



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0150277
(43) 공개일자 2022년11월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1393 (2010.01) C08L 1/28 (2006.01)
C08L 101/02 (2006.01) C08L 101/12 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01) C08L 33/02 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/1393 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7023846
(22) 출원일자(국제) 2020년12월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년07월11일
(86) 국제출원번호 PCT/AU2020/051357
(87) 국제공개번호 WO 2021/113920
국제공개일자 2021년06월17일
(30) 우선권주장
2019904719 2019년12월13일 오스트레일리아(AU)

(71) 출원인
시코나 배터리 테크놀로지스 피티와이 엘티디
오스트레일리아 2015 뉴 사우스 웨일스 알렉산드
리아 랄프 스트리트 34-36 유닛 40
(72) 발명자
구오, 자이펑
호주, 2522 뉴 사우스 웨일스, 울런공, 노스필즈
애비뉴, 이노베이션 앤드 커머셜 리서치, 유니버
시티 오브 울런공 내
마오, 장평
호주, 2522 뉴 사우스 웨일스, 울런공, 노스필즈
애비뉴, 이노베이션 앤드 커머셜 리서치, 유니버
시티 오브 울런공 내
우, 정성
호주, 2522 뉴 사우스 웨일스, 울런공, 노스필즈
애비뉴, 이노베이션 앤드 커머셜 리서치, 유니버
시티 오브 울런공 내
(74) 대리인
안소영

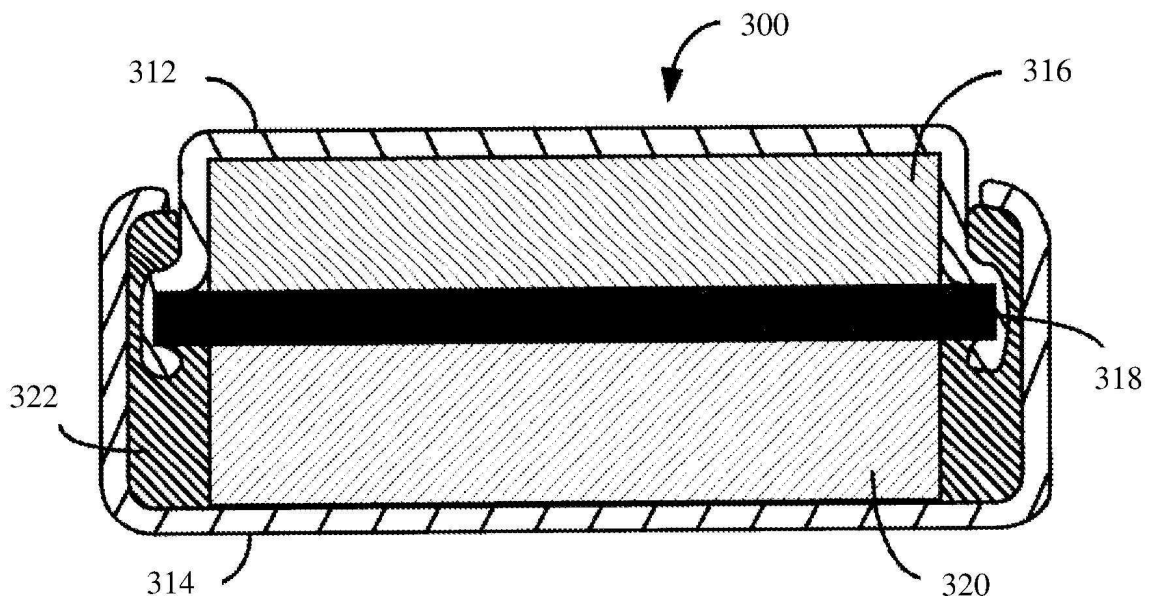
전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 발명의 명칭 애노드용 다기능성 중합체 바인더와 이를 생산하는 방법

(57) 요약

규소/흑연/탄소 재료, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체를 혼합하여 슬러리를 생산하는 단계; 슬러리를 금속 부재 위에 코팅하는 단계; 및 코팅된 슬러리가 있는 금속 부재를 건조시켜 애노드를 형성하는 단계를 포함하는, 리튬 이온 배터리용 애노드를 제조하는 방법이 개시된다. 또한, 애노드와 리튬 이온 배터리가 개시된다. 또한, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체를 포함하는 다기능성 중합체 바인더가 개시된다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08L 101/02 (2013.01)

C08L 101/025 (2013.01)

C08L 101/12 (2013.01)

C08L 21/00 (2013.01)

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/583 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 이온 배터리(lithium-ion battery)용 애노드(anode)를 제조하는 방법에 있어서,

규소/흑연/탄소 재료, 하나 이상의 선형 중합체(linear polymer), 하나 이상의 전도성 중합체(conductive polymer), 하나 이상의 자가 치유 중합체(self-healing polymer), 및 하나 이상의 고무 중합체(rubber polymer)를 혼합하여 슬러리를 생산하는 단계;

슬러리를 금속 부재(metallic member) 위에 코팅하는 단계; 및

코팅된 슬러리가 있는 금속 부재를 건조시켜 애노드를 형성하는 단계를

포함하는, 리튬 이온 배터리용 애노드를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

규소/흑연/탄소 재료는 Si/C/흑연/탄소 재료인, 리튬 이온 배터리용 애노드를 제조하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

금속 부재는 금속 포일(foil), 스트립(strip) 또는 그리드(grid)인, 리튬 이온 배터리용 애노드를 제조하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체가 먼저 함께 혼합되고, 여기서:

하나 이상의 선형 중합체는 약 15 중량% 내지 약 70 중량%의 중량 백분율(percentage weight)을 갖고;

하나 이상의 전도성 중합체는 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 중량 백분율을 갖고;

하나 이상의 자가 치유 중합체는 약 5 중량% 내지 약 20 중량%의 중량 백분율을 갖고;

하나 이상의 고무 중합체는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%의 중량 백분율을 갖고;

여기서 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 총 중량 백분율(total weight percentage)은 100 중량%인, 리튬 이온 배터리용 애노드를 제조하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

산을 추가로 포함하는, 리튬 이온 배터리용 애노드를 제조하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

산은 유기산인, 리튬 이온 배터리용 애노드를 제조하는 방법.

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 하나 이상의 고무 중합체 및 산은 약 30:50:10:5-10:30:40:5-15의 질량비(선형 중합체:전도성 중합체:자가 치유 중합체:고무 중합체:산)로 먼저 함께 혼합되고, 여기서 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 하나 이상의 고무 중합체 및 산의 총 질량비는 100인, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 하나 이상의 고무 중합체 및 산은 약 40:10:10:30:10 또는 45:5:10:35:10의 질량비(선형 중합체:전도성 중합체:자가 치유 중합체:고무 중합체:산)로 먼저 함께 혼합되는, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 선형 중합체는 선형 중합체의 히드록실기, 아민기 또는 카르복실기로부터 선택되는, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 전도성 중합체는 전도성 중합체의 이미노기(imino group) 또는 설펜산기(sulfonic acid group)로부터 선택되는, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 자가 치유 중합체는 자가 치유 중합체의 요소기(urea group)로부터 선택되는, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 선형 중합체는 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨(CMC), 폴리아크릴산(PAA), 폴리아크릴산리튬(LiPAA), 폴리비닐 알코올(PVA), 알긴산나트륨(SA), 2-헥센산, 2-메타크릴산 및 키토산(CS)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 전도성 중합체는 폴리아닐린(PANI), 소듐 폴리[9,9-비스(3-프로파노에이트)플루오린](PFCOONa), 폴리(1-피렌메틸 메타크릴레이트-co-메타크릴산)(PPyMAA), 폴리피롤(PPY) 및 3,4-에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌-4-설포네이트(PEDOT:PSS)로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 자가 치유 중합체는 요소-피리미딘(Uy), 요소-올리고-아미노아민(UOAA), 도파민 메타크릴아미드(DMA) 및 도파민(DA)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 고무 중합체는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 네오프렌, 니트릴 고무, 부틸 실리콘 고무 및 폴리설파이드 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀, 기능화된 그래핀 소판(functionalised graphene platelet), 나노-탄소 섬유 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전도제(conductive agent)가 슬러리에 혼합되는 단계를 추가로 포함하는, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

규소/흑연/탄소 재료, 전도제, 및 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 혼합 조합물(mixed combination)은 약 80-96:1-10:3-10의 질량비(규소/흑연/탄소 재료:전도제:중합체의 혼합 조합물)로 함께 혼합되는, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

규소/흑연/탄소 재료, 및 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 혼합 조합물은 약 80-99:1-20의 질량비(규소/흑연/탄소 재료:중합체의 혼합 조합물)로 함께 혼합되는, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 선형 중합체는 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨(CMC), 폴리아크릴산(PAA) 및 이들의 조합물이고;

하나 이상의 전도성 중합체는 폴리피롤(PPY), PEDOT:PSS 및 이들의 조합물이고;

하나 이상의 자가 치유 중합체는 도파민(DA), 요소-올리고-아미도아민(UOAA) 및 이들의 조합물이고;

하나 이상의 고무 중합체는 스티렌 부타디엔 고무(SBR)인, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법.

청구항 20

다기능성 중합체 바인더(multi-functional polymer binder)에 있어서,

하나 이상의 선형 중합체;

하나 이상의 전도성 중합체;

하나 이상의 자가 치유 중합체; 및

하나 이상의 고무 중합체를

포함하는, 다기능성 중합체 바인더.

청구항 21

제20항에 있어서,

하나 이상의 선형 중합체는 약 15 중량% 내지 약 70 중량%의 중량 백분율을 갖고;

하나 이상의 전도성 중합체는 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 중량 백분율을 갖고;

하나 이상의 자가 치유 중합체는 약 5 중량% 내지 약 20 중량%의 중량 백분율을 갖고;

하나 이상의 고무 중합체는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%의 중량 백분율을 갖고;

여기서 바인더의 총 중량 백분율은 100 중량%인, 다기능성 중합체 바인더.

청구항 22

제20항에 있어서,

하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체는 약 15-70:1-30:5-20:10-40의 질량비(선형 중합체:전도성 중합체:자가 치유 중합체:고무 중합체)로 함께 혼합되고, 여기서 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 총 질량비는 100인, 다기능성 중합체 바인더.

청구항 23

제20항에 있어서,

하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체는 약 20-50:1-20:5-20의 질량비(선형 중합체:전도성 중합체:자가 치유 중합체:고무 중합체)로 함께 혼합되고, 여기서 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 총 질량비는 100인, 다기능성 중합체 바인더.

청구항 24

제20항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 선형 중합체는 선형 중합체의 히드록실기, 아민기 또는 카르복실기로부터 선택되는, 다기능성 중합체 바인더.

청구항 25

제20항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 전도성 중합체는 전도성 중합체의 이미노기 또는 설포산기로부터 선택되는, 다기능성 중합체 바인더.

청구항 26

제20항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 자가 치유 중합체는 자가 치유 중합체의 요소기로부터 선택되는, 다기능성 중합체 바인더.

청구항 27

제20항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 선형 중합체는 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨(CMC), 폴리아크릴산(PAA), 폴리아크릴산리튬(LiPAA), 폴리비닐 알코올(PVA), 알긴산나트륨(SA), 2-펜텐산, 2-메타크릴산, 키토산(CS) 및 이들의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 다기능성 중합체 바인더.

청구항 28

제20항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 전도성 중합체는 폴리아닐린(PANI), 소듐 폴리[9,9-비스(3-프로파노에이트)플루오린](PFCOONa), 폴리(1-피렌메틸 메타크릴레이트-co-메타크릴산)(PPyMAA), 폴리피롤(PPY), 3,4-에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌-4-설포네이트(PEDOT:PSS) 및 이들의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 다기능성 중합체 바인더.

청구항 29

제20항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 자가 치유 중합체는 요소-피리미딘논(UPy), 요소-올리고-아미도아민(UOAA), 도파민 메타크릴아미드

(DMA), 도파민(DA) 및 이들의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 다기능성 중합체 바인더.

청구항 30

제20항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 고무 중합체는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 네오프렌, 니트릴 고무, 부틸 실리콘 고무, 폴리설파이드 고무 및 이들의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 다기능성 중합체 바인더.

청구항 31

제20항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서,

산을 추가로 포함하는, 다기능성 중합체 바인더.

청구항 32

제31항에 있어서,

산은 유기산인, 다기능성 중합체 바인더.

청구항 33

다기능성 중합체 바인더를 생산하는 방법에 있어서,

하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체를 함께 혼합하는 단계를

포함하는, 다기능성 중합체 바인더를 생산하는 방법.

청구항 34

키트(kit)에 있어서,

규소/흑연/탄소 재료, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 선택적으로 전도제의 혼합물을 포함하는 에멀션(emulsion)(파트 1)과,

하나 이상의 고무 중합체를 포함하는 에멀션(파트 2)을

포함하는, 키트.

청구항 35

제34항에 있어서,

에멀션(파트 1)은 산을 추가로 포함하는, 키트.

청구항 36

제35항에 있어서,

산은 유기산인, 키트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원

[0002] 본 출원은 2019년 12월 13일자로 출원된 호주 가특허 출원 번호 제2019904719호로부터 우선권을 주장하고, 그 내용은 통합된 것으로 이해되어야 한다.

[0003] 본 발명의 분야

[0004] 본 발명은 일반적으로 전기화학 전지(electrochemical cell)에 관한 것이고, 특히 배터리(battery)에 관한 것이다. 구체적인 예에서, 본 발명은 배터리, 예를 들어, 리튬 이온 배터리, 즉, 리튬 이온 전지(lithium-ion cell)에 사용하기 위한 전극(electrode), 및 전극과 배터리를 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 예시적인 구현에는 애노드(anode)와 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법, 및/또는 애노드와 리튬 이온 배터리에 사용하기 위한 성분(component) 또는 재료(material)를 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한, 다기능성 중합체 바인더(multi-functional polymer binder)가 개시되어 있다.

배경 기술

[0005] 명세서 전반에 걸친 선행 기술에 관한 모든 논의는 이러한 선행 기술이 널리 알려져 있거나 해당 분야에서 주지의 일반 지식의 일부를 형성한다는 것을 인정하는 것으로 간주되어서는 안 된다.

[0006] 리튬 이온 기반 배터리 전지는 부분적으로 비교적 높은 에너지와 긴 사이클 수명을 제공하는 이들의 능력으로 인해 다양한 응용 분야를 위한 매력적인 에너지원이다. 리튬 이온 배터리(LIB)의 성능 특징, 예를 들어, 총 에너지 용량(total energy capacity)은 LIB에 사용되는 애노드와 캐소드(cathode)의 유형에 따라 다르다. 이론 용량이 최대 4200 mAh/g인, 리튬 이온 배터리에 사용하기 위한 애노드 재료의 분야에서, 규소는 예를 들어, 흑연을 대체하는 차세대 LIB에 대한 유망한 애노드 재료로 간주되어 왔다. 그러나, 규소는 일반적으로 리튬화(lithiation) 및 탈리튬화(de-lithiation) 공정 동안 엄청난 부피 변화(약 300%)를 겪어서 활성 재료의 균열(cracking)과 분쇄(pulverization)를 일으킨 뒤에, 애노드의 붕괴를 일으키고 용량의 급속한 저하로 이어진다.

[0007] 나노 구조의 규소(nano-structured silicon){나노 규소(nano-silicon)}를 수반하는 일부 접근법은, 나노 규소를 수반하는 알려진 합성 공정이 비교적 복잡하고 비싸며 산업화하기 어렵지만, 규소의 부피 팽창을 어느 정도 완화할 수는 있다.

[0008] LIB, 특히 고에너지 LIB에서 규소 기반 애노드의 개선된 성능을 이루기 위해, 다루어야 할 중요한 문제는, (a) 전도성 매트릭스에서 규소 입자의 균질한 분포; (b) 높은 초기 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)로 높은 중량 측정 에너지 밀도(gravimetric energy density)와 높은 부피 측정 에너지 밀도(volumetric energy density) 두 가지 모두를 이루기 위한 규소 2차 입자(silicon secondary particle)를 대량 생산하기 위한 능력; 및 (c) 애노드의 우수한 기계적 특성을 포함할 수 있다.

[0009] Amprius Nanjing Company Limited의 중국 특허 출원 CN 108807861 A는, 나노 규소, 하나 이상의 탄소질 재료(단락 [0028]), 및 하나 이상의 용매의 혼합물을 밀링(milling)하는 단계{여기서, 혼합물은 밀링하는 동안 습식 슬러리(wet slurry)로서 유지됨}; 혼합물을 탄화 온도(carbonisation temperature)에서 탄화시켜 탄소로 코팅된 규소(Si@C) 재료를 생산하는 단계; Si@C 재료, 하나 이상의 제2 탄소질 재료 및 하나 이상의 제2 용매의 제2 혼합물을 밀링하는 단계(여기서, 제2 혼합물은 밀링하는 동안 제2 습식 슬러리로서 유지됨); 제2 혼합물을 제2 탄화 온도에서 탄화시켜 Si@C/탄소 재료를 생산하는 단계; 및 Si@C/탄소 재료로부터 애노드를 형성하는 단계를 포함하는, 리튬 이온 배터리용 애노드를 제조하는 방법을 개시한다. CN'861은 규소를 "나노 규소"인 것으로 기술하지만, 사용된 규소는 약 3~4 μm 이다.

