



등록특허 10-2559757



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년07월27일
(11) 등록번호 10-2559757
(24) 등록일자 2023년07월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/06 (2023.01) *H01G 11/28* (2013.01)
H01G 11/38 (2013.01) *H01G 11/42* (2013.01)
H01G 11/50 (2013.01) *H01G 11/86* (2013.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01G 11/06 (2023.02)
H01G 11/28 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7024565
- (22) 출원일자(국제) 2017년02월27일
심사청구일자 2022년02월23일
- (85) 번역문제출일자 2018년08월27일
- (65) 공개번호 10-2018-0119158
- (43) 공개일자 2018년11월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/019738
- (87) 국제공개번호 WO 2017/151518
국제공개일자 2017년09월08일
- (30) 우선권주장
62/302,056 2016년03월01일 미국(US)

- (56) 선행기술조사문현
인용발명 1: 등록특허공보 제10-1211968
호(2012.12.13.) 1부.*
인용발명 2: 일본 특허공보 특허 제 3884702
호(2007.02.21.) 1부.*
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 24 항

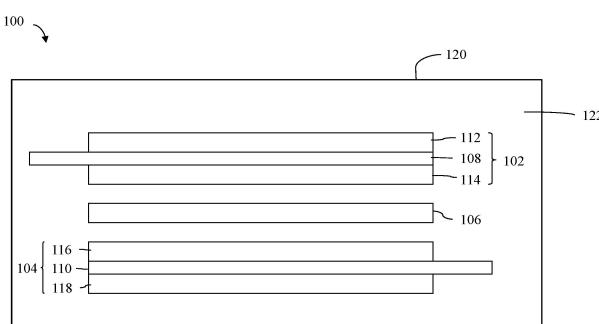
심사관 : 김기완

(54) 발명의 명칭 에너지 저장 장치를 위한 전극 및 전극 필름을 제조하기 위한 방법

(57) 요약

에너지 저장 장치는 캐소드, 애노드, 및 캐소드와 애노드 사이의 분리기를 포함할 수 있으며, 애노드 및/또는 전극은 수퍼-피브릴화된 바인더 재료 및 탄소를 갖는 전극 필름을 포함한다. 전극 필름은 원하는 기계적 및/또는 전기적 특성들을 유지하면서 바인더 물질의 감소된 양을 가질 수 있다. 전극 필름을 제조하기 위한 공정은 바인

(뒷면에 계속)

대표도

더 재료의 피브릴화가 증가될 수 있도록 감소된 속도 및/또는 증가된 공정 압력을 사용하는 피브릴화 공정을 포함할 수 있다. 전극 필름은 감소된 등가 직렬 저항 성능을 용이하게 하기 위한 전기 전도도 측정 첨가제를 포함할 수 있다. 바인더 재료의 증가된 피브릴화는 건식 전극 필름들과 같은 더 얇은 전극 필름들의 형성을 용이하게 할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01G 11/38 (2013.01)
H01G 11/42 (2013.01)
H01G 11/50 (2021.01)
H01G 11/86 (2021.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/04 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/621 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)

예, 시양-통

미국 캘리포니아 92123 샌디에고 칼레 포튜나다
 3888

(72) 발명자

시, 시아오메이

미국 캘리포니아 92123 샌디에고 칼레 포튜나다
 3888

명세서

청구범위

청구항 1

에너지 저장 장치에서의 사용하기 위한 전극 필름으로서, 상기 전극 필름은

건식 탄소 입자들; 및

건식 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들을 포함하고,

상기 전극 필름은 상기 바인더 입자들의 수퍼-피브릴화에 의해 형성된 수퍼-피브릴화된 매트릭스(super-fibrillized matrix)를 포함하고,

상기 수퍼-피브릴화된 매트릭스는 적어도 10 %의 표면적이 상기 건식 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들과 접촉하는 탄소 입자들을 포함하고,

상기 전극 필름은 용매 잔여물(solvent residue)을 실질적으로 함유하지 않는(free) 건식 프리-스탠딩 수퍼-피브릴화된 전극 필름인 것인, 전극 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전극 필름은 50 μm 내지 120 μm 의 두께를 갖는, 전극 필름.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전극 필름은 전도성 탄소를 더 포함하는, 전극 필름.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 전극 필름은 전도성 탄소를 1 질량% 내지 5 질량%로 포함하는, 전극 필름.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 건식 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들은 상기 수퍼-피브릴화된 매트릭스의 5 wt% 내지 7 wt%로 포함되는 것인, 전극 필름.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전극 필름은 공정용 첨가제(processing additives)를 실질적으로 포함하지 않는, 전극 필름.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 건식 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들은 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)(PTFE), 초-고 분자량 폴리에틸렌(ultra-high molecular weight polyethylene)(UHMWPE), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 바인더를 포함하는 것인, 전극 필름.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들을 3 μm 이하의 가장 큰 치수(greatest dimension)를 포함하는 것인, 전극 필름.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들의 가장 큰 치수는 0.01 μm 내지 3 μm 인 것인, 전극 필름.

청구항 10

삭제

청구항 11

건식 에너지 저장 장치 전극 필름을 제조하기 위한 방법으로서, 상기 방법은

건식 탄소 입자들 및 건식 피브릴화 가능한 바인더 입자들을 포함하는 제1 건식 전극 필름 혼합물을 형성하는 단계;

상기 제1 건식 전극 필름 혼합물 내에 수퍼-피브릴화된 매트릭스를 형성하도록 상기 제1 건식 전극 필름 혼합물에서 상기 바인더를 수퍼-피브릴화하는 단계; 및

프리-스탠딩 수퍼-피브릴화된 전극 필름을 형성하도록 상기 수퍼-피브릴화된 매트릭스를 포함하는 제1 건식 전극 필름 혼합물을 캘린더링하는 단계를 포함하고,

상기 바인더를 수퍼-피브릴화하는 단계는,

제1 피브릴화된 매트릭스를 형성하도록 상기 건식 전극 필름 혼합물에서 바인더를 피브릴화하는 단계;

탄소 입자들 및 피브릴화된 바인더 입자들의 분말화된 혼합물을 형성하도록 상기 제1 피브릴화된 매트릭스를 파괴시키는 단계; 및

제2 피브릴화된 매트릭스를 형성하도록 상기 분말화된 혼합물을 피브릴화하는 단계 - 상기 제2 피브릴화된 매트릭스는 수퍼-피브릴화된 매트릭스를 포함함 -

를 포함하고,

상기 방법은 공정용 첨가제가 실질적으로 사용되지 않는 건식 방법인 것인, 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제11항에 있어서,

제1 전극을 형성하도록 상기 프리-스탠딩 수퍼-피브릴화된 전극 필름을 집전체와 접촉시키는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

제2 전극을 형성하는 단계, 및

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 세퍼레이터를 삽입하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 제1 전극은 애노드인 것인, 방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

캘린더링하는 단계는, 상기 프리-스탠딩 수퍼-피브릴화된 전극 필름을 50 μm 내지 120 μm 의 두께로 압축하는 단계를 포함하는 것인, 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

50 μm 내지 120 μm 의 두께로 캘린더링하는 단계는 단일 캘린더링 단계를 포함하는 것인, 방법.

청구항 18

제11항에 있어서,

상기 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들은 상기 수퍼-피브릴화된 매트릭스의 5 wt% 내지 7 wt%로 포함되는 것인, 방법.

청구항 19

제11항에 있어서,

상기 제1 건식 전극 필름 혼합물을 형성하는 단계는 전도성 탄소 입자들을 상기 제1 건식 전극 필름 혼합물에 첨가하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 제1 건식 전극 필름 혼합물은 상기 전도성 탄소 입자들을 1 질량% 내지 5 질량%로 포함하는 것인, 방법.

청구항 21

제1항에 기재된 전극 필름 및 접전체를 포함하는 전극.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 전극은 애노드인, 전극.

청구항 23

제21항에 기재된 전극을 포함하는 에너지 저장 장치.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 전극은 리튬 염을 포함하는 전해질과 이온 접촉하고 있는 것인, 에너지 저장 장치.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 전해질은 캐소드와 이온 접촉을 추가로 하고 있는 것인, 에너지 저장 장치.

청구항 26

제23항에 있어서,

상기 에너지 저장 장치는 배터리인, 에너지 저장 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에너지 저장 장치들(energy storage devices)에 관한 것으로, 특히 에너지 저장 장치들의 전극들을 위한 조성물(composition) 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 예를 들어, 커패시터들(capacitors), 배터리들(batteries), 커패시터-배터리 하이브리드들(capacitor-battery hybrids) 및/또는 연료 셀들(fuel cells)을 포함하는, 에너지 저장 장치들의 다양한 유형들은 전자 장치들(electronic devices)에 전력(power)을 공급하는데 사용될 수 있다. 개선된 전극 조성물을 갖는, 리튬 이온 커패시터(lithium ion capacitor)와 같은, 에너지 저장 장치는 개선된 커패시터 전기 성능을 용이하게 할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0003] 본 발명 및 종래 기술에 대해 달성된 이점들을 요약하는 목적을 위해, 본 발명의 특정 목적들 및 이점들이 본 명세서에서 설명된다. 이러한 모든 목적들 또는 이점들이 본 발명의 임의의 특정 실시예에서 달성될 수 있는 것은 아니다. 따라서, 예를 들어, 당업자는 본 발명이 본 명세서에 교시되거나 제안될 수 있는 다른 목적들 또는 이점들을 반드시 달성하지 않으면서, 본 명세서에서 교시된 이점들 또는 이점들의 그룹을 달성하거나 최적화하는 방식으로 구현되거나 수행될 수 있다는 것을 인식할 것이다.
- [0004] 제1 측면에서, 에너지 저장 장치에서의 사용을 위한 전극이 본 명세서에 제공되며, 이는 건식 탄소 입자들(dry carbon particles); 및 건식 수퍼-피브릴화 바인더 입자들(dry super-fibrillized binder particles)을 포함하는 프리-스탠딩 건식 전극 필름(free-standing dry electrode film); 및 집전체(current collector)를 포함한다.
- [0005] 제1 측면의 일 실시예에서, 건식 전극 필름은 약 50 μm 내지 약 120 μm 의 두께를 갖는다. 제1 측면의 일 실시예에서, 전극은 애노드(anode)이다. 제1 측면의 일 실시예에서, 프리-스탠딩 건식 전극 필름(free-standing dry electrode film)은 전도성 탄소(conductive carbon)를 더 포함한다. 제1 측면의 일 실시예에서, 상기 전극 필름은 전도성 탄소를 약 1 질량% 내지 약 5 질량%로 포함한다. 제1 측면의 일 실시예에서, 상기 전극은 리튬 염(lithium salt)을 포함하는 전해질(electrolyte)과 이온 접촉(ionic contact)하고 있다. 제1 측면의 일 실시예에서, 상기 전해질은 캐소드와 이온 접촉을 더 하고 있다. 제1 측면의 일 실시예에서, 상기 건식 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들은 상기 프리-스탠딩 건식 전극 필름의 약 3 wt% 내지 약 7 wt%로 포함된다. 제1 측면의 일 실시예에서, 상기 전극을 포함하는 리튬 이온 커패시터(lithium ion capacitor)가 제공된다.
- [0006] 제2 측면에서, 건식 에너지 저장 장치 전극 필름을 제조하기 위한 방법이 제공되며, 건식 탄소 입자들 및 건식 피브릴화 가능한 바인더 입자들을 포함하는 제1 건식 전극 혼합물(dry electrode mixture)을 형성하는 단계; 상기 전극 필름 혼합물을 내에 수퍼-피브릴화된 매트릭스(super-fibrillized matrix)를 형성하도록 상기 건식 전극 필름 혼합물에서 상기 바인더를 수퍼-피브릴화하는(super-fibrillizing) 단계; 및 프리-스탠딩 수퍼-피브릴화된 전극 필름(free-standing super-fibrillized electrode film)을 형성하도록 상기 수퍼-피브릴화된 전극 필름 혼합물을 캘린더링하는(calendering) 단계를 포함한다.
- [0007] 제2 측면의 일 실시예에서, 상기 방법은 공정용 첨가제(processing additives)가 실질적으로 사용되지 않는 건식 방법이다. 제2 측면의 일 실시예에서, 상기 방법은 제1 전극을 형성하도록 상기 프리-스탠딩 전극 필름을 집전체와 접촉시키는 단계를 더 포함한다. 제2 측면의 일 실시예에서, 상기 방법은 제2 전극을 형성하는 단계, 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 세퍼레이터(separator)를 삽입하는 단계를 더 포함한다. 제2 측면의 일 실시예에서, 상기 제1 전극은 애노드이다. 제2 측면의 일 실시예에서, 상기 프리-스탠딩 건식 전극 필름은 약 50 μm 내지 약 120 μm 의 두께를 갖는다. 제2 측면의 일 실시예에서, 상기 건식 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들은 상기 수퍼-피브릴화된 매트릭스의 약 3 wt% 내지 약 7 wt%를 구성한다. 제2 측면의 일 실시예에서, 상기 제1 혼합물을 형성하는 단계는 전도성 탄소 입자들을 상기 제1 혼합물에 첨가하는 단계를 더 포함한다. 제2 측면의 일 실시예에서, 상기 제1 혼합물은 상기 전도성 탄소 입자들을 약 1 질량% 내지 약 5 질량%로 포함한다. 제2 측면의 일 실시예에서, 상기 바인더를 수퍼-피브릴화하는 단계는: 제1 피브릴화된 매트릭스를 형성하도록 상기 건식 전극 필름 혼합물에서 바인더를 피브릴화하는 단계; 탄소 입자들 및 피브릴화된 바인더 입자들의 분말화된 혼합물(powdered mixture)을 형성하도록 상기 제1 피브릴화된 매트릭스를 파괴시키는(destructuring) 단계; 및 제2 피브릴화된 매트릭스를 형성하도록 상기 분말화된 혼합물을 피브릴화하는 단계 - 상기 제2 피브릴화된 매트릭스는 수퍼-피브릴화된 매트릭스를 포함함 -를 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0008] 특허 또는 출원 파일(patent or application file)은 색상으로 실행된 적어도 하나의 도면을 포함한다. 색상 도면(들)이 있는 본 특허 또는 특허 출원 공보의 사본은 요청시 및 필요한 수수료 지불시에 오피스(Office)에 의해 제공될 것이다.

