(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월26일
(11) 등록번호 10-1700432
(24) 등록일자 2017년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) *C04B 35/00* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2012-7021430
(22) 출원일자(국제) 2011년01월18일
심사청구일자 2016년01월05일
(85) 번역문제출일자 2012년08월16일
(65) 공개번호 10-2013-0001223
(43) 공개일자 2013년01월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/021585
(87) 국제공개번호 WO 2011/088472
국제공개일자 2011년07월21일
(30) 우선권주장
61/295,993 2010년01월18일 미국(US)
61/315,845 2010년03월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001006682 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에네베이트 코포레이션
미국, 캘리포니아 92617, 얼바인, 스위트 200, 씨어리 101
(72) 발명자
박, 벤자민
미국, 캘리포니아 92618, 얼바인, 스위트 100, 토마스 6, 에네베이트 코포레이션
고르코벤코, 알렉산더
미국, 캘리포니아 92618, 얼바인, 스위트 100, 토마스 6, 에네베이트 코포레이션
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인아주

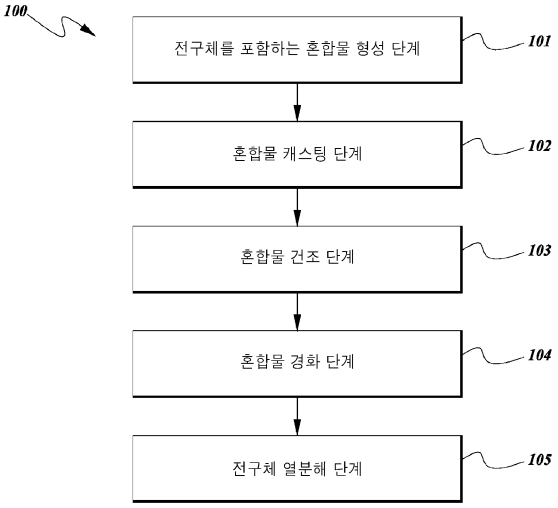
전체 청구항 수 : 총 23 항 심사관 : 황인선

(54) 발명의 명칭 **전기화학적 축전지용 복합재**

(57) 요 약

복합재 및 복합재의 형성 방법이 제공된다. 본 명세서에 설명된 복합재는 배터리용 전극 재료로 사용될 수 있다. 특정 실시형태에서, 복합재는 0 중량%보다 많고 약 90 중량%보다 적은 실리콘 입자와, 0 중량%보다 많고 약 90 중량%보다 적은 하나 이상 유형의 탄소상을 포함한다. 하나 이상 유형의 탄소상 중 적어도 하나는 실질적으로 연속상일 수 있다. 복합재의 형성 방법은 전구체와 실리콘 입자를 포함하는 혼합물의 준비 단계와, 전구체를 하나 이상 유형의 탄소상으로 변화시키기 위해 전구체를 열분해하여 복합재를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

자우크, 래비

미국, 캘리포니아 92618, 얼바인, 스위트 100, 토마스 6, 에네베이트 코포레이션

샹크, 윌리엄

미국, 캘리포니아 92618, 얼바인, 스위트 100, 토마스 6, 에네베이트 코포레이션

테이시도르, 제니스, 튜런

미국, 캘리포니아 92618, 얼바인, 스위트 100, 토마스 6, 에네베이트 코포레이션

스테펜즈, 로타르

미국, 캘리포니아 92618, 얼바인, 스위트 100, 토마스 6, 에네베이트 코포레이션

명 세 서

청구범위

청구항 1

복합재 박막으로서,

0 중량% 초과 90 중량% 미만의 실리콘 입자; 및

0 중량% 초과 90 중량% 미만의 하나 이상의 탄소상;

을 포함하되,

상기 하나 이상의 탄소상 중 적어도 하나는, 경질 탄소를 포함하고,

상기 복합재 박막은 상기 실리콘 입자와 상기 경질 탄소 사이에 실리콘 카바이드 층을 가지며,

상기 하나 이상의 탄소상 중 적어도 하나는, 상기 실리콘 입자가 상기 복합재 박막 전체에 걸쳐 분산되도록 상기 복합재 박막을 함께 지지하고,

상기 복합재 박막은 자체 지지식(self-supported)인, 복합재 박막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 실리콘 입자는 1㎛ 미만의 평균 최대 치수를 갖는, 복합재 박막.

청구항 3

제1항에 있어서, 20 중량% 내지 80 중량%의 상기 실리콘 입자를 포함하는, 복합재 박막.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 탄소상 중 적어도 하나는 전기화학적 활성이고 전기 도전성인, 복합재 박막.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 탄소상 중 적어도 하나는 연속상인, 복합재 박막.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 탄소상은 흑연 입자를 포함하는, 복합재 박막.

청구항 7

제1항에 있어서, 도전성 입자를 추가로 포함하는, 복합재 박막.

청구항 8

제1항에 있어서, 금속 입자를 추가로 포함하는, 복합재 박막.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 복합재 박막은 전기화학적 활성인, 복합재 박막.

청구항 10

제1항의 복합재 박막을 포함하는 배터리 전극.

청구항 11

제1항의 복합재 박막을 사용하는 방법으로서,

상기 복합재 박막의 최대 중량 용량의 70% 미만의 중량 용량에서만 상기 복합재 박막을 사용하는 것을 포함하는, 복합재의 사용 방법.

청구항 12

복합재 박막을 형성하는 방법으로서,

전구체와 실리콘 입자를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및

상기 전구체를 하나 이상의 탄소상으로 변환시키기 위해 전구체를 열분해시켜 복합재 박막을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 하나 이상의 탄소상 중 적어도 하나는, 경질 탄소를 포함하고, 상기 복합재 박막을 함께 지지하고,

상기 복합재 박막은 상기 실리콘 입자와 상기 경질 탄소 사이에 실리콘 카바이드 층을 가지며,

상기 실리콘 입자는 상기 복합재 박막 전체에 걸쳐 분산되고,

상기 전구체를 열분해시킨 후, 상기 혼합물은 자체 지지식 복합 구조물을 형성하는, 복합재 박막의 형성 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 하나 이상의 탄소상 중 적어도 하나는 연속상인, 복합재 박막의 형성 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 복합재 박막은 20 중량% 내지 80 중량%의 상기 실리콘 입자를 포함하는, 복합재 박막의 형성 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 혼합물은 용매를 추가로 포함하는, 복합재 박막의 형성 방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 전구체는 폴리이미드를 포함하는, 복합재 박막의 형성 방법.

청구항 18

제12항에 있어서, 상기 전구체는 페놀 수지를 포함하는, 복합재 박막의 형성 방법.

청구항 19

제12항에 있어서, 상기 전구체는 탄화수소 화합물을 포함하는, 복합재 박막의 형성 방법.

청구항 20

제12항에 있어서, 상기 혼합물은 0 중량% 초과 내지 80 중량% 미만의 상기 실리콘 입자 및 5 중량% 내지 80 중량%의 상기 전구체를 포함하는, 복합재 박막의 형성 방법.

청구항 21

제12항에 있어서,

상기 혼합물을 기재 상에 캐스팅하는 단계;

상기 혼합물을 건조시켜 박막을 형성하는 단계;

상기 기재로부터 상기 박막을 제거하는 단계; 및

열간 프레스기에서 상기 박막을 경화시키는 단계를 추가로 포함하는, 복합재 박막의 형성 방법.

청구항 22

제12항에 있어서, 상기 복합재 박막으로부터 배터리 전극을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 복합재 박막의 형성 방법.

청구항 23

제1항에 있어서, 상기 실리콘 입자는 상기 복합재 박막 전체를 통해서 균일하게 분산된, 복합재 박막.

청구항 24

제1항에 있어서, 상기 실리콘 입자는 연속상과 접촉하는, 복합재 박막.

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 그 전체 내용이 본 명세서에 원용되는 것으로 2010년 1월 18일 출원된 미국 가출원 제61/295,993호와 2010년 3월 19일 출원된 미국 가출원 제61/315,845호의 우선권을 주장한다.

[0002] 본 발명은 실리콘과 탄소를 포함하는 복합재에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 배터리 전극에 사용되는 복합재에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 리튬 이온 배터리는 애노드와 캐소드 사이에 일반적으로 분리판 및/또는 전해질을 포함한다. 일 부류의 배터리에서는, 분리판, 캐소드 및 애노드 재료는 개별적으로 박판 또는 박막으로 형성된다. 캐소드, 분리판 및 애노드의 박판은 순차적으로 적층되거나 캐소드와 애노드(예컨대, 전극)를 분리하는 분리판을 사이에 두고 권취되어 배터리를 형성한다. 캐소드, 분리판 및 애노드가 권취되는 경우에는, 예컨대, 균열, 브레이크, 기계적 파손 등과 같은 손상 없이 권취되기 위해서 각각의 박판은 충분한 변형성 또는 가요성을 가져야 한다. 일반적인 전극은 전기 도전성 금속 상에 전기-화학적 활물질층을 포함한다(예컨대, 알루미늄과 구리). 박막은 권취될 수 있거나, 조각조각 절단되어 스택으로 적층될 수 있다. 스택은 서로 번갈아 배치되는 전기-화학적 활물질과 그 사이의 분리판으로 이루어진다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0004] 특정 실시형태에서는, 복합재가 제공된다. 복합재는 0 중량%보다 많고 약 90 중량%보다 적은 실리콘 입자와 0 중량%보다 많고 약 90 중량%보다 적은 하나 이상 유형의 탄소상을 포함할 수 있다. 나아가, 하나 이상 유형의 탄소상 중 적어도 하나는 실질적으로 연속상이다.

[0005] 실리콘 입자는 약 1 ㎛보다 작은 평균 최대 치수(average largest dimension)를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 실리콘 입자는 복합재의 약 20 중량% 내지 약 80 중량%를 포함한다.

