



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0086288  
(43) 공개일자 2015년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)  
**H01M 4/133** (2010.01) **H01M 4/04** (2006.01)  
**H01M 4/134** (2010.01) **H01M 4/1393** (2010.01)  
**H01M 4/1395** (2010.01) **H01M 4/36** (2006.01)  
**H01M 4/38** (2006.01) **H01M 4/587** (2010.01)  
**H01M 4/62** (2006.01)

(52) CPC특허분류  
**H01M 4/133** (2013.01)  
**H01M 4/0435** (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7014500  
(22) 출원일자(국제) 2013년10월31일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2015년06월01일  
(86) 국제출원번호 PCT/GB2013/052846  
(87) 국제공개번호 WO 2014/068318  
국제공개일자 2014년05월08일

(30) 우선권주장  
1219729.9 2012년11월02일 영국(GB)

(71) 출원인  
**넥세온 엘티디**  
영국 오엑스 14 4에스비 옥스포드샤이어 아빙돈  
밀顿파크 136

(72) 발명자  
**아브렐살람, 맘도우**  
영국 오엑스 14 4에스비 옥스포드샤이어 아빙돈  
밀顿 파크 이스턴 에비뉴 136  
**쿠워, 파질**  
영국 오엑스 14 4에스비 옥스포드샤이어 아빙돈  
밀顿 파크 이스턴 에비뉴 136  
**맥클린, 월리엄**  
영국 오엑스 14 4에스비 옥스포드샤이어 아빙돈  
밀顿 파크 이스턴 에비뉴 136

(74) 대리인  
**한라특허법인**

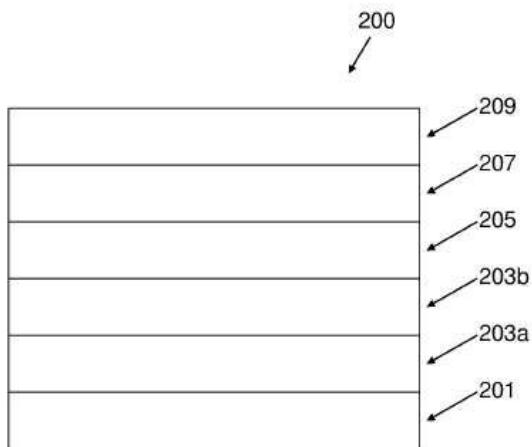
전체 청구항 수 : 총 69 항

(54) 발명의 명칭 장치 및 장치의 형성 방법

**(57) 요 약**

2차 배터리에 사용하기에 적합한 다층 전극을 개시한다. 어느 한 층의 주요 활성 성분은 인접한 층의 주요 활성 성분과 상이하다. 층상화된 전극의 사용은 상기와 같은 층상화된 전극을 포함하는 배터리의 정전용량 보존 및 주기수명을 모두 개선시킨다.

**대 표 도** - 도2a



(52) CPC특허분류

*H01M 4/134* (2013.01)

*H01M 4/1393* (2013.01)

*H01M 4/1395* (2013.01)

*H01M 4/366* (2013.01)

*H01M 4/386* (2013.01)

*H01M 4/587* (2013.01)

*H01M 4/622* (2013.01)

*H01M 4/623* (2013.01)

*Y02E 60/122* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전도성층, 제1 복합 전극층 및 제2 복합 전극층을 순서대로 포함하는 다층 전극으로, 각각의 복합 전극층이 금 속 이온 배터리에 활성 물질로서 사용하기에 적합한 미립자 물질 및 결합제를 포함하고, 상기 제1 복합 전극층의 활성 물질의 주성분(제1 주요 활성 성분)이 상기 제2 복합 전극층의 활성 물질의 주성분(제2 주요 활성 성분)을 형성하는 물질과 상이한 물질인 다층 전극.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

제1 복합층과 제2 복합층 사이에 계면을 포함하는 다층 전극.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제1 및 제2 복합 전극층의 결합제가 상이한 다층 전극.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

제1 복합 전극층의 결합제가 탄성중합체성 중합체이고, 제2 복합 전극층의 결합제가 비-탄성중합체성 중합체인 다층 전극.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합 전극층의 주요 활성 성분의 이론적인 비정전용량이 제1 복합 전극층의 주요 활성 성분의 경우보다 더 높은 다층 전극.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

각각의 복합 전극층이 하나 이상의 하위-층들을 포함하는 다층 전극.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

제1 복합 전극층이 집전체에 또는 상기 집전체의 영역 중에 하나 이상의 하부 하위-층을 포함하는 다층 전극.

#### 청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

제1 복합 전극층이 상기 제1 복합 전극층과 제2 복합 전극층 사이의 계면에 또는 상기 계면의 영역 중에 하나 이상의 상부 하위-층을 포함하는 다층 전극.

#### 청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합층이 계면의 또는 상기 계면 영역 중의 하부 표면, 및 상기 계면에서 면 상부 표면을 포함하는 다층 전

극.

### 청구항 10

제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합층이 제1 복합 전극층과 제2 복합 전극층 사이의 계면에 또는 상기 계면의 영역 중에 하나 이상의 하부 하위-층을 포함하는 다층 전극.

### 청구항 11

제 6 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합층이 제2 복합 전극층의 상부 표면에 또는 상기 표면의 영역 중에 하나 이상의 상부 하위-층을 포함하는 다층 전극.

### 청구항 12

제 6 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

하나의 하위-층의 주요 활성 성분의 농도가 다층 전극의 복합층 내의 인접한 하위-층 중의 주요 활성 성분의 농도와 상이한 다층 전극.

### 청구항 13

제 6 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 주요 활성 성분의 농도가 집전체와, 제2 복합 전극층과의 계면 사이에서 감소하는 다층 전극.

### 청구항 14

제 6 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 주요 활성 성분의 농도가 제1 복합 전극층과의 계면과 제2 복합 전극층의 상부 표면사이의 방향으로 감소하는 다층 전극.

### 청구항 15

제 6 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

하나의 하위-층 중의 결합제의 조성이 다층 전극의 한 층내의 인접한 하위-층 중의 결합제의 조성과 상이한 다층 전극.

### 청구항 16

제 6 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

결합제가 탄성중합체성 중합체 및 비-탄성중합체성 중합체의 혼합물 또는 공-중합체를 포함하는 다층 전극.

### 청구항 17

제 6 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

결합제가 탄성중합체성 및 비-탄성중합체성 중합체를 포함하는 공-중합체를 90:10 내지 10:90의 비로 포함하는 다층 전극.

### 청구항 18

제 6 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 복합 전극층의 다공도가 제2 복합 전극층의 다공도와 상이한 다층 전극.

### 청구항 19

제 6 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 복합 전극층의 다공도가 제2 복합 전극층의 다공도보다 작은 다층 전극.

### 청구항 20

제 6 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 복합 전극층의 다공도가 5 부피% 초과인 다층 전극.

### 청구항 21

제 6 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 복합 전극층의 다공도가 30 부피% 미만인 다층 전극.

### 청구항 22

제 6 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 복합 전극층의 다공도가 20 내지 25 부피%인 다층 전극.

### 청구항 23

제 6 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합층의 다공도가 20 부피% 초과인 다층 전극.

### 청구항 24

제 6 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합층의 다공도가 80 부피% 미만인 다층 전극.

### 청구항 25

제 6 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합 전극층의 다공도가 30 내지 70 부피%인 다층 전극.

### 청구항 26

제 6 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,

하나의 하위-층의 다공도가 다층 전극 층 내부의 인접한 하위-층의 다공도와 상이한 다층 전극.

### 청구항 27

제 6 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합 전극층의 상부 하위-층의 다공도가 하부 하위-층의 다공도보다 작은 다층 전극.

### 청구항 28

제 6 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 복합 전극층이 동일하거나 유사한 형태의 입자들을 포함하는 다층 전극.

### 청구항 29

제 6 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 복합 전극층이 상이한 형태의 입자를 포함하는 다층 전극.

### 청구항 30

제 6 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합 전극층이 동일하거나 유사한 형태의 입자들을 포함하는 제2 주요 활성 성분을 포함하는 다층 전극.

### 청구항 31

제 6 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합 전극층이 상이한 형태의 입자를 포함하는 제2 주요 활성 성분을 포함하는 다층 전극.

### 청구항 32

제 6 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 복합층의 주요 활성 성분이 전기활성 탄소를 포함하는 다층 전극.

### 청구항 33

제 1 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합 전극층의 주요 활성 성분이 규소, 주석, 알루미늄, 납 및 안티몬으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 다층 전극.

### 청구항 34

제 1 항 내지 제 33 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합 전극층의 주요 활성 성분의 이론적인 비정전용량이 500 mAh/g 초과이고 제1 복합 전극층의 주요 활성 성분의 이론적인 비정전용량이 400 mAh/g 미만인 다층 전극.

### 청구항 35

제 6 항 내지 제 34 항 중 어느 한 항에 있어서,

하나의 하위-층의 이론적인 비정전용량이 다층 전극 층 내부의 인접한 하위-층의 이론적인 비정전용량과 상이한 다층 전극.

### 청구항 36

제 6 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합 전극층의 상부 하위-층의 이론적인 비정전용량이 하부 하위-층의 이론적인 비정전용량보다 작은 다층 전극.

### 청구항 37

제 1 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 복합 애노드층 중의 주요 활성 성분의 농도가 제2 복합 애노드층 중의 주요 활성 성분의 농도보다 큰 다층 전극.

### 청구항 38

제 1 항 내지 제 37 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합 전극층의 주요 활성 성분의 부피 증가  $V_1$ 이 90% 이상인 다층 전극.

### 청구항 39

제 1 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합 전극층이  $20 \text{ g/m}^2$  이하의 상기 층의 주요 활성 성분을 함유하는 다층 전극.

### 청구항 40

제 1 항 내지 제 39 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 복합 애노드층의 주요 활성 성분의 부피 증가  $V_1$ 이 30% 이하인 다층 전극.

#### 청구항 41

제 1 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 복합 전극층이  $30 \text{ g/m}^2$  이상의 상기 층의 주요 활성 성분을 함유하는 다층 전극.

#### 청구항 42

제 1 항 내지 제 41 항 중 어느 한 항에 있어서,

도핑되거나 도핑되지 않은 규소가 제2 복합 전극층의 주요 활성 성분이고 활성 탄소가 제1 복합 전극층의 주요 활성 성분인 다층 전극.

#### 청구항 43

제 1 항 내지 제 42 항 중 어느 한 항에 있어서,

활성 탄소가 경질 탄소, 탄소 나노-튜브 및 그라파이트 중 하나 이상으로부터 선택되는 다층 전극.

#### 청구항 44

제 43 항에 있어서,

그라파이트가 박편, 중간-탄소 미세-비드 및 큰 인공 그라파이트 중에서 선택되는 천연 또는 합성 그라파이트인 다층 전극.

#### 청구항 45

제 1 항 내지 제 44 항 중 어느 한 항에 있어서,

활성 탄소가 제1 복합 전극층의 유일한 활성 성분인 다층 전극.

#### 청구항 46

제 1 항 내지 제 45 항 중 어느 한 항에 있어서,

도핑되거나 도핑되지 않은 규소가 제2 복합 전극층의 유일한 활성 성분인 다층 전극.

#### 청구항 47

제 33 항 내지 제 46 항 중 어느 한 항에 있어서,

활성 규소가 박편, 입자, 섬유, 리본, 스캐폴드 구조,튜브 및 이들의 혼합물을 포함하는 다층 전극.

#### 청구항 48

제 33 항 내지 제 47 항 중 어느 한 항에 있어서,

규소 입자가 고유 입자, 필러가 있는 입자, 다공성 입자, 다공성 입자 단편 및 이들의 혼합물을 포함하는 다층 전극.

#### 청구항 49

제 1 항 내지 제 48 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합 전극층이 하나 이상의 추가의 활성 물질을 포함하는 다층 전극.

#### 청구항 50

제 1 항 내지 제 49 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가의 활성 물질이 활성 탄소 물질인 다층 전극.

#### 청구항 51

제 1 항 내지 제 50 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 복합 전극층의 결합제가 PVDF, 폴리이미드(PI) 또는 이들의 혼합물인 다층 전극.

#### 청구항 52

제 1 항 내지 제 51 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합 전극층의 결합제가 PAA 또는 그의 염, 카복시메틸셀룰로스(CMC) 또는 그의 염, 스타이렌 부타다이엔 고무(SBR) 또는 이들의 2원 또는 3원 혼합물인 다층 전극.

#### 청구항 53

제 52 항에 있어서,

제1 복합 전극의 결합제가 PVDF와 PAA의 혼합물 또는 공중합체를 포함하며, 상기 PVDF 및 PAA가 90:10 내지 55:45의 비로 존재하는 다층 전극.

#### 청구항 54

제 52 항 또는 제 53 항에 있어서,

제2 복합 전극의 결합제가 PVDF와 PAA의 혼합물 또는 공중합체를 포함하며, 상기 PVDF 및 PAA가 10:90 내지 45:55의 비로 존재하는 다층 전극.

#### 청구항 55

제 1 항 내지 제 54 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 복합 전극층이 전도성 층 위에 형성되는 다층 전극.

#### 청구항 56

제 1 항 내지 제 55 항 중 어느 한 항에 있어서,

제2 복합 전극층이 제1 복합 전극층 위에 형성되는 다층 전극.

#### 청구항 57

제 1 항 내지 제 56 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 및 제2 전극 사이에 접착층이 제공되는 다층 전극.

#### 청구항 58

제 57 항에 있어서,

접착층이 탄성중합체성 및 비-탄성중합체성 중합체의 혼합물을 포함하는 다층 전극.

#### 청구항 59

제 57 항 또는 제 58 항에 있어서,

접착층이 전도성 탄소를 또한 포함하는 다층 전극.

#### 청구항 60

제 1 항 내지 제 59 항 중 어느 한 항에 있어서,

복합 전극층들 중 하나 이상이 전도성 미립자 첨가제를 또한 포함하는 다층 전극.

### 청구항 61

제 1 항 내지 제 60 항 중 어느 한 항에 따른 애노드; 금속 이온의 공급원을 제공하는 캐쏘드; 및 상기 애노드와 상기 캐쏘드 사이의 전해질을 포함하는 금속 이온 배터리.

### 청구항 62

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 다층 전극의 형성 방법으로, 제1 복합 전극층을 전도성 층 위에 형성시키고; 제2 복합 전극층을 상기 제1 복합 전극층 위에 형성시키는 단계들을 포함하는 방법.

### 청구항 63

제 62 항에 있어서,

제1 및 제2 복합 전극층을 각각, 상기 복합 전극층의 성분들 및 하나 이상의 용매를 포함하는 슬러리를 침착시키고, 상기 하나 이상의 용매를 증발시킴으로써 형성시키는 방법.

### 청구항 64

제 62 항 또는 제 63 항에 있어서,

접착층을 제1 복합층과 제2 복합층 사이에 침착시키는 방법.

### 청구항 65

제 64 항에 있어서,

제1 및 제2 전극층을 닉터 블레이딩, 정전기 코팅, 회전 코팅, 분무 코팅, 수직 코팅, 딥 코팅 및 화학적 증착에 의해 침착시키는 방법.

### 청구항 66

제 64 항 또는 제 65 항에 있어서,

하나 이상의 용매의 증발 도중에 또는 상기 증발 후에 적어도 제1 복합 전극층에 압력을 적용시키는 방법.

### 청구항 67

제 66 항에 있어서,

압력을 캘린더링에 의해 적용하는 방법.

### 청구항 68

제 66 항 또는 제 67 항에 있어서,

제1 압력을 제2 복합 전극층의 형성 전에 제1 복합 전극층에 적용하고, 상기 제2 복합 전극층에 압력을 적용하지 않거나 제2 압력을 적용하고, 상기 제2 압력이 상기 제1 압력보다 낮은 방법.

### 청구항 69

제 64 항 내지 제 68 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 복합 전극층의 결합제가 제2 복합 전극층의 형성에 사용되는 슬러리의 용매 또는 용매 혼합물 중에 불용성인 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 일반적으로 전기활성 물질의 입자 및 첨가제를 포함하는 조성물, 및 연료 전지 및 충전식 금속 이온 배터리를 포함한 장치에서 상기 조성물의 용도에 관한 것이다.

## 배경기술

[0002] 충전식 금속-이온 배터리, 예를 들어 리튬 이온 배터리는 이동 전화 및 휴대용 컴퓨터와 같은 휴대용 전자 장치에 광범위하게 사용되며, 전기 또는 하이브리드 전기 차량에서 용도가 점점 증가하고 있다.

[0003] 도 1에 관하여, 공지된 충전식 금속 이온 배터리(100)는 전도성 층(101), 예를 들어 금속층; 애노드층(103); 금속 이온을 방출하고 재삽입할 수 있는 캐쏘드층(107); 상기 애노드와 캐쏘드층(103) 및 (107) 사이의 전해질(105); 및 금속층과 같은 전도성 층(109)을 갖는다. 배터리 전지가 완전히 충전되면, 금속 이온이 상기 금속-이온-함유 캐쏘드(107)층으로부터 전해질(105)을 통해 애노드층(103)으로 운반되었다.