본 발명의 이들 및 다른 특징들, 측면들, 및 이점들은 특정 실시예들의 도면들을 참조하여 설명되며, 이는 특정

실시예들을 예시하고 본 발명을 제한하지 않는 것으로 의도된다.

도 1은 일 실시예에 따른, 에너지 저장 장치의 일 예시의 측 단면 개략도를 도시한다.

도 2는 전극 필름을 제조하기 위한 방법의 일 예시를 나타내는 공정 흐름도이다.

도 3은 전기 전도도 측정 첨가제의 상이한 유형들을 포함하는 애노드들을 갖는 리튬 이온 커패시터 셀들의 각각의 등가 직렬 저항 성능을 열거한 표이다.

도 4는 감소된 두께를 갖는 전극 필름을 제조하기 위한 공정의 일 예시를 도시하는 공정 흐름도이다.

도 5a는 전극 필름 캘린더 라인을 위한 폴립 기계의 개략도이다.

도 5b는 도 5a에 도시된 폴립 기계의 일부의 더 상세한 개략도이다.

도 6a 및 6b는 당업계에 공지된 건식 전극 공정(도 6a) 및 수퍼-피브릴화된 바인더를 구현하는 건식 전극 공정(도 6b)에 의해 제조된 전극 필름들의 SEM 이미지들을 도시한다.

도 7은 본 명세서에 제공된 방법에 의해 생성된 애노드를 갖는 리튬 이온 커패시터들의 다양한 실시예들에 대한 표 데이터를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009]

특정 실시예들 및 예시들이 아래에서 설명되지만, 당업자는 본 발명이 구체적으로 개시된 실시예들 및/또는 용도들 및 명백한 변경들 및 그 균등물들을 넘어서 확장된다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 본 발명의 범위는 아래에서 설명되는 임의의 특정 실시예들에 의해 제한되지 않아야 한다.

[0010]

일부 실시예들에서, 리튬 이온 커패시터(lithium ion capacitor)(LiC)와 같은, 향상된 전기적 및/또는 기계적 성능 특성들을 갖는 에너지 저장 장치가 제공된다. 일부 실시예들에서, 장치는 향상된 전극 필름 조성물을 포함하는 전극을 가질 수 있고, 이는 향상된 전기적 및/또는 기계적 성능을 제공할 수 있다. 일부 실시예들에서, 전극은 애노드(anode) 및/또는 캐소드(cathode)일 수 있다.

[0011]

본 명세서의 실시예들은, 종래의 공정들(processes)과 관련하여, 바인더 재료(binder material)의 증가된 피브릴화(increased fibrillation), 또는 본 명세서에서 더 설명되고 정의되는 바와 같은 "수퍼-피브릴화(super-fibrillation)"를 갖는, 전극 필름들(electrode films), 전극 필름들, 전극들, 에너지 저장 장치들 및 관련 방법들을 위한 재료들의 혼합물들(mixtures)을 포함할 수 있다. 다수의 전기적 및/또는 기계적 성능 이점들은 바인더 피브릴화를 증가시킴으로써 실현될 수 있다.

[0012]

예를 들어, 바인더 부착(binder adherence) 및 그에 따른 필름 강도(film strength)는 바인더 피브릴화를 증가시킴으로써 증가될 수 있다. 이러한 실시예들은 피브릴화되지 않은 바인더를 갖는 비교할 만한 필름(comparable film)보다 동일하거나 더 적은 양의 바인더를 사용하여 더 얇은 필름들을 제조할 수 있게 한다. 더 얇은 필름들을 사용하는 것은 건식 전극 필름 기술(dry electrode film technology)에 유용할 수 있으며, 이는 건식 전극 필름들 및 다른 요인들의 프리-스탠딩 특성(free-standing nature)으로 인해, 종래의 습식 전극 공정들(wet electrode processes)보다 더 두꺼운 필름들을 갖는다. 또한, 전극 필름에서, 전도성 재료들(conductive materials)과 같은, 다른 재료들의 일부에 비례하여 바인더의 중량 백분율(percent of binder by weight)(*"바인더 로딩(binder loading)"*)의 임의의 감소는 전기적 성능 이점을 갖는다. 예를 들어, 수퍼-피브릴화된 바인더의 사용 및 전극 필름에서의 감소된 바인더 로딩(reduced binder loading)은 또한 종래의 피브릴화된 바인더를 갖는 종래의 필름들에 비해, 필름을 사용하는 장치에서 바람직하지 않은 전기 직렬 저항(ESR; Electrical Series Resistance)을 감소시킬 수 있다.

[0013]

일부 실시예들에서, 애노드 및/또는 캐소드의 전극 필름은, 피브릴화 가능한 바인더 재료 및 탄소와 같은, 다른 전극 재료를 포함할 수 있다. 전극 필름은 원하는 기계적 성질들(mechanical properties)을 유지하면서 바인더 재료의 감소된 양을 가질 수 있다. 이러한 원하는 기계적 성질들은, 예를 들어, 에너지 저장 장치의 제조 공정의 하나 이상의 단계들에 필요한 기계적 성질들과 관련될 수 있다. 예를 들어, 건식 제조 공정을 사용하여 전극이 제조될 때, 프리스탠딩 전극 필름(freestanding electrode film)은, 필름을 집전체(current collector)에 부착하기 전에, 롤링(rolled), 처리(handled), 등등을 하기에 충분한 안정성을 유리하게 제공할 수 있다. 또한, 바인더 재료의 피브릴화를 증가시키는 것은 캘린더 라인 장력(calendar line tension)을 견딜 수 있는 더 얇은 전극 필름들의 형성을 유리하게 용이하게 할 수 있다. 일부 실시예들에서, 증가된 개수의 피브릴들, 더 큰 피브릴 표면적(fibril surface area), 및/또는 더 긴 피브릴들을 포함하는 전극 필름들은 필름의 제조 동안

원하는 필름 완전성(desired film integrity)을 유지하기에 충분한 기계적 강도를 보여주면서(demonstrating) 감소된 두께를 가질 수 있다.

[0014] 전극 필름을 제조하기 위한 공정은 이전에 공지된 종래의 전극 필름 피브릴화 공정들에 비해, 바인더 재료의 피브릴화가 증가될 수 있도록, 감소된 속도 및/또는 증가된 공정 압력을 사용하는 피브릴화 공정을 포함할 수 있다. 예를 들어, 증가된 피브릴화는, 이전에 공지된 종래의 전극 필름 피브릴화 공정들에 비해, 감소된 양의 바인더 재료를 사용하면서, 원하는 기계적 성질들이 유지될 수 있도록, 바인더 재료로부터 증가된 수의 피브릴들, 더 큰 피브릴 표면적 및/또는 더 긴 피브릴들을 제공할 수 있다. 이러한 증가된 수의 피브릴들, 더 큰 피브릴 표면적, 및/또는 더 긴 피브릴들은 전극 필름에서 더 효율적인 매트릭스 구조를 허용하여, 본 명세서에 설명된 하나 이상의 이점들을 제공하는 것으로 여겨진다. 일부 실시예들에서, 더 효율적인 매트릭스 구조는, 이전의 건식 전극 기술들에 비하여, 길이에서의 증가된 인장 강도(tensile strength), 전단(shear), 압축(compressive), 및/또는 비틀림 응력(twisting stress)에 대한 내성(resistance), 감소된 필름 두께(decreased film thickness), 증가된 필름 밀도(increased film density), 및 감소된 바인더 로딩(reduced binder loading)을 갖는 전극 필름을 생성할 수 있다. 특정 실시예들에서, 전극 필름은 본 명세서에 제공된 바와 같이 감소된 바인더 로딩을 갖는 프리-스탠딩 전극 필름(free-standing electrode film)이다.

[0015] 특정 실시예들에서, 전극 필름은 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들 및 탄소 입자들을 포함하는 프리-스탠딩 전극 필름이다. 본 명세서에서 제공되는 바와 같이, 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들은 공정(200 및/또는 400)와 같은, 본 명세서의 공정들에 따라 제조된 바인더 입자들이며, 피브릴화되고, 감소되고(reduced), 이어서 다시-피브릴화되는 바인더 입자들; 종래의 피브릴화 기술들 보다 더 높은 압력, 더 낮은 속도, 더 낮은 공급 속도, 및/또는 더 긴 지속시간에서 피브릴화된 바인더 입자들; 종래의 바인더 피브릴화 기술들에 비해 증가되는, 피브릴들의 수, 피브릴 표면적, 및/또는 피브릴 길이에 기초하여 구조적으로 정의될 수 있는 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들을 포함한다. 본 명세서에 제공된 바와 같이, 수퍼-피브릴화된 매트릭스는, 바인더 입자들이 수퍼-피브릴화되는 전극 필름 혼합물의 성분들(ingredients)에 의해 형성된 구조이며, 이는 예를 들어, 도 6b에 도시된 바와 같이, 피브릴화 공정으로 인해, 서로 접착의 레벨(level of adhesion)을 갖지만, 전극 필름으로 압축되지 않았다.

[0016] 일부 실시예들에서, 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들은 약 3 마이크론(microns)(μm) 보다 작거나, 약 2 μm 보다 작거나, 약 1 μm 보다 작거나, 약 0.5 μm 보다 작거나, 약 0.3 μm 보다 작거나, 약 0.01 μm 보다 작거나, 약 0.05 μm 보다 작거나, 약 0.03 μm 보다 작거나, 약 0.01 μm 보다 작거나, 또는 예를 들어, 약 0.01 내지 3 μm , 약 0.03 내지 2 μm , 약 0.05 내지 1 μm , 또는 0.1 내지 0.3 μm 사이의 값들의 가장 큰 치수(greatest dimension)를 특징으로 한다. 다른 실시예들에서, 수퍼-피브릴화된 매트릭스는 적어도 10 %, 적어도 20 %, 적어도 30 %, 적어도 40 %, 적어도 50 %, 적어도 60 %, 적어도 70 %, 적어도 80 % 적어도 90 %, 적어도 95 %, 또는 적어도 99 %의 바인더 입자들과 접촉하는 표면적, 또는 이를 사이의 값의 범위를 갖는 탄소 입자들을 포함한다. 일부 실시예들에서, 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들은 등가 바인더 질량(equivalent binder mass)의 종래의 건식 공정 전극 필름과 비교하여 적어도 2 배의 수의 전극 필름에 존재한다.