[0006] 실질적으로 연속상인 하나 이상 유형의 탄소상 중 적어도 하나는 전기화학적 활성 및 전기 도전성일 수 있다. 일부 실시형태에서, 실질적으로 연속상인 하나 이상 유형의 탄소상 중 적어도 하나는 경질 탄소를 포함한다.

[0007] 복합재는 또한 다른 입자를 포함할 수 있다. 예컨대, 하나 이상 유형의 탄소상은 흑연 입자를 포함할 수 있다. 복합재는 도전성 입자, 금속 입자 등을 포함할 수 있다.

[0008] 복합재는 실질적으로 전기화학적 활성일 수 있다. 나아가, 복합재는 자체 지지식일 수 있다. 특정 실시형태에서는, 본 명세서에 설명된 복합재를 포함하는 배터리 전극이 제공된다.

[0009] 특정 실시형태에서는, 본 명세서에 설명된 복합재를 사용하는 방법이 제공된다. 본 방법은 복합재의 최대 중량 용량의 약 70%보다 적은 중량 용량에서만 복합재를 사용하는 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 특정 실시형태에서는, 복합재 형성 방법이 제공된다. 본 방법은 전구체와 실리콘 입자를 포함하는 혼합물을 마련하는 단계와, 전구체를 하나 이상 유형의 탄소상으로 변환시키기 위해 전구체를 열분해하여 복합재를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0011] 전구체의 열분해 후, 혼합물은 자체 지지식 복합 구조물을 형성할 수 있다. 하나 이상 유형의 탄소상 중 적어도 하나는 실질적으로 연속상일 수 있다. 실질적으로 연속상인 하나 이상 유형의 탄소상 중 적어도 하나는 경질 탄소를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 실리콘 입자는 복합재의 약 20 중량% 내지 약 80 중량%를 포함한다. 추가적인 실시형태에서, 실리콘 입자는 혼합물의 0 중량% 초과 약 80 중량% 미만을 포함하고, 전구체는 혼합물의 약 5 중량% 내지 약 80 중량% 미만을 포함한다.

[0012] 혼합물은 용매를 추가로 포함할 수 있다. 전구체는 탄화수소 화합물, 폴리이미드, 페놀 수지 등을 포함할 수 있다. 본 방법은 혼합물을 기재 상에 캐스팅하는 단계, 혼합물을 건조시켜 박막을 형성하는 단계, 기재에서 박막을 제거하는 단계 및 열간 프레스기에서 박막을 경화시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 본 방법은 또한 복합재로부터 배터리 전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 전구체를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계, 혼합물을 캐스팅하는 단계, 혼합물을 건조시키는 단계, 혼합물을 경화시키는 단계 및 전구체를 열분해하는 단계를 포함하는 복합재의 형성 방법의 실시형태를 도시한다.

도 2는 C/2.6의 평균 비율에서의 방전 용량의 도표이다.

도 3은 C/3의 평균 비율에서의 방전 용량의 도표이다.

도 4는 C/3.3의 평균 비율에서의 방전 용량의 도표이다.

도 5는 C/5의 평균 비율에서의 방전 용량의 도표이다.

도 6은 C/9의 평균 비율에서의 방전 용량의 도표이다.

도 7은 방전 용량의 도표이다.

도 8은 C/9의 평균 비율에서의 방전 용량의 도표이다.

도 9a 및 도 9b는 실리콘의 비율을 20 중량%로 고정시킨 경우, 2611c 유래 PI 유도 탄소와 흑연 입자의 다양한 중량%와 함수 관계인 가역 및 비가역 용량의 도표이다.

도 10은 탄소의 중량%와 함수 관계인 제1 사이클 방전 용량의 도표이다.

도 11은 열분해 온도와 함수 관계인 가역(방전) 및 비가역 용량의 도표이다.

도 12는 금속 포일 지지층이 없는 4.3 ㎝ x 4.3 ㎝ 크기의 복합 애노드 박막의 사진이다.

도 13은 반복 작동 전의 복합 애노드 박막의 주사전자현미경(SEM) 사진이다(초점외 부분은 애노드의 저면부이고, 초점 부분은 복합 박막의 절개된 모서리이다).

도 14는 반복 작동 전의 복합 애노드 박막의 다른 SEM 사진이다.

도 15는 10 사이클로 반복 작동된 후의 복합 애노드 박막의 SEM 사진이다.

도 16는 10 사이클로 반복 작동된 후의 복합 애노드 박막의 다른 SEM 사진이다.

도 17는 300 사이클로 반복 작동된 후의 복합 애노드 박막의 SEM 사진이다.

도 18은 복합 애노드 박막의 단면의 SEM 사진을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 일반적인 탄소 애노드 전극은 구리 박판과 같은 집전체를 포함한다. 탄소는 비활성 결합재와 함께 집전체 상에 증착된다. 탄소는 우수한 전기화학적 물성을 가지고 있고 전기 도전성이기 때문에 흔히 사용된다. 만약 집전체층(예컨대, 구리층)이 제거된다면, 탄소는 자체로는 기계적으로 지탱되지 못할 것이다. 그러므로 종래의 전극은 전극으로서의 기능을 수행하기 위해서 집전체와 같은 지지 구조물을 필요로 한다. 본 출원에서 설명되는 전극(애노드 또는 캐소드) 조성물은 자체 지지되는 전극을 생산할 수 있다. 도전성 탄화 폴리머가 애노드 구조물의 집전 및 기계적 지지용으로 사용되기 때문에, 금속 포일 집전체의 필요성이 제거되거나 최소화된다. 일부류의 종래 리튬 이온 배터리 전극의 비도전성 결합재 내에서 부유되는 입자상 탄소와는 대조적으로, 탄화 폴리머는 실질적으로 연속적인 도전성 탄소상을 전체 전극에 형성할 수 있다. 탄화 폴리머를 사용하는 탄소 복합 혼합물의 이점은 예컨대, 1) 고용량, 2) 향상된 과충전/방전 방지, 3) 금속 포일 집전체의 제거(또는 최소화)에 기인하는 낮은 비가역 용량, 및 4) 보다 단순한 제조 과정에 기인하는 잠재적인 비용 절감을 포함할 수 있다.

[0015] 현재 충전식 리튬 이온 전지에 사용되는 애노드 전극은 일반적으로 (금속 포일 집전체, 도전성 첨가물 및 결합재를 포함하여) 대략 200의 그램당 밀리암페어 시간의 비용량(specific capacity)을 가진다. 대부분의 리튬 이온 배터리 애노드에 사용되는 활물질인 흑연은 372의 그램당 밀리암페어 시간(mAh/g)의 이론 에너지 밀도를 가진다. 이에 비해, 실리콘은 4200 mAh/g의 높은 이론 용량을 가진다. 그러나 실리콘은 리튬 삽입시 300%를 초과하여 팽창된다. 이 팽창으로 인해, 실리콘의 경우에, 실리콘과의 전기적 접촉을 유지하기 위해서 실리콘을 포함하는 애노드가 팽창될 수 있어야 한다.

[0016] 본 출원은 또한 탄화 폴리머를 사용하여 일체형 자체 지지식 애노드를 생성하는 신규한 방법을 개시한다. 폴리머가 전기 도전성 및 전기화학적 활성 매트릭스로 변환되기 때문에, 생성되는 전극은 금속 포일 또는 메쉬 집전체가 생략되거나 최소화되어도 무방할 만큼 충분히 도전적이다. 변환된 폴리머는 또한 반복 작동 중에 실리콘 입자의 팽창 완충제로서의 역할을 하여 높은 사이클 수명이 성취될 수 있다. 특정 실시형태에서, 생성되는 전극은 실질적으로 활물질로 구성되는 전극이다. 추가적인 실시형태에서, 생성되는 전극은 실질적으로 활물질이다. 전극은, 예컨대, 1) 실리콘의 사용, 2) 금속 집전체의 제거 또는 실질적인 저감, 및 3) 전적으로(또는 거

의 전적으로) 활물질로 구성됨으로 인한 것일 수 있는, 약 500 mAh/g 내지 약 1200 mAh/g의 높은 에너지 밀도를 가질 수 있다.

[0017] 본 명세서에서 설명되는 복합재는 대부분의 종래 리튬 이온 배터리의 애노드로 사용될 수 있으며, 추가적인 첨가물을 사용하여 일부 전기화학적 전극쌍의 캐소드로 사용될 수도 있다. 복합재는 또한 이차 배터리(예컨대 충전식 전지)나 일차 배터리(예컨대 비충전식 전지) 모두에 사용될 수 있다. 특정 실시형태에서, 복합재는 자체 지지식 구조물이다. 추가적인 실시형태에서, 복합재는 자체 지지식 일체형 구조물이다. 예컨대, 복합재로 구성되는 전극에는 집전체가 포함되지 않을 수도 있다. 특정 실시형태에서, 복합재는, 그 전체 내용이 본 명세서에 원용되는 것으로, 발명의 명칭이 "배터리용 탄소 전극 구조물(CARBON ELECTRODE STRUCTURES FOR BATTERIES)"인 미국특허출원 제12/838,368호에서 논한 탄소 구조물을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 나아가, 본 명세서에서 설명되는 복합재는 예컨대 실리콘 복합재, 탄소 복합재 및/또는 실리콘-탄소 복합재일 수 있다.

[0018] 도 1은 복합재를 형성하는 방법의 일 실시형태(100)를 도시한다. 예컨대, 복합재의 형성 방법은 전구체를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계(블록 1)를 포함할 수 있다. 본 방법은 전구체를 탄소상으로 변환시키기 위해 전구체를 열분해하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 전구체 혼합물은 흑연 활물질, 절단 또는 분쇄된 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브 및/또는 다른 탄소와 같은 탄소 첨가물을 포함할 수 있다. 전구체가 열분해된 후, 생성되는 탄소 재료는 자체 지지식 일체형 구조물일 수 있다. 특정 실시형태에서, 하나 이상의 재료가 혼합물에 첨가되어 복합재를 형성한다. 예컨대, 실리콘 입자가 혼합물에 첨가될 수 있다. 탄화 전구체는 복합재를 서로 결합한 전기화학적 활성 구조물이 된다. 예컨대, 탄화 전구체는 실질적으로 연속상일 수 있다. 실리콘 입자는 복합재 전체에 걸쳐 분산될 수 있다. 유리하게는, 탄화 전구체는 구조재이자 전기화학적 활물질 및 전기 도전재일 것이다. 특정 실시형태에서, 혼합물에 첨가되는 재료 입자는 복합재 전체에 걸쳐 균질하게 분산되어 균질 복합재를 형성한다.

