(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월13일
(11) 등록번호 10-2819455
(24) 등록일자 2025년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01G 11/06* (2023.01)
H01G 11/28 (2013.01) *H01G 11/38* (2013.01)
H01G 11/50 (2013.01) *H01G 11/86* (2013.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/1391 (2013.01)
H01G 11/06 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2020-7032019
(22) 출원일자(국제) 2019년05월13일
심사청구일자 2022년04월06일
(85) 번역문제출일자 2020년11월05일
(65) 공개번호 10-2021-0006899
(43) 공개일자 2021년01월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/032045
(87) 국제공개번호 WO 2019/222110
국제공개일자 2019년11월21일
(30) 우선권주장
62/671,012 2018년05월14일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160130391 A*
KR1020160145043 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
테슬라, 인크.
미국 텍사스 78725 오스틴 테슬라 로드 1
(72) 발명자
유디, 유디
미국 캘리포니아 92123 샌디에고 칼레 포튜나다 3888 맥스웰 테크놀러지스 인코포레이티드 내
두옹, 휘우 민
미국 캘리포니아 92123 샌디에고 칼레 포튜나다 3888 맥스웰 테크놀러지스 인코포레이티드 내
신, 준 호
미국 캘리포니아 92123 샌디에고 칼레 포튜나다 3888 맥스웰 테크놀러지스 인코포레이티드 내
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 23 항 심사관 : 나수연

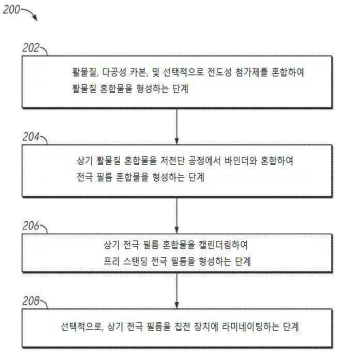
(54) 발명의 명칭 **감소된 바인더 함량을 갖는 건식 전극 필름용 조성물 및 방법**

(57) 요 약

감소된 바인더 함량을 포함하는 건식 캐소드 전극 필름을 제조하기 위한 재료 및 방법이 기술된다. 상기 캐소드 전극 필름은 단일 바인더를 포함하는 자립형 필름(self-supporting film)일 수 있다. 바인더 로딩은 3 중량% 이하일 수 있다. 제1 측면에서, 캐소드 활물질, 다공성 카본, 및 선택적으로 전도성 카본을 비파괴적으로 혼합하

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



여 활물질 혼합물을 형성하는 단계, 상기 활물질 혼합물에 단일 피브릴화 가능한 바인더를 첨가하는 단계, 비파괴적으로 혼합하여 전극 필름 혼합물을 형성하는 단계, 및 상기 전극 필름 혼합물을 캘린더링하여 프리 스탠딩 전극 필름을 형성하는 단계를 포함하는, 에너지 저장 장치용 건식 프리 스탠딩 전극 필름의 제조 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류
H01G 11/28 (2013.01)
H01G 11/38 (2013.01)
H01G 11/50 (2023.08)
H01G 11/86 (2023.08)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/0402 (2013.01)
H01M 4/0435 (2013.01)
H01M 4/623 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법으로서,

상기 제조방법은,

활물질과 다공성 카본 재료를 혼합하여 건식 활물질 혼합물(dry active material mixture)을 형성하는 단계;

상기 건식 활물질 혼합물과 건식 바인더를 혼합하여 건식 전극 필름 혼합물을 형성하는 단계로서, 상기 건식 바인더는 단일 건식 피브릴화 가능한 바인더로 이루어지는 것인, 단계; 및

상기 건식 전극 필름 혼합물을 캘린더링하여 2 중량% 이하의 바인더 로딩(loading) 및 8 중량% 이하의 다공성 카본 재료 로딩을 갖는 프리-스탠딩 건식 전극 필름(free-standing dry electrode film)을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 활물질과 다공성 카본 재료를 혼합하는 단계와 상기 건식 활물질 혼합물과 건식 바인더를 혼합하는 단계 중 적어도 하나의 단계는 비파괴적 혼합 공정에 의해 수행되는 것인, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 건식 전극 필름 혼합물을 캘린더링하는 단계는 3회 이하로 캘린더를 통과하는 것을 포함하는 것인, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 건식 활물질 혼합물과 건식 바인더를 혼합하는 단계는 비파괴적 혼합 공정에 의해 수행되는 것인, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 비파괴적 혼합 공정은 공진 음향 혼합 공정(resonant acoustic mixing process)인 것인, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 비파괴적 혼합 공정은 10 미터/분 내지 40 미터/분의 선단 속도(tip speed)를 갖는 블레이드형 믹서에 의해 수행되는 것인, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 활물질과 다공성 카본 재료를 혼합하는 단계와 상기 건식 활물질 혼합물과 건식 바인더를 혼합하는 단계 중 최대 하나는 고전단 공정(high shear process)에 의해 수행되는 것인, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 고전단 공정은 제트 밀링 공정(jet milling process)을 포함하는 것인, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 프리-스탠딩 건식 전극 필름은 90 중량% 내지 99 중량%의 활물질 로딩을 포함하는 것인, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법.

청구항 9

에너지 저장 장치의 건식 전극 필름으로서,

90 중량% 내지 99 중량%의 건식 활물질로서, 상기 건식 활물질은 적어도 10 ㎛의 D_{50} 입자 크기를 갖는 건식 활물질 입자를 포함하는 것인, 건식 활물질;

8 중량% 이하의 다공성 카본 재료; 및

2 중량% 이하의 건식 바인더로서, 상기 건식 바인더는 단일 건식 피브릴화 가능한 바인더로 이루어지는 것인, 건식 바인더;를 포함하고,

상기 건식 전극 필름은 프리-스탠딩인 것인, 건식 전극 필름.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 건식 전극 필름은 95 중량% 내지 98 중량%의 건식 활물질을 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 건식 활물질 입자는 10 ㎛ 내지 20 ㎛의 D_{50} 입자 크기를 갖는 것인, 건식 전극 필름.

청구항 12

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 건식 활물질은 금속 산화물, 금속 황화물, 황-탄소 복합재, 리튬 금속 산화물 및 황을 포함하는 재료 중 적어도 하나로부터 선택되는 것인, 건식 전극 필름.

청구항 13

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 전극 필름은 1 중량% 내지 2 중량%의 건식 바인더를 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

청구항 14

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 단일 건식 피브릴화 가능한 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)인 것인, 건식 전극 필름.

청구항 15

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 건식 전극 필름은 1 중량% 내지 7 중량%의 다공성 카본 재료를 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 다공성 카본 재료는 활성탄(activated carbon)을 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

청구항 17

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 건식 전극 필름은 5 중량% 이하의 전도성 첨가제를 더 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 전도성 첨가제는 전도성 카본 재료를 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 전도성 카본 재료는 카본 블랙을 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

청구항 20

집전 장치와 접촉하고 있는 제9항 또는 제10항의 건식 전극 필름을 포함하는 전극.

청구항 21

제20항의 전극을 포함하는 리튬 이온 배터리.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 리튬 이온 배터리는 적어도 90%의 첫 번째 사이클 장치 효율(first cycle device efficiency)을 갖는 것인, 리튬 이온 배터리.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 리튬 이온 배터리는 90% 내지 94%의 첫 번째 사이클 장치 효율을 갖는 것인, 리튬 이온 배터리.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] (임의의 우선권 출원에 대한 참조의 포함)

[0002] 본 출원은 "감소된 바인더 함량을 갖는 건식 캐소드 필름용 조성물 및 방법(COMPOSITIONS AND METHODS FOR DRY CATHODE FILMS HAVING REDUCED BINDER CONTENT)" 표제의 2018년 5월 14일에 출원된 미국 가출원 번호 제 62/671,012호의 우선권의 이익을 주장하며, 이 내용 전체는 모든 목적을 위해 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0003] 본 발명은 일반적으로 에너지 저장 장치에 관한 것이고, 특히 감소된 바인더 함량을 갖는 캐소드 전극 필름용 재료 및 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 전기 에너지 저장 셀(Electrical energy storage cell)은 전자 장치, 전자 기계 장치, 전기 화학 장치 및 기타 유용한 장치에 전력을 제공하는데 널리 사용된다. 이러한 셀은 1차 화학 셀 및 2차(충전식) 셀, 연료 셀, 및 울트라커패시터(ultracapacitor)를 포함하는 다양한 종류의 커패시터와 같은 배터리를 포함한다. 커패시터 및 배터리를 포함하는 에너지 저장 장치의 에너지 저장 용량을 증가시키는 것은 실제 사용하는 경우에 에너지 저장의 이용성을 향상시키는데 바람직할 것이다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0005] 선행기술에 비해 달성되는 이점 및 본 발명을 요약하기 위해, 본 발명의 특정 목적 및 이점이 본 명세서에 기재된다. 이러한 모든 목적 또는 이점이 본 발명의 임의의 특정 양태에서 달성될 수 있는 것은 아니다. 따라서, 예를 들어, 당업자는 본 발명이 본 명세서에 교시 또는 제안될 수 있는 다른 목적 또는 이점을 반드시 달성하지 않고, 본 명세서에서 교시된 바와 같은 하나의 이점 또는 이점의 그룹을 달성하거나 최적화하는 방식으로 본 발명이 구현되거나 수행될 수 있음을 인식할 것이다.

[0006] 일부 양태에서, 건식 캐소드 전극 필름이 제공된다. 상기 건식 캐소드 필름은 유리하게는 배터리 캐소드 활물질을 포함하고 단일 피브릴화 가능한 바인더(single fibrillizable binder)의 약 3% 미만의 바인더 로딩(binder loading)을 갖는 프리 스탠딩 전극 필름(free standing electrode film)일 수 있다.

[0007] 제1 측면에서, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법이 개시된다. 상기 방법은, 활물질과 다공성 카본 재료를 혼합하여 건식 활물질 혼합물(dry active material mixture)을 형성하는 단계; 상기 건식 활물질 혼합물과 건식 바인더를 혼합하여 건식 전극 필름 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 건식 전극 필름 혼합물을 캘린더링하여 약 2 중량% 이하의 바인더 로딩을 갖는 프리-스탠딩 건식 전극 필름을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0008] 제2 측면에서, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름이 개시된다. 상기 건식 전극 필름은 약 90 중량% 내지 약 99 중량%의 건식 활물질; 및 약 2 중량% 이하의 건식 바인더;를 포함하고, 상기 건식 전극 필름은 프리-스탠딩이다.

[0009] 이들 양태 모두는 본 명세서에 개시된 본 발명의 범위 내에 있도록 의도된다. 본 발명의 이들 및 다른 양태는 첨부된 도면을 참조하여 다음의 바람직한 양태의 상세한 설명으로부터 당업자에게 명백해질 것이며, 본 발명은 개시된 임의의 특정 바람직한 양태(들)에 제한되지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 감소된 바인더 함량을 포함하는 에너지 저장 장치의 양태를 도시한다.

도 2는 전극 필름 혼합물을 제조하는 공정의 일 양태를 도시하는 흐름도이다.

도 3a-3f는 다음과 같이 실시예 3에 따라서 단독 바인더(sole binder)로서 PTFE를 포함하는 다양한 캐소드 활물질 필름에 대한 전압 대 비용량(specific capacity) 데이터를 보여주는 선 그래프이다: 도 3a-NMC811, 도 3b-NMC111, 도 3c- NMC532, 도 3d- NCA, 도 3e- NMC622, 및 도 3f- 황-탄소 복합재.

도 4는 실시예 4에 따라서 건식 코팅된 캐소드 및 애노드를 갖는 제1 셀, 및 습식 코팅된 캐소드 및 애노드를 갖는 제2 셀에 대한 비교 용량 유지율 데이터를 보여주는 용량 유지율 대 방전 C-rate의 선 그래프이다.

도 5는 실시예 5에 따라서 캐소드 활물질로서 NMC111을 갖는 5개의 셀에 대한 2C 방전 속도에서 용량 유지율 데이터를 보여주는 용량 유지율 대 방전 C-rate의 선 그래프이다.

도 6은 실시예 6에 따라서 정전류 충방전 속도를 사용하여 100% 방전심도(depth of discharge, DOD)에서 사이클링된 건식 전극을 갖는 셀에 대한 사이클링 성능 데이터를 보여주는 용량 유지율 대 사이클 수의 선 그래프이다.

도 7a-7d는 실시예 7의 제형 1(도 7a), 제형 2(도 7b), 제형 3(도 7c) 및 제형 4(도 7d)에 따라서 높은 활성 로딩을 갖는 캐소드의 전압 대 비용량의 선 그래프를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 감소된 바인더 함량 및/또는 감소된 손상의 활물질 전극 필름 혼합물, 전극 필름, 상기 전극 필름을 포함하는 에너지 저장 장치를 위한 재료 및 방법의 다양한 양태가 기술된다.

[0012] 손상된 전극 활물질은 에너지 저장 장치의 성능을 저하시키는 다수의 공정에 기여할 것으로 생각된다. 일반적인 건식 전극 제조 기술에 적용되는 단계는 일반적으로 모든 건식 전극 바인더 및 활물질에 수행되는 고전단, 고압, 및/또는 고속 가공 단계를 포함한다. 이러한 고전단 가공은 전극 활물질에 손상을 주어, 에너지 저장 장치 내에서 원료가 전극으로 형성되면 장치 성능을 저하시킬 수 있다. 에너지 저장 장치의 수명 동안, 장치 성능의 저하는 감소된 저장 용량, 정전 용량 페이드(capacitance fade), 장치의 증가된 등가 직렬 저항(ESR), 자기 방전(self-discharge), 유사 용량(pseudocapacity), 및/또는 가스 형성으로 나타날 수 있다. 손상이 감소된 활물질은 작동 장치의 이러한 특성들 중 하나 이상을 개선할 수 있다.

[0013] 일 양태는 적어도 2개의 단계를 포함하는 전극의 제조방법이다. 첫째, 활물질 혼합물을 제조한다. 활물질 혼합물은 일반적으로 다공성 카본, 활물질, 및 선택적으로 전도성 첨가제와 같은 첨가제를 포함한다. 활물질 혼합물의 성분들을 우선 혼합하고, 상대적으로 저전단, 비파괴적인 공정을 통해 혼합한다. 둘째, 전극 필름 혼합물을 제조한다. 이 공정에서, 건식 가공된 전극 필름에 구조물을 제공하기에 적합한 바인더를 활물질 혼합물과 혼합하여 전극 필름 혼합물을 형성한다. 바인더는 피브릴화 가능한 바인더일 수 있고, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 포함하고, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)으로 필수적으로 이루어지거나 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)으로 이루어진다. 일 양태에서, 오직 단일의, 피브릴화 가능한 바인더가 포함된다. 그 후, 바인더를 상대적으로 저전단, 비파괴적인 공정을 통해 활물질 혼합물과 혼합하여 전극 필름 혼합물을 형성한다. 선택적으로, 전극 필름은 그 후, 예를 들어 압착(pressing) 또는 캘린더링에 의해 전극 필름 혼합물로부터 형성될 수 있

다. 이러한 공정의 사용은 최종 전극 필름의 작동 특성을 개선하는 것으로 밝혀졌다.

