



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월20일
(11) 등록번호 10-2279093
(24) 등록일자 2021년07월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/13 (2010.01) HO1M 4/134 (2010.01)
HO1M 4/139 (2010.01) HO1M 4/1395 (2010.01)
HO1M 4/36 (2006.01) HO1M 4/62 (2006.01)
HO1M 4/66 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
HO1M 4/13 (2013.01)
HO1M 4/134 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7033128
- (22) 출원일자(국제) 2014년06월20일
심사청구일자 2019년05월28일
- (85) 번역문제출일자 2015년11월19일
- (65) 공개번호 10-2016-0023653
- (43) 공개일자 2016년03월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/CA2014/050585
- (87) 국제공개번호 WO 2014/201569
국제공개일자 2014년12월24일
- (30) 우선권주장
2,820,468 2013년06월21일 캐나다(CA)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2008117574 A*
JP2013077398 A*
W09701870 A1*
JP2010067508 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
하이드로-퀘벡
캐나다 에치2제트 1에이4 퀘벡 몬트리올 불바르 르네레베스크 웨스트 75
- (72) 발명자
자그힙, 까림
캐나다, 퀘벡 지4엔 1떼8, 롱거일, 뤼 마르셀르 페롱 2006
르블랑, 도미니크
캐나다, 퀘벡 제9아쉬 4지4, 장띠이, 아브뉴 뒤 싸지때르 2395
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인오리진

전체 청구항 수 : 총 12 항

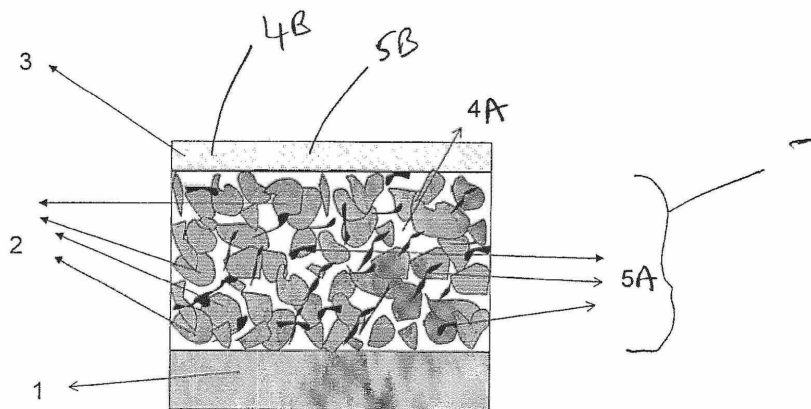
심사관 : 조우정

(54) 발명의 명칭 고-에너지 배터리들을 위한 애노드

(57) 요약

애노드 재료, 보호 재료 및 집전체를 포함하는 애노드가 제공된다. 애노드 재료는 활성 재료, 적어도 하나의 전기 도전제 및 결합제를 포함하는 혼합물이다. 활성 재료는 규소 및 리튬의 합금 또는 규소 산화물 및 리튬의 합금일 수 있다. 애노드의 준비를 위한 프로세스가 있다. 또한, 배터리의 제조 시 애노드의 사용이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 4/663 (2013.01)
H01M 4/667 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

게르피, 압델바스

캐나다, 퀘벡 지4엑스 1두블르베2, 브로싸르, 부르
마르 리마르 8655

트롯띠에, 줄리

캐나다, 퀘벡 지7지 2지4, 미라벨, 노트르-담
17700

샤레스트, 파트릭

캐나다, 퀘벡 지3이 1베2, 쟁뜨-줄리, 깔릭사-라발
레, 1662

명세서

청구범위

청구항 1

애노드 재료의 층, 제1 및 제2 보호 재료의 층, 및 집전체를 포함하는 애노드로,
 상기 애노드 재료는 활성 재료, 적어도 하나의 전기 도전제 및 결합제를 포함하는 혼합물이고,
 상기 활성 재료는 규소 산화물과 리튬을 포함하고, 상기 활성 재료는 천연 또는 인조 그래파이트를 더 포함하며,
 상기 애노드 재료 내 상기 결합제는 폴리머이며,
 애노드 재료 내 상기 활성 재료와 상기 적어도 하나의 전기 도전제가 상기 결합제 내 입자의 형태이고,
 상기 애노드 재료는 질량으로, 80-95%의 상기 활성 재료, 1-10%의 전기 도전제, 및 결합제를 포함하고, 결합제는 활성 재료와 전기 도전제와 결합제의 총 합이 100%를 넘지 않도록 설정되며,
 상기 애노드 재료는 활성 재료로서, 질량으로: 40.74% 내지 48.89%의 규소 산화물을 포함하고, 상기 애노드 재료는 활성 재료로서, 질량으로 32.58% 내지 44.859%의 천연 또는 인조 그래파이트를 더 포함하며,
 상기 보호 재료는 적어도 하나의 전기 도전제 및 결합제를 포함하고,
 상기 제1 보호 재료의 층이 집전체 상에 증착되고 상기 애노드 재료의 층이 상기 제1 보호 재료의 층 상에 증착되며 상기 제2 보호 재료의 층이 상기 애노드 재료의 층 상에 증착되는, 애노드.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 애노드 재료에서의 상기 전기 도전제는 적어도 하나의 전기 도전성 카본을 포함하고, 상기 전기 도전성 카본은 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 카본 파이버, 카본 나노튜브들 및 그래핀으로 구성된 군으로부터 선택되는, 애노드.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 애노드 재료에서의 상기 결합제는: 플루오르화 폴리비닐리덴(PVDF), 플루오르화 비닐리덴 및 헥사플루오로프로펜의 코폴리머(PVDV-HFP), 폴리이미드, 천연 또는 인조 고무, 카복시메틸 셀룰로오즈(CMC), 산 형태 또는 염 형태의 알지네이트, 및 그것들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는, 애노드.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 집전체는 알루미늄 또는 구리인 금속을 포함하는 호일인, 애노드.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 집전체는 알루미늄 및 카본을 포함하는 호일인 애노드.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 집전체는 금속 호일을 포함하는, 애노드.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 금속 호일은 알루미늄 호일인, 애노드.

청구항 8

청구항 6에 있어서, 상기 금속 호일 집전체의 두께가 5 내지 25 μm 이거나, 또는 상기 애노드 재료의 층의 두께가 5 내지 150 μm 이거나, 또는 상기 보호 재료의 층들 중 하나 이상의 두께가 1 내지 5 μm 인, 애노드.

청구항 9

청구항 1에 따른 애노드를 포함하는 배터리.

청구항 10

애노드 재료의 층, 제1 및 제2 보호 재료의 층, 및 집전체를 포함하는 애노드로,
 상기 애노드 재료는 활성 재료, 적어도 하나의 전기 도전제, 및 결합제를 포함하는 혼합물이고,
 상기 보호 재료는 적어도 하나의 전기 도전제, 및 결합제를 포함하며,
 상기 보호 재료 내 적어도 하나의 전기 도전제는 결합체 내 입자의 형태이며,
 상기 보호 재료는 질량으로, 1 내지 20%의 전기 도전제 및 80 내지 99%의 결합제를 포함하며,
 상기 활성 재료가 규소 산화물과 리튬을 포함하고, 상기 활성 재료는 천연 또는 인조 그래파이트를 더 포함하며,
 상기 애노드 재료는 활성 재료로서, 질량으로: 40.74% 내지 48.89%의 규소 산화물을 포함하고, 상기 애노드 재료는 활성 재료로서, 질량으로 32.58% 내지 44.859%의 천연 또는 인조 그래파이트를 더 포함하며,
 상기 제1 보호 재료의 층이 집전체 상에 증착되고 상기 애노드 재료의 층이 상기 제1 보호 재료의 층 상에 증착되며 상기 제2 보호 재료의 층이 상기 애노드 재료의 층 상에 증착되는, 애노드.

