] 상기 기둥이 있는 입자는 10  $\mu\text{m}$  미만의 하나 이상의 1차 치수(크기 측정 시 코어 및 기둥을 포함하는 기둥 있는 입자를 가로질러 단일 방향에 따라 측정됨)를 가질 수 있다. 상기 1차 치수에 직각일 수 있는, 상기 기둥이 있는 입자의 또 다른 치수는 보다 길 수 있지만, 바람직하게는 50  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 25  $\mu\text{m}$  이하, 가장 바람직하게는 20  $\mu\text{m}$  이하이다.

[0150] 기둥의 길이 및 두께를 포함하여, 상기 기둥이 있는 입자의 치수들을 전자 현미경 검사 또는 투과형 전자 현미경 검사에 의해 측정할 수 있다. 평균 길이 및 두께는 기둥이 있는 입자 물질 샘플 중의 다수의 기둥들의 길이 및 두께를 측정함으로써 획득될 수 있다.

[0151] 다수의 기둥 있는 입자를 포함하는 조성물 또는 분말은 리튬 이온 배터리의 애노드의 형성에 사용된다. 상기 다수의 기둥 있는 입자는 크기 분포를 가질 수도 있다. 상기 조성물 중의 실질적으로 모든 기둥 있는 입자들은 10  $\mu\text{m}$  이하의 하나 이상의 치수를 가질 수 있다. 한편으로, 상기 조성물은 10  $\mu\text{m}$  이하의 하나 이상의 치수를 갖지 않는 기둥 있는 입자들을 포함할 수도 있다.

[0152] 기둥이 있는 입자들의 형성에 사용되는 출발 물질 입자의 분말의 입자 크기의 분포를 레이저 회절에 의해 측정할 수 있으며, 여기에서 측정되는 입자는 전형적으로 구형인 것으로 가정되며 입자 크기를, 예를 들어 맬번 인스트루먼츠 리미티드(Malvern Instruments Ltd.)로부터 입수할 수 있는 마스터사이저(Mastersizer)(상표) 입자 크기 분석기를 사용하여, 구면 대응 부피 직경으로서 나타낸다. 구면 대응 부피 직경은 상기 측정되는 입자의 부피와 동일한 부피를 갖는 구의 직경이다. 상기 측정되는 분말 중 모든 입자가 동일한 밀도를 갖는 경우 상기 구면 대응 부피 직경은, 상기 측정되는 입자의 질량과 동일한 질량을 갖는 구의 직경인 구면 대응 질량 직경과 동일하다. 측정을 위해서 상기 분말을 상기 분말 물질의 굴절률과 상이한 굴절률을 갖는 매질 중에 분산시킨다. 본 발명의 분말에 적합한 분산제는 물이다. 상이한 크기 치수를 갖는 분말의 경우에 상기와 같은 입자 크기 분석기는 구면 대응 부피 직경 분포 곡선을 제공한다.

[0153] 이러한 방식으로 측정된 분말 중 입자의 크기 분포를 직경값  $D_n$ 으로서 나타낼 수 있으며, 여기에서 상기 분말의 부피의 적어도 n%가 D 이하의 측정된 구면 대응 부피 직경을 갖는다.

[0154] 출발 물질 입자의 분말에 바람직한 크기 분포는 하기 중 하나 이상을 포함한다:

[0155]  $D_{10} \leq 10 \mu\text{m}$

[0156]  $D_{50} \leq 25 \mu\text{m}$ , 임의로  $\leq 15 \mu\text{m}$ , 임의로  $\leq 10 \mu\text{m}$

[0157]  $D_{90} \leq 25 \mu\text{m}$ , 임의로  $\leq 15 \mu\text{m}$

[0158]  $D_{10} \geq 0.5 \mu\text{m}$ , 임의로  $\geq 1 \mu\text{m}$

[0159] 기둥이 있는 입자가, 예를 들어 하기 도 3A를 참조로 개시된 바와 같이 출발 물질 입자를 식각하거나, 또는 상기 출발 물질 입자 밖으로 기둥을 성장시킴으로써 형성되는 경우, 상기 생성되는 기둥 있는 입자의 입자 코어는 상기 출발 물질 입자보다 더 작음을 알 것이다.

[0160] 기둥이 있는 입자가, 예를 들어 하기 도 3B를 참조로 개시된 바와 같이 출발 물질 입자의 표면상에 기둥을 성장시키거나 부착시킴으로써 형성되는 경우, 상기 생성되는 기둥 있는 입자의 입자 코어는 상기 출발 물질 입자와 실질적으로 동일한 크기임을 알 것이다.

[0161] 따라서, 출발 물질 분말이  $\leq 10 \mu\text{m}$ 의  $D_{10}$  값을 갖는 경우, 상기 출발 물질 분말을 사용하여 형성시킨 생성물 분말 중의 기둥 있는 입자의 입자 코어가 또한, 상기 기둥이 있는 입자가 출발 물질 분말의 입자를 식각시킴으로써 또는 출발 물질 분말의 입자에 기둥들을 성장시키거나 부착시킴으로써 형성되는지에 관계 없이,  $\leq 10 \mu\text{m}$ 의  $D_{10}$  값을 가짐에 틀림없음을 알 것이다.

[0162] 생성물의 최대로 가능한 크기 분포를 측정하기 위해서 상기 출발 물질의 크기 분포를 사용하는 것에 대한 대안으로서, 기둥이 있는 입자의  $D_n$  크기 분포 값을 직접 측정할 수 있다. 기둥이 있는 입자의  $D_n$  값은 강성 기둥, 예를 들어 출발 물질의 규소를 식각시킴으로써 형성된 기둥을 갖는 기둥 있는 입자의 경우에 코어 및 기둥을 포

함하는 표면을 갖는 구의 직경과 관련되거나, 또는 가요성 기둥이 있는 기둥 있는 입자의 경우에는 단지 코어만을 포함하는 표면을 갖는 구의 직경과 실질적으로 관련될 수 있다. 기둥이 있는 입자 생성물에 바람직한 크기 분포는 출발 물질에 대해 상술한 바와 같다.

[0163] 광학 현미경 또는 디지털 상 처리를 갖는 SEM을 사용하여 기둥이 있는 입자의 분말 또는 출발 물질 입자의 분말 중의 입자의 모양 및 치수를 측정하기 위한 측정 시스템의 일례는 모폴로지(Morphologi)(상표)이며, 이를 또한 맬번 인스트루먼츠 리미티드로부터 입수할 수 있다. 상기 기법에서 각 입자의 면적의 2D 투영을 포착하고 상기 입자 치수 및 모양을 측정하고 분류할 수 있다.

[0164] 10  $\mu\text{m}$  미만의 하나 이상의 치수를 갖는 기둥 있는 입자는 본 발명에 개시된 이유들로 인해 고 용량 애노드용 복합층 내로 보다 용이하게 분산되고 결합될 수 있다. 또한, 상기 입자 코어가 작동 중 큰 부피 팽창 및 수축을 경험하는 전기활성 물질을 포함하는 경우에, 보다 작은 코어 크기는, 보다 큰 기둥 있는 입자가 사용되는 경우 발생할 수도 있는 상기 코어의 균열이나 분쇄 없이 상기 입자 코어가 삽입되게 하고 보다 많은 리튬(또는 다른 금속 이온)을 방출하게 할 수 있다. 활성 물질로서 상기 기둥 있는 입자를 사용하는 배터리를 거의 안정성의 상실 없이 또는 전혀 없이, 보다 큰 기둥 있는 입자를 포함하는 배터리보다 단위 질량당 또는 단위 부피당 더 큰 용량으로 충전시킬 수 있다.

[0165] 10  $\mu\text{m}$  미만의 하나 이상의 치수를 갖는 기둥 있는 입자, 또는 입자 코어의 D10 값이 10  $\mu\text{m}$  미만인 기둥 있는 입자의 분말은 또한 10  $\mu\text{m}$  미만의 하나 이상의 치수를 갖지 않는 기둥 있는 입자로부터 형성된 애노드보다 더 얇은 애노드층의 형성을 가능하게 할 수 있다.

[0166] 발명자들은 상기 크기의 기둥 있는 입자를 사용하여 균일한 두께 및 균질하게 분산된 성분들을 갖는, 얇은 복합 애노드 코팅제, 예를 들어 60  $\mu\text{m}$  미만의 평균 두께를 갖는 코팅제를 제조하는 것이 더 용이하다는 것을 발견하였다. 얇은 애노드 코팅제(또는 층)가, 규소와 같은 전기활성 물질을 포함하는 애노드보다 훨씬 더 낮은 체적 충전 용량을 전형적으로 갖는 전지에서 캐쏘드와 균형을 맞추기 위해 요구될 수 있다. 상기 두께는 마이크로톰을 사용하여 생성된 애노드 코팅제의 획단면을 관찰함으로써 측정될 수 있다. 평균 두께를 또한, 상기 애노드 코팅제 중의 성분들의 밀도 및 질량비를 코팅제 다공도와 함께 알고 있다면 단위 면적당 상기 애노드 코팅제의 질량을 측정함으로써 계산할 수 있다.

[0167] 기둥이, 하기에 보다 상세히 개시하는 바와 같이, 출발 물질 상에서 나노와이어의 성장에 의해 형성되는 경우, 상기 나노와이어 코어 및 기둥은 상술한 치수를 가질 수도 있지만, 나노와이어 기둥은 상기 코어의 평균 크기의 10 배 이하의 평균 길이를 가질 수 있다.

[0168] 상기 기둥이 있는 입자의 단위 질량당 표면적은 BET 및 레이저 회절계 측정을 포함한 다양한 기법에 의해 측정될 수 있다. BET(브루나우어, 에밋 앤드 텔러) 기법을 사용하여 측정된 비 표면적은 200  $\text{m}^2/\text{g}$  미만일 수 있다. 바람직하게 상기 비 표면적은 100  $\text{m}^2/\text{g}$  미만이고, 보다 바람직하게는 60  $\text{m}^2/\text{g}$  미만 또는 50  $\text{m}^2/\text{g}$  미만이고, 가장 바람직하게는 35  $\text{m}^2/\text{g}$  미만이다. 상기 BET 기법을 사용하여 측정한 비 표면적은 0.1  $\text{m}^2/\text{g}$  초과일 수 있고, 바람직하게는 1  $\text{m}^2/\text{g}$  초과 및 보다 바람직하게는 5  $\text{m}^2/\text{g}$  초과이다. 보다 큰 비 표면적은 상기 금속 이온과 활성 물질과의 상호작용을 촉진하여, 상기 활성 물질 전체를 통한 금속 이온의 균일한 삽입 밀도를 지원하고 보다 빠른 충전/방전 속도를 가능하게 한다. 그러나, 상기 비 표면적이 너무 크다면, 단위 질량당 충전 용량 및/또는 주기 수명이 상기 활성 물질의 표면 상에 산화물 및/또는 SEI 층의 과도한 형성을 통해 감소될 수도 있다. 상기 비 표면적은 예를 들어 상기 기둥의 크기 및 밀도, 상기 기둥의 다공도 또는 표면 조도 및 상기 입자 코어의 크기에 따라 변할 수 있다.

[0169] 바람직하게는 복합체의 형성에 사용되는 분말 중에서 다수의 기둥 있는 입자들은 서로 실질적으로 분리된다. 본 발명에 사용된 바와 같이 "분리된 기둥 있는 입자"는 또 다른 기둥 있는 입자에 결합되거나 연결되지 않은 기둥 있는 입자를 의미한다. 다수의 기둥 있는 입자를 포함하는 복합 애노드에서, 바람직하게는 충전/방전 동안 각각의 기둥 있는 입자의 전기 활성 물질의 팽창 및 수축으로부터의 상대적인 이동은 다른 가까운 기둥 있는 입자의 팽창 및 수축으로부터의 이동과 실질적으로 독립적이다. 바람직하게는, 상이한 기둥 있는 입자들의 기둥들은 실질적으로 뒤얽히거나 엉키지 않는다. 상술한 바람직한 치수를 갖는 기둥들을 갖는 기둥 있는 입자는 그의 얇은 길이, 및 그의 얇은 길이의 결과로서 비교적 비가요성인 기둥들로 인해 뒤얽힘을 피할 수 있다. 서로 실질적으로 분리된 채로 있고/있거나 충전/방전 중에 서로 실질적으로 독립적인 상대 이동을 경험하는 기둥 있는 입자들을 함유하는 조성물의 사용은 활성 물질의 단일 블록 또는 상호연결된 덩어리로부터 형성되는 애노드의 팽창으로부터 생성되는 "들틈" 또는 "상하동요"의 현상을 감소시키거나 제거할 수 있다. 더욱이, 애노드에서 분리된 입자들의 사용은 상기 기둥 있는 입자와 전해질 간의 양호한 접촉을 제공할 수 있다. 전해질이 뒤

얽힌 덩어리의 활성 기둥의 표면을 습윤시키는 것은 더 어려울 수 있다. 상기 기둥 있는 입자가 실질적으로 분리되지 않거나 상기 엉킨 입자의 응집으로 인해 엉키게 되는 경우 상기 활성 입자를 전극 슬러리 또는 복합체 내에 균일하게 분산시키는 것이 또한 더 어려울 수 있다. 분말 또는 조성물의 분리된 기둥 있는 입자들이 서로 및/또는 다른 성분들, 예를 들어 결합제 또는 전해질과 물리적으로 접촉하게 될 수 있고 상기 분리된 기둥 있는 입자들이 결합제 또는 다른 기질 물질에 의해 한정된 기질 내에 함유될 수도 있음을 이해할 것이다. 상기 기둥이 있는 입자들을 코팅제 또는 복합체의 형성 후에 서로 결합시킬 수도 있다, 예를 들어 기둥 있는 입자들의 층의 소결을 수행하여 자립형의 소결된 복합체를 제공할 수 있다.

[0170] 기둥 질량 분획 및 기둥 부피 분획

기둥이 있는 입자의 기둥 질량 분획(PMF)을 하기 식에 의해 제공한다:

$$\text{PMF} = [(\text{입자 코어에 부착되고 이로부터 연장되는 기둥들의 질량}) / (\text{기둥이 있는 입자의 전체 질량})] \times 100.$$

따라서, 규소 활성의 기둥 있는 입자 물질의 경우에 상기 PMF는 규소 기둥의 질량을 전체 입자의 질량으로 나눈 것으로 이해될 것이다.

상기 PMF를 다양한 방법들에 의해 측정할 수 있다. 상기 기둥이 상기 입자 코어 상에서 성장하거나, 상기 코어 상에 침착되거나 또는 상기 코어에 부착되는 경우에, 상기 PMF는 성장 또는 부착 전 다수의 입자 코어의 질량 및 성장 또는 부착 후 기둥 있는 입자의 질량을 측정하고 상기 식에서 하나로부터 다른 것을 감하여 기둥의 질량을 계산함으로써 계산될 수 있다.

상기 기둥 있는 입자를, 규소 입자를 식각시켜 입자 코어의 표면 상에 규소 기둥을 형성시킴으로써 제조하는 경우 상기 PMF는 산화 기법에 의해 측정될 수 있다. 이는 먼저 다량의 기둥 있는 입자의 질량을 측정하고 이어서, 예를 들어 공기 중에서 1040 °C로 가열함으로써 산소-함유 분위기에서 기둥 있는 입자를 가열함으로써, 시간에 따른 상기 량의 기둥 있는 입자의 질량 변화를 측정함을 포함한다. 상기 기둥을 먼저 완전히 산화시키며, 상기 기둥은 비교적 빠른 속도로 산화한다(질량 증가의 속도에서 상대적으로 빠른 증가로서 나타난다). 상기 기둥의 산화는 상기 질량 증가 속도가 감소되고 시간에 따라 선형으로 되는 것으로 관찰될 때 완전한 것으로 판단된다. 이때 부터 앞으로, 질량 증가의 속도는 오직 상기 규소의 입자 코어로의 꾸준한 산화에 기인한다. 이 시점까지 관찰된 질량 증가는 대개 상기 기둥들의 산화에 기인하며, 규소와 산화 규소 간의 밀도 차이를 사용하여, 산화 전의 상기 기둥들의 질량 및 따라서 PMF를 측정할 수 있다. 광범위한 크기 분포를 갖는 분말 샘플의 경우에, 보다 작은 기둥 있는 입자의 입자 코어는 추가로 산화되고 상기 코어 산화를 고려하기 위해 적용되는 보정 인자가 필요할 수 있다. 상기 보정 인자는 상기 기둥이 없거나 제거된 입자 코어를 포함하는 샘플 상에서 측정을 수행함으로써 추정될 수 있다. 상기 방법은 규소 기둥을 갖는 기둥 있는 입자에 특히 적합하다.