[0014] 전극 필름 형성 공정은 건식 전극 제조 기술과 양립될 수 있다. 일부 양태에서, 전극 필름 제조의 임의 단계에서 용매가 사용되지 않는다.

[0015] 자립형 건식 전극 필름(self-supporting dry electrode film)의 가공성은 구성 물질의 입자 크기에 의존하는 것으로 밝혀졌다. 더 큰 입자 크기는 바인더 함량을 줄이면서 프리-스탠딩 건식 전극 필름을 형성할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 구체적으로, 일부 양태에서, 캐소드 활물질은 적어도 약 10 ㎛ 이상, 예를 들어 약 10-20 ㎛의 평균(D_{50}) 입자 크기를 포함할 수 있다. 추가 양태에서, 평균 캐소드 활물질 입자 크기는 전극 막 두께의 약 1/10일 수 있다.

[0016] 일 양태에서, 본 명세서에 기재된 바와 같은 재료 및 공정을 사용하여 형성된 전극 필름은 종래의 건식 전극 필름 형성 공정을 사용하여 형성된 것보다 더 적은 바인더 로딩을 견디는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 일부 양태에서, 자립형 전극 필름을 제공하기에 충분한 바인더 매트릭스는 일반적인 건식 전극 공정과 비교하여 감소된 바인더 로딩으로 제공될 수 있다. 일부 양태에서, 오직 단일 바인더는 자립형 건식 전극 필름을 형성하는 것이 요구된다.

[0017] 일부 양태에서, 활물질은 단지 3회 캘린더를 통과하여, 표적 두께를 갖는 자립형 건식 필름을 형성할 수 있다.

[0018] 에너지 저장 장치 전극 필름에 포함되는 활물질은 에너지 저장의 성능에 중요한 입자 내 구조(intraparticle structure)를 가질 수 있다. 예를 들어, 캐소드 활물질의 입자, 예를 들어 NMC와 같은 리튬 금속 산화물은 내부 구조를 가질 수 있다. 이러한 재료는 1차 입자의 2차 입자 응집체로서 존재할 수 있다. 2차 입자 응집체는 전극 필름의 제조 동안 분해(decomposition)될 수 있다. 분해는 일반적으로 건식 전극 필름 제조에 사용된 것처럼 파괴적인, 예를 들어 고전단, 고압 및/또는 고속 가공에서 악화된다. 일부 양태에서, 오직 비파괴적인 공정 단계는 전극 필름 제조에 사용된다.

[0019] 양태는 비파괴적으로 가공된, 예를 들어 손상되지 않은 및/또는 프리스틴(pristine), 활물질 미립자가 전극 필름 혼합물에 포함되도록 허용하여 개선된 성능을 얻는다. 따라서, 감소된 열화 벌크 활물질(들)을 포함하는 전극 필름이 제공된다. 예를 들어, 캐소드 활물질은 가공 동안 활물질이 손상된 적용에 비해 개선된 성능을 나타낼 수 있다.

[0020] 상기 언급된 바와 같이, 바인더 및 활물질(들)의 혼합물의 가공은 활물질(들)의 입자를 파괴할 수 있다. 감소된 에너지 저장 성능은, 예를 들어 활물질의 틈 형성(fissure formation) 및/또는 균열(cracking), 또는 바인더로부터 및/또는 집전 장치로부터 활물질(들)의 분리로 인한 캐소드 활물질의 손상으로 인해 발생할 수 있다. 장치의 전체 성능은 프리스틴 활물질(들)을 포함하는 장치에 비해 감소될 수 있다. 따라서, 일부 양태에서 제조 동안 감소된 손상을 일으키는 활물질(들)을 제공하는 재료 및 방법이 본 명세서에 개시된다.

[0021] 일부 양태에서, 건식 캐소드 전극 제조를 위한 비파괴적인 방법이 본 명세서에 더 개시된다. 비파괴적인 방법은 저전단, 저압 및/또는 저속 공정을 특징으로 할 수 있다. 에너지 저장 장치의 특정 양태는 가공 후 감소된 손상의 캐소드 활물질을 제공할 수 있다. 예를 들어, 감소된 손상의 캐소드 활물질(들)을 포함하는 자립형 전극 필름이 제공된다. 일부 양태에서, 캐소드 전극 필름은 활성탄과 같은 커패시터 활물질, 및 전기 화학적 활물질과 같은 배터리 활물질을 포함하는 하이브리드 필름이다. 전기 화학적 활 물질의 예는 리튬 금속 옥사이드, 리튬 금속 포스페이트, 및 리튬 설파이드, 및 본 명세서에 기재되는 캐소드 활물질을 포함한다.

[0022] 일부 양태에서, 재료 및 방법은 단지 저전단, 비파괴적인 가공 단계를 사용하여 프리 스탠딩 캐소드 전극 필름 제조를 허용할 수 있다. 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)과 같은 일부 바인더는 피브릴화를 겪을 수 있고, 용매의 도움 없이 자립형 필름의 제조를 가능하게 할 수 있다. 이러한 필름의 제조는 미세 입자를 생성하기 위해 벌크 바인더의 물리적 가공이 필요할 수 있으며, 이는 전극 필름에 구조물을 제공하기에 적합한 매트릭스를 생성하기 위해 피브릴화를 겪을 수 있다. 일반적으로, 이러한 바인더 가공은 전극 활물질(들)의 존재 하에서, 고압 및 고전단력 하에서 밀링 또는 블렌딩 조작함으로써 수행되었다. 바인더를 가공하는데 적용되는 힘은 활물질(들)의 형태를 변경할 수 있고, 활물질(들)의 표면에 손상을 줄 수 있다. 예를 들어, 활물질(들)의 입자는 이러한 가공 동안 파괴, 융합, 박리, 또는 화학적으로 변경될 수 있다.

[0023] 본 명세서에 기재되는 바와 같은 재료 및 공정을 사용하여 형성되는 전극 필름은 일반적인 건식 전극 필름 형성 공정을 사용하여 형성되는 것과 비교하여 개선된 성능을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 재료 및 공정을 사용하여 제조되는 적어도 하나의 전극을 포함하는 리튬 이온 배터리의 첫 번째 사이클 효율은 개선될 수 있다. 예를 들

어, 전기 화학 사이클링 동안 첫 번째 사이클 쿨롱 효율은 개선될 수 있다. 일부 양태에서, 전극 필름은 일반적인 건식 전극 공정을 사용하여 제조된 것과 비교하여 감소된 바인더 로딩을 포함하지만, 전극 필름의 기계적 강도는 유지된다.

[0024] 정의

[0025] 용어 "배터리(battery)" 및 커패시터(capacitor)"는 당업자에게 이들의 보통 및 관례적인 의미로 제공될 것이다. 용어 "배터리" 및 "커패시터"는 서로 비-배타적이다. 커패시터 또는 배터리는 단독으로 작동될 수 있거나, 또는 다중-셀(multi-cell) 시스템의 구성으로서 작동될 수 있는 단일의 전기화학 셀을 의미할 수 있다.

[0026] 에너지 저장 장치의 전압은 단일의 배터리 또는 커패시터 셀에 대한 작동 전압(operating voltage)이다. 전압은 로드 하에서(under load), 또는 제작 공차(manufacturing tolerance)에 따라서, 정격 전압(rated voltage)을 초과하거나 정격 전압 미만일 수 있다.

[0027] "자립형(self-supporting)" 전극 필름은 전극 필름 또는 층이 프리-스탠딩(free-standing)일 수 있도록, 필름 또는 층을 지지하고 이의 형태를 유지하기에 충분한 바인더 매트릭스 구조체를 포함하는 전극 필름이다. 에너지 저장 장치에 포함되는 경우에, 자립형 전극 필름 또는 활성층(active layer)은 이러한 바인더 매트릭스 구조체를 포함하는 것이다. 일반적으로, 그리고 적용된 방법에 따라서, 이러한 전극 필름은 집전 장치 또는 다른 필름과 같은 임의의 외부의 지지 요소 없이 에너지 저장 장치 제작 과정에서 사용되기에 충분히 강하다. 예를 들어, "자립형" 전극 필름은 전극 제작 과정 내에서 다른 지지 요소 없이 롤링, 핸들링, 및 언롤링(urolling)되기에 충분한 강도를 가질 수 있다. 캐소드 전극 필름 또는 애노드 전극 필름과 같은 건식 전극 필름은 자립형일 수 있다.

[0028] "무용매성(solvent-free)" 전극 필름은 검출 가능한 가공 용매, 가공 용매 잔류물, 또는 가공 용매 불순물을 함유하지 않는 전극 필름이다. 캐소드 전극 필름 또는 애노드 전극 필름과 같은 건식 전극 필름(dry electrode film)은 무용매성일 수 있다.

[0029] "습식(wet)" 전극, "습식 공정(wet process)" 전극, 또는 슬러리 전극은 활성 재료(들), 바인더(들), 및 임의의 첨가제(들)의 슬러리를 수반하는 적어도 하나의 단계에 의해 제조되는 전극이다. 습식 전극은 가공 용매, 가공 용매 잔여물 및/또는 가공 용매 불순물을 포함할 수 있다.

[0030] "비파괴적인" 공정은, 전극 활물질의 표면을 포함하는 전극 활물질이 공정 동안 사실상 개질되지 않는 공정이다. 따라서, 활물질의 에너지 저장 장치에의 통합과 같은 응용 분야에서의 분석 특성 및/또는 성능은 공정을 거치지 않는 것과 동일하거나 거의 동일하다. 예를 들어, 활물질 상의 코팅은 공정 동안 방해받지 않거나 사실상 방해받지 않을 수 있다. 비파괴적인 공정의 비제한적인 예는, 활물질에 부여된 전단력이 에너지 저장 장치에 구현될 때 활물질의 분석 특성 및/또는 성능이 악영향을 받는 임계치 미만으로 유지되도록, 감소된 압력, 증가된 공급 속도, 감소된 속도(예를 들어, 블렌더 속도), 및/또는 다른 공정 파라미터(들)의 변경에서의 "비파괴적으로 혼합 또는 블렌딩" 또는 제트 밀링이다. 효과적인 비파괴적인 혼합 공정의 한 예는 팁 속도가 약 10 미터/분에서 약 40 미터/분 범위인 블레이드 유형 믹서를 사용하는 것이다. "비파괴적인" 공정은 전극 활물질의 표면과 같은 전극 활물질을 사실상 개질하고, 활물질의 분석 특성 및/또는 성능에 사실상 영향을 미치는 고전단 공정과 구별될 수 있다. 예를 들어, 고전단 블렌딩 또는 고전단 제트 밀링은 전극 활물질의 표면 상에 해로운 효과를 가질 수 있다. 고전단 공정은, 바인더 물질의 피브릴화와 같은 다른 이점을 제공하거나 그렇지 않으면 자립형 전극 필름을 형성하는데 도움이 되는 바인더/활성 물질 매트릭스를 형성하기 위해 활물질 표면 특성에 해를 끼치면서 실행될 수 있다. 본 명세서의 양태는 고전단 공정의 과도한 사용의 해로운 효과를 억제하면서 유사한 이점을 제공할 수 있다. 일반적으로, 본 명세서의 비파괴적인 공정은 더 높은 공급 속도, 더 낮은 속도, 및/또는 더 낮은 압력 중 하나 이상에서 수행되어, 전극 활물질을 사실상 개질하여 성능에 영향을 미치는 더욱 파괴적인 공정보다 더 낮은 전단 공정을 초래한다.

[0031] 용어 "바인더 로딩(binder loading)"은 최종 전극 필름 혼합물의 질량에 대한 바인더의 질량을 말한다. 바인더 로딩은 단일 바인더(single binder), 또는 최종 전극 필름 혼합물의 질량에 대한 전체 유형의 바인더의 질량의 합인 "총 바인더 로딩(total binder loading)"에 대해 나타낼 수 있다.

[0032] 감소된 바인더 함량을 갖는 자립형 전극 필름

[0033] 일부 양태에서, 감소된 바인더 함량을 특징으로 하는 전극 필름의 조성물 및 방법이 기술된다. 일반적으로, 활물질 혼합물은 캐소드 활물질, 다공성 카본, 및 선택적으로 전도성 첨가제를 혼합함으로써 제조된다. 활물질과 다공성 카본 및 선택적으로 전도성 첨가제의 혼합은 본 명세서에 제공된 방법에 의해 또는 임의의 적합한 방법

에 의할 수 있다. 혼합은 비파괴적인 공정에 의한다. 비파괴적인 혼합은 블렌딩, 텀블링, 또는 음향 혼합을 포함할 수 있다. 그 후, 활물질은 바인더와 혼합되어, 전극 필름 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합은 비파괴적인 공정에 의할 수 있다. 그 후, 전극 필름 혼합물은 캘린더링되어, 프리-스탠딩 전극 필름을 형성할 수 있다. 일반적인 건식 전극 제조방법과 비교하여, 본 명세서에 제공되는 건식 자립형 전극 필름을 제조하는데 더 적은 캘린더의 통과가 필요할 수 있다. 일부 양태에서, 에너지 저장 장치에 사용하기에 적합한 건식 프리-스탠딩 전극 필름은 캘린더를 2회, 3회, 4회, 또는 5회 통과시킨 후 제조된다. 추가 양태에서, 에너지 저장 장치에 사용하기에 적합한 건식 프리 스탠딩 전극 필름은 캘린더를 3회 통과시킨 후 제조된다.