[0019] 혼합물은 각기 다른 다양한 성분을 포함할 수 있다. 혼합물은 하나 이상의 전구체를 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 전구체는 탄화수소 화합물이다. 예컨대, 전구체는 폴리아믹산, 폴리이미드 등을 포함할 수 있다. 다른 전구체는 페놀 수지, 에폭시 수지 및 기타 폴리머를 포함한다. 혼합물은 용매를 추가로 포함할 수 있다. 예컨대, 용매는 N-메틸 피롤리돈(NMP)일 수 있다. 다른 가능한 용매는 아세톤, 디에틸 에테르, 감마 부티로락톤, 이소프로판올, 디메틸 카보네이트, 에틸 카보네이트, 디메톡시에탄 등을 포함한다. 전구체 및 용매 용액의 예는 PI-2611(HD 마이크로시스템), PI-5878G(HD 마이크로시스템) 및 VTEC PI-1388(RBI, Inc)을 포함한다. PI-2611은 60%를 초과하는 n-메틸-2-피롤리돈과, 10% 내지 30%의 s-비페닐디안하이드라이드/p-페닐렌디아민으로 구성된다. PI-5878G는 60%를 초과하는 n-메틸-2-피롤리돈, 10% 내지 30%의 피로멜리틱 디안하이드라이드/옥시디아닐린 폴리아믹산, 및 5% 내지 10%의 1,2,4-트리메틸벤젠을 포함하는 10% 내지 30%의 방향족 탄화수소(석유 증류물)로 구성된다. 특정 실시형태에서, 용매 내의 전구체의 양은 약 10 중량% 내지 약 30 중량%이다. 추가적인 재료 또한 혼합물에 포함될 수 있다. 예컨대, 전술한 바와 같이, 흑연 활물질을 포함하는 탄소 입자 또는 실리콘 입자, 절단 또는 분쇄된 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브 및 다른 도전성 탄소가 혼합물에 첨가될 수 있다. 덧붙여, 혼합물의 균질화를 위해 혼합물이 교반될 수 있다.

[0020] 특정 실시형태에서, 혼합물은 기재 상에 캐스팅된다(도 1의 블록 102). 일부 실시형태에서, 캐스팅은 간극 압출 또는 블레이드 캐스팅 기술의 사용을 포함한다. 블레이드 캐스팅 기술은, 기재 위로 일정한 거리만큼 이격되도록 조절되는 편평한 면(예컨대, 블레이드)을 사용하여 기재에 코팅층을 도포하는 방식을 포함한다. 액체 또는 슬러리가 기재에 도포될 수 있고, 블레이드는 기재 위에 액체를 확산시키기 위해 액체 위로 지나갈 수 있다. 액체가 블레이드와 기재 사이의 간극을 통과하기 때문에 코팅층의 두께는 그 간극에 의해 조절될 수 있다. 액체가 간극을 통과하는 동안, 과잉 액체 또한 제거될 수 있다. 예컨대, 혼합물은 폴리머 박판, 폴리머 롤, 또는 유리나 금속으로 제조된 포일 또는 롤 상에 캐스팅될 수 있다. 이어서 혼합물은 용매를 제거하기 위해 건조될 수 있다(블록 103). 예컨대, NMP 용액의 제거를 위해, 폴리아믹산 및 NMP 용액이 약 110℃에서 약 2 시간 동안 건조될 수 있다. 이어서 건조된 혼합물이 기재에서 제거될 수 있다. 예컨대, 알루미늄 기재가 HCl를 사용하여 식각될 수 있다. 대안으로서, 건조된 혼합물은 박리 또는 다른 기계적 제거 방식에 의해 기재에서 제거될 수 있다. 특정 실시형태에서, 건조된 혼합물은 박막 또는 박판이다. 일부 실시형태에서는, 건조된 혼합물이 경화된다(블록 104). 열간 프레스가 건조된 혼합물을 경화시키고 편평하게 유지하기 위해 사용될 수 있다. 예컨대, 폴리아믹산 및 NMP 용액으로부터 형성된 건조된 혼합물은 약 200℃에서 약 8 시간 내지 16 시간 동안 열간 프레스될 수 있다. 대안으로서, 캐스팅과 건조를 포함하는 전체 공정은 표준 박막 취급 설비를 사용하는 롤-투-롤(roll-to-roll) 공정으로 수행될 수 있다. 건조된 혼합물은 남아있을 수 있는 임의의 용매 또는 식각제를 제거하기 위해 세척될 수 있다. 예컨대, 탈이온(DI)수가 건조된 혼합물을 세척하기 위해 사용될 수 있다.

특정 실시형태에서는, 테이프 캐스팅 기술이 캐스팅을 위해 사용될 수 있다. 다른 실시형태에서는, 캐스팅용 기재가 사용되지 않으며, 따라서 애노드 박막이 기재에서 제거될 필요가 없다. 건조된 혼합물은 보다 작은 조각으로 절단되거나 기계적으로 분할될 수 있다.

[0021] 혼합물은 전구체를 탄소로 변환하기 위해 열분해 공정을 추가로 거친다. 특정 실시형태에서, 혼합물은 환원성 대기에서 열분해된다. 예컨대, 비활성 대기, 진공 및/또는 유동성 아르곤, 질소 또는 헬륨 가스가 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 혼합물은 약 900℃ 내지 약 1350℃에서 가열된다. 예컨대, 폴리아믹산으로부터 형성된 폴리이미드는 약 1175℃에서 약 1 시간 동안 탄화될 수 있다. 특정 실시형태에서, 혼합물의 가열율 및/또는 냉각율은 약 10℃/min이다. 홀더가 혼합물을 특정 기하구조로 유지하기 위해 사용될 수 있다. 홀더는 흑연, 금속 등일 수 있다. 특정 실시형태에서, 혼합물은 편평하게 지탱된다. 혼합물이 열분해된 후에는, 탭이 전기 접점을 형성하기 위해 열분해된 재료에 부착될 수 있다. 예컨대, 니켈, 구리 또는 이들의 합금이 탭용으로 사용될 수 있다.

[0022] 특정 실시형태에서는, 본 명세서에 설명된 방법 중 하나 이상이 연속 공정일 수 있다. 예컨대, 캐스팅, 건조, 경화 및 열분해가 연속 공정으로 수행될 수 있다. 예컨대, 혼합물은 유리 또는 금속 실린더 상에 코팅될 수 있다. 혼합물은 실린더 상에서 회전되어 박막을 형성하는 동안에 건조될 수 있다. 박막은 추가 가공을 위해 롤로서 운반될 수 있거나, 박리되어 다른 기계로 공급될 수 있다. 업계에 공지된 압출 및 기타 박막 제조 기술이 열분해 단계에 앞서 사용될 수 있다.

[0023] 전구체의 열분해는 탄소재(예컨대, 적어도 하나의 탄소상)를 형성한다. 특정 실시형태에서, 탄소재는 경질 탄소이다. 일부 실시형태에서, 전구체는 열분해되어 경질 탄소를 형성할 수 있는 임의의 재료이다. 혼합물이 탄화 전구체에 추가하여 하나 이상의 추가 재료 또는 상을 포함하는 경우에는, 복합재가 생성될 수 있다. 특히, 혼합물은 실리콘-탄소(예컨대, 실리콘을 포함하는 적어도 하나의 제1 상과 탄소를 포함하는 적어도 하나의 제2 상), 또는 실리콘-탄소-탄소(예컨대, 실리콘을 포함하는 적어도 하나의 제1 상, 탄소를 포함하는 적어도 하나의 제2 상 및 탄소를 포함하는 적어도 하나의 제3 상) 복합재를 생성하는 실리콘 입자를 포함할 수 있다. 실리콘 입자는 복합재의 리튬 삽입 비용량을 증가시킬 수 있다. 실리콘이 리튬을 흡수할 때, 그것은 전극의 구조적 무결성 문제를 야기할 수 있는 대략 300+ 부피%의 큰 부피 증가를 겪게 된다. 부피 팽창 관련 문제에 추가하여, 실리콘은 원래 전기 도전성이 아니지만 리튬과 합금화(예컨대, 리튬화)될 때 도전성을 지니게 된다. 실리콘이 리튬화될 때는, 부피가 감소되어 실리콘 입자와 매트릭스 간의 접촉이 끊길 가능성이 초래된다. 부피의 극적인 변화는 또한 실리콘 입자 구조의 기계적 손상으로 귀결되고 이어서 그것의 분쇄를 초래한다. 분쇄 및 전기 접점의 상실은 실리콘을 리튬 이온 전지의 활물질로 사용하는 것을 곤란하게 만들었다. 실리콘 입자의 최초 크기를 줄이는 것은 실리콘 분말의 추가적인 분쇄를 방지할 수 있을 뿐 아니라 표면의 전기 도전성 상실을 최소화할 수 있다. 나아가, 실리콘 입자의 부피 변화에 따라 탄력적으로 변형될 수 있는 재료를 복합체에 추가하는 것은 실리콘 표면의 전기 접접이 상실되지 않도록 보장할 수 있다. 예컨대, 복합재는 복합체의 팽창 흡수 능력에 기여하고 또한 전극의 저장 용량을 늘리는 리튬 이온의 층간 삽입이 가능한 (예컨대 화학적 활성) 흑연과 같은 탄소를 포함할 수 있다. 그러므로 복합재는 하나 이상의 유형의 탄소상을 포함할 수 있다.