상기 PMF를 또한, 다량의 기둥 있는 입자의 질량을 측정하고, 입자 코어로부터, 예를 들어 기계적 교반(예를 들어 초음파 처리)에 의해 기둥을 제거하고, 깎거나 화학적으로 식각하고, 상기 입자 코어로부터 상기 탈착된 기둥을 분리하고, 상기 다수의 입자 코어의 질량 및/또는 상기 탈착된 기둥의 질량을 측정함으로써 측정할 수 있다. 상기 방법은 상기 방법을 임의의 물질의 기둥 있는 입자에 적용할 수 있기 때문에 바람직하다.

상기 PMF는, 예를 들어 기둥의 평균 길이, 그의 다공도, 및 상기 기둥에 의한 입자 코어의 커버리지 백분율(기둥 밀도)에 의해 영향을 받을 수 있다.

상기 PMF는 바람직하게는 5% 이상, 보다 바람직하게는 10% 이상, 가장 바람직하게는 20% 이상이다. 상기 PMF는 바람직하게는 95% 이하, 보다 바람직하게는 80% 이하이다. 가장 바람직하게는 상기 PMF는 20 내지 60%, 특히 25 내지 50%이다. 보다 높은 PMF 값은, 높은 용량 활성 기둥이 전극의 활성 질량에 더 큰 기여를 하고 단위 질량 당 더 높은 전체 용량이 획득될 수 있음을 의미한다. 그러나, 상기 PMF 값이 너무 높으면, 상기 기둥이 있는 입자의 제조 비용이 증가할 수 있으며 따라서 상기 전극 물질의 성능비에 대한 비용이 경쟁력이 없어지고, 상기 기둥들이 너무 치밀하게 충전되고/되거나 코어 연결에 대한 상기 기둥의 기계적/전자적 보전이 약해질 수도 있다.

상기 입자 코어의 물질이 상기 기둥을 형성하는 물질의 밀도와 현저하게 상이한 밀도를 갖는 경우, 기둥 부피 분획(PVF)을 PMF 대신에 측정할 수 있지만, PVF를 상기 코어와 기둥 밀도가 실질적으로 동일한 경우(이 경우에 상기 PVF 값은 상기 PMF 값과 실질적으로 동일할 것이다) 및 상기 코어와 기둥 밀도가 현저하게 상이한 경우에 적용할 수 있음을 알 것이다. 상기 PVF는 하기 식에 의해 제공된다:

$$\text{PVF} = [(\text{입자 코어로부터 연장되는 기둥들의 전체 부피}) / (\text{기둥이 있는 입자의 전체 부피})] \times 100.$$

- [0181] PMF의 측정에 사용되는 경우와 유사한 방법을 사용하여 PVF를 측정할 수 있다. 더욱이, PVF는 상기 코어 물질 및 기둥 물질의 밀도 비를 사용하여 PMF 측정으로부터 유도될 수 있다. 상기 기둥 및 기둥이 있는 입자의 부피들은 개방 기공의 부피를 포함하지 않는 부피들이다. 코어 또는 기둥의 별크 내에 완전히 둘러싸인 폐쇄된 기공 또는 공극이 상기 부피에 포함된다. 따라서, 상기 기둥 또는 코어가 다공성인 경우, 다공도를 측정할 필요가 있을 수 있다. 다공도의 측정에 사용될 수 있는 기법의 예는 수은 다공도측정 및 바렛-조이너-할렌다(BJH) 분석을 포함한다.
- [0182] 기둥 및 기둥이 있는 입자의 부피를 상술한 바와 같이 마스터사이저 시스템 또는 다른 유사한 레이저 회절계 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있다. 예시적인 공정에서, 기둥이 있는 입자의 부피를 측정하고; 기둥을 기계적 공정, 예를 들어 초음파 처리에 의해 상기 기둥이 있는 입자로부터 탈착시키고; 상기 기둥의 부피를 측정한다. 다공성 기둥 또는 코어의 경우에, 다공도를 측정하고 측정된 부피를 조절한다. 예를 들어, 다공도가 5%인 경우, 측정된 부피를 0.95에 의해 조절하여 속이 비지 않은 부피를 제공한다. 상기 부피를 또한 상술한 바와 같이, 2D 디지털 영상화 시스템, 예를 들어 모폴로지에 의해 측정할 수 있지만, 상기는 전형적으로  $0.5 \mu\text{m}$  이하의 치수를 갖는 입자를 분석하지 못한다.
- [0183] 상기 PVF는 예를 들어 기둥의 평균 길이 및 상기 기둥에 의한 입자 코어의 커버리지 백분율(기둥 밀도) 및 상기 입자 코어 및 기둥 물질의 밀도에 의해 영향을 받을 수 있다. 상기 PVF는 바람직하게는 5% 이상, 보다 바람직하게는 10% 이상, 가장 바람직하게는 20% 이상이다. 상기 PVF는 바람직하게는 95% 이하, 보다 바람직하게는 80% 이하이다. 가장 바람직하게는 상기 PVF는 20 내지 60%, 특히 25 내지 50%이다. 보다 높은 PVF 값은 고 용량 활성 기둥이 전극의 활성 질량에 더 큰 기여를 하고 단위 부피 당 더 높은 전체 용량이 획득될 수 있음을 의미한다. 그러나, 상기 PVF 값이 너무 높으면, 상기 기둥이 있는 입자의 제조 비용이 증가할 수 있으며 따라서 상기 전극 물질의 성능비에 대한 비용이 경쟁력이 없어지고, 상기 기둥들이 너무 치밀하게 충전되고/되거나 코어 연결에 대한 상기 기둥의 기계적/전자적 보전이 약해질 수도 있다.
- [0184] 바람직하게는 상기 기둥이 있는 입자의 분말의 BET/PMF 비는 바람직하게는 3 미만, 2 미만, 1.5 미만 또는 1 미만이고, 여기에서 BET는 상기 기둥이 있는 입자의 비 표면적( $\text{m}^2/\text{g}$ )이고 PMF는 상기 식에 따른 백분율을 나타낸다.
- [0185] 바람직하게는, 상기 BET/PMF 비는 0.1 초과이다.
- [0186] 상기 BET/PMF 비가 기둥 있는 입자 분말 중 기둥 있는 입자에 대한 평균 값임을 알 것이다.
- [0187] PMF의 증가는 BET를 증가시킬 수도 있지만, PMF와 BET간의 관계는 선형이 아니다(이는 예를 들어 표면 조도 또는 기둥 및 코어의 다공도에 의해 영향을 받을 수 있다). 본 발명자들은 상기 BET/PMF 비가, PMF 및 BET 중 하나가 너무 높거나 너무 낮아서, 상술한 바와 같이 너무 낮거나 너무 높은 PMF 또는 BET 값의 단점을 도출하는 물질들을 제외할 수 있음을 발견하였다.
- [0188] 기둥이 있는 입자의 비 충전 용량
- [0189] 상기 기둥이 있는 입자는 바람직하게는 기둥 있는 입자 질량의 그램당 500  $\text{mAh}$  이상의 가역적인 비 충전 용량을 갖는다. 상기 가역적인 충전 용량은 완전한 충전 주기 후 전지의 애노드 중 기둥이 있는 입자의 방전에 의해 제공되는 충전이다. 보다 바람직하게는 상기 기둥이 있는 입자는 800  $\text{mAh/g}$  이상, 가장 바람직하게는 1,000  $\text{mAh/g}$  이상 및 특히 1,800  $\text{mAh/g}$  이상의 가역적인 충전 용량을 갖는다. 바람직하게는 상기 가역적인 충전 용량은 50 충전/방전 주기 이상 동안, 보다 바람직하게는 100 충전/방전 주기 이상 동안, 가장 바람직하게는 200 충전/방전 주기 이상 동안 및 특히 300 충전/방전 주기 이상 동안 지속된다.
- [0190] 입자 코어에 대한 출발 물질
- [0191] 상기 입자 코어에 대한 출발 물질은 바람직하게는 미립자 형태, 예를 들어 분말이며, 상기 출발 물질의 입자는 임의의 모양을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 출발 물질 입자는 입방체, 입방형, 실질적으로 구형 또는 회전 타원체 또는 박편형의 모양일 수 있다. 상기 입자 표면은 매끄럽거나, 거칠거나 각이질 수 있으며 상기 입자는 다면적이거나 단일의 연속적으로 굽은 표면을 가질 수도 있다. 상기 입자는 다공성이거나 비-다공성일 수 있다.
- [0192] 입방체, 다면체, 박편형, 실질적으로 구형 또는 회전타원형의 출발 물질을, 전구체 물질, 예를 들어 하기에 개시하는 바와 같은 도핑되거나 도핑되지 않은 규소를 분쇄하고, 이어서 상기 분쇄된 전구체 물질을 체질하거나 분류함으로써 수득할 수 있다. 예시적인 분쇄 방법은 분말 분쇄, 제트 분쇄 또는 볼 분쇄를 포함한다. 상기

전구체 물질의 크기, 모양 및 형태에 따라, 상이한 분쇄 공정들은 상이한 크기, 모양 및 표면 평활성의 입자들을 생성시킬 수 있다. 박편형 입자를 또한 상기 전구체 물질의 판상 시트를 파괴/분쇄함으로써 제조할 수 있다. 상기 출발 물질을 한편으로, 다양한 침착, 열 플라스마 또는 레이저 삭마 기법에 의해 필름 또는 미립자 층을 기판에 침착시킴으로써 및 상기 필름 또는 미립자 층을 상기 기판으로부터 제거하고 필요에 따라 이를 보다 작은 입자로 분쇄함으로써 제조할 수도 있다.

[0193] 상기 출발 물질 입자의 샘플 또는 분말은 상술한 바와 같이 D90, D50 및/또는 D10 값을 가질 수 있다.

[0194] 기둥이 있는 입자가, 10 마이크론 미만의 하나 이상의 치수를 갖는 과립형 출발 물질을 식각시킴으로써 형성되는 경우, 상기 생성된 기둥이 있는 입자의 하나 이상의 치수는 마찬가지로 10 마이크론 이하임을 알 것이다. 식각의 정도 및 유형에 따라, 상기 기둥이 있는 입자의 하나 이상의 치수는 상기 출발 물질의 상응하는 치수 미만일 수 있다. 기둥이 있는 입자를 식각에 의해 형성시키는 경우에, 상기 출발 물질은 상술한 바와 같은 전기 활성 물질을 포함한다. 바람직하게는 상기 물질은 금속 이온 배터리의 금속 이온의 물질에 의해 완전히 삽입 시 10% 이상의 부피 팽창을 겪는 전기활성 물질을 포함한다.

[0195] 상기 출발 물질은 실질적으로 동일한 크기의 입자들을 포함할 수 있다. 한편으로, 상기 출발 물질은 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 어느 경우든, 체 및/또는 분류기를 사용하여 목적하는 크기 한계 밖의 최대 또는 최소 크기를 갖는 출발 물질의 일부 또는 전부를 제거할 수 있다.

[0196] 상기 기둥이 있는 입자가 규소를 포함하는 물질을 식각시킴으로써 형성되는 경우에, 상기 출발 물질은 도핑되지 않은 규소 또는 p- 또는 n-형의 도핑된 규소 또는 혼합물, 예를 들어 게르마늄, 인, 알루미늄, 은, 봉소 및/또는 아연으로 도핑된 규소일 수 있다. 상기 규소는 도핑이 식각 공정 중 도핑되지 않은 규소에 비해 상기 규소의 전도성을 개선시키므로 일부 도핑을 갖는 것이 바람직하다. 상기 출발 물질은 임의로  $10^{19}$  내지  $10^{20}$  캐리어 /cc를 갖는 p-도핑된 규소이다.

[0197] 상기 기둥이 있는 입자를 형성시키는데 사용되는 규소 과립은 질량 기준으로 90.00% 이상, 예를 들어 95.0% 내지 99.99%, 임의로 98% 내지 99.98%의 규소-순도를 가질 수 있다.

[0198] 상기 출발 물질은 과립으로 형성되는, 반도체 산업에 사용되는 비교적 고 순도의 규소 웨이퍼일 수 있다. 한편으로, 상기 과립은 비교적 저 순도의 야금 등급 규소일 수 있으며, 상기 등급 규소를 상업적으로 입수할 수 있고 상기는 98% 이상의 규소 순도를 가지며; 야금 등급 규소는 비교적 저렴한 비용 및 비교적 높은 결함 밀도(반도체 산업에 사용되는 규소 웨이퍼에 비해)로 인해 특히 적합하다. 이는 낮은 저항 및 따라서 높은 전도도를 유도하며, 이는 기둥이 있는 입자 또는 섬유를 충전식 전지에서 애노드 물질로서 사용하는 경우 유리하다. 야금 등급 규소 중에 존재하는 불순물은 철, 알루미늄, 니켈, 봉소, 칼슘, 구리, 티타늄 및 바나듐, 산소, 탄소, 망간 및 인을 포함할 수 있다. 몇몇 불순물, 예를 들어 Al, C, Cu, P 및 B는 도핑 원소를 제공함으로써 상기 출발 물질의 전도도를 추가로 개선시킬 수 있다. 상기와 같은 규소를 상기에 논의되는 바와 같이 분쇄하고 등급을 매길 수 있다. 상기와 같은 규소의 일례는 엘켐(Elkem)(노르웨이 소재)으로부터의 "실그레인(Silgrain)(상표)"이며, 이는 분쇄되고 체질되어(필요한 경우) 규소 과립(입방형 및/또는 희전타원형일 수 있다)을 생성시킬 수 있다.

[0199] 상기 식각에 사용되는 과립은 결정성, 예를 들어 단결정 또는 다결정성일 수 있고 결정자 크기는 필요한 기동 높이와 같거나 이보다 크다. 상기 다결정성 과립은 임의의 수, 예를 들어 2 개 이상의 결정을 포함할 수 있다.

[0200] 상기 기둥이 있는 입자를 하기에 개시하는 바와 같은 성장 기법에 의해 제조하는 경우에, 상기 출발 물질은 상술한 바와 같은 전기활성 물질을 포함할 수 있다. 이러한 경우에 상기 출발 물질은 금속 또는 탄소 기재 입자를 또한 포함할 수 있다. 탄소 기재 출발 물질은 연질 탄소, 경질 탄소, 천연 및 합성 그라파이트, 그라파이트 산화물, 불소화된 그라파이트, 불소-삽입된 그라파이트, 그라펜, 탄소 나노튜브(CNT), 탄소 섬유 및 다중-벽 탄소 나노튜브(MWCNT)를 포함할 수 있다.

[0201] 그라펜 기재 출발 물질은 다수의 그라펜 나노시트(GNS) 및/또는 산화된 그라펜 나노시트(ox-GNS) 또는 나노 그라펜 소관(NGP)을 포함하는 입자들을 포함할 수 있다. 그라펜 입자의 제조 방법은 박리 기법(물리적, 화학적 또는 기계적), MWCNT 또는 CNT의 언지핑(unzipping), CVD에 의한 에피택셜 성장 및 당의 환원을 포함한다. 기둥이 있는 입자의 코어에 대한 출발 물질로서 사용되는 그라펜 기재 입자는 바람직하게는 그라펜 입자의 그램당 400 mAh 이상, 보다 바람직하게는 500 mAh 이상, 가장 바람직하게는 800 mAh 이상, 및 특히 1,000 mAh 이상의 초기 가역적인 충전 용량(최초 완전 충전 주기에 대해)을 갖는다.

[0202] 기둥이 있는 입자의 형성 방법

도 3A는 기둥이 있는 입자의 첫 번째 형성 방법을 예시하며, 여기에서 출발 물질을 식각시켜 기둥이 있는 입자를 형성시키고, 이때 출발 물질(301)을 상기 출발 물질의 표면에서 선택적인 식각을 위해 식각 제형에 노출시켜 코어(305) 및 기둥(307)을 갖는 기둥 있는 입자(303)를 생성시킨다.

[0204] 상기 방법에 의해 형성된 기둥 있는 입자의 입자 코어의 부피는 상기 출발 물질의 부피보다 작고, 상기 코어의 표면은 상기 기둥과 일체임을 알 것이다. 상기 기둥이 있는 입자의 크기는 상기 출발 물질의 크기와 같거나 또는 이보다 작을 수 있다.