[0034] 일 양태에서, 자립형 건식 전극 필름은 소정의 입자 크기를 갖는 입자를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 일반적인 건식 캐소드 전극 필름에 비해 더 큰 입자 크기는 프리-스탠딩 건식 전극 필름의 바인더 함량의 감소를 허용하는 것으로 밝혀졌다. 일부 양태에서, 캐소드 활물질 입자는 평균적으로 약 8 ㎛, 약 9 ㎛, 약 10 ㎛, 약 12 ㎛, 약 14 ㎛, 약 16 ㎛, 약 18 ㎛, 약 20 ㎛, 약 25 ㎛, 또는 이들 사이에서 임의의 범위의 값의 최장 치수를 가질 수 있다. 추가 양태에서, 캐소드 활물질 입자는 리튬 니켈 망간 코발트 옥사이드(NMC), 리튬 망간 옥사이드 (LMO), 리튬 철 포스페이트 (LFP), 리튬 코발트 옥사이드 (LCO), 리튬 티타네이트 (LTO), 리튬 니켈 코발트 알루미늄 옥사이드 (NCA), 또는 캐소드 활물질을 포함할 수 있다. 또 다른 양태에서, 캐소드 활물질 입자는 응집된 1차 입자를 포함하는 2차 입자를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 캐소드 활물질의 사실상 프리스틴 또는 사실상 온전한 2차 입자 응집체를 포함하는 캐소드 전극 필름이 제공된다. 캐소드 활물질은 하이브리드 전극 필름에서 전기 용량성 활물질과 혼합될 수 있다.

[0035] 캐소드 활물질의 NMC 성분은 이의 구성 요소의 조성을 변경하는 것을 포함할 수 있다. NMC는 다양한 비율로 니켈, 망간, 및 코발트를 포함할 수 있다. 일부 양태는 니켈, 망간, 및 코발트를 각각 약 6:2:2의 몰비로 포함하는 NMC622를 제공한다. 일부 양태는 니켈, 망간, 및 코발트를 각각 약 1:1:1의 몰비로 포함하는 NMC111를 제공한다. 일부 양태는 니켈, 망간, 및 코발트를 각각 약 5:3:2의 몰비로 포함하는 NMC532를 제공한다. 일부 양태는 니켈, 망간, 및 코발트를 각각 약 8:1:1의 몰비로 포함하는 NMC811를 제공한다. 일부 양태에서, NMC는 약 5-10 중량%의 리튬, 약 15-50 중량%의 니켈, 약 5-20 중량%의 망간, 및 약 5-20 중량%의 코발트를 포함할 수 있다. 일부 양태는 약 5-10 중량%의 리튬, 약 15-50 중량%의 니켈, 약 5-20 중량%의 망간, 및 약 5-20 중량%의 코발트, 약 25-40 중량%의 산소, 및 미량의 불순물을 포함하는 NMC를 제공하고, 리튬, 니켈, 망간, 코발트, 및 산소의 퍼센트는 합이 약 100 중량%이다.

[0036] 바인더 재료 및 캐소드 활물질의 양은 조절될 수 있다. 예를 들어, 캐소드 전극 필름은 약 95%의 캐소드 활물질 및 3%의 바인더, 또는 95%의 캐소드 활물질 및 2%의 바인더를 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 캐소드 전극 필름은 약 97%의 캐소드 활물질 및 약 2% 또는 1.75%의 바인더를 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 캐소드 전극 필름은 약 98%의 캐소드 활물질 및 약 1.25%의 바인더를 포함할 수 있다. 전극의 나머지 질량은, 예를 들어 다공성 카본 및/또는 전도성 첨가제로 구성될 수 있다. 전극 필름은 제조되는 전극 필름 혼합물과 동일한 양의 캐소드 활물질(들) 및 바인더를 가질 수 있다. 일부 양태에서, 캐소드 전극 필름은 약 90 중량%, 약 92 중량%, 약 94 중량%, 약 95 중량%, 약 96 중량%, 약 97 중량%, 약 98 중량% 또는 약 99 중량%의 활물질, 또는 이들 사이에서 임의의 범위의 값을 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 캐소드 활물질은 NMC 또는 LFP일 수 있다. 일부 양태에서, 캐소드 전극 필름은 약 7 중량%, 약 5 중량%, 약 3 중량%, 약 2 중량%, 또는 약 1 중량%, 또는 이들 사이에서 임의의 범위의 값을 포함하여 약 8 중량% 이하의 다공성 카본 재료를 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 다공성 카본 재료는 활성탄일 수 있다. 일부 양태에서, 캐소드 전극 필름은 약 1 중량%, 약 2 중량%, 약 3 중량%, 약 4 중량%, 또는 약 5 중량%의 전도성 첨가제를 포함하여 약 5 중량% 이하를 포함한다. 특정 양태에서, 전도성 첨가제는 카본 블랙과 같은 전도성 카본일 수 있다.

[0037] 일 양태에서, 캐소드 전극 필름은 일반적인 건식 전극 필름 형성 공정을 사용하여 형성된 필름보다 더 적은 바인더 로딩을 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 자립형 건식 전극 필름을 형성하는데 적은 바인더 로딩의 단일 바인더만 필요하다. 특정 양태에서, 단일 바인더는 PTFE이다. 다양한 양태에서, 전극 필름 혼합물, 및/또는 전극 필름은 1 질량%, 1.5 질량%, 2 질량%, 2.5 질량%, 3 질량% 또는 5 질량%, 또는 이들 사이에서 임의의 범위의 값의 바인더 로딩을 가질 수 있다. 특정 양태에서, 바인더 로딩은 약 1.5 내지 약 3%이다. 특정 양태에서, 캐소드 전극 필름은 PVDF를 포함하지 않는다.

[0038] 일반적으로, 바인더는 피브릴화 가능한 바인더를 포함한다. 피브릴화 가능한 바인더는 PTFE를 포함하고, PTFE로 필수적으로 이루어지거나 PTFE로 이루어질 수 있다. 일부 양태에서, 추가적인 바인더 성분은 전극 필름 내에 포함될 수 있다. 추가 양태에서, 바인더는 PTFE 및 폴리올레핀, 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리(페닐렌 옥사이드)(PPO), 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌글리콜), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리디메틸실록산-코알킬메틸

실록산, 이의 공중합체, 및/또는 이의 혼합물을 포함한다. 일부 양태에서, 하나 이상의 폴리올레핀은 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 이들의 공중합체, 및/또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 바인더는 셀룰로오스, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 바인더 입자는 선택된 크기를 가질 수 있다. 일부 양태에서, 바인더 입자는 약 50 nm, 약 100 nm, 약 150 nm, 약 200 nm, 약 250 nm, 약 300 nm, 약 350 nm, 약 400 nm, 약 450 nm, 약 500 nm, 약 1 ㎛, 약 10 ㎛, 약 50 ㎛, 약 100 ㎛, 또는 이들 사이에서 임의의 범위의 값일 수 있다.

[0039] 일부 양태에서, 전극 필름 제조 공정은 캐소드 활물질, 활성탄, 및 전도성 카본 첨가제를 혼합하여 활물질 혼합물을 형성한 후, 활물질 혼합물과 PTFE를 포함하고, PTFE로 필수적으로 이루어지거나 PTFE로 이루어진 바인더를 혼합하여 전극 필름 혼합물을 형성하는 것을 포함한다. 활물질 혼합물 및 PTFE는 캐소드 활물질(들)을 손상시키지 않고, 우선 2개의 성분을 효율적으로 혼합 및 분산시킬 혼합 기술을 선택함으로써 함께 혼합될 수 있다. 그 후, 전극 필름 혼합물을 캘린더링하여 프리 스탠딩 전극 필름을 형성한다. 특정 양태에서, 본 명세서에 개시된 공정에 의해 제조되는 전극 필름은 자립형 캐소드 전극 필름을 포함한다. 일부 양태에서, 본 명세서에 개시된 공정에 의해 제조된 전극 필름은 자립형 네거티브 (애노드) 전극 필름을 포함한다. 캐소드 활물질은 공정 중에 입자 분해에 민감하기 때문에, 본 명세서에서 공정은 캐소드를 사용하는데 유리할 수 있다.

[0040] 일부 양태에서, 전극 필름 혼합물은 고전단 및/또는 고압 공정에 의해 형성될 수 있다. 고전단 및/또는 고압 공정은 제트-밀링을 포함할 수 있다. 가공 시간 및/또는 공급 속도는 일반적으로 바인더 및/또는 활물질(들)의 최종 입자 크기에 영향을 미칠 것이다. 예를 들어, 더 긴 시간 및/또는 더 느린 공급 속도는 더 작은 입자를 생성할 수 있다.

[0041] 일부 양태에서, 전극 필름 혼합물은 미국 특허 공개 제2015/0072234호에 기재된 바와 같이 하나 이상의 건식 전극 공정(들)이 가해진다. 일부 양태에서, 건식 전극이 제공되고, 건식 전극은 용매와 같은 오염물질을 가공하지 않고, 건식 전극은 본 명세서에 제공된 방법 및 물질로 제조된다.

[0042] 추가 양태에서, 본 명세서에 기재된 재료 및 방법을 사용하여 제조된 전극은 개선된 성능을 특징으로 할 수 있다. 개선된 성능은, 예를 들어 증가된 첫 번째 사이클 효율에 인한 것일 수 있다. 일부 양태에서, 본 명세서에 제공된 재료 및 방법에 의해 제조된 전극의 첫 번째 사이클 효율은 약 85% 초과이다. 추가 양태에서, 첫 번째 사이클 효율은 약 86%, 약 87%, 약 88%, 약 89% 약 90%, 약 91%, 약 92%, 약 93%, 약 94%, 약 95%, 또는 이들 사이에서 임의의 범위의 값이고, 예를 들어 약 90 내지 약 92% 또는 약 90 내지 약 94%의 범위 내일 수 있다.

[0043] 본 명세서에 기재되는 에너지 저장 장치는 장치의 수명에 걸쳐 동등한 직렬 저항에서 감소된 상승을 특징으로 할 수 있고, 이는 장치의 수명에 걸쳐 전력 밀도가 증가한 장치를 제공할 수 있다. 일부 양태에서, 본 명세서에 기재되는 에너지 저장 장치는 장치의 수명에 걸쳐 용량의 감소된 손실을 특징으로 할 수 있다. 다양한 양태에서 실현될 수 있는 추가 개선은 사이클링 동안 개선된 저장 안정성, 전력 전달, 및 감소된 용량 페이드를 포함하여 개선된 사이클링 성능을 포함한다. 일부 양태에서, 용량 유지율은 2000회 사이클 후 원래 용량의 적어도 75%, 적어도 80%, 적어도 85%, 또는 적어도 90%이다. 추가 양태에서, 2의 C-rate에서의 용량은 0.1의 C-rate에서의 용량의 적어도 75%, 적어도 80%, 적어도 85%, 또는 적어도 90%이다. 일부 양태는 사실상 동일한 활물질 로딩을 갖는 습식 전극 풀 셀(wet electrode full cell)보다 적어도 10%, 적어도 20%, 또는 적어도 30% 높은 1의 C-rate에서의 용량을 갖는 건식 전극 풀 셀을 제공한다.

[0044] 본 명세서에 제공되는 재료 및 방법은 다양한 에너지 저장 장치에서 구현될 수 있다. 에너지 저장 장치는 커패시터, 리튬 이온 커패시터(LIC), 울트라커패시터, 배터리, 또는 이들 중 둘 이상의 측면을 조합한 하이브리드 에너지 저장 장치 및/또는 하이브리드 셀일 수 있다. 바람직한 양태에서, 장치는 배터리이다. 에너지 저장 장치는 작동 전압을 특징으로 할 수 있다. 일부 양태에서, 본 명세서에 기재된 에너지 저장 장치는 약 0 V 내지 약 4.5 V의 작동 전압을 가질 수 있다. 추가 양태에서, 작동 전압은 약 2.7 V 내지 약 4.2 V, 약 3.0 내지 약 4.2 V, 또는 이들 사이에서 임의의 범위의 값일 수 있다.

[0045] 에너지 저장 장치는 하나 이상의 전극을 포함할 수 있다. 전극 필름은 하나 이상의 바인더 및 하나 이상의 활성 전극 재료(들)의 혼합물로부터 형성될 수 있다. 전극 필름은 하나 이상의 배터리, 커패시터, 커패시터-배터리 하이브리드, 풀 셀, 또는 다른 에너지 저장 시스템 또는 장치, 및 이들의 조합과 같은 다양한 에너지 저장 장치 및 시스템 중 어느 것과 다양한 양태에서 사용될 수 있음이 이해될 것이다. 일부 양태에서, 본 명세서에 기재되는 전극 필름은 리튬 이온 커패시터, 리튬 이온 배터리, 울트라커패시터, 또는 이들 중 둘 이상의 측면을 조합한 하이브리드 에너지 저장 장치의 성분일 수 있다.

[0046] 에너지 저장 장치는 임의의 적합한 형태, 예를 들어 평면형, 나선형으로 감긴, 버튼 모양 또는 파우치로 이루어질 수 있다. 에너지 저장 장치는 시스템, 예를 들어 발전 시스템, 무정전 전원 시스템(uninterruptible power source system, UPS), 광전지 발전 시스템, 예를 들어 공업 기기 및/또는 운송에 사용하기 위한 에너지 회수 시스템의 부품일 수 있다. 에너지 저장 장치는 하이브리드 전기 자동차(HEV), 플러그-인 하이브리드 전기 자동차(PHEV) 및/또는 전기 자동차(EV)를 포함하는 다양한 전자 장치 및/또는 자동차에 전력을 공급하는데 사용될 수 있다.

[0047] 도 1은 감소된 바인더 함량을 갖는 전극 필름을 갖는 에너지 저장 장치(100)의 예의 측 단면도를 도시한다. 에너지 저장 장치(100)는, 예를 들어 커패시터, 배터리, 커패시터-배터리 하이브리드, 또는 연료 전지로 분류될 수 있다.

[0048] 장치는 제1 전극(102), 제2 전극(104), 및 제1 전극(102)과 제2 전극(104) 사이에 배치되는 세퍼레이터(106)를 가질 수 있다. 전극(102) 및 (104) 중 하나 또는 모두는 본 명세서에 제공되는 재료 및 공정에 따라 제조될 수 있다. 제1 전극(102) 및 제2 전극(104)은 세퍼레이터(106)의 각각의 대향면에 인접하여 배치될 수 있다. 에너지 저장 장치(100)는 에너지 저장 장치(100)의 전극(102)과 전극(104) 사이에서 이온 연락을 용이하게 하기 위해 전해질(118)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 전해질(118)은 제1 전극(102), 제2 전극(104) 및 세퍼레이터(106)과 접촉할 수 있다. 전해질(118), 제1 전극(102), 제2 전극(104), 및 세퍼레이터(106)는 에너지 저장 장치 하우징(120) 내에 수용될 수 있다. 제1 전극(102), 제2 전극(104), 및 세퍼레이터(106), 또는 이의 구성 요소 중 하나 이상은 다공질 재료를 포함할 수 있다. 다공질 재료 내의 기공은 하우징(120) 내의 전해질(118)과의 반응성을 위해 억제(containment) 및/또는 증가된 표면적을 제공할 수 있다. 에너지 저장 장치 하우징(120)은 제1 전극(102), 제2 전극(104) 및 세퍼레이터(106) 주변에 밀봉될 수 있고, 주변 환경으로부터 물리적으로 밀봉될 수 있다.

