



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월08일
(11) 등록번호 10-1383473
(24) 등록일자 2014년04월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7009110
(22) 출원일자(국제) 2010년09월20일
심사청구일자 2012년04월09일
- (85) 번역문제출일자 2012년04월09일
(65) 공개번호 10-2012-0051765
(43) 공개일자 2012년05월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/005748
(87) 국제공개번호 WO 2011/035876
국제공개일자 2011년03월31일
- (30) 우선권주장
61/277,299 2009년09월23일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
‘Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life’, D. Mazouzi et al., Electrochemical and Solid-State Letters, 12(11), A215-A218 (2009)*
JP2007165079 A
JP2004349079 A
JP2009283452 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
유미코르
벨기에, 브뤼셀 1000, 뤼 드 마래 31
- (72) 발명자
아티 모하메드
프랑스 아미앵스 1 뤼 드 프레지던트 케네디 아파트먼트 462
스코이어 진
벨기에 헤렌탈스 보른스트라아트 22
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
원석희, 김명신, 박장규, 김민철, 이동기, 박지하

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 정진욱

(54) 발명의 명칭 리튬-이온 전지용 신규한 실리콘계 전극 조성물 및 이를 수득하는 방법

(57) 요약

재충전형 Li-이온 전지용 전극 조립체는 카르복시메틸 셀룰로스(CMC) 결합체 물질 및 실리콘 분말을 포함하는 전극 조성물을 구비한 집전체를 포함하며, 상기 실리콘의 산소 함량이 3 중량% 내지 18 중량%가 되도록 상기 실리콘 분말은 실리콘 서브옥사이드 SiO_x (여기서, $0 < x < 2$)의 층을 구비한다.

(72) 발명자
푸트 스티즌
벨기에 올덴 오스탐세스틴베그 73

드리센 크리스
벨기에 하셀트 유로팔라안 24

특허청구의 범위

청구항 1

재충전형(rechargeable) Li-이온 전지용 전극 조립체(electrode assembly)로서,

나노 실리콘 분말 및 카르복시메틸 셀룰로스(CMC) 결합제 물질을 포함하는 전극 조성물을 구비한 집전체를 포함하며, 상기 나노 실리콘 분말의 산소 함량이 3 중량% 내지 18 중량%가 되도록 상기 나노 실리콘 분말은 SiO_x 층 (여기서, $0 < x < 2$)을 구비하는 전극 조립체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전극 조성물은 0.01V 내지 1.0V에서 사이클될 때 2600 mAh/g 실리콘 초과 용량(capacity)을 갖는 전극 조립체.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 용량은 5번째 충전에서 획득되는 전극 조립체.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 x는 1 이상 2 미만이며, 상기 나노 실리콘 분말의 산소 함량은 3 중량% 내지 10 중량%인 전극 조립체.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 전극 조성물은 0.01V 내지 1.0V에서 사이클될 때 3300 mAh/g 실리콘 초과 용량을 갖는 전극 조립체.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 용량은 5번째 충전에서 획득되는 전극 조립체.

청구항 7

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 전극 조성물은 520 mAh/g 전극 초과 용량을 갖는 전극 조립체.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 전극 조성물은 660 mAh/g 전극 초과 용량을 갖는 전극 조립체.

청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 실리콘 분말은 0.01 μm 내지 1 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 전극 조립체.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 조성물은 결합제 물질로서 스티렌 부타디엔 고무를 추가로 포함하는 전극 조립체.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 조성물은 20-80 중량% 나노 실리콘, 5-40 중량% 결합제 물질로 구성되며, 잔부는 탄소로 구성된 화합물인 전극 조립체.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 전극 조성물은 20-60 중량% 나노 실리콘, 20-40 중량% 결합제 물질 및 적어도 3 중량%의 탄소로 구성된 화합물로 구성되는 전극 조립체.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 탄소 화합물은 아세틸렌 블랙 파우더로 구성되는 전극 조립체.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 전극 조성물은 50 중량% 나노 실리콘, 25 중량% 결합제 물질 및 25 중량% 아세틸렌 블랙 파우더로 구성되는 전극 조립체.