[0205] 표면에 규소를 갖는 물질의 적합한 식각 공정은 금속-지원된 화학적 식각(한편으로 갈바닉 교환 식각 또는 갈바닉 식각이라 칭한다)이며, 이는 상기 출발 물질의, 수소 플루오라이드, 은 이온의 공급원(상기 규소의 표면 상에 전해 침착된다) 및 산화제, 예를 들어 나이트레이트 이온의 공급원에 의한 처리를 포함한다. 적합한 식각 공정에 대한 보다 상세한 내용은 예를 들어 문헌[Huang et al., Adv. Mater. 23, pp 285-308(2011)]에서 찾을 수 있다.

[0206] 상기 식각 공정은, 상기 출발 물질의 규소 표면 상에 은 나노클러스터를 형성시키는 핵형성 단계 및 식각 단계를 포함한 2 개 단계를 포함할 수 있다. 환원될 수 있는 이온의 존재가 상기 식각 단계에 필요하다. 상기 목적으로 적합한 예시적인 양이온은 은, 철(III), 알칼리 금속 및 암모늄의 나이트레이트를 포함한다. 기둥의 형성은 상기 은 나노클러스터 하부의 영역에서 선택적으로 발생하는 식각의 결과인 것으로 생각된다. 또한 규소의 금속-지원된 식각이 다공성 벽을 갖는 기둥들을 생성시킬 수 있으며(예를 들어 문헌[C. Chartier et al., Electrochimica Acta 2008, 53, p5509]에 개시된 바와 같이), 다공도의 수준은 도판트 수준 및 식각 용액 중의 성분들의 비에 따라 변함이 공지되어 있다.

[0207] 상기 핵형성 및 식각 단계는 단일 용액 중에서 발생하거나 또는 2 개의 별도의 용액 중에서 발생할 수도 있다.

[0208] 은을 재사용을 위해 상기 반응 혼합물로부터 회수할 수도 있다.

[0209] 기둥이 있는 입자의 형성에 적합한 예시적인 식각 공정은 WO 2009/010758 및 WO 2010/040985에 개시되어 있다.

[0210] 사용될 수 있는 다른 식각 공정은, 임의로 상기 기둥 배열을 한정하기 위한 리소그래피를 사용하는, 반응성 이온 식각, 및 다른 화학적 또는 전기화학적 식각 기법을 포함한다.

[0211] 상기 기둥이 있는 입자가 제 2 물질로부터 형성된 쉘과 함께 그의 코어 중심에 제 1 물질을 포함하는 경우, 예를 들어 상술한 바와 같이 규소로 코팅된 탄소를 포함하는 경우, 상기 입자는, 복합 탄소/규소 코어를 갖는 기둥 있는 입자를 형성시키기 위해서, 규소-코팅된 탄소를 상기 규소 쉘의 두께 미만의 깊이로 식각시킴으로써 형성될 수 있다.

[0212] 상기 기둥을 또한, 코어 상에 기둥을 성장, 부착 또는 융합시키거나 또는 코어 밖으로 기둥을 성장시키는 바와 같은 방법을 사용하여 입자 코어 상에 형성시키거나 또는 상기 입자에 부착시킬 수 있다. 도 3B는 기둥이 있는 입자의 두 번째 형성 방법을 예시하며, 여기에서 기둥(307), 예를 들어 나노와이어가 출발 물질(301), 예를 들어 규소 또는 탄소(예를 들어 그라파이트 또는 그파펜) 출발 물질 상에서 성장하거나 또는 상기 물질에 부착된다. 상기 생성된 기둥 있는 입자(303)의 입자 코어(305)의 부피는 상기 출발 물질(301)의 부피와 실질적으로 동일할 수 있다. 즉, 상기 출발 물질의 표면은 입자 코어(305)의 표면을 제공할 수 있으며 상기 표면으로부터 기둥(307)이 연장된다.

[0213] 기둥의 예시적인 성장 방법은 화학적 증착(CVD) 및 증기-액체-고체(VLS) 방법을 사용하는 유동층 반응기를 포함한다. 상기 VLS 방법은 상기 출발 물질 표면(여기에서 와이어가 성장하게 된다) 상에 액체 합금 소적을 형성시킨 다음 증기 형태의 상기 물질을 도입시켜 기둥을 형성시키고, 상기 기둥이 액체 내로 확산되는 단계를 포함한다. 상기 액체/고체 계면에서 과포화 및 핵형성은 축방향 결정 성장을 유도한다. 상기 액체 합금 소적을 형성시키는데 사용되는 촉매 물질은 예를 들어 Au, Ni 또는 Sn을 포함할 수 있다.

[0214] 나노와이어를 출발 물질의 하나 이상의 표면 상에서 성장시킬 수 있다.

[0215] 기둥을 또한 열 플라스마 또는 레이저 삭마 기법을 사용하여 상기 출발 물질의 표면 상에 생성시킬 수 있다.

[0216] 상기 기둥을 또한, 고체-액체-고체 성장 기법과 같은 방법을 사용하여 상기 출발 물질 밖으로의 나노와이어의 성장에 의해 형성시킬 수 있다. 일례로, 규소 또는 규소-기재 출발 물질 과립을, 또 다른 원소를 함유하는 증기를 도입시키면서 상기 표면 상에 액체 합금 소적을 형성하도록 촉매 입자(예를 들어 Ni)로 코팅하고

가열한다. 상기 증기는 상기 출발 물질을 함유하는 생성물과 상기 증기로부터의 다른 원소의 축합을 유도하여, 상기 출발 물질 밖으로의 나노와이어의 성장을 생성시킨다. 상기 공정을 상기 출발 물질이 전부 나노와이어 내에 포함되기 전에 중지시켜 기둥이 있는 입자를 생성시킨다. 이 방법에서 상기 기둥이 있는 입자의 코어는 상기 출발 물질보다 작을 것이다.

[0217] 출발 물질 상에서 또는 상기 물질 밖으로 성장한 규소 기둥은 도핑되지 않은 규소로서 성장하거나 또는 상기 나노와이어 성장 중에 또는 성장-후 공정 단계 중에 도판트를 도입시킴으로써 도핑될 수 있다.

#### [0218] 입자 코어

[0219] 도 3 및 4에 예시된 입자 코어는 실질적으로 구형이나, 상기 입자 코어는 실질적으로 구형, 회전타원체(편원 및 편장), 및 불규칙하거나 규칙적인 다면적인 모양(실질적으로 입방체 및 입방형 모양)을 포함한 임의의 모양을 가질 수 있다. 상기 기둥들이 연장되는 입자 코어 표면은 매끄럽거나, 거칠거나 각이 질 수 있으며 다면적이거나 단일의 연속적으로 굽은 표면을 가질 수 있다. 상기 입자 코어는 다공성 또는 비-다공성일 수 있다. 입방형 코어는 상기 코어가 단지 2 개의 주면을 갖도록 길이 또는 폭보다 실질적으로 더 작은 두께를 갖는 박편의 형태로 존재할 수 있다.

[0220] 길이 L, 폭 W 및 두께 T의 치수를 갖는 기둥이 있는 입자 코어의 종횡비는 상기 코어의 길이 L 대 두께 T(L:T) 또는 폭 W 대 두께 T(W:T)의 비이며, 여기에서 두께 T는 상기 입자 코어의 3 개 치수 중 가장 작은 것을 취한다. 상기 종횡비는 완벽하게 구형인 코어의 경우에 1:1이다. 편장 또는 편원 회전타원체, 입방형 또는 불규칙한 모양의 코어는 바람직하게는 1.2:1 이상, 보다 바람직하게는 1.5:1 이상 및 가장 바람직하게는 2:1 이상의 종횡비를 갖는다. 박편형 코어는 3:1 이상의 종횡비를 가질 수 있다.

[0221] 실질적으로 구형인 코어의 경우에, 기둥은 상기 코어의 반구 중 하나 또는 둘 다의 위에 제공될 수 있다. 다면적인 코어의 경우에, 기둥은 상기 코어의 하나 이상(전부를 포함하여)의 표면 상에 제공될 수 있다. 예를 들어 박편 코어의 경우에 상기 기둥은 상기 박편의 주면 중 단지 하나 또는 양쪽 주면 모두 상에 제공될 수 있다.

[0222] 상기 코어 물질은 비교적 높은 전도성 물질, 예를 들어 상기 기둥보다 더 큰 전도도를 갖는 물질인 것으로 선택될 수 있으며, 상기 코어 물질의 하나 이상의 표면은 기둥으로 덮이지 않은 채로 있을 수 있다. 상기 전도성 코어 물질의 하나 이상의 노출된 표면은 모든 표면이 기둥으로 덮인 입자에 비해 상기 기둥 있는 입자를 포함하는 복합 애노드 층의 더 높은 전도도를 제공할 수도 있다.

[0223] 도 5A는 코어(505)가 비교적 높은 전도성 물질, 예를 들어 그라파이트 입자, 그라펜 시트 또는 하나보다 많은 그라펜 시트를 포함하는 그라펜 입자로부터 형성되고, 규소 나노와이어(507)가 상기 코어의 하나의 표면 상에서 성장하는 실시태양을 예시한다. 한편으로 상기 코어는 도핑된 규소 물질을 포함할 수 있다. 종횡비, 즉 길이 L 대 두께 T의 비는 상기 예에서 3:1 초과이다.

[0224] 도 5B는 그라펜 코어 또는 규소 박편과 같은 코어의 대향 표면 상에 기둥이 제공된 실시태양을 예시한다.

[0225] 도 5C는 코어가 편원 회전타원체인 실시태양을 예시한다.

[0226] 도 5D는 코어가 다면적이고 불규칙한 모양을 갖는 실시태양을 예시한다. 단지 일부의 마면에만 기둥이 제공된다.

[0227] 도 5E는 기둥이 가요성인 실시태양을 예시한다. 기둥의 가요성은 기둥 길이, 기둥 직경, 기둥 물질 및 기둥이 제조되는 방식 중 하나 이상에 따라 변할 수 있다. 도 5E의 실시태양에서, 상기 코어는 불규칙한 모양을 갖는 다면적인 코어이지만, 가요성 기둥을 갖는 코어는 본 발명에 개시된 바와 같이 임의의 입자 코어 모양을 가질 수 있음을 알 것이다.

[0228] 더 높은 종횡비를 갖는 입자 코어는 복합 전극 층 및/또는 집전기에서 상기 기둥이 있는 입자와 다른 원소들과의 연결 수를 증가시킬 수 있으며 이에 의해 전극 전도도를 개선시킬 수 있다. 상기 연결도는 상기 코어의 하나 이상의 표면 또는 한 표면의 일부가 상기 표면 상에 기둥을 갖지 않는 경우 추가로 증가될 수 있다.

[0229] 높은 종횡비를 갖는 입자 코어는, 10 마이크론 미만인 하나 이상의 치수를 갖는 기둥 있는 입자를 제공하면서 보다 높은 PMF 또는 PVF 값을 획득하게 할 수 있다.

[0230] 상기 기둥이 있는 입자가 규소 출발 물질을 식각함으로써 제조되는 경우, 보다 높은 종횡비의 코어는, 출발 물질의 질량에 대해 생성된 기둥 있는 입자의 질량비에 대해서, 회전타원체 출발 물질에 의한 수율에 비해 상기 기둥 있는 입자의 제조 수율을 증가시킬 수 있다. 식각 공정이 사용되는 경우, 수율의 증가는 PMF 또는 PVF 값

의 감소와 관련되지만, 상기 기둥이 있는 입자의 최대 리튬화 능력의 이러한 잠재적인 감소는 상기 입자 코어를 분쇄 없이 더 높은 정도로 리튬화할 수 있도록 충분히 얇게 제조되는 경우와 상쇄될 수 있다.

[0231] 바람직하게는 상기 입자 코어는  $0.2 \mu\text{m}$  이상, 보다 바람직하게는  $0.5 \mu\text{m}$  이상의 최소 치수를 갖는다.

[0232] 상기 입자 코어가 전기활성 물질을 포함하는 경우, 예를 들어 상기 코어가 규소를 포함하는 경우, 상기 코어는 바람직하게는  $6 \mu\text{m}$  미만, 보다 바람직하게는  $5 \mu\text{m}$  미만, 가장 바람직하게는  $4 \mu\text{m}$  미만, 및 특히  $3 \mu\text{m}$  미만의 하나 이상의 치수를 갖는다.

[0233] 보다 작은 코어 치수는 상기 코어의 균열 위험 없이 상기 코어 중의 활성 물질의 더 큰 리튬화를 가능하게 하여, 상기 기둥이 있는 입자의 잠재적인 능력을 증가시킨다. 이는 또한 금속 이온에 대한 확산 길이가 감소하므로 고 용량 애노드의 경우 획득 가능한 충전률을 증가시킬 수 있다.

[0234] 상기 기둥이 있는 입자는 낮은 저항을 갖는 것이 바람직하며, 이는 상기 입자를 함유하는 복합체의 전도도를 증가시키고 금속 이온 배터리의 순환 성능 및 충전률을 개선시킬 것이다. 일부 고 용량 전기활성 물질, 예를 들어 규소는 보다 낮은 용량의 전기활성 물질, 예를 들어 그라파이트 또는 비활성 금속 물질, 예를 들어 구리의 경우에 비해 비교적 높은 저항성을 갖지만, 양호한 전극 디자인과 함께 중간 범위 저항을 갖는 기둥 있는 입자를 사용할 수 있다. 바람직하게는 상기 기둥이 있는 입자는  $1000 \Omega\text{cm}$  이하, 보다 바람직하게는  $100 \Omega\text{cm}$  이하, 가장 바람직하게는  $10 \Omega\text{cm}$  이하, 특히  $1 \Omega\text{cm}$  이하의 저항을 갖는다. 상기 기둥이 있는 입자는  $1 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$  이상, 예를 들어  $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  이상, 또는  $5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  이상의 저항을 가질 수도 있다.

[0235] 상기 기둥은 바람직하게는  $100 \Omega\text{cm}$  이하, 보다 바람직하게는  $10 \Omega\text{cm}$  이하, 특히  $1 \Omega\text{cm}$  이하의 저항을 갖는다. 상기 기둥은  $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  이상, 예를 들어  $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  이상, 또는  $1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  이상의 저항을 가질 수도 있다.

[0236] 상기 입자 코어가 전기활성 물질을 포함하는 경우, 상기는 바람직하게는  $100 \Omega\text{cm}$  이하, 보다 바람직하게는  $10 \Omega\text{cm}$  이하, 특히  $1 \Omega\text{cm}$  이하의 저항을 갖는다. 전기활성 물질을 포함하는 입자 코어는  $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  이상, 예를 들어  $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  이상, 또는  $1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  이상의 저항을 가질 수도 있다.

[0237] 상기 입자 코어가 전기활성 물질을 포함하지 않는 경우, 상기는 바람직하게는  $10 \Omega\text{cm}$  이하, 보다 바람직하게는  $1 \Omega\text{cm}$  이하, 가장 바람직하게는  $0.1 \Omega\text{cm}$  이하 및 특히  $0.01 \Omega\text{cm}$  이하의 저항을 갖는다. 상기 입자 코어가 전기활성이 아닌 경우 상기는  $5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  미만의 저항을 갖는 것이 특히 바람직하다.

#### 기둥 길이

[0239] 도 4A 및 4B는 기둥이 있는 입자를 생성시키기 위한 출발 물질의 식각을 예시한다. 이 예에서, 출발 물질(401) 및 기둥이 있는 입자 코어(405)는 모두 표현의 용이성을 위해 실질적으로 구형이나, 상기 출발 물질 및 기둥이 있는 입자가 모두 임의의 모양을 가질 수 있음을 알 것이다.

[0240] 도 4A에서, 출발 물질을 식각시켜 길이 L1을 갖는 기둥(407)을 생성시킨다. 도 4B에서, 출발 물질(401)을 식각시켜 길이 L2를 갖는 보다 얕은 기둥(407)을 생성시킨다. 도 4A의 보다 긴 기둥은 더 큰 PMF를 갖는 기둥 있는 입자를 생성시키며, 리튬을 삽입하기 위해, 활성 물질의 단위 질량당 도 4B의 보다 얕은 기둥보다 더 높은 용량을 제공할 수 있다. 도 4A의 보다 긴 기둥은 또한 상기 활성 물질의 표면과 전해질의 접촉을 촉진하는 더 큰 비 표면적을 갖는 기둥 있는 입자를 제공한다. 그러나, 식각 공정에서 출발 물질의 질량에 대해 생성되는 기둥 있는 입자의 질량 비에 의한 수율은 기둥 길이의 증가에 따라 감소할 것이며 전극 물질의 제조 비용을 증가시킬 수 있다. 또한, 도 4A에서 기둥 있는 입자의 보다 높은 비 표면적은 전극에서 형성되는 SEI 층의 양을 증가시킬 수 있고 성취될 수 있는 가능한 충전/방전 주기 수를 감소시킬 수 있다.