[0004] 상기 애노드층(103)은 전기활성 물질의 입자 및 결합제 물질(본 발명의 어디에서나 사용되는 바와 같은 "활성 물질" 또는 "전기활성 물질"은 금속 이온, 예를 들어 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘 또는 마그네슘을 배터리의 각각의 충전 단계 및 방전 단계 동안, 그의 구조내에 삽입하고 상기 구조로부터 방출할 수 있는 물질을 의미한다)을 함유할 수 있다.

[0005] 리튬 이온 배터리의 그라파이트-기재 애노드층의 경우에, 리튬의 삽입은 화합물  $Li_xC_6$ ( $0 \leq x \leq 1$ )을 형성시킨다. 그라파이트는 372 mAh/g의 최대 정전용량을 갖는다.

[0006] 규소-기재 활성 애노드 물질의 사용이 또한 당해 분야에 공지되어 있다. 규소는 그라파이트보다 실질적으로 더 높은 최대 정전용량을 갖는다. 그러나, 금속 이온의 삽입 및 방출 동안 실질적으로 변하지 않고 남아있는 활성 그라파이트와 달리, 규소내로의 금속 이온의 삽입 과정은 상당한 구조적 변화를 생성시키고, 상당한 팽창을 동반한다. 예를 들어, 규소내로 리튬 이온의 삽입은 Si-Li 합금을 형성시킨다. 상기 애노드 물질에 대한 Li 이온 삽입의 영향이 예를 들어 문헌["Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", Winter et al, Adv. Mater. 1988, 10, No. 10, pages 725-763]에 개시되어 있다.

[0007] US 2009/301866은 고체 지지체, 상기 고체 지지체에 부착되는 제1 고체층 및 상기 제1 고체층에 부착되는 제2 고체층의 다층을 개시하며, 여기에서 상기 제1 및 제2 고체층은 각각 전기화학적으로 활성인 물질의 입자 및 결합제를 함유한다. 상기 제1 및 제2 층은 모두 탄성중합체성 결합제를 포함한다.

[0008] US 2012/040242는 리튬 이온 2차 배터리의 애노드를 개시하며, 상기 애노드는 규소를 함유하는 제1층 및 규소 및 금속 원소를 함유하는 제2층으로 구성된 다층 구조를 갖는다. 상기 금속 원소의 존재는 애노드의 확대 및 수축을 억제시키는 것으로 서술된다.

[0009] US 7311999는 애노드 집전체의 애노드, 애노드 활성 물질층 및 상기 애노드 활성 물질층상의 산화 규소의 층을 개시한다. 상기 산화 규소의 층은 상기 애노드 활성 물질층과 전해질간의 반응을 억제하기 위해 포함된다.

[0010] US 7638239는 구리를 함유하는 집전체, 활성 물질 및 상기 집전체와 상기 활성물질 사이의 2개 층으로부터 형성된 완충제의 전극을 개시한다. 상기 완충제는 상기 집전체로부터 상기 활성 물질로의 구리의 과도한 확산, 및 상기 활성 물질로부터 상기 집전체로의 규소의 확산을 방지하기 위해 제공된다.

[0011] US 7824801은 집전체, 산소가 없거나 또는 낮은 산소 대 규소비를 갖는 제1 규소층 및 더 높은 산소 대 규소비를 갖는 제2 규소층의 전극을 개시한다. 상기 제1 층은 높은 충전/방전 정전용량 및 높은 전자 전도도를 갖지만, 큰 팽창 계수 및 낮은 이온 전도도를 갖는 것으로 서술된다. 상기 제2 층은 상기 제1 층보다 더 작은 팽창 계수 및 더 낮은 충전/방전 정전용량을 갖지만, 더 높은 이온 전도도를 갖는 것으로 서술된다.

[0012] US 8080337은 집전체 및 교변하는 제1 및 제2 층을 개시한다. 상기 제1 층은 활성 물질을 함유한다. 상기 제2 층은 상기 제1 층보다 더 큰 영률을 가지며 전도성이다. 상기 제2 층은 전도성 금속 화합물, 예를 들어 금속 나이트라이드, 금속 카바이드 또는 금속 보라이드일 수 있다.

[0013] 바람직하게, 본 발명은 개선된 성능을 갖는 에너지 발생 장치, 예를 들어 비제한적으로 금속 이온 배터리를 제공한다.

## 발명의 내용

### 과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 첫 번째 태양에 따라, 전도성층, 제1 복합 전극층 및 제2 복합 전극층을 순서대로 포함하는 다층 전극을 제공하며, 각각의 복합 전극층은 금속 이온 배터리에 활성 물질로서 사용하기에 적합한 미립자 물질 및 결

합체를 포함하고, 여기에서 상기 제1 복합 전극층의 활성 물질의 주성분(제1 주요 활성 성분)은 상기 제2 복합 전극층의 활성 물질의 주성분(제2 주요 활성 성분)을 형성하는 물질과 상이한 물질이다.

[0015] 임의로, 상기 다층 전극은 상기 제1 복합층과 상기 제2 복합층 사이에 계면을 포함한다.

[0016] 임의로, 상기 제1 및 제2 복합 전극층의 결합제는 상이하다.

[0017] 임의로, 상기 제1 복합 전극층의 결합제는 탄성중합체성 중합체이고, 상기 제2 복합 전극층의 결합제는 비-탄성 중합체성 중합체이다.

[0018] 임의로, 상기 제2 복합 전극층의 주요 활성 성분의 이론적인 비정전용량은 상기 제1 복합 전극층의 주요 활성 성분의 경우보다 더 높다.

[0019] 임의로 하나 또는 각층은 하나 이상의 하위-층들을 포함한다.

[0020] 임의로 상기 제1 복합 전극층은 상기 집전체의 영역에 인접하거나 또는 상기 영역 중에 하나 이상의 하부 하위-층을 포함한다. 임의로 상기 제1 복합 전극층은 상기 제1 복합 전극층과 상기 제2 복합 전극층 사이의 계면에 또는 상기 계면의 영역 중에 하나 이상의 상부 하위-층을 포함한다.

[0021] 임의로 상기 제2 복합층은 상기 계면에 인접한 하부 표면 및 상기 계면에서 면 상부 표면을 포함한다.

[0022] 임의로 상기 제2 복합층은 상기 제1 복합 전극층과 상기 제2 복합 전극층 사이의 계면에 인접하거나 또는 상기 계면의 영역 중에 하나 이상의 하부 하위-층을 포함한다. 임의로 상기 제2 복합층은 상기 제2 복합 전극층의 상부 표면에 또는 상기 표면의 영역 중에 하나 이상의 상부 하위-층을 포함한다.

[0023] 임의로 하나의 하위-층의 주요 활성 성분의 농도는 상기 다층 전극의 복합층 내의 인접한 하위-층 중의 주요 활성 성분의 농도와 상이하다.

[0024] 임의로 상기 제1 주요 활성 성분의 농도는 상기 집전체와, 상기 제2 복합 전극층과의 계면 사이에서 감소한다.

[0025] 임의로 상기 제2 활성 성분의 농도는 상기 제1 복합 전극층과의 계면과 상기 제2 복합 전극층의 상부 표면사이의 방향으로 증가한다.

[0026] 임의로 하나의 하위-층 중의 결합제의 조성은 상기 다층 전극의 한 층내의 인접한 하위-층 중의 결합제의 조성과 상이하다. 임의로 상기 결합제는 탄성중합체성 및 비-탄성중합체성 중합체의 공-중합체를 포함한다. 임의로 상기 결합제는 탄성중합체성 및 비-탄성중합체성 중합체를 포함하는 공-중합체를 90:10 내지 10:90의 비로 포함한다.

[0027] 임의로 상기 제1 복합 전극층의 다공도는 상기 제2 복합 전극층의 다공도와 상이하다.

[0028] 임의로 상기 제1 복합 전극층의 다공도는 상기 제2 복합 전극층의 다공도보다 작다.

[0029] 임의로 상기 제1 복합 전극층의 다공도는 5 부피% 초과이다.

[0030] 임의로 상기 제1 복합 전극층의 다공도는 30 부피% 미만이다.

[0031] 임의로 상기 제1 복합 전극층의 다공도는 20 내지 25 부피%의 범위이다.

[0032] 임의로 상기 제2 복합 전극층의 다공도는 20 부피% 초과이다.

[0033] 임의로 상기 제2 복합 전극층의 다공도는 80 부피% 미만이다.

[0034] 임의로 상기 제2 복합 전극층의 다공도는 30 내지 70 부피%의 범위이다.

[0035] 임의로 하나의 하위-층의 다공도는 상기 다층 전극 층 내부의 인접한 하위-층의 다공도와 상이하다.

[0036] 임의로 상기 제2 복합 전극층의 상부 하위-층의 다공도는 하부 하위-층의 다공도보다 작다.

[0037] 임의로 상기 제1 복합 전극층은 동일하거나 유사한 형태의 입자들을 포함하는 제1 주요 활성 성분을 포함한다.

임의로 상기 제1 복합 전극층은 상이한 형태의 입자를 포함하는 제1 주요 활성 성분을 포함한다.

[0038] 임의로 상기 제2 복합 전극층은 동일하거나 유사한 형태의 입자들을 포함하는 제2 주요 활성 성분을 포함한다.

[0039] 임의로 상기 제2 복합 전극층은 상이한 형태의 입자를 포함하는 제2 주요 활성 성분을 포함한다.

[0040] 임의로 상기 제1 복합층의 주요 활성 성분은 전기활성 탄소를 포함한다. 임의로 상기 전기활성 탄소는 천연 및 /또는 인공 그라파이트 또는 경질 탄소이다.

[0041] 임의로, 상기 제2 복합 전극층의 주요 활성 성분은 규소, 주석, 알루미늄, 납 및 안티몬으로 이루어진 그룹 중에서 선택된다.

[0042] 임의로, 상기 제2 복합 전극층의 주요 활성 성분의 이론적인 비정전용량은 500 mAh/g 초파이고 상기 제1 복합 전극층의 주요 활성 성분의 이론적인 비정전용량은 400 mAh/g 미만이다.

[0043] 임의로 하나의 하위-층의 이론적인 비정전용량은 상기 다층 전극 층 내부의 인접한 층의 이론적인 비정전용량과 상이하다.

[0044] 임의로 제2 복합 전극층의 상부 하위-층의 이론적인 비정전용량은 하부 하위-층의 이론적인 비정전용량보다 크다.

[0045] 임의로, 상기 제1 복합 애노드층 중의 주요 활성 성분의 농도는 상기 제2 복합 애노드층 중의 주요 활성 성분의 농도보다 크다.

[0046] 임의로, 상기 제2 복합 전극층의 주요 활성 성분의 부피 증가  $V_1$ 은 90% 이상이다.

[0047] 임의로, 상기 제2 복합 전극층은 20 g/m<sup>2</sup> 이하의 상기 층의 주요 활성 성분을 함유한다.

[0048] 임의로, 상기 제1 복합 애노드층의 주요 활성 성분의 부피 증가  $V_1$ 은 30% 이하이다.

[0049] 임의로, 상기 제2 복합 전극층은 30 g/m<sup>2</sup> 이상의 상기 층의 주요 활성 성분을 함유한다.

[0050] 임의로, 도핑되거나 도핑되지 않은 규소는 상기 제2 복합 전극층의 주요 활성 성분이고 활성 탄소는 상기 제1 복합 전극층의 주요 활성 성분이다.

[0051] 임의로, 활성 탄소는 경질 탄소, 탄소 나노-튜브 및 그라파이트 중 하나 이상으로부터 선택된다.

[0052] 임의로 상기 그라파이트는 천연 또는 합성 그라파이트를 포함한다. 임의로 상기 그라파이트는 박편, 중간-탄소 미세-비드 및 큰 인공 그라파이트의 형태로 제공된다. 작은, 중간 및 큰 탄소 박편을 임의로 사용할 수도 있다.

[0053] 임의로 상기 그라파이트는 중간-탄소 미세-비드를 포함한다.

[0054] 임의로 상기 활성 탄소는 탄소 나노-튜브 및 탄소 섬유와 같은 연장물(elongate)을 포함한다.

[0055] 임의로 상기 활성 탄소는 경질 탄소를 포함한다. 임의로, 상기 활성 탄소는 상기 제1 복합 전극층의 유일한 주요 활성 성분이다.

[0056] 임의로, 도핑되거나 도핑되지 않은 규소는 상기 제2 복합 전극층의 유일한 활성 성분이다.

[0057] 임의로 상기 활성 규소는 박편, 입자, 섬유, 리본, 스캐폴드 구조, 튜브 및 이들의 혼합물을 포함한다. 임의로, 상기 활성 규소 입자는 고유 입자, 필러가 있는 입자, 다공성 입자, 다공성 입자 단편 및 이들의 혼합물을 포함한다. 임의로, 상기 입자는 회전타원형, 입방형, 연장물 또는 구형의 모양이다. 임의로, 상기 제2 복합 전극층은 하나 이상의 추가의 활성 물질을 포함한다. 임의로 상기 추가의 활성 물질은 활성 탄소 물질이다.

[0058] 임의로, 상기 제1 복합 전극층의 결합제는 PVDF이다. 임의로 상기 제1 복합층의 결합제는 폴리이미드이다.

[0059] 임의로, 상기 제2 복합 전극층의 결합제는 PAA 또는 그의 염이다. 임의로 상기 제2 복합 전극층의 결합제는 카복시메틸셀룰로스(CMC) 또는 그의 염, 스타이렌 부타다이엔 고무(SBR) 또는 이들의 2원 또는 3원 혼합물이다.

[0060] 임의로 상기 제1 복합층의 결합제는 PVDF와 PAA의 혼합물 또는 공중합체를 포함하며, 여기에서 상기 PVDF 및 PAA는 90:10 내지 55:45의 범위로 존재한다.

[0061] 임의로 상기 제2 복합층의 결합제는 PVDF와 PAA의 혼합물 또는 공중합체를 포함하며, 여기에서 상기 PVDF 및 PAA는 10:90 내지 45:55의 범위로 존재한다.

[0062] 임의로 상기 제1 복합층이나 상기 제2 복합층의 결합제는 PVDF 및 PAA의 혼합물을 포함한다. 임의로 상기 제1 복합층의 결합제는 PVDF 및 PAA를 포함하고, 여기에서 상기 PVDF 및 PAA는 90:10 내지 55:45의 비로 존재한다.

임의로 상기 제2 복합층의 결합제는 PVDF 및 PAA를 포함하고, 여기에서 상기 PVDF 및 PAA는 10:90 내지 55:45의 비로 존재한다.

[0063] 임의로 상기 제1 복합층이나 상기 제2 복합층의 결합제는 폴리이미드(PI) 및 카복시메틸셀룰로스(CMC) 또는 스타이렌 부타다이엔 고무(SBR)의 혼합물을 포함한다. 임의로 상기 제1 복합층의 결합제는 폴리이미드 및 CMC/SBR을 포함하며, 여기에서 상기 PI 및 CMC/SBR은 90:10 내지 55:45의 비로 존재한다. 임의로 상기 제2 복합층의 결합제는 PI 및 CMC/SBR을 포함하며, 여기에서 상기 PI 및 CMC/SBR은 10:90 내지 55:45의 비로 존재한다.

[0064] 임의로, 상기 제1 복합 전극층을 상기 전도성 층 위에 형성시킨다.

[0065] 임의로, 상기 제2 복합 전극층을 상기 제1 복합 전극층 위에 형성시킨다.

[0066] 임의로, 상기 제1 및 제2 전극 사이에 접착층을 제공한다.

[0067] 임의로 상기 접착층은 탄성중합체성 및 비-탄성중합체성 중합체의 혼합물을 포함한다.

[0068] 임의로, 접착층은 전도성 탄소를 추가로 포함한다. 임의로 상기 전도성 탄소는 탄소 섬유, 탄소 나노-튜브, 켓젠 블랙, 램프 블랙, 아세틸렌 블랙, 퍼치 블랙, 그레핀 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0069] 임의로, 상기 복합 전극층들 중 하나 이상은 전도성 미립자 첨가제를 추가로 포함한다. 임의로, 상기 전도성 미립자는 탄소 섬유, 탄소 나노-튜브, 켓젠 블랙, 램프 플랙, 아세틸렌 블랙, 그레핀 및 퍼치 블랙을 포함한다.

[0070] 본 발명의 두 번째 태양에서, 본 발명의 첫 번째 태양에 따른 애노드를 포함하는 금속 이온 배터리를 제공한다.

[0071] 본 발명의 세 번째 태양에서, 제1 복합 전극층을 전도성 층 위에 형성시키고; 제2 복합 전극층을 상기 제1 복합 전극층 위에 형성시키는 단계들을 포함하는, 본 발명의 첫 번째 태양에 따른 다층 전극의 형성 방법을 제공한다.

[0072] 임의로, 상기 세 번째 태양의 제1 및 제2 복합 전극층을 각각, 상기 복합 전극층의 성분들 및 하나 이상의 용매를 포함하는 슬러리를 침착시키고, 상기 하나 이상의 용매를 증발시킴으로써 형성시킬 수 있다.

[0073] 임의로 접착층을 상기 제1 복합층과 상기 제2 복합층 사이에 침착시킨다. 임의로 상기 접착층은 탄소 섬유, 중합체성 섬유, 금속 섬유 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0074] 임의로 상기 제1 및 제2 복합 전극층을 닉터 블레이드 코팅, 정전기 코팅 기법, 예를 들어 분말 코팅, 회전 코팅, 분무 코팅, 수직 코팅, 딥 코팅 및 화학적 증착 중에서 선택된 하나 이상의 방법을 사용하여 침착시킨다.