청구항 15

제 11 항에 따른 재충전형 Li-이온 전지용 전극 조립체를 제조하는 방법으로서,

- 결합제 물질의 수용액을 수득하기 위해서 물에 CMC 염을 용해시키는 단계;
- 상기 탄소 화합물을 상기 수용액에 분산시키는 단계; 그 후에
- 나노 실리콘 분말을 상기 수용액에 분산시킴으로써 슬러리를 수득하는 단계;
- 상기 슬러리를 집전체에 스프레딩(spreading)하는 단계; 및
- 상기 슬러리를 포함하는 상기 전극 조립체를 125 °C 내지 175 °C의 온도에서 경화하는 단계를 포함하는 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 16

제 11 항에 따른 재충전형 Li-이온 전지용 전극 조립체를 제조하는 방법으로서,

- 결합제 물질의 수용액을 수득하기 위해서 물에 CMC 염을 용해시키는 단계;
- 나노 실리콘 분말을 상기 수용액에 분산시키는 단계; 그 후에
- 상기 탄소 화합물을 상기 수용액에 분산시킴으로써 슬러리를 수득하는 단계;
- 상기 슬러리를 집전체에 스프레딩하는 단계; 및
- 상기 슬러리를 포함하는 상기 전극 조립체를 125 °C 내지 175 °C의 온도에서 경화하는 단계를 포함하는 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 17

제 11 항에 따른 재충전형 Li-이온 전지용 전극 조립체를 제조하는 방법으로서,

- 결합제 물질의 수용액을 수득하기 위해서 물에 CMC 염을 용해시키는 단계;
- 나노 실리콘 분말을 pH 3 내지 pH 8의 수용액에 분산시켜서 실리콘 현탁액을 수득하는 단계;
- 상기 수성 결합제 용액 및 상기 실리콘 현탁액을 혼합하여 수성 CMC-실리콘 현탁액을 수득하는 단계;

- 상기 탄소 화합물을 상기 CMC-실리콘 현탁액에 분산시킴으로써 슬러리를 수득하는 단계;
- 상기 슬러리를 집전체에 스프레딩하는 단계; 및
- 상기 슬러리를 포함하는 상기 전극 조립체를 125 °C 내지 175 °C의 온도에서 경화하는 단계를 포함하는 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 나노 실리콘 분말 또는 상기 탄소 화합물을 상기 수성 결합제 용액내에 분산시키는 단계 이전에 상기 결합제 물질의 수용액은 적어도 5시간 동안 교반하에 에이징(aging)되는 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 에이징 후에, 상기 나노 실리콘 분말 또는 상기 탄소 화합물을 수성 결합제 용액내에 분산시키는 단계 이전에 상기 결합제 물질의 수용액의 pH는 3 내지 8의 값으로 조정되는 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 pH를 조정하는 것은 포름산의 첨가에 의해서 수득되는 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 21

제 15 항에 있어서,

상기 CMC 염은 Na-CMC이며, 상기 결합제 물질의 수용액은 2-10 중량%의 Na-CMC 농도를 갖는 전극 조립체의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬-이온 전지용 신규한 전극 조성물(formulations)에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 오늘날, 리튬-이온 전지가 휴대용 전자 장치에 널리 사용된다. 다른 재충전형 전지(rechargeable cell), 예컨대 니켈-카드뮴 및 니켈 금속 하이드라이드와 비교하여, Li-이온 전지는 높은 에너지 밀도, 높은 작동 전압, 낮은 자기 방전(self discharge) 및 적은 유지 요건(maintenance requirements)을 갖는다. 상기 특성은 Li-이온 전지를 최고의 실행가능한 2차 전지를 만들었다.

[0003] 전세계 에너지 수요 증가로 높은 에너지 밀도를 갖는 차세대 전극 물질을 찾으려는 리튬-이온 전지 커뮤니티가 움직였다. 상기 접근법들 중 하나는 종래의 탄소 흑연 음극 물질을 예를 들면 실리콘(Si), 주석(Sn) 및/또는 알루미늄(Al)계 금속 또는 금속성 합금으로 대체하는 것이다. 상기 물질은 흑연보다 훨씬 높은 비용량(specific capacity) 및 체적 용량(volumetric capacity)을 제공할 수 있다.