청구항 11

청구항 10에 있어서, 보호 재료에서의 상기 전기 도전제가 적어도 하나의 전기 도전성 카본을 포함하고, 상기 전기 도전성 카본은 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 카본 파이버, 카본 나노튜브들 및 그래핀으로 구성된 군으로부터 선택되는, 애노드.

청구항 12

청구항 10에 있어서, 보호 재료에서의 상기 결합제는 폴리머이고, 상기 결합제가 플루오르화 폴리비닐리덴 (PVDF), 플루오르화 비닐리덴 및 헥사플루오로프로펜의 코폴리머(PVDV-HFP), 폴리이미드, 천연 또는 인조 고무, 카복시메틸 셀룰로오즈(CMC), 산 형태 또는 염 형태의 알지네이트, 및 그것들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는, 애노드.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 고-에너지 배터리들을 위한 애노드들에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 애노드 재료, 보호 재료 및 집전체를 포함하는, 리튬 배터리를 위한 애노드에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬염을 포함하는 전해질을 통한 리튬 이온들의 가역 순환에 기초하는 배터리들이 공지되어 있다. 배터리의 이러한 유형에서, 캐소드는 일반적으로 고 전압에서의 리튬 이온들의 가역 삽입을 가능하게 하는 활성 재료를 포함하는 합성 활성 재료, 결합제, 전기 도전제, 및 중내 이온 도전제를 가지는 집전체를 포함한다. 전해질은 리튬염의 액체 용매, 폴리머 용매, 또는 폴리머 겔의 리튬염 용액이다. 그리고 애노드는 리튬 또는 리튬계 합금 필름을 포함하거나, 애노드는 캐소드, 예를 들어 카본, 그래파이트, 산화물, 또는 규소보다 낮은 전압에서 리튬 이온들의 가역 삽입을 가능하게 하는 화합물을 포함하는 활성 재료를 가지는 집전체를 포함한다.

[0003] 전극 재료에서의 리튬 이온들의 가역적 삽입은 재료의 볼륨 변화로 이어진다. 보다 구체적으로, 볼륨 증가는 이온들의 삽입 동안 발생하고 볼륨 감소는 이온들의 추출 동안 발생한다. 이러한 볼륨 변화는 배터리에 부정적인 영향들을 미친다. 예를 들어, 볼륨 변화는 1차 순환 동안 전극 표면에 형성되는 패시베이션층의 균열로 이어지는데, 이는 정전 용량 및/또는 전기 도전성의 손실로 이어질 수 있다. 이러한 부정적인 영향들은 주사 전자 현

미경(SEM; scanning electron microscopy) 직접 측정식에 기초하는 연구들을 통해 평가될 수있다.

[0004] 볼륨 변화의 정도는 재료에 의존한다. 예를 들어, 단지 애노드 재료가 상이한 두 개의 배터리에 대해, 카본 또는 그래파이트 애노드의 볼륨 변화는 일반적으로 10% 미만으로, 상대적으로 낮은데, 이는 균열 문제들 및 그 결과로 생긴 정전 용량 손실을 제한한다는 것이 주의된다. 대조적으로, 규소 또는 규소계 합금 애노드에 대한 볼륨 변화는 규소 및 리튬 합금에 대한 300%의 차수로, 상당히 더 높다. 이것은 배터리에 유해하다. 그러나, 카본 애노드에 의해 허용되는 최대 정전 용량은 약 370 mAh/g인 반면, Si-Li 합금 애노드에 의해 허용되는 최대 정전 용량은 10의 팩터만큼 더 높다. 따라서, Si-Li 합금 애노드는 양호한 최대 정전 용량을 가능하게 하나, 순환 동안 재료의 높은 볼륨 변화로 이어진다.

[0005] 순환 동안 재료의 낮은 볼륨 변화로 이어지면서 양호한 최대 정전 용량을 가능하게 하는 애노드에 대한 요구가 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 발명자들은 Si-Li 합금 배터리들과 유사한 정전 용량을 가지는 배터리의 제조를 가능하게 하는 애노드를 개발하였고, 여기서 순환 동안의 볼륨 변화는 낮게 유지된다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따른 애노드는 애노드 재료, 보호 재료 및 집전체를 포함한다. 애노드 재료는 규소 및 리튬 또는 규소 산화물 및 리튬의 합금인 활성 재료의 혼합물, 전기 도전체, 및 결합체를 포함한다. 집전체는 금속 호일이다.

[0008] 본 발명에 따른 애노드에서, 애노드 재료는 필름의 형태로 금속 호일 상에 증착되고, 보호 재료는 필름(보호 필름) 형태로 애노드 재료의 필름 상에 증착된다. 본 발명의 실시예들에서, 애노드는 하나보다 많은 보호 필름을 포함할 수 있다.

[0009] 본 발명은 또한 애노드의 준비를 위한 프로세스, 전기화학 발전기의 제조를 위한 프로세스, 뿐만 아니라 그렇게 획득된 전기화학 발전기에 관한 것이다.

[0010] 본 발명은 그것의 측면에 따라 다음을 제공한다:

- [0011] (1) 애노드 재료, 보호 재료 및 집전체를 포함하는 애노드.
- [0012] (2) 항목 (1)에 따른 애노드에서, 애노드 재료는 활성 재료, 적어도 하나의 전기 도전체 및 결합체를 포함하는 혼합물이다.
- [0013] (3) 항목 (2)에 따른 애노드에 있어서, 활성 재료는 규소 및 리튬의 합금 또는 규소 산화물 및 리튬의 합금이다.
- [0014] (4) 항목 (2)에 따른 애노드에 있어서, 애노드 재료는 천연 또는 인조 그래파이트를 더 포함한다.
- [0015] (5) 상기 (1)에 따른 애노드에서, 보호 재료는 적어도 하나의 전기 도전체 및 결합체를 포함한다.
- [0016] (6) 항목 (2) 또는 (5)에 따른 애노드에서, 애노드 재료에서의 전기 도전체 및 보호 재료에서의 전기 도전체는 독립적으로 적어도 하나의 전기 도전성 카본을 포함한다.
- [0017] (7) 항목 (6)에 따른 애노드에서, 전기 도전성 카본은 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, Showa-Denko에 의해 판매되는 기상 성장 카본 파이버(VGCF)와 같은 카본 파이버, 카본 나노튜브들 및 그래핀으로부터 선택된다.
- [0018] (8) 항목 (2) 또는 (5)에 따른 애노드에 있어서, 애노드 재료에서의 결합체 및 보호 재료에서의 결합체는 독립적으로 폴리머이다.
- [0019] (9) 항목 (2) 또는 (5)에 따른 애노드에서, 애노드 재료에서의 결합체 및 보호 재료에서의 결합체는: 플루오르화 폴리비닐리덴(PVDF), 플루오르화 비닐리덴 및 헥사플루오로프로펜의 코폴리머(PVDF-HFP), 폴리이미드, 천연 또는 인조 고무, 카복시메틸 셀룰로오즈(CMC), 산 형태 또는 염 형태의 알지네이트, 및 그것들의 혼합물로부터 독립적으로 선택된다.