[0241] 모든 치수가 10 마이크론 미만인 기둥 있는 입자를 제공하는 것은 상기 기둥의 최대 길이를 제한할 수 있지만, 상기 복합체 내에 기둥 있는 입자들의 균일한 분포 및 균일한 두께를 갖는 복합 전극 층을 형성시키고 상기 복합체의 적합한 밀도를 성취하기에 더 용이하다.

[0242] 또한, 규소 물질의 충전 용량은 그라파이트 물질보다 훨씬 더 크기때문에, 전지가, 활성 물질의 상당 부분이 기둥 있는 입자인(예를 들어 활성 물질의 20 중량% 이상이 기둥 있는 입자인) 복합 애노드 층을 포함하는 경우, 상기 전지에서 캐쏘드에 대한 애노드의 용량이 균형을 이룬다는 것은 상기 애노드층이 얇게, 예를 들어  $30 \mu\text{m}$  두께 미만으로 제조되어야 함을 의미한다. 이에 관하여, 하나 이상의 치수가  $10 \mu\text{m}$  미만인 기둥 있는 입자를

사용하는 것은 상기와 같은 얇은 층을 최소의 두께 변화로 제조하는 것을 보다 용이하게 한다.

[0243] 더욱 또한, 상기 입자 코어가 전기활성 물질을 포함하는 경우에, 작은 기둥 있는 입자의 보다 작은 부피 분획을 안정하게 리튬화 및 탈리튬화하는 능력은 보다 얇은 기둥으로부터의 임의의 용량 감소를 적어도 부분적으로 상쇄시킬 수 있다.

[0244] 상기 평균 기둥 길이는 바람직하게는 5 마이크론 미만이고 0.5 내지 5 마이크론의 범위일 수 있다. 그러나, 기둥을 기둥 있는 입자의 2 개의 대향면 중 단지 하나에만 제공하는 경우, 상기 평균 길이는 보다 길 수 있다, 임의로 8 마이크론 미만일 수 있다.

#### 용도

[0245] 본 발명에 개시된 기둥 있는 입자는 도 1을 참조로 개시된 바와 같은 구조를 갖는, 금속 이온 배터리, 바람직하게는 리튬 이온 배터리의 전극, 바람직하게는 애노드 또는 음극의 활성 성분으로서 사용될 수 있다.

[0246] 상기 기둥이 있는 입자의 기둥을 탈착시켜 섬유를 형성시킬 수 있으며 상기 섬유를 마찬가지로 리튬 이온 배터리의 애노드의 성분으로서 사용할 수 있다. 상기 규소 섬유는 기둥이 있는 입자로부터 긁어 내기, 교반(특히 초음파 진동에 의해) 및 화학적 식각 중 하나 이상에 의해 기둥을 탈착시킴으로써 제조될 수 있다.

[0247] 상기 기둥이 있는 입자로 필수적으로 이루어지는 분말을, 예를 들어 상기 언급한 공정들 중 임의의 공정에 의해 제공할 수 있다. 상기 분말을 다른 물질들과 혼합하여 금속 이온 배터리의 애노드 형성에 사용하기에 적합한 조성물을 형성시킬 수 있다.

[0248] 상기 조성물의 다른 물질들은 비제한적으로 하기 중 하나 이상을 포함할 수 있다:

[0249] 기둥이 있는 입자를 함유하는 슬러리를 형성시키기 위한 용매 또는 용매 혼합물(숙련가에 의해 이해되는 바와 같이, 상기 용매 또는 용매 혼합물은 상기 기둥이 있는 입자를 용해시키지 않으며, 본 발명에 사용된 바와 같은 "용매"란 용어는 상응하게 해석되어야 한다); 다른 활성 물질; 전도성, 비-활성 물질, 예를 들어 전도성, 비-활성 탄소 섬유; 결합제; 점도 조절제; 충전제; 가교결합 촉진제; 커플링제 및 접착 촉진제.

[0250] 상기 기둥이 있는 입자를 애노드의 유일한 활성 성분으로서 사용하거나, 또는 하나 이상의 다른 활성 성분과 함께 사용할 수도 있다. 하나의 실시태양에서, 상기 기둥이 있는 입자의 기둥, 및 임의로 상기 코어는 규소이며, 상기 기둥이 있는 입자를 또 다른 물질, 예를 들어 그라파이트로부터 형성된 활성 성분과 혼합한다.

[0251] 활성 그라파이트 전극은 현저한 용량의 상실 없이 활성 규소 전극보다 더 많은 수의 충전/방전 주기를 제공할 수 있는 반면, 규소 전극은 그라파이트 전극보다 더 큰 용량을 제공할 수 있다. 따라서, 규소-함유 활성 물질 및 그라파이트 활성 물질의 조성물은 높은 용량과 많은 수의 충전/방전 주기 모두의 이점을 갖는 리튬 이온 배터리를 제공할 수 있다. 본 발명에 개시된 바와 같이 10 마이크론 미만의 하나 이상의 치수를 갖는 기둥 있는 입자의 사용은 더 큰 기둥 있는 입자에 비해, 상기와 같은 기둥 있는 입자의 부피당 더 큰 용량 및 질량당 더 큰 용량에 비추어 특히 유리할 수 있다.

[0252] 그라파이트 및 규소를 포함하는 기둥 있는 입자의 조성물은 5 중량% 이상의 규소, 임의로 10 중량% 이상의 규소를 함유할 수 있다.

[0253] 배터리의 애노드를 형성시키기 위해서 용매 또는 용매 혼합물 중의 기둥 있는 입자를 함유하는 슬러리를 전도성 물질, 예를 들어 구리로부터 형성된 애노드 집전기 상에 침착시킨 다음 상기 용매(들)를 증발시킬 수 있다. 상기 슬러리는 결합제 물질 및 상기 애노드에 사용되는 임의의 다른 활성 물질을 함유할 수 있다. 예시적인 결합제는 중합체 결합제, 예를 들어 폴리아크릴산(PAA), 폴리이미드(PI), 폴리비닐알콜(PVA) 및 폴리비닐리텐 플루오라이드(PVDF), 카복시메틸셀룰로스(CMC), 스타이レン-부타다이엔 고무(SBR) 및 이들의 금속 이온염을 포함한다. 결합제는 또한 하나 이상의 중합체들의 혼합물일 수 있다. 상기 슬러리 중에 제공될 수 있는 다른 물질은 비제한적으로 점도 조절제, 충전제, 가교결합 촉진제, 커플링제 및 접착 촉진제를 포함한다. 상기 복합체의 성분 물질들을 적합하게는 함께 혼합시켜 기판 또는 집전기에 코팅제로서 적용시킬 수 있는 균질한 전극 조성물을 형성시켜 상기 집전기의 기판에 부착된 복합 전극층을 형성시킬 수 있다.

[0254] 상기 기둥이 있는 입자를 함유하는 복합 전극은 다공성이어서 전해질에 의한 상기 활성 물질의 습윤을 가능하게 하고 충전 중 활성 물질의 팽창을 수용하고 상기 전극의 팽윤을 방지하기 위한 공간을 제공할 수 있다. 상기 복합 다공도는 상기 복합 물질 층이 차지하는 전체 부피의 백분율로서, 임의의 전해질이 상기 복합 전극에 첨가되거나 상기 전극과 접촉하기 전에 충전되지 않은 상태의 상기 복합 전극 중의 기공, 공극 및 빈 공간의 전체

부피로서 정의될 수 있다. 상기를, 예를 들어 수은 또는 질소 기공측정에 의해 측정할 수 있다.

[0256] 그러나, 상기 다공도가 너무 높으면 상기 전극의 기계적 보전이 영향을 받을 수 있으며 단위 부피(또는 질량)당 충전 용량이 감소할 수도 있다. 적합한 수준의 다공도는 비제한적으로 조성, 입자 크기, 전해질/결합제의 유형, 층 두께, 전지 유형/디자인을 포함한 다수의 인자들에 따라 변할 수 있다. 상기 다공도의 적어도 일부는 상기 기동이 있는 입자의 기동들 간의 공간에 의해 제공될 것이다. 바람직하게는 충전되지 않은 상태의 상기 복합체의 다공도는 10% 이상, 보다 바람직하게는 20% 이상 및 특히 30%이다. 바람직하게는 충전되지 않은 상태의 상기 복합체의 다공도는 80% 이하, 보다 바람직하게는 60% 이하이다.

[0257] 바람직하게는 상기 복합 물질의 다공도는 상기 복합 물질총이 차지하는 전체 부피의 백분율로서 상기 복합체 중에 함유된 기동 있는 입자의 기동들의 부피의 비의 2 배 이상이다. 이는 특히 상기 코어의 표면이 활성 물질이 아닌 경우, 또는 상기 코어가 완전 리튬화 시 10% 이하까지 팽창하는 경우에 적용되며, 이 경우에 최소 기공 부피는 바람직하게는  $2 \times$  기동의 부피이다. 바람직하게는 상기 경우에, 최대 기공 부피는  $4 \times$  기동의 부피 +  $1.1 \times$  코어 부피이다.

[0258] 상기 복합 물질이 전기활성 물질, 바람직하게는 완전히 리튬화 시 10% 초과까지 팽창하는 전기활성 물질을 포함하는 입자 코어를 갖는 기동 있는 입자를 함유하는 경우, 상기 다공도는 상기 입자 코어가 리튬화될 때 상기 코어의 팽창을 추가로 수용하기 위해 더 클 수 있다. 이 경우에 적합한 최소 복합 다공도는 상기 복합 물질총의 전체 부피의 백분율로서, 기동의 부피  $\times 2 +$  입자 코어의 부피  $\times 1.2$ 로 제공될 수 있다.

[0259] 바람직하게는, 상기 기동이 있는 입자에 의해 제공되는 최대 기공 부피는  $4 \times$  (기동 부피 + 코어 부피) =  $4 \times$  기동이 있는 입자의 부피이다.

[0260] 적합한 최소 또는 최대 복합 다공도는 기공 부피를 복합총의 전체 부피로 나누어 100%를 곱함으로써 상기 언급한 기공 부피로부터 계산된다.

[0261] 다공도는 전체로서 상기 복합체에 대한 것이며, 비제한적으로 기동들 간의 공간, 및 상기 복합 전극의 입자들 간의 공간에 의해 제공되는 다공도를 포함할 수 있다.

[0262] 배터리에 사용된 다공도는, 상기 배터리의 전체 체적 용량/등급에 영향을 미치는 전극의 단위 부피당 전기활성 물질의 적합한 밀도와 함께, 전기활성 물질들의 전해질 간의 양호한 표면 접촉을 가능하게 하고 충전 중 상기 전극의 전체 팽창을 최소화하기 위한 완충 공간을 제공하는 높은 다공도와, 상기 복합 전극의 양호한 결합 및 애노드 집전기에의 양호한 부착을 제공하기에 충분히 낮은 다공도 간의 균형이다. 본 발명에 개시된 바와 같은 기동이 있는 입자는, 충전 시 규소의 높은 비 용량 및 규소의 관련된 높은 팽창도로 인해 규소-함유 애노드에 특히 이로운 최적 수준의 다공도로, 복합 전극 내에 다공도를 도입시키는 유효한 방식을 제공한다.

[0263] 상기 애노드 복합 물질총은 임의의 적합한 두께일 수 있다. 본 발명의 기동이 있는 입자는  $60 \mu\text{m}$  미만 또는 심지어  $30 \mu\text{m}$  미만(집전기의 두께는 포함하지 않는다)의 평균 두께를 갖는 복합 층들을 제조하는데 특히 유리하다. 바람직하게는 상기 복합총 두께는  $10 \mu\text{m}$  두께 이상, 보다 바람직하게는  $12 \mu\text{m}$  두께 이상이다. 상기 애노드는 집전기의 한면 또는 양면 상에 침착/부착된 복합층을 포함할 수 있다.

[0264] 적합한 캐쏘드 물질의 예는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  및  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ,  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{FeS}_2$ , 바나듐 산화물 및 황 기재 화합물을 포함한다. 캐쏘드 집전기는 일반적으로 3 내지  $500 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다. 상기 캐쏘드 집전기로서 사용될 수 있는 물질의 예는 알루미늄, 스테인레스 강, 니켈, 티타늄 및 소결된 탄소를 포함한다.

[0265] 상기 전해질은 적합하게는 리튬 염을 함유하는 비-수성 전해질이며 비제한적으로 비-수성 전해 용액, 고체 전해질 및 무기 고체 전해질을 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 비-수성 전해질 용액의 예는 비-양성자성 유기 용매, 예를 들어 N-메틸파롤리돈, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 다이 플루오로에틸렌 카보네이트, 비닐 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트, 감마 부티로 락톤, 1,2-다이메톡시 에탄, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 다이메틸실록사이드, 1,3-다이옥솔란, 폼아미드, 다이메틸폼아미드, 아세토나이트릴, 나이트로메탄, 메틸포메이트, 메틸 아세테이트, 인산 트라이메스터, 트라이메톡시 메탄, 세폴란, 메틸 세폴란 및 1,3-다이메틸-2-이미다졸리디온을 포함한다.

[0266] 유기 고체 전해질의 예는 폴리에틸렌 유도체 폴리에틸렌옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스터 중합체, 폴리에스터 설파이드, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐리딘 플루오라이드 및 이온성 해리 그룹을 함유 하는 중합체를 포함한다.

[0267] 무기 고체 전해질의 예는 리튬염의 나이트라이드, 할라이드 및 설파이드, 예를 들어, Li<sub>5</sub>NI<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>N, LiI, LiSiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, LiOH 및 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 포함한다.

[0268] 상기 리튬염(또는 염들의 혼합물)은 적합하게는 선택된 용매 또는 용매들의 혼합물에 용해성이다. 적합한 리튬 염의 예는 LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>C<sub>20</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, 리튬 비스(옥살토)보레이트(LiBOB) 및 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li를 포함한다.

[0269] 상기 전해질이 비-수성 유기 용매인 경우에, 상기 배터리에는 애노드와 캐쏘드 사이에 삽입된 분리기가 제공된다. 상기 분리기는 전형적으로는 높은 이온 투과성 및 높은 기계적 강도를 갖는 절연 물질로 형성된다. 상기 분리기는 전형적으로는 0.01 내지 100 μm의 기공 직경 및 5 내지 300 μm의 두께를 갖는다. 적합한 전극 분리기의 예는 미세-다공성 폴리에틸렌 필름을 포함한다.

[0270] 리튬 이온 배터리 외에, 본 발명에 개시된 바와 같은 기둥 있는 입자는 태양 전지(태양 축전기 포함), 축전기, 필터, 연료 전지, 검출기 및 센서에 사용될 수 있다.

### 실시예

#### 기둥이 있는 입자 형성

[0273] A, B 및 C로 표시된, 기둥 있는 입자의 3 개의 분말 샘플을, 표 1에 나열된 D10, D50 및 D90 크기 분포 값을 갖는 규소 과립 출발 물질을 식각시킴으로써 제조하였다. 상기 입자 크기를 수 분산제와 함께 마스터사이저(상표) 2000 베전 5.60을 사용하여 측정하였다. 규소 기둥 있는 입자를 생성시키는 식각을 WO 2010/040985에 개시된 바와 같이 수행하였다. 표 1은 각각의 기둥 있는 입자 샘플에 대한 BET, PMF 및 평균 기둥 길이를 나열한다. 3 개의 샘플 모두에 대한 평균 기둥 직경은 50 내지 150 nm이었다. 평균 기둥 길이를 다수의 기둥 길이의 SEM 측정으로부터 측정할 수 있다. 전형적인 기둥 밀도는 25 내지 40%이었다.