[0024] 실리콘 입자의 최대 치수의 실시형태는 약 40 ㎛ 미만, 약 1 ㎛ 미만, 약 10 ㎚와 40 ㎛ 사이, 약 10 ㎚와 1 ㎛ 사이, 약 500 ㎚ 미만, 약 100 ㎚ 미만, 및 약 100 ㎚를 포함한다. 실리콘 입자의 전부, 실질적으로 전부, 또는 적어도 일부는 상술한 최대 치수를 포함할 수 있다. 예컨대, 실리콘 입자의 최대 치수의 평균 또는 중앙값은 약 40 ㎛ 미만, 약 1 ㎛ 미만, 약 10 ㎚와 40 ㎛ 사이, 약 10 ㎚와 1 ㎛ 사이, 약 500 ㎚ 미만, 약 100 ㎚ 미만, 및 약 100 ㎚를 포함한다. 복합재 내의 실리콘의 양은 혼합물 및 복합재의 0 중량%를 초과할 수 있다. 특정 실시형태에서, 혼합물 내의 실리콘의 양은 혼합물의 0 중량% 초과 약 90 중량% 미만 또는 30 중량%와 약 80 중량% 사이이다. 복합재 내의 실리콘의 양의 실시형태는 0 중량% 초과 약 35 중량% 미만, 0 중량% 초과 약 25 중량% 미만, 약 10 중량%와 약 35 중량% 사이, 및 약 20 중량%를 포함한다. 추가적인 특정 실시형태에서, 혼합물 내의 실리콘의 양은 적어도 약 30 중량%이다. 추가적인 실시형태에서, 혼합물 내의 실리콘의 양은 약 50 중량% 초과, 약 30 중량%와 약 80 중량% 사이, 약 50 중량%와 70 중량% 사이, 및 약 60 중량%와 80 중량% 사이를 포함한다. 나아가, 실리콘 입자는 순수 실리콘일 수 있거나 아닐 수도 있다. 예컨대, 실리콘 입자는 실질적으로 실리콘일 수 있거나 실리콘 합금일 수도 있다. 일 실시형태에서, 실리콘 합금은 하나 이상의 다른 요소와 함께 실리콘을 주성분으로 포함한다.

[0025] 전구체로부터 수득되는 탄소의 양은 폴리아믹산의 경우 약 50 중량%일 수 있다. 특정 실시형태에서, 전구체로부터 얻어지는, 복합재 내의 탄소의 양은 약 10 중량% 내지 약 25 중량%이다. 전구체로부터 얻어지는 탄소는 경질 탄소일 수 있다. 경질 탄소는 2800℃를 초과하는 가열에도 흑연으로 변환되지 않는 탄소이다. 열분해 중

에 용융되거나 유동되는 전구체는 충분한 온도 및/또는 압력에 의해 연질 탄소 및/또는 흑연으로 변환된다. 경질 탄소는, 연질 탄소 전구체가 유동될 수 있고 연질 탄소와 흑연이 경질 탄소보다 기계적으로 약하기 때문에 선택될 수 있다. 다른 가능한 경질 탄소 전구체는 페놀 수지, 에폭시 수지, 및 융점이 매우 높거나 가교형인 그 밖의 폴리머를 포함한다. 복합재 내의 경질 탄소의 양의 실시형태는 약 10 중량% 내지 약 25 중량%, 약 20 중량%, 및 약 50 중량% 초과를 포함한다. 특정 실시형태에서, 경질 탄소상은 실질적으로 비정질이다. 다른 실시형태에서, 경질 탄소상은 실질적으로 결정질이다. 추가적인 실시형태에서, 경질 탄소상은 비정질 및 결정질 탄소를 포함한다. 경질 탄소상은 복합재 내에서 매트릭스상일 수 있다. 경질 탄소는 또한 실리콘을 포함하는 첨가물의 기공에 매립될 수도 있다. 경질 탄소는 첨가물의 일부와 반응하여 계면에 어떤 물질을 생성할 수 있다. 예컨대, 실리콘 입자와 경질 탄소 사이에는 실리콘 카바이드층이 있을 수 있다.

[0026] 특정 실시형태에서는, 흑연 입자가 혼합물에 첨가된다. 유리하게는, 흑연은 배터리의 전기화학적 활물질일 뿐 아니라, 실리콘 입자의 부피 변화에 반응할 수 있는 탄성 변형재이다. 흑연은 낮은 비가역 용량을 가지는 까닭에 현재 시판되는 일정 부류의 리튬 이온 배터리용으로 바람직한 애노드 활물질이다. 추가적으로, 흑연은 경질 탄소보다 연질이어서 실리콘 첨가물의 부피 변화를 보다 잘 흡수할 수 있다. 특정 실시형태에서, 흑연 입자의 최대 치수는 약 0.5 ㎛과 약 20 ㎛ 사이이다. 흑연 입자의 전부, 실질적으로 전부, 또는 적어도 일부는 본 명세서에 설명된 최대 치수를 포함할 수 있다. 추가적인 실시형태에서, 흑연 입자의 최대 치수의 평균 또는 중앙값은 약 0.5 ㎛과 약 20 ㎛ 사이이다. 특정 실시형태에서, 혼합물은 0 중량% 초과 약 80 중량% 미만의 흑연 입자를 포함한다. 추가적인 실시형태에서, 복합재는 약 40 중량% 내지 약 75 중량%의 흑연 입자를 포함한다.

[0027] 특정 실시형태에서는, 전기화학적 활성이기도 한 도전성 입자가 혼합물에 첨가된다. 이런 입자는 전기 도전성이 보다 높은 복합체는 물론, 리튬화 및 반리튬화 중에 초래되는 큰 부피 변화를 흡수할 수 있는 기계적 변형성이 보다 높은 복합재를 제공한다. 특정 실시형태에서, 도전성 입자의 최대 치수는 약 10 ㎚와 약 7 ㎜ 사이이다. 도전성 입자의 전부, 실질적으로 전부, 또는 적어도 일부는 본 명세서에 설명된 최대 치수를 포함할 수 있다. 추가적인 실시형태에서, 도전성 입자의 최대 치수의 평균 또는 중앙값은 약 10 ㎚와 약 7 ㎜ 사이이다. 특정 실시형태에서, 혼합물은 0 중량% 초과 약 80 중량% 이하의 도전성 입자를 포함한다. 추가적인 실시형태에서, 복합재는 약 45 중량% 내지 약 80 중량%의 도전성 입자를 포함한다. 도전성 입자는 카본 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브 등을 포함하는 도전성 탄소일 수 있다. 전기화학적 활성이 아닌 도전성 첨가물로서 고려되는 다수의 탄소는 폴리머 매트릭스에서 열분해된 후에 활성이 된다. 대안으로서, 도전성 입자는 구리, 니켈 또는 스테인레스강을 포함하는 금속 또는 합금일 수 있다.

[0028] 특정 실시형태에서, 전극은 본 명세서에 설명된 복합재를 포함할 수 있다. 예컨대, 복합재는 자체 지지식 일체형 전극을 형성할 수 있다. 복합재의 열분해된 탄소상(예컨대, 경질 탄소상)은 서로 결합되어 혼합물에 첨가된 입자를 구조적으로 지지할 수 있다. 특정 실시형태에서, 자체 지지식 일체형 전극은 별도의 집전체층 및/또는 다른 지지 구조물을 포함하지 않는다. 일부 실시형태에서, 복합재 및/또는 전극은 전구체의 열분해 후에 남아 있는 극미량 이외에는 폴리머를 포함하지 않는다. 추가적인 실시형태에서, 복합재 및/또는 전극은 전기 비도전성 결합재를 포함하지 않는다. 복합재는 또한 기공을 포함할 수 있다. 예컨대, 기공은 약 5 부피% 내지 약 40 부피%의 기공률일 수 있다.

[0029] 복합재는 또한 분말로 형성될 수 있다. 예컨대, 복합재는 분말로 분쇄될 수 있다. 복합재 분말은 전극용 활물질로 사용될 수 있다. 예컨대, 복합재 분말은, 업계에 공지된 종래의 전극 구조물 제조와 유사한 방식으로 집전체에 증착될 수 있다.

[0030] 특정 실시형태에서, 배터리 또는 전기화학적 전지의 전극은 본 명세서에 설명된 복합재를 포함할 수 있다. 예컨대, 복합재는 애노드 및/또는 캐소드용으로 사용될 수 있다. 특정 실시형태에서, 배터리는 리튬 이온 배터리이다. 추가적인 실시형태에서, 배터리는 2차 배터리이고, 다른 실시형태에서는 배터리가 1차 배터리이다.

[0031] 나아가, 배터리의 사용 중에는 복합재의 전 용량이 활용되지 않을 수 있어서 배터리의 수명(예컨대, 배터리가 고장나거나 배터리의 성능이 가용 수준 밑으로 저하되기 전까지의 충방전 사이클 횟수)을 증가시킬 수 있다. 예컨대, 약 70 중량%의 실리콘 입자, 약 20 중량%의 전구체 유도 탄소, 및 약 10 중량%의 흑연으로 구성된 복합재는 약 2000 mAh/g의 최대 중량 용량을 가질 수 있는 한편, 복합재는 약 550 mAh/g 내지 약 850 mAh/g의 중량 용량까지만 사용될 수 있다. 복합재의 최대 중량 용량이 활용되지 않는다 하더라도, 보다 낮은 용량에서의 본 복합재의 사용은 일정 부류의 리튬 이온 전지보다 높은 용량을 여전히 성취할 수 있다. 특정 실시형태에서, 복합재는, 복합재의 최대 중량 용량의 약 70%보다 적은 중량 용량에서 사용 또는 전용된다. 예컨대, 복합재는 복합재의 최대 중량 용량의 약 70%를 넘는 중량 용량에서는 사용되지 않는다. 추가적인 실시형태에서, 복합재는

복합재의 최대 중량 용량의 약 50% 미만의 중량 용량 또는 복합재의 최대 중량 용량의 약 30% 미만의 중량 용량에서 사용 또는 전용된다.