[0049] 일부 양태에서, 제1 전극(102)은 애노드("음극")일 수 있고, 제2 전극(104)은 캐소드("양극")일 수 있다. 세퍼레이터(106)는 제1 전극(102)과 제2 전극(104)과 같은 세퍼레이터(106)의 양 측면에 인접한 2개의 전극을 전기적으로 절연하지만, 2개의 인접한 전극들 사이의 이온 연락을 허용하도록 구성된다. 세퍼레이터(106)는 적합한 다공성, 전기 절연성 재료를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 세퍼레이터(106)는 중합성 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 세퍼레이터(106)는 셀룰로오스 재료(예를 들어, 종이), 폴리에틸렌(PE) 재료, 폴리프로필렌(PP) 재료, 및/또는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 재료를 포함할 수 있다.

[0050] 일반적으로, 제1 전극(102) 및 제2 전극(104) 각각은 집전 장치 및 전극 필름을 포함한다. 전극(102) 및 (104)은 각각 전극 필름(112) 및 (114)를 포함한다. 전극 필름(112) 및 (114)는 임의의 적합한 형태, 크기 및 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 전극 필름은 약 30 미크론 (㎛) 내지 약 250 미크론, 예를 들어 약 50 미크론, 약 100 미크론, 약 150 미크론, 약 200 미크론, 약 250 미크론, 또는 이들 사이에서 임의의 범위의 값의 두께를 가질 수 있다. 전극 필름은 하나 이상의 재료를 포함할 수 있거나, 본 명세서에 제공되는 공정을 사용하여 제조될 수 있다. 일부 양태에서, 전극 필름(112) 및 (114) 중 적어도 하나는 바인더 재료 및 캐소드 활물질을 포함하는 전극 필름 혼합물을 포함할 수 있다. 설명한 바와 같이, 제2 전극 필름(114)은 캐소드 활물질 입자(122) 및 바인더 재료 입자(124), 및 감소된 바인더 함량을 포함한다. 일부 양태에서, 활물질은 캐소드 활물질일 수 있다. 일부 양태에서, 캐소드 활물질은, 예를 들어 금속 산화물, 금속 황화물, 황-탄소 복합재, 또는 리튬 금속 산화물일 수 있다. 리튬 금속 산화물은, 예를 들어 리튬 니켈 망간 코발트 옥사이드(lithium nickel manganese cobalt oxide, NMC), 리튬 망간 옥사이드(lithium manganese oxide, LMO), 리튬 철 포스페이트(lithium iron phosphate, LFP), 리튬 코발트 옥사이드(lithium cobalt oxide, LCO), 리튬 티타네이트(lithium titanate, LTO), 리튬 니켈 망간 옥사이드(LNMO) 및/또는 리튬 니켈 코발트 알루미늄 옥사이드(lithium nickel cobalt aluminum oxide, NCA)일 수 있다. 일부 양태에서, 캐소드 활물질은, 예를 들어 층상 전이 금속 산화물(예를 들어, $LiCoO_2$ (LCO), $Li(NiMnCo)O_2$ (NMC) 및/또는 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA)), 스피넬 망간 옥사이드 (예를 들어, $LiMn_2O_4$ (LMO) 및/또는 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ (LMNO)) 또는 올리빈(예를 들어 $LiFePO_4$)을 포함할 수 있다. 캐소드 활물질은 황 또는 리튬 설파이드(Li2S), 또는 다른 황-기반 재료, 또는 이들의 혼합물과 같은 황을 포함하는 재료를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 캐소드 필름은 적어도 50 중량%의 농도로 황 또는 황 활물질을 포함하는 재료를 포함한다. 일부 양태에서, 황 또는 황 활물질을 포함하는 재료를 포함하는 캐소드 필름은 적어도 10 mAh/cm^2의 면적-노멀라이징된 비용량(area-normalized specific capacity)(즉, 면적당 용량(areal capacity))을 갖는다. 일부 양태에서, 황 또는 황 활물질을 포함하는 재료를 포함하는 캐소드 필름은 1 g/cm^3의 전극 필름 밀도를 갖는다. 일부 양태에서, 황 또는 황 활물질을 포함하는 재료를 포함하는 캐소드 필름은

바인더를 더 포함한다.

[0051] 적어도 하나의 활물질은 하나 이상의 카본 재료를 포함할 수 있다. 카본 재료는, 예를 들어 그래파이트 재료(graphitic material), 그래파이트, 그래핀-함유 재료(graphene-containing material), 하드 카본(hard carbon), 소프트 카본(soft carbon), 카본 나노튜브(carbon nanotube), 다공성 카본(porous carbon), 전도성 카본(conductive carbon), 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 활성탄은 스팀 공정 또는 산/에칭 공정으로부터 유래될 수 있다. 일부 양태에서, 그래파이트 재료는 표면 처리된 재료일 수 있다. 일부 양태에서, 다공성 카본은 활성탄을 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 다공성 카본은 계층적으로 구조화된 카본(hierarchically structured carbon)을 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 다공성 카본은 구조화된 카본 나노튜브, 구조화된 카본 나노와이어 및/또는 구조화된 카본 나노시트를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 다공성 카본은 그래핀 시트를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 다공성 카본은 표면 처리된 카본일 수 있다. 바람직한 양태에서, 활물질은 그래파이트를 포함하고, 그래파이트로 필수적으로 이루어지거나 그래파이트로 이루어진다.

[0052] 또한, 제1 전극 필름(112) 및/또는 제2 전극 필름(114)은 하나 이상의 바인더를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 제1 전극 필름(112) 및/또는 제2 전극 필름(114)은 단일 바인더를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 바인더는 하나 이상의 폴리머를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 바인더는 하나 이상의 피브릴화 가능한 바인더 성분을 포함할 수 있다. 바인더 성분은 피브릴화되어 복수의 피브릴을 제공할 수 있으며, 피브릴은 필름의 하나 이상의 다른 구성 요소에 대해 목적하는 기계적 지지를 제공한다. 일부 양태에서, 바인더 성분은 하나 이상의 다양한 적합한 피브릴화 가능한 중합성 물질을 포함할 수 있다.

[0053] 일반적으로, 본 명세서에 기재된 전극 필름은 변형된 건식 제조 공정을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 일부 단계들은 미국 특허 공개 제2005/0266298호 및 미국 특허 공개 제2006/0146479호에 기재된 바와 같을 수 있다. 이러한, 및 본 명세서의 외부 문서에 대한 임의의 다른 참조의 내용 전체는 여기에 참조로 포함된다. 건식 제조 공정은 전극 필름의 형성 시에 용매가 사실상 사용되지 않거나 사용되지 않는 공정을 말하는 것일 수 있다. 예를 들어, 카본 재료 및 바인더를 포함하는 전극 필름의 성분은 건식 입자를 포함할 수 있다. 전극 필름을 형성하기 위한 건식 입자는 혼합되어 건식 입자 전극 필름 혼합물을 제공할 수 있다. 일부 양태에서, 전극 필름은 건식 입자 전극 필름 혼합물로부터 형성되어, 전극 필름의 성분의 중량 퍼센트 및 건식 입자 전극 필름 혼합물의 성분의 중량 퍼센트는 사실상 동일할 수 있다. 일부 양태에서, 건식 제조 공정을 사용하여 건식 입자 전극 필름 혼합물로부터 형성되는 전극 필름은 용매 및 이들로부터 생성되는 용매 잔기와 같은 임의의 가공 첨가제가 없거나 사실상 없을 수 있다. 일부 양태에서, 생성되는 전극 필름은 건식 입자 혼합물로부터 건식 공정을 사용하여 형성되는 자립형 전극 필름이다. 일부 양태에서, 생성되는 전극 필름은 건식 입자 혼합물로부터 건식 공정을 사용하여 형성되는 프리-스탠딩 전극 필름이다. 전극 필름의 형성 공정은 전극 필름이 피브릴화된 바인더를 포함하도록 피브릴화 가능한 바인더 성분(들)을 포함할 수 있다. 추가 양태에서, 프리-스탠딩 전극 필름은 집전 장치의 부재 하에 형성될 수 있다. 또 다른 양태에서, 전극 필름은 전극 필름이 자립형이 되도록 피브릴화된 폴리머를 포함할 수 있다.

[0054] 도 1을 계속 참조하여, 제1 전극(102) 및 제2 전극(104)은 각각 제1 전극 필름(112)과 접촉하는 제1 집전 장치(108), 및 제2 전극 필름(114)과 접촉하는 제2 집전 장치(110)를 포함한다. 제1 집전 장치(108) 및 제2 집전 장치(110)는 각각 대응하는 전극 필름과 외부 전기 회로(도시되지 않음) 사이에 전기적 결합을 용이하게 할 수 있다. 제1 집전 장치(108) 및/또는 제2 집전 장치(110)는 하나 이상의 전기 전도성 재료를 포함할 수 있고, 대응하는 전극과 외부 회로 사이에 전기 전하의 이동을 용이하게 하도록 선택된 임의의 적합한 형태 및 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 집전 장치는 알루미늄, 니켈, 구리, 레늄(rhenium), 니오븀, 탄탈럼, 및 은, 금, 플래티넘, 팔라듐, 로듐(rhodium), 오스뮴, 이리듐과 같은 귀금속 및 이들의 합금 및 조합을 포함하는 재료와 같은 금속성 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 집전 장치(108) 및/또는 제2 집전 장치(110)는 알루미늄 호일(aluminum foil)을 포함할 수 있다. 알루미늄 호일은 대응하는 전극과 외부 전기 회로 사이에 전기 전하의 이동을 제공하도록 크기가 조절된 직사각형 또는 사실상 직사각 형태를 가질 수 있다.

[0055] 일부 양태에서, 에너지 저장 장치(100)는 캐소드 활물질을 포함하는 캐소드를 포함하는 리튬 이온 배터리 또는 하이브리드 에너지 저장 장치이다. 일부 양태에서, 리튬 이온 배터리는 약 2.5 내지 4.5 V, 또는 2.7 내지 4.2 V에서 작동하도록 구성된다.

[0056] 본 명세서에 기재되는 기술은 선택된 조건 하에서 작동 가능하도록 에너지 저장 장치 내에서 개별적으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.

[0057] 일부 양태에서, 에너지 저장 장치(100)는 리튬 이온 커패시터, 리튬 이온 배터리, 또는 하이브리드 리튬 이온

장치와 같은 리튬 이온 에너지 저장 장치일 수 있다. 일반적으로, 리튬 이온 에너지 저장 장치는 리튬-함유 캐소드 활물질을 포함하는 캐소드, 및 리튬 이온과 상호 작용하는데 적합한 애노드 전극 필름을 포함한다.

[0058] 일부 양태에서, 애노드 전극 필름은 활물질, 바인더, 및 선택적으로 전도성 첨가제를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 전도성 첨가제는 카본 블랙과 같은 전도성 카본 첨가제를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 애노드의 활물질은 그래파이트 카본, 합성 그래파이트, 천연 그래파이트, 하드 카본, 소프트 카본, 그래핀, 메조포러스 카본, 규소, 규소 산화물, 주석, 주석 산화물, 게르마늄, 리튬 티타네이트, 혼합물, 또는 상기 물질들의 복합재를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 애노드 전극 필름은 약 90 중량% 내지 약 98 중량%, 또는 약 94 중량% 내지 약 97 중량%를 포함하는 약 80 중량% 내지 약 98 중량%의 활물질을 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 애노드 전극 필름은 약 1 중량% 내지 약 3 중량%를 포함하여 약 5 중량% 이하의 전도성 첨가제를 포함한다. 일부 양태에서, 애노드 전극 필름은 약 1.5 중량% 내지 10 중량%, 약 1.5 중량% 내지 5 중량%, 또는 약 3 중량% 내지 5 중량%를 포함하여 약 20 중량% 이하의 바인더를 포함한다. 일부 양태에서, 애노드 전극 필름은 약 4 중량%의 바인더를 포함한다. 일부 양태에서, 애노드 필름은 전도성 첨가제를 포함하지 않을 수 있다.

[0059] 일부 양태에서, 리튬 이온 에너지 저장 장치 전극의 전극 필름, 예를 들어 애노드 전극 필름은 가역적으로 리튬 이온을 인터칼레이팅하도록 구성된 카본을 포함한다. 일부 양태에서, 리튬 인터칼레이팅 카본은 그래파이트 카본, 그래파이트, 하드 카본, 소프트 카본 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 예를 들어, 전극의 전극 필름은 바인더 재료, 그래파이트 카본, 그래파이트, 그래핀-함유 카본, 하드 카본 및 소프트 카본 중 하나 이상, 및 전기 전도성 증진 재료를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 전극은 리튬 금속 및/또는 리튬 이온과 혼합된다. 애노드 전극 필름은 건식 자립형 전극 필름일 수 있다.

[0060] 일부 양태는 중합성 바인더 재료를 포함하는 하나 이상의 전극 필름을 갖는 애노드 및/또는 캐소드와 같은 전극을 포함한다. 일부 양태에서, 바인더는 PTFE를 포함할 수 있다. 추가 양태에서, 바인더는 PTFE 및 하나 이상의 추가적인 바인더 성분을 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 바인더는 하나 이상의 폴리올레핀 및/또는 이의 공중합체, 및 PTFE를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 바인더는 PTFE 및 하나 이상의 셀룰로오스, 폴리올레핀, 폴리에테르, 폴리에테르의 전구체, 폴리실록산, 이들의 공중합체, 및/또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 바인더는 분지형 폴리에테르(branched polyether), 폴리비닐에테르, 이들의 공중합체 및/또는 등을 포함할 수 있다. 바인더는 폴리실록산과 폴리실록산의 공중합체, 및/또는 폴리에테르 전구체의 공중합체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 바인더는 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리(페닐렌 옥사이드)(PPO), 폴리에틸렌-블럭-폴리(에틸렌 글리콜), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리디메틸실록산-코알킬메틸실록산(polydimethylsiloxane-coalkylmethylsiloxane), 이들의 공중합체, 및/또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 하나 이상의 폴리올레핀은 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 이들의 공중합체, 및/또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 바인더는 셀룰로오스, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 포함할 수 있다. 폴리머의 혼합물은 상기 폴리머들의 상호 침투형 네트워크 또는 공중합체를 포함할 수 있다.