[0075] 임의로, 본 발명의 세 번째 태양에서, 상기 하나 이상의 용매의 증발 도중에 또는 상기 증발 후에 적어도 상기 제1 복합 전극층에 압력을 적용시킬 수 있다.

[0076] 임의로, 본 발명의 세 번째 태양에서, 압력을 캘린더링에 의해 적용할 수 있다.

[0077] 임의로, 본 발명의 세 번째 태양에서, 제1 압력을 상기 제2 복합 전극층의 형성 전에 상기 제1 복합 전극층에 적용할 수 있으며, 상기 제2 복합 전극층에 압력을 적용하지 않거나 제2 압력을 적용할 수도 있고, 여기에서 상기 제2 압력은 상기 제1 압력보다 낮다.

[0078] 임의로, 본 발명의 세 번째 태양에서, 상기 제1 복합 전극층의 결합제는 상기 제2 복합 전극층의 형성에 사용되는 슬러리의 용매 또는 용매 혼합물 중에 불용성이다.

### 도면의 간단한 설명

[0079] 이제 본 발명을 도면을 참조하여 보다 상세히 개시할 것이며, 도면에서:

도 1은 종래 기술의 금속 이온 배터리를 예시하고;

도 2a는 2개의 애노드층을 갖는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 금속 이온 배터리를 예시하고;

도 2b는 각 층이 2개 이상의 하위-층을 포함하는, 2개의 애노드층을 갖는 실시태양에 따른 금속 이온 배터리를 예시하고;

도 3a 및 3b는 필러가 있는 입자의 형성 방법을 예시하고;

도 4는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 하이브리드 반쪽 전지의 정전용량을 예시하고;

도 5는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 하이브리드 반쪽 전지의 정전용량 보존을 예시하고;

도 6은 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 이중-층 애노드 및 리튬 캐쏘드를 포함하는 반쪽 전지의 정전용량을 예시하고;

도 7은 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 전체 이중-층 전지의 정전용량 보존을 예시하고;

도 8은 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 이중-층 전체 전지의 이중-층에 대한 정전용량 대 주기수를 예시하고;

도 9는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 이중-층 전체 전지에 대한 정전용량 보존 대 주기수를 예시하고;

도 10은 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 이중-층 반쪽 전지에 대한 정전용량 대 주기수를 예시하고;

도 11은 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 이중-층 반쪽 전지에 대한 정전용량 보존 대 주기수를 예시하고;

도 12는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 이중-층 전체 전지에 대한 정전용량 대 주기수를 예시하고;

도 13은 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 이중-층 전체 전지에 대한 정전용량 보존 대 주기수를 예시하고;

도 14는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 이중-층 전체 전지에 대한 정전용량 대 주기수를 예시하고;

도 15는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 이중-층 전체 전지에 대한 정전용량 보존 대 주기수를 예시하고;

도 16은 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 이중-층 반쪽 전지에 대한 정전용량 대 주기수를 예시하고;

도 17은 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 이중-층 반쪽 전지에 대한 정전용량 보존 대 주기수를 예시하고;

도 18은 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 이중-층 전체 전지에 대한 정전용량 대 주기수를 예시하고;

도 19는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 이중-층 전체 전지에 대한 정전용량 보존 대 주기수를 예시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0080] 도 2a는 본 발명의 하나의 실시태양에 따른 충전식 금속 이온 배터리(200)를 예시한다. 상기 배터리(200)는 전도성 애노드 집전체층(201), 예를 들어 금속의 층; 제1 복합 애노드층(203a); 제2 복합 애노드층(203b); 금속 이온을 방출 및 재삽입할 수 있는 캐쏘드층(207); 상기 애노드층(203a) 및 (203b) 및 캐쏘드층(207) 사이의 전해질(205); 및 전도성 층(209), 예를 들어 금속의 층을 갖는다.

[0081] 복합 애노드층(203a) 및 (203b)는 각각 적어도 결합제 및 하나 이상의 전기활성 물질의 입자를 함유한다. 애노드층(203a) 및 (203b)는 상이한 조성을 갖는다. 상기 애노드층(203a) 및 (203b)는 각각의 복합층을 형성하는 물질들의 비 중 하나 이상, 또는 각각의 복합층을 형성하는 물질들 중 하나 이상이 상이할 수 있다. 복합 애노드층(203a) 및 (203b)는 각각 결합제 및 하나 이상의 전기활성 물질로 필수적으로 이루어지거나, 또는 하나 이상의 추가의 성분들, 예를 들어 하나 이상의 비-활성 전도성 물질, 예를 들어 카본 블랙의 입자를 함유할 수 있다.

[0082] 상기 제1 및 제2 복합 애노드층(203a) 및 (203b)의 주요 활성 성분은 상이하다(본 발명에 사용되는 바와 같은 "주요 활성 성분"으로서 층 중에 존재하는 물질은 상기 물질이 상기 층 중의 상기 활성 물질(들)의 50 중량% 초과 100 중량% 이하, 임의로 상기 층 중의 상기 활성 물질의 51 내지 100 중량%, 60 내지 100 중량%, 75 내지 100 중량% 또는 90 내지 100 중량%를 형성함을 의미한다). 본 발명에서, 상기 제1 및 제2 복합층 중에 존재하는 물질들은 그들의 고유 정전용량, 및 금속 삽입시 부피 증가 중 어느 하나 또는 둘 다가 상이한 경우 "상이한" 것으로 간주될 수 있다.

[0083] 동일한 활성 물질이 상기 두 복합 애노드층(203a) 및 (203b) 중에 존재할 수 있으나, 단 상기 물질은 하나의 애노드층 중에 주요 활성 성분으로서 존재하고 다른 애노드층 중에서는 단지 부 활성 성분으로서만 존재해야 하거나, 또는 동일한 활성 물질이 상기 두 층 모두 중에 부 활성 성분으로서 제공되어야 한다. 부 활성 성분은 층의 활성 물질의 0.5 내지 20 중량% 이하를 구성할 수 있다. 부 활성 성분은 애노드층의 전체 중량의 0.5 내지 10 중량%를 구성할 수 있다.

[0084] 상기 주요 활성 성분은 복합 애노드층의 전체 중량의 50 내지 98 중량%, 임의로 50 내지 90 중량%를 구성할 수 있고, 나머지 중량은 상기 결합제 및 임의의 다른 성분, 예를 들어 하나 이상의 부 활성 성분 및 비-활성 전도성 첨가제로 구성된다.

[0085] 도 2b는 각각의 층(203a) 및 (203b)가 하위-층들 203a(i), 203a(ii), 203a(iii)...., 203a(n), 203b(i), 203b(ii), 203b(iii), 203b(n)을 포함할 수 있음을 예시한다. 층 내의 각 하위-층의 주요 활성 성분들은 동일하다. 하위-층 중의 주요 활성 성분의 농도는 인접한 하위-층 중의 주요 활성 성분의 농도와 동일하거나 상이할 수 있다. 그러나, 하위-층 중의 주요 활성 성분의 농도는 인접한 하위-층의 경우와 상이할 수 있으나, 단 전체 하위-층들에 대한 주요 활성 성분의 평균 농도는 전체로서 상기 층 중의 주요 활성 성분의 농도에 상응해야 한다. 각 하위-층의 이론적인 고유 정전용량은 인접한 하위-층의 경우와 상이할 수도 있다.

[0086] 예시적인 활성 물질은 그라파이트, 경질 탄소, 규소, 주석, 계르마늄, 갈륨, 납, 알루미늄, 비스무스 및 아연을 포함한다. 바람직한 실시태양에서, 제1 및 제2 활성 물질을 그라파이트-함유 및 규소-함유 활성 물질로부터 선택할 수 있다. 상기 제1 및 제2 활성 물질은 독립적으로, 도핑되지 않은거나 또는 p- 또는 n-도핑된 그라파이트 또는 규소를 포함하여, 그라파이트 또는 규소로 필수적으로 이루어질 수 있다. 상기 제1 및 제2 활성 물질은 각각 독립적으로 복합 물질일 수도 있다.

[0087] 활성 그라파이트는 현저한 정전용량의 상실 없이 활성 규소보다 더 큰 수의 충전/방전 주기를 제공할 수 있는 반면, 규소는 그라파이트보다 더 큰 정전용량을 제공할 수 있다. 따라서, 규소-함유 활성 물질 및 그라파이트 활성 물질을 포함하는 전극 조성물은 높은 정전용량 및 큰 수의 충전/방전 주기 모두의 이점을 갖는 리튬 이온 배터리를 제공할 수 있다.

[0088] 바람직한 실시태양에서, 상기 제1 및 제2 복합 애노드층 중 하나의 주요 활성 성분은 규소-함유 활성 물질(도핑되거나 도핑되지 않은 규소로 필수적으로 이루어지는 물질, 및 도핑되거나 도핑되지 않은 규소 및 하나 이상의 추가적인 물질을 함유하는 복합 활성 물질 포함)이고, 상기 제1 및 제2 복합 애노드층 중 다른 하나의 활성 물질의 주요 활성 성분은 그라파이트이다.

[0089] 바람직하게 상기 제1 복합층은 주요 활성 성분으로서 그라파이트를 포함하고 상기 제2 복합층은 주요 활성 성분으로서 규소를 포함한다.

[0090] 상기 결합제는 상기 복합 애노드 전극의 입자들에 대한 밀착을 제공하며 그 자체로서 상기 복합 애노드 전극층 밖으로의 입자의 이동을 방지하고/하거나 결합제가 없는 복합 애노드 전극층에 비해 상기 복합 애노드 전극층의 탈층을 감소시키는 작용을 할 수 있다. 본 발명자들은 활성 물질이 상이한 결합제들과 상이한 양립성을 가질 수도 있음을 발견하였다. "양립성"이란 용어는 본 발명에 개시된 주요 활성 성분들 중 하나 및 결합제를 포함하는 복합 물질로부터 제조된 전지가 50회의 충전/방전 주기에 걸쳐 10%를 초과하는 방전 정전용량의 손실을 나타내지 않음을 의미하는 것으로 이해해야 한다.

[0091] 본 발명자들은 활성 물질들을 다수의 복합 애노드층으로 분류함을 사용하여 장치 성능을 증대시킬 수 있음을 발견하였다. 각각의 층이 인접한 층의 주요 활성 성분과 상이한 주요 활성 성분을 포함하는 다층 복합 전극을 포함하는 배터리 전지는, 상기 주요 활성 성분들 중 하나와 효율적으로 결합할 수 있는 결합제는 다른 주요 활성 성분과 효율적으로 결합할 수 없기 때문에, 상기 주요 활성 성분들의 혼합물을 포함하는 단일의 복합층을 포함하는 배터리에 비해 증대된 충전 방전 정전용량 특성을 나타낸다. 상기 결합제의 성질을, 상기 결합제가 일부를 형성하는 층의 조성에 맞출 수 있다. 예를 들어, 하나의 층 또는 하위-층이, 제1 결합제와 양립성이고 제2 결합제 및 제2 전기활성 성분(상기는 제2 결합제와는 양립성이나 제1 결합제와는 비양립성이다)과는 비양립성인 제1 주요 전기활성 성분의 혼합물을 포함하는 경우, 상기 층에 대한 결합제는 상기 제1 및 제2 결합제의 공중합체이거나 또는 혼합물일 수 있으며; 상기 혼합물 또는 공중합체 중의 상기 제1 및 제2 결합제 성분의 상대적인 비율은 부분적으로 상기 제1 주요 및 제2 전기활성 성분이 상기 층 또는 하위-층내에 존재하는 상대적인 비율에 따라 변할 것이다. 층의 주요 성분은 상기 성분이 일부를 형성하는 층의 50 중량%를 초과하기 때문에, 상기 결합제 조성물은 일반적으로, 상기 주요 전기활성 성분과 양립성인 결합제를 50 중량%를 초과하여 포함하는 혼합물 또는 공중합체를 포함할 것이다.

[0092] 중합체들의 혼합물을 사용하여 제1 주요 전기활성 성분 및 제2 전기활성 성분을 포함하는 복합 전극층을 제조하는 경우, 상기 결합제는 적합하게는 상기 제1 주요 활성 성분과 양립성인 결합제를 50 내지 100 중량%, 바람직하게는 60 내지 90 중량% 및 특히 70 내지 80 중량%로 포함한다.

[0093] 중합체들의 혼합물을 사용하여 제2 주요 전기활성 성분 및 제1 전기활성 성분을 포함하는 복합 전극층을 제조하

는 경우, 상기 결합체는 적합하게는 상기 제2 주요 활성 성분과 양립성인 결합체를 50 내지 100 중량%, 바람직하게는 60 내지 90 중량% 및 특히 70 내지 80 중량%로 포함한다.

[0094] 바람직한 배열에서, 상기 제1 복합 애노드층(203a)의 주요 활성 성분은 금속 삽입시 상기 제2 복합 애노드층의 주요 활성 성분보다 더 작은 부피 증가를 겪는다.

[0095] 일련의 활성 물질들에 대한 부피 변화를 표 1에 제공한다. 표 1의 부피 백분율  $\delta$ 은 리튬 삽입시 상기 활성 물질의 이론적인 비정전용량에 대한 상기 활성 물질의 부피 증가( $V_1$ )와 관련되며, 부피 증가에 따른 전체 부피는  $V_0 + V_1$ 이고, 여기에서  $V_0$ 는 임의의 리튬 삽입 전의 활성 물질의 부피이다. 상기 부피 증가  $V_1$ 은 충전 전후의 전극 물질의 단위 부피를 비교함으로써 측정된다.

[0096] [표 1]

| 물질                       | C   | Si   | Sn  | Sb  | Al  | Mg   | Bi  |
|--------------------------|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|
| 이론적인<br>비정전용<br>량(mAh/g) | 372 | 4200 | 994 | 660 | 993 | 3350 | 385 |
| 부피 변화<br>$V_1$ (%)       | 12  | 320  | 260 | 200 | 96  | 100  | 215 |

[0097]

[0098] 임의로, 상기 제2 복합 애노드층의 주요 활성 성분의 부피 증가  $V_1$ 은 90% 이상이고(즉 부피가 원래 부피  $V_0$ 의 190% 이상까지 증가한다), 임의로 300% 이하이다.

[0099] 임의로, 상기 제1 복합 애노드층의 주요 활성 성분의 부피 증가  $V_1$ 은 30% 이하, 바람직하게는 5 내지 30%의 범위이다.

[0100] 따라서, 팽창 정도 및 팽창과 관련된 손해 효과가 본 발명에 따른 다층 전극의 형성을 통해 감소될 수 있음을 알 것이다. 30%를 초과하지 않는 부피 증가를 갖는 제1 또는 하부층 및 90% 이상의 부피 증가를 갖는 제2 상부 층을 포함하는 전극은 상기 전극을 포함하는 배터리 전지의 충전 및 방전 단계 동안 탈층되거나 또는 기복으로서 공지된 현상을 나타내는 경향이 없다(기복은 상기 전극 덩어리가 전체로서, 상기 충전 및 방전 과정의 결과로서 기관으로부터 멀리 이동하는 과정을 의미하는 것으로 이해해야 한다). 상부층에 비해 하부층의 보다 작은 부피 증가는, 상기 상부층상에 발휘되는 압력이, 상기 하부층이 충전시 보다 큰 부피 증가를 갖는 물질 또는 보다 큰 부피 증가를 갖는 물질과 보다 작은 부피 증가를 갖는 물질의 혼합물을 포함하는 경우에 있게 되는 경우 보다 더 작음을 의미하며; 전극층 내의 압력 형성은 상기 팽창의 결과로서 상기 전극내 응력의 형성이 상기 물질을 균열되게 하기 때문에 탈층의 원인이 된다.

[0101] 전극층 내의 응력의 형성을, 2개 이상의 하위-층들로부터 각각의 복합층을 형성시킴으로써 추가로 감소시킬 수 있다. 바람직하게 각각의 하위-층은 그의 인접한 하위-층의 조성과 상이한 조성을 갖는다. 바람직하게 각각의 하위-층은 50 중량% 초과의 상기 층에 대한 주요 활성 성분을 포함한다. 바람직하게 각 하위-층 중의 주요 활성 성분의 농도는 인접한 하위-층의 경우에 대해 집전체에 수직 방향으로 증가하거나 감소한다.

[0102] 제1 복합층은 50 중량% 초과의 제1 주요 전기활성 성분을 포함하며, 상기 성분은 90% 이상의 부피 증가를 나타내는 제2 전기활성 성분의 30% 이하 및 40 중량% 이하의 부피 증가를 나타낸다. 바람직하게 상기 제1 주요 전기활성 성분은 상기 제1 복합층의 60 중량% 초과, 바람직하게는 70 중량% 초과, 특히 75 중량% 초과를 차지한다. 바람직하게, 상기 제2 전기활성 성분은 30 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하를 차지한다. 적합하게 상기 제2 전기활성 성분은 상기 제1 복합층의 1 중량% 이상, 바람직하게는 2 중량% 이상 및 특히 10 중량% 이상을 차지한다. 상기 제1 복합층은 하위-층들을 포함할 수 있다. 각 하위-층 중의 상기 제1 주요 전기활성 성분의 농도는 적합하게는 하위-층에서 하위-층으로 통과시 상기 집전체에 수직 방향으로 감소한다. 상기 제2 전기활성 성분의 농도는 하위-층에서 하위-층으로 통과시 동일하게 남아있거나 증가할 수도 있다. 이러한 층들의 배열은, 본 발명의 첫 번째 태양에 따른 전극을 포함하는 배터리 전지의 충전시, 하부 인접한 하위-층에 비해 상부 하위-층의 팽창의 보다 큰 점증적인 증가가 존재함을 의미한다. 그 결과, 상기 전극층 내 압력의 형성이 전체적으로 감소하고, 내부 응력이 최소화되며, 상기 전극은 상기 전극을 포함하는 배터리 전지의 수명에 걸쳐 보다 안정한 양상을 나타낸다. 또한 상기 전지의 단위부피당 정전용량은, 상기 제1 복합층이 상기 제2 복합층의 어떠한 주요 전기활성 성분도 함유하지 않는 상황에 비해 증가될 수 있다.