[0010] 보다 구체적으로, CN'861의 도 1은 CN'861에 기술된 공정에서 수득된 불규칙적인 모양의 이차 입자로 형성된 규소 탄소 복합 재료를 도시한다. 도 1은 연속적인 비정질 탄소 보호층으로 둘러싸여 있는 입자를 도시하고, 그 안에는 규소 재료로 형성된 복수의 2차 입자가 있다. 또한 입자에는 혼합물 전체에 균일하게 분산되어 있는 탄소 나노튜브와 같은 전도성 첨가제가 함유되어 있다. 규소 재료와 전도성 충전제는 각각 비정질 탄소 충전제로 둘러싸이고, 그 다음에 이 비정질 탄소 충전제는 다시 연속적인 비정질 탄소 보호층으로 둘러싸인다.

[0011] Zhou 등("Preparation and characterisation of core-shell structure Si/C composite with multiple carbon phases as anode materials for lithium ion batteries", 2016, *J. Alloys and Compounds*, vol.658, pp.91-97)은 개질된 구형 흑연(modified spherical graphite)/규소/플레이크 흑연(flake graphite)/무질서 탄소(disordered carbon)를 포함하는 리튬 이온 배터리 애노드를 개시한다. 활성 재료는, 나노 규소, 플레이크 흑연 및 시트르산을 혼합한 다음 탄화시켜 Si@CFG를 수득하는 단계, 쿨타르 피치(coal tar pitch)(즉, 흑연과 제2 탄소질 재료)의 층을 포함하는 개질된 구형 흑연을 첨가하는 단계, 및 제2 탄화 단계를 수행하여 Si@CFG/구형 흑연/탄소 재료를 생산하는 단계에 의해 제조된다. Zhou 등은 특히 제2 혼합 단계가 밀링을 포함한다는 것을 교시하지 못한다. 애노드 구성과 무결성은 결과적으로 비교적 조악하다. Zhou 등은 탄소로 직접 코팅되지 않은 규소 입자를 추가로 교시하고, 이는 이들 규소 입자를 팽창 및 부반응에 취약하게 만들고, 이는 다시 더 낮은 전도도를 초래한다.

- [0012] Eom과 Cao("Effect of anode binders on low-temperature performance of automotive lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol.441, 30 November 2019, p.227178)는 자동차 Li 이온 배터리의 저온 성능과 사이클성(cyclability)에 대한 애노드의 스티렌-부타디엔 고무(SBR)/카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)의 나트륨 염, 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVdF) 바인더의 효과를 조사한다. 출원인은 당업자가 문서의 교시로부터 PVdF의 사용이 다른 성분(예를 들어, 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), CP 및 SHP)과 조합하여 사이클 시간을 증가시키는 다음의 논리적인 단계라는 것을 이해할 것으로 생각한다. 당업자는 사이클 시간을 증가시키기 위해 스티렌-부타디엔 고무(SBR)를 사용하는 것을 기대하지 않을 것이다.
- [0013] Wu와 Li("Distribution uniformity of water-based binders in Si anodes and the distribution effects on cell performance", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8, 17, 13 April 2020, pp.6868-6876)는 건조된 규소 애노드에서 바인더, CMC 및 SBR과 CMC의 복합재의 농도 분포에 대해 보고하고, 구성된 전지의 전기화학적 특성에 대한 이들의 분포의 효과가 논의된다. 규소 전극이 CMC의 단일 바인더로 제조되는 경우, 바인더는 전극 시트(electrode sheet)의 건조/두께 방향으로 균일하게 분포된다. 그러나, CMC가 SBR과 합성되는 경우 바인더 분포는 덜 균일해지고; 이는 함유된 SBR이 건조 공정 동안 용매와 함께 이동하는 경향이 있어 최종적으로 전극의 상단 표면 위에 축적되기 때문이다. SBR의 불균일한 분포는 집전기(current collector)에 대한 전극 시트의 접촉 강도를 약화시켜 제조 애노드의 임피던스(impedance)를 증가시키고, 구성된 리튬 이온 전지의 용량, 속도 능력(rate capability) 및 사이클 수명을 감소시킨다. 출원인은 당업자가 혼합상(mixed phase) 또는 이종 구조(disparate structure)를 찾지 않을 것이라고 추론한다. 오히려, 당업자는 조성물 전체에 비교적 균일하게 분포되는 혼화성(miscible) 또는 상용성(compatible) 중합체를 사용하려고 할 것이다. 이 인용은 SBR을 사용하면 구조를 통해 일체로 형성되고 다른 성분과 상호작용하는 SBR을 갖지 않는 이중층 구조(bi-layered structure)가 생긴다는 것을 분명하게 교시한다. 따라서, 당업자는 SBR을 사용하는 것이 조성물에서 어떠한 이점도 제공하지 않을 것임을 이해할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 선행 기술의 단점 중 적어도 하나를 극복 또는 개선하거나, 유용한 대안을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 특히 바람직한 형태의 목적은 애노드 및/또는 리튬 이온 배터리를 제조하는 신규하거나 개선된 방법, 및/또는 애노드 및/또는 리튬 이온 배터리에 사용하기 위한 성분 또는 재료를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 특히 바람직한 형태의 목적은, 예를 들어, 애노드의 개선된 성능을 위해 애노드의 일부로서 사용될 수 있는 신규하거나 개선된 다기능성 중합체 바인더를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0017] 문맥이 명백하게 달리 요구하지 않는 한, 설명 및 청구범위 전반에 걸쳐 "포함하다", "포함하는" 등의 단어는 배타적이거나 완전한 의미와는 전혀 다르게 포괄적인 의미로 해석되어야 하고, 즉, "포함하지만, 이에 제한되지 않는"의 의미로 해석되어야 한다.
- [0018] 본 발명은 특정한 예를 참조하여 기술될 것이지만, 본 발명은 많은 다른 형태로 구현될 수 있음을 당업자는 이해할 것이다.
- [0019] 이 요약은 아래에 추가 기술되는 단순화된 형태의 개념 선택(selection of concept)을 도입하기 위해 제공된다. 이 요약은 청구된 주제의 주요 특징이나 필수 특징을 확인하기 위한 것이 아니고, 청구된 주제의 범위를 제한하는 데 사용하기 위한 것도 아니다.
- [0020] 본 발명의 제1 양상에 따르면, 다음의 단계를 포함하는 리튬 이온 배터리용 애노드를 제조하는 방법이 제공된다:
- [0021] 규소/흑연/탄소 재료, 하나 이상의 선형 중합체(linear polymer), 하나 이상의 전도성 중합체(conductive polymer), 하나 이상의 자가 치유 중합체(self-healing polymer), 및 하나 이상의 고무 중합체(rubber polymer)를 혼합하여 슬러리를 생산하는 단계;
- [0022] 슬러리를 금속 부재(metallic member) 위에 코팅하는 단계; 및

- [0023] 코팅된 슬러리가 있는 금속 부재를 건조시켜 애노드를 형성하는 단계.
- [0024] 일 구현예에서, 리튬 이온 배터리용 애노드를 제조하는 방법은 다음의 단계를 포함한다:
- [0025] 규소/흑연/탄소 재료를 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체를 포함하는 다기능성 중합체 바인더와 혼합하여 슬러리를 생산하는 단계;
- [0026] 슬러리를 금속 부재 위에 코팅하는 단계; 및
- [0027] 코팅된 슬러리가 있는 금속 부재를 건조시켜 애노드를 형성하는 단계.
- [0028] 일 구현예에서, 규소/흑연/탄소 재료는 Si@C/흑연/탄소 재료이다.
- [0029] 일 구현예에서, 금속 부재는 금속 포일(foil), 스트립(strip) 또는 그리드(grid)이다.
- [0030] 일 구현예에서, 금속 부재는 구리 포일이다.
- [0031] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체가 먼저 함께 혼합되고, 여기서:
- [0032] 하나 이상의 선형 중합체는 약 15 중량% 내지 약 70 중량%의 중량 백분율(percentage weight)을 갖고;
- [0033] 하나 이상의 전도성 중합체는 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0034] 하나 이상의 자가 치유 중합체는 약 5 중량% 내지 약 20 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0035] 하나 이상의 고무 중합체는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0036] 여기서 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 총 중량 백분율(total weight percentage)은 100 중량%이다.
- [0037] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체가 먼저 함께 혼합되고, 여기서:
- [0038] 하나 이상의 선형 중합체는 약 15 중량%, 20 중량%, 25 중량%, 30 중량%, 35 중량%, 40 중량%, 45 중량%, 50 중량%, 55 중량%, 60 중량%, 65 중량% 또는 70 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0039] 하나 이상의 전도성 중합체는 약 1 중량%, 2 중량%, 3 중량%, 4 중량%, 5 중량%, 7.5 중량%, 10 중량%, 15 중량%, 20 중량%, 25 중량% 또는 30 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0040] 하나 이상의 자가 치유 중합체는 약 5 중량%, 7.5 중량%, 10 중량%, 15 중량% 또는 20 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0041] 하나 이상의 고무 중합체는 약 10 중량%, 15 중량%, 20 중량%, 30 중량%, 35 중량% 또는 40 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0042] 여기서 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 총 중량 백분율은 100 중량%이다.
- [0043] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체가 먼저 함께 혼합되고, 여기서:
- [0044] 하나 이상의 선형 중합체는 약 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69 또는 70 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0045] 하나 이상의 전도성 중합체는 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 또는 30 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0046] 하나 이상의 자가 치유 중합체는 약 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0047] 하나 이상의 고무 중합체는 약 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 또는 40 중량%의 중량 백분율을 갖고;

- [0048] 여기서 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 총 중량 백분율은 100 중량%이다.
- [0049] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체는 약 15-70:1-30:5-20:10-40의 질량비(mass ratio)(선형 중합체:전도성 중합체:자가 치유 중합체:고무 중합체)로 먼저 함께 혼합되고, 여기서 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 총 질량비(total mass ratio)는 100이다.
- [0050] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체는 약 20-50:1-20:5-20:10-30, 30-50:5-15:5-15:15-30, 30-40:5-10:5-10:20-30, 40-70:10-20:10-20:10-20, 30-40:10:10:10:30, 40-50:10-15:10-15:30-40 또는 40-45:10-15:10-15:30-35의 질량비(선형 중합체:전도성 중합체:자가 치유 중합체:고무 중합체)로 먼저 함께 혼합되고, 여기서 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 총 질량비는 100이다.
- [0051] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체는 약 40:10:10:10:30의 질량비(선형 중합체:전도성 중합체:자가 치유 중합체:고무 중합체)로 먼저 함께 혼합된다. 일 구현예에서, 시트르산이 전도성 중합체 대신에 사용된다. 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체, 시트르산, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체는 약 40:10:10:10:30의 질량비(선형 중합체:시트르산:자가 치유 중합체:고무 중합체)로 먼저 함께 혼합된다.
- [0052] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체는 선형 중합체의 히드록실기, 아민기 또는 카르복실기로부터 선택된다.
- [0053] 일 구현예에서, 하나 이상의 전도성 중합체는 전도성 중합체의 이미노기(imino group) 또는 설펜산기(sulfonic acid group)로부터 선택된다.
- [0054] 일 구현예에서, 하나 이상의 자가 치유 중합체는 자가 치유 중합체의 요소기(urea group)로부터 선택된다.
- [0055] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체는 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨(CMC), 폴리아크릴산(PAA), 폴리아크릴산리튬(LiPAA), 폴리비닐 알코올(PVA), 알긴산나트륨(SA), 2-펜텐산, 2-메타크릴산 및 키토산(CS)으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0056] 일 구현예에서, 하나 이상의 전도성 중합체는 폴리아닐린(PANI), 소듐 폴리[9,9-비스(3-프로파노에이트)플루오린](PFCOONa), 폴리(1-피렌메틸 메타크릴레이트-co-메타크릴산)(PPyMAA), 폴리피롤(PPY) 및 3,4-에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌-4-설포네이트(PEDOT:PSS)로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0057] 일 구현예에서, 시트르산은 중합체 요소(polymeric element)의 가교결합(crosslinking)을 유도한다. 이러한 가교결합은 바인더가 활성 재료 및 전도성 재료와 완전히 혼합되어 집전체 상에 코팅된 다음 건조된 후에 일어난다. 슬러리의 가열은 바인더 요소(binder element)의 가교결합을 촉발하여 3D 구조를 생성하고 SBR이 전극의 표면으로 이동할 수 없도록 한다.
- [0058] 일 구현예에서, 하나 이상의 자가 치유 중합체는 요소-피리미딘(Py), 요소-올리고-아미도아민(UOAA), 도파민 메타크릴아미드(DMA) 및 도파민(DA)으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0059] 일 구현예에서, 하나 이상의 자가 치유 중합체는 요소-올리고-아미도아민(UOAA)이다.
- [0060] 일 구현예에서, 하나 이상의 고무 중합체는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 네오프렌, 니트릴 고무, 부틸 실리콘 고무 및 폴리설파이드 고무로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0061] 일 구현예에서, 방법은 전도제(conductive agent)가 슬러리에 혼합되는 단계를 추가로 포함한다.
- [0062] 일 구현예에서, 전도제는 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀, 기능화된 그래핀 소판(functionalised graphene platelet), 나노-탄소 섬유 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0063] 일 구현예에서, 규소/흑연/탄소 재료, 전도제, 및 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 혼합 조합물(mixed combination)은 약 80-96:1-10:3-10의 질량비(규소/흑연/탄소 재료:전도제:중합체의 혼합 조합물)로 함께 혼합된다.
- [0064] 일 구현예에서, 규소/흑연/탄소 재료, 전도제, 및 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나

이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 혼합 조합물은 약 80:10:10, 약 85:10:5, 약 85:9:6, 약 85:8:7, 약 85:7:8, 약 85:6:9, 약 85:5:10, 약 90:7:3, 약 90:6:4, 약 90:5:5, 약 90:4:6, 약 90:3:7, 약 90:2:8, 약 90:1:9, 약 95:2:3, 약 95:1:4 또는 약 96:1:3의 질량비(규소/흑연/탄소 재료:전도제:중합체의 혼합 조합물)로 함께 혼합된다.

- [0065] 일 구현예에서, 본 발명의 바인더가 제공하는 증가된 전도도가 주어지면, 0 중량%의 전도성 탄소가 첨가될 수 있고, 그러면 비는 96% 활성 재료:4% 바인더 재료, 97:3, 98:2, 또는 99:1일 수 있다.
- [0066] 일부 구현예에서, 다기능성 중합체 바인더는 전도제가 필요하지 않을 정도로 충분히 전도성이다. 이들 구현예에서, 규소/흑연/탄소 재료, 및 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 혼합 조합물은 약 80-99:1-20, 85-99:1-15, 90-99:1-10, 95-99:1-5, 96:4, 97:3, 98:2 또는 99:1의 질량비(규소/흑연/탄소 재료:중합체의 혼합 조합물)로 함께 혼합된다.
- [0067] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체는 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨(CMC)이고; 하나 이상의 전도성 중합체는 폴리피롤(PPY)이고; 하나 이상의 자가 치유 중합체는 도파민(DA)이고; 하나 이상의 고무 중합체는 스티렌 부타디엔 고무(SBR)이다.
- [0068] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체는 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨(CMC)이고; 및/또는 하나 이상의 전도성 중합체는 폴리피롤(PPY)이고; 및/또는 하나 이상의 자가 치유 중합체는 도파민(DA)이고; 및/또는 하나 이상의 고무 중합체는 스티렌 부타디엔 고무(SBR)이다.
- [0069] 본 발명의 제2 양상에 따르면, 다음을 포함하는 다기능성 중합체 바인더가 제공된다:
- [0070] 하나 이상의 선형 중합체;
- [0071] 하나 이상의 전도성 중합체;
- [0072] 하나 이상의 자가 치유 중합체; 및
- [0073] 하나 이상의 고무 중합체.
- [0074] 특히 바람직한 구현예에서, 다기능성 중합체 바인더는 30% CMC, 10% PAA, 10% 시트르산, 10% PEDOT-PSS, 10% SHP 및 30% SBR을 포함한다.
- [0075] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체는 약 15 중량% 내지 약 70 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0076] 하나 이상의 전도성 중합체는 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0077] 하나 이상의 자가 치유 중합체는 약 5 중량% 내지 약 20 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0078] 하나 이상의 고무 중합체는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0079] 여기서 바인더의 총 중량 백분율은 100 중량%이다.
- [0080] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체는 약 15 중량%, 20 중량%, 25 중량%, 30 중량%, 35 중량%, 40 중량%, 45 중량%, 50 중량%, 55 중량%, 60 중량%, 65 중량% 또는 70 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0081] 하나 이상의 전도성 중합체는 약 1 중량%, 2 중량%, 3 중량%, 4 중량%, 5 중량%, 7.5 중량%, 10 중량%, 15 중량%, 20 중량%, 25 중량% 또는 30 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0082] 하나 이상의 자가 치유 중합체는 약 5 중량%, 7.5 중량%, 10 중량%, 15 중량% 또는 20 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0083] 하나 이상의 고무 중합체는 약 10 중량%, 15 중량%, 20 중량%, 30 중량%, 35 중량% 또는 40 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0084] 여기서 바인더의 총 중량 백분율은 100 중량%이다.
- [0085] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체는 약 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69 또는 70 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0086] 하나 이상의 전도성 중합체는 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20,

21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 또는 30 중량%의 중량 백분율을 갖고;