[0061] 바인더는 다양한 적합한 비율의 중합체 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, PTFE는 약 100 중량% 이하의 바인더, 예를 들어 약 20 중량% 내지 약 80 중량%, 약 30 중량% 내지 약 70 중량%, 또는 약 30 중량% 내지 약 50 중량%를 포함하여 약 20 중량% 내지 약 95 중량%, 약 20 중량% 내지 약 90 중량%의 바인더일 수 있다. 추가 양태에서, 바인더는 바인더로서 PTFE, CMC, 및 PVDF를 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 전극 필름은 2 중량%의 PTFE, 1 중량%의 CMC, 및 1 중량%의 PVDF를 포함할 수 있다. 예를 들어, 바인더 혼합물은 전극 필름의 총 바인더 함량의 50%, 및 전극 필름의 총 질량의 2%인 PTFE의 질량을 포함할 수 있다.

[0062] 추가 양태에서, 에너지 저장 장치(100)는 적합한 리튬-함유 전해질로 충전된다. 예를 들어, 장치(100)는 리튬염, 및 비수성 또는 유기 용매와 같은 용매를 포함할 수 있다. 일반적으로, 리튬염은 산화 환원 안정한(redox stable) 음이온을 포함한다. 일부 양태에서, 음이온은 1가일 수 있다. 일부 양태에서, 리튬염은 헥사플루오로포스페이트(hexafluorophosphate, $LiPF_6$), 리튬 테트라플루오로보레이트(lithium tetrafluoroborate, $LiBF_4$), 리튬 퍼콜레이트(lithium perchlorate, $LiClO_4$), 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(lithium bis(trifluoromethansulfonyl)imide, $LiN(SO_2CF_3)_2$), 리튬 트리플루오로메탄설포네이트(lithium trifluoromethansulfonate, $LiSO_3CF_3$), 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 일부 양태에서, 전해질은 4급 암모늄 양이온 및 헥사플루오로포스페이트, 테트라플루오로보레이트 및 요오드로 이루어진 군에서 선택되는 음이온을 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 염 농도는 약 0.1 mol/L (M) 내지 약 5 M, 약 0.2 M 내지 약 3 M, 또는 약 0.3 M 내지 약 2 M일 수 있다. 다른 양태에서, 전해질의 염 농도는 약 0.7 M 내지 약 1 M일 수 있다.

특정 양태에서, 전해질의 염 농도는 약 0.2 M, 약 0.3 M, 약 0.4 M, 약 0.5 M, 약 0.6 M, 약 0.7 M, 약 0.8 M. 약 0.9 M, 약 1 M, 약 1.1 M, 약 1.2 M, 또는 이들 사이에서 임의의 범위의 값일 수 있다.

[0063] 일부 양태에서, 에너지 저장 장치는 용매를 포함할 수 있다. 용매는 장치의 공칭(nominal) 작동 조건 하에서 액체 상일 수 있다. 용매는 전해질의 모든 성분을 용해할 필요는 없고, 전해질의 임의의 성분을 완전히 용해할 필요는 없다. 추가 양태에서, 용매는 유기 용매일 수 있다. 일부 양태에서, 용매는 카보네이트, 에테르 및/또는 에스테르로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 용매는 카보네이트를 포함할 수 있다. 추가 양태에서, 카보네이트는, 예를 들어 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC), 비닐렌 카보네이트(VC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 및 이들의 조합과 같은 고리형 카보네이트(cyclic carbonate), 또는 예를 들어 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 및 이들의 조합과 같은 비고리형 카보네이트(acyclic carbonate)로부터 선택될 수 있다. 특정 양태에서, 전해질은 $LiPF_6$, 및 하나 이상의 카보네이트를 포함할 수 있다.

[0064] 일부 양태에서, 활물질은 처리된 카본 재료를 포함하고, 처리된 카본 재료는 미국 특허 공개 제2014/0098464호에 기재된 바와 같은 다수의 수소 함유 작용기, 질소 함유 작용기 및/또는 산소 함유 작용기의 감소를 포함한다. 예를 들어, 처리된 카본 입자는 약 20% 내지 약 50%를 포함하는 비처리된 카본 표면에 비해 처리된 탄소의 하나 이상의 표면에 다수의 하나 이상의 작용기의 감소, 예를 들어 하나 이상의 작용기에서 약 10% 내지 약 60%의 감소를 포함할 수 있다. 처리된 카본은 감소된 수의 수소 함유 작용기, 질소 함유 작용기, 및/또는 산소 함유 작용기를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 처리된 카본 재료는 약 0.5% 미만을 포함하여 수소를 함유하는 약 1% 미만의 작용기를 포함한다. 일부 양태에서, 처리된 카본 재료는 약 0.1% 미만을 포함하여 질소를 함유하는 약 0.5% 미만의 작용기를 포함한다. 일부 양태에서, 처리된 카본 재료는 약 3% 미만을 포함하여 산소를 함유하는 약 5% 미만의 작용기를 포함한다. 추가 양태에서, 처리된 카본 재료는 미처리된 카본 재료보다 약 30% 적은 수소 함유 작용기를 포함한다.

[0065] 일부 양태에서, 에너지 저장 장치의 제조방법이 제공된다. 도 2는 에너지 저장 장치에 사용하기 위한 전극 필름 혼합물을 제조하기 위한 방법(200)의 양태를 도시한다. 단계(202)에서, 활성 재료, 다공성 카본, 및 선택적으로 전도성 첨가제를 혼합하여 활물질 혼합물을 형성한다. 단계(204)에서, 활물질 혼합물을 저전단 공정에서 바인더와 혼합하여 전극 필름 혼합물을 형성한다. 단계(206)에서, 전극 필름 혼합물을 캘린더링하여 프리 스탠딩 전극 필름을 형성한다. 일반적으로, 단계(206)는 전극 필름이 자립형이 되도록 전극 필름 내에서 바인더 매트릭스를 생성한다. 단계(208)에서, 프리 스탠딩 전극 필름을 선택적으로 집전 장치에 라미네이팅한다. 일부 양태에서, 방법(200)의 각각의 단계는 용매가 사용되지 않는 건식 공정 단계이다.

[0066] 실시예

[0067] 비교예 1

[0068] 활성탄을 건식 PVDF 분말과 4:2의 질량비로 혼합하고, 혼합물을 10분 동안 블렌딩했다. 생성된 혼합 분말을 제트 밀링했다. NMC622, 추가적인 활성탄, 및 카본 블랙을 첨가하고, 생성된 혼합물을 균일한 탭 밀도까지 블렌딩했다. 분말을 제트-밀링된 활성탄/PVDF 혼합물과 혼합하고, 생성된 혼합물을 5분 동안 블렌딩했다. 마지막으로, PTFE를 첨가하고, 혼합물을 10분 동안 블렌딩했다. 최종 전극 필름은 88:5:2:2:3의 NMC622:활성탄:카본 블랙:PVDF:PTFE를 포함했다. 따라서, 활물질 로딩은 88%였고, 총 바인더 로딩은 5%였다.

[0069] 비교예 2

[0070] 활성탄을 건식 PVDF 분말과 4:2의 질량비로 혼합하고, 혼합물을 10분 동안 블렌딩했다. 생성된 혼합 분말을 제트 밀링했다. NMC811, 추가적인 활성탄, 및 카본 블랙을 첨가하고, 생성된 혼합물을 균일한 탭 밀도까지 블렌딩했다. 분말을 제트-밀링된 활성탄/PVDF 혼합물과 혼합하고, 생성된 혼합물을 5분 동안 블렌딩했다. 마지막으로, PTFE를 첨가하고, 혼합물을 10분 동안 블렌딩하고, 2-롤 캘린더 밀에서 압축하여 프리-스탠딩 필름을 형성했다. 최종 전극 필름은 92:3.3:1.5:1.7:1.5의 NMC811:활성탄:카본블랙:PVDF:PTFE를 포함했다. 따라서, 활물질 로딩은 92%였고, 총 바인더 로딩은 3.2%였다. 캐소드 필름을 카본 코팅된 알루미늄 호일 상에 라미네이팅하여 16.6 mg/cm2의 로딩 중량 및 53 미크론의 두께를 갖는 건식 코팅된 전극을 수득했다. 전극을 CR2032 코인 셀 내에서 리튬 금속 카운터 전극에 대해 평가했다. 제1 충전 및 방전 비용량은 각각 약 224 mAh/g 및 202 mAh/g로 측정되었다.

[0071] 실시예 1

[0072] NMC622 (Umicore), 활성탄 (YP-17D, Kuraray), 및 전도성 카본 (카본 블랙, Ketjenblack ECP600JD, Lion Corp.)을 혼합하고, 혼합물을 3800 rpm에서 30 내지 45분 동안 블렌딩했다. 그 후, PTFE를 첨가하고, 생성된 혼합물을 고전단 하에서 3800 rpm에서 추가 20 내지 25분 동안 블렌딩했다. 최종 전극 필름은 94:2:1:3의 NMC622:활성탄:전도성 카본:PTFE를 포함했다. 따라서, 활물질 로딩은 94%, 총 바인더 로딩은 3%였다.

[0073] 실시예 2

[0074] 최종 전극 필름이 95:2:1:2의 NMC622:활성탄:전도성 카본:PTFE를 포함하는 것을 제외하고 실시예 1의 방법에 따라 제2 전극 필름을 제조했다. 따라서, 활성 재료 로딩은 95%, 총 바인더 로딩은 2%였다.

[0075] 실시예 1 및 2의 2개의 전극 필름에 대한 데이터를 표 1에 제공했다. 충전 용량, 방전 용량, 및 효율은 실시예 1 및 실시예 2의 캐소드 반전지에 대한 것이다. 표 1에서, 걸리 수(Gurley number)는 평방 인치당 60 파운드의 표준 정압이 적용될 때 100cc의 공기가 1 평방 인치의 막을 통과하는 시간을 초로 나타낸다.

[0076] [표 1]

실시예	두께 (μm)	로딩 (mg/cm^2)	걸리 수 (Gurley number) (초)	충전 용량 (mAh/g)	방전 용량 (mAh/g)	첫번째 사이클 효율 (%)
1	130-133	40	22-26	197	179	91
2	131-133	40	18-21	196	178	90.8

[0077]

[0078] 실시예 3

[0079] 다양한 캐소드 활물질을 포함하는 것을 제외하고 실시예 1의 방법을 따라 추가적인 캐소드 전극 필름을 제조했다. PTFE는 각각의 전극 필름에서 단독 바인더였다. 도 3a-3f는 다음과 같이 다양한 캐소드 전극 필름에 대한 전압 대 비용량(specific capacity) 데이터를 제공한다: 도 3a-NMC811, 도 3b- NMC111, 도 3c- NMC532, 도 3d-NCA, 도 3e- NMC622, 및 도 3f- 황-탄소 복합재. 도 3a-3e에서 볼 수 있듯이, 각각의 NMC 건식 코팅된 전극은 방전 공정의 마지막에 안정한 전압 안정기(plateaus)를 갖는 방전 프로파일을 나타내어, 활물질을 설명하는 이들의 대응하는 고안된 비용량을 수득했고(NCA 비 충전 용량은 약 219 mAh/g이고, 비 방전 용량은 195-200 mAh/g이고; NMC622 비 충전 용량은 약 200 mAh/g이고, 비 방전 용량은 약 175 mAh/g이고; NMC811 비용량은 약 195-210 mAh/g임), 이는 거의 모든 활물질 입자가 각 경우에 접근 가능함을 나타낸다.

[0080] 실시예 4

[0081] 2개의 셀, 건식 공정으로 제조된 제1 셀 전극, 및 습식 공정을 통해 제조된 전극을 갖는 제2 셀을 제조했다. 모든 셀의 캐소드는 동일한 농도의 활물질에서 캐소드 활물질로서 NMC111 및 애노드 활물질로서 그래파이트를 포함했다. 방전 전에 0.1 C의 정전류를 인가해 셀을 100% SOC로 충전했다. 다양한 C-rate에서 방전을 수행했다. 낮은 정전류 방전 하에서, 코팅된 전극 유형들 모두는 105 mAh의 셀 방전 용량을 수득했고, 결과를 표준으로 사용하여 셀 용량을 노멀라이징했다. 각각의 셀에 대해 전극 로딩은 5 mAh/cm^2 (36 mg/cm^2에서 캐소드)였고, 충전 및 방전 동안 컷-오프 전압(cut-off voltage)은 각각 4.2V 및 2.8V였다. 건식 코팅된 및 습식 코팅된 셀에 대한 비교 용량 유지율 데이터를 도 4에 제공했다. 건식 공정 전극 필름은 높은 방전 속도에서 더 우수한 용량을 가졌다(측정된 바와 같이 1 C 이하).

[0082] 실시예 5

[0083] 5개의 추가적인 셀을 제조했고, 각각은 건식 공정으로 제조된 NMC111 캐소드 전극 필름을 포함했다. 각각의 셀은 파우치 셀 형태로 건식 코팅된 NMC111 (94 중량% 로딩) 캐소드 및 그래파이트 (96 중량% 로딩) 애노드 전극을 포함했다. NMC111 전극 로딩은 27 mg/cm^2(면적당 용량 4 mAh/cm^2)였다. 셀을 정전류에서 4.2V로, 그 후 4.2V의 정전압으로 충전하고, 2.8V로 방전했다. 도 5는 속도 성능 데이터를 제공한다. 건식 코팅된 전극을 포함하는 5개의 셀의 각각에 대한 용량 유지율은 2C 방전 속도에서 90% 이상이었다.

[0084] 도 5에서 볼 수 있듯이, 건식 코팅된 전극에서 더 높은 속도 능력이 확인되었다. 높은 에너지 밀도 및 전력 능력은 건식 코팅된 전극의 낮은 전하 전달 및 접촉 저항에 기인한다.

[0085] 실시예 6

[0086] 건식 공정에 의해 제조된 전극을 갖는 셀은 각각 0.5C/1C의 정전류 충전 및 방전 속도를 사용하여 100% 방전심도(DPD)에서 사이클링했다. 사이클링 성능은 파우치 셀 포멧에서 건식 코팅된 전극을 포함하여 NMC111/그래파이트 셀 상에서 측정했다. 전극 로딩은 4 mAh/cm^2였다. 충전 및 방전에 대해 컷-오프 전압은 각각 4.2 V 및 2.7 V였다. 도 6에서 셀이 2000 사이클 이후에 초기 용량의 85% 초과 (거의 90%)를 전달했음을 관측할 수 있다.