[0017] 종래의 피브릴화된 바인더로, 표준 기술들을 사용하여 제조된 건식 입자 전극 필름 혼합물들로부터의 건식 공정을 사용하여 형성된 종래의 건식 전극 필름은 일반적으로 애노드들에 대해 약 120 μm 이상, 캐소드에 대해 약 80 μm 이상의 두께를 특징으로 한다. 건식 전극들의 이 2 가지 유형들 사이의 두께의 차이는 다음과 같은 요인에 기인한다(attributed): 예를 들어, 캐소드 전극 필름의 활성탄(activated carbon)에 비하여, 애노드의 탄소 재료를 압축하는 것이 적어도 부분적으로 곤란하기 때문에, 애노드 전극 필름들은 캐소드 전극 필름들 보다 압축하기가 더 어려울 수 있다. 일반적으로, 그러한 종래의 캐소드 필름들은 약 80 μm 내지 약 10,000 μm 의 범위일 수 있고, 이러한 애노드 필름들은 약 120 μm 내지 약 10,000 μm 의 범위일 수 있다.

[0018] 일부 실시예들에서, 종래의 건식 전극 공정들에 비해, 바인더 재료의 피브릴화를 증가시키는 것은 더 얇은 전극 필름들의 형성을 용이하게 할 수 있다. 유리하게도, 더 얇은 전극 필름들은 적은 양을 차지하는 리튬 이온 커페시터들에 사용될 수 있다. 일부 실시예들에서, 바인더 재료의 수퍼-피브릴화는, 종래의 피브릴화된 건식-바인더 재료를 갖는 이와 유사한 종래의 건식 전극 필름들에 비해, 구조적 완전성 및/또는 전기적 성능을 유지 또는 증가시키면서, 약 80 μm , 60 μm 또는 심지어 50 μm 이하의 두께를 갖는 캐소드 전극 필름들의 형성을 용이하게 할 수 있다. 일부 실시예들에서, 본 명세서에 설명된 하나 이상의 공정들을 사용하여 제조된 전극 필름은, 전극이 선택적으로 애노드인 경우, 약 120 μm , 80 μm , 60 μm 및 심지어 약 50 μm 이하의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시예들에서, 바인더 재료의 증가된 피브릴화는 120 마이크론(μm) 보다 작은 두께를 갖는 애노드 전극 필름들의 형성을 용이하게 할 수 있다. 일부 실시예들에서, 바인더 재료의 피브릴화가 증가시키는 것은, 120 μm 보다 작

은, 및 심지어 더 낮은 애노드 전극 필름들, 및 $120\mu\text{m}$, $80\mu\text{m}$, 및 심지어 더 낮은 캐소드 전극 필름들을 포함하는, $120\mu\text{m}$ 보다 작은, $80\mu\text{m}$, $60\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$ 보다 작은, $40\mu\text{m}$ 보다 작은, 또는 $30\mu\text{m}$ 보다 작은 두께의 전극 필름과 같이, 더 얇은 전극 필름들의 형성을 용이하게 할 수 있다. 일부 실시예들에서, 더 얇은 전극 필름들은 향상된 리튬 이온 커페시터 전력 성능들을 제공할 수 있다. 일부 실시예들에서, 리튬 이온 커페시터들에서 사용하기 위한 애노드는 약 $40\mu\text{m}$ 내지 약 $120\mu\text{m}$, 약 $50\mu\text{m}$ 내지 약 $120\mu\text{m}$, 약 $50\mu\text{m}$ 내지 약 $80\mu\text{m}$, 약 $60\mu\text{m}$ 내지 약 $100\mu\text{m}$, 또는 약 $80\mu\text{m}$ 내지 약 $120\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 전극 필름을 포함한다. 일부 실시예들에서, 리튬 이온 커페시터에 사용하기 위한 캐소드는 약 $40\mu\text{m}$ 내지 약 $80\mu\text{m}$, 약 $40\mu\text{m}$ 내지 약 $70\mu\text{m}$, 약 $50\mu\text{m}$ 내지 약 $80\mu\text{m}$, 약 또는 약 $50\mu\text{m}$ 내지 $70\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 전극 필름을 포함한다.

[0019] 일부 실시예들에서, 전극 필름은 감소된 등가 직렬 저항 성능을 용이하게 하기 위한 전기 전도도 촉진 첨가제(electrical conductivity promoting additive)를 포함한다. 상기 첨가제는 탄소 블랙(carbon black) 및/또는 흑연(graphite)일 수 있다. 일부 실시예들에서, 전극 필름은, 이전에 공지된 종래의 전극 필름들에 비해, 하나 이상의 전기 전도도 촉진 첨가제들의 증가된 양 및 감소된 양의 바인더 재료를 포함하여, 본 전극 필름의 실시예들은 감소된 등가 직렬 저항을 보여주면서 원하는 기계적 성질들을 유지할 수 있다.

[0020] 본 명세서에 설명된 전극 필름 조성물을 갖는 하나 이상의 전극들을 포함하는 리튬 이온 커페시터는, 이전에 공지된 종래의 전극 필름들에 비해, 감소된 등가 직렬 저항을 유리하게 보여줄 수 있어, 증가된 전력 밀도를 갖는 커페시터를 제공할 수 있다. 일부 실시예들에서, 향상된 등가 직렬 저항 성능은 감소된 열 발생(heat generation)을 가능하게 할 수 있어, 종래의 전극 필름들을 포함하는 리튬 이온 커페시터들의 열 방출(thermal dissipation)을 감소시키거나 회피할 수 있다. 일부 실시예들에서, 본 명세서에 설명된 전극 필름 조성물을 갖는 하나 이상의 전극들을 포함하는 리튬 이온 커페시터들은 제조하기에 더 저렴할 수 있다. 일부 실시예들에서, 본 명세서에 설명된 하나 이상의 전극 조성물들을 포함하는 리튬 이온 커페시터들은 각기둥형, 원통형, 및/또는 버튼형(prismatic, cylindrical and/or button shaped)을 포함하는, 다양한 형상들을 가질 수 있다. 일부 실시예들에서, 본 명세서에 설명된 전해질(electrolyte)을 포함하는 리튬 이온 커페시터는 하이브리드 전기 자동차(hybrid electric vehicles)(HEV), 플러그-인 하이브리드 전기 자동차(plug-in hybrid electric vehicles)(PHEV), 및/또는 전기 자동차(electric vehicles)(EV) 차량들에 전력을 공급하는 데 사용될 수 있다.

[0021] 비록 본 명세서에서 전극들 및 에너지 저장 장치들이 리튬 이온 커페시터들의 맥락 내에서 설명될 수 있지만, 실시예들은 리튬이 있거나 없는, 하나 이상의 배터리들, 커페시터들, 커페시터-배터리 하이브리드들, 연료셀들, 이들의 조합, 등등과 같은, 다수의 에너지 저장 장치들 및 시스템들 중 임의의 것으로 구현될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 일부 실시예들에서, 전극은 울트라커페시터(ultracapacitor), 리튬 이온 커페시터, 또는 리튬 이온 배터리에서 사용하도록 구성된 애노드 또는 캐소드이다. 바람직한 실시예들에서, 전극은 리튬 이온 커페시터에 사용하도록 구성된 애노드이다.

[0022] 도 1은 에너지 저장 장치(100)의 일 예시에 대한 측 단면 개략도를 도시한다. 에너지 저장 장치(100)는 리튬 이온 커페시터일 수 있다. 물론, 다른 에너지 저장 장치들이 본 발명의 범위 내에 있고, 배터리들, 커페시터-배터리 하이브리드들, 및/또는 연료 셀들을 포함할 수 있다는 것을 알아야 한다. 에너지 저장 장치(100)는 제1 전극(102), 제2 전극(104), 및 제1 전극(102)과 제2 전극(104) 사이에 위치된 세퍼레이터(separator)(106)를 가질 수 있다. 예를 들어, 제1 전극(102) 및 제2 전극(104)은 세퍼레이터(106)의 각 반대 표면들(respective opposing surfaces)에 인접하여 배치될 수 있다. 제1 전극(102)은 캐소드를 포함할 수 있고, 제2 전극(104)은 애노드를 포함할 수 있으며, 또는 그 반대이다. 에너지 저장 장치(100)는 에너지 저장 장치(100)의 전극들(102, 104) 사이의 이온 전달(ionic communication)을 용이하게 하기 위해 전해질(electrolyte)(122)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 전해질(122)은 제1 전극(102), 제2 전극(104) 및 세퍼레이터(106)와 접촉될 수 있다. 전해질(122), 제1 전극(102), 제2 전극(104), 및 세퍼레이터(106)는 에너지 저장 장치 하우징(energy storage device housing)(120) 내에 수용될(received) 수 있다. 예를 들어, 에너지 저장 장치 하우징(120)은 제1 전극(102), 제2 전극(104), 및 세퍼레이터(106)의 삽입, 및 에너지 저장 장치(100)에 전해질(122)의 주입(impregnation), 후에 실링될(sealed) 수 있어, 제1 전극(102), 제2 전극(104), 세퍼레이터(106), 및 전해질(122)은 하우징 외부의 환경으로부터 물리적으로 밀봉될 수 있다. 에너지 저장 장치(100)는 이중-전극, 이중-총 장치(dual-electrode, dual layer device)로서 도시되었지만, 단일-총 전극들(single-layer electrodes)과 같은, 다른 유형들이 구현될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0023] 에너지 저장 장치(100)는 전해질(122)의 다수의 상이한 유형들 중 임의의 유형을 포함할 수 있다. 예를 들어, 장치(100)는 리튬 이온 커페시터 전해질(lithium ion capacitor electrolyte)을 포함할 수 있으며, 이는 리튬

염(lithium salt)과 같은, 리튬 소스(lithium source), 및 유기 용매(organic solvent)와 같은, 용매(solvent)를 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 리튬 염은 리튬 헥사플루오로포스페이트(lithium hexafluorophosphate)(LiPF₆), 리튬 테트라플루오로보레이트(lithium tetrafluoroborate)(LiBF₄), 리튬 퍼클로레이트(lithium perchlorate)(LiClO₄), 리튬 비스(트리플루오로메탄설휘닐)이미드(lithium bis(trifluoromethansulfonyl)imide)(LiN(SO₂CF₃)₂), 리튬 트리플루오로메탄설휘닐(lithium trifluoromethansulfonate)(LiSO₃CF₃), 이들의 조합, 등을 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 리튬 이온 커페시터 전해질 용매는 하나 이상의 에테르(ethers) 및/또는 에스테르(esters)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 리튬 이온 커페시터 전해질 용매는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate)(EC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate)(DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate)(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate)(EMC), 비닐 카보네이트(vinyl carbonate)(VC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)(PC), 이들의 조합, 및/또는 등등을 포함할 수 있다. 예를 들어, 전해질은 LiPF₆, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트를 포함할 수 있다.

[0024] 세퍼레이터(106)는 제1 전극(102) 및 제2 전극(104)과 같은, 세퍼레이터(106)의 반대 사이드들(opposing sides)에 인접한 2 개의 전극들을 전기적으로 절연하면서, 2 개의 인접한 전극들 사이에서 이온 전달을 허용하도록 구성될 수 있다. 세퍼레이터(106)는 다양한 다공성 전기 절연 재료들(porous electrically insulating materials)을 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 세퍼레이터(106)는 중합체 재료(polymeric material)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 세퍼레이터(106)는 셀룰로오스 재료(cellulosic material)(예컨대, 종이), 폴리에틸렌(PE) 재료(polyethylene (PE) material), 폴리 프로필렌(PP) 재료(polypropylene (PP) material) 및/또는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 재료(polyethylene and polypropylene material)를 포함할 수 있다.