- [0020] (10) 항목 (2)에 따른 애노드에서, 애노드 재료는 결합체의 입자들의 형태이고, 입자들은 활성 재료의 입자들 및 전기 도전체의 입자들이다.
- [0021] (11) 상기 (5)에 따른 애노드에서, 보호 필름은 결합체의 입자들의 형태이고, 입자들은 전기 도전체의 입자들이다.
- [0022] (12) 항목 (2)에 따른 애노드에 있어서, 애노드 재료는 질량으로, 다음을 포함한다: 80-95%의 활성 재료, 1-10%의 전기적으로 활성인 도전체, 및 2-20%의 결합체.
- [0023] (13) 항목 (5)에 따른 애노드에 있어서, 보호 재료는 질량으로, 다음을 포함한다: 1-20%의 전기 도전체 및 80-99%의 결합체.
- [0024] (14) 항목 (1)에 따른 애노드에서, 집전체는 금속, 바람직하게는 알루미늄 또는 구리를 포함하는 호일이다.
- [0025] (15) 항목 (1)에 따른 애노드에서, 집전체는 금속 및 카본, 바람직하게는, 알루미늄 카본을 포함하는 호일이다.
- [0026] (16) 금속 호일, 애노드 재료의 필름, 및 적어도 하나의 보호 필름을 포함하는 애노드.
- [0027] (17) 금속 호일, 금속 호일 상에 증착되는 애노드 재료의 필름, 및 애노드 재료 상에 증착되는 보호 필름을 포함하는 애노드.
- [0028] (18) 금속 호일, 금속 호일 상에 증착되는 제1 보호 필름, 제1 보호 필름 상에 증착되는 애노드 재료의 필름, 및 애노드 재료의 필름 상에 증착되는 제2 보호 필름을 포함하는 애노드.
- [0029] (19) 항목 (15) 또는 (18)에 따른 애노드에서, 금속 호일은 구리 호일, 알루미늄 호일 또는 알루미늄 및 카본 호일이다.
- [0030] (20) 항목 (17)에 따른 애노드에 있어서, 금속 호일은 알루미늄 호일이고, 리튬 배터리에서 애노드가 순환을 겪을 때, 리튬-알루미늄 합금은 애노드 재료의 필름 및 알루미늄 호일 간 계면에 형성된다.
- [0031] (21) 항목 (18)에 따른 애노드에서, 금속 호일은 구리판이다.
- [0032] (22) 항목 (15) 내지 (21) 중 어느 하나에 따른 애노드에서, 금속 호일은 약 5 내지 25 μm , 바람직하게는 10 내지 15 μm 의 두께를 가진다.
- [0033] (23) 항목 (16) 내지 (22) 중 어느 하나에 따른 애노드에 있어서, 애노드 재료의 필름은 약 5 내지 150 μm , 바람직하게는 30 내지 50 μm 의 두께를 가진다.
- [0034] (24) 항목 (16) 내지 (22) 중 어느 하나에 따른 애노드에서, 보호 필름은 약 1 내지 5 μm 의 두께를 가진다.
- [0035] (25) 항목 (16) 또는 (17)에 따른 애노드에 있어서, 애노드 재료는 구소 및 리튬의 합금 또는 구소 산화물 및 리튬의 합금을 포함한다.
- [0036] (26) 애노드의 준비를 위한 프로세스로서, 다음 단계들을 포함한다:
- [0037] a) 제1 용매에, 활성 재료 또는 그것의 전구체, 제1 결합체 및 제1 전기 도전체를 혼합함으로써, 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성의 준비;
- [0038] b) 제2 용매에, 제2 전기 도전체 및 제2 결합체를 혼합함으로써, 보호 필름을 형성하기 위한 구성의 준비;
- [0039] c) 금속 호일 상에, 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성의 증착, 및 제1 용매의 제거; 및
- [0040] d) 애노드 재료의 필름 상에, 보호 필름을 형성하기 위한 구성의 증착, 및 제2 용매의 제거.
- [0041] (27) 애노드의 준비를 위한 프로세스로서, 다음 단계들을 포함한다:
- [0042] a) 제1 용매에, 활성 재료 또는 그것의 전구체, 제1 결합체 및 제1 전기 도전체를 혼합함으로써, 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성의 준비;
- [0043] b) 제2 용매에, 제2 전기 도전체 및 제2 결합체를 혼합함으로써, 보호 필름을 형성하기 위한 구성의 준비;
- [0044] c) 금속 호일 상에, 보호 필름을 형성함으로써 제1 보호 필름을 형성하기 위한 구성의 증착, 및 제2 용

매의 제거;