[0032] 실시예

[0033] 애노드 제조를 위한 이하의 예시적인 공정은 성분을 혼합하는 단계, 제거 가능 기재 상에 이들 성분을 캐스팅하는 단계, 건조 단계, 경화 단계, 기판 제거 단계 및 생성된 시료의 열분해 단계를 일반적으로 포함한다. 어떤 혼합물의 점도를 변화시켜 닥터 블레이드 방식에 의한 캐스팅이 가능하도록 만들기 위해, 대체로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 용매로서 사용하였다.

[0034] 제1 실시예

[0035] 제1 실시예에서는, 폴리이미드 액체 전구체(PI 2611, HD Microsystems Corps.), 흑연 입자(SLP30, Timcal Corp.), 도전성 탄소 입자(Super P, Timcal Corp.), 및 실리콘 입자(Alfa Aesar Corp.)를 200:55:5:20의 중량비로 Spex 8000D 장비를 사용하여 5분 동안 교반하였다. 이어서 알루미늄 포일 상에 혼합물을 캐스팅하고, 용매, 예컨대 NMP를 축출하기 위해 90℃의 오븐에서 건조시켰다. 이어서 적어도 12 시간 동안 경미한 압력 하에서 열간 프레스기로 200℃에서 경화 단계를 실시했다. 이어서 12.5%의 HCI 용액으로 식각함으로써 알루미늄 포일 백킹을 제거하였다. 이어서 남아있는 박막을 탈이온수로 세정하고 건조시킨 후, 아르곤 유동 하에서, 1175℃에서 약 1 시간 동안 열분해하였다. 본 공정을 통해, 15.8 중량%의 PI 2611 유도 탄소, 57.9 중량%의 흑연 입자, 5.3 중량%의 Super P 유래 탄소, 21.1 중량%의 실리콘으로 이루어진 조성물을 얻었다.

[0036] 이어서 생성된 전극을 리튬 NMC 산화물 캐소드를 반대극으로 하는 파우치 전지 구성으로 시험하였다. 일반적인 반복 작동 그래프가 도 2에 도시되어 있다.

[0037] 제2 실시예

[0038] 제2 실시예에서는, 먼저 실리콘 입자(EVNANO Advanced Chemical Materials Co., Ltd.)와 NMP를 1:9의 중량비로 1 시간 동안 터뷸러 믹서를 사용하여 교반하였다. 이어서 폴리이미드 액체 전구체(PI 2611, HD Microsystems Corps.), 흑연 입자(SLP30, Timcal Corp.) 및 탄소 나노섬유(CNF, Pyrograf Corp.)를 실리콘:NMP 혼합물에 200:55:5:200의 중량비로 첨가했고, 대략 2 분 동안 와류 교반하였다. 이어서 21 ㎛ 두께의 구리 메쉬에 의해 피복된 알루미늄 포일 상에 혼합물을 캐스팅하였다. 이어서 용매, 예컨대 NMP를 축출하기 위해 90℃의 오븐에서 시료를 건조시켰다. 이어서 적어도 12 시간 동안 경미한 압력 하에서 열간 프레스기로 200℃에서 경화 단계를 실시했다. 이어서 12.5%의 HCI 용액으로 식각함으로써 알루미늄 포일 백킹을 제거하였다. 이어서 남아있는 박막을 순수로 세정하고 건조시킨 후, 아르곤 유동 하에서, 1000℃에서 약 1 시간 동안 열분해하였다. 본 공정을 통해, 15.8 중량%의 PI 2611 유도 탄소, 57.9 중량%의 흑연 입자, 5.3 중량%의 CNF, 21.1 중량%의 실리콘으로 이루어진 조성물을 얻었다.

[0039] 이어서 생성된 전극을 리튬 NMC 산화물 캐소드를 반대극으로 하는 파우치 전지 구성으로 시험하였다. 일반적인 반복 작동 그래프가 도 3에 도시되어 있다.

[0040] 제3 실시예

[0041] 제3 실시예에서는, 폴리이미드 액체 전구체(PI 2611, HD Microsystems Corps.)와 325 메쉬 실리콘 입자(Alfa Aesar Corp.)를 40:1의 중량비로 1 시간 동안 터뷸러 믹서를 사용하여 교반하였다. 이어서 알루미늄 포일 상에 혼합물을 캐스팅하고, 용매, 예컨대 NMP를 축출하기 위해 90℃의 오븐에서 건조시켰다. 이어서 적어도 12 시간 동안 경미한 압력 하에서 열간 프레스기로 200℃에서 경화 단계를 실시했다. 이어서 12.5%의 HCI 용액으로 식각함으로써 알루미늄 포일 백킹을 제거하였다. 이어서 남아있는 박막을 순수로 세정하고 건조시킨 후, 아르곤 유동 하에서, 1175℃에서 약 1 시간 동안 열분해하였다. 본 공정을 통해, 75 중량%의 PI 2611 유도 탄소와 25 중량%의 실리콘으로 이루어진 조성물을 얻었다.

[0042] 이어서 생성된 전극을 리튬 NMC 산화물 캐소드를 반대극으로 하는 파우치 전지 구성으로 시험하였다. 일반적인 반복 작동 그래프가 도 4에 도시되어 있다.

[0043] 제4 실시예

[0044] 제4 실시예에서는, 실리콘 미세입자(Alfa Aesar Corp.), 폴리이미드 액체 전구체(PI 2611, HD Microsystems Corps.), 흑연 입자(SLP30, Timcal Corp.), 분쇄 탄소 섬유(Fibre Glast Developments Corp.), 탄소 나노섬유

(CNF, Pyrograf Corp.), 탄소 나노튜브(CNANO Technology Limited)), 도전성 탄소 입자(Super P, Timcal Corp.), 도전성 흑연 입자(KS6, Timcal Corp.)를 20:200:30:8:4:2:1:15의 중량비로 5분 동안 와류교반기를 사용하여 교반하였다. 이어서 알루미늄 포일 상에 혼합물을 캐스팅하였다. 이어서 용매, 예컨대 NMP를 축출하기 위해 90℃의 오븐에서 건조시켰다. 이어서 적어도 12 시간 동안 경미한 압력 하에서 열간 프레스기로 200℃에서 경화 단계를 실시했다. 이어서 12.5%의 HCI 용액으로 식각함으로써 알루미늄 포일 백킹을 제거하였다. 이어서 남아있는 박막을 순수로 세정하고 건조시킨 후, 아르곤 유동 하에서, 1175℃에서 약 1 시간 동안 열분해하였다. 본 공정을 통해, 원 혼합물과 유사하지만 폴리이미드 전구체의 원래 중량의 7.5%인 PI 2611 유도 탄소 부분을 가진 조성물을 얻었다.

[0045] 이어서 생성된 전극을 리튬 NMC 산화물 캐소드를 반대극으로 하는 파우치 전지 구성으로 시험하였다. 일반적인 반복 작동 그래프가 도 5에 도시되어 있다.

[0046] 제5 실시예

[0047] 제5 실시예에서는, 폴리이미드 액체 전구체(PI 2611, HD Microsystems Corps.)와 실리콘 미세입자(Alfa Aesar Corp.)를 4:1의 중량비로 1 시간 동안 터뷸러 믹서를 사용하여 교반하였다. 이어서 탄소 베일(Fibre Glast Developments Corp.)로 피복된 알루미늄 포일 상에 혼합물을 캐스팅하고, 용매, 예컨대 NMP를 축출하기 위해 90℃의 오븐에서 건조시켰다. 이어서 적어도 12 시간 동안 경미한 압력 하에서 열간 프레스기로 200℃에서 경화 단계를 실시했다. 이어서 12.5%의 HCI 용액으로 식각함으로써 알루미늄 포일 백킹을 제거하였다. 이어서 남아있는 박막을 순수로 세정하고 건조시킨 후, 아르곤 유동 하에서, 1175℃에서 약 1 시간 동안 열분해하였다. 본 공정을 통해 대략 23 중량%의 PI 2611 유도 탄소, 76 중량%의 실리콘 및 경미한 중량의 베일로 이루어진 조성물을 얻었다.

[0048] 이어서 생성된 전극을 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(NMC) 캐소드를 반대극으로 하는 파우치 전지 구성으로 시험하였다. 일반적인 반복 작동 그래프가 도 6에 도시되어 있다.

[0049] 제6 실시예

[0050] 제6 실시예에서는, 폴리이미드 액체 전구체(PI 2611, HD Microsystems Corps.), 흑연 입자(SLP30, Timcal Corp.) 및 실리콘 미세입자(Alfa Aesar Corp.)를 200:10:70의 중량비로 Spex 8000D 장비를 사용하여 5분 동안 교반하였다. 이어서 알루미늄 포일 상에 혼합물을 캐스팅하고, 용매(예컨대 NMP)를 축출하기 위해 90℃의 오븐에서 건조시켰다. 이어서 적어도 12 시간 동안 경미한 압력 하에서 열간 프레스기로 200℃에서 경화 단계를 실시했다. 이어서 12.5%의 HCI 용액으로 식각함으로써 알루미늄 포일 백킹을 제거하였다. 이어서 남아있는 박막을 순수로 세정하고 건조시킨 후, 아르곤 유동 하에서, 약 1 시간 동안 1175℃에서 열분해하였다. 본 공정을 통해 15.8 중량%의 PI 2611 유도 탄소, 10.5 중량%의 흑연 입자 및 73.7 중량%의 실리콘으로 이루어진 조성물을 얻었다.

[0051] 이어서 생성된 전극을 리튬 NMC 산화물 캐소드를 반대극으로 하는 파우치 전지 구성으로 시험하였다. 애노드를 매 사이클 마다 600 mAh/g 까지 충전하였고 사이클당 방전 용량을 기록하였다. 일반적인 반복 작동 그래프가 도 7에 도시되어 있다.