[0087] 실시예 7

[0088] 제형 1-4의 낮은 바인더 함량을 갖는 건식 캐소드 필름을 표 2에 나타냈다. 제형 1-4로 제조된 캐소드 반전지의 전압 대 비용량을 도 7a-7d에 도시된 바와 같이 측정했고, 이들의 방전 용량 및 효율을 표 2에 나타냈다. 약 10분 동안 고속 블렌딩에 의해 NMC811, 활성탄 및 카본 블랙을 혼합하여 치밀한 분말 혼합물을 생성함으로써 제형 1-3을 제조했다. 치밀화된 분말 혼합물에 PTFE 바인더를 첨가한 후 추가 10분 동안 중간 속도에서 블렌딩했다. 제형 1-3과 유사한 공정으로 제형 4를 제조했지만, 필름을 NMC622, 활성탄 및 카본 블랙으로 제조하고, 공진 음향 믹서를 사용하여 비파괴적으로 혼합했다.

[0089] [표 2]

[0090]

제형	활물질	활성탄	카본블랙	바인더	로딩	방전 용량	첫번째 사이클 효율
1	98 중량% NMC811	0.25 중량%	0.5 중량%	1.25 중량% PTFE	38.4mg/cm2	194mAh/g	87.1%
2	97 중량% NMC811	0.5 중량%	0.5 중량%	2 중량% PTFE	31.4mg/cm2	214mAh/g	93.6%
3	97 중량% NMC811	0.75 중량%	0.5 중량%	1.75 중량% PTFE	33.2mg/cm2	214mAh/g	92.7%
4	97 중량% NMC622	0.75 중량%	0.5 중량%	1.75 중량% PTFE	35.7mg/cm2	179mAh/g	91.1%

[0091] 본 발명의 특정 양태가 기재되었으나, 이들 양태는 예시로서만 제시되었으며, 본 개시의 범위를 한정하려는 것은 아니다. 실제로, 본 명세서에 기재된 신규한 방법 및 시스템은 다양한 다른 형태로 실시될 수 있다. 또한, 본 명세서에 기재된 시스템 및 방법의 다양한 생략, 치환 및 변화가 본 개시의 사상을 벗어나지 않고 수행될 수 있다. 첨부된 청구범위 및 이들의 등가물은 본 개시의 범위 및 사상에 속할 이러한 형태 또는 변형을 보호하도록 의도된다. 따라서, 본 발명의 범위는 단지 첨부된 청구범위를 참조해서만 정의된다.

[0092] 특정한 측면, 양태, 또는 예시와 함께 기재되는 특성, 재료, 특징, 또는 그룹은 이들과 양립 불가능하지 않는 한, 본 명세서의 이 섹션 또는 다른 부분에서 기재되는 임의의 다른 측면, 양태 또는 예시에 적용될 것임이 이해될 것이다. 본 명세서에 개시된 모든 특성 (임의의 첨부된 청구범위, 요약 및 도면을 포함) 및/또는 본 명세서에 개시된 임의의 방법 또는 과정의 모든 단계는, 이러한 특성 및/또는 단계의 적어도 일부가 상호 간에 제한적인 조합을 제외한 임의의 조합으로 결합될 수 있다. 보호는 임의의 상기 양태의 세부사항으로 제한되지 않는다. 보호는 본 명세서에 개시된 특성(임의의 첨부한 청구범위, 요약 및 도면을 포함) 중 임의의 신규한 것, 또는 이들의 임의의 신규한 조합, 또는 본 명세서에 개시된 임의의 방법 또는 과정의 단계 중 임의의 신규한 것, 또는 이들의 임의의 신규한 조합까지 확장한다.

[0093] 또한, 별도의 구현의 맥락에서 본 개시에 기재된 어떤 특성이 단일 구현을 조합하여 또한 구현될 수 있다. 반대로, 단일 구현의 맥락에서 기재된 다양한 특성이 별도로 또는 임의의 적합한 하위 조합(subcombination)으로, 다중 구현으로서 또한 구현될 수 있다. 또한, 특성이 어떤 조합에서 기능하는 것으로서 상기에 기재될 수 있으나, 청구된 조합으로부터 비롯된 하나 이상의 특성은 일부 경우들에서 조합으로부터 삭제될 수 있고, 조합이 하위 조합 또는 하위 조합의 변형으로서 청구될 수 있다.

[0094] 또한, 작동이 특정한 순서로 도면에서 묘사되거나 또는 본 명세서에서 기재될 수 있으나, 목적하는 결과를 달성

하기 위해, 이러한 작동이 제시된 특정한 순서 또는 순차적인 순서로 수행될 필요가 없거나, 또는 모든 작동들이 수행될 필요가 없다. 묘사되지 않았거나 또는 기재되지 않은 다른 작동이 예시적 방법 및 과정에 포함될 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 추가의 작동이 기재된 작동 중 임의의 작동 이전에, 이후에, 동시에 또는 이들 사이에서 수행될 수 있다. 더욱이, 작동은 다른 구현에서 재배열되거나 또는 순서가 재배치될 수 있다. 통상의 기술자는 몇몇 양태에서, 도시되거나/되고 개시된 과정에서 수행되는 실제 단계가 도면에 제시된 바와 상이할 수 있다는 것을 인식할 것이다. 양태에 따라, 상기 기재된 단계들 중 어떤 단계는 제거될 수 있고, 다른 단계들이 추가될 수 있다. 더욱이, 상기 개시된 특정 양태의 특성 및 속성이 상이한 방식으로 결합되어 추가의 양태를 형성할 수 있으며, 이들 모두는 본 개시의 범위에 속할 것이다. 또한, 상기 기재된 구현에서의 다양한 시스템 구성의 분리는 모든 구현에서 이러한 분리를 요구하는 것으로 이해해서는 안되며, 기재된 구성 및 시스템이 일반적으로 단일 제품에 함께 포함될 수 있거나 또는 다중 제품으로 패키징 될 수 있다는 것을 이해해야 할 것이다. 예를 들어, 본원에 기재된 에너지 저장 시스템에 대한 임의의 구성은 별도로, 또는 함께 포함되어(예, 함께 패키징 또는 함께 첨부되어) 제공되어, 에너지 저장 시스템을 형성할 수 있다.

[0095] 본 개시의 목적으로, 어떤 측면, 이점, 및 신규한 특성이 본원에 기재된다. 모든 이러한 이점들이 임의의 특정한 양태에 따라 반드시 달성될 필요는 없다. 따라서, 예를 들어, 통상의 기술자는 본 개시가 본원에 교시된 하나의 이점 또는 이점의 그룹을 달성하는 방식으로 실시될 수 있거나 또는 수행될 수 있다는 것을 인지할 것이나, 본원에서 교시 또는 제시될 수 있는 다른 이점을 반드시 달성할 필요는 없다.

[0096] "할 수 있다(can)", "할 수 있다(could)", "~일 수 있다(might)", 또는 "(~일 수 있다(may)"와 같은 조건부 표현(Conditional language)은 이용된 문맥 내에서 달리 명시하지 않거나 또는 달리 이해되지 않는 한, 일반적으로 어떤 양태가 어떤 특성, 요소 및/또는 단계를 포함하나, 다른 양태는 그렇지 않다는 것을 전달하도록 의도된다. 따라서, 이러한 조건부 표현은 일반적으로 특성, 요소, 및/또는 단계가 하나 이상의 양태에 요구되는 임의의 방식이거나, 또는 하나 이상의 양태가 사용자 인풋 또는 프롬프팅(prompting)과 함께 또는 이들 없이, 이들 특성, 요소, 및/또는 단계가 임의의 특정한 양태에 포함될 것인지 또는 임의의 특정한 양태에서 수행될 것인지를 결정하는 로직을 필수적으로 포함한다는 것을 내포하도록 의도되지 않는다.

[0097] "X, Y, 및 Z 중 적어도 하나(at least one of X, Y, and Z)"라는 구절과 같은 결합 표현(Conjunctive language)은 달리 특정하게 명시되지 않는 한, 그렇지 않다면 일반적으로 이용되는 문맥으로 이해되어, 항목, 용어 등이 X, Y, 또는 Z 중 하나일 수 있다는 것을 전달할 것이다. 따라서, 이러한 결합 표현은 일반적으로 어떤 양태가 X의 적어도 하나, Y의 적어도 하나, 및 Z의 적어도 하나의 존재를 요구하는 것을 내포하도록 의도되지 않는다.

[0098] "대략(approximately)", "약(about)", "일반적으로(generally)", 및 "사실상(substantially)"이라는 용어를 비롯한 정도의 표현은 목적하는 기능을 여전히 수행하거나 또는 목적하는 결과를 여전히 달성하는 명시된 값, 양, 또는 특징에 가까운 값, 양, 또는 특징을 나타낸다.

[0099] 본 개시의 범위는 본 명세서의 이 섹션 또는 다른 부분에서의 바람직한 양태의 특정한 개시에 의해 한정되도록 의도되지 않고, 본 명세서의 이 섹션 또는 다른 부분에서 제시되거나 또는 미래에 제시되는 청구범위에 의해 정의될 수 있다. 청구범위의 표현은 청구범위에서 사용된 표현에 기초하여 넓게 해석될 것이고, 본 명세서에서 기재되거나 또는 본 출원의 심사과정 동안의 예시에 한정되지 않는데, 이러한 예시들은 비-제한적으로 해석되어야 한다.

[0100] 양태

[0101] 다양한 실시예 양태가 하기에 제공된다.

[0102] 1. 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법으로서,

[0103] 상기 방법은,

[0104] 활물질과 다공성 카본 재료를 혼합하여 건식 활물질 혼합물(dry active material mixture)을 형성하는 단계;

[0105] 상기 건식 활물질 혼합물과 건식 바인더를 혼합하여 건식 전극 필름 혼합물을 형성하는 단계; 및

[0106] 상기 건식 전극 필름 혼합물을 캘린더링하여 약 2 중량% 이하의 바인더 로딩(loading)을 갖는 프리-스탠딩 건식 전극 필름(free-standing dry electrode film)을 형성하는 단계;를 포함하는 것인, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법.

[0107] 2. 양태 1에 있어서, 상기 건식 전극 필름 혼합물을 캘린더링하는 단계는 3회 이하로 캘린더를 통과하는 것을 포함하는 것인, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법.

[0108] 3. 양태 1 또는 2에 있어서, 상기 활물질과 다공성 카본 재료를 혼합하는 단계와 상기 건식 활물질 혼합물과 건식 바인더를 혼합하는 단계 중 적어도 하나는 비파괴적 혼합 공정에 의해 수행되는 것인, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법.

[0109] 4. 양태 3에 있어서, 상기 비파괴적 혼합 공정은 공진 음향 혼합 공정(resonant acoustic mixing process)인 것인, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법.

[0110] 5. 양태 3에 있어서, 상기 비파괴적 혼합 공정은 약 10 미터/분 내지 약 40 미터/분의 선단 속도(tip speed)를 갖는 블레이드형 믹서에 의해 수행되는 것인, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법.

[0111] 6. 양태 1 또는 2에 있어서, 상기 활물질과 다공성 카본 재료를 혼합하는 단계와 상기 건식 활물질 혼합물과 건식 바인더를 혼합하는 단계 중 적어도 하나는 고전단 공정(high shear process)에 의해 수행되는 것인, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법.

[0112] 7. 양태 6에 있어서, 상기 고전단 공정은 제트 밀링 공정(jet milling process)을 포함하는 것인, 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름의 제조방법.

[0113] 8. 에너지 저장 장치의 건식 전극 필름으로서,

[0114] 약 90 중량% 내지 약 99 중량%의 건식 활물질; 및

[0115] 약 2 중량% 이하의 건식 바인더;를 포함하고,

[0116] 상기 건식 전극 필름은 프리-스탠딩인 것인, 건식 전극 필름.

[0117] 9. 양태 8에 있어서, 상기 건식 전극 필름은 약 95 중량% 내지 약 98 중량%의 건식 활물질을 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

[0118] 10. 양태 8 또는 9에 있어서, 상기 건식 활물질은 적어도 약 10 ㎛의 D_{50} 입자 크기를 갖는 건식 활물질 입자를 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

[0119] 11. 양태 10에 있어서, 상기 건식 활물질 입자는 약 10 ㎛ 내지 약 20 ㎛의 D_{50} 입자 크기를 갖는 것인, 건식 전극 필름.

[0120] 12. 양태 8 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 상기 건식 활물질은 금속 산화물, 금속 황화물, 황-탄소 복합재, 리튬 금속 산화물 및 황을 포함하는 재료 중 적어도 하나로부터 선택되는 것인, 건식 전극 필름.

[0121] 13. 양태 8 내지 12 중 어느 하나에 있어서, 상기 전극 필름은 약 1 중량% 내지 약 2 중량%의 건식 바인더를 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

[0122] 14. 양태 8 내지 13 중 어느 하나에 있어서, 상기 건식 바인더는 단일 건식 바인더로 필수적으로 이루어지는 것인, 건식 전극 필름.

[0123] 15. 양태 8 내지 14 중 어느 하나에 있어서, 상기 건식 바인더는 건식 피브릴화 가능한 바인더(dry fibrillizable binder)를 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

[0124] 16. 양태 15에 있어서, 상기 건식 피브릴화 가능한 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

[0125] 17. 양태 8 내지 16 중 어느 하나에 있어서, 상기 건식 전극 필름은 약 8 중량% 이하의 다공성 카본 재료를 더 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

[0126] 18. 양태 17에 있어서, 상기 다공성 카본 재료는 활성탄(activated carbon)을 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

[0127] 19. 양태 8 내지 18 중 어느 하나에 있어서, 상기 건식 전극 필름은 약 5 중량% 이하의 전도성 첨가제를 더 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

[0128] 20. 양태 19에 있어서, 상기 전도성 첨가제는 전도성 카본 재료를 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

[0129] 21. 양태 20에 있어서, 상기 전도성 카본 재료는 카본 블랙을 포함하는 것인, 건식 전극 필름.

[0130] 22. 집전 장치와 접촉하고 있는 양태 8 내지 21 중 어느 하나의 건식 전극 필름을 포함하는 전극.