- [0087] 하나 이상의 자가 치유 중합체는 약 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0088] 하나 이상의 고무 중합체는 약 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 또는 40 중량%의 중량 백분율을 갖고;
- [0089] 여기서 바인더의 총 중량 백분율은 100 중량%이다.
- [0090] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체는 약 15:70:1-30:5-20:10-40의 질량비(선형 중합체:전도성 중합체:자가 치유 중합체:고무 중합체)로 함께 혼합되고, 여기서 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 총 질량비는 100이다.
- [0091] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체는 약 20:50:1-20:5-20:10-30, 30:50:5-15:5-15:15-30, 30:40:5-10:5-10:20-30, 40:70:10-20:10-20:10-20, 30:40:10:10:30, 40:50:10:15:10-15:30-40 또는 40:45:10-15:10-15:30-35의 질량비(선형 중합체:전도성 중합체:자가 치유 중합체:고무 중합체)로 함께 혼합되고, 여기서 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 총 질량비는 100이다.
- [0092] 일 구현예에서, 다기능성 중합체 바인더는 산을 추가로 포함한다. 적합한 산은 유기산, 무기산, 설펡산, 카르복시산, 할로젠화 카르복시산, 비닐 유사 자리 카르복시산(vinylogous carboxylic acid) 및 이들의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 적합한 산은 플루오린화수소산(HF), 염산(HCl), 브롬화수소산(HBr), 요오드화수소산(HI), 차아염소산(HClO), 아염소산(HClO₂), 염소산(HClO₃), 과염소산(HClO₄), 및 브롬과 요오드에 대한 상응하는 화합물, 황산(H₂SO₄), 플루오로황산(HSO₃F), 질산(HNO₃), 인산(H₃PO₄), 플루오로안티몬산(HSbF₆), 플루오로붕산(HBF₄), 헥사플루오로인산(HPF₆), 크롬산(H₂CrO₄), 붕산(H₃BO₃), 메탄설펡산(CH₃SO₃H), 에탄설펡산(CH₃CH₂SO₃H), 벤젠설펡산(C₆H₅SO₃H), p-톨루엔설펡산(CH₃C₆H₄SO₃H), 트리플루오로메탄설펡산(CF₃SO₃H), 폴리스티렌 설펡산, 아세트산(CH₃COOH), 시트르산(C₆H₈O₇), 포름산(HCOOH), 글루콘산, 락트산, 옥살산, 타르타르산, 플루오로아세트산, 트리플루오로아세트산, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 아스코르브산 및 이들의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0093] 바람직한 구현예에서, 산은 유기산이다. 일부 구현예에서, 유기산은 락트산, 아세트산, 글루콘산, 포름산, 시트르산, 옥살산, 요산, 말산, 타르타르산 및 이들의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 바람직한 구현예에서, 유기산은 시트르산이다.
- [0094] 시트르산은 25℃에서 pKa 값이 약 2.92, 4.28, 및 5.21인 삼염기산(tribasic acid)이다. 당업자가 이해할 수 있듯이, 시트르산의 pKa 값 중 어느 하나의 pKa에 대한 pKa를 갖는 임의의 산이 본 발명에 사용하는 데 적합할 수 있다.
- [0095] 일 구현예에서, 산은 약 1 내지 30 중량%, 1 내지 25 중량%, 3 내지 20 중량%, 5 내지 15 중량%, 및 바람직하게는 10 중량%의 양으로 본 발명의 다기능성 중합체 바인더에 첨가된다. 이 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 하나 이상의 고무 중합체 및 산의 총 중량 백분율은 100 중량%이다. 다른 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 하나 이상의 고무 중합체 및 산의 총 질량비는 100이다.
- [0096] 유리하게는, 산, 바람직하게는 시트르산과 같은 유기산의 첨가는 일부 구현예에서 슬러리가 가열될 때 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체의 가교결합을 촉발하고 이는 고무 중합체가 전극의 표면으로 이동하는 것을 방지하거나 개선하여 보다 균일한 3차원 구조를 제공함으로써, 제조된 애노드에서 규소/흑연/탄소 재료 전체에 걸쳐 본 발명의 바인더의 분포를 개선할 수 있다.
- [0097] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체는 선형 중합체의 히드록실기, 아민기 또는 카르복실기로부터 선택된다.
- [0098] 일 구현예에서, 하나 이상의 전도성 중합체는 전도성 중합체의 이미노기 또는 설펡산기로부터 선택된다.

- [0099] 일 구현예에서, 하나 이상의 자가 치유 중합체는 자가 치유 중합체의 요소기로부터 선택된다.
- [0100] 일 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체는 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨(CMC), 폴리아크릴산(PAA), 폴리아크릴산리튬(LiPAA), 폴리비닐 알코올(PVA), 알긴산나트륨(SA), 2-펜텐산, 2-메타크릴산 및 키토산(CS)으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0101] 일 구현예에서, 하나 이상의 전도성 중합체는 폴리아닐린(PANI), 소듐 폴리[9,9-비스(3-프로파노에이트)플루오린](PFCOONa), 폴리(1-피렌메틸 메타크릴레이트-co-메타크릴산)(PPyMAA), 폴리피롤(PPY) 및 3,4-에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌-4-설포네이트(PEDOT:PSS)로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0102] 일 구현예에서, 하나 이상의 자가 치유 중합체는 요소-피리미딘은(UPy), 요소-올리고-아미도아민(UOAA), 도파민 메타크릴아미드(DMA) 및 도파민(DA)으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 일 구현예에서, 하나 이상의 자가 치유 중합체는 요소-올리고-아미도아민(UOAA)이다.
- [0103] 일 구현예에서, 하나 이상의 고무 중합체는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 네오프렌, 니트릴 고무, 부틸 실리콘 고무 및 폴리실파이드 고무로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0104] 본 발명의 제3 양상에 따르면, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체를 함께 혼합하는 단계를 포함하는 다기능성 중합체 바인더를 생산하는 방법이 제공된다.
- [0105] 본 발명의 제4 양상에 따르면, 규소/흑연/탄소 재료와 다기능성 중합체 바인더(예를 들어, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체 포함)를 혼합하여 슬러리를 생산하는 단계; 슬러리를 금속 부재 위에 코팅하는 단계; 및 코팅된 슬러리가 있는 금속 부재를 건조시켜 애노드를 형성하는 단계를 포함하는, 리튬 이온 배터리용 애노드를 제조하는 방법이 제공된다.
- [0106] 본 발명의 제5 양상에 따르면, 본원에 개시된 임의의 방법에 의해 생산된 리튬 이온 배터리용 애노드가 제공된다. 또 다른 양상에서는, Si@C/흑연/탄소 재료를 포함하는 리튬 이온 배터리용 애노드가 제공된다.
- [0107] 본 발명의 제6 양상에 따르면, 본원에 개시된 임의의 방법에 의해 생산된 애노드; 캐소드; 및 애노드와 캐소드 사이에 위치하는 전해질 및/또는 분리막(separator)을 포함하는 리튬 이온 배터리가 제공된다.
- [0108] 또 다른 예에서, Si@C/흑연/탄소 재료는 애노드를 제조할 때 하나 이상의 중합체 바인더와 혼합된다. 또 다른 예에서, 애노드는 Si@C/흑연/탄소 재료와 하나 이상의 중합체 바인더를 혼합하여 슬러리를 생산하는 단계; 슬러리를 금속 부재 위에 코팅하는 단계; 및 코팅된 슬러리가 있는 금속 부재를 건조시켜 애노드를 형성하는 단계에 의해 형성된다. 추가 예에서, 금속 부재는 금속 포일, 스트립 또는 그리드이다. 또 다른 예에서, 전도체는 슬러리에 혼합된다.
- [0109] 본 발명의 제7 양상에 따르면, 규소/흑연/탄소 재료, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 선택적으로 전도체의 혼합물을 포함하는 에멀션(emulsion)(파트 1)과, 하나 이상의 고무 중합체를 포함하는 에멀션(파트 2)을 포함하는 키트(kit)가 제공된다.
- [0110] 일부 구현예에서, 에멀션(파트 1)은 산, 바람직하게는 시트르산과 같은 유기산을 추가로 포함한다. 추가 구현예에서, 에멀션(파트 1)은 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 폴리아크릴산(PAA)으로부터 선택되는 하나 이상의 선형 중합체, 요소-올리고-아미도아민(UOAA), 도파민(DA) 및 이들의 조합물로부터 선택되는 하나 이상의 자가 치유 중합체, PEDOT:PSS로부터 선택되는 하나 이상의 전도성 중합체; 및 시트르산을 포함한다. 특정 구현예에서, 에멀션(파트 2)은 스티렌 부타디엔 고무(SBR)로부터 선택되는 하나 이상의 고무 중합체를 포함한다.
- [0111] 일부 구현예에서, 에멀션(파트 1)과 에멀션(파트 2)은 각각 독립적으로 수성 에멀션 또는 비수성 에멀션이다. 특정 구현예에서, 에멀션(파트 1)과 에멀션(파트 2)은 각각 독립적으로 적합한 용매에 분산된다. 일부 구현예에서, 용매는 에틸렌 글리콜(EG), 1-펜탄올, 프로필렌 글리콜, 폴리아크릴산, 톨루엔, 자일렌, 퀴놀린, 피리딘과 테트라하이드로퓨란(THF), 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 디옥산, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, t-부탄올, 에틸 아세테이트, 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), 펜탄, n-헥산, 시클로헥산, 아세트니트릴, 아세톤, 클로로포름, 디클로로메탄, 사염화탄소, 또는 이들의 혼합물 또는 유사물 중 하나 이상일 수 있다. 일부 구현예에서, 용매는 물, 극성 용매 및 이들의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 특정 구현예에서, 극성 용매는 아세트산, n-부탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 포름산, 디메틸설폭시드, 디메틸포름아미드, 아세트니트릴, 디

클로로메탄, 테트라하이드로퓨란, 에틸 아세테이트 및 이들의 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0112] 바람직한 구현예에서, 에멀션(파트 1)은 수성 에멀션이고 에멀션(파트 2)은 비수성 에멀션이다.

[0113] 다른 양상, 특징 및 이점은, 본 개시내용의 일부이고 다양한 구현예의 원리를 예로서 도시하는 첨부된 도면과 함께 취해질 때 다음의 설명 섹션으로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0114] 본 발명의 바람직한 구현예가 이제 기술될 것이고, 이는 첨부된 도면과 관련하여 기술된 적어도 하나의 비제한적인 구현예의 예로서만 제공된다.

도 1은 본 발명의 생성된 Si@C/G/C 구조의 구현예의 예시적인 표현이다.

도 2는 본원에 개시된 예시적인 방법 중 하나에 따라 제조된 애노드를 포함하는 예시적인 리튬 이온 배터리, 즉 리튬 이온 전지를 도시한다.

도 3a는 예시적인 애노드(Si@C/G/C-1로 표기)의 사이클링 성능을 도시하는 데 비해 도 3b는 예시적인 전극(Si/G-1로 표기)의 사이클링 성능을 도시하고, 이 둘은 모두 표준 산업 CMC/SBR 바인더를 사용하였다. Si@C/G/C-1 애노드는 400 사이클 동안 522.17 mAh/g의 평균 가역 방전 용량(average reversible discharge capacity){즉, 비용량(specific capacity)}을 제공하였다. 초기 CE는 80.56%이고, CE는 25 사이클 후에 99.0%를 초과하였고 용량의 72.6%가 400 사이클 후에 유지된다. Si/C/G-1 애노드는 400 사이클 동안 510.17 mAh/g의 평균 방전 용량을 제공하고, 70.67%의 용량 유지를 제공하였다. 이 결과는 이중 탄소 코팅(double carbon coating)(예를 들어, 실시예 1에 사용된 바와 같은)이 애노드의 전기화학적 성능에 유리하다는 것을 입증하였다.

도 4는 다기능성 중합체 바인더를 생산하는 예시적인 방법의 흐름도를 도시한다.

도 5는 리튬 이온 배터리용 애노드를 제조하는 예시적인 방법의 흐름도를 도시한다. 단계(1010)는 규소/흑연/탄소 재료, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체를 혼합하여 슬러리를 생산하는 단계를 포함한다.

도 6은 리튬 이온 배터리용 바인더로 애노드를 제조하는 예시적인 방법의 흐름도를 도시한다.

도 7a는 Si@C/G/C-5 애노드로 표기된 LSCR 바인더를 사용한 예시적인 애노드(실시예 2)의 사이클링 성능을 도시한다. Si@C/G/C-5 애노드는 250 사이클 동안 약 525.7 mAh/g의 평균 가역 방전 용량을 제공하였다. CE는 13 사이클 후에 99.0%를 초과하고, 용량의 95.35%가 100 사이클 후에 유지될 수 있고, 용량의 89.2%가 250 사이클 후에 유지되었으며, 이는 표준 CMC:SBR 바인더를 사용한 Si@C/G/C-1 애노드(실시예 1)에 비해 개선된 전기화학적 성능이다.

도 7b는 400 사이클 동안 Si@C/G/C-5 애노드로 표기된 LSCR 바인더를 사용한 예시적인 애노드(실시예 2)의 사이클링 성능을 도시한다. 용량의 82.8%가 400 사이클 후에 유지되었고, 이는 400 사이클 동안 LSCR 바인더를 사용하는 Si@C/G/C-1 애노드(실시예 1)에 비해 개선된 전기화학적 성능이다.

도 8은 0.3C(200 mA/g)에서 다양한 바인더를 사용한 Si@C/G/C-5.1의 사이클링 성능을 도시한다. Si@C/G/C-5.1 애노드는 복합재(composite)에 새로운 흑연(천연 흑연)이 사용된 것을 제외하고 Si@C/G/C-1(실시예 1)에 관해서 동일한 방법으로 제조되었다. LSCR 바인더(#1)를 사용한 Si@C/G/C-5.1은 100 사이클 동안 88.0% 용량을 유지할 수 있고, 이는 LSC(SBR 없음) 바인더(#2)를 사용한 Si@C/G/C-5.1의 72.8%, CMC+SBR 바인더(#3)를 사용한 Si@C/G/C-5.1의 68.4%, 및 CMC 바인더(#4)를 사용한 Si@C/G/C-5.1의 63.4%보다 더 높다. 이 결과는 이러한 혁신적인 바인더가 Si/C 복합 애노드(composite anode)의 용량 유지에 유리하다는 것을 입증하였다.

도 9는 0.3C(200 mA/g)에서 다양한 바인더를 사용한 Si@C/G/C-5.1의 속도 성능(rate performance)을 도시하고, Si@C/G/C-5.1 애노드는 복합재에 새로운 흑연(천연 흑연)이 사용된 것을 제외하고 Si@C/G/C-1(실시예 1)에 관해서 동일한 방법으로 제조되었다. LSCR 바인더(#1)를 사용한 Si@C/G/C-5.1은 0.15C, 0.3C, 0.45C, 0.75C, 1.5C, 3C에서 각각 606, 581, 559, 522, 376 및 241 mAh/g의 비용량을 제공할 수 있고, 이는 LSC 바인더(#2), CMC+SBR 바인더(#3) 및 CMC 바인더(#4)를 사용한 전극보다 성능이 우수한 반면, CMC 바인더(#4)를 사용한 전극은 1.5C, 3C에서 각각 234 및 146 mAh/g의 최저 용량을 제공하였다.

도 10은 상이한 바인더를 사용한 새로운 및 100번 사이클링된 Si@C/G/C-5.1 애노드의 SEM 이미지를 비교한다.

도 10의 (a)와 (b)는 CMC 바인더를 사용한 새로운 및 100번 사이클링된 Si@C/G/C-5.1 애노드를 나타내고; (c)와 (d)는 CMC+SBR 바인더를 사용한 새로운 및 100번 사이클링된 Si@C/G/C-5.1 애노드를 나타내고; (e)와 (f)는 LSC 바인더를 사용한 새로운 및 100번 사이클링된 Si@C/G/C-5.1 애노드를 나타내고; (g)와 (h)는 LSCR 바인더를 사용한 새로운 및 100번 사이클링된 Si@C/G/C-5.1 애노드를 나타낸다. 도 10의 (b)와 (d)는 전극 표면 전체에서 뚜렷한 미세 균열을 보여주지만, 100 사이클 후 LSCR 바인더의 경우에는 명백한 균열이 관찰되지 않아서 100 충전/방전 사이클 후 더 나은 전극 무결성(electrode integrity)을 나타낸다.

도 11은 실시예 3에 사용된 다양한 바인더의 점도를 도시한다. 구체적으로, 이것은 다양한 바인더의 점도를 비교하고, SBR 바인더가 가장 낮은 점도를 나타내는 반면, LSCR 바인더가 가장 높은 점도를 나타내어, 이 결과는 LSCR 바인더가 사이클링 동안 부피 변화에 의해 발생하는 응력을 견디고 애노드의 무결성을 유지하는 데 유리하다는 것을 입증한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0115] 상세한 설명 및 실시예

[0116] 단지 예로서 제공된 다음의 모드는 구현예 또는 구현예들의 주제에 관한 보다 정확한 이해를 제공하기 위해 기술된다. 예시적인 구현예의 특징을 도시하기 위해 통합된 도면에서, 도면 전체에 걸쳐 유사한 부분을 확인하기 위해 유사한 참조 번호가 사용된다.

[0117] 예를 들어, LIB에서 알려진 흑연 애노드를 대체하기 위한 규소/탄소/흑연 재료로 형성된 애노드와 같은 고성능 애노드를 이루기 위해, 본 발명자들은, (a) 흑연 및 탄소와 같은 전도성 매트릭스에서 규소 입자의 균질한 분포를 이루는 것; (b) 높은 초기 쿨롱 효율로 높은 중량 측정 에너지 밀도와 높은 부피 측정 에너지 밀도 두 가지 모두를 이루기 위한 규소 2차 입자의 대량 생산; 및/또는 (c) 특정한 예에서 응집성, 탄성, 전도성, 및 자가 치유성 중합체 바인더를 사용함으로써 애노드의 긴 사이클 수명을 이루기 위한, 애노드의 우수한 기계적 특성과 관련된 문제를 다루었다.