[0103] 유사하게, 제2 복합층은 90% 초과의 부피 증가를 나타내는, 50 중량% 초과의 제2 주요 전기활성 성분, 및 30%

이하의 부피 증가를 나타내는, 40 중량% 이하의 제2 전기활성 성분을 포함할 수 있다. 바람직하게, 상기 제2 주요 전기활성 성분은 상기 제2 복합층의 60 중량% 초과, 바람직하게는 70 중량% 초과, 특히 75 중량% 초과를 차지한다. 바람직하게, 상기 제1 전기활성 성분은 30 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하를 차지한다. 적합하게 상기 제1 전기활성 성분은 상기 복합층의 1 중량% 이상, 바람직하게는 2 중량% 이상 및 특히 10 중량% 이상을 차지한다. 상기 제2 복합층은 하위-층들을 포함할 수 있다. 각 하위-층 중의 상기 제2 주요 전기활성 성분의 농도는 적합하게는 하위-층에서 하위-층으로 통과시 상기 집전체에 수직 방향으로 증가한다. 상기 제1 전기활성 성분의 농도는 감소하거나 또는 동일하게 남아있을 수도 있다. 이러한 층들의 배열은, 본 발명의 첫 번째 태양에 따른 전극을 포함하는 배터리 전지의 충전시, 하부 인접한 하위-층에 비해 상부 하위-층의 팽창의 보다 큰 점증적인 증가가 존재함을 의미한다. 그 결과, 상기 전극층 내 압력의 형성이 전체적으로 감소하고, 내부 응력이 최소화되며, 상기 전극은 상기 전극을 포함하는 배터리 전지의 수명에 걸쳐 보다 안정한 양상을 나타낸다. 또한 상기 전지의 단위부피당 정전용량은 상기 제2 복합층이 상기 제1 복합층의 어떠한 주요 전기활성 성분도 함유하지 않는 상황에 비해 증가될 수 있다.

[0104] 비-탄성 중합체 결합제를 사용하여, 30% 이하의 부피 증가를 나타내지만 50 중량% 이하로 떨어지지 않는 상기 주요 전기활성 성분의 농도를 제공하는 다수의 하위-층을 포함하는 복합층을 결합시킬 수 있다. 그러나, 전체적으로 상기 층의 밀착성을, 상기 결합제의 조성을 상기 복합층의 조성에 맞춤으로서 개선시킬 수 있음을 알 것이다. 예를 들어, 상기 결합제는 비-탄성중합체성 중합체 및 탄성중합체성 중합체의 공중합체 또는 혼합물을 포함할 수 있으며, 여기에서 상기 결합제는 100 중량% 내지 55 중량%의 비-탄성 결합제 및 0 내지 45 중량%의 탄성 결합제를 포함한다. 바람직하게는 상기 비-탄성 결합제는 PVDF이다. 바람직하게 상기 탄성 결합제는 NaPAA이다.

[0105] 탄성 중합체 결합제를 사용하여, 90% 이상의 부피 증가를 나타내지만 상기 복합체 중의 전기활성 물질의 전체 중량의 50 중량% 이하로 떨어지지 않는 상기 주요 전기활성 성분의 농도를 제공하는 다수의 하위-층을 포함하는 복합층을 결합시킬 수 있다. 그러나, 전체적으로 상기 층의 밀착성을, 상기 결합제의 조성을 상기 복합층의 조성에 맞춤으로서 개선시킬 수 있음을 알 것이다. 예를 들어, 상기 결합제는 비-탄성중합체성 중합체 및 탄성중합체성 중합체의 공중합체 또는 혼합물을 포함할 수 있으며, 여기에서 상기 결합제는 100 중량% 내지 55 중량%의 탄성 결합제 및 0 내지 45 중량%의 비-탄성 결합제를 포함한다. 바람직하게는 상기 비-탄성 결합제는 PVDF이다. 바람직하게 상기 탄성 결합제는 NaPAA이다.

[0106] 임의로, 상기 제2 복합 애노드층의 주요 활성 성분은 500 mAh/g 초과의 고유 정전용량을 갖는다. 임의로, 상기 제1 복합 애노드층의 주요 활성 성분은 400 mAh/g 미만의 고유 정전용량을 갖는다.

[0107] 하나의 하위-층의 이론적인 비정전용량은 다층 전극의 복합층 내의 인접한 하위-층의 이론적인 비정전용량과 상이하다. 복합층이 2개 이상의 하위-층을 포함하는 경우, 상부 하위-층의 이론적인 비정전용량은 적합하게는 하부 하위-층의 경우보다 더 크다.

[0108] 바람직한 배열에서, 상기 제1 복합 애노드층의 전도도는 상기 제2 복합 애노드층의 경우보다 더 크다.

[0109] 바람직한 배열에서, 상기 제1 복합 애노드층은 상기 제2 복합 애노드층보다 더 큰 밀도를 갖는다. 상기 제1 활성 물질이 상기 제1 주요 전기활성 성분 및 제2 전기활성 성분의 혼합물을 포함하는 하위-층을 포함하는 경우, 상기 제1 주요 전기활성 성분의 농도는 적합하게는 상기 제2 전기활성 성분의 경우보다 더 크다.

[0110] 바람직한 배열에서, 상기 제2 복합 애노드층의 활성 물질에 의해 제공된 고유 정전용량은 상기 제1 복합 애노드층에 의해 제공된 경우보다 더 크다.

[0111] 적합하게는 상기 제1 복합층의 다공도는 상기 제2 복합층의 경우와 상이하다. 바람직한 배열에서, 상기 제2 복합 애노드층의 다공도는 상기 제1 복합 애노드층의 경우보다 더 높다. 상기 제1 복합층의 다공도는 적합하게는 5 부피%를 초과한다. 바람직하게 상기 제1 복합층의 다공도는 50 부피% 미만, 보다 바람직하게는 30 부피% 미만, 및 특히 20 내지 25 부피%의 범위이다.

[0112] 상기 제2 복합층의 다공도는 적합하게는 80 부피% 미만이다. 상기 제2 복합층의 다공도는 적합하게는 20 부피% 초과이다. 상기 제2 복합층의 다공도는 30 내지 70 부피%의 범위가 특히 바람직하다.

[0113] 각각의 복합층이 2개 이상의 하위-층을 포함하는 경우, 하나의 하위-층의 다공도는 인접한 하위-층의 경우와 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게 상부 하위-층의 다공도는 상기 전극의 복합층 내에서 인접한 하부 하위-층의 경우보다 더 크다.

[0114] 상기 제1 복합층 및 상기 제2 복합층 모두 중의 주요 활성 성분은 미립자 물질을 포함한다 각 물질의 입자를 상이한 형태학적 상태로 제공할 수 있다. 상이한 형태학의 예는 고유 입자, 섬유, 와이어, 튜브, 박편, 리본, 구조화된 입자, 다공성 입자, 다공성 입자 단편 및 스캐폴드 구조를 포함한다. 각 복합 전기활성층 또는 하위-층의 주요 전기활성 성분은 한 가지 유형의 형태학 또는 형태학들의 혼합물의 입자를 포함할 수 있다. 바람직하게는 하나의 하위-층 내 주요 활성 성분의 입자는 모두 동일한 형태학을 갖는다.

[0115] 바람직한 배열에서, 상기 제1 복합 애노드층(203a)은 주요 활성 성분으로서 그라파이트를 함유하고 상기 제2 복합 애노드층(203b)은 주요 활성 성분으로서 규소를 함유한다.

[0116] 그라파이트는 금속 이온의 삽입 및 방출시 현저한 확대 및 수축을 겪지 않는다. 따라서, 주요 활성 성분으로서 그라파이트를 함유하는 복합 애노드층에 사용되는 결합제는 상기 활성 물질의 팽창을 수용할 수 있는 물질들, 예를 들어 PVDF 중에서 선택할 필요가 없다. 더욱 또한, 그라파이트의 현저한 팽창의 결여는 주요 활성 성분으로서 그라파이트를 갖는 층 중의 활성 물질의 농도가 상기 주요 활성 성분으로서 규소(또는 현저한 부피 증가를 겪는 또 다른 물질)를 갖는 층(여기에서 상기 농도는 금속 삽입시 규소의 팽창을 허용하기 위해 더 낮을 수도 있다)에 비해 비교적 높을 수 있음을 의미한다.

[0117] 바람직하게 상기 그라파이트는 구형 그라파이트 입자, 예를 들어 팀칼(Timcal)(등록상표)에 의해 판매되는 유형의 SFG6 그라파이트 입자를 포함한다.

[0118] 주요 활성 성분으로서 그라파이트를 함유하는 복합 애노드층은 30 g/m<sup>2</sup>(gsm) 이상의 그라파이트, 임의로 40 gsm 이상, 임의로 50 gsm 이상의 그라파이트를 함유할 수 있다.

[0119] 주요 활성 성분으로서 90% 이상의 부피 증가 V1을 겪는 물질을 함유하는 복합 애노드층은 20 gsm 이하 또는 10 gsm 이하의 주요 활성 성분을 함유할 수 있다.

[0120] 상기 주요 활성 성분으로서 규소를 함유하는 복합 애노드층의 적합한 결합제는 충전 및 방전 동안 상기 규소의 팽창을 수용할 수 있는, 즉 허용할 수 있는 결합제, 예를 들어 폴리아크릴산 및 폴리아크릴산의 염, 예를 들어 폴리아크릴산의 알칼리, 알칼리 토 또는 전이 금속 염을 포함한다. 탄성중합체성 결합제와 폴리아크릴산 유형 결합제의 공중합체 또는 혼합물을 또한 사용할 수 있으나, 단 상기 공중합체 또는 혼합물은 50 중량% 초과의 PAA를 포함해야 한다. 폴리이미드(PI) 및 카복시메틸셀룰로스 또는 CMC 및 또는 스타이렌 부타다이엔 고무(SBR)의 공중합체 또는 혼합물을 또한 사용할 수 있으나, 단 상기 공중합체 또는 그의 혼합물은 50 중량% 초과의 PI를 포함해야 한다.

[0121] 주요 활성 성분으로서 그라파이트를 함유하는 제1 복합 애노드층(203a)은, 주요 활성 성분으로서 규소를 함유하는 제2 복합 애노드층(203b)보다 단위 부피당 더 큰 전도도 및/또는 더 높은 정전용량을 가질 수 있다. 금속 삽입시 그라파이트의 현저한 팽창의 결여는 상기 제2 복합 애노드층(203b)에서보다 상기 제1 복합 애노드층(203a)의 단위부피당 더 낮은 다공성 제1 복합 애노드층(203a) 및 더 높은 농도의 그라파이트 및/또는 전도성 첨가제를 허용할 수 있다. 상기 제1 복합 애노드층(203a)의 높은 전도도는 애노드 집전체층(201) 및 상기 제1 복합 애노드층(203a) 사이에 낮은 접촉 저항을 허용할 수 있다. 복합 전극층의 다공도를, 옥살산과 같은 물질의 포함에 의해 증가시킬 수 있다.

[0122] 상기 배터리(200)의 효율적인 충전 및 방전을 위해서 상기 전해질(205)과 상기 복합 애노드층의 활성 물질간에 양호한 접촉이 필요함을 알 것이다. 리튬 이온 배터리(200)의 제2 복합 애노드층(203b) 중에 함유된 활성 물질(들)을 상기 배터리의 충전시 부분적으로 또는 완전히 리튬화할 수 있다. 제2 복합 애노드층(203b)이 충분히 리튬화될 때까지 상기 제1 복합 애노드층(203a) 중에 함유된 활성 물질은 거의 또는 전혀 충전되지 않을 수도 있다. 상기 제1 복합 애노드층(203a)의 활성 물질(들)은 상기 배터리(200)의 충전 중 구동 조건에 따라, 완전히 리튬화되거나, 부분 리튬화되거나 또는 리튬화되지 않을 수도 있다. 따라서, 상기 제1 복합 애노드층(203a)의 비교적 낮은 다공도는 상기 제2 복합 애노드층(203b)에서 발생하는 대부분의 금속 이온 삽입 및 방출로 인해 충전 및 방전 효율에 거의 또는 전혀 영향을 미치지 않을 수 있다.

[0123] 상기 각각의 제1 및 제2 복합 전극층들을 적합한 코팅 방법, 예를 들어 회전-코팅, 딥-코팅 또는 닉터-블레이드 코팅을 사용하여 액체 중의 각 층의 성분들의 슬러리를 침착시킴으로써 형성시킬 수 있다. 닉터-블레이드 코팅이 바람직하다.

[0124] 적합한 액체는 물, 유기 용매 및 이들의 혼합물을 포함한다. 사용될 수 있는 추가적인 코팅 방법은 분무 코팅 기법, 특히 정전 코팅 기법, 분말 코팅, 회전 코팅, 수직 코팅, 딥 코팅 및 화학적 증착을 포함한다.

[0125] 닥터 블레이드 코팅 기법이 다층 전극의 기판상에 균일한 단일층을 형성시키기에 특히 적합하다. 2개 이상의 하위-층을 포함하는 복합 층을 분무 코팅 기법, 특히 정전 코팅 기법 및 회전 코팅 기법을 사용하여 적합하게 형성시킨다.

[0126] 주요 활성 성분으로서 그라파이트를 함유하는 제1 복합 애노드층(203a)의 형성에 사용되는 슬러리의 침착에 이어서, 및 상기 슬러리의 액체 또는 액체들의 증발 도중 또는 상기 증발 후에, 상기 제1 복합 애노드층에 압력을 적용할 수 있다. 이러한 압력의 적용은 저항을 감소시킬 수 있고 상기 제1 복합 애노드층(203a)과 전도성 접전체층(201)간의 접착을 개선시킬 수 있다. 상기 저항의 감소는 상기 제1 복합 애노드층(203a)의 활성 물질과 접전체층(201)간의 접촉 표면적의 증가 및/또는 상기 제1 복합 애노드층(203a)의 단위부피당 전도성 물질의 농도의 증가에 기인할 수 있다. 더욱 또한, 압력의 적용은 상기 제1 복합 애노드층(203a)의 단위부피당 충전용량을 증가시킬 수 있다. 적합한 압력 적용 방법은 캘린더링이다.

[0127] 금속 삽입 또는 합금시 비교적 낮은 부피 변화를 겪는, 50 중량% 초과의 제1 전기활성 성분 및 금속 삽입 또는 합금시 비교적 큰 부피 변화를 겪는, 40 중량% 미만의 제2 전기활성 성분을 포함하는 혼합물을 포함하는 하위-층들을 또한 캘린더링하여 상기 복합층의 단위부피당 정전용량을 증가시킬 수 있다. 그러나, 상기 캘린더링의 정도는 상기 하위-층 중의 상기 제1 및 제2 전기활성 성분의 상대적인 비율 및 결합제의 조성에 따라 변할 것이다.

[0128] 바람직하게, 주요 활성 성분으로서 규소를 함유하는 제2 복합 애노드층(203b)은 비교적 큰 다공도를 가져 규소의 팽창을 허용한다. 바람직하게는 비교적 높은 다공도를 유지시키기 위해, 상기와 같은 층의 형성시 압력을 적용하지 않거나, 또는 상기 제1 복합 애노드층(203a)에 적용되는 압력에 비해 더 낮은 압력을 적용한다.

[0129] 또 다른 실시태양에서, 주요 활성 성분으로서 금속 삽입 또는 합금시 비교적 작은 부피 변화를 겪는 활성 물질, 예를 들어 그라파이트를 포함하는 복합 애노드층을 기판상에 형성시키고 상기 층에, 예를 들어 캘린더링에 의해 압력을 적용한다. 상기 층상에, 주요 활성 성분으로서 금속 삽입 또는 합금시 비교적 큰 부피 변화를 겪는 활성 물질, 예를 들어 규소를 포함하는 또 다른 복합 애노드층을 형성시키고, 전도성 층을 상기 두 층 모두 위에 형성시킨다.

[0130] 상기 구조를 뒤집어, 상기 제1 복합 전극층이 주요 활성 성분으로서 금속 삽입 또는 합금시 비교적 큰 부피 변화를 겪는 물질을 함유하고, 상기 제1 복합 전극층에 적용되는 압력과 동일하지 않은 압력이 적용되는 제2 전극 층이 위에 놓이는 복합 전극 구조를 제공한다.