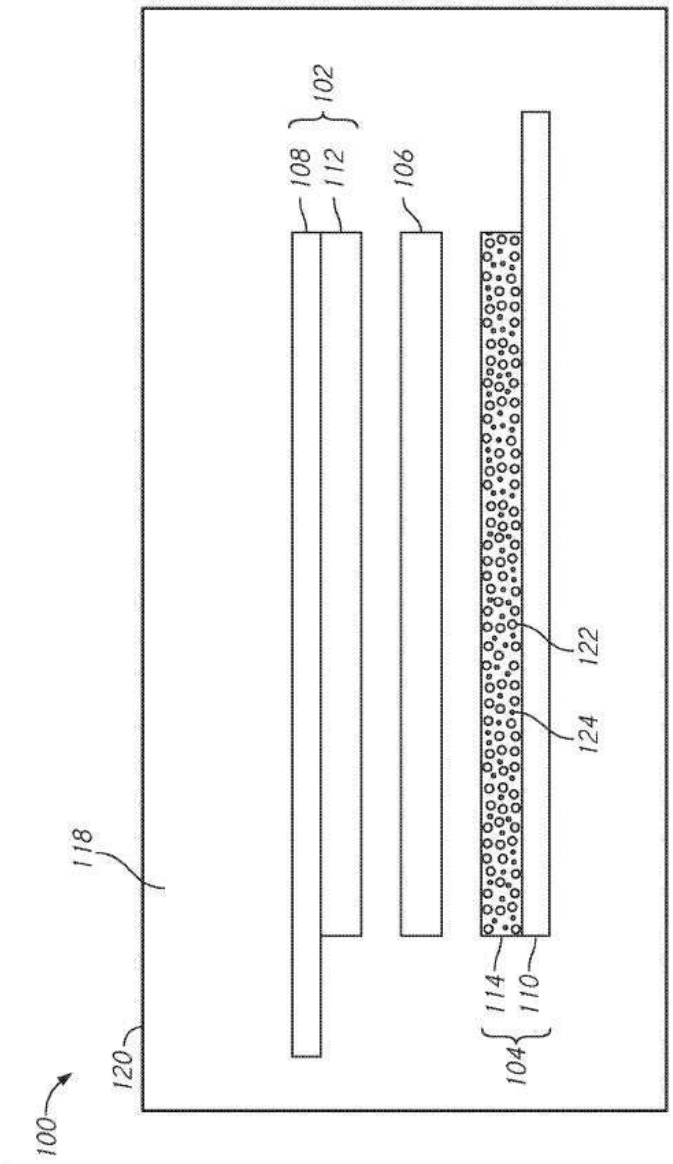
[0131] 23. 양태 22의 전극을 포함하는 리튬 이온 배터리.

[0132] 24. 양태 23에 있어서, 상기 리튬 이온 배터리는 적어도 약 90%의 첫 번째 사이클 장치 효율(first cycle device efficiency)을 갖는 것인, 리튬 이온 배터리.

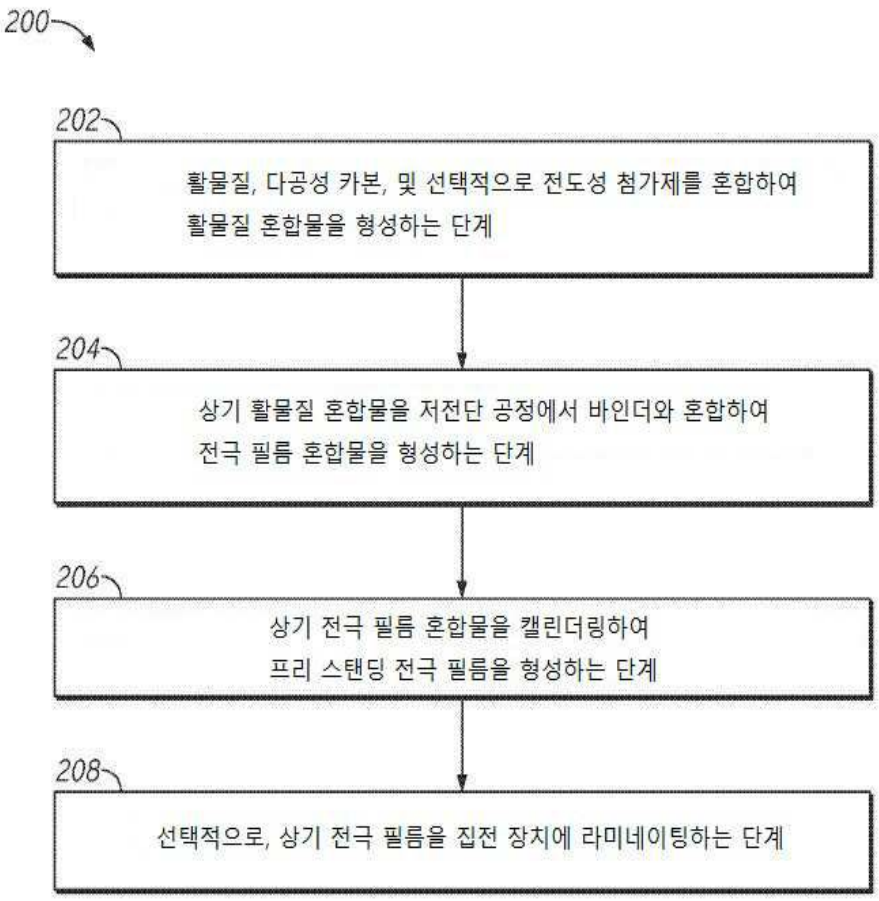
[0133] 25. 양태 24에 있어서, 상기 리튬 이온 배터리는 약 90% 내지 약 94%의 첫 번째 사이클 장치 효율을 갖는 것인, 리튬 이온 배터리.

도면

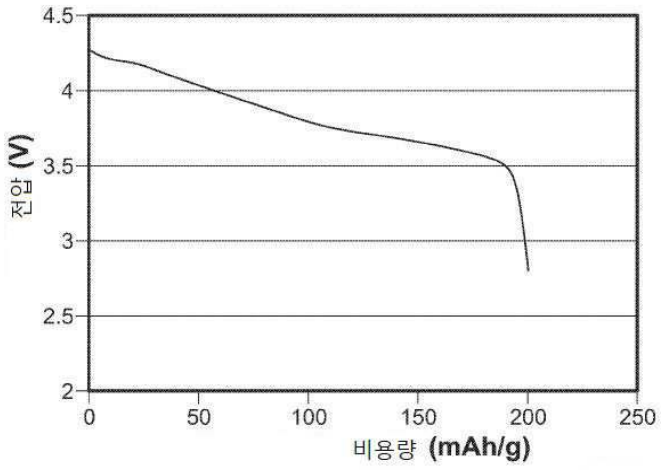
도면1



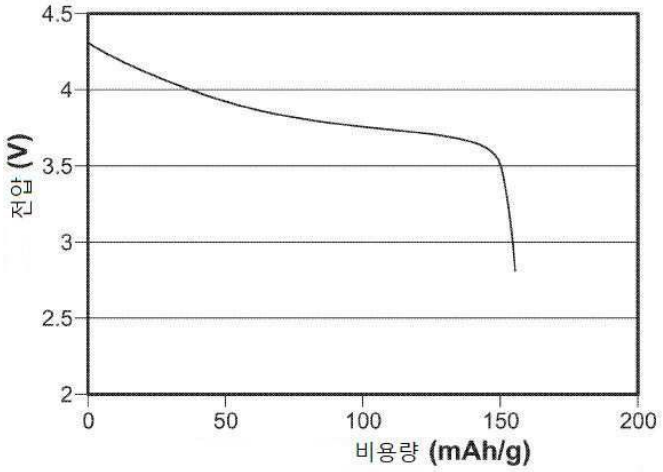
도면2


200
202
활물질, 다공성 카본, 및 선택적으로 전도성 첨가제를 혼합하여
활물질 혼합물을 형성하는 단계
204
상기 활물질 혼합물을 저전단 공정에서 바인더와 혼합하여
전극 필름 혼합물을 형성하는 단계
206
상기 전극 필름 혼합물을 캘린더링하여
프리 스탠딩 전극 필름을 형성하는 단계
208
선택적으로, 상기 전극 필름을 집전 장치에 라미네이팅하는 단계

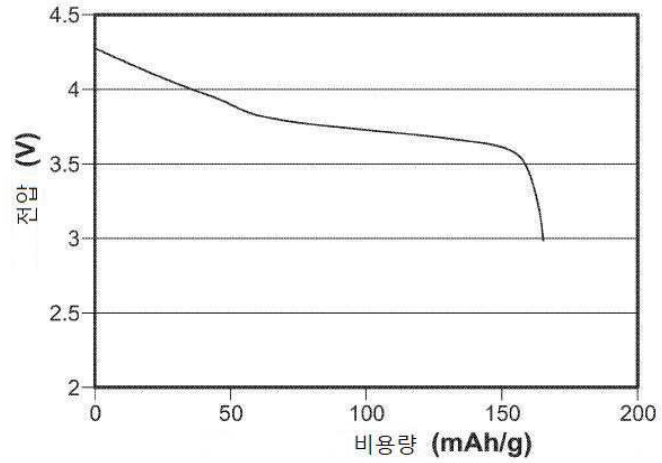
도면3a


4.5
4
3.5
3
2.5
2
전압 (V)
0
50
100
150
200
250
비용량 (mAh/g)

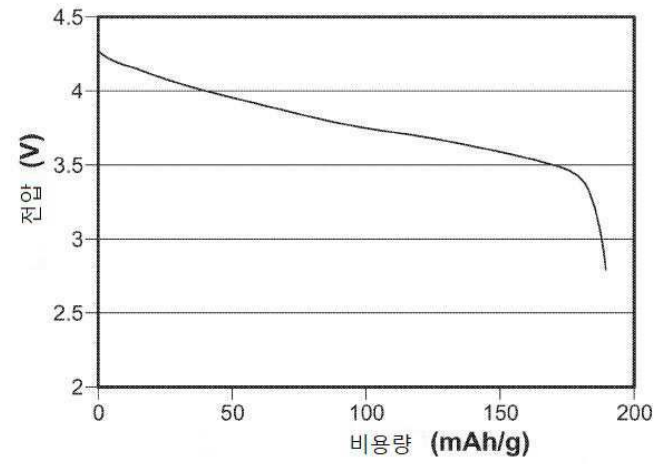
도면3b



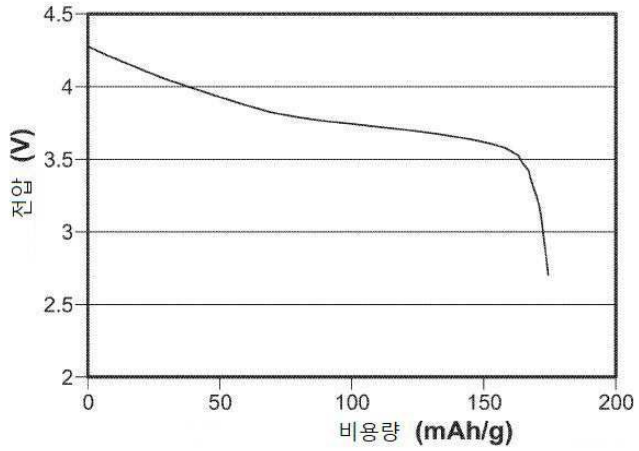
도면3c



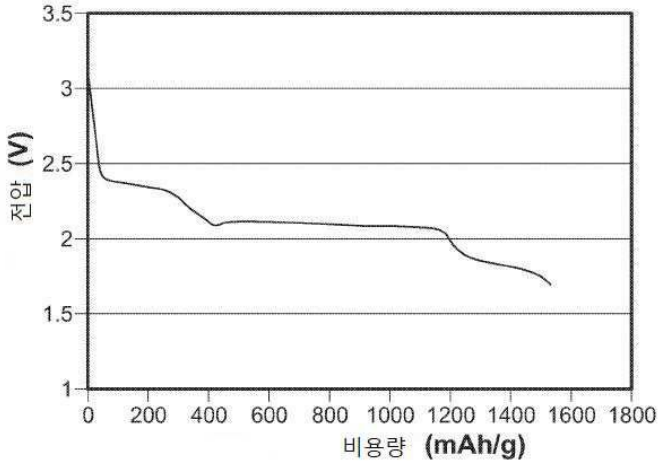
도면3d



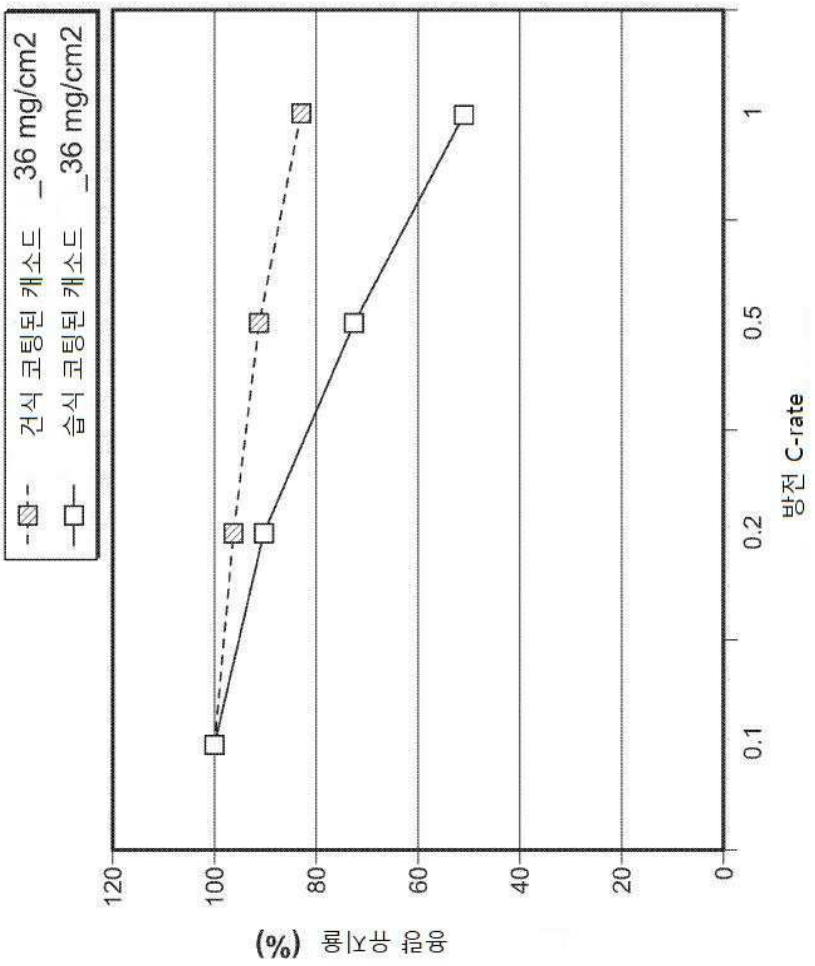
도면3e


4.5
4
3.5
3
2.5
2
전압 (V)
0
50
100
150
200
비용량 (mAh/g)