[0052] 제7 실시예

[0053] 제7 실시예에서는, PVDF 및 실리콘 입자(EVNANO Advanced Chemical Materials Co., Ltd.), 도전성 탄소 입자(Super P, Timcal Corp.), 도전성 흑연 입자(KS6, Timcal Corp.), 흑연 입자(SLP30, Timcal Corp.) 및 NMP를 5:20:1:4:70:95의 중량비로 교반하였다. 이어서 구리 기재 상에 혼합물을 캐스팅하고, 용매, 예컨대 NMP를 축출하기 위해 90℃의 오븐에 배치하였다. 이어서 생성된 전극을 리튬 NMC 산화물 캐소드를 반대극으로 하는 파우치 전지 구성으로 시험하였다. 일반적인 반복 작동 그래프가 도 8에 도시되어 있다.

[0054] 제8 실시예

[0055] 폴리이미드 유도 탄소(예컨대, 2611c)의 비율에 변화를 주는 한편 흑연 입자(SLP30, Timcal Corp.)의 비율을 감소시키고 실리콘 미세입자(Alfa Aesar Corp.)를 비율을 20 중량%로 고정시킬 때의 효과를 규명하기 위해서 다수의 실험을 실시하였다.

[0056] 도 9a 및 도 9b에 도시된 바와 같이, 그 결과는 흑연을 늘리고 2611c를 줄이는 것이 비용량을 증가시킴과 동시에 비가역 용량을 감소시킴으로써 전지 성능에 이롭다는 것을 보여준다. 2611c를 최소화하는 것은 생성된 애노드의 강도에 불리한 영향을 끼치므로, 일 실시형태에서는 20 중량%에 가까운 값이 절충안으로 바람직할 수

있다.

[0057] 제9 실시예

[0058] 제8 실시예와 유사하게, 2611c를 20 중량%로 고정시키고 흑연 입자 대신에 실리콘의 비율을 증가시키면, 생성된 전극의 제1 사이클 방전 용량이 증가한다. 도 10은 실리콘 함량이 높을수록 우수한 성능의 애노드를 제조할 수 있다는 것을 보여준다.

[0059] 제10 실시예

[0060] 1 mil 두께의 폴리머 박판을 열분해하여 제1 실시예의 순서에 따라 시험하였다. 가역 용량 및 비가역 용량을 열분해 온도의 함수로서 도표화 하였다. 도 11은, 일 실시형태에서, 대략 1175℃에서 폴리이미드 박판(UBE 사의 Upilex)을 열분해하는 것이 바람직함을 보여준다.

[0061] 추가 실시예

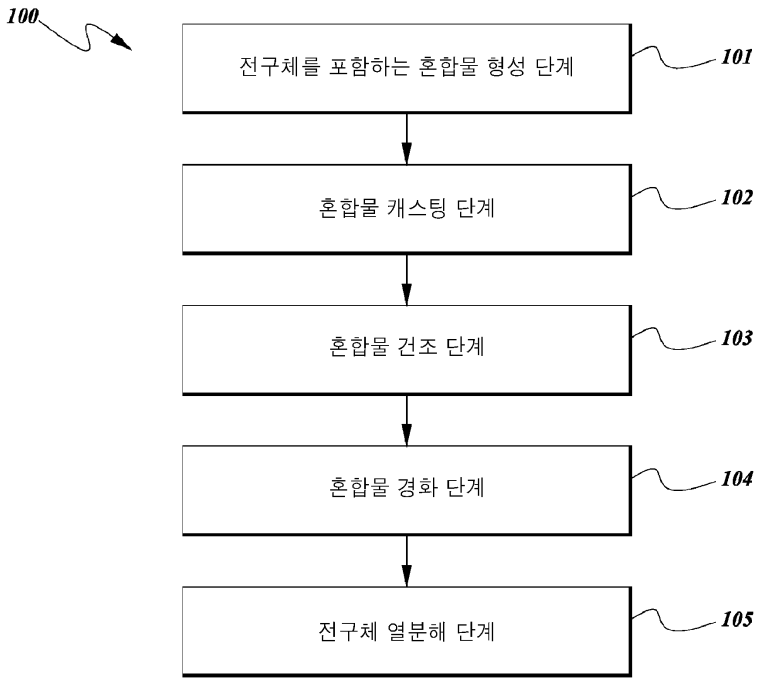
[0062] 도 12는 금속 포일 지지층이 없는 4.3 cm x 4.3 cm의 복합 애노드 박막의 사진이다. 복합 애노드 박막은 약 30 ㎛의 두께를 가지고, 약 15.8 중량%의 PI 2611 유도 탄소, 약 10.5 중량%의 흑연 입자 및 약 73.7 중량%의 실리콘으로 이루어진 조성을 가진다.

[0063] 도 13 내지 도 18은 복합 애노드 박막의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 복합 애노드 박막의 조성은 약 15.8 중량%의 PI 2611 유도 탄소, 약 10.5 중량%의 흑연 입자 및 약 73.7 중량%의 실리콘이었다. 도 13 및 도 14는 반복 작동 전의 모습을 나타낸다(초점외 부분은 애노드의 저면부이고 초점 부분은 복합 박막의 절개된 모서리이다). 도 15, 도 16 및 도 17은 각각 10 사이클, 10 사이클, 300 사이클로 반복 작동된 후의 복합 애노드 박막의 SEM 사진이다. SEM 사진은 실리콘의 어떤 두드러진 분쇄도 일어나지 않고, 애노드가 반복 작동 후 그 상단에 형성되는 고체 전해질 계면/계면상(SEI)의 과잉층을 가지지 않는다는 것을 보여준다. 도18은 복합 애노드 박막의 다면의 SEM 사진이다.

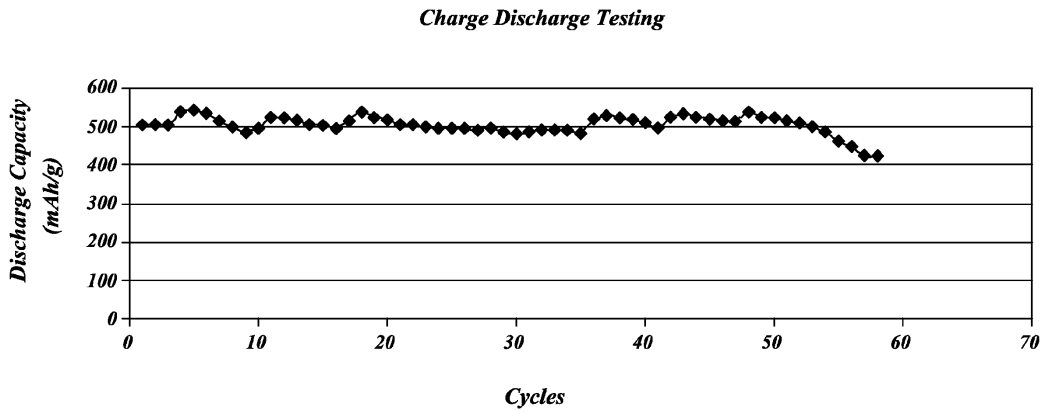
[0064] 지금까지 다양한 실시형태를 설명하였다. 본 발명이 이들 특정 실시형태와 관련하여 설명되긴 했지만, 본 설명은 예시적인 것으로서 제한적인 의미로 의도되지는 않았다. 첨부되는 특허청구범위에 한정된 본 발명의 사상과 범위를 벗어나지 않고, 기술분야의 당업자에 의한 다양한 변경과 용례가 이루어질 수 있다.

도면

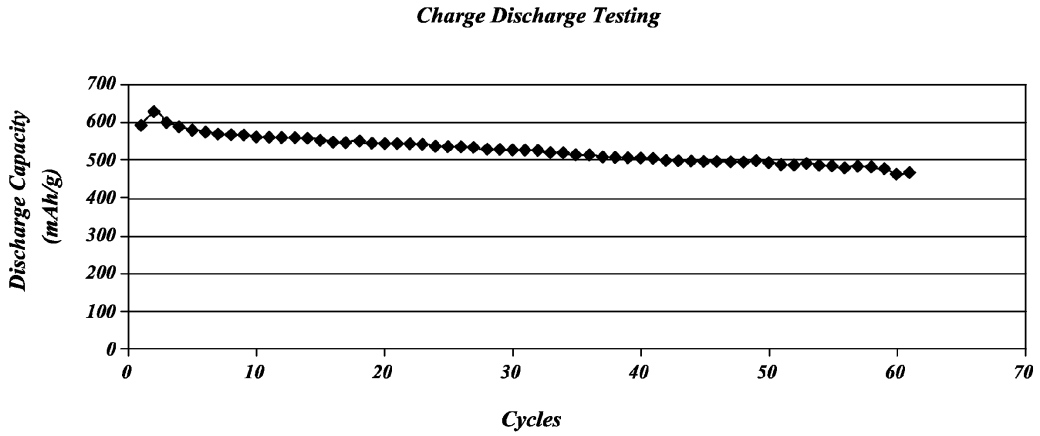
도면1



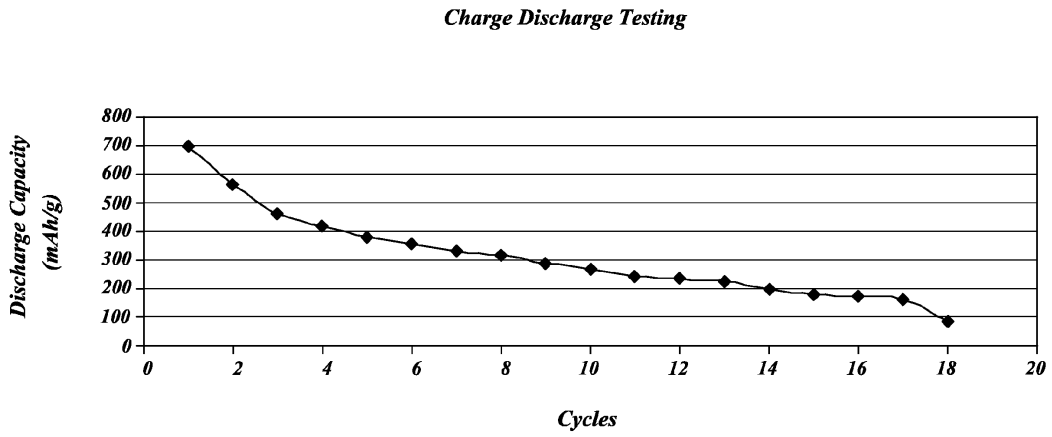
도면2


Charge Discharge Testing
Discharge Capacity (mAh/g)
600
500
400
300
200
100
0
0
10
20
30
40
50
60
70
Cycles