- [0045] d) 제1 보호 필름 상에, 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성의 증착, 및 제1 용매의 제거; 및
- [0046] e) 애노드 재료의 필름 상에, 보호 필름을 형성하기 위한 구성의 증착, 및 제2 용매의 제거.
- [0047] (28) 항목 (26) 또는 (27)에 따른 프로세스에서, 단계 a)는 단계 b) 전 또는 후에 수행된다.
- [0048] (29) 항목 (26) 또는 (27)에 따른 프로세스에서, 제1 용매 또는 제2 용매의 제거는 가열 처리에 의해, 바람직하게는 진공 하에서 수행된다.
- [0049] (30) 항목 (26) 또는 (27)에 따른 프로세스에서, 획득되는 요소를 압축하는 단계를 더 포함한다.
- [0050] (31) 항목 (26) 또는 (27)에 따른 프로세스에서, 제1 용매의 선택은 제1 결합제에 기초한다.
- [0051] (32) 항목 (26) 또는 (27)에 따른 프로세스에서, 제2 용매의 선택은 제2 결합제에 기초한다.
- [0052] (33) 항목 (26) 또는 (27)에 따른 프로세스에서, 제1 용매 및 제2 용매는 다음으로부터 독립적으로 선택된다: N-메틸프롤리톤(NMP), 사이클로헥탄온, 및 물.
- [0053] (34) 항목 (26) 또는 (27)에 따른 프로세스에서, 제1 용매 및 제2 용매는 다음으로부터 독립적으로 선택된다: 플루오르화 폴리비닐리덴(PVDF), 폴리이미드, 카복시메틸 셀룰로오즈(CMC), 산 형태 또는 염 형태의 알지네이트, 및 그것들의 혼합물.
- [0054] (35) 항목 (26) 또는 (27)에 따른 프로세스에서, 제1 용매 및 제2 용매는 독립적으로 N-메틸프롤리톤(NMP) 또는 사이클로헥탄온이고; 제1 및 제2 결합제는 독립적으로 PVDF 또는 폴리이미드이다.
- [0055] (36) 항목 (26) 또는 (27)에 따른 프로세스에서, 제1 용매 및 제2 용매는 각각 물이고; 제1 및 제2 결합제들은 독립적으로 천연 또는 인조 고무, 카복시메틸 셀룰로오즈(CMC), 또는 알지네이트이다.
- [0056] (37) 항목 (26) 또는 (27)에 따른 프로세스에서, 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성의 준비를 위해 사용되는 활성 재료의 전구체는 규소 분말, 규소 산화물의 분말 또는 Si-Li 합금 분말이다.
- [0057] (38) 항목 (26) 또는 (27)에 따른 프로세스에서, 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성은 질량으로, 약 5 내지 20분율의 제1 용매, 및 질량으로, 다음을 포함하는 약 80 내지 95분율의 혼합물을 포함한다: 80-95%의 활성 재료의 전구체, 2-20%의 제1 결합제, 및 1-10%의 전기 도전성 카본.
- [0058] (39) 항목 (17) 또는 (18)에 따른 프로세스에서, 보호 필름을 형성하기 위한 구성은 질량으로, 약 5 내지 20분율의 제2 용매, 및 질량으로, 다음을 포함하는 약 80 내지 95분율의 혼합물을 포함한다: 1-20%의 전기 도전성 카본, 및 80-99%의 제2 결합제.
- [0059] (40) 항목 (1) 내지 (25) 중 어느 하나에 정의된 애노드를 포함하는 배터리.
- [0060] (41) 배터리의 제조 시, 항목 (1) 내지 (25) 중 어느 하나에서 정의된 애노드의 사용.
- [0061] (42) 항목 (26) 내지 (39) 중 어느 하나에서 정의된 프로세스를 포함하는 배터리의 제조를 위한 프로세스.
- [0062] (43) 항목 (40)에 따른 배터리에서, 배터리는 리튬 배터리이다.
- [0063] (44) 항목 (41)에 따른 사용에서, 배터리는 리튬 배터리이다.
- [0064] (45) 항목 (42)에 따른 프로세스에서, 배터리는 리튬 배터리이다.
- [0065] 본 발명의 다른 장점들이 첨부된 도면들을 참조하여 단지 예로서 주어지는, 본 발명의 다음 실시예들의 판독 시 더 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0066] 도 1은 본 발명에 따른 애노드를 예시한다.
- 도 2는 본 발명에 따른 애노드의 실시예를 예시한다.
- 도 3은 보호 필름을 갖는 본 발명에 따른 애노드의 실시예를 포함하는 배터리의 방전/충전 곡선을 예시한다.
- 도 4는 보호 필름이 없는 본 발명에 따른 애노드의 실시예를 포함하는 배터리의 방전/충전 곡선을 예시한다.

도 5는 보호 필름을 갖는 본 발명에 따른 애노드의 실시예를 포함하는 배터리의 방전/충전 곡선을 예시한다.

도 6은 보호 필름을 갖는 본 발명에 따른 애노드의 실시예를 포함하는 배터리의 방전/충전 곡선을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0067] 본 발명에 따른 애노드가 도 1에 예시된다. 애노드는 집전체(1), 애노드 재료의 필름(7) 및 보호 필름(3)을 포함한다. 애노드 재료의 필름(7)은 결합제(4a)에, 활성 재료(2)의 입자들 및 적어도 하나의 전기 도전제(5a)의 입자들을 포함한다.
- [0068] 도 2에서의 예에 대해 예시된 바와 같은 본 발명의 실시예에서, 애노드는 두 개의 보호 필름(3, 6)을 포함한다. 보호 필름들(3, 6)은 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0069] 집전체(1)는 구리 또는 알루미늄 호일이다. 집전체가 알루미늄 호일일 때, 알루미늄 및 리튬(Al-Li)의 합금이 애노드 재료 필름 및 알루미늄 호일 간 계면에 순환 동안 형성된다. 이러한 현상은 그것이 리튬 이온들의 삽입/추출 동안 애노드 재료의 볼륨 변화를 제한하기 때문에 바람직하다.
- [0070] 예를 들어 도 2에 예시된 바와 같이 본 발명의 실시예에서, 집전체(1)가 구리 호일일 때, 애노드는 두 개의 보호 필름들(3,6)을 포함하고, 애노드 재료(7)의 필름은 두 개의 보호 필름들 사이에 위치된다. 구리를 고려하면 이러한 배열은 리튬 또는 규소를 합금을 형성하지 않는다.
- [0071] 애노드 재료(7)는 규소 및 리튬 합금 또는 규소 산화물 및 리튬 합금인 활성 재료(2)의 입자들, 적어도 하나의 전기 도전제(5a)의 입자들, 및 결합제(4a)를 포함하는 혼합물이다.
- [0072] 전기 도전제(5a)는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 카본 파이버들, 카본 나노 튜브들 및 그래핀으로부터 선택되는 전기 도전성 카본이다. 카본 파이버들은 Showa-Denko에 의해 판매되는 기상 성장 카본 파이버(VGCF)와 같은 카본 파이버들일 수 있다.
- [0073] 본 발명의 실시예에 따라, 애노드 재료(7)는 천연 또는 인조 그래파이트를 더 포함한다. 활성 재료/그래파이트 질량비는 약 1/1일 수 있다.
- [0074] 본 발명의 실시예에 따라, 전기 도전제(5a)는 VGCF 파이버들 및 다른 전기 도전성 카본이다. VGCF/전기 도전성 카본 질량비는 약 1/1일 수 있다.
- [0075] 결합제(4a)는 폴리머이다. 예를 들어, 결합제는: 플루오르화 폴리비닐리덴(PVDF), 플루오르화 비닐리덴 및 헥사플루오로프로펜의 코폴리머(PVDV-HFP), 폴리이미드, 천연 또는 인조 고무, 카복시메틸 셀룰로오즈(CMC), 산 형태 또는 염 형태의 알지네이트, 및 그것들의 혼합물일 수 있다. 알지네이트 양이온은 예를 들어 Na, Li, K, Ca, Mg, Al 또는 NH₄일수있다.
- [0076] 보호 필름(3,6)은 적어도 하나의 전기 도전제(5b)의 입자들 및 결합제(4b)를 포함한다. 전기 도전제(5b) 및 결합제(4b)는 애노드 물질(7)에 대해 상술된 바와 같다.
- [0077] 애노드 재료에서의 전기 도전제(5a) 및 보호 재료에서의 전기 도전제(5b)는 동일하거나 상이할 수 있다. 이러한 전기 도전제들은 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 카본 파이버들, 카본 나노튜브들 및 그래핀으로부터 독립적으로 선택된다. 카본 파이버들은 Showa-Denko에 의해 판매되는 기상 성장 카본 파이버(VGCF)와 같은 카본 파이버들일 수 있다.
- [0078] 본 발명의 실시예에 따라, 애노드 재료에서의 전기 도전제(5a) 및 보호 필름에서의 전기 도전제(5b)는 동일하다.
- [0079] 본 발명의 실시예에 따라, 애노드 재료에서의 결합제(4a) 및 보호 필름에서의 결합제(4b)는 동일하다.
- [0080] 본 발명의 실시예에 따라, 애노드 재료(7)에서의 성분들의 질량으로의, 양들은 다음과 같다:
- [0081] · 활성 재료: 80-95%
- [0082] · 전기 도전제: 1-10%
- [0083] · 결합제: 2-20%.
- [0084] 본 발명의 실시예에 따라, 보호 필름(3,6)에서의 성분들의 질량으로의, 양들은 다음과 같다:

- [0085] · 전기 도전제: 1-20%
- [0086] · 결합제 80-99%.
- [0087] 본 발명의 실시예에 따라, 애노드 재료의 필름(7)은 약 5 내지 150 μm, 바람직하게는 30 내지 50 μm의 두께를 가지고, 집전체인 금속 호일(1)은 약 1 내지 25 μm, 바람직하게는 10 내지 15 μm의 두께를 가지며, 각각의 보호 필름들(3,6)은 약 1 내지 5 μm의 두께를 가진다.
- [0088] 애노드의 준비를 위한 프로세스
- [0089] 본 발명에 따른 애노드는 다음 단계들을 포함하는 프로세스에 의해 준비된다:
- [0090] a) 용매에, 활성 재료 또는 그것의 전구체, 결합제 및 전기 도전제를 혼합함으로써, 애노드 재료의 필름(7)을 형성하기 위한 구성을 준비하는 단계;
- [0091] b) 용매에, 전기 도전제 및 결합제를 혼합함으로써, 보호 필름(3,6)을 형성하기 위한 구성을 준비하는 단계;
- [0092] c) 금속 호일 상에, 보호 필름을 형성하기 위한 구성을 증착하는 단계, 및 용매를 제거하는 단계; 및
- [0093] d) 애노드 재료의 필름 상에, 보호 필름을 형성하기 위한 구성을 증착하는 단계, 및 용매를 제거하는 단계.
- [0094] 본 발명의 실시예에 따라, 보호 필름(3,6)을 형성하기 위한 구성을 준비하는 단계(단계b))는 애노드 재료의 필름(7)을 형성하기 위한 구성을 준비하는 단계(단계a)) 전에 수행될 수 있다.
- [0095] 애노드가 집전체(1) 및 애노드 재료의 필름(7) 사이에 보호 필름(6)을 포함할 때(도 2), 프로세스는 보호 필름(6)을 형성하기 위한 구성을 준비하는 단계, 집전체인 금속 호일 상에 구성을 증착하는 단계 및 용매를 제거하는 단계로 구성되는 단계 b')를 포함하고, 단계 c)에서의 증착은 단계 d)를 수행하기 전에 보호 필름(6)의 표면 상에서 수행된다.
- [0096] 애노드 물질의 필름(7)을 형성하기 위한 구성을 준비하는 단계를 위해 사용되는 용매의 선택은 결합제(4A)에 의존한다. 본 발명의 실시예에 따라, N-메틸프롤리톤(NMP) 또는 사이클로펜탄온이 결합제가 PVDF 또는 폴리이미드일 때 사용된다. 결합제가 천연 또는 인조 고무, 카보시메틸 셀룰로오즈(CMC) 또는 알지네이트일 때 물이 용매로서 사용될 수 있다.
- [0097] 애노드 재료의 필름(7)을 형성하기 위한 구성에서 활성 애노드 재료의 전구체는 규소, 규소 산화물 또는 Si-Li 합금의 분말이다. 본 발명의 실시예에 따라, 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성은 질량으로, 약 5 내지 20분율의 용매, 및 질량으로, 다음의 약 80 내지 95분율의 혼합물을 포함한다. 80-95%의 활성 재료의 전구체, 2-20%의 결합제, 및 1-10%의 전기 도전성 카본.
- [0098] 보호 필름(3,6)을 형성하기 위한 구성을 준비하는데 사용되는 용매의 선택은 결합제(4B)에 의존한다. 본 발명의 측면에 따라, N-메틸프롤리톤(NMP) 또는 사이클로펜탄온이 결합제가 PVDF 또는 폴리이미드일 때 사용된다. 결합제가 천연 또는 인조 고무, 카보시메틸 셀룰로오즈(CMC) 또는 알지네이트일 때 물이 용매로서 사용될 수 있다. 보호 필름(3,6)을 형성하기 위한 구성은 질량으로, 약 5 내지 20분율의 용매, 및 질량으로, 다음의 약 80 내지 95분율의 혼합물을 포함한다. 1-20%의 전기 도전성 카본, 및 80-99%의 결합제.
- [0099] 다양한 구성들, 즉, 애노드 재료의 필름(7)을 형성하기 위한 구성 및 보호 필름(3,6)을 형성하기 위한 구성의 증착은 해당 기술 분야에서 공지된 기술들에 의해 수행될 수 있다. 증착은 예를 들어, 닥터 블레이드(Doctor Blade) 기술을 사용하여 또는 압출 기술에 의해 수행될 수 있다.
- [0100] 애노드 재료의 필름들 중 하나를 형성하기 위한 구성은 집전체 상에, 또는 이미 증착된 다른 필름 상에, 증착된 후, 용매를 제거하기 위해 가열 처리에 따른다. 본 발명의 실시예에 따라, 가열 처리가 진공 하에서 수행된다. 가열 처리 동안 온도는 사용되는 결합제의 끓는점에 의존한다. 온도는 결합제가 PVDF 또는 CMC일 때 예를 들어 약 120° C이거나, 결합제가 폴리이민일 때 약 150° C일 수 있다.
- [0101] 본 발명에 따른 그리고 예를 들어 도 1에 예시된 바와 같은 애노드의 준비는 두 개의 증착 및 건조 단계(구성의 증착에 뒤이어 구성의 건조)를 포함한다. 제1 단계는 애노드 재료의 필름(7)을 위한 것이고 제2 단계는 보호 필름(3)을 위한 것이다.
- [0102] 본 발명에 따른 그리고 도 2에서 서술된 바와 같은 애노드의 준비는 세 개의 증착 및 건조 단계(구성의 증착에 뒤이어 구성의 건조)를 포함한다. 제1 단계는 보호 필름(6)을 위한 것이고, 제2 단계는 애노드의 필름(7)을 위

한 것이며, 제3 단계는 제2 보호 필름(3)이다.

[0103] 모든 필름에서의 용매의 제거 후, 획득된 요소는 애노드 물질의 거칠기를 억제하고 밀도를 증가시키기 위해 압축된다. 본 발명의 실시예에 따라, 애노드 재료의 바람직한 밀도는 적어도 약 1.3 g/cm³이다.

[0104] 리튬 이온 배터리에서의 애노드의 사용

[0105] 본 발명에 따른 애노드는 캐소드가 집전체 상에 증착되는 전극 재료를 포함하고 전해질이 용매에서의 리튬염을 포함하는 리튬 이온 배터리에 있어서 유용하고, 용매는 예를 들어 액체 용매, 폴리머 용매 또는 겔 용매이다.

[0106] **캐소드:**

[0107] 캐소드의 집전체는 바람직하게는 알루미늄 필름이다. 캐소드 재료는 양의 활성 전극 재료, 중내 이온 도전체 및 중내 결합제를 포함한다. 양의 활성 전극 재료, 최종적인 결합제 및 최종적인 이온 도전체의 선택이 통상의 기술자에게 명백하다.