표 1

	분말 A	분말 B	분말 C
Si 순도	99.8 wt%	99.8 wt%	99.95 wt%
출발 물질의 BET(m <sup>2</sup> /g)	0.34	0.67	0.98
마스터사이저 D10(출발 물질)	14.7μm	8.2μm	6.0μm
마스터사이저 D50(출발 물질)	23.7μm	13.5μm	9.9μm
마스터사이저 D90(출발 물질)	37.6μm	21.9μm	15.9μm
기둥 있는 입자의 BET(m <sup>2</sup> /g)	45	32.9	4.5
평균 PMF(=PVF)	30-35%	34%	24%
평균 기둥 길이(μm)	2-3μm	1.8-2μm	1.6-1.8μm
90%까지 패이딩 전에 1200 mAh/g에서 주기의 수	250	330	>390

[0275] 도 6은 분말 C에 대한 출발 물질 입자의 구면 대응 부피 직경의 크기 분포를 예시한다. D50 값은 9.9 마이크론이고 이는 상기 출발 물질 입자의 부피의 50%(및 질량의 50%)가 9.9 마이크론 이하의 구면 대응 부피 직경을 가짐을 나타낸다.

[0276] 도 7은 분말 C의 기둥 있는 입자의 SEM 사진이다(실시예 2). 상기 분말은 10 마이크론 미만의 하나 이상의 치수를 갖는 입자뿐만 아니라 10 마이크론 이상의 치수를 갖는 입자를 포함하지만, 상기 입자의 크기 분포는 상기 입자의 50% 이상이 10 마이크론 미만의 치수를 갖도록 하는 것이다.

- [0277] 도 8은 기둥이 있는 입자 또는 분말 C의 추가의 SEM 사진이다(실시예 2). 상기 기둥이 있는 입자는 약 2 마이크론의 길이를 갖는 기둥을 포함한다.
- [0278] 상기 출발 물질 및 생성물의 D<sub>n</sub> 크기 분포는 실질적으로 동일할 수 있다. 엘캡으로부터 입수할 수 있는 야금 등급 규소 출발 분말(실그레인 HQ)을 "기둥이 있는 입자의 형성" 하에 상술한 바와 같이 금속 지원된 식각을 사용하여 식각시켰다. 상기 출발 물질은 각각 2.8, 4.6 및 7.9 마이크론의 D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub> 및 D<sub>90</sub> 값을 가졌다. 분말 생성물 D라 지칭되는 생성물은 멜번 마스터사이저를 사용하여 측정된, 각각 2.8, 4.6 및 7.9 마이크론의 D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub> 및 D<sub>90</sub> 값을 가졌으며, 이는 상기 기둥이 있는 입자의 코어 및 기둥을 포함하는 구의 유효 구면 직경을 갖는 입자들의 부피 분포가 상기 출발 물질을 포함하는 구의 유효 구면 직경의 부피 분포와 실질적으로 동일한 채로 있을 수 있음을 가리킨다.
- [0279] 상기 기둥이 있는 입자 생성물의 부피 분포를 도 9에 예시한다.
- [0280] 전극 및 전지 제작
- [0281] 애노드 제조
- [0282] 목적하는 양의 기둥 있는 입자 조성물을, 탈이온수 중에서 비드 분쇄시킨 전도성 탄소 혼합물에 가하였다. 이어서 상기 생성되는 혼합물을 IKA 오버헤드 교반기를 사용하여 1200 rpm에서 대략 3 시간 동안 처리하였다. 상기 혼합물에, 용매 또는 수 중의 목적하는 양의 결합제를 가하였다. 상기 전체 혼합물을 대략 15 분간 텅키(Thinky)(상표) 믹서를 사용하여 최종적으로 처리하였다. 상기 혼합물의 점도는 전형적으로는 20 rpm에서 500 내지 3000 mPa이었다.
- [0283] 생성물 분말 A는 15 내지 25 μm의 평균 치수 및 14.7 μm의 D<sub>10</sub> 값을 갖는 규소 입자의 출발 물질로부터 생성되는 기둥 있는 입자를 포함하였다. 상기 출발 물질로부터 생성된 기둥 있는 입자는 30 내지 35%의 기둥 부피 분획, 45 m<sup>2</sup>/g의 BET 값, 평균 길이 2 내지 3 μm의 기둥 및 50 내지 150 nm의 직경을 가졌다. 복합 애노드 D는 70 질량%의 상기 기둥 있는 입자, 15%의 Na-PAA 결합제 및 15 질량%의 전도성 탄소로 제조되었다.
- [0284] 생성물 분말 B(실시예 1)는 10 μm 미만의 하나 이상의 치수 및 8.2 μm의 D<sub>10</sub> 값을 갖는 입자를 포함하는 규소 입자의 출발 물질로부터 생성된 기둥 있는 입자를 포함하였다. 상기 출발 물질로부터 생성된 기둥 있는 입자는 34%의 기둥 부피 분획, 32.9 m<sup>2</sup>/g의 BET 값, 평균 길이 1.8 내지 2 μm의 기둥 및 50 내지 150 nm의 직경을 가졌다. 복합 애노드 E는 70 질량%의 상기 기둥 있는 입자, 15%의 Na-PAA 결합제 및 15 질량%의 전도성 탄소로 제조되었다.
- [0285] 생성물 분말 C(실시예 2)는 10 μm 미만의 하나 이상의 치수 및 6 μm의 D<sub>10</sub> 값을 갖는 입자를 포함하는 규소 입자의 출발 물질로부터 생성된 기둥 있는 입자를 포함하였다. 상기 출발 물질로부터 생성된 기둥 있는 입자는 24%의 기둥 부피 분획, 4.5 m<sup>2</sup>/g의 BET 값, 평균 길이 1.6 내지 1.8 μm의 기둥 및 50 내지 150 nm의 직경을 가졌다. 복합 애노드 F는 70 질량%의 상기 기둥 있는 입자, 15%의 Na-PAA 결합제 및 15 질량%의 전도성 탄소로 제조되었다.
- [0286] 상기 복합 애노드 혼합물을 닉터-블레이드 기법을 사용하여 10 μm 두께의 구리 호일(집전기)에 적용시켜 20 내지 35 μm 두께의 코팅층(14 내지 15 gsm의 도막 중량)을 제공하였다. 이어서 생성 전극을 건조되게 하였다.
- [0287] 캐쏘드 제조
- [0288] 시험 전지에 사용된 캐쏘드 물질은 스테인레스 강 집전기 상의 상업적으로 입수할 수 있는 리튬 혼합된 산화 금 속(MMO) 전극 물질(예를 들어 Li<sub>1+x</sub>Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>)이었다.
- [0289] 전해질
- [0290] 모든 전지에 사용된 전해질은, 에틸렌 카보네이트 및 에틸 메틸 카보네이트의 혼합물(3:7의 부피 비) 중에 용해되고, 15 중량%의 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC) 및 3 중량%의 비닐렌 카보네이트(VC) 첨가제를 함유하는 리튬 헥사플루오로포스페이트이었다. 상기 전해질을 또한 상기 전지에 넣기 전에 용해된 CO<sub>2</sub> 가스로 포화시켰다.
- [0291] 전지 제작 및 시험
- [0292] 시험 전지를 하기와 같이 복합 애노드 D, E 및 F를 사용하여 제조하였다:
- [0293] · 12 mm 직경의 애노드 및 캐쏘드 원반을 제조하고 밤새 진공 하에서 건조시켰다.

- [0294] · 상기 애노드 원반을 스웨젤록(Swagelok)(등록상표) 부품으로부터 제작된 2-전극 전지에 넣었다.
- [0295] · 직경 12.8 mm 및 16 um 두께를 갖는 2 조각의 토넨(Tonen)<sup>TM</sup> 분리기를 상기 애노드 원반 위에 놓았다.
- [0296] · 40 μm의 전해질을 상기 전지에 가하였다.
- [0297] · 상기 캐쏘드 원반을 상기 습윤된 분리기 위에 놓아 전지를 완성하였다.
- [0298] · 이어서 스프링을 함유하는 12 mm 직경의 플런저를 상기 캐쏘드 위에 놓고 최종적으로 상기 전지를 밀봉시켰다. 상기 스프링 압력은 상기 전극과 전해질 사이의 긴밀한 계면을 유지시켰다.
- [0299] · 상기 전해질을 30 분 동안 전극 내로 스며들게 하였다.
- [0300] 일단 조립되었으면, 각각의 전지를 아르빈(Arbin)(상표) 배터리 순환 리그에 연결시키고, 하기와 같이 연속적인 CC 충전 및 방전 주기로 시험하였다. 처음 주기 동안, 또는 전압이 0.005 V로 감소할 때까지, 어느 것이든 먼저 발생하는 것으로, 상기 전지를 규소의 그램당 2000 mAh의 최대 정전용량으로 충전시켰다. 5 분의 휴지 후에, 상기 전지를 1.0 V의 전압 대 리튬으로 방전시켰다. 이어서 상기 전지를 30 분 동안 휴지시킨다. 상기 전지를 규소의 그램당 1200 mAh(또는 복합 애노드 E를 갖는 전지의 경우 대략 1300 mAh/g)로 또는 0.005 V로, 어느 것이든 먼저 발생하는 것으로, 충전시킴으로써 C/5 속도로 후속 충전/방전시키고, 5 분간 휴지시키고, 이어서 1.0 V 대 리튬으로 일정하게 전류 방전시키고 다음 충전을 개시하기 전에 30 분 동안 휴지시켰다.
- [0301] 도 10은 복합 애노드 D(비교적 큰 입자의 분말을 함유한다), E 및 F를 함유하는 전지들에 대한 비 방전 용량 대 충전/방전 주기의 수를 플롯팅한다. 10 μm 미만의 하나 이상의 치수 및 10 μm 미만의 D10 값을 갖는 기둥 있는 입자를 포함하는 복합 애노드 E 및 F는 보다 큰 기둥 있는 입자를 포함하는 복합 애노드 D보다 더 많은 충전/방전 주기를 제공함을 알 수 있다.
- [0302] 실시예 2
- [0303] 엘캠으로부터 입수할 수 있는 상이한 크기 분포를 갖는 약금 등급 규소 분말(실그레인 HQ)을 "기둥이 있는 입자의 형성" 하에 상술한 방법을 사용하여 식각시켜 기둥이 있는 입자를 형성시켰다. 전지를 실질적으로 "전극 및 전지 제작" 하에 상술한 바와 같이 형성시켰다. 상기 물질 및 전지의 세부사항을 표 2에 나타낸다.

## 표 2

[0304]	분말 생성물	생성물의 D10/50/90(마이크론)	BET(m <sup>2</sup> /g)	PMF(%)	BET/PMF	C/5에서의 용량의 %로서 2C에서의 방전 용량
	E	13/20.6/32.1	32	20	1.6	75%
	F	6.6/11.4/19.6	10	24	0.42	86.3%

- [0305] 분말 E는 10 마이크론 초과의 D10 값을 갖는 반면, 분말 F는 10 마이크론 이하의 D10 값을 갖는다.
- [0306] 도 11은 분말 F의 형성에 사용된 출발 물질을 식각시킴으로써 형성된 기둥 있는 입자의 기둥들의 SEM 상이다.
- [0307] C/5에서의 방전 용량(5 시간의 기간에 걸친 완전 방전)의 백분율로서 2C에서의 방전 용량(30 분 동안 완전 방전)은 분말 E의 경우보다 분말 E의 보다 작은 입자의 경우에 더 높다.
- [0308] 분말 E 및 F로부터 형성된 전지를 각각 C/2의 속도로 완전한 용량으로 충전시키고 C/5, C/2, C 및 2C의 속도로 방전시켰으며, 여기에서 C는 완전 충전 또는 방전 용량이 60 분의 시간 내에 도달되는 속도이다. 도 12(분말 F 전지) 및 도 13(분말 E 전지)을 참조하여, 상기 방전 용량/충전 용량 비는 보다 작은 분말 F를 함유하는 전지의 경우, 특히 보다 높은 방전 속도에서 더 높다. 이는 1.5 미만의 BET/PMF 비를 갖는 보다 작은 입자를 포함하는 전지가 보다 큰 입자를 포함하는 전지보다 더 양호한 속도 성능을 가짐을 입증한다.

[0309] 실시예 3

- [0310] 전지 팽창에 대한 규소 입자 크기의 영향을 평가하기 위해서, 규소 분말을 함유하는 복합 전극, 대전극으로서 리튬 호일 및 액체 전해질을 갖는 반쪽 전지를 제조하였다. 상기 규소 함유 복합 전극을 상술한 바와 같이 제조하였다. 상기 전해질은 실시예 1에 개시된 바와 같았다. 상기 규소-함유 복합 전극층(집전기 제외)의 두께의 증가를 20 °C에서 온도 조절된 챔버 내부에 놓인 E1-Cell(등록상표) 전기화학 팽창계 ECD-나노에 의해, 전지

가 충전되었을 때(최초 주기) 측정하였다.

[0311] 상기 전극은 70:14:16 중량%의 규소 입자:NaPAA 결합제:탄소 첨가제를 함유하였다. 상기 탄소 첨가제는 그라파이트 박편 및 전도성 탄소, 예를 들어 카본 블랙의 혼합물이었다. 각각의 전극은 하기 표 3에 개시한 바와 같은 상이한 규소 물질을 함유하였으며: 분말 생성물 G, 및 H는 각각 분말 A 및 B에 대해 사용된 바와 같은 규소 출발 물질 분말을 식각시킴으로써 제조된 기둥이 있는 입자였다. 분말 생성물 J는 분말 생성물 D에 대해 사용된 바와 동일한 출발 물질을 식각시킴으로써 제조된 기둥이 있는 입자였다. 분말 Hb 및 Jb는 기둥이 없는 입자였으며, 이는 각각 분말 생성물 H 및 J에 대해 사용된 바와 동일한 출발 물질의 샘플이나, 식각되지 않은 채로 있다.

[0312] 결과를 표 3에 나타낸다. 용량은 규소의 그램에 따른다.

표 3

분말 생 성물	생성물의 D10/50/90	BET (m <sup>2</sup> /g)	PMF (%)	BET/PMF	전극 코팅 다 공도	전극 두께에서 팽창%		
						1,500 mAh/g	2,000 mAh/g	3,000 mAh/g
G	14.5/23.4/37.6	20.2	15%	1.35	61%	39	66	183
H	5.9/10.5/18.2	49.9	33%	1.5	64%	32	52	136
J	2.8/4.6/7.6	36.7	27%	1.4	57%	25	41	108
Hb	8.2/13.5/21.9	0.67	0		43%	125	208	420
Jb	2.8/4.6/7.1	5.0	0		44%	66	122	310

[0314] 도 14는 분말 J의 형성에 사용된 출발 물질을 식각시킴으로써 형성된 기둥 있는 입자 분말의 SEM 상이며, 이는 특히 작은 기둥 있는 입자 물질을 나타낸다.

[0315] 도 14에서 볼 수 있는 바와 같이, 모든 입자 코어의 모든 면이 기둥을 갖는 것은 아니며, 본 발명에 개시된 바와 같은 기둥이 있는 입자는 각각 다수의 면을 갖는 표면을 가질 수 있으며, 이들 면의 전부, 일부 또는 단지 하나만이 기둥을 가질 수도 있음을 알 것이다. 상기 분말들이 기둥이 형성되지 않은 입자를 함유할 수도 있지만, 바람직하게는 기둥이 있는 입자의 분말 중 입자의 50% 이상, 75% 이상 또는 90% 이상(SEM에 의해 관찰된 바와 같이)이 기둥을 가짐을 또한 알 것이다.

[0316] 도 15 및 표 3에 대해서, 상기 출발 물질을 함유하는 전극들의 두께는 상기 출발 물질로부터 형성된 기둥 있는 생성물을 함유하는 것들보다 훨씬 더 정도로 팽창한다. 더욱이, 분말 H 및 J(이들은 모두 10 마이크론 이하의 D10 값을 갖는다)는 분말 G(10 마이크론 이상의 D10 값을 갖는다)보다 덜 팽창한다.

#### 실시예 4

[0318] 상기 출발 물질은 약간 등급 규소 또는 도핑된 규소 웨이퍼로부터 제조된, 평균 두께 5 μm 및 약 10 μm의 폭/길이 치수를 갖는 규소 박편이다. 상기 박편을 식각시켜 각 박편의 양 주면 상에 규소 기둥(나노와이어)을 생성시키며, 상기 기둥은 80 nm의 평균 직경, 1.5 내지 2 μm의 길이 및 10 내지 40% 또는 20 내지 40%의 평균 기둥 밀도를 갖는다. 상기 나머지 입자 코어는 1 내지 2 μm의 두께를 갖는다.