[0025] 도 1에 도시된 바와 같이, 제1 전극(102) 및 제2 전극(104)은 각각 제1 집전체(current collector)(108) 및 제2 집전체(110)를 포함한다. 제1 집전체(108) 및 제2 집전체(110)는 대응하는 전극과 외부 회로(도시되지 않음) 사이의 전기적 커플링(electrical coupling)을 용이하게 할 수 있다. 제1 집전체(108) 및/또는 제2 집전체(110)는 하나 이상의 전기 전도성 재료들을 포함할 수 있고, 및/또는 외부 전기 회로를 포함하는 외부 단자와 에너지 저장 장치(100)를 커플링시키기 위해 단자와 대응 전극(corresponding electrode) 사이에 전하(electrical charges)의 이동을 용이하게 하도록 구성된 다양한 형상들 및/또는 크기들을 가질 수 있다. 예를 들어, 집전체는 알루미늄, 니켈, 구리, 은, 이들의 합금, 및/또는 등등을 포함하는 재료와 같은, 금속 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 집전체(108) 및/또는 제2 집전체(110)는 직사각형 또는 실질적으로 직사각형 형상을 갖는 알루미늄 포일(aluminum foil)을 포함할 수 있고, 대응 전극과 외부 전기 회로 사이의 전하의 원하는 이동을 제공하도록 치수화될 수 있다(예컨대, 전극들과 외부 전기 회로 사이에 전기 전달을 제공하도록 구성된 또 다른 에너지 저장 장치 구성 요소 및/또는 집전체 판(current collector plate)을 통해).

[0026] 제1 전극(102)은 제1 집전체(108)의 제1 표면에(예컨대, 제1 집전체(108)의 상면에) 제1 전극 필름(112)(예컨대, 상부 전극 필름) 및 제1 집전체(108)의 제2 반대 표면에(예컨대, 제1 집전체(108)의 바닥면에) 제2 전극 필름(114)(예컨대, 하부 전극 필름)을 가질 수 있다. 유사하게는, 제2 전극(104)은 제2 집전체(110)의 제1 표면에(예컨대, 제2 집전체(110)의 상면에) 제1 전극 필름(116)(예컨대, 상부 전극 필름), 및 제2 집전체(110)의 제2 반대 표면에(예컨대, 제2 집전체(110)의 바닥면에) 제2 전극 필름(118)을 가질 수 있다. 예를 들어, 제2 집전체(110)의 제1 표면은 제1 집전체(108)의 제2 표면과 대면할 수 있어, 세퍼레이터(106)는 제1 전극(102)의 제2 전극 필름(114) 및 제2 전극(104)의 제1 전극 필름(116)에 인접하다.

[0027] 전극 필름들(112, 114, 116 및/또는 118)은 다양한 적절한 형상, 크기, 및/또는 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 전극 필름들은 약 100 미크론 내지 약 250 미크론을 포함하여, 약 30 미크론(μm) 내지 약 250 미크론의 두께를 가질 수 있다.

[0028] 일부 실시예들에서, 하나 이상의 전극 필름들(112, 114, 116 및/또는 118)과 같은, 전극 필름은 바인더 재료 및 탄소를 포함하는 혼합물을 가질 수 있다. 일부 실시예들에서, 전극 필름은 전기 전도도 촉진 첨가제들을 포함하여, 하나 이상의 첨가제들을 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 리튬 이온 커페시터 캐소드의 전극 필름은, 예를 들어 다공성 탄소 재료(porous carbon material)를 포함하는, 하나 이상의 탄소계 전기 활성 성분들(carbon based electroactive components)을 포함하는 전극 필름 혼합물을 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 캐소드의 다공성 탄소 재료는 활성탄을 포함한다. 예를 들어, 캐소드의 전극 필름은 바인더 재료, 활성탄 및 전기 전도도 촉진 첨가제를 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 리튬 이온 커페시터 애노드의 전극 필름은

리튬 이온을 가역적으로(reversibly) 삽입하도록(intercalate) 구성된 탄소를 포함하는 전극 필름 혼합물을 포함한다. 일부 실시예들에서, 리튬 삽입 탄소(lithium intercalating carbon)는 흑연이다. 예를 들어, 애노드의 전극 필름은 바인더 재료, 흑연 및 전기 전도도 촉진 첨가제를 포함할 수 있다.

[0029] 일부 실시예들에서, 바인더 재료는 하나 이상의 피브릴화 가능한 바인더 성분들을 포함할 수 있다. 예를 들면, 전극 필름을 형성하는 공정은 피브릴화 바인더 성분을 피브릴화하는 단계를 포함할 수 있어 전극 필름은 피브릴화된 바인더를 포함한다. 일부 실시예들에서, 피브릴화된 바인더는 본 명세서에 제공된 바와 같이 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들을 포함한다. 바인더 성분은 피브릴화되어 복수의 피브릴들을 제공할 수 있으며, 피브릴들은 필름의 하나 이상의 다른 성분들에 대한 기계적 지지체(mechanical support)를 원한다(desired). 예를 들어, 피브릴들의 매트릭스(matrix), 격자(lattice) 및/또는 웨브(web)는 전극 필름에 대해 원하는 기계적 구조를 제공하도록 형성될 수 있다. 예를 들어, 리튬 이온 커페시터의 캐소드 및/또는 애노드는 하나 이상의 피브릴화된 바인더 성분들을 포함하는 하나 이상의 전극 필름들을 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 바인더 성분은, 단독으로 또는 결합하여 사용되는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)(PTFE), 초-고분자량 폴리에틸렌(ultra-high molecular weight polyethylene)(UHMWPE), 및/또는 다른 적합한 피브릴화 가능한 재료들과 같은, 하나 이상의 다양한 적합한 피브릴화 가능한 중합체 재료들을 포함할 수 있다.

[0030] 일부 실시예들에서, 전극 필름은 원하는 기계적 성질들을 유지하면서, 이전에 공지된 종래의 전극 필름에 비해, 중량으로(by weight) 감소된 양의 바인더 재료를 포함한다. 일부 실시예들에서, 전극 필름은 약 1 중량 %(weight %) 내지 약 10 중량 %, 약 3 중량 % 내지 약 15 중량 %, 약 3 중량 % 내지 약 10 중량 %, 약 3 중량 % 내지 약 8 중량 %, 약 3 중량 % 약 7 중량 %, 약 3 중량 % 내지 약 6 중량 %, 또는 약 3 중량 % 내지 약 5 중량 %의 바인더 재료를 포함할 수 있다. 다른 실시예들에서, 전극 필름은 약 4 wt% 내지 약 7 wt%, 예를 들어 약 5 wt% 내지 약 6 wt% 또는 약 6.5 wt% 내지 약 8 wt%의 바인더 재료를 포함하는 애노드이다. 일부 실시예들에서, 전극 필름은 활성탄과 함께 약 7 wt% 내지 약 11 wt%, 예를 들어 약 8 wt% 내지 약 10 wt%의 바인더 재료를 포함하는 캐소드이다. 일부 실시예들에서, 애노드 필름과 같은, 전극 필름은 약 4 중량 % 보다 작은, 또는 심지어 3 중량 %, 예를 들어 약 0.5 중량 % 내지 4 중량 %, 1 중량 % 및 4 중량 %, 0.5 중량 % 내지 3 중량 %, 또는 1 중량 % 내지 3 중량 %사이인 바인더 재료를 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 감소된 양의 바인더를 포함하는 전극 필름은 인장, 전단, 압축 및/또는 비틀림 응력에 대한 원하는 내성을 유지할 수 있다.

[0031] 일부 실시예들에서, 전극 필름은 전기 전도도 촉진 첨가제의 증가된 양의 사용을 용이하게 하고, 전기 성능을 향상시키면서, 필름에서의 다른 재료들에 비해, 감소된 양의 바인더 재료를 포함한다. 예를 들어, 이러한 실시예를 구현하는 애노드는 원하는 기계적 성질들을 유지하거나 심지어 증가시키면서 향상된 등가 직렬 저항을 보여줄 수 있다. 일부 실시예들에서, 전기 전도 촉진 첨가제의 특정 유형들은 원하는 전기 성능을 제공하기 위해 전극 필름에 포함될 수 있다. 예를 들어, 바인더 재료의 감소된 양을 포함하는 전극 필름은 향상된 등가 직렬 저항을 보여주면서, 인장, 전단, 압축 및/또는 비틀림 응력에 대한 바람직한 내성을 나타낼 수 있어, 이전에 공지된 달리 비교할 수 있는 구조의 에너지 저장 장치들에 비해 증가된 전력 밀도를 갖는 리튬 이온 커페시터와 같은, 에너지 저장 장치의 제조를 용이하게 한다.

[0032] 일부 실시예들에서, 전기 전도도 촉진 첨가제는 전도성 탄소를 포함한다. 일부 실시예들에서, 전도성 탄소는 탄소 블랙 및/또는 흑연의 하나 이상의 유형들을 포함한다. 일부 실시예들에서, 탄소 블랙의 하나 이상의 유형들은 상업적으로 이용할 수 있는 아크조 노벨 엔. 브이.(Akzo Nobvel N.V.)로부터의 켓젤틀랙®(Ketjenblack ®), 이메리스 그래파이트 앤 카본, 회사(Imerys Graphite & Carbon, Ltd.)로부터의 씨-너지제 수퍼 씨65(C-NERGY 제 Super C65), 이메리스 그래파이트 앤 카본, 엘티디.(Imerys Graphite & Carbon, Ltd.)로부터의 수퍼 피®(Super P ®), 캣봇 회사(Cabot Corp.)로부터의 비피2000®(BP2000®), 및/또는 캣봇 회사(Cabot Corp.)로부터의 엘아이티엑스® 50(LITX® 50)을 포함한다. 일부 실시예들에서, 흑연의 하나 이상의 유형들은 상업적으로 이용 가능한 수퍼 그래파이트 회사(Superior Graphite Co.)로부터의 에이비쥐1010(ABG1010), 및/또는 수퍼 그래파이트 회사(Superior Graphite Co.)로부터의 에이비쥐1005(ABG1005)를 포함한다. 예를 들어, 리튬 이온 커페시터의 애노드 전극 필름은 본 명세서에 설명된 하나 이상의 전기 전도도 촉진 첨가제를 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 전도성 탄소는 약 1 중량 % 내지 약 8 중량 %, 또는 약 1 중량 % 내지 약 5 중량 %를 포함하여, 전극 필름 혼합물의 약 1 중량 % 내지 약 10 중량 %일 수 있다. 본원에서 제공된 바와 같이, 전도성 탄소를 포함하는 일부 실시예들에서, 전극 필름은 전도성 탄소를 포함하지 않는 에너지 저장 장치에 비해 약 5 %의 ESR 향상을 가져올 수 있다. 다른 실시예들에서, 상기 전도성 탄소는 $10\text{--}100 \text{ m}^2/\text{g}$, 예를 들어 $20\text{--}50 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적, 및/또는 $0.1 \text{ } \mu\text{m}$ 내지 $10 \text{ } \mu\text{m}$ 의 입자 크기를 특징으로 한다. 또 다른 실시예들에서, 전도성 탄소는 약 $0.1 \text{ } \mu\text{m}$ 내지 약 $0.5 \text{ } \mu\text{m}$, 또는 약 $10 \text{ } \mu\text{m}$ 의 입자 크기를 특징으로 한다. 일부 실시예들에서, 본 명세서에서 제공된

방법들에 의해 제조된 애노드를 포함하는 리튬 이온 커패시터는 약 $0.1\text{m}\Omega$ 내지 약 $10\text{m}\Omega$, 예를 들어, 약 $0.5\text{m}\Omega$ 내지 약 $5\text{m}\Omega$, 또는 약 $1.5\text{m}\Omega$ 내지 약 $3.5\text{m}\Omega$ 의 ESR을 특징으로 할 수 있다.

[0033]

일부 실시예들에서, 본 명세서에 설명된 하나 이상의 전극 필름들은 건식 제조 공정을 사용하여 제조될 수 있다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 건식 제조 프로세스는 전극 필름의 형성에 용매들이 사용되지 않거나 실질적으로 사용되지 않는 공정을 지칭할 수 있다. 예를 들어, 전극 필름의 성분들은 건식 입자들을 포함할 수 있다. 전극 필름을 형성하기 위한 건식 입자들은 조합되어 건식 입자 전극 필름 혼합물을 제공할 수 있다. 일부 실시예들에서, 전극 필름은 건식 제조 공정을 사용하여 건조 입자들 전극 필름 혼합물로부터 형성되어, 전극 필름의 성분의 중량 백분율 및 건식 입자들 전극 필름 혼합물의 성분의 중량 백분율이 유사하거나 동일하도록 할 수 있다. 일부 실시예들에서, 건식 제조 공정을 사용하여 건식 입자들 전극 필름 혼합물로부터 형성된 전극 필름은 임의의 처리 용매들(any processing solvents), 및 이로부터 생성된 용매 잔여물들(solvent residues)을 함유하지 않거나(free) 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 일부 실시예들에서, 건식 제조 공정을 사용하는 건식 입자들 전극 필름 혼합물로부터 형성된 전극 필름은 더 청결하고 및/또는 구조적으로 더 강할 수 있고, 이에 의해 향상된 전기 화학적 및/또는 기계적 성능을 제공할 수 있다. 일부 실시예들에서, 전극 필름들은 건식 입자들 혼합물로부터 건식 공정을 사용하여 형성된 프리-스탠딩 건식 입자 전극 필름들이다. 일부 실시예들에서, 프리-스탠딩 건식 전극 필름은 건식 탄소 입자들 및 건식 수퍼-피브릴화 바인더 입자들로 구성되거나, 본질적으로 구성된다. 일부 실시예들에서, 단지 단일 바인더는, PTFE와 같은, 단일 피브릴화 바인더와 같은, 프리-스탠딩 건식 전극 필름을 형성하는데 사용된다.