[0118] Si/C/G 및 Si@C/G/C에 대한 언급은 규소(Si), 탄소(C), 및 흑연(G)의 성분으로 형성되거나 이를 기반으로 하는 "규소/탄소/흑연" 재료를 나타내기 위한 것이다. Si@C에 대한 언급은 탄소에 덮인 규소 입자(즉, 탄소에 코팅되거나 덮인 규소 재료)를 나타내기 위한 것이다. 예를 들어, Si@C 재료에서, 탄소 셸(shell) 또는 층(layer)은 규소 코어(silicon core)를 덮고 있어, 규소 표면과 전해질 사이의 직접적인 접촉을 방지한다. 구체적으로, Si@C/G/C에 대한 언급은 Si@C 재료, 흑연(G) 및 탄소(C)의 성분으로 형성되거나 이를 기반으로 하는 재료를 나타내기 위한 것이다.

[0119] 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체의 혼합물을 포함하는 다기능성 중합체 바인더가 제공된다.

[0120] 추가의 예시적인 구현예에서, 하나 이상의 바인더, 예를 들어, 하나 이상의 중합체 바인더 또는 다기능성 중합체 바인더가 애노드를 제조하는 데 추가로 사용될 수 있다. 하나 이상의 바인더의 유형 및 함량비에 따라, 애노드의 기계적 특성 및 안정성과 같은 애노드의 특성이 추가로 향상될 수 있다.

[0121] 일례에서, Si@C/G/C 재료와 다기능성 중합체 바인더를 포함하는 제조된 애노드는 250 사이클 동안 약 525.7 mAh/g의 평균 가역 방전 용량을 제공할 수 있다. 쿨롱 효율(CE)은 13 사이클 후에 99.0%를 초과하고, 용량의 95.35%가 100 사이클 후에 유지될 수 있고, 용량의 82.8%가 400 사이클 후에 유지될 수 있다.

[0122] 또 다른 예시적인 구현예에는, 하나의 비제한적인 예에서 규소/흑연/탄소 재료(예를 들어, Si@C/G/C 재료)와 하나 이상의 바인더, 예를 들어, 다기능성 중합체 바인더 혼합물을 혼합하는 단계를 포함하는, 리튬 이온 배터리용 애노드를 제조하는 방법이 제공되어 있고, 하나 이상의 바인더는 (a) 선형 중합체; (b) 전도성 중합체; (c) 자가 치유 중합체; 및 (d) 고무 중합체를 포함하고, 여기서, 명시된 중량 범위의 상이한 중합체가 사용된다.

[0123] 자가 치유 중합체는 물리적 에너지를 화학적 및/또는 물리적 반응으로 변환하여 시스템에 발생한 손상을 치유하는 능력이 있다. 자가 치유 중합체는 외부 또는 내부 자극에 반응하여 초기 재료 특성을 회복한다. 당업자가 이해할 수 있듯이, 손상을 복구하기 위해 외부 자극(굽힘, 균열 등과 같은)을 회복하고 이에 반응할 수 있는 임의의 적합한 자가 치유 중합체가 본 발명에 사용될 수 있다.

[0124] 일 구현예에서, 본 발명에 사용하기 위한 하나 이상의 자가 치유 중합체는 요소-피리미딘(U_{Py}), 요소-올리고-아미도아민(UOAA), 도파민 메타크릴아미드(DMA), 도파민(DA) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된

다. 다른 자가 치유 중합체가 당업자에게 알려져 있고, 예를 들어, Chao Wang et al., 'Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries', *Nature Chemistry*, 2013, pp 1042-1048 (DOI: 10.1038/NCHEM.1802)에 기술된 것들이 본원에 참조로 포함된다.

[0125] 바람직한 구현예에서, 하나 이상의 자가 치유 중합체는 요소-올리고-아미도아민(UOAA)이다.

[0126] 실험

[0127] a) 리튬 이온 배터리용 애노드의 제조

[0128] 리튬 이온 배터리에 사용하기 위한 규소/흑연/탄소 재료, 예를 들어, Si/C/G 재료 또는 Si@C/G/C 재료를 포함하는 예시적인 애노드는, 규소 입자, 하나 이상의 탄소질 재료 및 흑연의 혼합물을 열분해(pyrolyzing), 소결(sintering) 또는 바람직하게는 탄화(carbonising)시킴으로써 제조되었다.

[0129] 특정 예에서, 마이크로 규소(micro-silicon)(마이크로-Si)는 약 2 μm 내지 약 120 μm 의 평균 입자 크기를 갖는다. 바람직하게는, 마이크로 규소는 약 2, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115 또는 120 μm 의 평균 입자 크기를 갖는다. 가장 바람직하게는, 마이크로 규소는 약 4~5 μm 의 평균 입자 크기를 갖는다.

[0130] 나노 규소(나노-Si)는 적어도 하나의 용매 존재하에 마이크로 규소를 샌드 밀링(sand milling)하거나 볼 밀링(ball milling)(고에너지)하고 마이크로 규소를 밀링하는 동안 혼합물을 습식 슬러리로 유지함으로써 생산된다. 수득된 나노 규소의 평균 입자 크기는 약 50 nm 내지 약 500 nm이다. 바람직하게는, 나노 규소는 약 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490 또는 500 nm의 평균 입자 크기를 갖는다. 가장 바람직하게는, 나노 규소는 약 100 nm, 예를 들어, 약 50~150, 60~140, 70~130, 80~120, 90~110 nm의 평균 입자 크기를 갖는다.

[0131] 마이크로 규소는 바람직하게는 샌드 밀링을 통해 하나 이상의 용매에서 그라인딩(grinding)함으로써 나노 규소로 분쇄된다. 용매는 에틸렌 글리콜(EG), 1-펜탄올, 프로필렌 글리콜, 폴리아크릴산, 톨루엔, 자일렌, 퀴놀린, 피리딘과 테트라하이드로퓨란(THF), 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 디옥산, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, t-부탄올, 에틸 아세테이트, 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), 펜탄, n-헥산, 시클로헥산, 아세토니트릴, 아세톤, 클로로포름, 디클로로메탄, 사염화탄소, 또는 이들의 혼합물 또는 유사물 중 하나 이상일 수 있다. 이 단계에서, 마이크로 규소의 그라인딩은 극히 높은 연마 에너지를 필요로 하기 때문에 샌드 밀링 또는 고에너지 볼 밀링이 필요하다. 슬러리는 습식 밀링 공정 동안 의도적으로 건조가 허용되지 않아서 규소 입자의 응집(agglomeration)을 방지한다.

[0132] 나노 규소는 앞서 기술된 바와 같이 마이크로 규소로부터 생산되어 사용을 위해 수득되거나, 대안적으로는 상업적으로 공급되는 나노 규소가 사용될 수 있다. 사용되는 나노 규소의 평균 입자 크기는 바람직하게는 약 50 nm 내지 약 500 nm이다. 사용되는 나노 규소는 약 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490 또는 500 nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 가장 바람직하게는, 사용되는 나노 규소는 약 100 nm, 예를 들어, 약 50~150, 60~140, 70~130, 80~120, 90~110 nm의 평균 입자 크기를 갖는다.

[0133] 하나 이상의 탄소질 재료가 사용을 위해 수득된다. 예를 들어, 하나 이상의 탄소질 재료는 기능화된 그래핀 소판, 탄소 나노튜브(CNT), 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, rGO), 글루코오스, 수크로오스 또는 시트르산(CA)과 같은 선구물질(precursor)로부터 유도된 열분해 탄소, 피치(pitch), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리염화비닐(PVC), 폴리(디알릴디메틸염화암모늄)(PDDA), 폴리(4-스티렌설포산나트륨)(PSS), 폴리도파민(PDA), 폴리피롤(PPy), 또는 페놀 수지일 수 있다.

[0134] 흑연은 사용을 위해 수득되고, 흑연은 천연 흑연(natural graphite) 및/또는 인조 흑연(synthetic graphite)일 수 있다. 천연 흑연에 대해서는 구형(spherical type)이 바람직한 반면, 인조 흑연에 대해서는 플레이크형(flake shape)이 바람직하다. 예를 들어, 약 1 μm 내지 약 20 μm 의 평균 크기를 갖는 흑연 미소구체(graphite microsphere)가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 흑연 미소구체는 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20 μm 의 평균 크기를 갖는다. 가장 바람직하게는, 흑연 미소구체는 약 8~20

μm 의 평균 크기를 갖는다.

- [0135] 리튬 이온 배터리를 애노드를 제조하기 위한 추가의 비제한적인 예시적 방법 단계가 아래에 제공된다. 본원에 기술된 바와 같은 다기능성 중합체 바인더 혼합물과 같은 바인더와 혼합될 Si@C/G/C 재료를 생산하기 위한 대표적인 방법이 아래에 제공된다.
- [0136] 단계 1: 나노 규소와 적어도 하나의 탄소질 재료를 약 40:60 내지 약 70:30의 질량비(나노 규소:탄소질 재료)로 칭량한다. 바람직하게는, 질량비(나노 규소:탄소질 재료)는 약 40:60, 약 50:50, 약 60:40, 또는 약 70:30이다. 더 바람직하게는, 비는 약 40:60, 41:59, 42:58, 43:57, 44:56, 45:55, 46:54, 47:53, 48:52, 49:51, 약 50:50, 51:49, 52:48, 53:47, 54:46, 55:45, 56:44, 57:43, 58:42, 59:41, 약 60:40, 61:39, 62:38, 63:37, 64:36, 65:35, 66:34, 67:33, 68:32, 69:31 또는 약 70:30이다. 가장 바람직하게는, 질량비(나노 규소:탄소질 재료)는 약 50:50이다.
- [0137] 단계 2: 나노 규소와 하나 이상의 탄소질 재료를 밀링, 바람직하게는 습식 볼 밀링에 의해 충분히 혼합한다. 하나 이상의 용매가 습식 볼 밀링 동안 사용되고, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 퀴놀린, 피리딘, 테트라하이드로퓨란(THF), 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 디옥산, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, t-부탄올, 에틸 아세테이트, 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), 펜탄, n-헥산, 시클로헥산, 아세토니트릴, 아세톤, 클로로포름, 디클로로메탄, 사염화탄소, 에틸렌 글리콜(EG), 프로필렌 글리콜, 폴리아크릴산, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0138] 필요한 하나 이상의 용매의 부피는 묽은 액체로서나 점성 상태보다는 습식 볼 밀링을 통해 그라인딩하는 동안 혼합물을 습식 슬러리로 유지하면서 고체 분말을 잠지게 하는 데 충분해야 한다. 용매 증발을 피하기 위해서는 전체 밀링 공정 동안 밀봉(sealing)이 필요하다. 볼 밀링의 속도는 약 300 내지 약 600 rpm, 예를 들어, 약 300, 325, 350, 375, 400, 425, 450, 475, 500, 525, 550, 575 또는 약 600 rpm일 수 있지만, 볼 밀링의 속도는 바람직하게는 약 400 rpm이다. 볼 밀링의 지속 시간(time duration)은 약 3 내지 약 24시간, 예를 들어, 약 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 또는 24시간일 수 있지만, 볼 밀링의 지속 시간은 바람직하게는 약 6시간이다. 볼:중량비는 약 10:1 내지 40:1, 예를 들어, 약 10:1, 15:1, 20:1, 25:1, 30:1, 35:1, 40:1, 45:1 또는 약 50:1일 수 있지만, 볼:중량비는 바람직하게는 약 20:1이다.
- [0139] 단계 3: 습식 슬러리인 혼합물을 건조 온도에서 건조 시간 동안 오븐에서 진공 건조시켜 건조된 분말을 생산한다. 예를 들어, 온도는 약 70°C 내지 약 150°C일 수 있다. 바람직하게는, 온도는 약 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 130°C, 140°C 또는 150°C이다. 가장 바람직하게는, 온도는 약 80°C이다. 건조 시간은 약 2시간 내지 약 18시간일 수 있다. 바람직하게는, 건조 시간은 약 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 또는 18시간이다. 가장 바람직하게는, 건조 시간은 약 12시간이다.
- [0140] 단계 4: 건조된 재료, 즉, 건조된 분말은 그 다음에 예를 들어, 비활성 기체(inert gas), 바람직하게는 아르곤 기체 또는 질소 기체가 유동하는 관로(tube furnace)에서 탄화되고, 생성된 Si@C 재료(즉, 탄소로 코팅된 규소 입자 재료)가 수집된다. 바람직하게는, 고온 탄화(high temperature carbonisation)로 특징될 수 있는 탄화의 공정은 다음의 단계를 포함한다:
- [0141] 건조된 분말을 분당 약 5°C(또는 선택적으로 분당 약 2°C 내지 약 5°C)의 증분 증가(incremental increase)로 약 400°C(또는 선택적으로 약 300°C 내지 약 500°C)의 유지 온도(holding temperature)로 가열하는 단계,
- [0142] 건조된 분말의 유지 온도를 약 3시간(또는 선택적으로 약 2시간 내지 약 5시간) 동안 약 400°C(또는 선택적으로 약 300°C 내지 약 500°C)로 유지하는 단계,
- [0143] 건조된 분말을 분당 약 8°C(또는 선택적으로 분당 약 5°C 내지 약 10°C)의 증분 증가로 약 1000°C의 탄화 온도(또는 선택적으로 약 900°C 내지 약 1200°C의 탄화 온도 범위, 예를 들어, 탄화 온도는 약 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C 또는 1200°C일 수 있음)로 추가 가열하는 단계,
- [0144] 건조된 분말을 약 5시간(또는 선택적으로 약 3시간 내지 약 8시간) 동안 탄화 온도에서 유지하는 단계, 및 그 다음에,
- [0145] 생성된 Si@C 재료를 실온으로 자연 냉각시키고, 그 동안 아르곤 기체(또는 질소 기체)의 기체 유량(gas flow rate)이 안정적으로 유지되는, 단계.
- [0146] 단계 5: 다음으로, 수득된 Si@C 재료, 흑연 및 하나 이상의 제2 탄소질 재료를 약 10:30:40-80:10-30의 질량비

(Si@C 재료:흑연:제2 탄소질 재료)로 칭량한다. 바람직하게는, 질량비(Si@C 재료:흑연:제2 탄소질 재료)는 약 10:80:10, 약 10:70:20, 약 10:60:30, 약 20:70:10, 약 20:60:20, 약 20:50:30, 약 30:60:10, 약 30:50:20, 또는 약 30:40:30이다. 가장 바람직하게는, 질량비(Si@C 재료:흑연:제2 탄소질 재료)는 약 20:60:20이다. 이 단계에서 사용되는 하나 이상의 제2 탄소질 재료는 이전에 사용된 하나 이상의 탄소질 재료와 동일한 것이 바람직하지만, 다른 유형의 하나 이상의 제2 탄소질 재료가 사용될 수 있다.

[0147] 단계 6: 수득된 Si@C 재료, 흑연 및 하나 이상의 제2 탄소질 재료를 밀링, 바람직하게는 습식 볼 밀링에 의해 제2 혼합물로서 충분히 혼합한다. 이 단계에서, Si@C 재료가 흑연과 통합되고, 하나 이상의 제2 탄소질 재료(두 번째로 사용중인)에 의해 추가로 코팅된다. 하나 이상의 제2 용매가 밀링 공정에 사용되고, 톨루엔, 자일렌, 퀴놀린, 피리딘, 테트라하이드로퓨란, 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 디옥산, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, t-부탄올, 에틸 아세테이트, 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 펜탄, n-헥산, 시클로헥산, 아세토니트릴, 아세톤, 클로로포름, 디클로로메탄, 사염화탄소, 에틸렌 글리콜(EG), 프로필렌 글리콜, 폴리아크릴산, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상일 수 있다.

[0148] 하나 이상의 제2 용매는 이전에 사용된 하나 이상의 용매와 동일한 것이 바람직하지만, 다른 용매일 수 있다. 필요한 하나 이상의 제2 용매의 부피는 묽은 액체로서나 점성 상태보다는 습식 볼 밀링을 통해 그라인딩하는 동안 제2 혼합물을 제2 습식 슬러리로 유지하면서 고체 분말을 잠기게 하는 데 충분해야 한다. 제2 용매 증발을 피하기 위해서는 전체 밀링 공정 동안 밀봉이 필요하다. 볼 밀링의 속도는 약 300 내지 약 600 rpm일 수 있지만, 볼 밀링의 속도는 바람직하게는 약 400 rpm이다. 볼 밀링의 지속 시간은 약 12 내지 약 48시간일 수 있지만, 볼 밀링의 지속 시간은 바람직하게는 약 24시간이다. 볼:중량비는 약 10:1 내지 40:1일 수 있지만, 볼:중량비는 바람직하게는 약 20:1이다.

[0149] 단계 7: 제2 습식 슬러리인 수득된 제2 혼합물을 제2 건조 온도에서 제2 건조 시간 동안 오븐에서 진공 건조시켜 건조된 Si@C/G/C 원료를 분말로서 생산한다. 예를 들어, 온도는 약 70℃ 내지 약 150℃일 수 있다. 바람직하게는, 온도는 약 70℃, 80℃, 90℃, 100℃, 110℃, 120℃, 130℃, 140℃ 또는 150℃이다. 가장 바람직하게는, 온도는 약 80℃이다. 건조 시간은 약 6시간 내지 약 18시간일 수 있다. 바람직하게는, 건조 시간은 약 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 또는 18시간이다. 가장 바람직하게는, 건조 시간은 약 12시간이다.