[0319] 상기와 같이 생성된 기둥 있는 입자는 25 내지 70%의 PVF(=PMF) 값, 5 내지 30 m<sup>2</sup>/g의 BET 값 및 10 내지 40%의 식각 수율을 갖는다. 상기 입자 코어 두께의 낮은 값은 균열 없이 상기 코어의 실질적인 리튬화를 가능하게 하여, 상기 입자의 전체 비 충전 용량을 향상시키며 상기 높은 종횡비 모양은 기둥 부피 분획과 수율 간에 양호한 균형을 획득할 수 있게 한다. 특히, >30%의 PVF(및 PMF)와 결합된 >30%의 수율은 40%의 평균 기둥 밀도 및 길이 1.5 μm의 기둥을 갖는 박편의 경우 성취된다. 다수의 상기와 같은 기둥 있는 입자는, 성분 백분율의 합이 100%에 달하도록, 8 내지 20 중량%의 중합체 결합제, 0 내지 20 중량% 그라파이트 입자 및 5 내지 20 중량% 전도성(비 활성) 탄소 첨가제와 함께, 60 내지 80 중량%의 복합 애노드를 차지할 수 있다. 상기와 같은 복합체는 매우 높은 용량을 가지므로, 얇은 복합체 층, 예를 들어 25 μm 미만의 층이 상기 애노드를 캐쓰드에 합치시키기 위해 필요할 수 있다(예를 들어 상기 캐쓰드층의 두께는 성취될 수 있는 주기의 수를 증가시키기 위해서 상기 애노드 층의 경우의 10 내지 25% 과잉인 방전 용량을 갖도록 결정될 수 있다). 10 μm 미만의 하나 이상의 치수를 갖는 기둥 있는 입자의 작은 크기는 상기와 같은 얇은 애노드층이 집전기 상에 보다 용이하게 코팅되게 한다.

[0320] 상기 기둥이 있는 입자를 규소 박편의 식각에 의해 제조하는 경우 획득되는 수율의 이득을 추가로 입증하기 위

해서, 하기 표 4는 상이한 종횡비( $5 \mu\text{m}$ 에 의해 나뉜 사각형의 측면의 길이)의  $5 \mu\text{m}$  두께의 사각형 규소 박편을 식각시켜, 25%의 PMF를 생성시키기에 충분한 밀도로 상부 및 기부 표면 상에 높이  $1.5 \mu\text{m}$  및 직경  $80 \text{ nm}$ 의 기둥을 포함하는 입자를 생성시키는 최대 수율을 제공한다. 상기 BET 값은 상기 종횡비에 의해 강하게 영향 받지 않을 것이다(예를 들어 매끄러운 표면을 갖는 속이 비지 않은 기둥의 경우에 실시예 2a 내지 2d에 대한 BET 값들은 5.9 내지 6.4이며, 이는 0.24 내지 0.27의 BET/PMF 비를 제공한다. 거칠거나 다공성의 기둥 표면은 상기 BET를 상응하게 증가시킬 것이다). 그러나, 상기 종횡비가 증가함에 따라, 상기 수율이 현저하게 증가한다. 바람직하게는 상기 종횡비는 1.5:1 이상이고, 기둥 밀도는 10% 이상이다.

표 4

[0321]	실시예	종횡비	기둥 밀도(%)	수율(%)
	2a	1.5	12	19
	2b	2	14	26
	2c	3	17	34
	2d	1	7	8.5

[0322] 도 16A는 얇고, 높은 종횡비의 코어,  $56 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 값, 33%의 PMF 및 1.7의 BET/PMF 비를 갖는 규소 기둥이 있는 입자를 예시한다.

[0323] 도 16B는 얇고, 높은 종횡비의 코어,  $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 값, 21%의 PMF 및 0.62의 BET/PMF 비를 갖는 규소 기둥이 있는 입자를 예시한다. 기둥 길이는 약 1.5 마이크론이다.

#### [0324] 실시예 5

[0325] 실시예 2에 개시된 기둥이 있는 입자를 또한 그라파이트 기재 애노드 복합체에 대한 고 용량 활성 첨가제로서 사용할 수 있다. 상기와 같은 전지의 단위 부피당 충전 용량은 상기 애노드 활성 물질의 대부분이 규소를 포함하는 경우 1 미만일 수 있는 반면, 일부 전지 디자인의 경우, 보다 두꺼운 코팅제가 상기 복합체 애노드에 사용될 수 있기 때문에, 상기 전극들의 합치를 보다 용이하게 할 수 있다. 규소 포함 입자를 상기 활성 물질의 대부분이 그라파이트인 경우 복합체 중의 첨가제로서 사용하는 경우에, 그라파이트와 규소의 상이한 전기화학적 잠재력으로 인해, 상기 규소 포함 입자는 상기 그라파이트의 리튬화가 개시되기 전에 완전히 리튬화될 수 있으며, 따라서 상기 기둥이 있는 입자의 코어 및 기둥이 모두 분해 없이 다수의 주기에 걸쳐 실질적으로 완전히 리튬화될 수 있는 것이 유리하다. 실시예 2에 개시된 다수의 기둥 있는 입자는, 성분 백분율의 합이 100%에 달하도록, 8 내지 20 중량%의 중합체 결합제, 50 내지 80 중량% 그라파이트 및/또는 그라펜 입자 및 5 내지 20 중량% 전도성(비 활성) 탄소 첨가제와 함께, 5 내지 25 중량%의 복합 애노드를 차지할 수 있다.

#### [0326] 실시예 6

[0327] 상기 출발 물질은  $8 \mu\text{m}$  미만, 바람직하게는 대략  $5 \mu\text{m}$ 의 하나 이상의 보다 작은 치수 및  $20 \mu\text{m}$  이하의 보다 작은 치수에 수직인 치수를 갖는 그라파이트 및/또는 전도성 탄소 입자이다. 상기 출발 물질은 멜번 마스터사이저 시스템에 의해 수중에 분산된 분말 샘플 상에서 측정 시  $10 \mu\text{m}$  미만의 D10 값을 갖는다.

[0328] 상기 그라파이트 입자를 기판 상에 놓고 Au, Ni 또는 Sn 촉매 입자로 코팅한다. 규소 나노와이어를, 상기 촉매 입자가 CVD-지원된 VLS 공정(예를 들어 PECVD, LPCVD 또는 PPCVD 시스템이 사용될 수 있다)을 통해 배치되는 지점들에서, 상기 그라파이트의 노출된 표면 상에서 성장시킨다. 상기 규소 나노와이어는  $30 \text{ nm}$  내지  $60 \text{ nm}$ 의 직경 및  $4 \mu\text{m}$  이상의 길이, 예를 들어 4 내지  $10 \mu\text{m}$  길이를 갖는다. 상기 기판과 접촉하는 상기 그라파이트/탄소 입자의 표면은 기둥으로 덮여있지 않을 수도 있다. 한편으로, 상기 출발 물질을 용액으로부터의 촉매 입자 및 유동층 반응기 중에서 성장한 나노와이어로 코팅하여 입자 코어의 모든 표면 상에 기둥을 형성시킬 수 있다. 상기 기둥이 있는 입자를 시험을 위해 상기 기판(또는 반응기)으로부터 제거하거나 또는 복합 애노드 층의 제조를 위해 슬러리에 가한다. 상기 기둥이 있는 입자는 5 내지 15%의 PVF 값을 가지며 BET 값은  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  미만이고, 평균 기둥 밀도는 0.5 내지 5%이다. 복합 애노드 물질은 기둥이 있는 입자, 결합제 및 추가의 전도성 첨가제(예를 들어 탄소)의 혼합물을, 상기 성분 백분율의 합이 100%에 달하도록, 각각 65 내지 85 중량% 기둥 있는 입자, 8 내지 15 중량% 결합제 및 5 내지 20 중량% 전도성 첨가제의 질량 백분율로 포함한다. 상기와 같은 혼합물은 3 내지 13 중량%의 활성 규소 물질 및 55 내지 80 중량%의 활성 그라파이트 물질을 포함할 것이다. 한편으로, 상기 기둥이 있는 입자의 일부를, 규소 및 그라파이트의 질량 백분율을 상기 범위 내에서 유지시키면서 맨 그라파이트 입자로 대체할 수 있다.

[0329] 실시예 7

기둥이 있는 입자를, 그라파이트 입자 중 일부 또는 전부를 4 개 이상의 그라펜 시트를 포함하는 그라펜 입자로 대체함을 제외하고, 실시예 5에 개시된 바와 같이 제조한다. 상기 그라펜 입자는 1  $\mu\text{m}$  미만의 두께 및 15  $\mu\text{m}$  미만의 길이/폭 치수를 갖는 높은 종횡비를 갖는다. 바람직하게는 상기 그라펜 입자의 BET 값은 200  $\text{m}^2/\text{g}$  미만, 보다 바람직하게는 100  $\text{m}^2/\text{g}$  미만이다. 보다 많은 코어는 현저하게 더 높은 전도도(더 낮은 저항)를 제공할 뿐만 아니라, 10  $\mu\text{m}$  미만의 D10 값을 유지시키고 예를 들어 40% 과정으로 PVF 값을 증가시키면서(즉 비 충전 용량을 증가시키면서) 보다 긴 기둥을 성장시킬 수 있음을 의미한다. 그러나, 상기 그라펜 코어의 기둥 있는 입자의 더 높은 BET 값은 최초 주기 손실을 증가시킬 수도 있으며 그라파이트 코어의 기둥 있는 입자를 그라펜 코어의 기둥 있는 입자와 9:1 내지 7:3 비로 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 복합 애노드 혼합물은 상기 성분 백분율의 합이 100%에 달하도록, 8 내지 15 중량% 결합제, 5 내지 20 중량% 전도성 첨가제, 5 내지 20 중량%의 규소 및 50 내지 80 중량%의 그라파이트 및/또는 그라펜을 포함한다.

[0331] 실시예 8

기둥이 있는 입자를 노르웨이의 엘켐으로부터 입수할 수 있는 분말을 사용하여 "기둥이 있는 입자의 형성" 하에 상술한 바와 같이 제조하였다. 전지를 "전지 제작 및 시험" 하에 상술한 바와 같이 제조하였다.

상기 기둥이 있는 입자의 성질들을 표 5A 및 5B에 나타낸다.

## [표 5A]

생성물	기둥있는 입자 (Pillared particle) M10/50/90	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	PMF (%)	BET/PMF	80% 용량까지의 주기
분말 K	2.6/4.5/8.2	25.2	30	0.84	319
분말 L	2.8/4.6/7.6	36.7	30	1.22	361
분말 M	6.5/10.9/17.5	26.9	28	0.96	279
분말 N	6.3/10.9/18.7	14.6	21	0.7	209
분말 O (비교 실시예)	2.5/4.7/9.6	40.3	0	$\infty$	184

## [0335]

## [표 5B]

생성물	기둥있는 입자 (Pillared particle) M10/50/90	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	IMF (%)	BET/PMF	4.3 V의 충전 종료 전압까지 의 주기	FCL (%)	평균 효 율 % (3- 종료 주 기)
분말 P	6.3/10.9/18.9	30	22	1.4	256	25	99.47
분말 Q	6.2/11.1/19.9	51	14	3.6	127	41	99.37

상기 표에서, FCL은 최초 주기 손실로, 최초 충전/방전 주기 동안 최초 주기에서 충전 용량에 대한 백분율로서 리튬의 비가역적인 손실을 나타낸다. 상기 리튬 손실 중 일부는 캐쏘드(양극)에 기인할 수 있는 반면 나머지는 상기 최초 충전 주기 동안 음극에서 전기활성 물질의 표면 상의 SEI 층의 형성으로부터 생성된다.

분말 K 내지 O를 함유하는 전지는 대략 900 mAh/규소 g의 충전 용량에 상응하는 고정된 전지 전압 상한과 하한 사이에서 순환되었다.

분말 K 및 L은 분말 M 및 N보다 더 작으며, 보다 큰 분말 M 및 N보다 더 많은 주기 동안 출발 용량의 80% 이상으로 용량을 유지한다.

비교를 위해서, 은 핵형성의 밀도를 조절하여 규소의 식각된 표면으로부터 연장되는 기둥보다는 규소 출발 물질의 표면 내로 연장되는 상호연결된 기공들이 형성된 분말 M을 제조하였다. 도 17은 분말 M의 SEM 상이며, 코어 표면의 대부분 상에 규소 코어의 표면으로부터 연장되는 분리된 기둥보다는 규소의 표면 내로 연장되는 기공들

을 나타낸다.

[0342] 분말 M의 성능은 기동이 있는 입자들을 함유하는 분말 K 내지 N 중 어느 것보다 현저하게 더 나쁨을 알 수 있다.

[0343] 분말 P 및 Q를 함유하는 전지들은 방전 종료 전압이 4.3V에 도달할 때까지(이 시점에서 1200 mAh/g의 용량은 더 이상 유지될 수 없다) 1200 mAh/g 규모의 일정한 용량으로 순환되었다. 분말 P 및 Q를 참조하여, 1.4의 BET/PMF 비를 갖는 분말 P는 분말 Q(3 이상의 BET/PMF 비를 갖는다)의 주기 수의 2 배 동안 1200 mAh/g의 용량으로 순환될 수 있음을 알 수 있다.

[0344] 도 18을 참조하여, 본 발명자들은 최초 주기 손실과 식각된 규소 기동 있는 입자에 대한 BET 간의 선형 관계를 발견하였다. 임의의 이론에 얹매이고자 하는 것은 아니지만, 단위 질량당 표면적이 너무 큰 경우 단위 질량당 충전 용량 및/또는 주기 수명이 활성 물질 표면 상의 산화물 및/또는 SEI 층의 과도한 형성을 통해 감소될 수도 있는 것으로 여겨진다. 본 발명자들은 BET와 PMF 간의 비-선형 관계는 바람직한 BET/PMF 비가 3 이하이도록 하는 것임을 발견하였다.

#### 실시예 9

[0345] 기동이 있는 입자, 상기 입자를 함유하는 복합 전극 및 상기 전극을 함유하는 전지를 실시예 8에서와 같이 제조하고 시험하였으나, 단 상기 전지를 코어 및 기동이 모두 완전히 리튬화될 때 활성 규소의 기계적 응력을 최대화하기 위해서, 고정된 상한 및 하한 전압 사이 또는 고정된 충전 용량 보다는(선행의 실시예들에서와 같이) 각 주기에서 리튬화 및 탈리튬화하여 충전/방전 용량을 최대화하였다.

[0346] 결과를 표 6에 제공한다.

**표 6**

[0348]	기동있는 생성물 (Pillared product)	D10/50/90	BET (m <sup>2</sup> /g)	PMF (%)	BET/ PMF	60% 초기 용량까 지의 주 기(2번재 주기)	70% 초기 용량까 지의 주 기(2번재 주기)	최기 용 량(2번재 주기) mAh/g	FCL (%)	3번째 주 기로부터 종료까지 평균 효 율
	0 (비교 실시예)	2.5/4.7/9.6	40.3	0	∞	60	43	3660	14	99.06
	S	2.8/4.6/7.8	14	37	0.64	215	133	3706	13	99.40
	T	2.8/4.6/7.4	18.9	42	0.7	>250	84	3341	12	99.17
	U	2.6/4.6/7.3	23	41	0.88	272	163	2263	17	98.65
	V	2.6/4.3/6.9	16.9	29	0.83	226	118	2968	13	99.19
	W	6.9/11.3/18.4	19.3	33	0.92	130	38	2919	10	99.36

[0349] 비교를 위해서, 분말 0를 사용하였다. 상술한 바와 같이, 은 핵형성의 밀도를 조절하여 규소의 식각된 표면으로부터 연장되는 기동보다는 규소 출발 물질의 표면 내로 연장되는 상호연결된 기공의 입자를 함유하는 분말 0를 제조하였다.

[0350] 도 19는 분말 S의 SEM 상이며, 입자 코어로부터 연장되는 기동들을 나타낸다.

[0351] 실시예 6의 경우와 같이, 다공성의 비-기동 입자(분말 0)는 기동이 있는 입자보다 실질적으로 더 나쁜 성능을 제공한다.

[0352] 분말 W의 경우 70% 초기 용량까지 떨어지는 주기의 수가 비-기동 분말 0보다는 작지만, 60% 용량까지 떨어지는 주기의 수는 기동이 있는 분말 W의 경우 훨씬 더 크다. 임의의 이론에 얹매이고자 하는 것은 아니지만, 70% 용량까지 떨어지는 이러한 비교적 짧은 주기의 수는 분말 W의 비교적 큰 입자의 코어의 리튬화에 기인하는 것으로 여겨진다.