[0108] 양의 활성 전극 재료는 바나듐 산화물들(VO_x(2≤x≤2.5)), LiV₃O₈, Li_yNi_{1-x}Co_xCo₂(0≤x, y≤1)), 망간 스피넬들(Li_yMn_{1-x}M_xO₂(M=Cr,Al,V,Ni,0≤x≤0.5; 0≤y≤2)), 유기 폴리디설피드류들(FeS, FeS₂), 철 설페이트류(Fe₂(SO₄)₃), 울리빈 구조를 가지거나, 철이 망간으로 대체되는 산물들에 대응하는 철 및 리튬 포스페이트들 및 포스포실리케이트들로부터 선택될 수 있다.

[0109] 양의 전극 재료에서의 결합제는 예를 들어 애노드 재료에 대한 결합제로서 위에서 정의된 폴리머들 사이에서 선택되는 폴리머일 수 있다.

[0110] 캐소드 재료에서의 전기 도전체는 카본 블랙, 블랙 아세틸렌, 카본 파이버들, 또는 카본 나노튜브들일 수 있다.

[0111] **전해질:**

[0112] 전해질의 리튬염은 리튬 할로젠화물 LiX (X = Cl, Br, I 또는 I₃), 리튬 퍼플루오로설포네이트(C_nF_{2n}SO₃Li), 리튬 (트라이플루오로메틸설포닐)이미드(NCF₃SO₂)₂Li, 리튬 바이스(플루오로메틸설포닐)메틸라이드(HC(CF₃SO₂)₂)Li, 리튬 바이스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI), 리튬 트라이스(플루오로메틸설포닐)메틸라이드(C(CF₃SO₂)₃)Li, 리튬 퍼클로레이트(LiClO₄), 리튬 헥사플루오로아르세네이트(LiAsF₆), 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 리튬 헥사플루오로안티모네이트(LiSbF₆) 및 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 디시아노트라이아졸레이트(LiDCTA) 및 리튬 4,5-디시아노-2-(트라이플루오로메틸)이미다졸레이트(LiTDI)로부터 선택될 수 있다.

[0113] 전해질이 액체 전해질일 때, 용매는 유기 극성 비양자성 액체, 이온성 액체, 또는 그것들의 혼합들로부터 선택될 수 있다.

[0114] 극성 비양자성 액체의 예들은 선형 및 고리형 에테르들, 에스테르들, 니트릴들, 니트로 파생물들, 아미드들, 설펜들, 설포네이트들, 알킬설펜아미드들, 및 부분적으로 하이드로제네이티드 하이드로카본들이다. 바람직한 용매들은 예를 들어 디에틸 에테르, 디메톡시에탄, 글림, 테트라히드로푸란, 디옥산, 디메틸테트라하이드로푸란, 메틸 또는 에틸 포르메이트, 프로필렌 또는 에틸렌 카보네이, 알킬 카보네이트들(디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 및 메틸프로필 카보네이트와 같은), 부티로락톤, 아세토니트릴, 니트로메탄, 니트로벤젠, 디메틸포름아미드, 디에틸 포름아미드, 비닐 카보네이트, 디메틸 설펜, 설펜 테트라메틸렌, 및 5 내지 10 카본 원소들을 가지는 테트라알킬설펜아마이드들이다.

[0115] 이온성 액체는 사용 시 온도에서 액체 형태인 이온성 화합물들이다. 특히, 그러한 화합물들은 음이온 및 양이온을 가지는 이온성 화합물들이고, 여기서:

[0116] - 음이온은 Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, R_fBF₃⁻, PF₆⁻, N(CN)₂⁻, C(CN)₃⁻, [(C₂O₄)₂B]⁻, RSO₃⁻, ROSO₃⁻, [RPO₂]⁻, [R(R'O)PO₂]⁻, [(RO)₂PO₂]⁻, R_fPF₅⁻, (R_f)₂PF₄⁻, (R_f)₃PF₃⁻, R_fCO₂⁻, R_fSO₃⁻, [(R_fSO₂)₂N]⁻, [(R_fSO₂)₂CH]⁻, [(R_fSO₂)₂C(CN)]⁻, [R_fSO₂C(CN)₂]⁻, [(R_fSO₂)₃C]⁻로부터 선택될 수 있고, 여기서 R 및 R'는 동일하거나 상이하고 각각은 1 내지 12 카본 원소들을 가지는 알킬, 아릴, 알킬아릴을 나타내고, R_f는 F, CF₃OCF₂, HCF₂CF, C₆F₅ 또는 1 내지 8 카본 원소들을 가지는 퍼플루오로알킬이다.

- [0117] - 양이온은 암모늄, 포스포늄, 설푸늄, 아이오도늄, 피리디늄, 이미다조늄, 피라졸륨, 아세타미디늄, 옥사졸륨, 티아졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄, 이미다졸리늄 또는 구아니디늄이다.
- [0118] 바람직하게는, 이온성 액체 화합물들은 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 바이스(트라이플루오로메탄설포닐)이미드(EMI-TFSI), 1-에틸-3-메틸 - 이미다졸륨 바이스(플루오로설포닐) 이미드(EMI-FSI), N-메틸-N-프로필 - 피롤리디늄 바이스(트라이플루오로메탄설포닐)이미드(Py13-FSI) 및 N-부틸-N-메틸피롤리디늄 바이스(플루오로설포닐)이미드(Py14-FSI)이다.
- [0119] 전해질이 폴리머 전해질일 때, 용매는 그래프트된 이온기들을 가지거나 가지지 않고, 가교되거나 가교되지 않은, 용매 화합물 폴리머들로부터 선택될 수 있다. 용매 화합물 폴리머는 황, 산소, 질소 및 불소로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 용매 화합물 유닛들을 가지는 폴리머이다. 용매 화합물 폴리머들의 예들은 네트워크를 형성하거나 형성하지 않는, 선형 구조, 빗형 구조 또는 블록 구조를 가지는 폴리에테르들, 폴리(에틸렌 옥사이드)에 기초하는 폴리머들, 또는 에틸렌 옥사이드 패턴 또는 프로필렌 옥사이드 패턴 또는 알릴그리시딜에테르 패턴, 폴리포스파젠들, 이소시아네이트들에 의해 가교되는 폴리에틸렌 글리콜에 기초하는 가교된 네트워크들 또는 가교될 수 있는 기들의 통합을 가능하게 하는 기들을 함유하고 중축합에 의해 획득되는 네트워크들이다. 용매 화합 폴리머들은 또한 특정한 블록들이 레독스 속성들을 가지는 평선들을 함유하는 블록 코폴리머들일 수 있다. 선호되는 용매 화합물 폴리머들은 폴리에테르들이고, 보다 선호되는 용매 화합물 폴리머들은 적어도 세 개의 분기를 가지는 폴리에테르들이다.
- [0120] 전해질이 겔 전해질일 때, 리튬염의 용매는 황, 산소, 질소 및 불소로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로원소를 포함하는 유닛들을 포함하는 극성 폴리머 용매 및 위에서 나열된 액체 용매들로부터 선택되는 액체 용매를 동시에 포함한다. 그러한 폴리머의 예들은 아크릴로니트릴, 비닐리덴 플루오린화물, N-비닐피롤리돈 또는 메틸 메타크리레이트로부터 파생되는 유닛들을 주로 포함하는 폴리머들이다. 이러한 폴리머들은 이온기들을 포함할 수 있다. 용매에서의 액체의 양은 2%(가스화된 용매에 대응하는)에서 98%(겔화된 용매에 대응하는)로 달라질 수 있다.
- [0121] 애노드가 본 발명에 따른 애노드인 전기화학 발전기는 바람직하게는 불활성 대기 하에서 어셈블된다.
- [0122] **예들**
- [0123] 본 발명은 다음 예들로서 예시되나; 본 발명은 이러한 예들에 제한되지 않는다. 다음 재료들이 사용되었다:
- [0124] - 12 μm 의 두께를 가지는 알루미늄 호일;
- [0125] - 12 μm 의 두께를 가지는 구리 호일;
- [0126] - $\approx 7 \mu\text{m}$ 의 평균 크기를 가지고 $\approx 1 \text{ nm}$ 의 두께를 가지는 카본 필름으로 코팅되는 SiO_x 입자들($x \approx 0.95$)(이하 SiOC);
- [0127] - 폴리이미드;
- [0128] - Zeon사로부터의 수화 인조 고무(이하 SR);
- [0129] - 수화 메톡시카르보닐셀룰로오즈(이하 CMC);
- [0130] - Kureha사로부터의 비닐리덴 폴리플루오린화물(이하 PVDF Kureha 10%);
- [0131] - 명칭 OMAC 하 Osaka Gas사에 의해 판매되는, 평균 직경 12 μm 를 가지는 천연 그래파이트의 입자들(이하 OMAC);
- [0132] - 명칭 VGCF-H[®] 하 Showa Denko사에 의해 판매되는 카본 파이버들(이하 VGCF-H[®]);
- [0133] - Denka사에 의해 판매되는 아세틸렌 블랙(이하 AB).
- [0134] **예 1: 애노드의 준비(폴리이미드 결합제)**
- [0135] 세 개의 애노드가 아래 서술될 프로세스에 따라 준비되었다.
- [0136] 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성
- [0137] 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성이 준비되었다. 애노드 재료의 성분들이 아래 표 1에 서술된다. 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성은 용매로서 N-메틸프롤리톤(NMP)을 포함한다. 애노드 재료의 필름을 형성