[0004] Li-이온 전지용 전극은 표준 조성물 및 일반적인 공정 조건으로 통상적으로 제조된다. 많은 연구에서 복합 전극(composite electrode)의 전기화학적 성능에 미치는 조성물, 형태 및 공정 순서의 영향을 보고하였다. 그러나, 복합 전극의 공정 및 조성물은 물질의 물리적 및 화학적 특성, 물질 공급원의 혼합 순서, 시간, 온도, 전극 두께 등과 같은 실험적 및 기술적 파라미터들에 의해서 크게 영향을 받는다. 상기 파라미터는 복합 전극 안정성 및 이의 전기화학적 성능을 향상시키기 위해서 최적화되어야 한다.

[0005] 상이한 폴리머들이 음극/양극 복합 전극용 결합제(binder)의 첨가제 및 리튬-이온 전지용 전해질 호스트(host)로서 연구되었다. 가장 많이 연구된 폴리머들 중 하나는 폴리-(에틸렌 옥사이드)이다. 그러나, 상기 폴리머는

상대적으로 높은 작동 온도(~ 80 °C) 및 Li^+/Li 에 대해 4V 이상의 전기화학적 불안정성과 같은 몇가지 한계를 가지고 있다.

[0006] 따라서, PTFE, PVdF 및 PVdF-HFP 코폴리머와 같은 높은 전기화학적 안정성을 갖는 폴리머가 리튬-이온 전지에서 복합 전극용 결합제로서 널리 채용되어 왔다. PVdF-HFP 코폴리머(PLIon™ technology)의 사용으로 현저한 향상 이 있었다. 상기 코폴리머는 비결정 영역과 결정 영역의 양호한 분포를 가지므로, 액체 전해질의 높은 업테이크(uptake)를 허용하고 양호한 기계적 결합(cohesion)을 제공한다. 그러나, 새로운 음극 물질에 의한 불량한 화학적 특성(결합 효과), 환경적 문제 및 안전성 측면으로 인하여, 상기 결합제가 새로운 결합제 타입인, 실리콘, 젤라틴, 폴리-(아크릴로니트릴-메틸 메타크릴레이트)(PAMMA), 폴리-(메틸 메타크릴레이트)(PMMA), 폴리피롤, 방향족 폴리아미드, 카르복시메틸 셀룰로스(CMC) 및 스티렌 부타디엔 고무(SBR)로 대체되었다. 안전성, 비용 및 환경적 문제가 매일 발생하므로, 유기 용매를 사용하는 유기 공정으로부터의 전환이 의무가 되었다. 최근에, 비수성 공정에서 수성 공정으로의 전환이 많이 시도되었다.

[0007] Si-계 음극 물질은 상업용 리튬 이온 전지의 에너지 밀도를 상당히 향상시킬 수 있다. 실리콘은 반응식 $15\text{Li} + 4\text{Si} \rightarrow \text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 에 해당하는 최대 이론적 중량 용량(gravimetric capacity)(3579 mAh/g)과 큰 체적 용량(2200 mAh/cm³)을 갖는다. 불행하게도, 이는 불량한 보존 용량(capacity retention)을 나타낸다. 상기 불량한 사이클 수명(cycle life)은 또한 입자가 분해되어 비접촉하게 될 때, 사이클링 동안 큰 부피 팽창(+310%)에 기인한다. Si-계 전극의 용량 페이딩(capacity fading)을 감소시키려는 몇몇 연구가 이루어졌다. 그럼에도 불구하고, 상기 결합제는 Si계 전극의 용량 보존을 안정화하는데 중요한 역할을 하는 것이 발견되었다. Chen 등(in: Z. Chen, L. Christensen, and J.R. Dahn; Journal of Electrochemical Society; (150) 1073, 2003)은 Si-계 전극의 사이클링 안정성이 엘라스틱(elastic) 결합제 물질의 사용으로부터 이점이 얻어질 수 있다고 제안하였다. 엘라스토머 결합제는 PVdF보다 일반적으로 높은 탄성 계수(elasticity modulus)를 갖는다. 상기 복합 전극을 더 용이하게 팽창 및 수축시킬 수 있고 입자들 사이에 작용하는 힘을 감소시킨다. Li 등(in: J. Li, R.B. Lewis, and J.R. Dahn; Electrochemical Solid State Letters; (10); 17 (2007))은 Na-CMC가 엘라스토머가 아니고 낮은 파단 연신율(elongation to break)을 가짐에도 불구하고 결합제로서 Na-CMC를 사용하는 Si-계 전극은 양호한 사이클링 성능을 나타내는 것을 보여주었다.