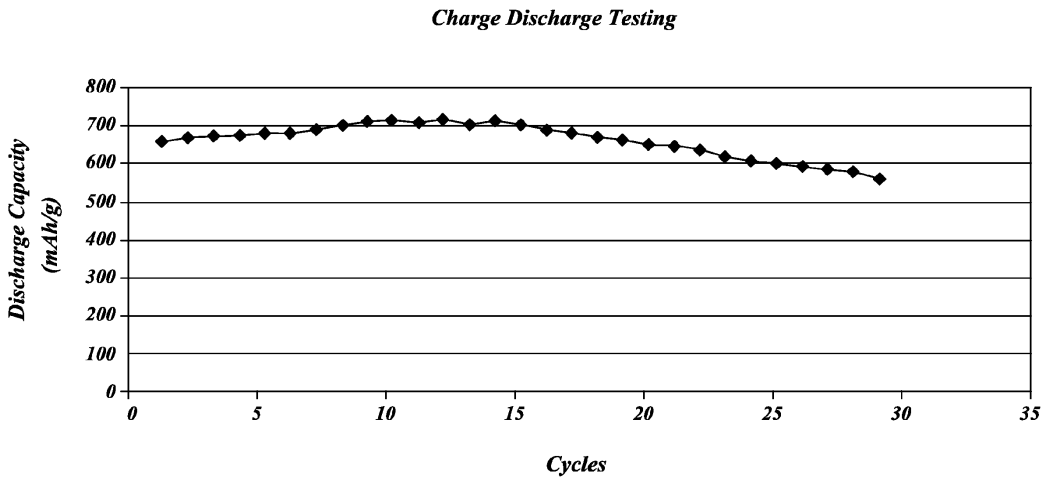
도면3


Charge Discharge Testing
Discharge Capacity (mAh/g)
700
600
500
400
300
200
100
0
0
10
20
30
40
50
60
70
Cycles

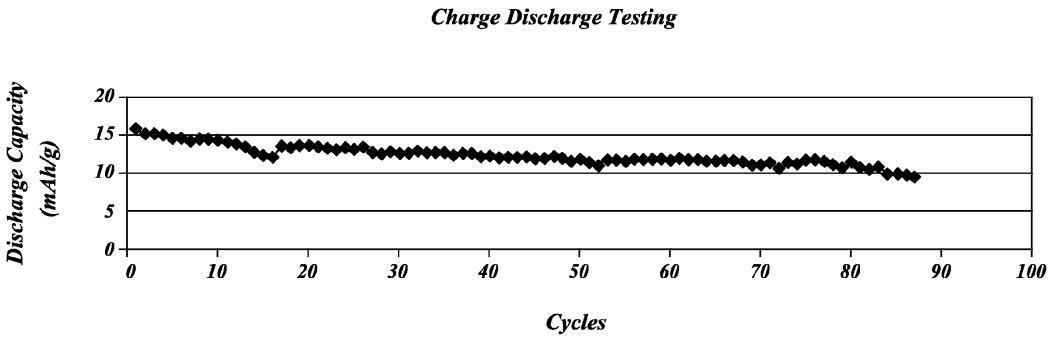
도면4


Charge Discharge Testing
Discharge Capacity (mAh/g)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
Cycles

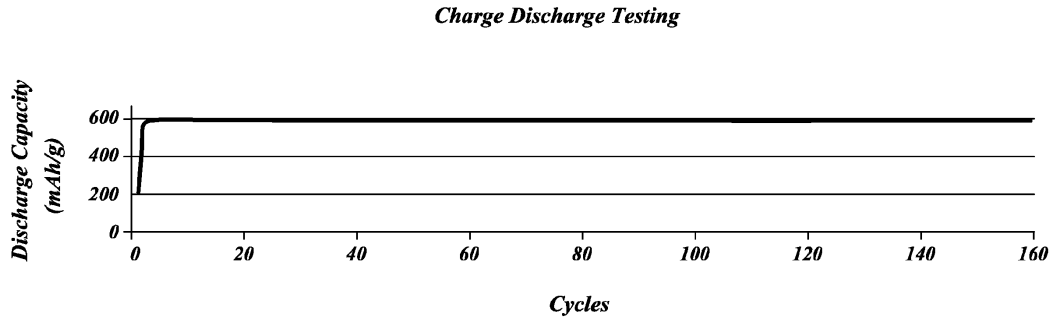
도면5


Charge Discharge Testing
Discharge Capacity (mAh/g)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
5
10
15
20
25
30
35
Cycles

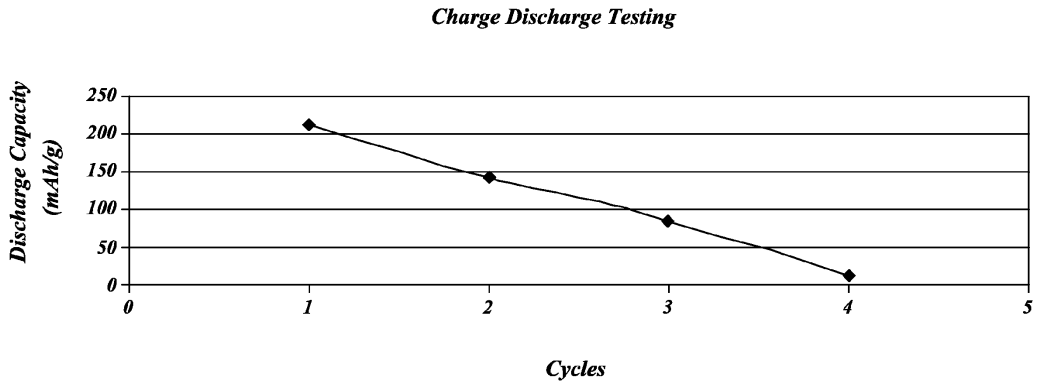
도면6


Charge Discharge Testing
Discharge Capacity (mAh/g)
20
15
10
5
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Cycles

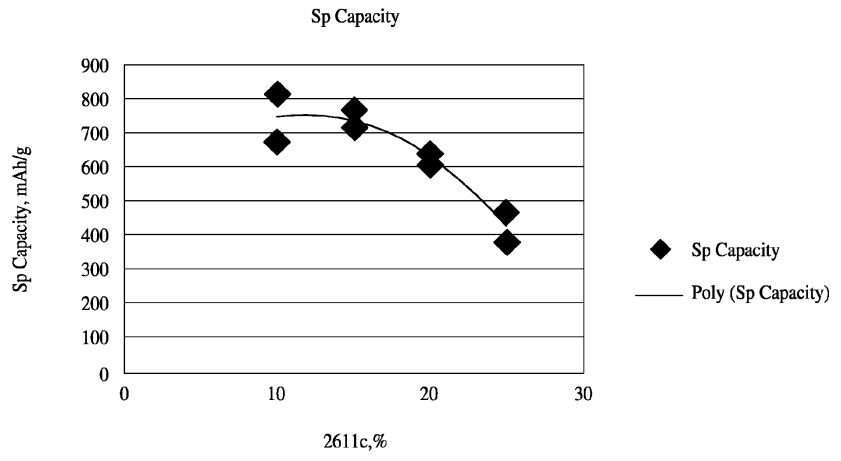
도면7


Charge Discharge Testing
Discharge Capacity (mAh/g)
600
400
200
0
0
20
40
60
80
100
120
140
160
Cycles