[0150] 단계 8: 건조된 원료 Si@C/G/C(분말)는 그 다음에 예를 들어, 비활성 기체, 바람직하게는 아르곤 기체 또는 질소 기체가 유동하는 관로에서 탄화되고, 생성된 Si@C/G/C 재료가 수집된다. 바람직하게는, 고온 탄화로 특징될 수 있는 탄화의 공정은 다음의 단계를 포함한다:

[0151] 건조된 미가공(raw) Si@C/G/C 분말을 분당 약 5℃(또는 선택적으로 분당 약 2℃ 내지 약 5℃)의 증분 증가로 약 400℃(또는 선택적으로 약 300℃ 내지 약 500℃)의 제2 유지 온도로 가열하는 단계,

[0152] Si@C/G/C 분말의 제2 유지 온도를 약 3시간(또는 선택적으로 약 2시간 내지 약 5시간) 동안 약 400℃(또는 선택적으로 약 300℃ 내지 약 500℃)로 유지하는 단계,

[0153] Si@C/G/C 분말을 분당 약 8℃(또는 선택적으로 분당 약 5℃ 내지 약 10℃)의 증분 증가로 약 1000℃의 제2 탄화 온도(또는 선택적으로 약 900℃ 내지 약 1200℃의 제2 탄화 온도 범위, 예를 들어, 제2 탄화 온도는 약 900℃, 950℃, 1000℃, 1050℃, 1100℃, 1150℃ 또는 1200℃일 수 있음)로 추가 가열하는 단계로서, 제2 탄화 온도는 탄화 온도와 동일하거나 상이할 수 있고, 제2 탄화 온도 범위는 탄화 온도 범위와 동일하거나 상이할 수 있는, 단계,

[0154] Si@C/G/C 분말을 약 5시간(또는 선택적으로 약 3시간 내지 약 8시간) 동안 제2 탄화 온도에서 유지하는 단계, 및 그 다음에,

[0155] 생성된 Si@C/G/C 재료를 실온으로 자연 냉각시키고, 그 동안 아르곤 기체의 기체 유량이 안정적으로 유지되는, 단계.

[0156] 단계 9: 밀링, 바람직하게는 건식 볼 밀링(dry ball milling)을 통한 최종 그라인딩 후에, 생성된 최종 Si@C/G/C 재료가 수득된다. 건식 볼 밀링의 속도는 약 300 rpm 내지 약 500 rpm일 수 있지만, 건식 볼 밀링의 속도는 바람직하게는 약 400 rpm이다. 볼 밀링의 지속 시간은 약 12 내지 약 48시간일 수 있지만, 건식 볼 밀링의 지속 시간은 바람직하게는 약 24시간이다. 생성된 재료를 균일하게 만들기 위해서는 충분한 지속 시간과 속도가 필요하고, 볼 밀링 용기(ball milling jar)는 아르곤 기체, 헬륨 기체, 질소 기체 등과 같은 비활성 기체

로 채워져야 한다.

[0157] 단계 10: Si@C/G/C 재료는 탄소 코팅된 Si 나노 입자가 흑연 매트릭스 상에 균일하게 분포되어 있고 전체 구조상의 제2 탄소 코팅이 균일한 전도성 네트워크를 형성하는 미세 크기의 계층 구조(microsized hierarchical structure)를 보여준다. 리튬 이온 배터리에 사용하기 위한 애노드를 형성하기 위해, Si@C/G/C 재료, 하나 이상의 중합체 바인더(예를 들어, CMC+SBR), 및 전도제(예를 들어, 카본 블랙)를 비율(예를 들어, 8:1:1)로 혼합하고, 증류수에서 균일하게 교반하여 균일한 슬러리를 형성하고, 깨끗하고 평평한 금속 부재(예를 들어, 구리 포일) 위에 코팅하고, 논의된 예를 위해 Si@C/G/C 슬러리 코팅된 구리 포일을 수득한다. Si@C/G/C 슬러리 코팅된 구리 포일을 진공하에 약 12시간 동안 가열하여 건조시킨 다음, 건조된 Si@C/G/C 코팅된 구리 포일을 절단 및 압착하여 리튬 이온 배터리에 사용하기 위한 Si@C/G/C 애노드를 형성한다. 생성된 Si@C/G/C 구조의 예시적인 표현은 도 1에 도시되어 있다.

[0158] *b) 예시적인 리튬 이온 배터리(LIB)*

[0159] 도 2를 참조하면, 본원에 개시된 예시적인 방법 중 하나에 따라 제조된 애노드를 포함하는 예시적인 리튬 이온 배터리(300)(즉, 리튬 이온 전지)가 도시되어 있다.

[0160] 도 2는 전도성 재료로 구성되고 전기 접점(electrical contact)으로 작용할 수 있는 제1 성분(312)과 제2 성분(314)을 갖는 코인-온-코인형(coin-on-coin type) 리튬 이온 배터리(300)를 도시한다. 그러나, 배터리(300)는 당업계에 공지된 바와 같은 임의의 리튬 이온 배터리 구성에 따라 구성될 수 있다는 점에 유의해야 한다. 본 구현예에 따라 제조된 애노드(316)는 제1 성분(312) 내에 있거나 이에 부착되어 있고, 캐소드(320)는 제2 성분(314) 내에 있거나 이에 부착되어 있으며, 분리막(318)은 애노드(316)와 캐소드(320) 사이에 위치한다.

[0161] 절연체(322)는 애노드(316)가 제1 성분(312)과만 전도성 연결되고 캐소드(20)는 제2 성분(314)과만 전도성 연결되도록 보장하여, 제1 성분(312) 및 제2 성분(314) 양쪽 모두와의 전도성 접촉은 전기 회로를 닫고 애노드(316)와 캐소드(320)에서의 전기화학적 반응으로 인해 전류가 흐르도록 한다. 코인-온-코인 리튬 이온 배터리 구성뿐만 아니라, 다른 전극 및 성분 구성은 당업계에 잘 알려져 있고, 본 발명의 애노드는 당업자에게 명백한 바와 같이 모든 유형의 리튬 이온 배터리로 쉽게 구성될 수 있다.

[0162] 전해질을 사용하는 예시적인 리튬 이온 배터리 구성에서는, 다양한 전해질이 사용될 수 있다. 예시적인 비제한적 전해질은, 예를 들어, 프로필렌 설페이트(PS) 및 아디포니트릴(AND)과 같은 첨가제와 함께, 27:35:27:10의 중량비(에틸렌 카보네이트(EC):에틸 메틸 카보네이트(EMC):에틸 프로피오네이트(EP):플루오로에틸렌 카보네이트(FEC))의 에틸렌 카보네이트(EC)/에틸 메틸 카보네이트(EMC)/에틸 프로피오네이트(EP)/플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 혼합물에 1.15 M의 LiPF₆을 포함한다.

[0163] 다음의 실시예는 단지 예시적인 것이고 본 발명의 범위를 제한하지 않는 것으로 의도되는 보다 상세한 논의를 제공한다.

[0164] 다음의 예시적인 애노드에 대해, 애노드는 각각의 실시예의 생산된 재료/분말로부터 고체 전극으로서 형성되었다. 전극은 슬러리 코팅 및 건조 방법을 사용하여 제조되었다. 애노드를 형성하기 위해, 활성 재료(예를 들어, Si@C/G/C, Si/C/G, Si/G 등), 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨(CMC)과 스티렌 부타디엔 고무(SBR)의 혼합물(하나 이상의 중합체 바인더), 및 카본 블랙(전도제)을 약 80-96:1-10:3-10의 비율로 혼합하고, 증류수에서 균일하게 교반하여 균일한 슬러리를 형성하고, 깨끗하고 평평한 구리 포일 위에 코팅하고, 슬러리 코팅된 구리 포일을 수득한다. 슬러리 코팅된 구리 포일을 진공하에 약 12시간 동안 가열하여 건조시킨 다음, 건조된 활성 재료 코팅된 구리 포일을 절단 및 압착하여 예시적인 리튬 이온 배터리에 사용하기 위한 애노드를 형성한다.

[0165] 생산된 애노드는 코인형 하프 CR2032 전지(coin-type half CR2032 cell)로 제공된 리튬 이온 배터리(즉, 리튬 이온 전지)에서 조립되었고, 10 mV 내지 1.5 V(vs Li+/Li)의 전압 창(voltage window) 내에 200 mA/g의 정전류 밀도(constant current density)에서 NewareTM 배터리 검사 시스템으로 정전류식 충전 및 방전(galvanostatic charge and discharge) 측정이 수행되었다. 사용된 전해질은, 프로필렌 설페이트(PS)와 아디포니트릴(AND)을 포함하는 첨가제와 함께, 27:35:27:10의 중량비(에틸렌 카보네이트(EC):에틸 메틸 카보네이트(EMC):에틸 프로피오네이트(EP):플루오로에틸렌 카보네이트(FEC))의 에틸렌 카보네이트(EC)/에틸 메틸 카보네이트(EMC)/에틸 프로피오네이트(EP)/플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 혼합물에 1.15 M의 LiPF₆을 포함한다.

[0166] 요소-올리고-아미도아민 자가 치유 중합체의 합성

- [0167] 요소-올리고-아미도아민(UOAA)은 당업자에게 알려져 있거나 당업자에 의해 고안된 임의의 합성 경로를 사용하여 취득될 수 있다. 일부 구현예에서, UOAA는 본원에 참조로 포함되는 Cordier *et al.*, "Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly", *Nature*, 2008, pp 977-980 (doi:10.1038/nature06669)에 기술된 방법을 사용하여 합성될 수 있다. 예시적인 합성에서, UOAA는 Empol[®] 1016(3~5% 일산(monoacid), 78~82% 이산(diacid), 16~19% 삼산(triacid) 및 다중산(polyacid)의 혼합물)을 질소하에 160℃에서 24시간 동안 디에틸렌트리아민과 축합하여 올리고-아미도아민을 형성함으로써 취득될 수 있다. 올리고-아미도아민은 NMR에 의해 측정된 바와 같이 미반응 아민의 제거(클로로포름/물 용매 추출) 후에 1.8의 $[\text{CH}_2\text{-CONH}]$ 대 $[\text{CH}_2\text{-NH}_2]$ 비를 가졌다. 그 다음, 올리고-아미도아민을 질소하에 135~160℃에서 7.5시간 동안 요소와 반응시킨 뒤에, 암모니아 및 미반응 요소를 진공 스트리핑(vacuum stripping)과 물 세척으로 추출하였다. 생성된 요소-올리고-아미도아민을 진공하에 건조시키고 120℃에서 100 cm² 면적의 2 mm 두께 강철 주형(steel mould)으로 압착하였다. 도데칸을 사용한 팽창(swelling)은 60℃에서 24시간 동안 이루어졌다.
- [0168] 실시예 1
- [0169] 예시적인 구현예에서, Si@C/G/C-1 애노드로 표기된 애노드(실시예 1)가 제조되었다. Si@C/G/C-1 애노드는 샌드 밀링으로부터 취득된 5.0 g의 나노 규소와 용매로서 50 mL의 THF(테트라하이드로퓨란)와 함께 혼합된 5.0 g의 피치를 사용하여 습식 볼 밀링을 통해 제조되었다.
- [0170] 일정 부피의 THF 용매가 고체 분말을 덮었고, 습식 볼 밀링 동안 혼합물은 묽은 액체로서나 점성 상태보다는 그 라인딩하는 동안 습식 슬러리로 유지되었다. THF의 증발을 피하기 위해 습식 볼 밀링 동안 밀봉이 사용되었다. 볼 밀링의 속도는 400 rpm이었고, 볼 밀링의 지속 시간은 48시간이었다. 볼:중량비는 약 20:1이었다. 생성된 슬러리를 80℃의 온도에서 약 12시간 동안 오븐에서 밤새 진공 건조시켰다.
- [0171] 그 다음, 건조된 분말을 아르곤 기체가 유동하는 관로에서 탄화시켰다. 탄화 공정 동안, 건조된 분말을 분당 5℃의 증분 증가로 400℃의 유지 온도로 일차 가열하였다. 건조된 분말의 유지 온도를 400℃에서 3시간 동안 유지하였다. 건조된 분말을 분당 8℃의 증분 증가로 1000℃의 최종 온도로 추가 가열하였다. 건조된 분말의 최종 온도를 1000℃에서 5시간 동안 유지한 다음, 생성된 Si@C 재료를 실온으로 자연 냉각시켰고, 그 동안 아르곤 기체의 기체 유량이 안정적으로 유지되었다. 생성된 Si@C 재료를 수집하였다.
- [0172] 그 다음에, 5.0 g의 생성된 Si@C 재료, 15.0 g의 흑연, 및 5.0 g의 피치를 THF(50 mL)를 용매로 사용하여 습식 볼 밀링하였다. 일정 부피의 THF 용매는 묽은 액체로서나 점성 상태보다는 습식 볼 밀링을 통해 그라인딩하는 동안 혼합물을 습식 슬러리로 유지하면서 고체 분말 혼합물을 잠기게 하였다. THF 용매의 증발을 피하기 위해 밀링 공정 동안 밀봉이 사용되었다. 볼 밀링의 속도는 400 rpm이었고, 볼 밀링의 지속 시간은 48시간이었다. 볼:중량비는 약 20:1이었다. 취득된 슬러리를 80℃의 온도에서 약 12시간의 건조 시간 동안 오븐에서 밤새 진공 건조시켰다.
- [0173] 그 다음, 수집된 건조 미가공 Si@C/G/C 분말을 아르곤 기체가 유동하는 관로에서 탄화(제2 탄화 단계)시켰다. 추가 탄화 공정 동안, 건조된 미가공 Si@C/G/C 분말을 분당 5℃의 증분 증가로 400℃의 유지 온도로 일차 가열하였다. Si@C/G/C 분말의 유지 온도를 400℃에서 3시간 동안 유지하였다. 그 다음, Si@C/G/C 분말을 분당 8℃의 증분 증가로 1000℃의 최종 온도로 추가 가열하였다. Si@C/G/C 분말의 최종 온도를 1000℃에서 5시간 동안 유지한 다음, 생성된 Si@C/G/C 재료를 실온으로 자연 냉각시켰고, 그 동안 아르곤 기체의 기체 유량이 안정적으로 유지되었다. 생성된 Si@C/G/C 분말을 수집하였다.
- [0174] Si@C/G/C 분말을 균일한 상태로 건식 볼 밀링하고, 생성된 Si@C/G/C 재료(분말)를 수집하였다. 건식 볼 밀링의 속도는 400 rpm이었고, 건식 볼 밀링의 지속 시간은 24시간이었으며, 볼 밀링 용기는 아르곤 기체로 채워졌다.
- [0175] 도 3은 생성된 Si@C/G/C-1 애노드의 사이클링 성능을 도시한다. 도 3을 참조하면, Si@C/G/C-1 애노드는 400 사이클 동안 522.17 mAh/g의 평균 가역 방전 용량(즉, 비용량)을 제공하였다. 초기 쿨롱 효율(CE)은 80.56%이고, CE는 25 사이클 후에 99.0%를 초과하였고 용량의 72.6%가 400 사이클 후에 유지된다. 이것은 유리하게는, 예를 들어, 200 사이클 후에 83% 용량 유지를 이룬 CN 108807861 A(위에 논의된)의 도 5와 비교된다.
- [0176] *c) 다기능성 중합체 바인더*
- [0177] 다기능성 바인더, 특히 비교적 저비용의 다기능성 중합체 바인더가 설계 및 합성되었다. 다기능성 중합체 바인더는 3D(3차원) 네트워크 구조, 개선된 전기전도도, 및 자가 복구 특성을 갖는다. 리튬 이온 배터리에 애노드에 대한 한 가지 예시적 적용에서, 애노드의 일부로서 다기능성 중합체 바인더를 사용하면, 예를 들어, 규소 기반

애노드와 같은 애노드의 비교적 열악한 전도도와 큰 부피 팽창을 처리하는 데 도움이 되고, 그렇지 않으면 급속한 용량 감쇠(capacity decay)의 문제를 일으킨다. 다기능성 중합체 바인더에 대해 다양한 다른 예시적인 적용이 가능한 것으로 당업자는 이해할 것이다.