Mazouzi 등(in Electrochemical and solid-state letters, IEEE Service Center, Piscataway, NJ, US, vol.12, no.11)에서, 산성 매체에서 수성 처리를 사용하여 제조되는 나노실리콘계 복합 전극이 기술되었다. Si 입자와 CMC 결합제 사이에 공유 결합이 촉진되었다.

US2006/237697에서, 재충전형 리튬 전지용 전극 물질이 기술되었으며, 상기 전극 물질은 주요 성분이 실리콘 원소인 실리콘계 물질의 미세 분말을 포함하며, 상기 미세 분말은 $0.1 \mu\text{m} \leq R < 0.5 \mu\text{m}$ 범위의 평균 입자 크기(R)를 갖는 것을 특징으로 한다. 상기 Si 분말은 산화 방지성 얇은 옥시드 표면 코트 필름을 구비한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 리튬-이온 전지에 사용된 전극 조성물의 성능을 추가로 향상시키는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 제1 측면에 따르면, 본 발명은 실리콘의 산소 함량이 3 중량% 내지 18 중량%가 되도록 실리콘 서브옥사이드 SiO_x (여기서, $0 < x < 2$)의 층을 구비한 나노 실리콘 분말 및 카르복시메틸 셀룰로스(CMC) 결합제 물질을 포함하는 전극 조성물을 구비하는 집전체(current collector)를 포함하는 전극 조립체(electrode assembly)를 제공할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 전극 조성물은 0.01 V 내지 1.0 V 사이에서 사이클될 때 2600 mAh/g 실리콘(2600 mAh/g silicon) 초과 용량을 가질 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 상기 용량은 5번째 충전(5th charge)에서 달성될 수 있다.

[0010] 부가의 실시양태에서, 실리콘 분말의 산소 함량은 $1 \leq x < 2$ 에 대해서 3 중량% 내지 10 중량%일 수 있다. 하나의 실시양태에서, 전극 조성물은 0.01 V 내지 1.0 V 사이에서 사이클될 때 3300 mAh/g 실리콘 초과 용량을 가질 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 상기 용량은 5번째 충전에서 달성될 수 있다. 부가의 실시양태에서, 본 발명은 520 mAh/g 초과 용량을 갖는 전극 조성물을 제공할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 전극 조성물은 660

mAh/g 초과를 갖는다.

[0011] 또다른 실시양태에서, 실리콘 분말은 적어도 0.01 μm 의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 여기서, 평균 입자 크기(d_{av})는 하기 식에 따라 동일한 크기의 구형 입자를 가정하여 비표면적으로부터 계산된 평균 구형 입자 크기로 정의된다:

$$d_{av} = \frac{6}{\rho \times BET}$$

[0012]

[0013] 상기에서, ρ 는 분말의 이론적 밀도를 나타내고, BET는 Brunauer-Emmett-Teller의 N_2 흡착법(adsorption method)에 의해서 측정되는 비표면적(m^2/g)을 나타낸다. 1 μm 이상의 입자는 Li-이온 확산이 너무 느리고 상기 입자의 부피 팽창이 너무 크기 때문에 바람직하지 않다. 10 nm 이하의 입자에서는, 비표면적 및 그로 인한 전해질과의 반응성이 너무 높아서 급속한 전해질 분해의 원인이 될 것이다.