[0131] 주요 활성 성분으로서 그라파이트를 갖는 복합 애노드층을 형성시키기 위한 슬러리는  $1 \text{ g/cm}^3$  내지  $2 \text{ g/cm}^3$ , 바람직하게는  $1.4 \text{ g/cm}^3$  내지  $1.7 \text{ g/cm}^3$ 의 그라파이트 농도를 가질 수 있고, 주요 활성 성분으로서 규소를 갖는 복합 애노드층을 형성시키기 위한 슬러리는  $0.1 \text{ g/cm}^3$  이상  $1.5 \text{ g/cm}^3$  이하, 바람직하게는  $0.2 \text{ g/cm}^3$  내지  $1 \text{ g/cm}^3$ 의 규소 농도를 가질 수 있다. 상기 층 또는 하위-층의 두께를, 상기 슬러리 중의 고체의 농도를 변화시킴으로써 조절할 수 있다. 일반적으로 희석된 슬러리를 사용하여 보다 얇은 층 또는 하위-층을 제조할 수 있다.

[0132] 상이한 액체 또는 액체 조성물을 사용하여 상이한 복합 애노드층을 침착시킬 수 있다. 인접한 복합 애노드층들의 혼합을 방지하거나 최소화하기 위해서, 아래에 놓이는 복합 애노드층상에 복합 애노드층을 침착시키기 위해 사용되는 슬러리의 액체 또는 액체들을, 상기 슬러리의 결합제는 용해성이지만 상기 아래에 놓이는 복합 애노드층의 결합제는 좀처럼 용해되지 않거나 또는 완전히 불용성인 액체들 중에서 선택할 수 있다. 상기 위에 놓이는 층의 형성에 사용되는 슬러리는 결합제 및 상기 결합제에 대한 용매 또는 용매 혼합물을 함유할 수 있으며, 여기에서 상기 결합제는 실온에서 상기 용매 또는 용매 혼합물 중에 1 중량% 초과 또는 3 중량% 초과의 용해도를 갖는다. 상기 아래에 놓이는 복합 애노드층의 결합제는 상기 위에 놓이는 층의 형성에 사용되는 슬러리 중에 함유된 용매 또는 용매 혼합물에 대해, 실온에서 0.1 중량% 미만 또는 0.05 중량% 미만의 용해도를 가질 수 있다.

[0133] 육살산과 같은 물질을 상기 제1 또는 제2 복합 전극층의 형성에 사용되는 슬러리에 포함시켜 상기 층의 다공도를 증가시킬 수 있다. 한편으로 상기 슬러리를 2개 이상의 용매를 포함하는 다-성분 용매를 사용하여 제조할 수 있으며, 여기에서 제1 용매는 다른것보다 더 낮은 온도에서 비등한다. 기판 표면상에 슬러리층의 형성시, 더 낮은 비등점을 갖는 제1 용매가 초기 건조 공정 동안 제거되어 복합 물질을 남기며, 상기 물질은 그의 부피 내에 더 높은 비등점을 갖는 제2 용매의 분자를 포함하고; 상기를, 적어도 상기 제2 용매가 증발하여 구조내에 기공 또는 공극을 포함하는 복합 물질을 형성시키는 온도로 상기 복합 물질을 추가로 가열함으로써 제거할 수 있다. 완전한 복합층 및 하위-층 모두 상기 기법을 사용하여 형성시킬 수 있다.

[0134] 중합체 형태로 상기 결합체를 함유하는 슬러리를 침착시키는 것에 대한 대안으로서, 슬러리를 상술한 바와 같이 사용할 수 있으나, 단 여기에서 상기 중합체성 결합체의 일부 또는 전부를 단량체성 물질로 대체한다. 상기 슬러리의 침착시, 상기 단량체들을 중합시켜 상기 결합체를 형성시킬 수 있다. 적합한 중합 방법은 전기-중합, 라디칼 개시 중합, 축합 중합 및 부가 중합을 포함한다. 기판상에 침착후 중합체성 결합체 종으로 중합될 수 있는 단량체 종의 사용이 하위-층의 형성에 특히 유리한 것으로 밝혀졌다. 중합체보다는 단량체를 포함하는 용액을 사용하여 층 두께의 보다 양호한 조절을 성취할 수 있다.

[0135] 접촉 접착제를 상이한 결합체를 갖는 인접한 복합 애노드층들 사이에 사용할 수 있다. 예시적인 접촉 접착제는 상기 인접한 복합 애노드층들 각각의 결합체의 특성을 갖는 중합체, 예를 들어 VDF 및 아크릴산 또는 산염의 공중합체를 포함하며 인접한 복합 애노드층의 경우에 하나의 층은 폴리아크릴산 또는 산염 결합체를 함유하고 다른층은 PVDF 결합체를 함유한다. 접촉 접착제의 층은 다층 전극의 전도도를 증대시키기 위해서 전도성 성분, 예를 들어 VGCF, 탄소 나노튜브 및 박편을 추가로 포함할 수 있다.

[0136] 상기 제1 복합 전극층의 결합체는 바람직하게는 전도성 층(209)에 강하게 결합한다.

[0137] 상기 제1 복합 애노드층(203a)의 두께는 바람직하게는 약 20 내지 40 마이크론의 범위이다. 상기 제2 복합 애노드층(203b)의 두께는 바람직하게는 5 내지 20 마이크론의 범위이다. 바람직하게, 상기 제2 복합 전극층(203b)은 상기 제1 복합 전극층(203a)보다 더 얇다.

[0138] 추가의 실시태양에서, 본 발명의 장치를 도 2를 참조하여 개시할 수 있지만, 상기 장치는 3개 이상의 애노드층을 함유할 수도 있으며, 각층은 적어도 결합체 및 전기활성 물질을 함유하고, 여기에서 상기 3개 이상의 층 중 2개 이상, 임의로 전부의 조성이 상이하다. 2개 초과의 복합 애노드층이 존재하는 경우 상기 복합 애노드층의 2개 이상의 주요 활성 성분이 동일할 수 있지만, 단 상기 복합 애노드층 중 적어도 2개의 주요 활성 성분은 상이해야 한다. 2개를 초과하는 층이 존재하는 경우, 캐쏘드에 가장 가까운 복합 애노드층이, 존재하는 복합 애노드층들 중 가장 높은 다공도를 가지며, 상기 층의 주요 활성 성분은 바람직하게는 상기 복합 애노드층의 가장 높은 고유 정전용량을 갖는다.

#### 집전체

[0140] 애노드 집전체층(201)은 임의의 전도성 물질, 바람직하게는 금속 또는 금속 합금으로부터 형성될 수 있다. 예시적인 금속 및 합금은 구리, 니켈, 강철 및 티타늄이다. 전도성 탄소는 애노드 집전체층(201)의 형성에 사용될 수 있는 비-금속 전도성 물질의 일례이다. 상기 애노드 집전체층은 상기 복합 애노드층이 상부에 형성될 수 있는 기판을 제공한다.

[0141] 도 2의 독특한 층에 대한 대안으로서, 상기 애노드 집전체를 상기 집전체와 상기 제1 복합 애노드의 성분들간의 증가된 접촉을 위해 상기 제1 복합 애노드층내로 연장시킬 수 있다. 상기 애노드 집전체는 상기 제1 복합 애노드층의 길이의 적어도 일부를 따라 측방향으로 연장되는 전도성 연장물 핑거 또는 전도성 메쉬를 함유할 수 있다.

#### 활성 물질

[0143] 바람직한 활성 미립자 물질은 도핑되거나 도핑되지 않은 규소로 필수적으로 이루어지는 물질; 도핑되거나 도핑되지 않은 규소 및 하나 이상의 추가의 원소 또는 화합물을 함유하는 복합 규소-함유 활성 물질; 그라파이트 및 하나 이상의 추가의 원소를 함유할 수 있는 복합 그라파이트-함유 활성 물질; 또는 그라파이트로 필수적으로 이루어질 수도 있는 화합물을 포함하며, 이들은 각각 하기에 개시되는 바와 같은 임의의 구조를 가질 수 있다.

[0144] 예시적인 미립자 활성 그라파이트 물질은 천연 및 인공 그라파이트, 예를 들어 중간-탄소 미세-비드, 경질 탄소 및 큰 인공 그라파이트의 입자를 포함한다. 구체적인 예를 팀칼 리미티드에 의해 제조되는 팀렉스(Timrex)<sup>TM</sup> SFG6, SFG10, SGF15, KS4 또는 KS6로서 입수할 수 있다.

[0145] 상기 입자들은 임의의 모양을 가질 수 있으며, 비제한적으로 연장물 입자, 예를 들어 막대, 섬유, 튜브 또는 와이어; 스캐폴드 구조; 구형, 회전타원체 또는 입방체 모양; 및 박편일 수 있다. 연장물 입자의 분말은 서로로 부터 또는 상기 연장물 입자들의 다발, 예를 들어 연장물 튜브 또는 섬유의 다발로부터 단리되는 연장물 입자를 함유할 수 있다.

[0146] 상기 입자는 약 100  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 50  $\mu\text{m}$  미만, 보다 바람직하게는 30  $\mu\text{m}$  미만의 최장 치수를 갖는 크기를 가질 수 있다. 상기 입자는 25  $\mu\text{m}$  미만의 하나 이상의 최소 치수를 가질 수도 있다. 상기 최소 치수는

0.5 nm 초과일 수 있다. 입자의 최소 치수는 상기 입자의 요소의 최소 치수, 예를 들어 상기 입자가 막대, 섬유, 와이어, 입방체, 회전타원체, 리본, 박편 또는 시트 자체로 이루어지거나 또는 상기 입자의 구조 요소로서 막대, 섬유, 와이어, 입방체, 회전타원체, 리본, 박편 또는 시트를 포함할 수 있는 경우, 막대, 섬유 또는 와이어의 직경, 입방체 또는 회전타원체의 최소 직경 또는 리본, 박편 또는 시트의 최소 평균 두께의 크기로서 정의된다.

[0147] 와이어, 섬유, 막대 또는 리본은 2 마이크론 이하, 임의로 약 0.1 마이크론의 직경 또는 최소 두께로서 최소 치수를 가질 수 있으며 2:1 이상, 임의로 5:1 이상, 10:1 이상, 100:1 이상 또는 1000:1 이상의 종횡비와 함께 1  $\mu\text{m}$  초과, 임의로 5  $\mu\text{m}$  초과의 길이를 가질 수 있다. 상기 최소 치수는 약 10 nm 이상일 수 있다. 상기 리본은 상기 최소 두께의 2배 이상, 임의로 상기 최소 두께의 5배 이상인 너비를 가질 수 있다.

[0148] 박편은 20 nm 이상의 두께, 및 약 20 마이크론 이하 또는 10 마이크론, 2 마이크론, 임의로 약 0.1 마이크론의 두께, 및 5 내지 50 마이크론 범위의 다른 치수를 가질 수 있다.

[0149] 입자 크기 분포를 레이저 회절 방법, 예를 들어 마스터사이저(MasterSizer)<sup>TM</sup> 또는 광 디지털 영상화 방법을 사용하여 측정할 수 있다. 필러가 있는 입자의 형성에 사용되는 출발 물질 입자의 분말의 입자 크기의 분포를, 예를 들어 맬번 인스트루먼츠 리미티드(Malvern Instruments Ltd.)로부터 입수할 수 있는 마스터사이저(상표) 입자 크기 분석기를 사용하여, 레이저 회절에 의해 측정할 수 있으며, 여기에서 상기 측정되는 입자는 전형적으로 구형인 것으로 가정되고, 입자 크기를 구형 당량 부피 직경으로서 나타낸다. 이러한 방식으로 측정된 분말 중 입자의 크기 분포를 직경  $D_n$ 으로서 나타낼 수 있으며, 여기에서 상기 분말의 부피의  $n\%$  이상은  $D$  이하로 측정된 구형 당량 부피 직경을 갖는 입자로부터 형성된다.

[0150] 활성 입자의 분말에서, 바람직하게는 상기 분말의 부피의 20% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상이 본 발명에서 한정된 범위내의 직경  $D_n$ 을 갖는 입자들로부터 형성된다.

[0151] BET(브루나우어, 에메트 앤드 텔러(Brunauer, Emmett and Teller)) 기법을 사용하여 측정된 활성 입자의 단위 질량당 표면적은 0.1  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 범위일 수 있다. 바람직하게 상기는 1  $\text{m}^2/\text{g}$  초과이고, 보다 바람직하게 상기는 5  $\text{m}^2/\text{g}$  초과이다. 단위 질량당 표면적은 바람직하게는 200  $\text{m}^2/\text{g}$  미만이다. 바람직하게 상기는 100  $\text{m}^2/\text{g}$  미만이고, 보다 바람직하게 상기는 60  $\text{m}^2/\text{g}$  미만 또는 50  $\text{m}^2/\text{g}$  미만이고, 가장 바람직하게 상기는 35  $\text{m}^2/\text{g}$  미만이다.

[0152] 활성 미립자 물질은 구조화된 입자, 예를 들어 코어 및 상기 코어로부터 연장되는 필러, 바람직하게는 미세다공성 또는 중간다공성 필러를 갖는 입자, 및 입자 표면상에 기공을 갖는 입자 또는 입자 부피 전체를 통해 기공을 갖는 입자일 수 있다.

[0153] 거대다공성 입자의 표면은 상기 입자의 표면에, 50 nm 이상의 치수를 가질 수 있는 상기 입자 물질 내 공간, 공극 또는 채널과 상기 물질의 실질적으로 연속적인 네트워크를 가질 수 있다. 상기와 같은 공극은 상기 입자 부피 전체를 통해 존재하거나 또는 상기 입자의 영역으로 한정될 수 있다. 입자는 필러 영역 및 기공 영역을 가질 수 있다. 다공성 입자는 50 nm 이상 100 nm 이하의 기공 벽 두께를 가질 수 있다. 다공성 입자는 30 nm 이상 120 nm 이하의 물질 두께를 가질 수 있다.

[0154] 바람직한 구조화된 입자는 규소 및 다공성 규소의 필러가 있는 입자를 포함하는 구조화된 규소, 및 구조화된 규소 복합 입자이다.

[0155] 벌크 형태 또는 미립자 형태의 다공성 규소를 분쇄하여 목적하는 범위 내의 표면적 및 정전용량을 갖는 다공성 규소를 제공할 수 있다. 본 발명에서 다공성 입자 단편의 사용은 또한 본 발명의 범위 내에 포함된다.

[0156] 필러가 있는 입자의 경우에 상기 입자는 하기 중 하나로부터 선택될 수 있다:

[0157] -규소 코어로부터 연장되고 상기 코어와 일체형인 규소 필러를 갖는 상기 규소 코어를 갖는 입자

[0158] -전도성 물질의 비-규소 코어, 예를 들어 그라파이트 코어와 상기 코어로부터 연장되는 필러를 갖는 입자; 및

[0159] -전도성 물질의 비-규소 코어, 예를 들어 그라파이트 코어를 갖고, 규소 쉘로 코팅되며, 상기 규소 쉘로부터 연장되고 상기 쉘과 일체형인 규소 필러를 갖는 입자.

[0160] 상기 필러는 코어-쉘 구조일 수 있으며, 상기 내부 코어는 외부 쉘 물질에 대해 상이한 물질의 것이고 이때 상기 코어 및/또는 쉘은 규소를 함유한다. 상기 코어 및 필러가 상이한 물질의 것인 경우에, 상기 코어는 전기활성 물질, 예를 들어 전도성 비-활성 물질, 예를 들어 전도성 탄소일 수도, 아닐 수도 있다.

[0161] 필러가 있는 입자는 15 내지 50%, 20 내지 40% 또는 25 내지 25% 범위의 필러 질량 분획(PMF)을 가질 수 있으며, 여기에서 PMF는 필러의 질량/필러가 있는 입자의 총 질량에 의해 제공된다.

[0162] 도 3A는 출발 물질을 예칭시켜 필러가 있는 입자를 형성시키는, 상기 필러가 있는 입자의 첫 번째 형성 방법을 예시하며, 여기에서 출발 물질(301)을 상기 출발 물질의 표면에 선택적인 예칭을 위한 예칭 제형에 노출시켜 코어(305) 및 필러(307)를 갖는 필러가 있는 입자(303)를 생성시킨다.

[0163] 상기 방법에 의해 형성된 필러가 있는 입자 코어의 부피가 상기 출발 물질의 부피보다 작고, 상기 코어의 표면이 상기 필러와 일체형임을 알 것이다. 상기 필러가 있는 입자의 크기는 상기 출발 물질의 크기와 동일하거나 또는 이보다 작을 수 있다.

[0164] 표면에 규소를 갖는 물질의 적합한 예칭 공정은, 상기 규소 중에 기공을 형성시키든 또는 예칭된 규소 표면으로부터 연장되는 필러를 형성시키든, 상기 출발 물질을 불화 수소, 금속 이온의 공급원, 예를 들어 은 또는 구리로 처리하고, 이를 규소 및 산화제, 예를 들어 나이트레이트 이온의 공급원의 표면상에 무전해 침착시킴을 포함하는 금속을 이용한 화학 예칭(한편으로 갈바닉 교환 예칭 또는 갈바닉 예칭이라 칭한다)이다. 적합한 예칭 공정에 대한 보다 상세한 내용은 예를 들어 문헌[Huang et al., *Adv. Mater.* 23, pp 285-308(2011)]에서 찾을 수 있다.