[0034]

일부 실시예들에서, 에너지 저장 장치는 배터리가 아니다.

[0035]

도 2는 일부 실시예들에 따른, 전극 필름을 제조하기 위한 공정(200)의 일 예시를 도시하는 공정 흐름도이다. 일부 실시예들에서, 전극 필름을 제조하기 위한 공정(200)은 건식 공정이며, 생성된 전극 필름이 임의의 액체들, 용매들, 및 생성 잔여물들을 함유하지 않거나 실질적으로 함유하지 않도록 액체들 또는 용매들이 사용되지 않는다. 블록(202)에서, 탄소 입자들 및 바인더 재료를 포함하는 전극 필름 혼합물이 형성된다. 선택적으로, 하나 이상의 전기 전도도 촉진 첨가제들은 결합될 수 있다. 일부 실시예들에서, 전극 필름 혼합물은 건식 입자 혼합물(dry particles mixture)이다. 일부 실시예들에서, 바인더 재료는, 폴리테트라 플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)(PTFE) 및 초-고분자량 폴리에틸렌(ultra-high molecular weight polyethylene)(UHMWPE)과 같은, 하나 이상의 피브릴화 가능한 중합체들(fibrillizable polymers)을 포함한다. 일부 실시예들에서, 바인더 재료는, PTFE와 같은, 중합체의 하나의 유형으로 이루어지거나 필수적으로 이루어진다. 일부 실시예들에서, 전기 전도도 촉진 첨가제는 하나 이상의 전도성 탄소들일 수 있다. 예를 들어, 전도성 탄소는 본 명세서에 기재된 탄소 블랙(carbon black) 및/또는 흑연(graphite)의 하나 이상의 유형을 포함할 수 있다.

[0036]

블록(204)에서, 전극 필름 혼합물에서의 바인더는 수퍼-피브릴화되어 수퍼-피브릴화된 매트릭스를 형성할 수 있다. 수퍼-피브릴화 공정은 종래의 피브릴화 공정을 사용하여, 감소된 속도 및/또는 증가된 공정 압력으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 수퍼-피브릴화 공정은 미국 특허 공보 넘버 2015/0072234에 기재된 것과 관련하여 감소된 속도 및/또는 감소된 압력으로 수행될 수 있다. 일부 실시예들에서, 수퍼-피브릴화 공정은 기계적 전단 공정(mechanical shearing process)일 수 있다. 예를 들어, 바인더 재료를 조작(manipulate)하기 위해 기계적 전단 공정은 바인더 재료에 적용될 수 있어 복수의 피브릴들(fibrils)이 바인더 재료로부터 형성될 수 있다. 일부 실시예들에서, 기계적 전단 공정은 블렌딩 및/또는 분쇄 공정(blending and/or milling process)을 포함한다. 예를 들어, 전극 필름 혼합물의 입자들이 블렌더(blender) 및/또는 분쇄기(mill)를 통해 공급되거나 순환되는 속도는 수퍼-피브릴화 공정 중에 감소될 수 있다. 전극 필름 혼합물의 입자들이 블렌더 및/또는 분쇄기를 통해 순환되는 속도를 감소시키는 것은 블렌더 및/또는 분쇄기의 공정 챔버(process chamber) 내에서 전극 필름 혼합물의 입자들이 한번 순환되는 지속 시간(duration)을 증가시킬 수 있다. 일부 실시예들에서, 순환(cycle)의 증가된 지속 시간은 바인더 재료의 피브릴화를 증가시켜, 혼합물의 수퍼-피브릴화를 제공할 수 있다. 일부 실시예들에서, 블렌더 및/또는 분쇄기 내에서 전극 필름 혼합물의 입자들이 순환되는 속도는, 입자들이 공정 챔버 내에서 한번 순환되는 지속 시간이 종래의 건식 전극 공정들의 것의 약 1.2 배 내지 약 3 배가 되도록 선택된다. 예를 들어, 종래의 건식 공정에 대한 블렌딩 및/또는 분쇄 공정의 지속 시간은 약 1 분일 수 있다. 일부 실시예들에서, 블렌딩 및/또는 분쇄의 지속 시간은 약 2 분, 약 3 분, 약 4 분, 약 5 분, 약 7 분 또는 약 10 분이다. 블렌딩 및/또는 분쇄의 공급 속도는 종래의 건식 전극 처리 절차에 비해, 예를 들어 약 절반으로 감소될 수 있다. 일부 구현예들에서, 블렌딩 및/또는 분쇄의 공급 속도는 정격 기계 공급 속도(rated machine feed rate)의 약 10 %, 정격 기계 공급 속도의 약 20 %, 정격 기계 공급 속도의 약 30 %, 정격 기계 공급 속도

의 약 40 %, 정격 기계 공급 속도의 약 50 %, 정격 기계 공급 속도의 약 60 %, 정격 기계 공급 속도의 약 70 %, 정격 기계 공급 속도의 약 80 %, 또는 정격 기계 공급 속도의 약 90 %다. 일부 실시예들에서, 전극 필름이 제공되고, 전극 필름은 약 2 분 내지 약 5 분 동안 탄소 입자들 및 바인더의 건식 혼합물을 블렌딩 및/또는 분쇄하는 것을 포함하는 공정에 의해 제조된다.

[0037] 일부 실시예들에서, 연속 혼합 공정이 사용될 수 있다. 이러한 실시예들에서, 혼합 및/또는 분쇄의 지속 시간은 공급 속도에 반비례할 수 있다. 따라서, 이러한 실시예들에서, 공급 속도는 종래의 건식 피브릴화 공정과 비교하여 감소되어 블렌딩 및/또는 분쇄의 지속 시간을 증가시킬 수 있다. 일부 실시예들에서, 공급 속도를 절반으로 감소시키는 것은 블렌딩 및/또는 분쇄 지속 시간을 2 배로 할 것이다. 예를 들어, 특정 기계에서의 종래의 건식 공정의 공급 속도는 약 50-60 kg/hr 일 수 있다. 따라서, 일부 실시예들에서, 본 명세서에 제공된 바와 같이 수퍼-피브릴화 바인더 또는 매트릭스는 동일한 기계에서 약 25-30 kg/hr의 공급 속도로 생성될 수 있다. 일반적으로, 공급 속도는 분쇄 기계에 따라 달라지며, 본 명세서에 제공된 지침을 고려하여 기계 작동 매개 변수들(machine operating parameters)을 기반으로 조정될 수 있다. 다른 실시예들에서, 더 큰 채널들을 갖는 장비는 블렌딩 및/또는 분쇄의 지속 시간을 증가시키는데 사용될 수 있다. 배치 블렌딩 및/또는 분쇄 공정(batch blending and/or milling process)가 사용될 때, 장시간 블렌딩 및/또는 분쇄에 의해 지속 시간이 단순히 증가될 수 있다.

[0038] 일부 실시예들에서, 피브릴화 공정 동안 블렌더 및/또는 분쇄기 내의 공정 압력은 수퍼-피브릴화를 제공하기 위해 증가될 수 있다. 일부 실시예들에서, 증가된 공정 압력은 바인더 재료에 가해진 증가된 전단력(shearing force)을 용이하게 하여, 바인더 재료의 피브릴화를 증가시킨다. 일부 실시예들에서, 수퍼-피브릴화 공정 동안 공정 압력은 바인더 재료에 가해진 전단력이 종래의 건식 전극 피브릴화 공정들의 약 1.2 배 내지 약 3 배가 되도록 선택될 수 있다.

[0039] 감소된 속도 및/또는 증가된 공정 압력을 포함하는 수퍼-피브릴화 공정은 바인더 재료의 증가된 피브릴화를 용이하게 할 수 있어, 바인더 재료로부터 형성되는 피브릴들의 증가된 수, 더 큰 피브릴 표면적 및/또는 더 긴 피브릴들이 형성되도록 한다. 일부 실시예들에서, 감소된 속도 및/또는 증가된 공정 압력은 피브릴들의 증가된 형성을 용이하게 하여, 바인더 재료의 감소된 양이 인장(tensile), 전단(shear), 압축(compressive) 및/또는 비틀림 응력(twisting stress)에 대한 바람직한 내성(resistance)을 갖는 전극 필름을 형성하는데 사용될 수 있도록 한다. 예를 들어, 감소된 속도 및/또는 증가된 공정 압력은 충분한 피브릴들의 형성을 용이하게 할 수 있어, 바인더 재료의 감소된 양을 사용하면서 필름의 하나 이상의 다른 성분들에 대해 원하는 기계적 지지체(desired mechanical support)가 제공될 수 있도록 한다. 일부 실시예들에서, 블록(202)의 결합하는 단계 및 블록(204)의 피브릴화하는 단계는 하나 또는 실질적으로 하나의 연속 단계일 수 있다.

[0040] 특정 실시예들에서, 블록(204)에 의해 제공되는 수퍼-피브릴화는 종래의 피브릴화 공정들을 동일한 재료에 2 회 이상 반복함으로써 수행될 수 있다. 이러한 실시예들에서, 피브릴화된 매트릭스는 제1 피브릴화 공정을 통해 형성될 수 있다. 그 다음, 피브릴화된 매트릭스는, 예를 들어, 제1 분말화된 전극 필름 혼합물을 형성하기 위해 크기가 감소될 수 있다. 예를 들어, 블록(204)은 제1 피브릴화 전극 필름 혼합물을 파괴하는 단계를 포함할 수 있다. 전극 필름을 파괴하는 단계는 피브릴화된 전극 필름 혼합물을 여과기(strainer), 시프터(sifter), 메쉬(mesh), 리들(riddle), 스크린(screen) 및/또는 체(sieve)에 통과시키는 단계를 포함할 수 있다. 그 다음, 파괴된 피브릴화된 전극 필름 혼합물은 본 명세서에 제공된 바와 같이 제2 피브릴화 단계를 거쳐(subjecting) 수퍼-피브릴화될 수 있다. 제2 피브릴화 단계는 본 명세서에서 제공된 바와 같이 감소된 속도 및/또는 증가된 공정 압력으로 수행되는 피브릴화 공정일 수 있다. 제2 피브릴화 단계는 제2 분말화된 전극 필름 혼합물을 생성할 수 있다. 그 다음, 제2 분말화된 전극 필름 혼합물은 블록(204)의 단계(들)의 추가 반복하여, 또는 차례로 블록(206)의 단계(들)로 거칠 수 있다. 일부 실시예들에서, 제2 (또는 추가의) 피브릴화 단계(들)는 본 명세서에 제공되는 바와 같이, 증가된 피브릴화 및 이로부터 생성된 하나 이상의 이점들을 갖는 전극 필름 혼합물을 제공한다. 따라서, 블록(204)에서 바인더의 수퍼-피브릴화는 하나, 둘, 셋 또는 그 이상의 피브릴화 서브-단계들(fibrillation sub-steps) 후에 발생할 수 있다. 최종 결과는, 블록(204)이 본 명세서에 제공된 바와 같이 수퍼-피브릴화된 매트릭스 및/또는 수퍼-피브릴화된 바인더 입자들을 제공한다는 것이다.