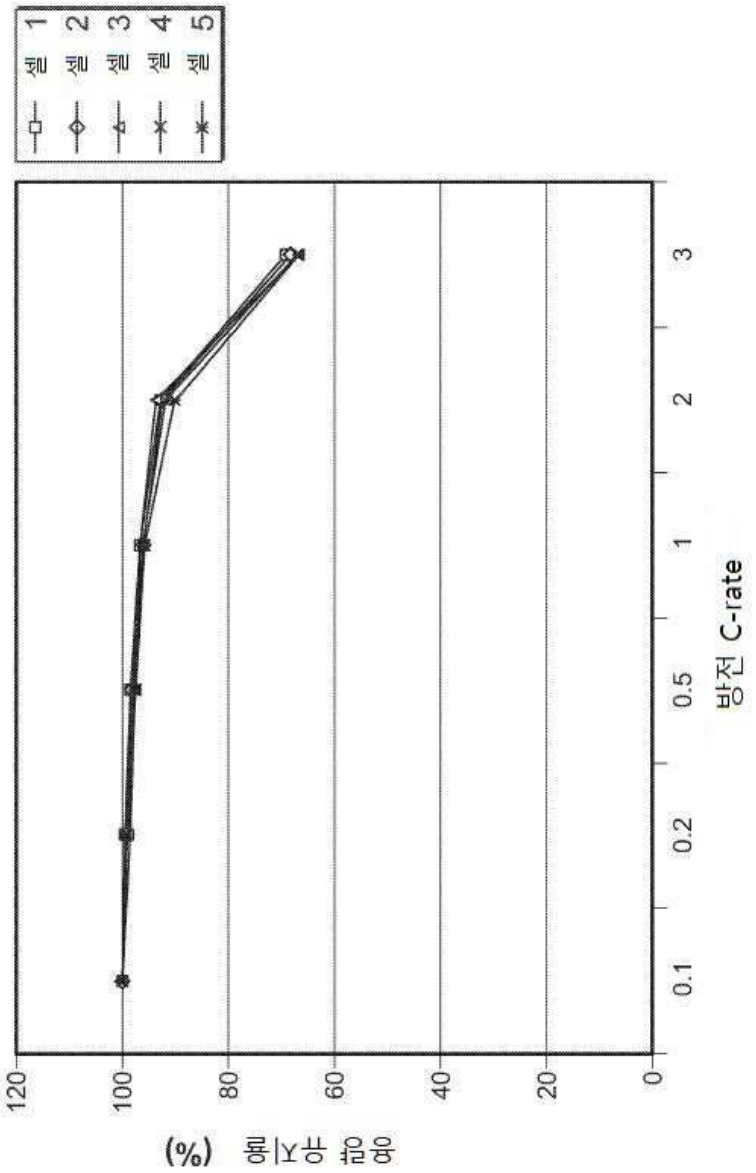
도면3f


3.5
3
2.5
2
1.5
1
전압 (V)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
비용량 (mAh/g)

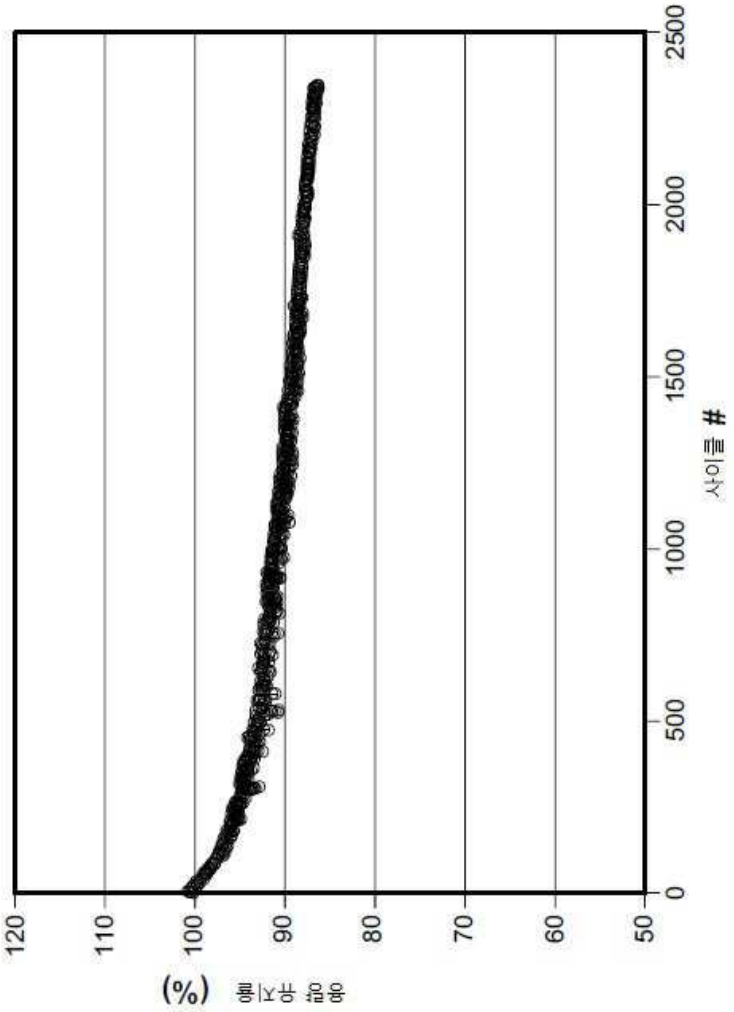
도면4


건식 코팅된 캐소드 _36 mg/cm2
습식 코팅된 캐소드 _36 mg/cm2
용량 유지율 (%)
120
100
80
60
40
20
0
0.1
0.2
0.5
1
방전 C-rate

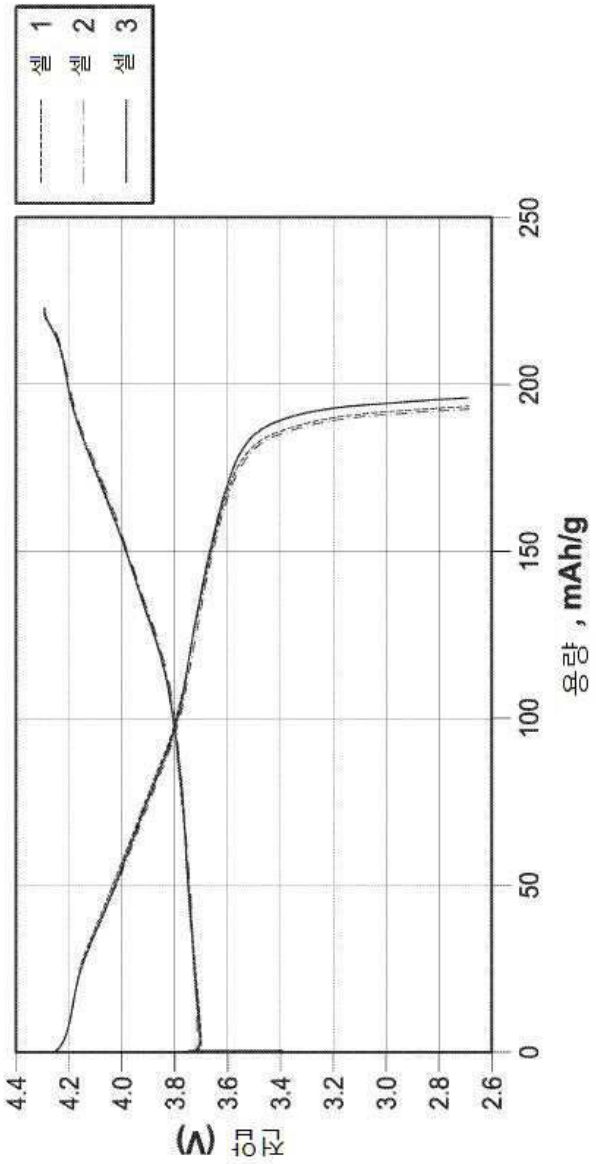
도면5



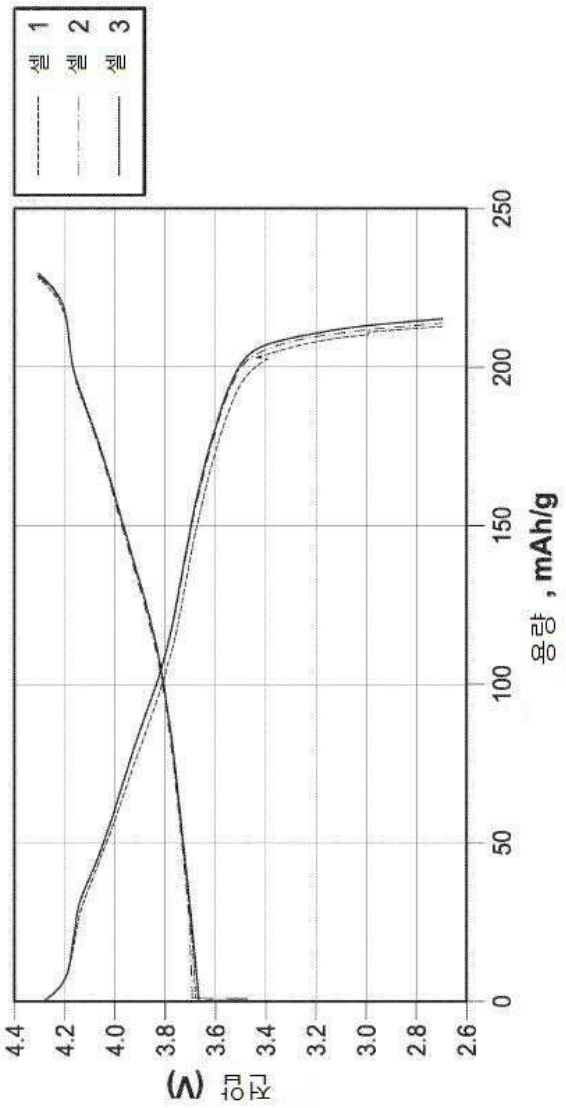
도면6



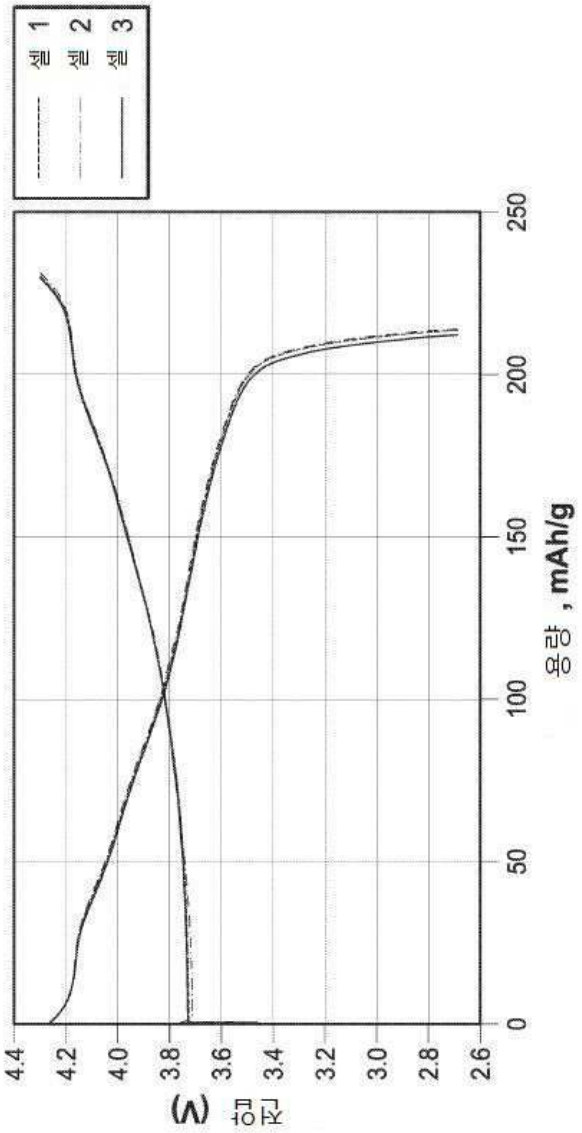
도면7a


1 체
2 체
3 체
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
2.6
전압 (V)
0
50
100
150
200
250
용량 , mAh/g

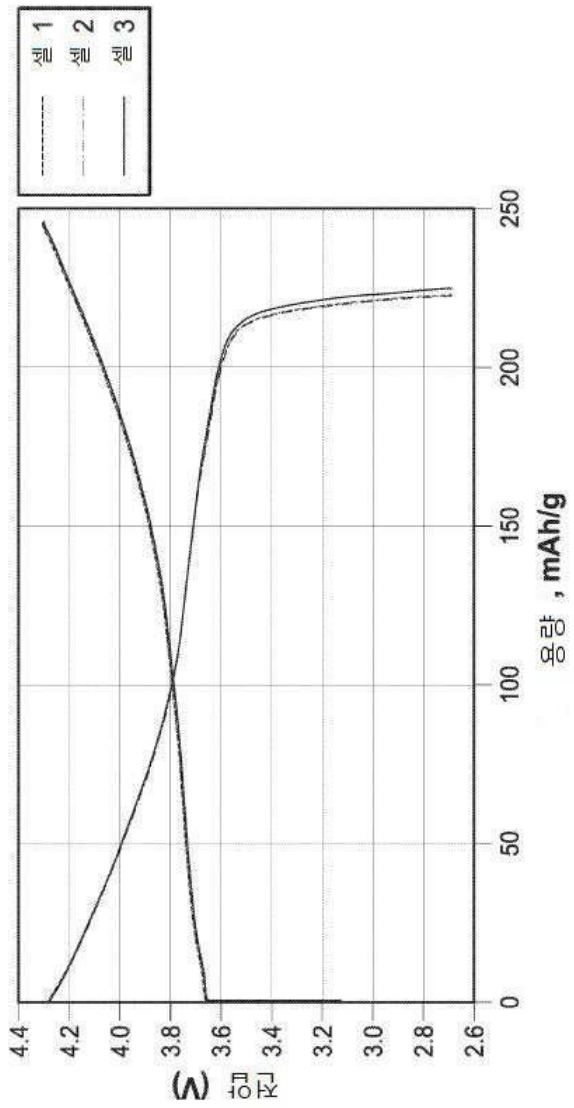
도면7b


1 셀
2 셀
3 셀
전압 (V)
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
2.6
0
50
100
150
200
250
용량 , mAh/g

도면7c



도면7d


셀 1
셀 2
셀 3
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
2.6
전압 (V)
0
50
100
150
200
250
용량 , mAh/g