- [0178] 도 4를 참조하면, 다기능성 중합체 바인더를 생산하는 방법(900)이 도시되어 있다. 방법(900)은 하나 이상의 선형 중합체(910), 하나 이상의 전도성 중합체(920), 하나 이상의 자가 치유 중합체(930) 및 하나 이상의 고무 중합체(940)를 함께 혼합하여 다기능성 중합체 바인더(950)를 생산하는 단계를 포함한다.
- [0179] 예시적인 다기능성 중합체 바인더의 조성은 다음을 포함한다:
- [0180] 약 15 중량% 내지 약 70 중량%의 중량 백분율의 하나 이상의 선형 중합체. 바람직하게는 하나 이상의 선형 중합체의 중량 백분율은 약 15 중량%, 20 중량%, 25 중량%, 30 중량%, 35 중량%, 40 중량%, 45 중량%, 50 중량%, 55 중량%, 60 중량%, 65 중량% 또는 70 중량%이다. 바람직한 예에서, 하나 이상의 선형 중합체의 중량 백분율은 약 30~50 중량%, 더 바람직하게는 35~45 중량%이고;
- [0181] 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 중량 백분율의 하나 이상의 전도성 중합체. 바람직하게는 하나 이상의 전도성 중합체의 중량 백분율은 약 1 중량%, 2 중량%, 3 중량%, 4 중량%, 5 중량%, 7.5 중량%, 10 중량%, 15 중량%, 20 중량%, 25 중량% 또는 30 중량%이다. 바람직한 예에서, 하나 이상의 전도성 중합체의 중량 백분율은 약 10 중량%이고;
- [0182] 약 5 중량% 내지 약 20 중량%의 중량 백분율의 하나 이상의 자가 치유 중합체. 바람직하게는 하나 이상의 자가 치유 중합체의 중량 백분율은 약 5 중량%, 7.5 중량%, 10 중량%, 15 중량% 또는 20 중량%이다. 바람직한 예에서, 하나 이상의 자가 치유 중합체의 중량 백분율은 약 5 내지 10 중량%이거나; 또는
- [0183] 약 10 중량% 내지 약 40 중량%의 중량 백분율의 하나 이상의 고무 중합체. 바람직하게는 하나 이상의 고무 중합체의 중량 백분율은 약 10 중량%, 15 중량%, 20 중량%, 25 중량%, 30 중량%, 35 중량% 또는 40 중량%이다. 바람직한 예에서, 하나 이상의 고무 중합체의 중량 백분율은 약 30 내지 40 중량%이다.
- [0184] 놀랍게도, 본 발명자들은, 리튬 이온 배터리용 애노드를 제조하기 위해 규소/흑연/탄소 재료(예를 들어, Si@C/G/C)와 혼합될 때 본원에 기술된 바와 같은 다기능성 바인더가 규소 함유 애노드의 사이클 수명(사이클링 성능)과 생성된 리튬 이온 배터리의 쿨롱 효율 중 적어도 하나를 증가시킨다는 것을 발견하였다.
- [0185] 어느 하나의 이론에 얽매이는 것은 아니지만, 본 발명자들은, 사이클 수명 및 쿨롱 효율의 증가가 본 발명의 다기능성 중합체 바인더가 제조 애노드 내의 규소/흑연/탄소 재료 전체에 실질적으로 균일하게 분포되었기 때문인 것으로 생각한다. 어느 하나의 이론에 얽매이는 것은 아니지만, 본 발명자들은, 다기능성 중합체 바인더가 제조 애노드에서 규소/흑연/탄소 재료와 혼화성이 있거나 상용성이 있어서 실질적으로 균일한 분포 및 SBR 이동의 방식을 초래하는 것으로 생각한다.
- [0186] 특정 예에서, 선형 중합체의 히드록실기, 아민기, 또는 카르복실기; 전도성 중합체의 이미노기 또는 설폰산기; 및 자가 치유 중합체의 요소기가 가교 결합되어 고정-신축 사슬(rigid-flexible chain)로 구성된 3D 네트워크를 형성하여 애노드의 바람직한 기계적 특성 및 접착력을 증가시킨다.
- [0187] 어느 하나의 이론에 얽매이는 것은 아니지만, 본 발명자들은 또한 산, 바람직하게는 유기산, 더 바람직하게는 시트르산의 첨가가 일부 구현예에서 슬러리가 가열될 때 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체의 가교결합을 촉발함으로써, 제조된 애노드에서 규소/흑연/탄소 재료 전체에 걸쳐 본 발명의 바인더의 분포를 개선할 수 있다는 것을 발견하였다. 가교 결합된 다기능성 중합체 바인더는 고무 중합체가 전극 표면으로 이동하는 것을 방지하거나 개선하여 보다 균일한 3차원 구조를 제공한다.
- [0188] 바람직한 선형 중합체는, 예를 들어, 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨(CMC), 폴리아크릴산(PAA), 폴리아크릴산 리튬(LiPAA), 폴리비닐 알코올(PVA), 알긴산나트륨(SA), 2-펜텐산, 2-메타크릴산, 또는 키토산(CS)을 포함한다.
- [0189] 바람직한 전도성 중합체는, 예를 들어, 폴리아닐린(PANI), 소듐 폴리[9,9-비스(3-프로파노에이트)플루오린](PFCOONa), 폴리(1-피렌메틸 메타크릴레이트-co-메타크릴산)(PPyMAA), 폴리피롤(PPY) 또는 3,4-에틸렌디옥시 티오펜/폴리스티렌-4-설포네이트(PEDOT:PSS)를 포함한다.
- [0190] 바람직한 자가 치유 중합체는, 예를 들어, 요소-피리미디논(UPy), 요소-올리고-아미도아민(UOAA), 도파민 메타크릴아미드(DMA), 및 도파민(DA)을 포함한다. 바람직한 구현예에서, 자가 치유 중합체는 요소-올리고-아미도아

민(UOAA)이다.

- [0191] 바람직한 고무 중합체는, 예를 들어, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 네오프렌, 니트릴 고무, 부틸 실리콘 고무, 또는 폴리실라이드 고무를 포함한다. 바람직한 구현예에서, 고무 중합체는 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 이의 유도체이다.
- [0192] 일부 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체는 1,000 내지 1,000,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 20,000 내지 1,000,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 20,000 내지 600,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 50,000 내지 600,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 100,000 내지 600,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 500,000 내지 550,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 520,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 50,000 내지 150,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 수 평균 분자량은 100,000 내지 200,000 달톤이다.
- [0193] 일부 구현예에서, 하나 이상의 전도성 중합체는 20,000 내지 1,000,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 20,000 내지 600,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 50,000 내지 600,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 100,000 내지 600,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 500,000 내지 550,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 520,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 50,000 내지 150,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 수 평균 분자량은 100,000 내지 200,000 달톤이다.
- [0194] 일부 구현예에서, 하나 이상의 자가 치유 중합체는 20,000 내지 1,000,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 20,000 내지 600,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 50,000 내지 600,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 100,000 내지 600,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 500,000 내지 550,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 520,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 50,000 내지 150,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 수 평균 분자량은 100,000 내지 200,000 달톤이다.
- [0195] 일부 구현예에서, 하나 이상의 고무 중합체는 20,000 내지 1,000,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 20,000 내지 600,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 50,000 내지 600,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 100,000 내지 600,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 500,000 내지 550,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 520,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 중량 평균 분자량은 50,000 내지 150,000 달톤이다. 일부 구현예에서, 수 평균 분자량은 100,000 내지 200,000 달톤이다.
- [0196] 특정 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및/또는 하나 이상의 고무 중합체는 블록 공중합체(block copolymer)이다. 특정 구현예에서, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및/또는 하나 이상의 고무 중합체는 랜덤 공중합체(random copolymer)이다.
- [0197] *d) 리튬 이온 배터리를 위한 애노드의 제조*
- [0198] 추가의 예시적인 구현예에서, 리튬 이온 배터리에 사용하기 위한 예시적인 애노드는 또한 예를 들어, 본원에 개시된 바와 같은 다기능성 바인더, 바람직하게는 다기능성 중합체 바인더를 포함한다.
- [0199] 앞서 기술된 준비된 애노드 재료(as-prepared anode material)의 전기화학적 성능은 전극 구조를 개선함으로써 추가 개선되었다. 본원에 개시된 바와 같은 다기능성 바인더는 애노드의 일부로서 사용될 수 있다. 다기능성 바인더는 3D(3차원) 네트워크 구조, 개선된 전기전도도, 및 자가 복구 특성을 갖고 있어서, 리튬 이온 배터리(LIB)용 규소 기반 애노드의 비교적 열악한 전도도와 큰 부피 팽창을 처리하고, 그렇지 않으면 급속한 용량 감쇠의 문제를 일으킨다.
- [0200] 도 5를 참조하면, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법(1000)이 도시되어 있다. 단계(1010)는 규소/흑연/탄소 재료, 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체를 혼합하여 슬러리를 생산하는 단계를 포함한다. 규소/흑연/탄소 재료는 앞서 개시된 것과 같은 예, 예를 들어, Si@C/G/C 또는 Si/C/G 분말 재료일 수 있거나, 미가공 규소(Si), 흑연(G) 및 탄소(C)의 혼합물(활성 재료)일 수 있다. 선택적으로, 단계(1010)는 또한 슬러리의 일부로서 전도제를 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 전도제는, 예를 들어, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀, 기능화된 그래핀 소판, 나노-탄소 섬유 또는 전도성 슬러리로서 이들의 혼합물일 수 있다. 단계(1020)는 슬러리를 금속 부재, 예를 들어, 금속 포일, 스

트립 또는 그리드 위에 코팅하는 단계를 포함한다. 단계(1030)는 코팅된 슬러리가 있는 금속 부재를 건조시켜 애노드를 형성하는 단계를 포함한다.

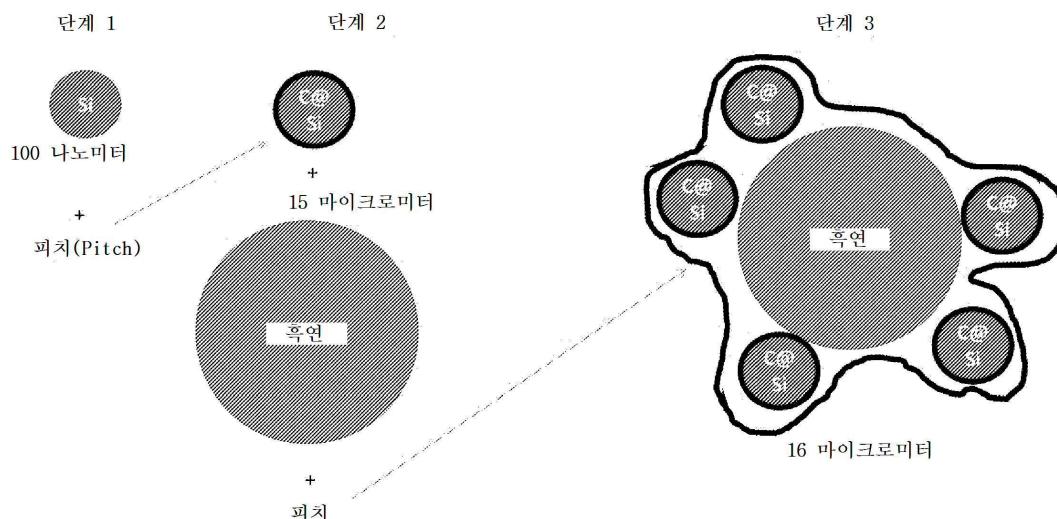
- [0201] 리튬 이온 배터리용 다기능성 중합체 바인더를 포함하는 애노드를 제조하기 위한 추가의 비제한적인 예시적 방법(1100)이 아래에, 도 6을 참조하여 제공된다.
- [0202] 단계 1110: 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체, 및 하나 이상의 고무 중합체를 본원에 기술된 바와 같은 중량 백분율 및 질량비의 질량비(선형 중합체:전도성 중합체:자가 치유 중합체:고무 중합체)로 칭량한다
- [0203] 단계 1120: 앞서 개시된 것과 같은 예, 예를 들어, Si@C/G/C 또는 Si/C/G 분말일 수 있거나, 미가공 규소(Si), 흑연(G) 및 탄소(C)의 혼합물(활성 재료)일 수 있는 규소/흑연/탄소 재료를, 전도제(예를 들어, 기능화된 그래핀 소판, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 나노-탄소 섬유 또는 전도성 슬러리로서 이들의 혼합물) 및 다기능성 중합체 바인더와 약 80-96:1-10:3-10의 질량비(활성 재료:전도제:다기능성 중합체 바인더)로 균질하게 혼합한다. 바람직하게는, 질량비(활성 재료:전도제:다기능성 중합체 바인더)는 약 80:10:10, 약 85:10:5, 약 85:9:6, 약 85:8:7, 약 85:7:8, 약 85:6:9, 약 85:5:10, 약 90:7:3, 약 90:6:4, 약 90:5:5, 약 90:4:6, 약 90:3:7, 약 90:2:8, 약 90:1:9, 약 95:2:3, 약 95:1:4, 또는 약 96:1:3이다. 가장 바람직하게는, 질량비(활성 재료:전도제:다기능성 중합체 바인더)는 약 80:10:10이다.
- [0204] 일부 구현예에서, 다기능성 중합체 바인더는 전도제가 필요하지 않을 정도로 충분히 전도성이다. 이들 구현예에서, 규소/흑연/탄소 재료, 및 하나 이상의 선형 중합체, 하나 이상의 전도성 중합체, 하나 이상의 자가 치유 중합체 및 하나 이상의 고무 중합체의 혼합 조합물을 약 80-99:1-20, 85-99:1-15, 90-99:1-10, 95-99:1-5, 96:4, 97:3, 98:2 또는 99:1의 질량비(규소/흑연/탄소 재료:중합체의 혼합 조합물)로 함께 혼합한다.
- [0205] 혼합 시간은 약 2시간 내지 약 5시간일 수 있다. 바람직하게는, 혼합 시간은 약 2시간, 3시간, 4시간 또는 5시간이다. 가장 바람직하게는, 혼합 시간은 약 2시간이다.
- [0206] 단계 1130: 생성된 슬러리를 금속 부재, 예를 들어, 금속 포일, 스트립 또는 그리드, 바람직하게는 깨끗하고 평평하게 유지되어야 하는 구리 포일로서 제공된 구리 부재 위에 코팅한다. 다른 금속 부재는, 예를 들어, 니켈, 아연, 알루미늄, 금, 은으로 만들어질 수 있다. 생성된 슬러리는 딥 코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating), 스핀 코팅(spin coating), 접착 및 이들의 조합과 같은 임의의 적합한 기술을 사용하여 코팅될 수 있다. 당업자는 전극의 코팅이 충분한 전도성 접촉을 제공하는 데 임의의 적합한 두께일 수 있음을 이해해야 한다.
- [0207] 단계 1140: 애노드 재료의 슬러리로 코팅된 수득한 금속 부재(예를 들어, 구리 포일)를 명시된 건조 온도에서 명시된 건조 시간 동안 진공 오븐에서 건조시킨다. 예를 들어, 건조 온도는 약 100℃ 내지 약 180℃일 수 있다. 바람직하게는, 온도는 약 100℃, 110℃, 120℃, 130℃, 140℃, 150℃, 160℃, 170℃ 또는 180℃이다. 가장 바람직하게는, 온도는 약 100℃이다. 건조 시간은 약 10시간 내지 약 18시간일 수 있다. 바람직하게는, 건조 시간은 약 10시간, 11시간, 12시간, 13시간, 14시간, 15시간, 16시간, 17시간 또는 18시간이다. 가장 바람직하게는, 건조 시간은 약 12시간이다.
- [0208] 단계 1150: 그 다음에, 생산된 건조 복합 재료를 조립된 리튬 이온 배터리(즉, 리튬 이온 전지)에서 애노드로 사용하기 전에 압축한다. 특정 구현예에서, 생성된 코팅은 약 10 nm 내지 500 마이크로, 약 100 nm 내지 500 마이크로, 약 300 nm 내지 500 마이크로, 약 10 내지 500 마이크로, 약 50 내지 500 마이크로, 약 100 내지 500 마이크로, 약 200 내지 500 마이크로, 또는 100 마이크로 미만의 두께를 갖는다. 일부 구현예에서, 코팅은 약 0.5 mm 내지 약 5 mm, 약 0.5 mm 내지 약 3 mm, 약 0.5 mm 내지 약 2 mm, 바람직하게는 약 1 mm의 두께를 갖는다.
- [0209] e) 다기능성 중합체 바인더를 사용한 애노드
- [0210] 다음의 실시예는 단지 예시적인 것이고 본 발명의 범위를 제한하지 않는 것으로 의도되는 보다 상세한 논의를 제공한다.
- [0211] 실시예 2
- [0212] 예시적인 구현예에서, Si@C/G/C-5 애노드(다기능성 중합체 바인더를 사용한)로 표기된 애노드(실시예 2)가 제조되었다.