[0041] 블록(206)에서, 피브릴화된 전극 필름 혼합물은 프리-스탠딩 수퍼-피브릴화된 전극 필름을 형성하도록 캘린더 장치(calendar apparatus)에서 캘린더링될 수 있다. 캘린더 장치는 당업계에 잘 알려져 있으며, 전극 필름 혼합물이 공급되는 것과 같이, 원재료 사이에 한 쌍의 캘린더 롤들(calendar rolls)을 일반적으로 포함하여, 전극 필름을 형성한다. 일부 실시예들에서, 본 명세서에서 추가로 기술되는 바와 같이, 전극 필름은, 추가의 캘린더링 단계들이 없이, 제1 캘린더링 단계에서 형성되어, 원하는 최소 두께로 필름을 형성할 수 있다. 일부 실시예

들에서, 캘린더링된 혼합물은 임의의 액체, 용매 및 이로부터 생성된 잔여물로부터 함유하지 않거나 실질적으로 함유하지 않는 프리-스탠딩 건식 입자들 필름(free-standing dry particles film)을 형성한다. 일부 실시예들에서, 전극 필름은 애노드 전극 필름이다. 일부 실시예들에서, 전극 필름은 캐소드 전극 필름이다. 일부 실시예들에서, 수퍼-피브릴화된 전극 필름 혼합물은 선택된 조건들 하에서 캘린더링 될 수 있다. 예를 들어, 다른 실시예들에서, 캘린더링 단계는 10 내지 300 °C의 온도에서, 5 내지 150 킬로 뉴톤 힘(kilo newton force)의 압력에서 수행될 수 있다. 캘린더(calendar)는 특정 적용(particular application)에 대해 선택된 크기일 수 있지만, 일반적으로 5 내지 80cm 범위의 직경(diameter)을 가질 수 있다.

[0042] 도 3은 전기 전도도 측진 첨가제들의 상이한 유형들을 포함하는 리튬 이온 커패시터 셀들(lithium ion capacitor cells)의 각각의 등가 직렬 저항 성능(equivalent series resistance performance)을 열거한 표이다. 상기 표는 커패시터 애노드들의 각각에 포함된 전기 전도성 측진제의 유형을 열거하고, 대응하는 등가 직렬 저항 성능은 임의의 전기 전도도 측진 첨가제들이 없는 리튬 이온 커패시터 대비 백분율 향상(percentage improvement relative to a lithium ion capacitor)으로서 열거된다. 테스트된 전기 전도도 측진 첨가제는 메조포러스 탄소(mesoporous carbon), 및 전도성 탄소들의 다양한 유형들을 포함하였다. 도 3의 표에 도시된 바와 같이, 전도성 탄소들의 일정 유형들을 포함하는 애노드를 갖는 리튬 이온 커패시터들은 향상된 등가 직렬 저항 성능을 보여주는(demonstrated) 반면, 메조포러스 탄소를 포함하는 애노드를 갖는 리튬 이온 커패시터는 등가 직렬 저항 성능에서 상당한 향상을 보여주지 않음을 도시한다. 예를 들어, 전도성 탄소들의 일정 유형들을 포함하는 애노드를 갖는 리튬 이온 커패시터들은 등가 직렬 저항 성능에서 5 % 이상의 향상을 보여주었다.

[0043] 또한, 테스트들은 은(Ag) 분말, 니켈(Ni) 분말, 또는 구리(Cu) 분말과 같은 금속 분말들을 포함하는 애노드를 갖는 리튬 이온 커패시터들은 등가 직렬 저항 성능에서 상당한 향상을 보여주지 않았음을 도시하였다.

[0044] 도 4는 일부 실시예들에 따른, 감소된 두께를 갖는 전극 필름을 제조하기 위한 공정(400)의 일 예시를 도시하는 공정 흐름도이다. 일부 실시예들에서, 전극 필름은 캐소드 전극 필름일 수 있다. 일부 실시예들에서, 전극 필름은 애노드 전극 필름일 수 있다. 일부 실시예들에서, 전극 필름을 제조하기 위한 공정(400)은 건식 공정이며, 액체들 또는 용매들이 사용되지 않아, 생성된 전극 필름이 임의의 액체들, 용매들, 및 생성된 잔여물들을 함유하지 않거나 실질적으로 함유하지 않도록 한다. 일부 실시예들에서, 공정(400)는 울트라커패시터들(ultracapacitors), 배터리들(batteries) 및/또는 리튬 이온 커패시터들(lithium ion capacitors)의 전극들을 형성하도록 적용될 수 있다.

[0045] 블록(402)에서, 바인더 재료 및 하나 이상의 전기 전도도 측진 첨가제들을 포함하는 전극 필름 혼합물의 성분들이 결합될 수 있다. 일부 실시예들에서, 전극 필름 혼합물은 건식 입자들 혼합물이다. 바인더 재료는 폴리테트라 플루오로에틸렌(PTFE) 및 초-고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)과 같은, 하나 이상의 피브릴화 가능한 중합체들을 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 바인더 재료는, PTFE와 같은, 중합체의 하나의 유형으로 이루어 지거나 필수적으로 이루어진다. 일부 실시예들에서, 전기 전도도 측진 첨가제는 하나 이상의 전도성 탄소들일 수 있다. 예를 들어, 전도성 탄소는 본 명세서에 기재된 탄소 블랙(carbon black) 및/또는 흑연(graphite)의 하나 이상의 유형을 포함할 수 있다.

[0046] 블록(404)에서, 전극 필름 혼합물은 바인더 재료로부터 피브릴들을 형성하도록 피브릴화될 수 있다. 피브릴화 공정은 감소된 속도 및/또는 증가된 공정 압력으로 수행될 수 있다. 감소된 속도 및/또는 증가된 공정 압력은 감소된 양의 바인더 재료가 인장, 전단, 압축 및/또는 비틀림 응력에 대한 원하는 내성을 갖는 전극 필름을 형성하는데 사용될 수 있도록 피브릴들의 증가된 형성을 용이하게 할 수 있다. 본 명세서에 설명된 바와 같이, 일부 실시예들에서, 피브릴화 공정은, 예를 들어, 블렌딩 및/또는 분쇄 공정을 포함하는 기계적 전단 공정일 수 있다. 일부 실시예들에서, 전극 필름 혼합물의 입자들이 블렌더 및/또는 분쇄기를 통해 순환되는 속도는 피브릴화 공정 동안 감소될 수 있다. 일부 실시예들에서, 피브릴화 공정 동안 블렌더 및/또는 분쇄기 내의 공정 압력은 증가될 수 있다. 일부 실시예들에서, 블록(402)의 결합하는 단계 및 블록(404)의 피브릴화 단계는 하나 또는 실질적으로 하나의 연속 단계일 수 있다. 감소된 속도 및/또는 증가된 공정 압력은 전술한 더 큰 강도를 갖는 전극 필름이 이전에 가능한 것보다 더 낮은 두께, 예를 들어 120 μm 보다 작게 제조되도록 허용하거나, 또는 그렇지 않으면 본 명세서에서 설명된, 단일의 고압 캘린더링 공정(단일 단계에서)를 통해, 또는 예를 들어, 초기 캘린더 단계 이후에 1회 이상, 필름이 풀리고, 이어서 다시 캘린더링되는 다중 캘린더링 단계들을 통해 수행될 수 있다.

[0047] 특정 실시예들에서, 블록(404)는, 도 2의 블록(204)을 참조하여 설명된 바와 같이, 예를 들어, 피브릴화된 전극

필름 혼합물을 크기를 과과시켜 감소시키고, 다시-피브릴화하는 단계를 포함할 수 있다. 블록(406)에서, 피브릴화된 전극 필름 혼합물을 제1 전극 필름을 형성하도록 캘린더링될 수 있다. 블록(408)에서, 제1 전극 필름은 풀려질(unwound) 수 있다. 예를 들어, 제1 전극 필름은 후술하는 도 5a 및 도 5b에 도시된 풀림 장치(unwinder)와 같은 풀림 장치를 통해 진행될(run) 수 있다. 블록(410)에서, 풀린 전극 필름은 적어도 한 번 다시 캘린더링(recalendared)될 수 있다. 일부 실시예들에서, 전극 필름은 약 50 μm , 또는 더 작은 두께, 또는 본 명세서에 기술된 다른 감소된 두께들과 같은 감소된 두께를 갖는 전극 필름을 형성하기 위해 2회 이상 다시 캘린더링될 수 있다. 일부 실시예들에서, 감소된 두께를 갖는 전극 필름은 인장, 전단, 압축 및/또는 비틀림 응력에 대한 원하는 내성을 보여줄 수 있는 프리-스탠딩 건식 입자들 전극 필름이다. 예를 들어, 캘린더링 라인을 1회 통과하는 리튬 이온 커페시터의 애노드 전극 필름과 같은, 전극 필름은 약 120 μm 의 두께를 가질 수 있다. 본 명세서에 설명된 증가된 피브릴화로 구현된 전극 필름은 캘린더링된 전극 필름이 풀리도록 허용하기 위해 증가된 강도를 가질 수 있고, 약 120 μm 아래의 두께에 도달하도록 캘린더 라인을 통해 1회 이상의 추가로 진행될 수 있다(run through the calendar line, one or more additional). 예를 들어, 필름은 약 80 μm 이하의 두께와 같은 더 낮은 두께로 두 번째로 캘린더링 될 수 있다. 다시 캘린더링된 애노드 전극 필름은 약 50 μm 의 두께를 갖는 전극 필름을 형성하기 위해 세 번째로 캘린더 라인을 통해 풀어지고 진행될 수 있다.

[0048]

일부 실시예들에서, 종래의 전극 필름 두께에 비해, 80 μm 보다 작은 두께를 갖는 전극 필름 또는 본 명세서에 설명된 다른 감소된 두께는 수퍼-피브릴화된 바인더를 갖는 전극 필름 혼합물을 캘린더 라인을 통해 1회만 진행시킴으로써 제조될 수 있다. 예를 들어, 캘린더는 전극 필름 혼합물에 충분한 압력을 가할 수 있어, 피브릴화가 높아져서 필름의 강도가 높아짐으로 인해, 혼합물을 한 번만 캘린더링하여 80 μm 보다 작은 두께를 획득되도록 한다. 전극 필름 혼합물을 캘린더 기계를 통해 한 번만 통과시킴으로써 원하는 감소된 두께를 갖는 전극 필름을 획득하는 단계는 더 저렴하고 및/또는 더 빠른 제조 공정을 제공할 수 있다.

[0049]

도 5a는 전극 필름 캘린더 라인(electrode film calendar line)을 위한 풀림 기계의 일 실시예의 개략도이다. 도 5b는 도 5a에 도시된 풀림 기계의 일부의 보다 상세한 개략도이다. 도 5a 및 도 5b에 도시된 장비는 도 4의 다시 캘린더링하는 단계(410)를 구현하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 도시된 실시예에서, 프리-스탠딩 건식 전극 필름("풀림 재료(unwinding material)"으로서 도 5b에 도시됨)은 도시된 롤러들의 쌍에서 풀리고 다시 캘린더링된다. 도 5a 및 도 5b에 도시된 롤러들과 같은 유사한 캘린더링 장비는 건식 전극 혼합물을 수용하고(receive) 압축시키며, 도 2의 단계(206), 및 도 4의 단계(410), 또는 다른 실시예들과 같이, 제1 캘린더링 단계에서 프리-스탠딩 건식 전극 필름을 초기에 형성하도록 구현될 수 있음을 이해할 것이다.

[0050]

도 6a 및 도 6b는 건식 전극 필름들 매트릭스들의 SEM 이미지들을 도시한다. 도 6a는 종래의 건식 전극 공정에 의해 제조된 건식 전극 필름 매트릭스의 SEM 이미지를 도시한다. 도 6b는 본 명세서에 설명된 공정(200) 또는 다른 것들과 같은, 수퍼-피브릴화 공정에 따라 제조된 건식 전극 필름 매트릭스를 도시한다. 도 6a의 전극 필름은 바인더의 8 %를 함유하고, 80 μm 의 두께를 갖는다. 도 6b의 전극 필름은 바인더의 6.5 %를 함유하고, 50 μm 의 두께를 갖는다. 도 6b의 전극 필름은 제2 분쇄 공정을 거친 전극 필름 혼합물로부터 제조되었다. 도 6a 및 도 6b의 비교에 의해 알 수 있는 바와 같이, 도 6b의 건식 전극 필름 매트릭스는 증가된 바인더 피브릴화를 특징으로 한다. 특히, 도 6b에서, 증가된 수의 피브릴들이 존재한다. 도 6a에서, 탄소 입자들의 상당 부분(라벨링된 것처럼(labeled as such))은 자유 표면들(free surfaces)을 가지며, 반면 도 6b에서, 피브릴화된 바인더는 실질적으로 증가된 탄소 입자들의 표면적을 코팅한다(coats). 일반적으로, 도 6b에 도시된 바인더는 동일한 질량에 대해 더 큰 표면적을 가지며, 도 6a의 바인더 보다, 탄소 입자들의 더 큰 표면적과 접촉하게 한다. 도 6b의 바인더는 본 명세서에 제공된 바와 같이 수퍼-피브릴화 바인더의 일 예시이다.