#### 실시예 10

[0353] 기동이 있는 입자를 실시예 8에서와 같이 제조하고 장치를 제조하고 시험하였으며, 이때 전지는 1200 mAh/g 규모의 고정된 용량으로 순환되었다. 상이한 BET/PMF 비를 갖는 기동 있는 입자를 분말 B에 대해 사용된 바와 동

일한 출발 물질로부터 제조하였다.

- [0355] 표 7에 나타낸 바와 같이, 3 내지 50 회의 충전-방전 주기에 걸친 평균 효율은, BET/PMF 비가 3 이상인 분말 X에 비해, BET/PMF 비가 3 이하인 기둥 있는 분말 Y 및 Z의 경우 더 높고 최초 주기 용량 손실은 더 낮다.

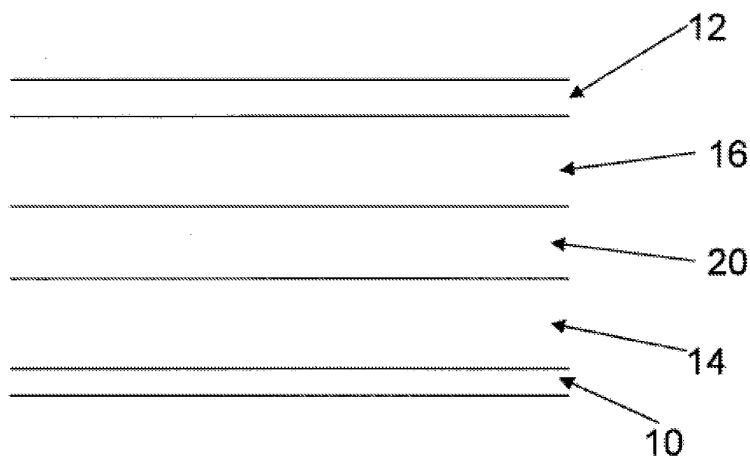
표 7

기둥있는 생성 물 (Pillared product)	BET (m <sup>2</sup> /g)	보정된 PMF(%)	BET/ PMF	FCL (%)	3 내지 50 회의 주기에 걸친 평 균 효율
X	75	24	3.125	21%	99.63%
Y	38.4	22	1.74	17%	99.76%
Z	9.3	23	0.4	11.5%	99.87%

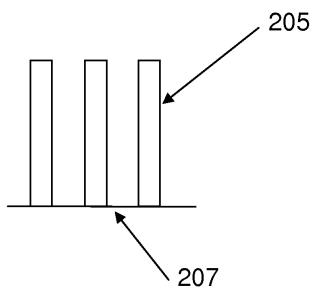
- [0357] 본 발명을 특정한 예시적인 실시태양들에 관하여 개시하였지만, 본 발명에 개시된 특징들의 다양한 변경, 변형 및/또는 조합들이 하기 특허청구범위에 나타낸 바와 같은 본 발명의 진의로부터 이탈됨 없이 당해 분야의 숙련가들에게 자명함을 알 것이다.