하기 위한 구성에서, NMP의 양은 약 81.28g이다.

[0138] 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성이 NMP에 폴리이미드를 용해한 후, 두 개의 활성 재료(SiOC 및 OMAC) 및 전기 도전성 카본(VGCF-H[®])을 추가함으로써 준비되었다.

표 1

예.	집전체	AM* (%)	AM* (%)	VGCF-H [®] (%)	결합제 (%)
a	구리	SiOC 40.74 OMAC 40.74	81.48	3.4	폴리이미드 15.12
b	구리	SiOC 40.74 OMAC 40.74	81.48	3.4	폴리이미드 15.12
c	구리	SiOC 48.89 OMAC 32.58	81.47	3.39	폴리이미드 15.14

[0140] *활성 재료

[0141] 보호 필름을 형성하기 위한 구성

[0142] 보호 필름을 형성하기 위한 구성이 준비되었다. 보호 필름의 성분들이 아래 표 2에 서술된다. 보호 필름을 형성하기 위한 구성은 용매로서 물을 포함한다. 보호 필름을 형성하기 위한 구성에서, 물의 양은 약 75.42g이다.

[0143] 보호 필름을 형성하기 위한 구성이 SR 및 CMC를 물에 추가한 후, 물에 현탁액 SR+CMC에의 AB 및 VGCF-H[®]를 확산시킴으로써 준비되었다.

표 2

예.	VGCF-H [®] (%)	결합제 (%)	활성 재료 (%)
a	7.59	SR 47.50 CMC 37.32	15.18
b	7.59	SR 47.4992 CMC 37.3208	15.18
c	7.59	SR 47.4992 CMC 37.3208	15.18

[0145] 애노드의 준비

[0146] 닥터 블레이드 기술을 사용하여 집전체 상에 증착되었고, 용매를 제거하기 위해 진공 하에서 12시간 동안 150° C에서 수행되었다. 집전체는 표 1에 표시된 바와 같은 구리 호일이다.

[0147] 가열 처리 후, 필름 보호기를 형성하기 위한 구성이 닥터 블레이드 기술을 사용하여 애노드 재료의 필름 상에 증착되었다. 그 후 가열 처리가 물을 제거하기 위해 진공 하에서 12시간 동안 120° C에서 수행되었다.

[0148] 그렇게 획득되는 다층 요소가 1.3 g/cm³의 밀도를 가지는 재료를 부수는 거칠기를 제거하기 위해 압축되었다.

[0149] 예 2: 애노드의 준비(결합제로서 SR+CMC)

[0150] 세 개의 애노드가 아래 서술될 프로세스에 따라 준비되었다.

[0151] 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성

[0152] 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성이 준비되었다. 애노드의 성분들이 아래 표 3에 서술된다. 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성은 표 1에 서술된 바와 같은 애노드 재료의 성분들 및 물을 포함한다. 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성에서, 물의 양은 약 17.67g이다. SR 및 SMC의 양은 각각, 약 3.47 g 및 2.78 g이다.

[0153] 본 발명의 실시예에 따라, 필름 보호기를 형성하기 위한 구성에서 물의 양을 조정하는 것이 가능하다. 예를 들어, 물의 양의 증가는 필름의 도포를 용이하게 할 수 있다.

표 3

예.	집전체	AM* %	VGCF-H [®] (%)	결합제 (%)	AM* (%)
d	구리	SiOC 44.859 OMAC 44.859	3.738	SR3.662 CMC 2.879	89.718
e	알루미늄 PT402	SiOC 44.859 OMAC 44.859	3.738	SR3.662 CMC 2.879	89.718
f	알루미늄 PT402 및 카 본	SiOC 44.859 OMAC 44.859	3.738	SR3.662 CMC 2.879	89.718

[0155] *활성 재료

[0156] 애노드 재료의 필름을 형성하기 위한 구성이 SR+CMC를 물에 확산시킨 후, 활성 재료 및 전기 도전제를 추가함으로써 준비되었다.

[0157] 보호 필름을 형성하기 위한 구성

[0158] 보호 필름을 형성하기 위한 구성이 준비되었다. 보호 필름의 성분들이 아래 표 4에 서술된다.

표 4

예.	AB	VGCF-H [®] (%)	결합제 (%)
d	5.039	5.039	PVDF Kureha 10% 89.926
e	5.037	5.037	PVDF Kureha 10% 89.926
f	5.037	5.037	PVDF Kureha 10% 89.926

[0160] 보호 필름을 형성하기 위한 구성이 PVDF를 용매에 추가한 후 AB 및 VGCF-H[®]를 PVDF 용액에 확산시킴으로써 준비되었다.

[0161] 애노드를 형성하기 위한 구성이 닥터 블레이드 기술을 사용하여 집전체 상에 증착된 후, 용매를 제거하기 위해 진공 하에서 12시간 동안 150° C에서 가열 처리에 따랐다. 집전체는 표 1에 표시된 바와 같은 구리 호일이다.

[0162] 가열 처리 후, 보호 필름을 형성하기 위한 구성이 닥터 블레이드 기술을 사용하여, 애노드 재료의 필름 상에 증착되었다. 그 후 가열 처리가 물을 제거하기 위해 진공 하에서 12시간 동안 120° C에서 수행되었다.