[0051]

도 7은 본 명세서에서 제공된 방법에 의해 생성된 애노드를 갖는 리튬 이온 커페시터들의 다양한 실시예들에 대한 바인더 로딩(binder loading), 필름 두께(film thicknesses), 셀 커페시턴스(cell capacitance) 및 ESR에 관한 표 데이터를 제공한다.

[0052]

본 발명은 특정 실시예들 및 예시들의 맥락에서 개시되었지만, 본 발명이 구체적으로 개시된 실시예들을 넘어서서 본 발명의 다른 대안 실시예들 및/또는 사용들, 명백한 수정들 및 그의 균등물로 확장된다는 것으로 당업자는 이해할 것이다. 또한, 본 발명의 실시예들의 몇몇 변형들이 도시되고 상세하게 설명되었지만, 본 발명의 범위 내에 있는 다른 수정들은 본 개시 내용에 기초하여 당업자에게 쉽게 명백 할 것이다. 또한, 실시예들의 특정 특징들 및 측면들의 다양한 결합 또는 서브-결합이 이루어 질 수 있고, 여전히 본 발명의 범위 내에 있다는 것이 고려된다. 개시된 실시예들의 다양한 특징들 및 측면들이 개시된 발명의 실시예들의 다양한 모드들(varying modes)을 형성하기 위하여 서로 결합되거나 대체될 수 있음을 이해해야 한다. 따라서, 본 명세서에

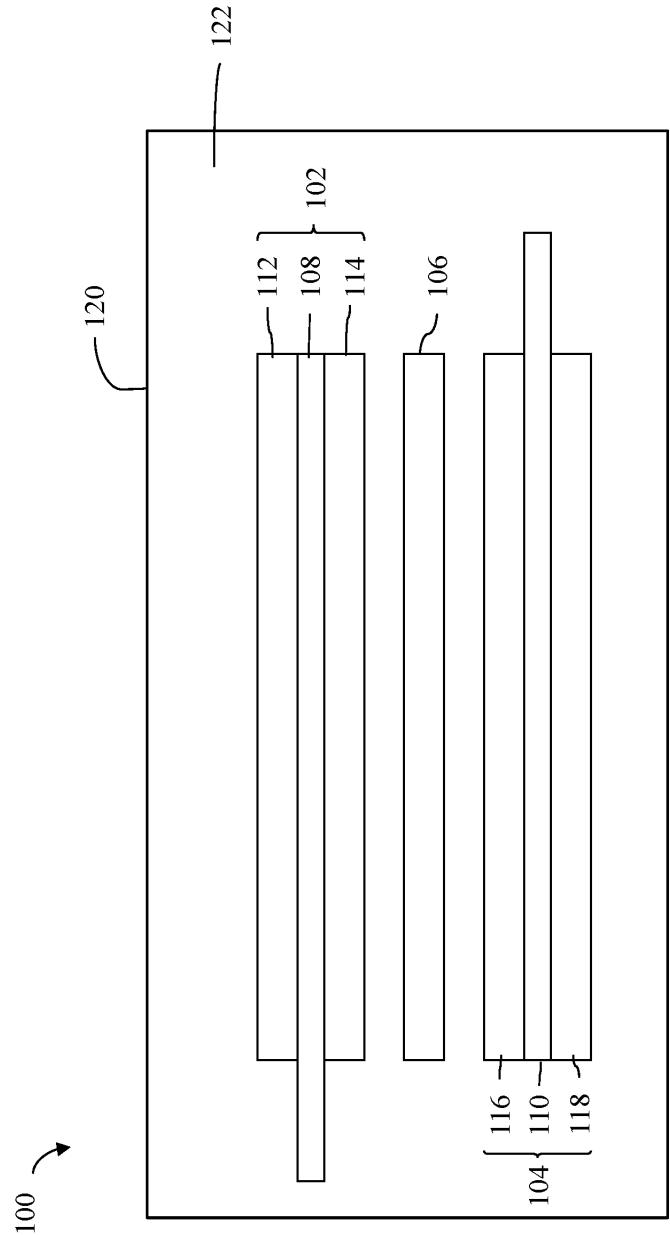
개시된 본 발명의 범위는 상술한 특정 실시예들에 의해 한정되어서는 안된다.

[0053]

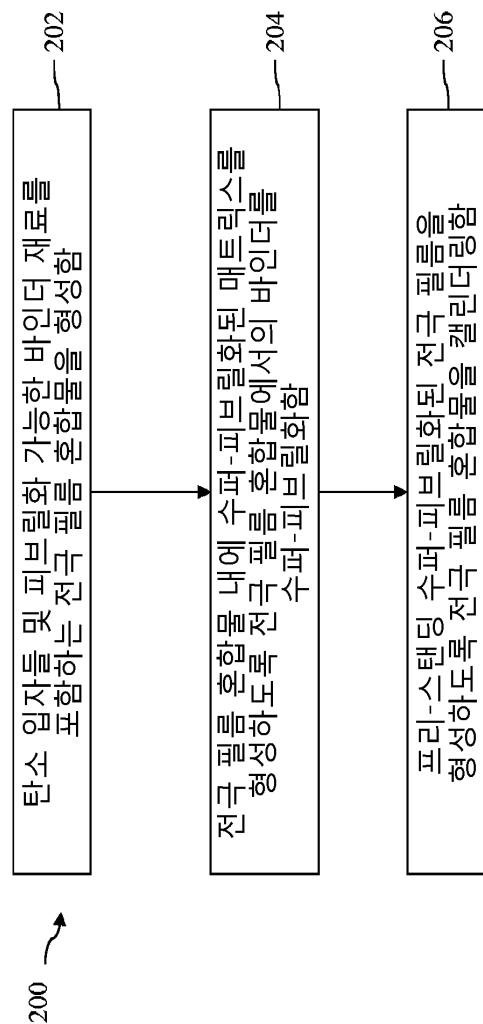
본 명세서에 제공된 표제들(headings)은 단지 편의상 제공된 것이며, 본 명세서에 개시된 장치 및 방법의 범위 또는 의미에 반드시 영향을 주지는 않는다.

도면

도면1



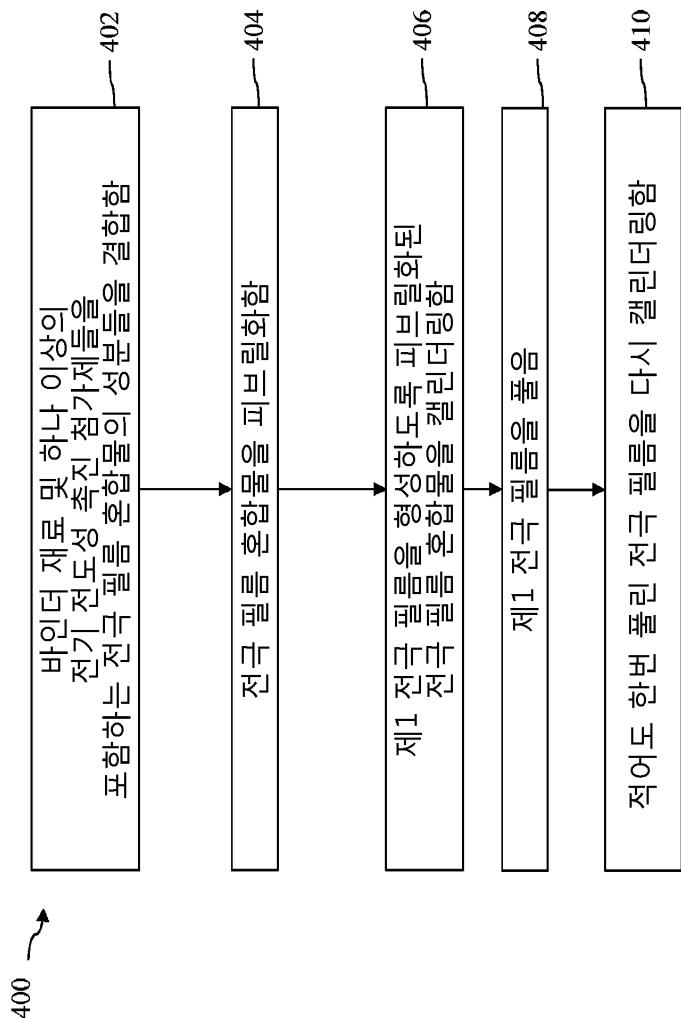
도면2



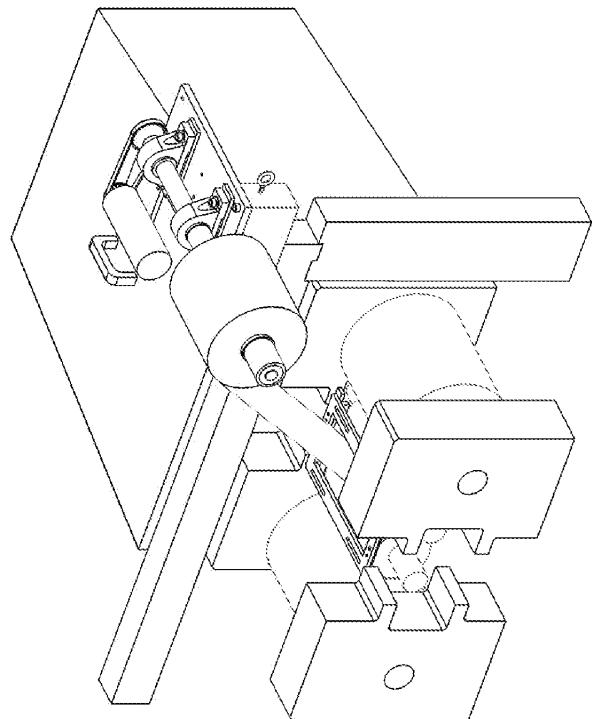
도면3

이름	화학 이름	표면적 (m ² /g)	Ash (%)	입자 크기 (μm)	평가 의견들
MP01	메조포러스 탄소	50-100	<0.05	<0.5	ESR 향상 없음
MP02	메조포러스 탄소			4.1	ESR 향상 없음
CC01	전도성 탄소	24	<0.1	9.8	ESR에서 5% 향상
CC02	전도성 탄소	16.5	0.05	6.5	ESR 향상 없음
CC03	전도성 탄소			0.1	ESR 향상 없음
CC04	전도성 탄소	50		<0.5	~5% ESR 향상
CC05	전도성 탄소			<1	ESR 향상 없음