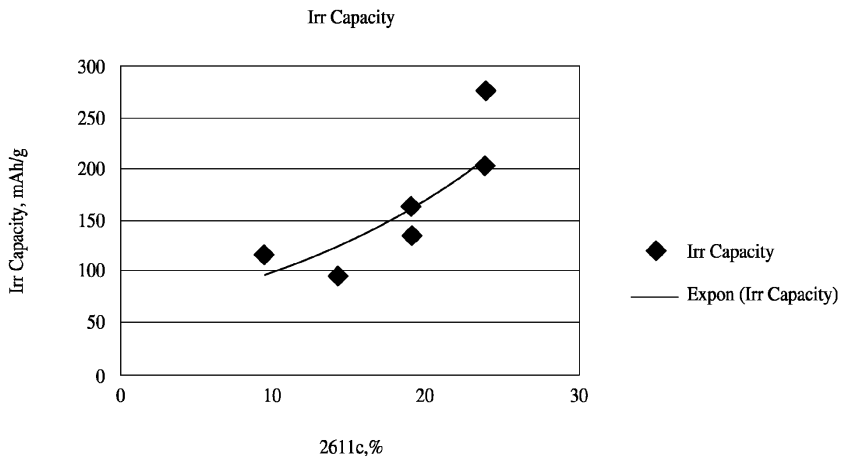
도면8



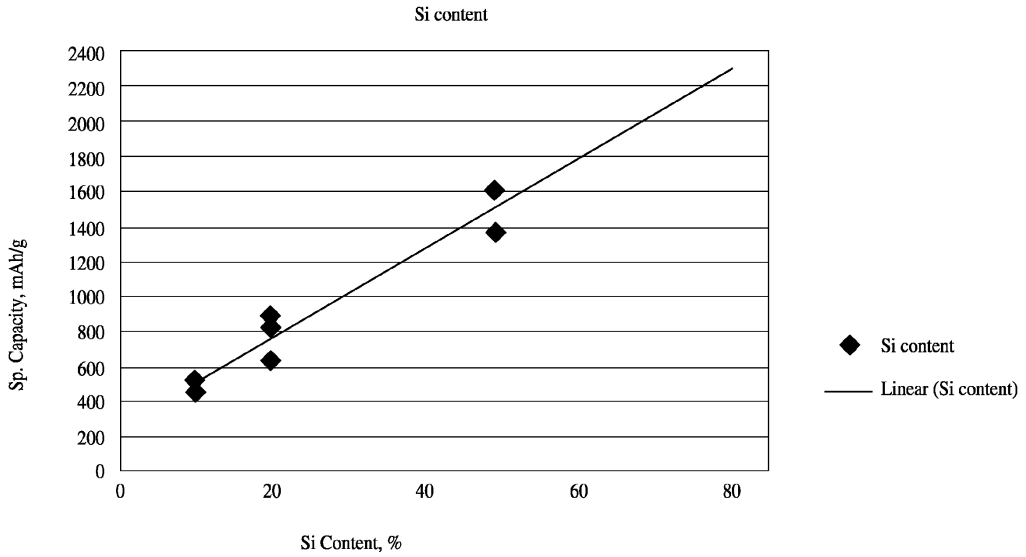
도면9a



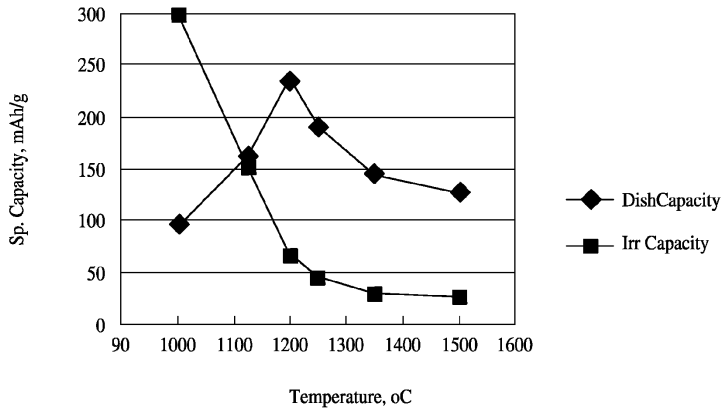
도면9b



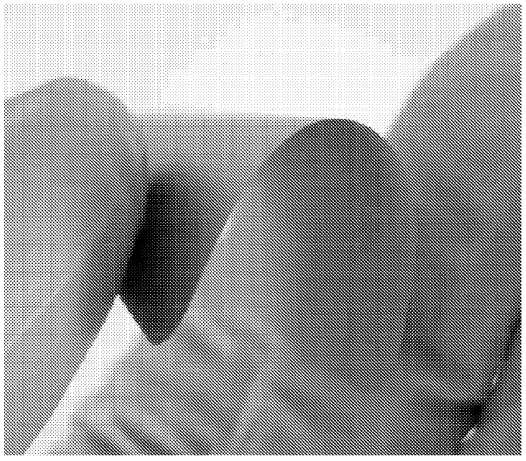
도면10



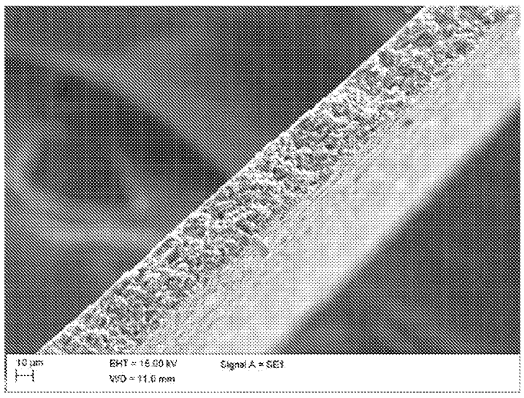
도면11



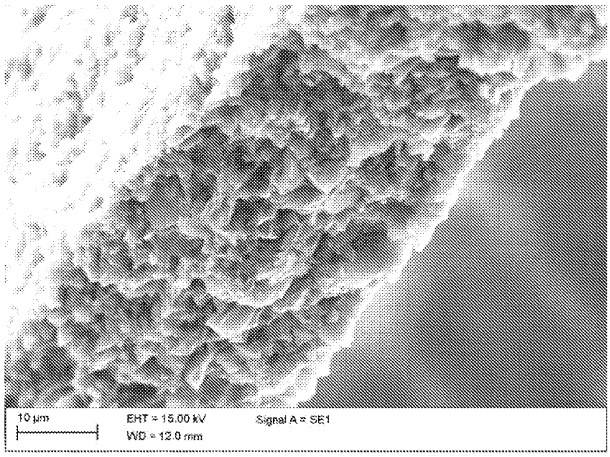
도면12



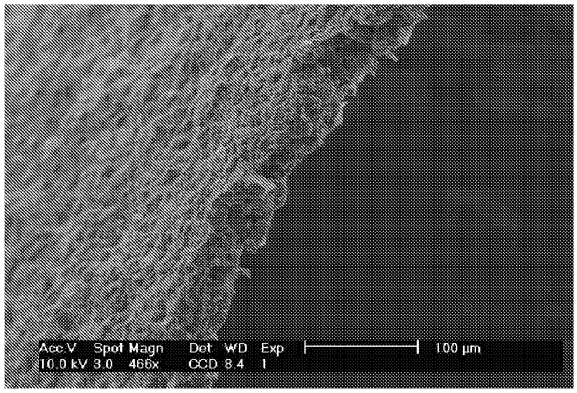
도면13



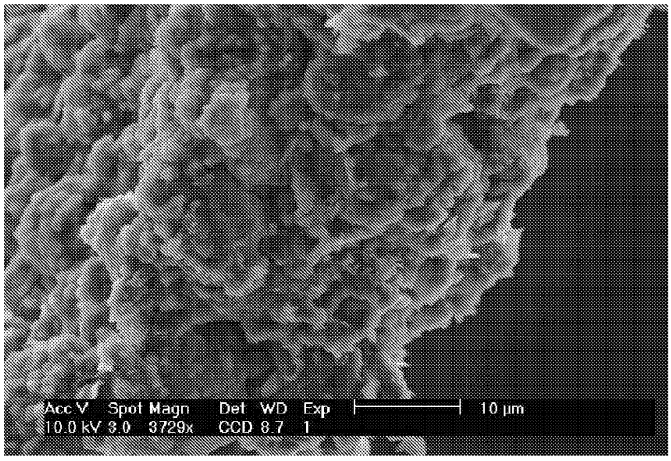
도면14



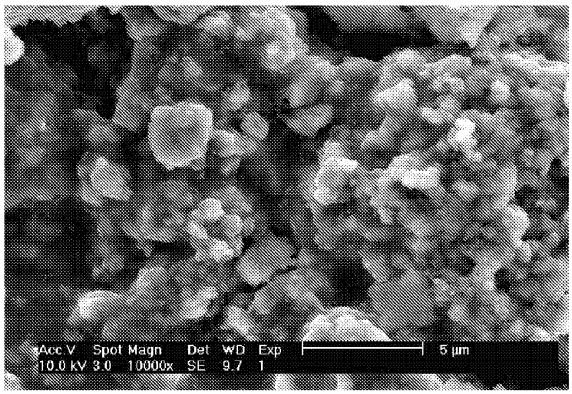
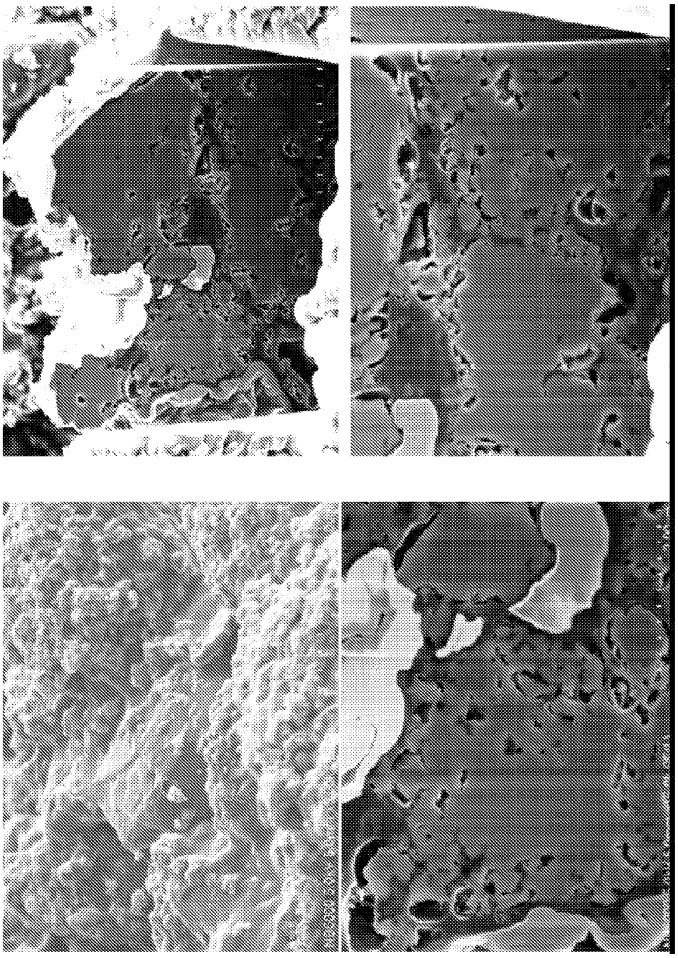
도면15



도면16


Acc.V Spot Magn Det WD Exp
10.0 kV 3.0 3729x CCD 8.7 1
10 µm

도면17


Acc.V Spot Magn Det WD Exp
10.0 kV 3.0 10000x SE 9.7 1
5 µm

도면18