[0165] 상기 예칭 공정은 금속을 출발 물질의 규소 표면상에 형성시키는 단계 및 예칭 단계를 포함한 2 개의 단계를 포함할 수 있다. 상기 예칭 단계에는 환원될 수 있는 이온의 존재가 필요하다. 상기 목적에 적합한 예시적인 양 이온은 은, 철(III), 알칼리 금속 및 암모늄의 나이트레이트를 포함한다. 필러의 형성은 무전해 침착된 금속 아래의 영역에서 선택적으로 발생하는 예칭의 결과인 것으로 생각된다.

[0166] 상기 금속 침착 및 예칭 단계는 단일 용액 중에서 발생하거나 또는 2 개의 별도의 용액 중에서 발생할 수도 있다.

[0167] 상기 예칭 공정에 사용된 금속을 재사용을 위해, 특히 상기 금속이 은과 같은 값비싼 금속인 경우, 상기 반응 혼합물로부터 회수할 수도 있다.

[0168] 필러가 있는 입자의 형성에 적합한 예시적인 예칭 공정은 WO 2009/010758 및 WO 2010/040985에 개시되어 있다.

[0169] 사용될 수 있는 다른 예칭 공정은 반응성 이온 예칭, 및 임의로 상기 필러 배열을 한정하기 위해 리소그래피를 사용하는, 다른 화학 또는 전기화학 예칭 기법을 포함한다.

[0170] 상기 필러가 있는 입자가 제2 물질, 예를 들어 규소로 코팅된 탄소로부터 형성된 헬과 함께 그의 코어 중심에 제1 물질을 포함하는 경우, 상기 입자는 복합 탄소/규소 코어를 갖는 필러가 있는 입자를 형성시키기 위해서 규소-코팅된 탄소를 상기 규소 헬의 두께 미만의 깊이까지 예칭시킴으로써 형성될 수 있다.

[0171] 예칭은 10 마이크론 이하의 높이를 갖는 필러를 형성시키기 위해 2 내지 10 마이크론 미만, 임의로 0.5 마이크론 이상의 깊이로 있을 수 있다. 상기 필러는 임의의 모양을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 필러는 분지되거나 분지되지 않을 수도 있으며; 실질적으로 직선이거나 흰 것일 수 있고; 실질적으로 일정한 두께 또는 테이퍼링을 가질 수도 있다.

[0172] 상기 필러를 코어 또는 코어 밖으로 성장하는 필러 상에서의 성장, 부착 또는 융합 필러와 같은 방법을 사용하여 입자 코어 상에서 형성시키거나 상기 코어에 부착시킬 수 있다. 도 3B는 필러(307), 바람직하게는 규소 필러, 예를 들어 규소 나노와이어가 출발 물질(301), 예를 들어 규소 또는 탄소(예를 들어 그라파이트 또는 그래핀) 출발 물질 상에서 성장하거나 또는 상기 물질에 부착되는, 필러가 있는 입자의 제2 형성 방법을 예시한다. 상기 생성된 필러가 있는 입자(303)의 입자 코어(305)의 부피는 상기 출발 물질(301)의 부피와 실질적으로 동일 할 수도 있다. 즉, 상기 출발 물질의 표면은 상기 필러(307)가 연장되는 상기 입자 코어(305)의 표면을 제공할 수도 있다.

[0173] 필러의 예시적인 성장 방법은 화학 증착(CVD) 및 증기-액체-고체(VLS) 방법을 사용하는 유동화된 층상 반응기를 포함한다. 상기 VLS 방법은 상기 출발 물질 표면 상에 액체 합금 소적을 형성시킨 다음(여기에서 와이어가 성장한다) 증기 형태의 상기 물질을 도입시켜 필러를 형성시키며, 상기 필러는 상기 액체 내로 확산된다. 상기 액체/고체 계면에서의 과포화 및 핵형성은 축방향 결정 성장을 유도한다. 상기 액체 합금 소적의 형성에 사용되는 촉매 물질은 예를 들어 Au, Ni 또는 Sn을 포함한다.

[0174] 나노와이어는 출발 물질의 하나 이상의 표면상에서 성장할 수 있다.

[0175] 필러를 또한 열 플라스마 또는 레이저 삭마 기법을 사용하여 상기 출발 물질의 표면 상에 생성시킬 수 있다.

[0176] 상기 필러를 또한 고체-액체-고체 성장 기법과 같은 방법을 사용하여 상기 출발 물질 밖으로의 나노와이어 성장에 의해 형성시킬 수도 있다. 일례로, 규소 또는 규소-기재 출발 물질 과립을 촉매 입자(예를 들어 Ni)로 코팅하고, 또 다른 원소를 함유하는 증기를 도입시키면서 액체 합금 소적이 상기 표면 상에 형성되도록 가열한다. 상기 증기는 상기 출발 물질을 함유하는 생성물과 상기 증기로부터의 다른 원소와의 축합을 유도하여, 상기 출발 물질 밖으로의 나노와이어의 성장을 발생시킨다. 상기 공정을, 상기 출발 물질이 모두 나노와이어에 포함되어 필러가 있는 입자를 생성시키기 전에 정지시킨다. 이 방법에서 상기 필러가 있는 입자의 코어는 상기 출발 물질보다 작을 것이다.

[0177] 출발 물질상에서 또는 상기 물질 밖으로 성장한 규소 필러는 도핑되지 않은 규소로서 성장하거나 또는, 상기 나노와이어 성장 동안 또는 성장-후 가공 단계 동안 도판트를 도입시킴으로써 도핑될 수도 있다.

[0178] 상기 필러들은 상기 코어의 표면상에서 이격된다. 하나의 배열에서, 실질적으로 모든 필러들이 이격될 수도 있다. 또 다른 배열에서, 상기 필러 중 일부는 함께 냉어리를 이룰 수도 있다.

[0179] 상기 입자 코어에 대한 출발 물질은 바람직하게는 미립자 형태, 예를 들어 분말이며, 상기 출발 물질의 입자는 임의의 모양을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 출발 물질 입자는 입방형, 실질적으로 구형 또는 회전 타원형 또는 박편 모양일 수 있다. 상기 입자 표면은 매끄럽거나, 거칠거나 각이 질 수 있고 상기 입자는 다면형이나 단일의 연속적으로 굽은 표면을 가질 수도 있다. 상기 입자는 다공성이거나 비-다공성일 수도 있다. 상기 입자의 형태를 당해 분야의 숙련가에게 공지된 광학 기법을 사용하여 측정할 수 있다. 주사 전자 현미경검사(SEM)를 사용하여 입자의 형태를 측정할 수 있다.

[0180] 입방형, 다면형, 박편형, 실질적으로 구형 또는 회전타원형의 출발 물질은 전구체 물질, 예를 들어 하기에 개시하는 바와 같은 도핑되거나 도핑되지 않은 규소를 분쇄하고, 이어서 상기 분쇄된 전구체 물질을 체질하거나 분류함으로써 수득될 수 있다. 예시적인 분쇄 방법은 분말 분쇄, 제트 밀링 또는 볼 밀링을 포함한다. 상기 전구체 물질의 크기, 모양 및 형태에 따라, 상이한 밀링 공정들이 상이한 크기, 모양 및 표면 평활도의 입자들을 생성시킬 수 있다. 박편 입자는 또한 상기 전구체 물질의 편평한 시트를 쪼개거나/분쇄함으로써 제조될 수 있다. 상기 출발 물질을 한편으로 다양한 침착, 열 플라스마 또는 레이저 삭마 기법에 의해 필름 또는 미립자층을 기재상에 침착시키고 상기 기재로부터 상기 필름 또는 미립자층을 제거하고 필요에 따라 이를 보다 작은 입자로 분쇄시킴으로써 제조할 수도 있다.

[0181] 상기 출발 물질은 실질적으로 동일한 크기의 입자를 포함할 수 있다. 한편으로, 상기 출발 물질은 입자 크기의 분포를 가질 수도 있다. 어느 경우든, 체 및/또는 분류기를 사용하여 목적하는 크기 한계 밖의 최대 또는 최소 크기를 갖는 일부 또는 전체 출발 물질을 제거할 수 있다.

[0182] 필러가 있는 입자가 규소를 포함하는 물질을 에칭시킴으로써 형성되는 경우에, 상기 출발 물질은 p- 또는 n-형의 도핑되지 않은 규소 또는 도핑된 규소 또는 혼합물, 예를 들어 게르마늄, 인, 알루미늄, 은, 봉소 및/또는 아연으로 도핑된 규소일 수 있다. 상기 규소는 약간의 도핑을 갖는 것이 바람직한데, 그 이유는 상기 도핑이 도핑되지 않은 규소에 비해 상기 에칭 공정 동안 상기 규소의 전도도를 개선시키기 때문이다. 상기 출발 물질은  $10^{19}$ <sup>19</sup> 내지  $10^{20}$ <sup>20</sup> 담체/cc를 갖는 임의로 p-도핑된 규소이다.

[0183] 상기 필러가 있는 입자의 형성에 사용되는 규소 과립은 질량 기준으로 90.00% 이상, 예를 들어 95.0% 내지 99.99%, 임의로 98% 내지 99.98%의 규소-순도를 가질 수 있다.

[0184] 상기 출발 물질은 과립으로 형성되는 반도체 산업에 사용되는 비교적 높은 순도의 규소 웨이퍼일 수 있다. 한편으로, 상기 과립은 비교적 낮은 순도의 야금 등급 규소일 수 있으며, 이는 산업적으로 입수될 수 있고 98% 이상의 규소 순도를 가질 수 있으며; 야금 등급 규소는 비교적 저렴한 비용 및 비교적 높은 결함 밀도(반도체 산업에 사용되는 규소 웨이퍼에 비해)로 인해 특히 적합하다. 이는 낮은 저항 및 따라서 높은 전도도를 유도하며, 이는 상기 필러 입자 또는 섬유가 충전식 전지에 애노드 물질로서 사용될 때 유리하다. 야금 등급 규소 중에 존재하는 불순물은 철, 알루미늄, 니켈, 봉소, 칼슘, 구리, 티타늄 및 바나듐, 산소, 탄소, 망간 및 인을 포함할 수 있다. 몇몇 불순물들, 예를 들어 Al, C, Cu, P 및 B는 도핑 원소를 제공함으로써 상기 출발 물질의 전도도를 더욱 개선시킬 수 있다. 상기와 같은 규소를 상기에 논의된 바와 같이 분쇄하고 분류할 수 있다. 상기와 같은 규소의 일례는 노르웨이 엘켐(Elkem)의 "실그레인(Silgrain)(상표)"이며, 이를 분쇄하고 체질하여(필요에 따라) 규소 과립을 생성시킬 수 있으며, 상기 과립은 입방형 및/또는 회전타원형일 수 있다.

[0185] 상기 에칭에 사용되는 과립은 결정성, 예를 들어 필요한 필러 높이 이상의 결정자 크기를 갖는 단- 또는 다중- 결정성일 수 있지만, 비결정성 출발 물질도 또한 에칭시킬 수 있음을 알 것이다. 상기 다중결정성 과립은 임의의 수, 예를 들어 2개 이상의 결정을 포함할 수도 있다.

[0186] 상기 필러가 있는 입자를 상술한 바와 같은 규소 필러의 성장에 의해 제조하는 경우, 상기 출발 물질은 전기활성 또는 비-전기활성 물질을 포함할 수 있으며, 금속 또는 탄소 기재 입자를 포함할 수 있다. 탄소 기재 출발 물질은 연질 탄소, 경질 탄소, 천연 및 합성 그라파이트, 그라파이트 산화물, 플루오르화된 그라파이트, 불소- 삽입된 그라파이트, 그래핀을 포함할 수 있다.

[0187] 그래핀 기재 출발 물질은 다수의 그래핀 나노시트(GNS) 및/또는 산화된 그래핀 나노시트(ox-GNS) 또는 나노 그래핀 소판(NGP)을 포함하는 입자를 포함할 수 있다. 그래핀 입자의 제조 방법은 박리 기법(물리적, 화학적 또는 기계적), MWCNT 또는 CNT의 언지핑(unzipping), CVD에 의한 에피택셜 성장 및 당의 환원을 포함한다.

[0188] 도 3a 및 3b에 예시된 규소-포함 입자의 코어는 실질적으로 구형이나, 상기 입자 코어는 실질적으로 구형, 회전 타원형(편구 및 장축 타원체), 및 불규칙적인 또는 규칙인 다면형 모양(실질적으로 입방체 및 입방형 모양)을 포함한 임의의 모양을 가질 수도 있다. 상기 필러가 연장되는 입자 코어 표면은 매끄럽거나, 거칠거나 각이질 수 있으며 다면형이거나 또는 단일의 연속적으로 굽은 표면을 가질 수도 있다. 상기 입자 코어는 다공성 또는 비-다공성일 수 있다. 입방형 코어는 상기 코어가 오직 2 개의 주면을 갖도록 그의 길이 또는 너비보다 실질적으로 더 작은 두께를 갖는 박편의 형태일 수도 있다.

[0189] 길이 L, 너비 W 및 두께 T의 치수들을 갖는 필러가 있는 입자 코어의 종횡비는 상기 코어의 길이 L 대 두께 T(L:T) 또는 너비 W 대 두께 T(W:T)의 비이며, 여기에서 상기 두께 T는 상기 입자 코어의 3 개 치수들 중 가장 작은 것으로 간주된다. 상기 종횡비는 완벽하게 구형인 코어의 경우에 1:1이다. 장축 타원체 또는 편구, 입방형 또는 불규칙한 모양의 코어는 바람직하게는 1.2:1 이상, 보다 바람직하게는 1.5:1 이상 및 가장 바람직하게는 2:1 이상의 종횡비를 갖는다. 박편형 코어는 3:1 이상의 종횡비를 가질 수 있다. 종횡비는 또한 당해 분야의 숙련가에게 공지된 광학 기법에 의해 측정될 수 있다.

[0190] 실질적으로 구형인 코어의 경우에, 필러는 상기 코어의 한쪽 또는 양쪽 반구상에 제공될 수 있다. 다면형 코어의 경우에, 필러는 상기 코어의 하나 이상(전부 포함)의 표면상에 제공될 수 있다. 예를 들어, 박편 코어의 경우에, 상기 필러는 상기 박편의 주면 중 단지 하나 또는 2 개의 주면 모두 상에 제공될 수 있다.

[0191] 상기 코어 물질을 비교적 높은 전도성 물질, 예를 들어 상기 필러보다 더 높은 전도도를 갖는 물질인 것으로 선택할 수 있으며, 상기 코어 물질의 하나 이상의 표면은 필러로 덮이지 않은 채로 있을 수도 있다. 상기 전도성 코어 물질의 하나 이상의 노출면은 모든 표면이 필러로 덮인 입자에 비해 더 높은 전도도의 상기 필러가 있는 입자를 포함하는 복합 애노드층을 제공할 수 있다.

[0192] 다공성 입자를 다수의 방법들, 예를 들어 EP2321441에 개시된 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 특히, 침전된 규소를 벌크 금속의 에칭에 의해 벌크 합금으로부터 단리시킬 수 있으나, 단 상기 에칭 방법은 상기 규소 구조를 에칭하는 것이 아니고 상기 금속을 에칭시켜야 한다. 부식제는 액체이거나 기체상일 수 있으며, 에칭을 지연시키는 임의의 부산물 형성을 제거하기 위한 첨가제 또는 하위-공정들을 포함할 수도 있다. 에칭을 화학적으로, 예를 들어 (A1의 경우에) 염화 제2철을 사용하여, 또는 황산 구리/염화 나트륨 전해질을 사용하여 전기화학적으로 수행할 수 있다. 방대한 다수의 공지된 알루미늄 부식제/방법들이 정교한 Si 구조물을 공격하지 않고, 상기 알루미늄을 에칭시킨 후에 완전하게 남긴다. 에칭 후에 남아있는, 예를 들어 결정성 규소에 부착되어 있는 임의의 알루미늄 또는 알루미늄 실리사이드는, 상기 규소 자체가 탁월한 Li-이온 애노드 후보이므로 애노드의 형성에 규소가 사용되는 경우 허용될 수 있으며, 임의의 알루미늄 및 금속간화합물 구조가 상기 규소에 필적하는 두께를 갖는 한 Li 삽입 순환을 견딜 수 있는 것으로 예상될 수 있다. 실제로, 알루미늄 및 금속간화합물은 또한 상기 규소와 금속 전극간의 전기 접촉을 이루는데 도움이 될 수 있다.

[0193] 상기 금속 기질의 충분한 에칭 후에, 상기 규소 구조물은 부식제내로 유리될 것이다. 상기는 일반적으로 오염 물질, 부산물(예를 들어 에칭처리에서 수산화 알루미늄), 및 에칭 도중 발생한 잔여물을 제거하기 위해 세척을 필요로 할 것이며, 이는 산 또는 다른 화학물질을 사용한 다음 상기 액체로부터 규소 구조물의 세정 및 분리에 의해 성취될 수 있고, 상기 분리는 여과, 원심분리 또는 다른 분리 방법에 의해 성취될 수 있다. 이어서 상기 구조물을 액체 혼탁액 중에서 처리할 수 있다.

[0194] 결합제

[0195] 예시적인 결합제는 폴리아미드, 폴리아크릴산(PAA) 및 그의 금속염, 특히 그의 알칼리 금속염, 폴리비닐알콜(PVA) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 나트륨 카복시메틸셀룰로스(Na-CMC), 스타이렌-부타다이엔 고무(SBR) 및 임의로 비-활성 전도성 첨가제를 포함한다. 결합제들의 공중합체 및 혼합물을 또한 사용할 수도 있다. 공-중합체 중의 각 단량체 또는 중합체 혼합물 중의 각 중합체의 상대적인 비율은 층 또는 하위-층 내 주요 활성 성분의 조성에 따라 변할 것이다.