- [0213] CMC(선형 중합체)와 SBR(고무 중합체)을 포함하는 바인더는 Si@C/G/C-1 애노드(실시예 1)와 사용된 반면, CMC(선형 중합체), PPY(전도성 중합체), DA 및/또는 UOAA(자가 치유 중합체), 및 SBR(고무 중합체)을 포함하는 다기능성 중합체 바인더는 Si@C/G/C-5 애노드(실시예 2)와 사용된 것을 제외하고, Si@C/G/C-5 애노드는 Si@C/G/C-1 애노드(실시예 1)에 관해서 동일한 방법을 사용하여 제조되었다. 다른 조건은 애노드를 제조할 때 동일하였다.
- [0214] Si@C/G/C-5 애노드는 40:20:20:20의 중합체의 질량비(CMC:PPY:DA/UOAA:SBR)를 사용하여 제조되었다. 사용된 전도제는 TIMCAL Graphite & Carbon, Switzerland에 의해 Super PTM이라는 상표명으로 판매되는 일종의 카본 블랙이었다. 그 다음, 활성 재료, 전도제 및 다기능성 중합체 바인더를 80:10:10의 질량비(Si@C/G/C:전도제:다기능성 중합체 바인더)로 2시간의 혼합 시간 동안 혼합하였다. 생성된 슬러리를 깨끗하고 평평하게 유지된 구리 포일 위에 코팅하였다. 애노드 재료의 슬러리로 코팅된, 수득된 구리 포일을 100℃의 건조 온도에서 12시간의 건조 시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. 그 다음, 생산된 건조 복합 재료를 압축하고 조립된 리튬 이온 배터리에서 애노드로 사용하였다.
- [0215] 도 7a는 Si@C/G/C-5 애노드로 표기된 LSCR 바인더를 사용한 예시적인 애노드(실시예 2)의 사이클링 성능을 도시한다. Si@C/G/C-5 애노드는 250 사이클 동안 약 525.7 mAh/g의 평균 가역 방전 용량을 제공하였다. CE는 13 사이클 후에 99.0%를 초과하고, 용량의 95.35%가 100 사이클 후에 유지될 수 있고, 용량의 89.2%가 250 사이클 후에 유지되었으며, 이는 표준 CMC:SBR 바인더를 사용한 Si@C/G/C-1 애노드(실시예 1)에 비해 개선된 전기화학적 성능이다.
- [0216] 도 7b는 400 사이클 동안 Si@C/G/C-5 애노드로 표기된 LSCR 바인더를 사용한 예시적인 애노드의 사이클링 성능을 도시한다. 용량의 82.8%가 400 사이클 후에 유지되었고, 이는 400 사이클 동안 LSCR 바인더를 사용하는 Si@C/G/C-1 애노드(실시예 1)에 비해 개선된 전기화학적 성능이다.
- [0217] 실시예 3
- [0218] 예시적인 구현예에서, Si@C/G/C-5.1 애노드로도 표기된 애노드(실시예 3)가 제조되었다. 이 실시예는 실시예 2와 유사하지만, 천연 흑연(바람직하게는 정제된 구형 천연 흑연)이 사용되었다.
- [0219] CMC(선형 중합체)와 SBR(고무 중합체)을 포함하는 바인더는 Si@C/G/C-1 애노드(실시예 1)와 사용된 반면, CMC(선형 중합체), PPY(전도성 중합체), DA 및/또는 UOAA(자가 치유 중합체), 및 SBR(고무 중합체)을 포함하는 다기능성 중합체 바인더(LSCR 선형 자가 치유 복합 고무라고도 함)는 Si@C/G/C-5 애노드(실시예 3)와 사용된 것을 제외하고, Si@C/G/C-5.1 애노드는 Si@C/G/C-1 애노드(실시예 1)에 관해서 동일한 방법을 사용하여 제조되었다. CMC(선형 중합체), PPY(전도성 중합체), DA 및/또는 UOAA(자가 치유 중합체)를 포함하고 고무가 없는 선형 자가 치유 복합재(LSC)를 사용하는 비교예는 Si@C/G/C-5 애노드(실시예 2)와 사용되었다. 다른 조건은 애노드를 제조할 때 동일하였다.
- [0220] LSCR Si@C/G/C-5.1 애노드는 40:20:20:20의 중합체의 질량비(CMC:PPY:DA/UOAA:SBR)를 사용하여 제조되었다. 사용된 전도제는 TIMCAL Graphite & Carbon, Switzerland에 의해 Super PTM이라는 상표명으로 판매되는 일종의 카본 블랙이었다. 그 다음, 활성 재료, 전도제 및 다기능성 중합체 바인더를 80:10:10의 질량비(Si@C/G/C:전도제:다기능성 중합체 바인더)로 2시간의 혼합 시간 동안 혼합하였다. 생성된 슬러리를 깨끗하고 평평하게 유지된 구리 포일 위에 코팅하였다. 애노드 재료의 슬러리로 코팅된, 수득된 구리 포일을 100℃의 건조 온도에서 12시간의 건조 시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. 그 다음, 생산된 건조 복합 재료를 압축하고 조립된 리튬 이온 배터리에서 애노드로 사용하였다.
- [0221] 실시예 2와 3에서 LSCR Si@C/G/C-5 및 LSCR Si@C/G/C-5.1 애노드를 제조하기 위한 다기능성 중합체 바인더(LSCR 바인더)의 대안적인 제제(formulation)는, 40:10:10:30:10의 중량 백분율(하나 이상의 선형 중합체:하나 이상의 전도성 중합체:하나 이상의 자가 치유 중합체:하나 이상의 고무 중합체:산); 및 40:10:10:30:10의 (CMC:PAA:PEDOT:PSS:UOAA:SBR:시트르산)이었다.
- [0222] 도 8은 0.3C(200 mA/g)에서 다양한 바인더를 사용한 Si@C/G/C-5.1의 사이클링 성능을 도시한다. LSCR 바인더(#1)를 사용한 Si@C/G/C-5는 100 사이클 동안 88.0% 용량을 유지하였고, 이는 LSC(SBR 없음) 바인더(#2)를 사용한 Si@C/G/C-5의 72.8%, CMC+SBR 바인더(#3)를 사용한 Si@C/G/C-5의 68.4%, 및 CMC 바인더(#4)를 사용한 Si@C/G/C-5의 63.4%보다 더 높다. 이 결과는 다기능성 중합체 바인더가 Si/G/C 복합 애노드의 용량 유지에 유리하다는 것을 보여준다.

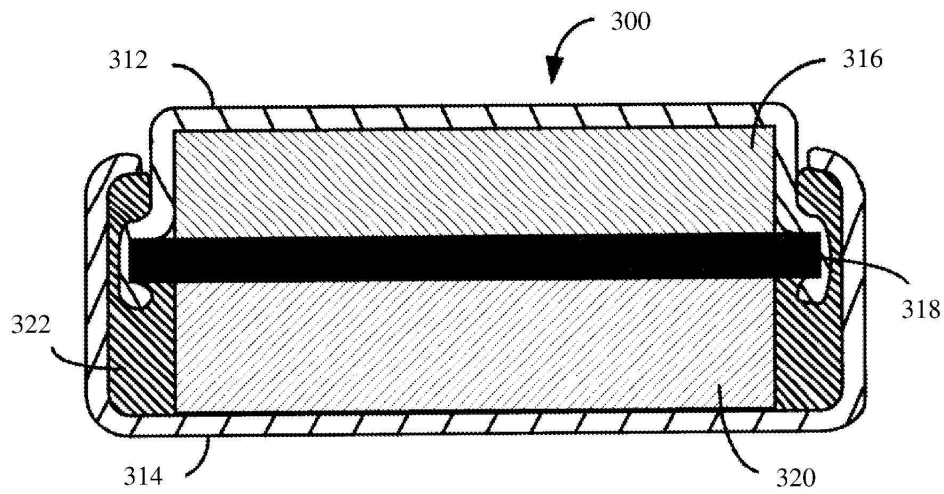
- [0223] 도 9는 0.3C(200 mA/g)에서 다양한 바인더를 사용한 Si@C/G/C-5.1의 속도 성능을 도시한다. LSCR 바인더(#1)를 사용한 Si@C/G/C-5는 0.15C, 0.3C, 0.45C, 0.75C, 1.5C, 3C에서 각각 606, 581, 559, 522, 376 및 241 mAh/g의 비용량을 제공할 수 있고, 이는 LSC 바인더(#2), CMC+SBR 바인더(#3) 및 CMC 바인더(#4)를 사용한 전극보다 성능이 우수한 반면, CMC 바인더(#4)를 사용한 전극은 1.5C, 3C에서 각각 234 및 146 mAh/g의 최저 용량을 제공하였다. 놀랍게도, 본 발명자들은, 표준 산업 CMC:SBR 바인더(즉, Si@C/G/C와 사용된, 실시예 2)와 비교해서 본 발명의 LSCR 바인더를 사용하면 동일한 이중 탄소 코팅된 애노드(Si@C/G/C)에 대해 용량의 유지가 개선되었음을 발견하였다. 이것은 생성된 리튬 이온 배터리의 개선된 사이클링 성능 및 쿨롱 효율을 포함하는 본 발명의 LSCR 바인더의 유익한 효과를 나타낸다.
- [0224] 도 10은 상이한 바인더를 사용한 새로운 및 100번 사이클링된 Si@C/G/C-5 애노드의 주사 전자 현미경법(SEM) 이미지의 비교를 도시하고, (a)와 (b)는 CMC 바인더를 사용한 새로운 및 100번 사이클링된 Si@C/G/C-5 애노드를 나타내고; (c)와 (d)는 CMC+SBR 바인더를 사용한 새로운 및 100번 사이클링된 Si@C/G/C-5 애노드를 나타내고; (e)와 (f)는 LSC 바인더를 사용한 새로운 및 100번 사이클링된 Si@C/G/C-5 애노드를 나타내고; (g)와 (h)는 LSCR 바인더를 사용한 새로운 및 100번 사이클링된 Si@C/G/C-5 애노드를 나타낸다. 도 10의 (b)와 (d)는 전극 표면 전체에서 뚜렷한 미세 균열을 보여주지만, 100 사이클 후 LSCR 바인더의 경우에는 명백한 균열이 관찰되지 않아서 100 충전/방전 사이클링 후 더 나은 전극 무결성을 나타내고, 이는 개선된 사이클 수명 및/또는 쿨롱 효율을 제공한다.
- [0225] 도 11은 사용된 다양한 바인더의 점도의 비교를 나타내고, SBR 바인더는 가장 낮은 점도를 나타내는 반면, LSCR 바인더는 가장 높은 점도를 나타내어, 이 결과는 LSCR 바인더가 사이클링 동안 부피 변화에 의해 발생하는 응력을 견디고 애노드의 무결성을 유지하는 데 유리하다는 것을 입증한다.
- [0226] 선택적인 구현예는 또한 본원에 언급되거나 나타낸 부분, 요소, 단계 및/또는 특징을 개별적으로, 또는 둘 이상의 부분, 요소, 단계 및/또는 특징을 임의의 조합으로 광범위하게 포함한다고 말할 수 있고, 여기서, 본 발명이 관련된 기술 분야에서 알려진 등가물(equivalent)을 갖는 특정한 정수가 언급되고, 이러한 알려진 등가물은 개별적으로 제시된 것처럼 본원에 포함되는 것으로 간주된다.
- [0227] 바람직한 구현예가 상세히 기술되었지만, 많은 수정, 변화, 대체 또는 변경이 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서 당업자에게 명백할 것이라는 것을 이해해야 한다.