[0014] 하나의 실시양태에서 전극은 결합제 물질로서 스티렌 부타디엔 고무를 추가로 포함한다. 또다른 실시양태에서, 전극 조성물은 20-80 중량%의 실리콘 또는 실리콘 합금, 5-40 중량%의 결합제 물질로 구성되며, 잔부는 탄소로 구성된 화합물이다. 상기는 충전/방전 중에 전극 입자들 사이의 전기 접촉들을 유지하고 과도한 팽창을 피하도록 한다. 추가의 실시양태에서, 전극 조성물은 20-60 중량%의 실리콘 또는 실리콘 합금, 20-40 중량%의 결합제 물질, 및 탄소로 구성된 적어도 3 중량%의 화합물로 구성된다. 하나의 실시양태에서, 탄소 화합물은 아세틸렌 블랙 파우더로 구성된다. 다른 실시양태에서, 전극은 50 중량%의 실리콘, 25 중량%의 결합제 물질 및 25 중량%의 아세틸렌 블랙 파우더로 구성된다. 실리콘이 이의 완전한 이론적 용량으로의 연속적으로 과도한 사이클링을 피하기 위해서, 리튬에 대한 음극의 전압은 예를 들면 70 mV로 제한될 수 있다. 상기를 보충하기 위해서 전극에서 실리콘 함량이 증가되고/되거나 실리콘에 대한 산소 함량을 낮출 수 있다.

[0015] 제2 측면에서, 본 발명은 또한 상기에 기술된 전극 조립체를 제조하는 방법을 제공할 수 있으며, 상기 방법은 하기 단계들을 포함할 수 있다:

[0016] - 결합제 물질의 수용액을 수득하기 위해서 물에 CMC 염을 용해시키는 단계; 및

[0017] - 나노 실리콘 분말을 CMC 용액에 먼저 첨가한 후에 탄소 화합물을 첨가하는 단계; 또는 - 탄소 화합물을 CMC 용액에 먼저 첨가한 후에 실리콘 분말을 첨가하는 단계.

[0018] 상기 두 경우 모두 슬러리가 수득된다. 그후의 단계는 하기를 포함한다:

[0019] - 상기 슬러리를 집전체, 예컨대 구리 호일에 스프레딩(spreading)하는 단계; 및

[0020] - 상기 슬러리를 포함하는 전극 조립체를 125 $^{\circ}\text{C}$ 내지 175 $^{\circ}\text{C}$ 사이의 온도에서 경화하는 단계.

[0021] 2가지 선택적 제조 방법에서, 실리콘 및/또는 탄소는 한단계로 함께 혼합할 때 보다 더 양호하게 분산된다. 하나의 실시양태에서, 2개의 선택적 제조 방법에서 나노 실리콘 분말 또는 탄소 화합물을 분산시키기 전에, 결합제 물질의 수용액은 적어도 5시간 동안 교반하에 에이징(aging)될 수 있다. 상기 용액을 에이징하는 단계는 CMC 염의 용해를 완료하기 위한 실례의 단계이다.

[0022] 하나의 실시양태에서, 결합제는 Na-CMC이고, 결합제 물질의 수용액은 Na-CMC의 2-10 중량%의 농도를 갖는다. 또다른 실시양태에서, 농도는 2-4 중량%이다.

[0023] 일부 적용에 있어서, 더 높거나 또는 조절된 산소 함량은 실리콘 입자를 전해질과 같은 전지내에 성분들과의 부반응으로부터 차단하거나 또는 방지하는데 흥미가 있었다. 실리콘 나노입자의 산소 함량을 증가시키는 가능한 방법은 화학적 에이징(chemical ageing), 수성 매체내 산화 등을 포함한다. 조절된 방식으로 실리콘 입자의 산소 함량을 가변하는 실례의 방법은 하나의 실시양태에서 용액을 에이징한 이후에 CMC 염의 용액의 pH 값을 조절하는 것이다. 상기 산, 예컨대 포름산을 첨가함으로써 실시될 수 있으며, 전극 조립체가 경화될 때 더 높은 온도에서 제거될 수 있다. 3 중량% 내지 18 중량%의 산소 함량을 수득하기 위해서, 현탁액의 pH는 pH 3 내지 pH 8 사이에서 조절될 수 있다.