[0196] 상기 결합제의 중량 평균 분자량( $M_w$ )을 주어진 용매 또는 용매 혼합물 중의 상기 결합제의 목적하는 용해도에 따라 선택할 수 있다. 예를 들어, PVDF는 약 200,000 내지 1,500,000 Da 범위의  $M_w$ 를 가질 수 있고, PAA는 약 400,000 내지 3,500,000 범위의  $M_w$ 를 가질 수 있다.

[0197] 중합체 또는 공중합체의 분자량은 당해 분야의 숙련가에게 널리 공지된 기법을 사용하여 쉽게 측정될 수 있다. 적합한 기법의 예는 정적 광산란, 작은각 중성자 산란, X-선 산란 및 용매 중 중합체 또는 공중합체 샘플의 침강 속도의 측정을 포함한다.

[0198] 결합제를 복합 애노드층의 0.5 중량% 이상 20 중량% 이하의 양으로 제공할 수 있다. 예를 들어, 결합제를 상기 복합 애노드층의 0.5 내지 20 중량%의 범위로 제공할 수 있다.

[0199] 본 발명자들은 상기 층의 주요 활성 성분에 따라 복합 애노드층에 대한 결합제를 선택함으로써 장치 성능을 개선시킬 수 있음을 발견하였다.

[0200] 결합제를 하기 중 하나 이상에 따라 선택할 수 있다: 주어진 활성 물질에 대해 제공된 밀착도; 활성 물질의 팽창을 수용하는 상기 결합제의 능력; 및 상기 결합제가 용해성인 용매.

[0201] 예를 들어, 활성 규소의 비교적 높은 고유 정전용량은 금속 삽입시 상당한 팽창을 겪음을 의미한다. 따라서, 주요 활성 성분으로서 규소를 갖는 층에 대한 결합제는 바람직하게는 제한된 균열 또는 균열 없이 상기 팽창을 수용할 수 있는 물질들 중에서 선택된다. 상당한 팽창을 겪는 활성 물질에 대한 결합제는 비-탄성중합체성 중합체일 수 있다. 상기 규소 입자의 양호한 밀착성을 제공하고 상기 복합 애노드의 팽창을 허용하는 활성 규소에 적합한 예시적인 결합제는 폴리아크릴산(PAA) 및 그의 염, 예를 들어 나트륨 폴리아크릴레이트(NaPAA), 폴리에틸렌 말레산 무수물/말레산(PEMA), 나트륨 폴리에틸렌 말레산 무수물/산 NaPEMA, 폴리비닐 알콜(PVA), 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리실록산, 폴리티오펜, 폴리페닐렌 살파이드, 폴리파이렌, 폴리카바졸, 폴리인돌, 폴리아제핀, 폴리퀴놀렌, 폴리퀴녹살렌, 폴리(페플루오로설폰산), 설폰화된 폴리테트라플루오로에틸렌 및 설폰화된 폴리에테르 캐톤, 유멜라닌 및 그의 유도체이다. PAA 및 그의 염이 특히 바람직하다.

[0202] 상당한 팽창을 겪지 않는 물질에 대한 결합제는 탄성중합체성 중합체일 수 있다. 그라파이트는 금속 삽입시 상당한 팽창을 겪지 않으며, 따라서 주요 활성 성분으로서 그라파이트를 갖는 층에 사용되는 결합제는 상당한 팽창을 수용할 필요는 없지만, 바람직하게는 그라파이트 입자에 대해 양호한 밀착성을 제공한다. 주요 활성 성분으로서 그라파이트를 갖는 층에 사용되는 예시적인 결합제는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 스타이렌-부타다이엔 고무(SBR), 폴리페닐렌 비닐렌, 폴리(플루오렌), 폴리나프탈렌, 폴리아릴비닐렌, 카복시메틸셀룰로스(CMC) 및 폴리아세틸렌이다. PVDF가 특히 바람직하다.

[0203] 탄성 및 비-탄성 중합체의 혼합물 또는 공-중합체를 포함하는 결합제는, 상기 활성 물질이 30% 이하의 부피 팽창을 갖는 전기활성 물질 및 90 부피% 초파의 부피 팽창을 갖는 전기활성 물질의 혼합물을 포함하는 경우 사용될 수 있다. 상기 공-중합체 결합제의 조성은 30% 이하의 부피 팽창을 갖는 전기활성 물질 및 90 부피% 초파의 부피 팽창을 갖는 전기활성 물질이 존재하는 상대적인 비율에 따라 변할 것이다.

[0204] 인접한 복합 애노드층들에 대한 결합제는 상이한 용매에 용해성일 수 있다. 예를 들어, 제1 복합 애노드층에 대한 결합제는 비극성 용매에 용해성이고 극성 용매에는 실질적으로 불용성일 수 있으며, 제2의 인접한 복합 애노드층에 대한 결합제는 극성 용매에 용해성이고 비-극성 용매에는 실질적으로 불용성일 수 있다.

[0205] 10 중량%의 규소 및 90 중량%의 그라파이트를 포함하는 전기활성 성분을 80 중량% 이하로 포함하는 층 또는 하위-층은 10 중량% NaPAA 및 90 중량% PVDF를 포함하는 결합제를 포함할 수 있다. 적합하게는 상기 층 또는 하위-층을, 각각의 성분을 그의 양립성 결합제의 용액과 혼합하여 슬러리를 형성시키고 이어서 상기 2개의 슬러리를 혼합하여 상기 활성 물질 및 상기 결합제 모두의 혼합물을 포함하는 슬러리를 형성시킴으로써 제조한다. 예를 들어, 제1 슬러리는, NMP 중의 PVDF의 용액을 전기활성 물질로서 그라파이트 입자와 혼합함으로써 제조한다. 제2 슬러리는, 수중의 NaPAA의 용액을 규소 입자와 혼합함으로써 제조한다. 이어서 상기 제1 및 제2 슬러리를 목적하는 비율로 합하여 규소 및 그라파이트의 혼합물을 포함하는 복합 하위-층을 제공한다.

[0206] 첨가제

[0207] 각각의 복합 애노드층은 독립적으로 하나 이상의 미립자 비-활성 전도성 첨가제, 예를 들어 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 켓젠플랙, 램프블랙, 아세틸렌블랙, 피치블랙 및 그레핀을 함유할 수 있다. 카본 블랙의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예는 중기 성장한 카본 섬유(VGCF), 탄소 나노튜브(CNT) 및 켓젠플랙 EC600을 포함하는 혼합물을 포함한다. 존재하는 경우, 첨가제를 상기 조성물의 0.25 내지 20 중량%, 임의로 0.25 내지 10 중량%의 양으로 제공할 수 있다. 탄소 섬유의 예는 VGCF 및 중간-단계 피치 기재 탄소 섬유를 포함한다.

[0208] 전지 제작

[0209] 전극 기판, 예를 들어 집전체상에 층들 또는 하위-층들을 침착시키는 방법은 닉터 블레이드 스프레딩, 분무 코팅, 정전기 코팅, 회전 코팅, 분말 코팅, 수직 코팅, 딥 코팅 및 화학적 증착을 포함한다. 이들 기법 중 다수와 관련된 코팅 매개변수들은 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있다.

[0210] 상기 슬러리를 집전체(상술한 바와 같을 수 있다) 상에 침착시킬 수 있다. 필요한 경우, 예를 들어 규소 입자를 서로 및/또는 집전체에 직접 결합시키기 위해서 추가의 처리를 수행할 수도 있다. 결합제 물질 또는 다른 코팅층들을 또한 초기 형성 후 상기 복합 전극층의 표면에 적용할 수도 있다.

[0211] 적합한 캐쏘드 물질의 예는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ , 및  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 를 포함한다. 상기 캐쏘드 집전체는 일반적으로 3 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다. 상기 캐쏘드 집전체로서 사용될 수 있는 물질의 예는 알루미늄, 스테인레스 강, 니켈, 티타늄 및 소결된 탄소를 포함한다.

[0212] 상기 전해질은 적합하게는 리튬염을 함유하는 비-수성 전해질이며, 비제한적으로 비-수성 전해질 용액, 고체 전해질 및 무기 고체 전해질을 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 비-수성 전해질 용액의 예는 비-양성자성 유기 용매, 예를 들어 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트, 감마 부티로 락톤, 1,2-다이메톡시 에탄, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 다이메틸셀록사이드, 1,3-다이옥소란, 품아미드, 다이메틸풀아미드, 아세토나이트릴, 나이트로메탄, 메틸포메이트, 메틸 아세테이트, 인산 트라이메스터, 트라이메톡시 메탄, 셀폴란, 메틸 셀폴란 및 1,3-다이메틸-2-이미다졸리디온을 포함한다.

[0213] 유기 고체 전해질의 예는 폴리에틸렌 유도체 폴리에틸렌옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스터 중합체, 폴리에스터 설파이드, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 이온 해리기를 함유하는 중합체를 포함한다.

[0214] 무기 고체 전해질의 예는 리튬염의 나이트라이드, 할라이드 및 설파이드, 예를 들어  $\text{Li}_5\text{Ni}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiSiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{LiOH}$  및  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 를 포함한다.

[0215] 상기 리튬염은 적합하게는 선택된 용매 또는 용매들의 혼합물 중에 용해성이다. 적합한 리튬염의 예는  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiBC}_4\text{O}_8$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$  및  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 를 포함한다.

[0216] 상기 전해질이 비-수성 유기 용액인 경우, 상기 애노드와 캐쏘드 사이에 분리기가 삽입된 배터리를 제공한다. 상기 분리기는 전형적으로, 높은 이온 투과성 및 높은 기계적 강도를 갖는 절연 물질로 형성된다. 상기 분리기는 전형적으로 0.01 내지 100  $\mu\text{m}$ 의 기공 직경 및 5 내지 300  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다. 적합한 전극 분리기의 예는 미세-다공성 폴리에틸렌 필름을 포함한다.

[0217] 실시예[0218] 일반적인 장치 제작 공정 - 비교상의 하이브리드 장치

[0219] 단일 복합 하이브리드 애노드층을 갖는 스웨이지록(Swagelok)(상표)-스타일 시험 전지를, 활성 물질로서 활성 규소 물질 및 그라파이트, 쇼와 덴코(Showa Denko)로부터 입수할 수 있는 연장물 전도성 탄소 첨가제 VGCF 및 BOC로부터 입수할 수 있는 PVDF 결합제의 조성을 갖는 애노드층을 사용하여 제조하였다. 상기 복합 애노드층을, 10  $\mu\text{m}$  두께의 구리 호일상에 상기 복합층 성분들의 슬러리로부터 침착시켰다. 알루미늄 호일상의 NCA 캐쏘드( $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) 및 상기 두 전극 사이에 톤엔(Tonen) 분리기를 사용하였다. 상기 전극들 및 분리기를, 첨가제로서 VC(비닐리덴 카보네이트, 3 중량%), FEC(플루오로에틸렌 카보네이트, 10 중량%) 및

CO<sub>2</sub>(0.2 중량%)를 함유하는 EC/EMC 중의 1M LiPF<sub>6</sub>의 전해질 용액으로 적셨다.

[0220] VC는 중국 항조우 시놀라이트 인더스트리얼(Hangzhou Sinolite Industrial)로부터 입수할 수 있다.

[0221] EC는 중국 파마블록(Pharmablock)으로부터 입수할 수 있다.

[0222] EMC는 중국 션양 메이야오 켐 리미티드(Shenyang Meiyao Chem. Ltd)로부터 입수할 수 있다.

[0223] PAA는 중국 상하이 유킹 켐 테크 캠파니 리미티드(Shanghai Yuking Chem Tech Co Ltd)로부터 입수할 수 있다.

[0224] 상기 애노드의 성분들을 중량비 85:9:3:3 그라파이트:규소:VGCF:결합제로 제공하였다.

일반적인 장치 제작 공정 - 예시적인 이중 층 장치

[0226] 장치를, 2개의 복합 애노드층을 형성시킴을 제외하고, 비교 장치에 대한 일반적인 공정에 따라 제조하였다.

[0227] 제1 복합 애노드층을, 그라파이트:VGCF:PVDF9400 성분들을 94:3:3 중량비로 함유하는 슬러리를 침착시켜 m'당 65 그램(gsm)의 그라파이트의 코트 중량을 형성시킴으로써 구리 호일상에 형성시켰다. 상기 슬러리는 입방 센티미터당 1.6 그램의 그라파이트를 함유하였다.

[0228] 제2 복합 애노드층을, 활성 규소:PAANa:SGF6:Cmix 성분들을 70:14:12:4 중량비로 함유하는 슬러리를 침착시킴으로써 상기 제1 복합 애노드층상에 형성시켰으며, 여기에서 PAANa는 폴리아크릴산의 나트륨염이고; SGF6은 텁칼리미티드에 의해 제조된 텁렉스<sup>TM</sup> SGF6 그라파이트 입자이고; Cmix는 각각 탄소 나노튜브, 쇼와 덴코로부터 입수할 수 있는 VGCF 탄소 나노섬유, 및 애즈코노벨(AzkoNobel)로부터 입수할 수 있는 EC600 카본 블랙 물질의 5:5:2 중량 혼합물이다.

[0229] 상기 코트 중량은 m'당 65 그램의 그라파이트였다. 상기 슬러리는 m'당 6 그램의 활성 규소를 함유하였다.

[0230] 비교 및 예시적인 장치를 규소 섬유: 규소 입자; 규소 코어와 상기 코어로부터 연장되는 규소 필러를 갖는 필러가 있는 규소 입자; 및 다공성 규소(다공성 입자 단편 포함) 중에서 선택된 활성 규소를 사용하여 제조하였다.

[0231] 규소 입자를 99.86%의 순도, 148  $\mu$ V/K의 시벡(Seebeck) 계수 및 5.2의 BET 값을 갖는, 노르웨이 엘켐의 "실그레인(상표)" 분말로서 입수할 수 있다.

[0232] 필러가 있는 규소 입자는, 출발 "실그레인(상표)" 입자를 WO 2009/010758에 개시된 바와 같은 공정에 의해 에칭함으로써 제조하였다.

[0233] 규소 섬유는, 99.5 중량% 초과의 순도를 갖는 규소 입자를 에칭시켜 제조한 필러가 있는 규소 입자로부터 필러를 탈착시킴으로써 제조하였다.

[0234] 다공성 규소는, WO 2012/028857에 개시된 바와 같은 공정에 의해 Al-Si 기질 물질을 에칭시켜 제조하였다.

[0235] 하기 표 2는 상기 규소 구조(직경, 길이 및 표면적 포함)가, 최초 주기 손실, 및 전지가 그의 초기 정전용량의 80%에 도달하기 전에 겪을 수 있는 주기수에 어떻게 영향을 미치는지를 나타낸다.

[표 2]

[0237]

최초 주기 손실 및 80% 정전용량까지의 주기수를 가리키는 하이브리드 및 이중-총 전지에 대한 실험 데이터

| Silicon Material                       | Cell Structure           | Cell Type | Diameter of silicon material $\mu\text{m}^*$   | Length of silicon material                          | BET of silicon material $\text{m}^2/\text{g}$ | Porosity of silicon material | First Cycle Loss | Number of cycles to 80% capacity |
|--|--------------------------|-----------|--|---|---|------------------------------|------------------|----------------------------------|
| Powder particle                        | Hybrid                   | Half cell | $D_{10}=2.80$<br>$D_{50}=4.6$<br>$D_{90}=7.6$  | -   | 5.2   | -                            | 35%              | <10                              |
|  | Hybrid                   | Full cell | $D_{10}=2.80$<br>$D_{50}=4.6$<br>$D_{90}=7.6$  | -   | 5.2   | -                            | -                | -                                |
|  | Bi-layer                 | Full cell | $D_{10}=2.80$<br>$D_{50}=4.6$<br>$D_{90}=7.6$  | -   | 5.2   | -                            | -                | -                                |
| Fibre silicon                          | Hybrid wafer             | Half cell | -  | -   | -   | -                            | 27%              | ~6                               |
|  | Bi-layer f-Si from wafer | Half cell | -  | -   | -   | -                            | 6.5%             | 20                               |
|  | Bi-layer                 | Full cell | 100-900nm (av. 330nm)                          | 1.35 – 8.5 $\mu\text{m}$ (av. 4.25 $\mu\text{m}$ )  | 174   | 0.33cc/g                     | 32%              | 60                               |
|  | Bi-layer                 | Full cell | 60 – 640nm (av. 290nm)                         | 1.13 – 4.35 $\mu\text{m}$ (av. 2.99 $\mu\text{m}$ ) | 51.5m2/g                                      | 0.1616cc/g                   | 20%              | 40                               |
| Pillared particle silicon<br>PMF = 43% | Hybrid                   | Half cell | $D_{10}=2.4$<br>$D_{50}=4.3$<br>$D_{90}=7.5$   | 1 $\mu\text{m}$                                     | 19.7m2/g                                      | -                            | 24%              | 4-8                              |
|  | Bi-layer                 | Half cell | $D_{10}=2.4$<br>$D_{50}=4.3$<br>$D_{90}=7.5$   | 1 $\mu\text{m}$                                     | 19.7m2/g                                      | -                            | 11.5%            | 60                               |
|  | Bi-layer                 | Full cell | $D_{10}=2.4$<br>$D_{50}=4.3$<br>$D_{90}=7.5$   | 1 $\mu\text{m}$                                     | 19.7m2/g                                      | -                            | 12.7%            | 60                               |
| Porous silicon                         | Hybrid                   | Half cell | $D_{10}=0.82$<br>$D_{50}=2.3$<br>$D_{90}=5.93$ | -   | 27.3m2/g                                      | 0.64cc/g                     | -                | -                                |
|  | Bilayer                  | Half cell | $D_{10}=0.82$<br>$D_{50}=2.3$<br>$D_{90}=5.93$ | -   | 27.3m2/g                                      | 0.64cc/g                     | 8.5%             | 140                              |
|  | Bi-layer                 | Full cell | $D_{10}=0.82$<br>$D_{50}=2.3$<br>$D_{90}=5.93$ | -   | 27.3m2/g                                      | 0.64cc/g                     | 15%              | 40                               |

[0238]

상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 최초 주기 손실 및 80% 정전용량까지의 주기수를, 이중 총 애노드 구조를 갖는 장치, 및 모든 활성 물질을 함유하는 단일 복합 애노드총을 갖는 "하이브리드" 장치에 대해서 획득하였다.