도면4

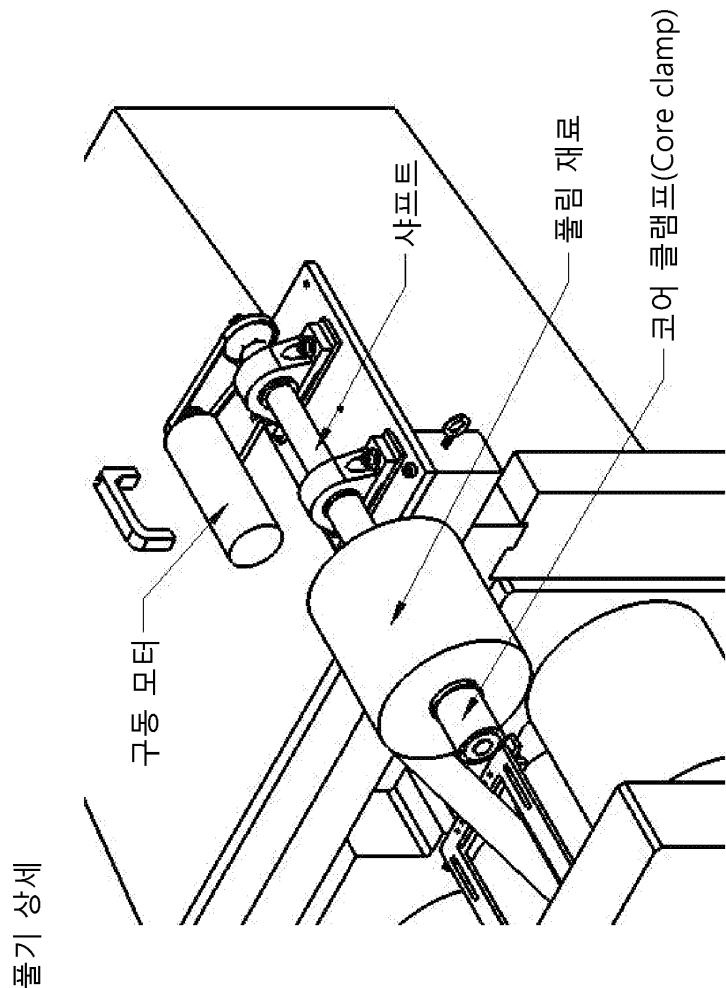


도면5a

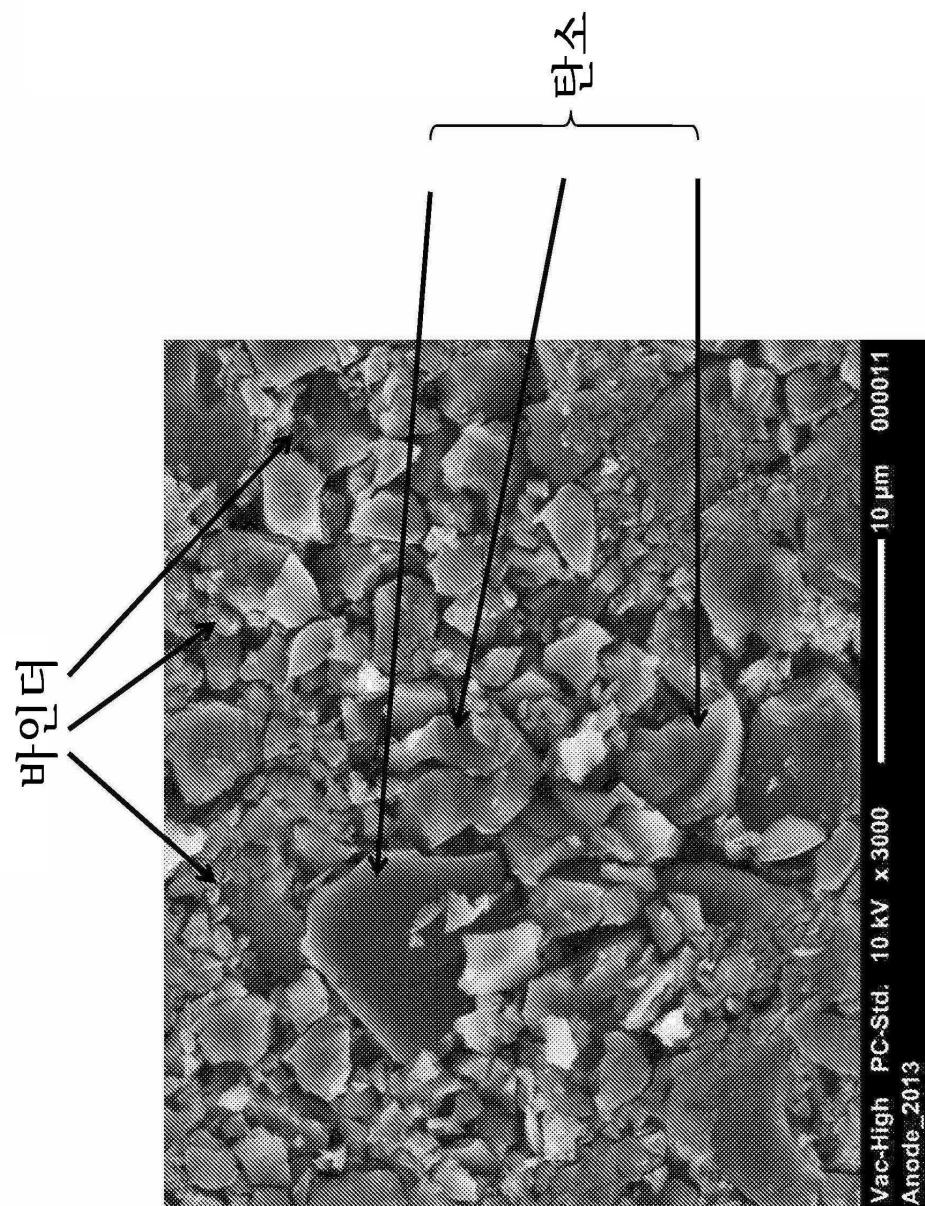


장치
풀림

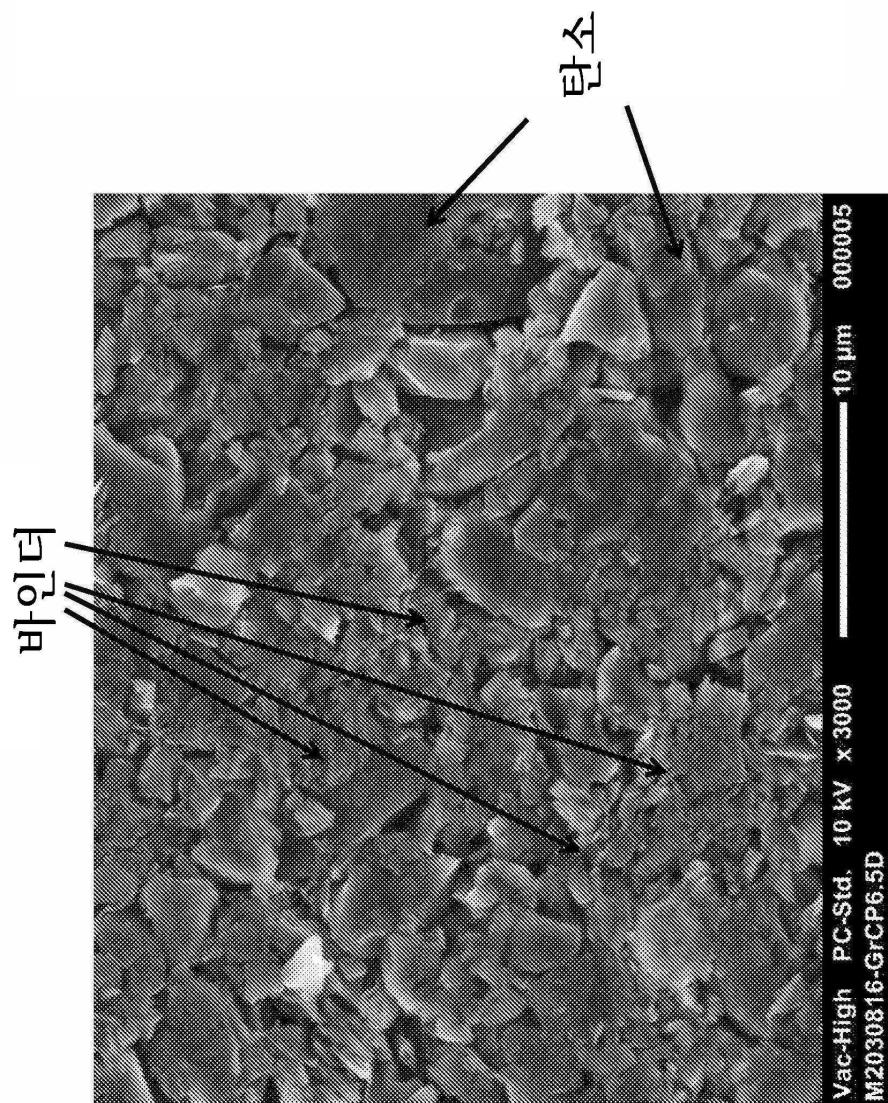
도면5b



도면 6a



도면 6b



도면7

셀 ID	바인더 (wt%)	필름 t (um)	Cap (F)	ESR (m ohm)
셀 #1	8	80	2393	3.1
셀 #2	8	80	2418	2.9
셀 #3	8	80	2409	3.0
셀 #4	8	80	2412	3.0
셀 #5	8	80	2420	3.0
셀 #6	7	60	2421	2.10
셀 #7	7	60	2393	2.09
셀 #8	7	60	2406	2.13
셀 #9	7	60	2416	2.08
셀 #10	7	60	2380	2.01
셀 #11	6.5	50	2234	1.83
셀 #12	6.5	50	2253	1.81
셀 #13	6.5	50	2258	1.8
셀 #14	6.5	50	2234	1.81
셀 #15	6.5	50	2236	1.85

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 11

【변경전】

건식 에너지 저장 장치 전극 필름을 제조하기 위한 방법으로서, 상기 방법은

건식 탄소 입자들 및 건식 피브릴화 가능한 바인더 입자들을 포함하는 제1 건식 전극 혼합물을 형성하는 단계;

상기 전극 필름 혼합물 내에 수퍼-피브릴화된 매트릭스를 형성하도록 상기 건식 전극 필름 혼합물에서 상기 바인더를 수퍼-피브릴화하는 단계; 및

프리-스탠딩 수퍼-피브릴화된 전극 필름을 형성하도록 상기 수퍼-피브릴화된 전극 필름 혼합물을 캘린더링하는 단계를 포함하고,

상기 바인더를 수퍼-피브릴화하는 단계는,

제1 피브릴화된 매트릭스를 형성하도록 상기 건식 전극 필름 혼합물에서 바인더를 피브릴화하는 단계;

탄소 입자들 및 피브릴화된 바인더 입자들의 분말화된 혼합물을 형성하도록 상기 제1 피브릴화된 매트릭스를 과피시키는 단계; 및

제2 피브릴화된 매트릭스를 형성하도록 상기 분말화된 혼합물을 피브릴화하는 단계 - 상기 제2 피브릴화된 매트릭스는 수퍼-피브릴화된 매트릭스를 포함함 -

를 포함하고,

상기 방법은 공정용 첨가제가 실질적으로 사용되지 않는 건식 방법인 것인, 방법.

【변경후】

건식 에너지 저장 장치 전극 필름을 제조하기 위한 방법으로서, 상기 방법은

건식 탄소 입자들 및 건식 피브릴화 가능한 바인더 입자들을 포함하는 제1 건식 전극 필름 혼합물을 형성하는 단계;

상기 제1 건식 전극 필름 혼합물 내에 수퍼-피브릴화된 매트릭스를 형성하도록 상기 제1 건식 전극 필름 혼합물에서 상기 바인더를 수퍼-피브릴화하는 단계; 및

프리-스탠딩 수퍼-피브릴화된 전극 필름을 형성하도록 상기 수퍼-피브릴화된 매트릭스를 포함하는 제1 건식 전극 필름 혼합물을 캘린더링하는 단계를 포함하고,

상기 바인더를 수퍼-피브릴화하는 단계는,

제1 피브릴화된 매트릭스를 형성하도록 상기 건식 전극 필름 혼합물에서 바인더를 피브릴화하는 단계;

탄소 입자들 및 피브릴화된 바인더 입자들의 분말화된 혼합물을 형성하도록 상기 제1 피브릴화된 매트릭스를 파괴시키는 단계; 및

제2 피브릴화된 매트릭스를 형성하도록 상기 분말화된 혼합물을 피브릴화하는 단계 - 상기 제2 피브릴화된 매트릭스는 수퍼-피브릴화된 매트릭스를 포함함 -

를 포함하고,

상기 방법은 공정용 첨가제가 실질적으로 사용되지 않는 건식 방법인 것인, 방법.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 19

【변경전】

제11항에 있어서,

상기 제1 건식 전극 혼합물을 형성하는 단계는 전도성 탄소 입자들을 상기 제1 건식 전극 혼합물에 첨가하는 단계를 더 포함하는, 방법.

【변경후】

제11항에 있어서,

상기 제1 건식 전극 필름 혼합물을 형성하는 단계는 전도성 탄소 입자들을 상기 제1 건식 전극 필름 혼합물에 첨가하는 단계를 더 포함하는, 방법.

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 20

【변경전】

제19항에 있어서,

상기 제1 혼합물은 상기 전도성 탄소 입자들을 1 질량% 내지 5 질량%로 포함하는 것인, 방법.

【변경후】

제19항에 있어서,

상기 제1 건식 전극 필름 혼합물은 상기 전도성 탄소 입자들을 1 질량% 내지 5 질량%로 포함하는 것인, 방법.