[0163] 그렇게 획득되는 다층 요소가 거칠기를 제거하기 위해 압축되었고 1.3 g/cm³의 밀도를 가지는 재료가 획득되었다.

[0164] **예 3: 애노드들의 특성**

[0165] 애노드들(d, e)이 전기화학 셀에서의 작업 전극으로서 사용되었고 여기서:

[0166] - 기준 전극은 리튬 재료 전해질을 포함한다.

[0167] - 전해질은 EC-DEC (3/7 볼륨/볼륨) 및 VC (2% wt)에의 LiPF₆(1몰)이다.

[0168] EC-DEC: 에틸렌 카보네이트-디에틸 카보네이트.

[0169] VC: 비닐 카보네이트.

[0170] 비교를 위해, 보호 필름이 없는 샘플이 테스트되었다(도 4).

[0171] 각 전기화학 셀은 25° C 10 mV 내지 2.5 V의 정전류식 모드에서 C/24 양생(24시간 동안 방전)으로 연속적인 충

전/방전 순환들에 따랐다.

[0172] 각 셀에 대해, 다음이 결정되었다:

[0173] · 제1 순환에서의 가역 용량, Ah/g

[0174] · 제1 순환 동안의 쿨롱 효율(C.Effi.1) 및 제2 순환 동안의 쿨롱 효율(C.Effi.2).

[0175] 획득된 결과들이 아래 표 5에 서술된다.

표 5

배터리	애노드	가역 용량 (mA/hg)	쿨롱 효율 1 (%)	쿨롱 효율 2 (%)
1200B	d	892	85	97
1200D	d(보호 필름 없음)	536	83	97
1202D	e	1973	83	98
1202E	f	1236	82	73

[0177] 1200B 및 1200D 셀들의 비교는 보호 필름의 존재가 가역 용량을 크게 증가시킨다는 것을 제시한다. 이것은 쿨롱 효율 1 및 쿨롱 효율 2를 감소시키지 않고, 애노드 재료에의 리튬 이온들의 삽입 동안 볼륨 확장을 감소시킨다는 사인이다.

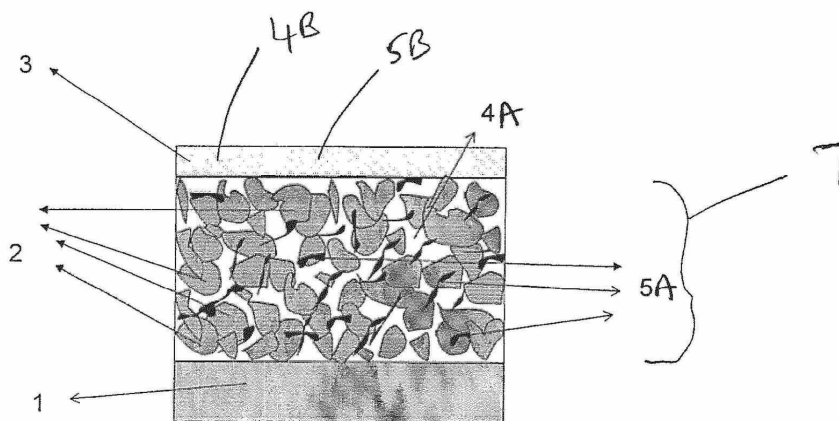
[0178] 1200B, 1202D 및 1202E 셀들의 비교는 알루미늄 또는 알루미늄 + 카본 집전체의 사용이 쿨롱 효율 1 및 쿨롱 효율 2에 대한 실제 변화 없이, 구리 집전체의 사용과 비교할 때 가역 용량을 크게 증가시킨다는 것을 제시한다.

[0179] 도 3, 도 4 및 도 5는 셀들(1200B, 1200D, 1202D 및 1202E), 각각에 대한, 제1 세 개의 순환의 충전/방전 곡선들을 나타낸다.

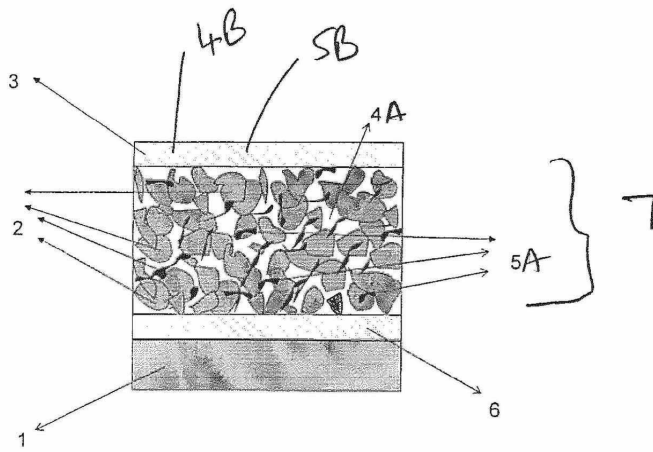
[0180] 청구항들의 범위는 예들에서 제시된 선호되는 실시예들에 의해 제한되지 않아야 하나, 전체로서 설명과 일관되게 광범위한 해석이 주어져야 한다.

도면

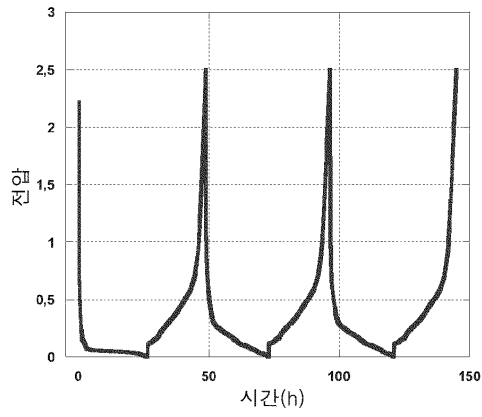
도면1



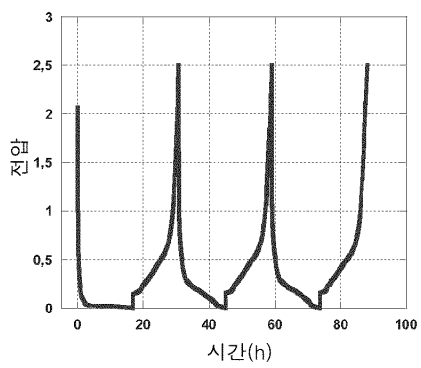
도면2



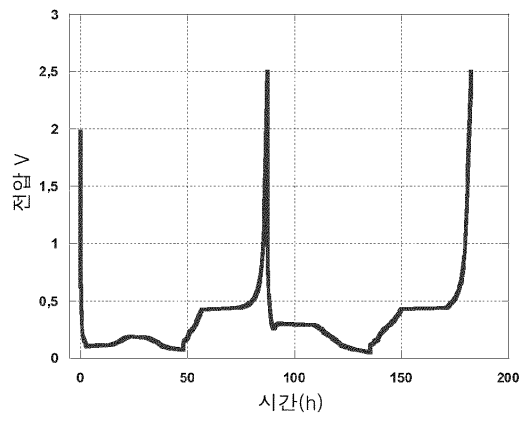
도면3



도면4



도면5



도면6