[0024] 전극 조립체를 제조하는 또다른 방법은 하기 단계를 포함한다:

[0025] - 결합제 물질의 수용액을 수득하기 위해서 물에 CMC 염을 용해시키는 단계;

- [0026] - 실리콘 현탁액을 수득하기 위해서 pH 3 내지 pH 8을 갖는 수용액에 상기 나노 실리콘 분말을 분산시키는 단계;
- [0027] - 수성 CMC-실리콘 현탁액을 수득하기 위해서 상기 수성 결합제 용액과 상기 실리콘 현탁액을 혼합하는 단계;
- [0028] - 상기 탄소 화합물을 상기 CMC-실리콘 현탁액에 분산시킴으로써 슬러리를 수득하는 단계;
- [0029] - 상기 슬러리를 집전체, 예컨대 구리 호일에 스프레딩하는 단계; 및
- [0030] - 상기 슬러리를 포함하는 상기 전극 조립체를 125 °C 내지 175 °C 사이의 온도에서 경화하는 단계.
- [0031] 본 발명은 하기 실시예에 의해서 추가로 설명된다. 표 1은 상이한 실시예에서 사용된 실리콘계 분말들을 요약하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 실시예 1
- [0033] Na-CMC 용액이 2 중량%의 Na-CMC의 함량으로 제조되며, 12시간 동안 교반하에서 에이징된다. 또한, 수계(water based) 현탁액이 pH 8에서 제조되며, 나노 실리콘 분말($20 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적 및 3 중량%의 산소 함량을 가짐)이 첨가된다. 상기 현탁액이 Fritch Pulverisette 6(Fritsch Germany)을 사용하여 15분 동안 볼밀링(ball milling)된다. 이러한 방법으로 산소 수준이 측정되며 3 중량%이다.
- [0034] 그후에, 페이스트 또는 슬러리가 실리콘 현탁액을 Na-CMC 용액에 먼저 첨가함으로써 제조되며, 그후에 아세틸렌 블랙이 수득된 혼합물로 첨가된다. 최종 페이스트(50/25/25의 실리콘/CMC/아세틸렌 블랙 비율을 가짐)가 30분 동안 최종적으로 볼밀링된다. $20 \mu\text{m}$ 내지 $30 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 코팅이 닥터 블레이드 코팅(doctor blade coating)에 의해서 구리 호일에 피착된다. 전극은 이후에 3시간 동안 150 °C에서 진공 오븐에서 경화된다. 최종적으로, 코인셀 타입 전지가 카운터 전극으로서 Li-호일을 사용하여 글로브 박스에서 제조된다.
- [0035] 전지 시험이 하기 조건하에서 전극에서 실시된다: C/20에서 0.01V 내지 1.0V(C는 3572 mAh/g의 용량으로 정의됨). 상기 결과는 5번째 충전에서 3370 mAh/g 실리콘 분말의 용량을 갖는다(표 1 참조). 상기 값은 3개의 코인셀의 평균이다.
- [0036] 실시예 2 내지 실시예 5
- [0037] 포름산(HCOOH)(Merck Index, $\geq 90\%$)을 첨가함으로써 pH가 3.0 내지 5.0으로 조절된 상이한 수계 현탁액이 제조된다. 각 현탁액에서, 나노 실리콘 분말($20 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적 및 3 중량%의 산소 함량을 가짐)이 첨가된다. pH가 3, 3.5, 4.5 및 5인 4개의 상이한 현탁액이 제조된다. 상기 현탁액이 Fritch Pulverisette를 사용하여 15분 동안 볼밀링된다. 실리콘 분말의 산소 수준은 pH 5에서의 8 중량%에서 pH 3에서의 18 중량%까지 변화한다.
- [0038] 실시예 1에 기술된 바와 같이 제조된 실리콘 현탁액에 Na-CMC 및 아세틸렌 블랙을 첨가함으로써 상기 상이한 pH에서 페이스트가 제조된다. 최종 페이스트(50/25/25의 실리콘/CMC/아세틸렌 블랙 비율을 가짐)가 30분 동안 볼밀링된다. $20 \mu\text{m}$ 내지 $30 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 코팅이 닥터 블레이드 코팅에 의해서 구리 호일에 피착된다. 상기 전극이 이후에 3시간 동안 150 °C 진공 오븐에서 건조된다. 최종적으로, 코인셀 타입 전지가 카운터 전극으로서 Li-호일을 사용하여 글로브 박스에서 제조된다.
- [0039] 전지 시험은 실시예 1에서 설명된 바와 같이 유사한 조건하에서 실시된다. 표 1은 5번째 충전에서 수득된 용량의 개요를 제공한다. 상기 값은 3개의 코인셀의 평균이다. 3120 mAh/g 내지 3550 mAh/g 사이의 높은 용량값이 pH 3 내지 pH 5 사이에서 수득되는 것을 나타낸다.
- [0040] 실시예 6
- [0041] 수계 현탁액이 pH 8을 갖는 에이징된 수계 Na-CMC 용액에 아세틸렌 블랙을 첨가함으로써 제조된다. 상기 현탁액이 Fritch Pulverisette 6을 사용하여 15분 동안 볼밀링된다. 이러한 방법으로, 산소 수준이 측정되며 3 wt%이다.
- [0042] 그후에, 페이스트가 아세틸렌 블랙:Na-CMC 현탁액에 실리콘 분말을 첨가함으로써 제조된다. 최종 페이스트(50/25/25의 실리콘/CMC/아세틸렌 블랙 비율을 가짐)가 30분 동안 최종적으로 볼밀링된다. $20 \mu\text{m}$ 내지 $30 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 코팅이 닥터 블레이드 코팅에 의해서 구리 호일에 피착된다. 전극은 이후에 3시간 동안 150 °C에