도면

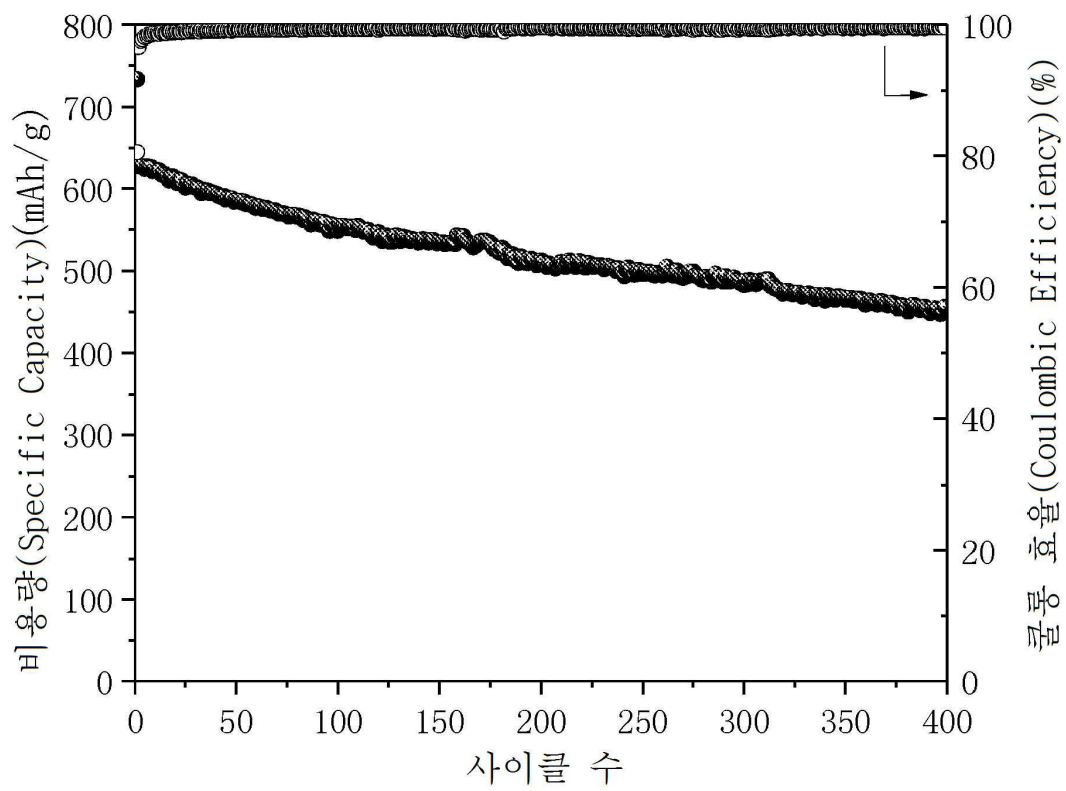
도면1



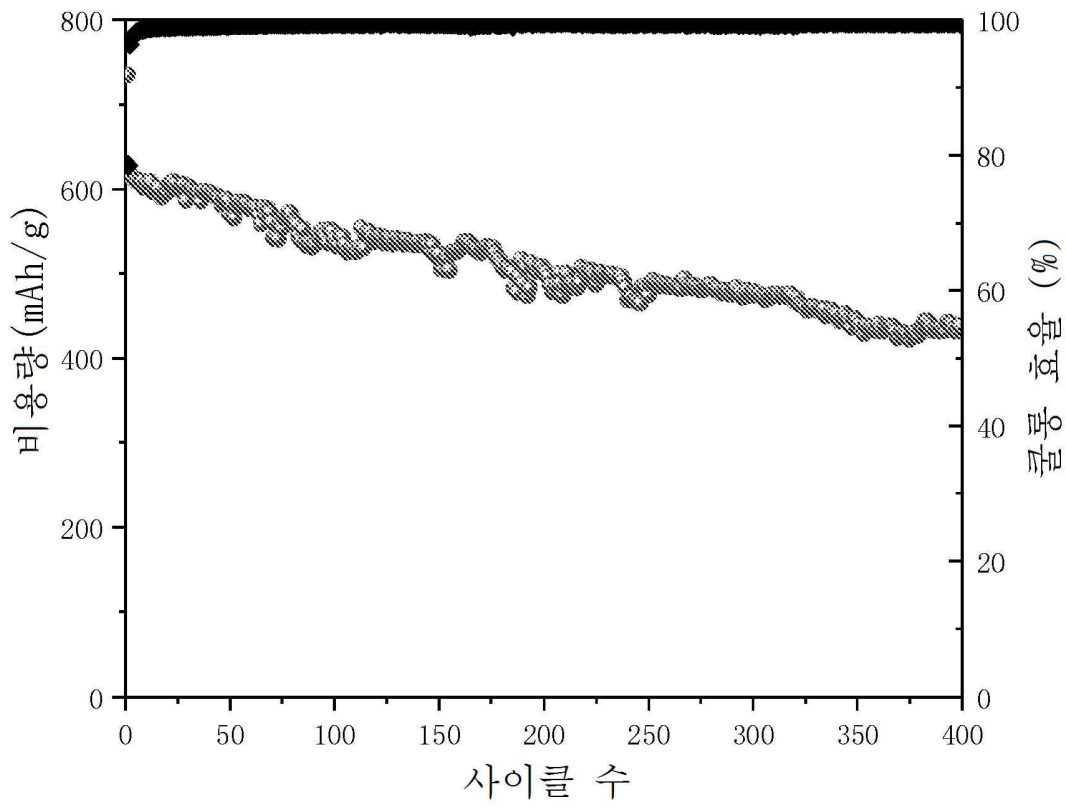
도면2



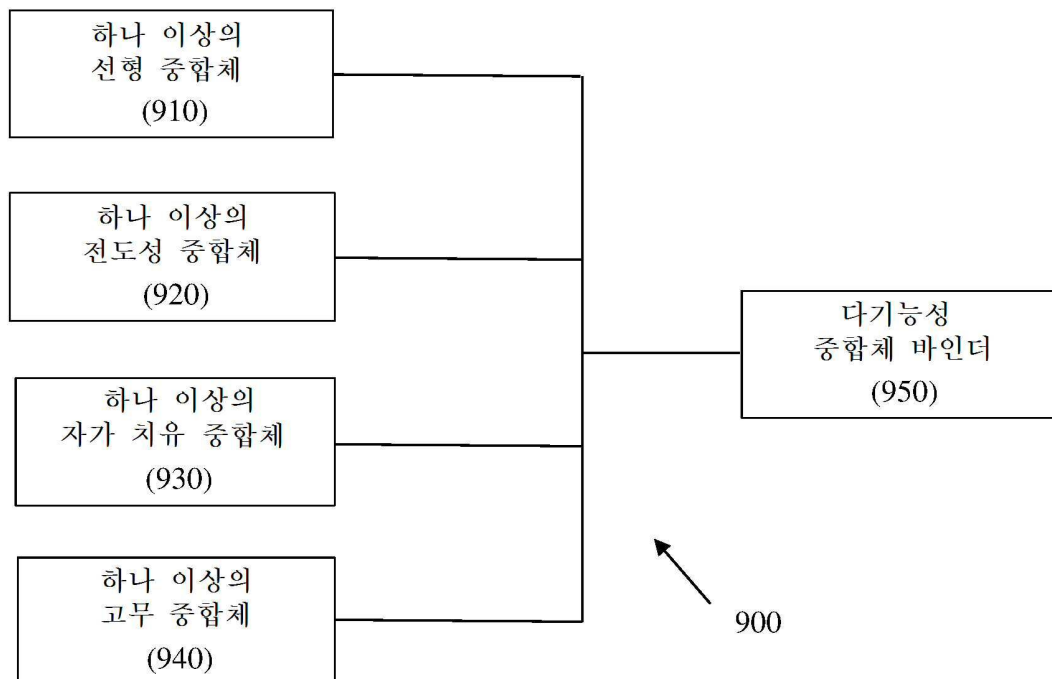
도면3a



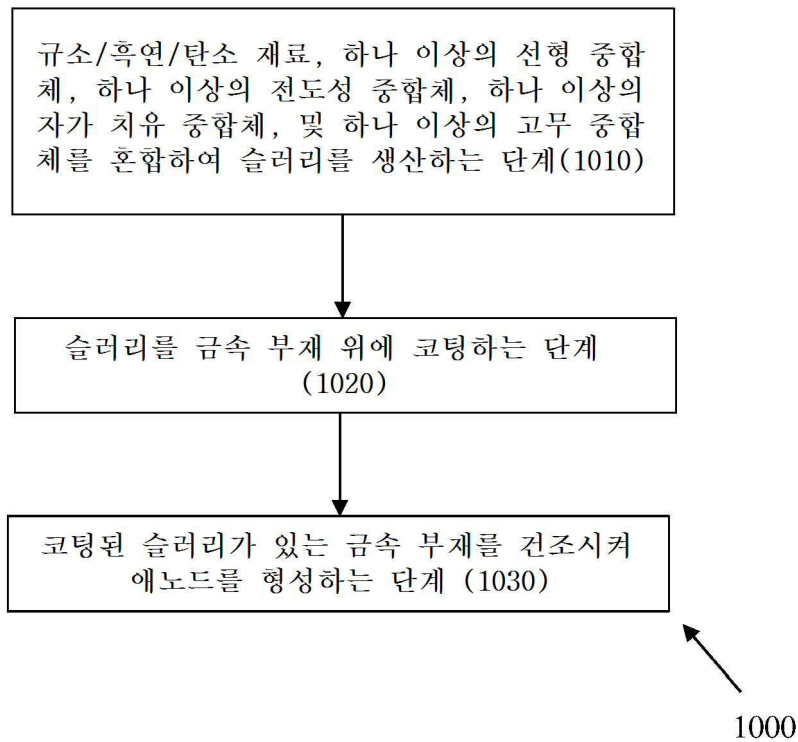
도면3b



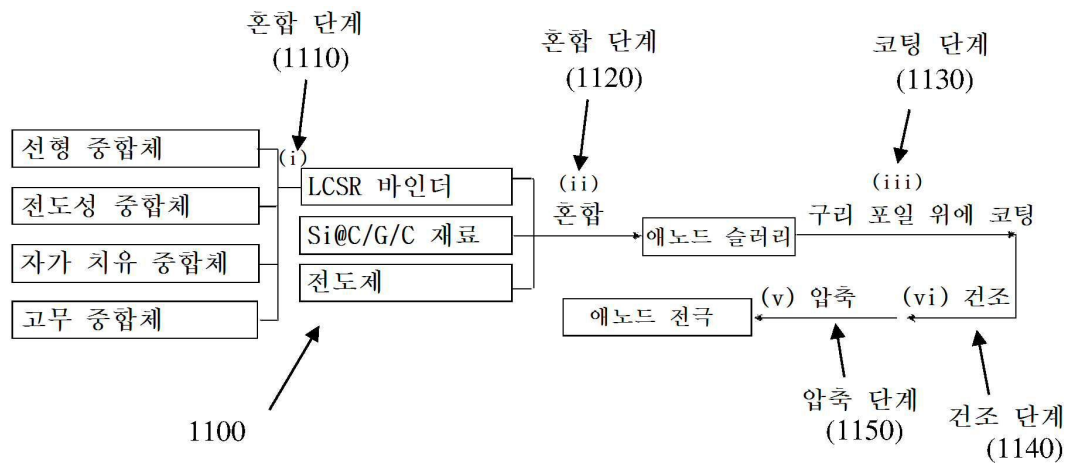
도면4



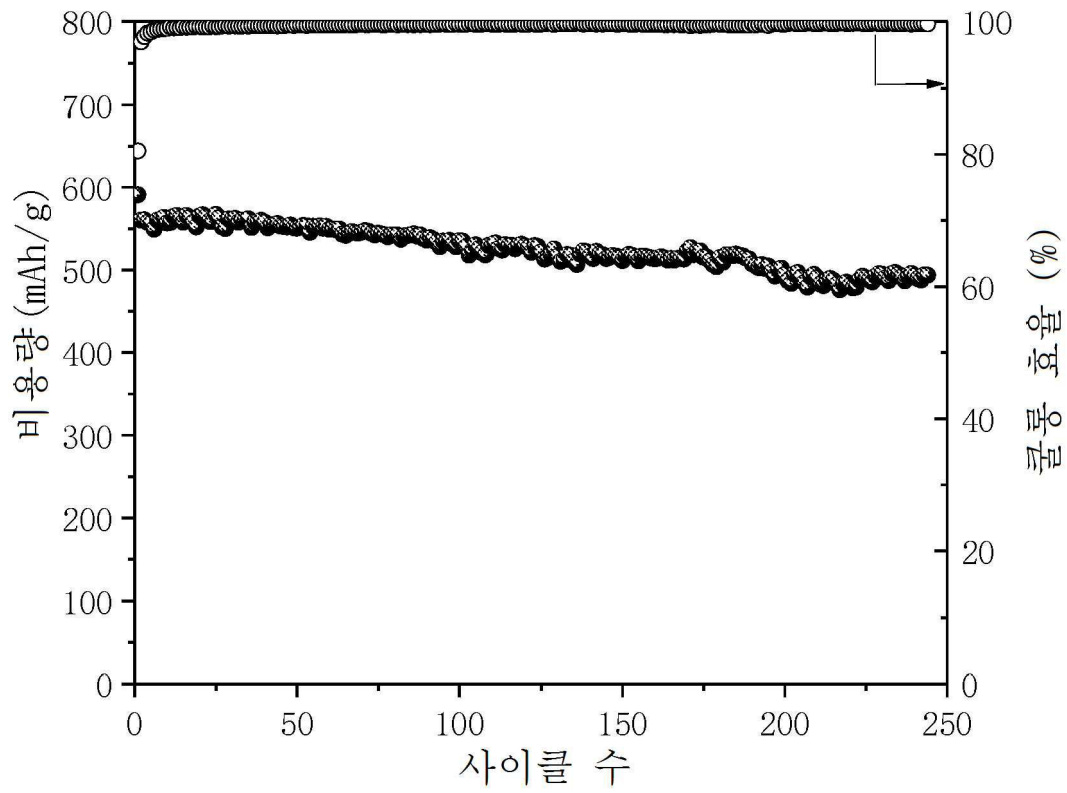
도면5



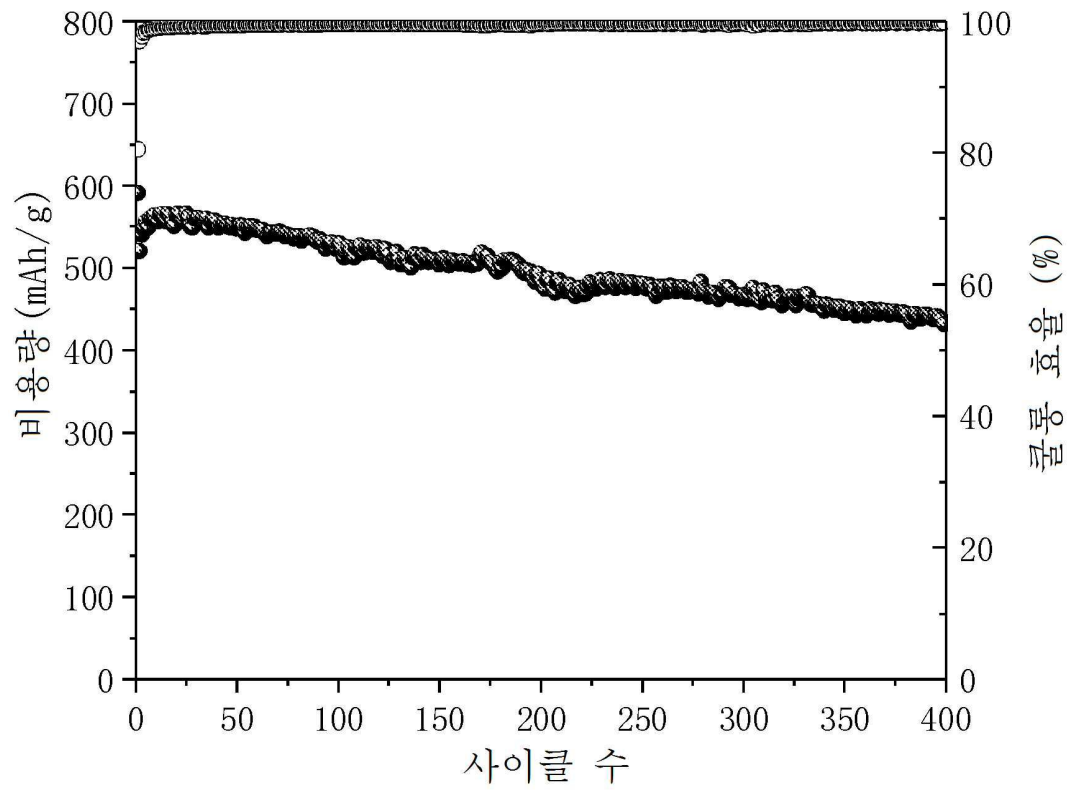
도면6



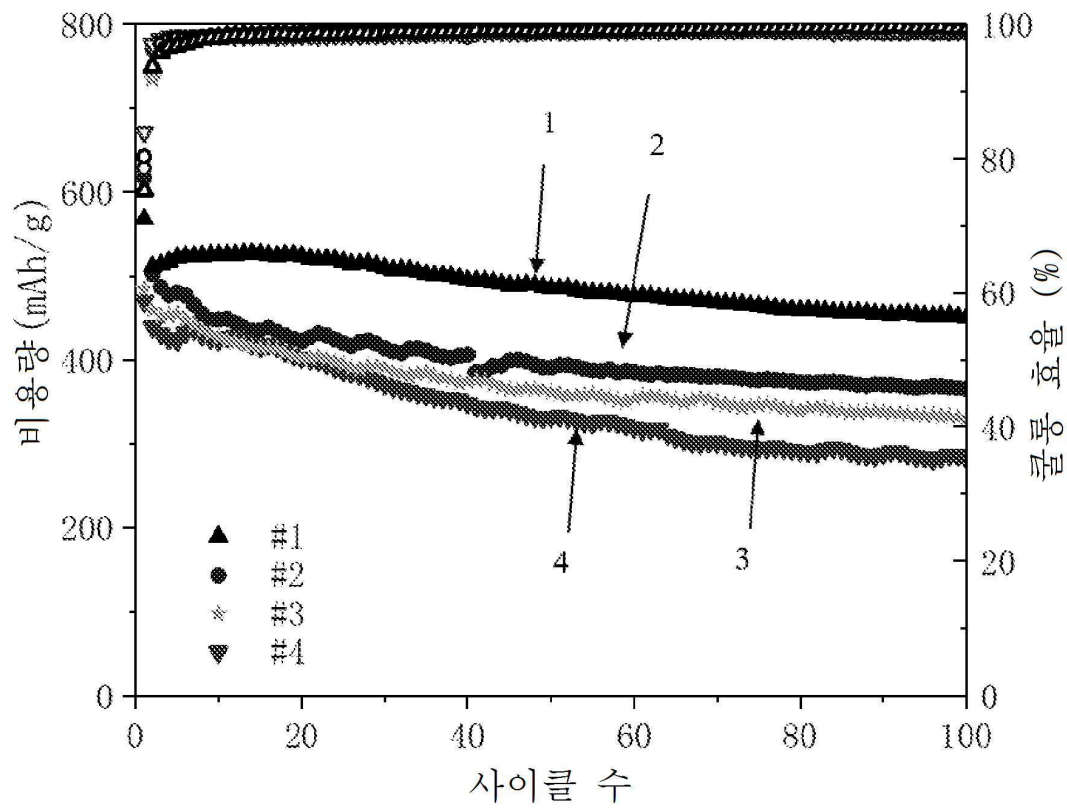
도면7a



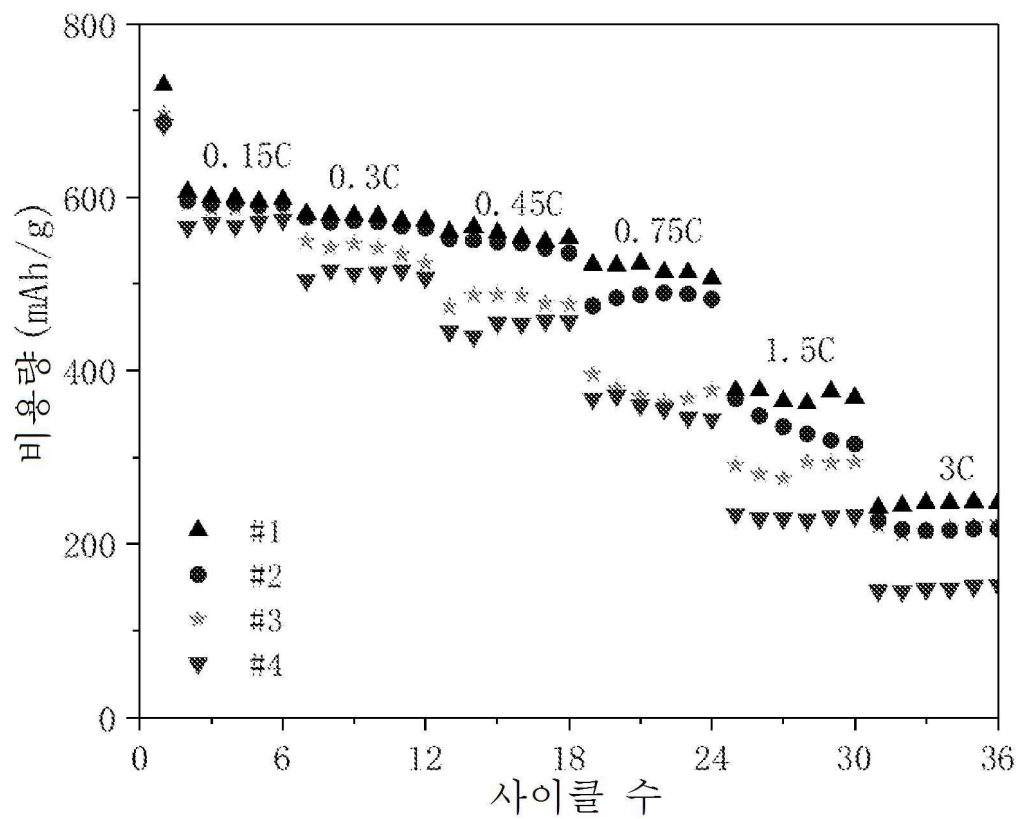
도면7b



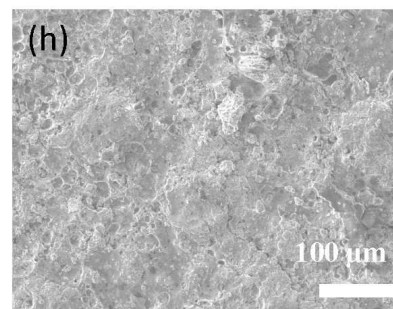
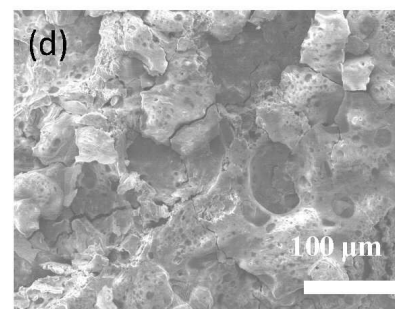
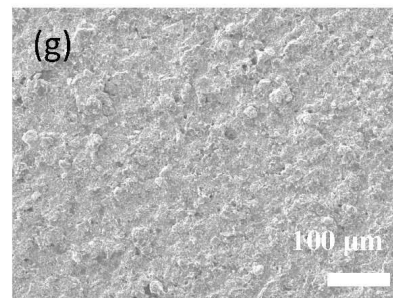
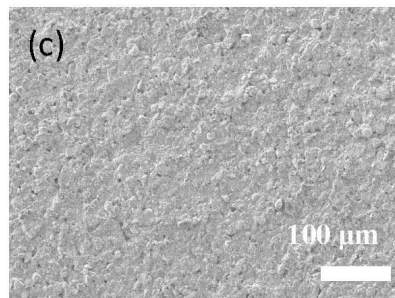
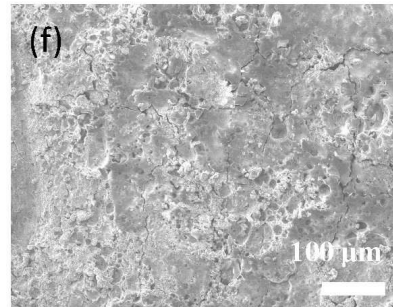
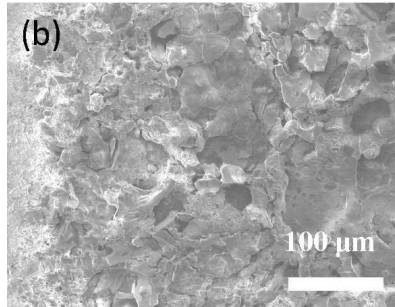
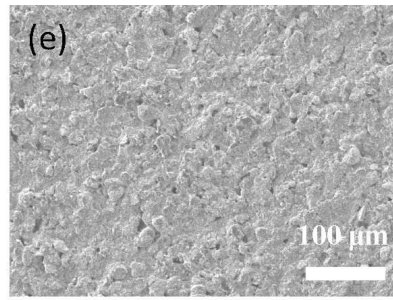
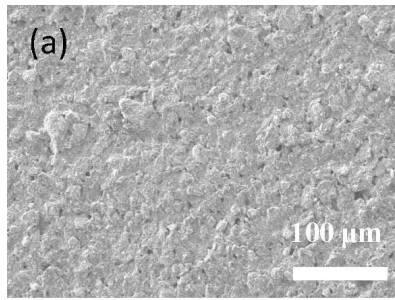
도면8



도면9



도면10



도면11