## 도면

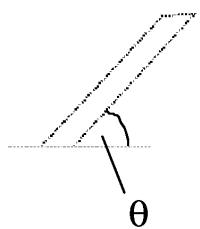
### 도면1



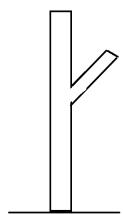
### 도면2a



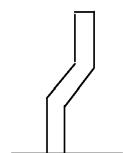
도면2b



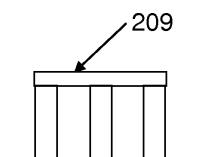
도면2c



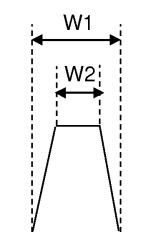
도면2d



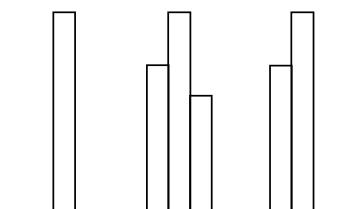
도면2e



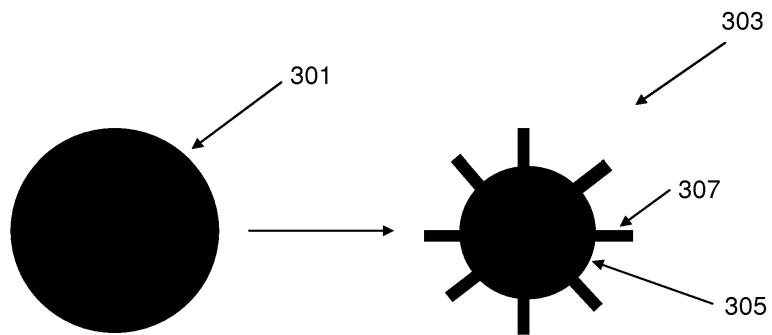
도면2f



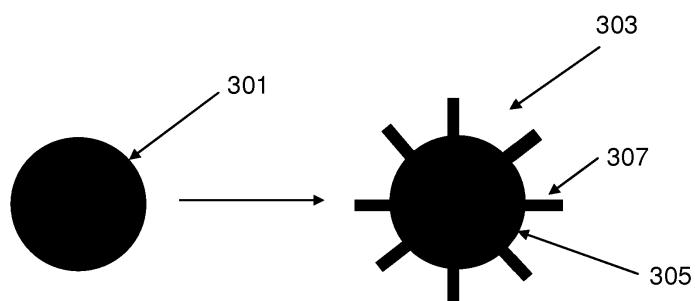
도면2g



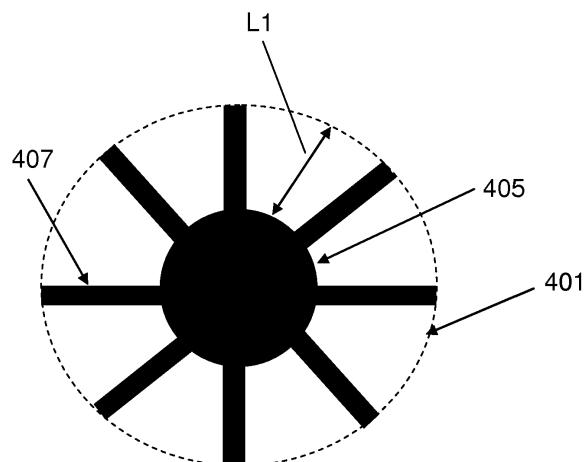
도면3a



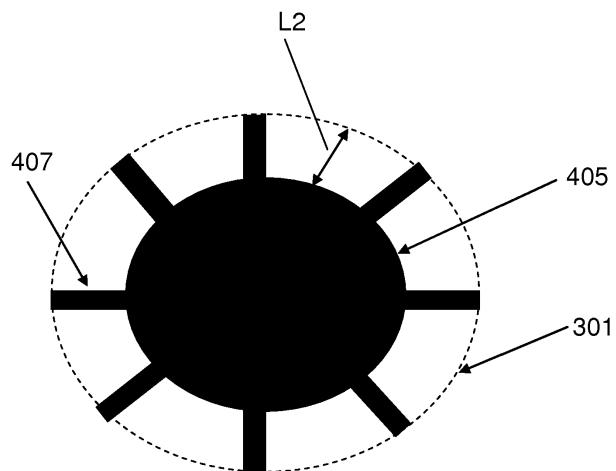
도면3b



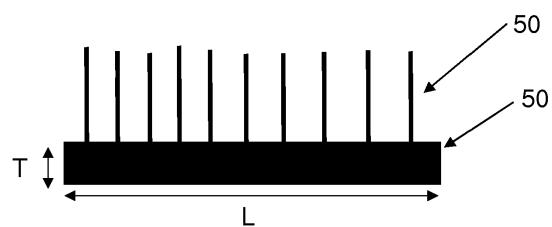
도면4a



도면4b



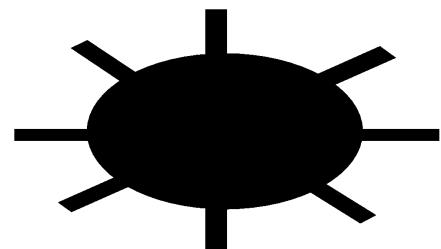
도면5a



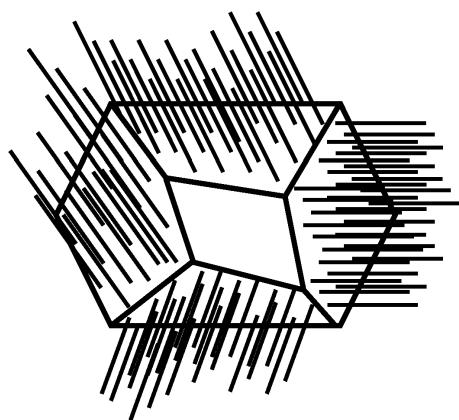
도면5b



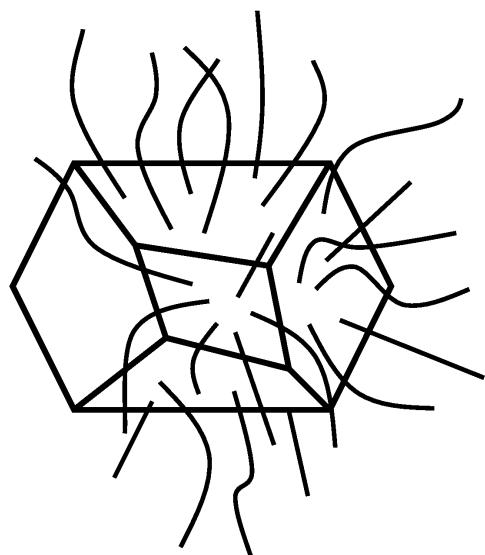
도면5c



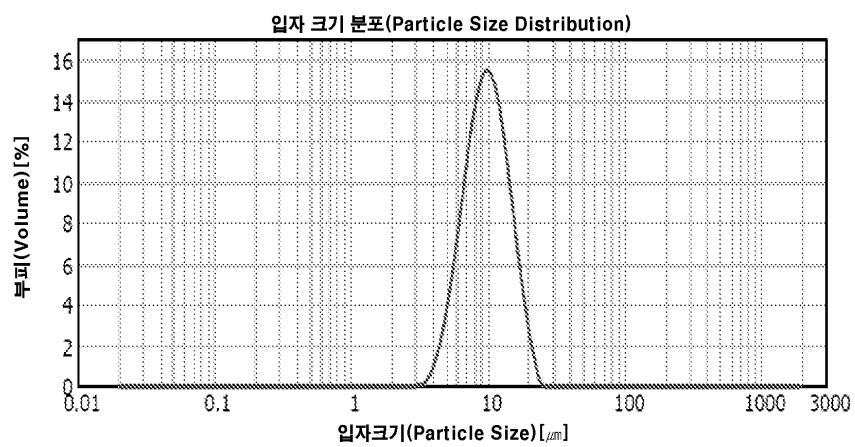
도면5d



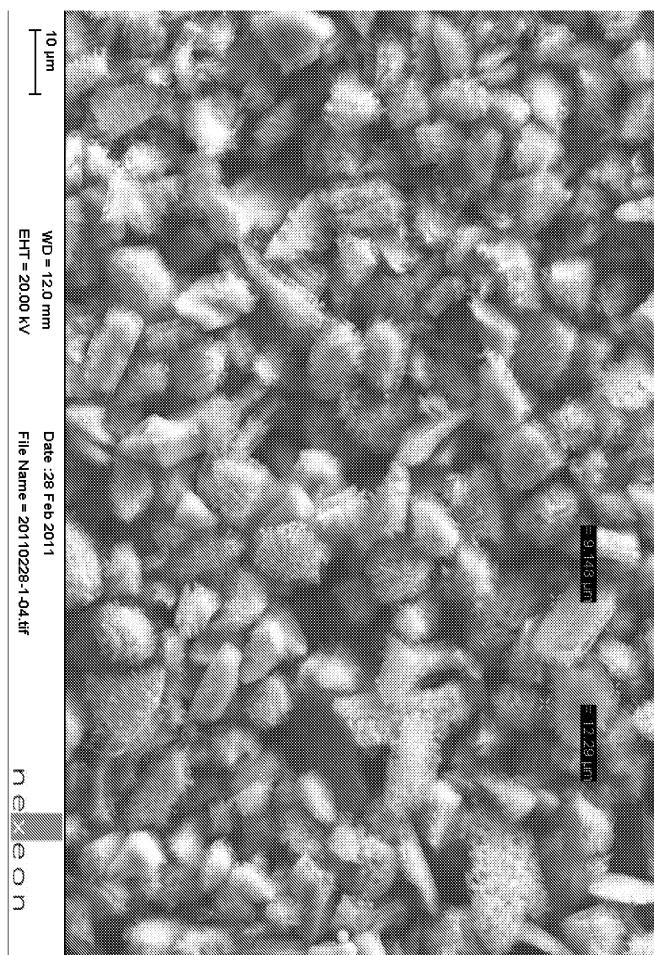
도면5e



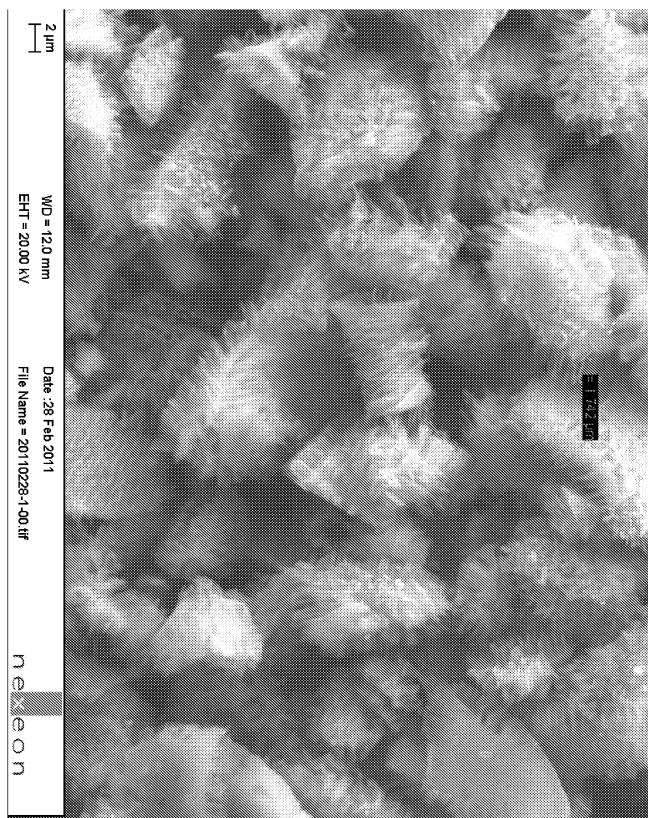
도면6



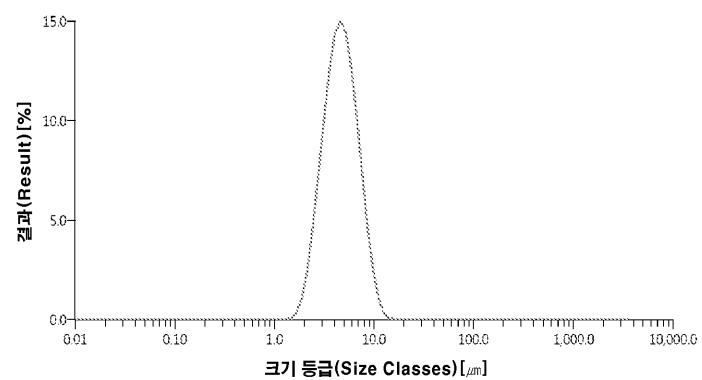
도면7



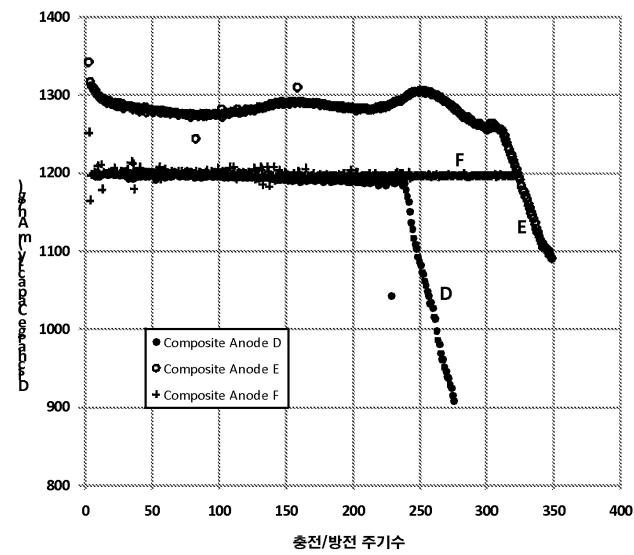
도면8



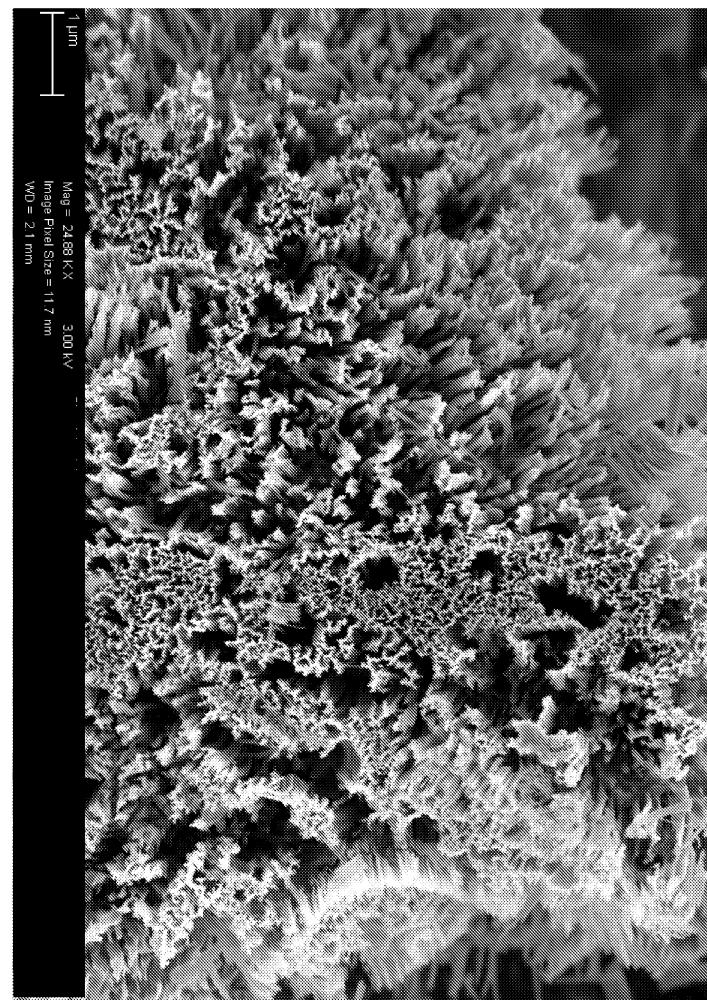
도면9



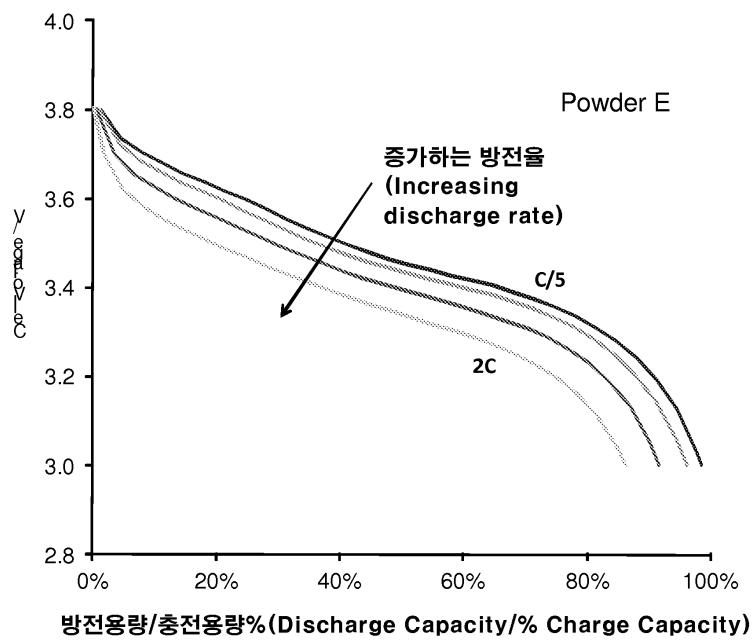
도면10



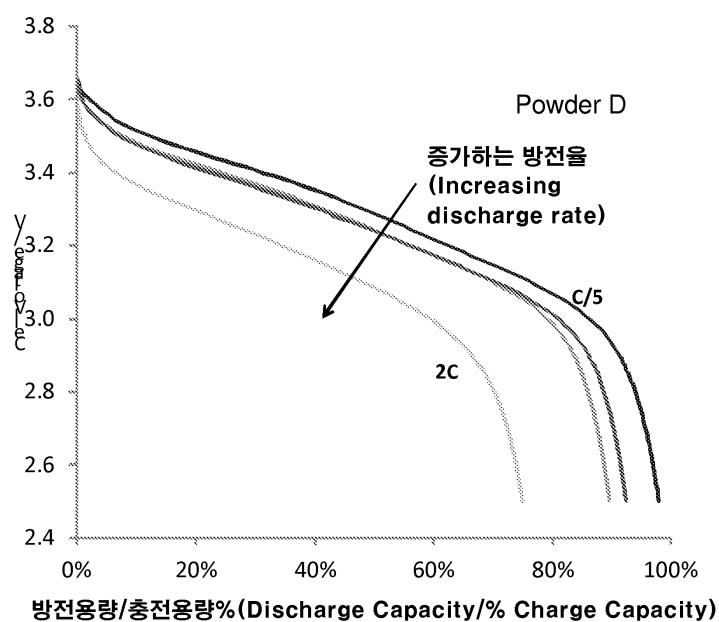
도면11



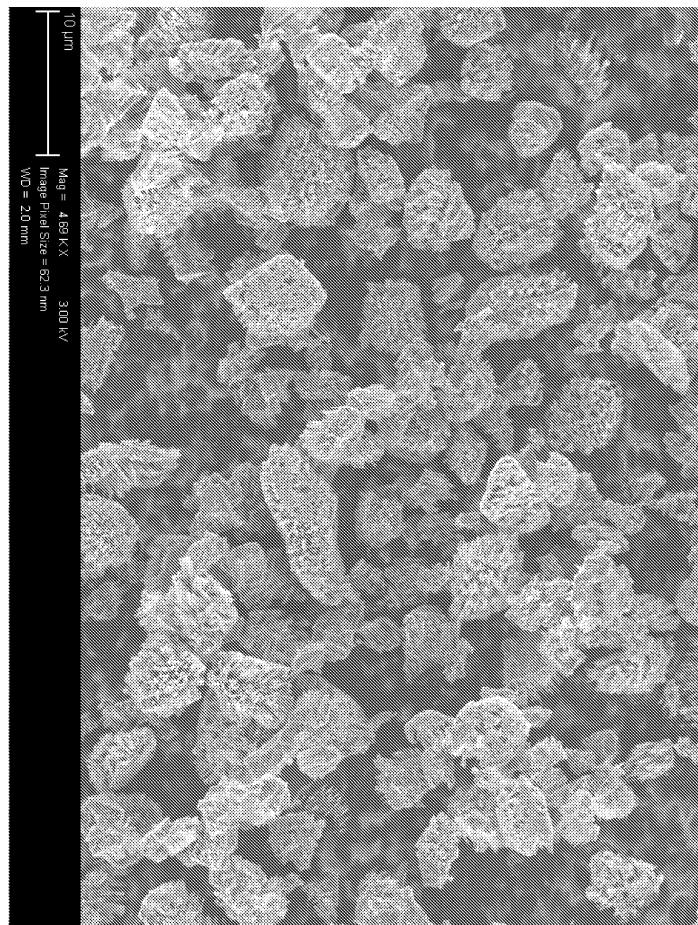
도면12



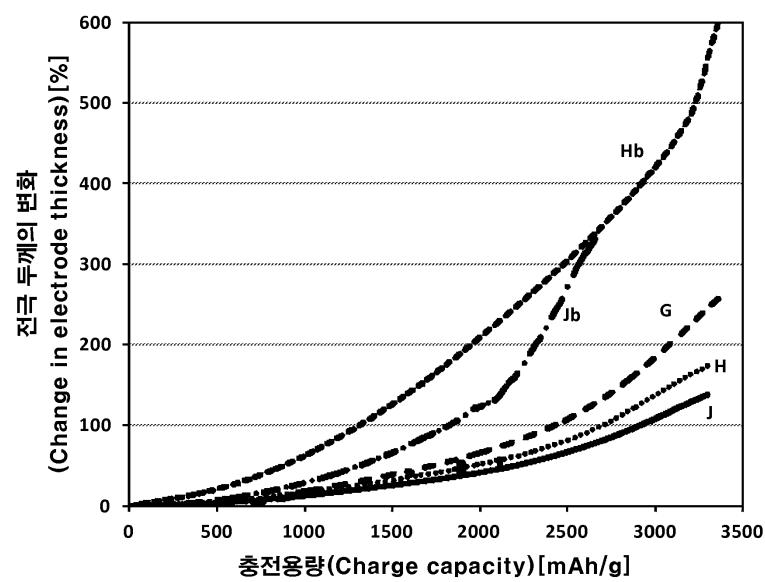
도면13



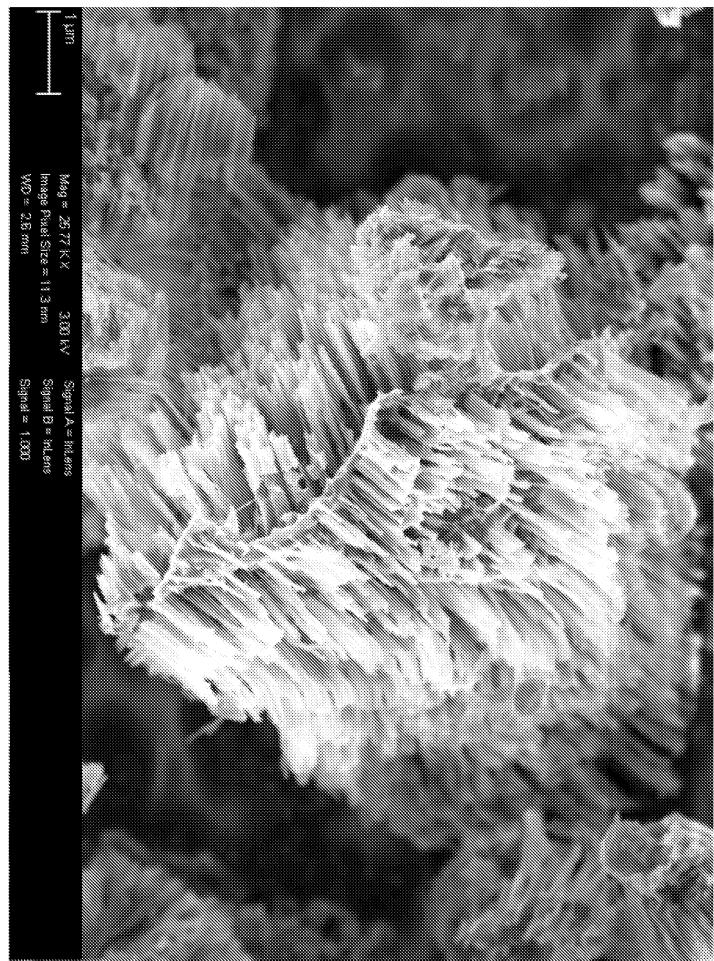
도면14



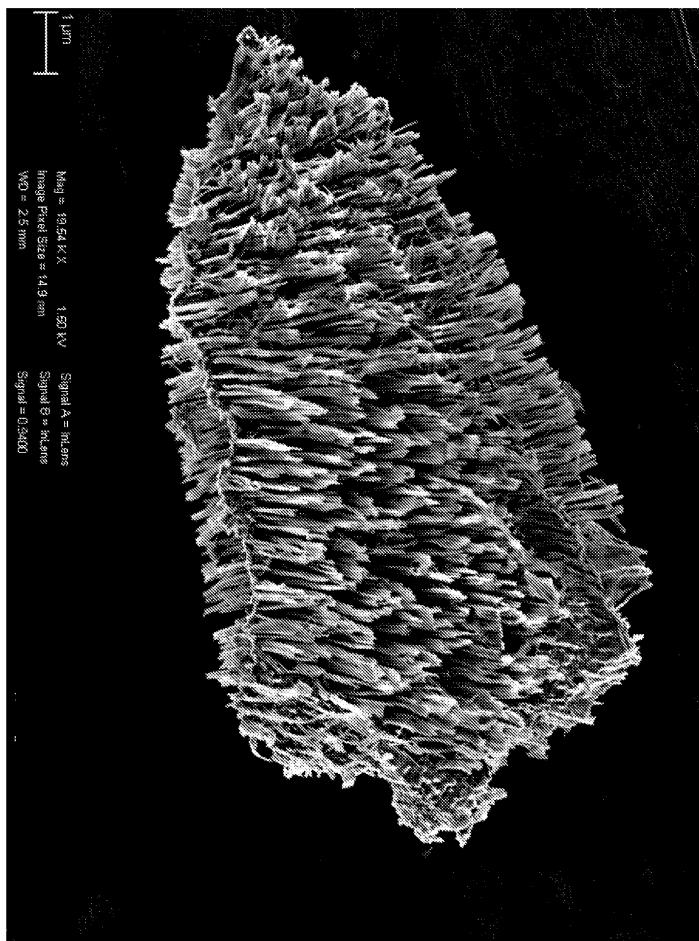
도면15



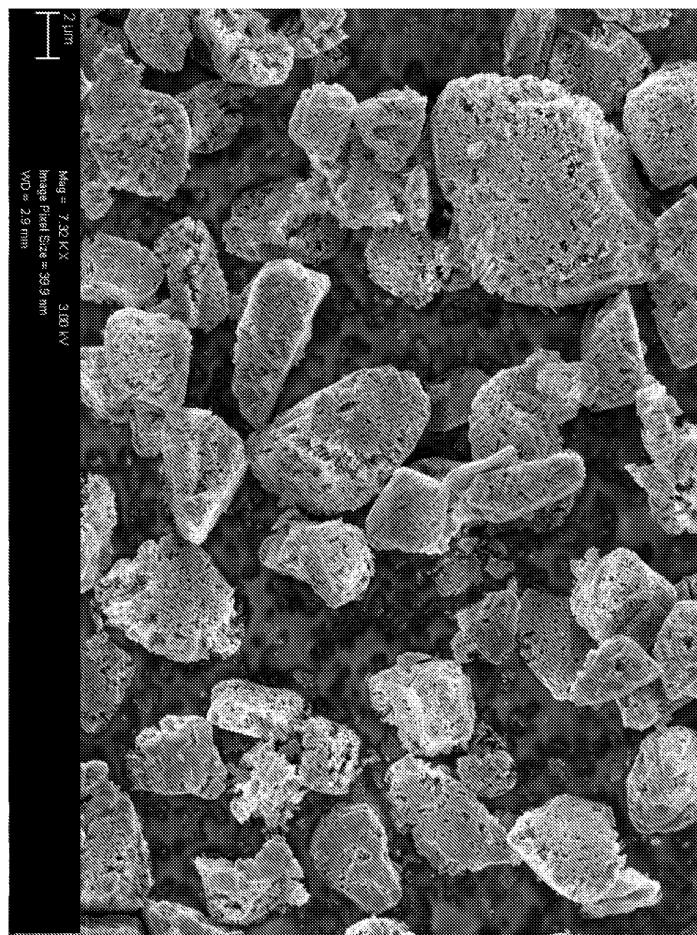
도면16a



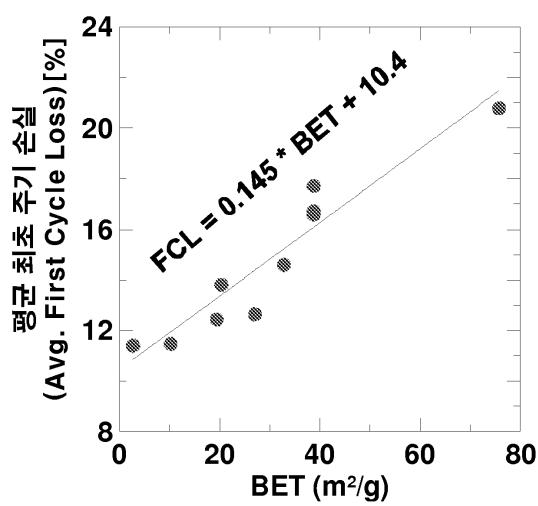
도면16b



도면17



도면18



도면19