서 진공 오븐에서 건조된다. 최종적으로, 코인셀 타입 전지가 카운터 전극으로서 Li-호일을 사용하여 글로브 박스에서 제조된다.

[0043] 전지 시험이 하기 조건하에서 전극에서 실시된다: C/20에서 0.01V 내지 1.0V(C는 3572 mAh/g의 용량으로 정의됨). 상기 결과는 5번째 충전에서 실시예 1에서 수득된 값보다 분명하게 높은 용량을 갖는다.

[0044] 비교 실시예 7

[0045] 실리콘 현탁액이 pH 2.5에서 제조되어, 23 중량%의 산소 수준을 수득한다. 페이스트 및 코인셀이 제조되며, 전지 시험이 실시예 1에서 기술된 것과 유사한 방법으로 실시된다. 5번째 충전에서 수득된 용량은 2600 mAh/g이다. 용량 수준은 더 낮은 산소 함량에 대해서보다 훨씬 낮으며, 상기 낮은 용량은 허용되지 않는다.

[0046] 비교 실시예 8

[0047] 수계 현탁액이 pH 8에서 수계 Na-CMC 용액내에서 1단계로 실리콘 분말 및 아세틸렌 블랙을 첨가함으로써 제조된다. 최종 페이스트(50/25/25의 실리콘/CMC/아세틸렌 블랙의 비율을 가짐)가 30분 동안 최종적으로 볼밀링된다. 20 μ m 내지 30 μ m 사이의 두께를 갖는 코팅이 닥터 블레이드 코팅에 의해서 구리 호일상에 피착된다. 상기 전극이 이후에 3시간 동안 150 $^{\circ}$ C에서 진공 오븐에서 건조된다. 최종적으로 코인셀 타입 전지가 카운터 전극으로서 Li-호일을 사용하여 글로브 박스에서 제조된다.

[0048] 전지 시험은 하기 조건하에서 전극에서 실시된다: C/20에서 0.01V 내지 1.0V(C는 3572 mAh/g의 용량으로 정의됨). 상기 결과는 5번째 충전에서 낮은 용량을 수득하며, 실시예 1에서 수득된 용량의 85% 이하이다.

표 1

전극 조성물에서 실리콘의 산소 함량에 대한 코인 셀의 용량

실시예	산소 함량 (중량%)	5번째 충전 용량 (mAh/g 실리콘)
1	3	3370
2	8	3550
3	10	3360
4	15	3300
5	18	3120
6	3	3572
7	23	2600
8	-	< 2600

[0049]

[0050] 본 명세서에 나타난 실시예는 한가지 형태의 본 발명의 바람직한 실시양태를 나타내며, 상기 실시예는 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되지 않는다.