[0240]

필러가 있는 규소 입자를 함유하는 장치를 참조하여, 최초 주기 손실은 상기 비교상의 하이브리드 장치에 비해 예시적인 이중 총 장치의 경우 실질적으로 더 낮고 80% 정전용량까지의 주기수는 실질적으로 더 높다.

[0241]

본 발명의 어딘가에 사용된 바와 같은 "최초 주기 손실"은 상기 배터리의 최초 충전 및 방전 주기 동안 상실된 상기 배터리의 초기 충전 용량의 비율을 의미한다. 본 발명의 어딘가에 사용된 바와 같은 "80% 정전용량까지의 주기수"는 상기 배터리의 초기 충전 용량이 80% 아래로 떨어지기 전에 가능한 상기 배터리의 충전 및 방전 주기의 수를 의미한다.

[0242]

하이브리드 반쪽 전지를, 그라파이트, 규소, 증기 성장된 탄소 섬유 및 PVDF 결합제를 85:9:3:3의 비로 포함하는 전극 조성물을 사용하여 제조하였다. 상기 물질을 상기 집전체상에 66 gsm의 두께로 주조하였으며 1.5 g/cc의 밀도를 갖는다. 리튬 캐쏘드 및 토넨 분리기를 사용하였다. 1 부피부의 에틸 카보네이트(EC), 3 부피부의 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 15 중량%의 플루오로 에틸 카보네이트(FEC) 및 3 중량%의 비닐카보네이트(VC)를 포

함하는 용매 중의 1.2M의 LiPF6 용액을 포함하는 전해질을 사용하였다.

[0243] 스웨이지록(상표) 반쪽 전지를, 상기 전지를 1 내지 0.005 V에서 1주기 동안 c/25의 충전 속도로 충전함으로써 형성시켰다. 상기 배터리를 일정한 전압에서 2시간 동안 c/5의 속도로 또는 일정한 전류에서 c/20의 속도로 충전함으로써 충전시켰다. 상기 전지를 일정한 전압에서 c/5의 속도로 방전시켰다.

[0244] 하이브리드 전체 전지를, 1.2  $\text{mAh cm}^{-2}$ 의 애노드 정전용량, 2.7  $\text{mAh cm}^{-2}$ 의 정전용량을 갖는 캐쏘드 및 상술한 바와 같은 분리기 및 전해질을 갖는 상술한 바와 같은 전극 조성물을 사용하여 제조하였다. 스웨이지록(상표) 전체 전지를, 1 내지 0.005 V에서 1주기 동안 c/25의 충전 속도로 충전함으로써 형성시켰다. 상기 배터리를 일정한 전압에서 2시간 동안 c/5의 속도로 또는 일정한 전류에서 c/20의 속도로 충전함으로써 충전시켰다. 상기 전지를 일정한 전압에서 c/5의 속도로 방전시켰다.

[0245] 이중-층 반쪽 전지를, 그라파이트를 포함하는 제1 그라파이트층, 중기 성장된 탄소 섬유(VGCF) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 결합제를 94:3:3의 비로 포함하고 구리 집전체상에 70 gsm의 활성 그라파이트를 포함하는 애노드를 형성시킴으로써 제조하였다. 활성 규소, 나트륨 폴리아크릴레이트 결합제, 그라파이트 및 전도성 탄소를 70:14:12:4의 비로 포함하고 8 gsm의 활성 규소를 포함하는 제2 규소층을 상기 제1 층 위에 적용시켰다. 리튬 캐쏘드 및 토넨(상표) 분리기를 사용하였다. 상기 애노드, 캐쏘드 및 분리기를 스웨이지록(상표) 전지에서 함께 결합시키고 1 부피부의 에틸 카보네이트(EC), 3 부피부의 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 15 중량%의 플루오로 에틸 카보네이트(FEC) 및 3 중량%의 비닐카보네이트(VC)를 포함하는 용매 중의 1.2M의 LiPF6 용액을 포함하는 전해질을 가하였다.

[0246] 이중-층 반쪽 전지를 (4  $\text{mAh}$ 의 추정된 캡을 기준으로) 1 내지 0.005 V에서 1주기 동안 c/25의 충전 속도로 충전 및 방전시킴으로써 형성시켰다. 이어서 상기 전지를 일정한 전압에서 2시간 동안 c/5의 속도로 또는 일정한 전류에서 c/20의 속도로 충전시키고 c/5에서 방전시킴으로써 순환시켰다.

[0247] 이중-층 전체 전지를, 1.2  $\text{mAh cm}^{-2}$ 의 정전용량을 갖는 상술한 이중-층 애노드, 2.7  $\text{mAh cm}^{-2}$ 의 정전용량을 갖는 캐쏘드, 상술한 바와 같은 토넨(상표) 분리기 및 전해질을 사용하여 제조하였다. 상기 애노드, 캐쏘드, 분리기 및 전해질을 스웨이지록(상표) 전지로 조립하였다. 상기 전지를, 1 충전/방전 주기 동안 3 내지 4.3 V에서 c/25에서 충전함으로써 형성시켰다. 이어서 상기 전지를 일정한 전류 일정한 전압 조건하에서 3 내지 4.2 V에서 c/3으로 충전시켰다.

[0248] 도 4는 하이브리드 애노드 및 리튬 캐쏘드를 포함하는 스웨이지록(상표) 반쪽 전지에 대한 정전용량 대 주기수를 예시한다. 애노드 물질은 그라파이트, 분말화된(에칭되지 않은) 규소 분말, VGCF & PVDF 결합제의 85:9:3:3의 혼합물을 포함한다. 상기 전지의 캐쏘드는 리튬이다.

[0249] 도 5는 도 4에 사용된 스웨이지록(상표) 하이브리드 반쪽 전지에 대한 정전용량 보존 대 주기수를 예시한다. 상기 하이브리드 반쪽 전지는 대략 4.6  $\mu\text{m}$ 의 D50 반경을 갖는 에칭되지 않은 규소 분말을 포함한다.

[0250] 도 6은 이중-층 애노드 및 리튬 캐쏘드를 포함하는 스웨이지록(상표) 반쪽 전지에 대한 정전용량 대 주기수를 예시한다. 애노드 물질은 제1 그라파이트층, 및 분말화된 규소 분말로부터의 pp-Si, PAA 결합제, VGCF & 그라파이트를 70:14:12:4의 비로 포함하는 제2 층을 포함하는 이중 층을 포함한다. 상기 그라파이트층은 94:3:3 비의 그라파이트, VGCF 및 PVDF 결합제로부터 형성된다. 상기 전지의 캐쏘드는 리튬이다.

[0251] 도 7은 Si 층 중에 활성 물질로서 pp-Si를 포함하는 전체 이중-층 전지에 대한 정전용량 보존을 예시한다.

[0252] 도 8은 이중-층 전체 전지에 대한 정전용량 대 주기수를 예시하며, 여기에서 캐쏘드는 그라파이트 기재 물질의 제1 층 및 4.6  $\mu\text{m}$ 의 평균 직경을 갖는 규소의 필러가 있는 입자를 포함하는 제2 층을 포함한다. 상기 제1 층은, 70 gsm의 두께로 주조되고 1.6 g/cc의 활성 그라파이트를 함유하는, 94:3:3 비의 그라파이트, VGCF, PVDF 결합제로부터 형성된다. 상기 제2 층은 70:14:12:4의 비로 pp-Si, 나트륨 폴리아크릴레이트 결합제 그라파이트 및 전도성 탄소를 포함하고 8 gsm 활성 규소를 함유한다. 상기 애노드는 1.2  $\text{mAh cm}^{-2}$ 의 정전용량을 갖는다. 상기 캐쏘드는 2.7  $\text{mAh cm}^{-2}$ 의 정전용량을 갖는다.

[0253] 도 9는 이중-층 전체 전지에 대한 정전용량 보존 대 주기수를 예시하며, 여기에서 애노드는 그라파이트 기재 물질의 제1 층 및 4.6  $\mu\text{m}$ 의 평균 직경을 갖는 규소의 필러가 있는 입자를 포함하는 제2 층을 포함한다.

[0254] 도 10은 이중-층 반쪽 전지에 대한 정전용량 대 주기수를 예시하며, 여기에서 애노드는 70 gsm의 두께로 주조되고 1.6 g/cc의 활성 그라파이트를 함유하는, 94:3:3 비의 그라파이트, 중기 성장된 탄소 섬유 및 PVDF 결합제를

포함하는 제1 층, 및 70:14:12:4의 비로 웨이퍼 유래된 규소 섬유, 나트륨 폴리아크릴레이트 결합제, 그라파이트 및 전도성 탄소를 포함하고 8 gsm 활성 규소의 두께로 주조된 제2 층을 포함한다. 상기 캐쏘드는 리튬이다.

[0255] 도 11은 이중-층 반쪽 전지에 대한 정전용량 보존 대 주기수를 예시하며, 여기에서 애노드는 70 gsm의 두께로 주조되고 1.6 g/cc의 활성 그라파이트를 함유하는, 94:3:3 비의 그라파이트, 증기 성장된 탄소 섬유 및 PVDF 결합제를 포함하는 제1 층, 및 70:14:12:4의 비로 웨이퍼 유래된 규소 섬유, 나트륨 폴리아크릴레이트 결합제, 그라파이트 및 전도성 탄소를 포함하고 8 gsm 활성 규소의 두께로 주조된 제2 층을 포함한다. 상기 캐쏘드는 리튬이다.

[0256] 도 12는 이중-층 전체 전지에 대한 정전용량 대 주기수를 예시하며, 여기에서 애노드는 70 gsm의 두께로 주조되고 1.6 g/cc의 활성 그라파이트를 갖는, 94:3:3 비의 그라파이트, 증기 성장된 탄소 섬유 및 PVDF 결합제를 포함하는 제1 층, 및 70:14:12:4의 비로,  $174 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 및 0.33 cc/g의 다공도를 갖는 규소 섬유, 나트륨 폴리아크릴레이트 결합제, 그라파이트 및 전도성 탄소를 포함하고 8 gsm의 활성 Si의 두께로 주조된 제2 층을 포함한다. 상기 애노드는  $1.2 \text{ mAh/cm}^2$ 의 정전용량을 갖는다.  $2.7 \text{ mAh/cm}^2$ 의 정전용량을 갖는 캐쏘드를 사용한다.

[0257] 도 13은 이중-층 전체 전지에 대한 정전용량 보존 대 주기수를 예시하며, 여기에서 애노드는 70 gsm의 두께로 주조되고 1.6 g/cc의 활성 그라파이트를 갖는, 94:3:3 비의 그라파이트, 증기 성장된 탄소 섬유 및 PVDF 결합제를 포함하는 제1 층, 및 70:14:12:4의 비로,  $174 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 및 0.33 cc/g의 다공도를 갖는 규소 섬유, 나트륨 폴리아크릴레이트 결합제, 그라파이트 및 전도성 탄소를 포함하고 8 gsm의 활성 Si의 두께로 주조된 제2 층을 포함한다. 상기 애노드는  $1.2 \text{ mAh/cm}^2$ 의 정전용량을 갖는다.  $2.7 \text{ mAh/cm}^2$ 의 정전용량을 갖는 캐쏘드를 사용한다.

[0258] 도 14는 이중-층 전체 전지에 대한 정전용량 대 주기수를 예시하며, 여기에서 애노드는 70 gsm의 두께로 주조되고 1.6 g/cc의 활성 그라파이트를 갖는, 94:3:3 비의 그라파이트, 증기 성장된 탄소 섬유 및 PVDF 결합제를 포함하는 제1 층, 및 70:14:12:4의 비로,  $51.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 및 0.1616 cc/g의 다공도를 갖는 규소 섬유, 나트륨 폴리아크릴레이트 결합제, 그라파이트 및 전도성 탄소를 포함하고 8 gsm의 활성 Si의 두께로 주조된 제2 층을 포함한다. 상기 애노드는  $1.2 \text{ mAh/cm}^2$ 의 정전용량을 갖는다.  $2.7 \text{ mAh/cm}^2$ 의 정전용량을 갖는 캐쏘드를 사용한다.

[0259] 도 15는 이중-층 전체 전지에 대한 정전용량 보존 대 주기수를 예시하며, 여기에서 애노드는 70 gsm의 두께로 주조되고 1.6 g/cc의 활성 그라파이트를 갖는, 94:3:3 비의 그라파이트, 증기 성장된 탄소 섬유 및 PVDF 결합제를 포함하는 제1 층, 및 70:14:12:4의 비로,  $51.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 및 0.1616 cc/g의 다공도를 갖는 규소 섬유, 나트륨 폴리아크릴레이트 결합제, 그라파이트 및 전도성 탄소를 포함하고 8 gsm의 활성 Si의 두께로 주조된 제2 층을 포함한다. 상기 애노드는  $1.2 \text{ mAh/cm}^2$ 의 정전용량을 갖는다.  $2.7 \text{ mAh/cm}^2$ 의 정전용량을 갖는 캐쏘드를 사용한다.

[0260] 도 16은 이중-층 반쪽 전지에 대한 정전용량 대 주기수를 예시하며, 여기에서 애노드는 71 gsm의 두께로 주조되고 1.6 g/cc의 활성 그라파이트를 갖는, 94:3:3 비의 그라파이트, 증기 성장된 탄소 섬유 및 PVDF 결합제를 포함하는 제1 층, 및 70:14:12:4의 비로,  $27.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 및 0.64 cc/g의 다공도를 갖는 에칭된 알루미늄 규소 유래된 규소, 나트륨 폴리아크릴레이트 결합제, 그라파이트 및 전도성 탄소를 포함하고 8 gsm의 활성 Si의 두께로 주조된 제2 층을 포함한다. 상기 애노드는 리튬이다.

[0261] 도 17은 이중-층 반쪽 전지에 대한 정전용량 보존 대 주기수를 예시하며, 여기에서 애노드는 71 gsm의 두께로 주조되고 1.6 g/cc의 활성 그라파이트를 갖는, 94:3:3 비의 그라파이트, 증기 성장된 탄소 섬유 및 PVDF 결합제를 포함하는 제1 층, 및 70:14:12:4의 비로,  $27.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 및 0.64 cc/g의 다공도를 갖는 에칭된 알루미늄 규소 유도된 규소, 나트륨 폴리아크릴레이트 결합제, 그라파이트 및 전도성 탄소를 포함하고 8 gsm의 활성 Si의 두께로 주조된 제2 층을 포함한다. 상기 캐쏘드는 리튬이다.

[0262] 도 18은 이중-층 전체 전지에 대한 정전용량 대 주기수를 예시하며, 여기에서 애노드는 70 gsm의 두께로 주조되고 1.6 g/cc의 활성 그라파이트를 갖는, 94:3:3 비의 그라파이트, 증기 성장된 탄소 섬유 및 PVDF 결합제를 포함하는 제1 층, 및 70:14:12:4의 비로,  $27.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 및 0.64 cc/g의 다공도를 갖는 에칭된 알루미늄 규소 유래된 규소, 나트륨 폴리아크릴레이트 결합제, 그라파이트 및 전도성 탄소를 포함하고 8 gsm의 활성 Si의 두께

로 주조된 제2 층을 포함한다. 상기 애노드는  $1.2 \text{ mAh/cm}^2$ 의 정전용량을 갖는다.  $2.7 \text{ mAh/cm}^2$ 의 정전용량을 갖는 캐쏘드를 사용한다.

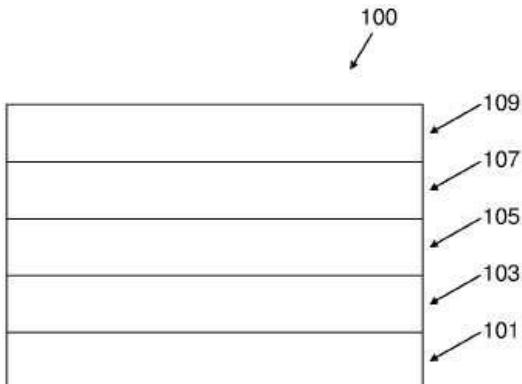
[0263] 도 19는 이중-층 전체 전지에 대한 정전용량 보존 대 주기수를 예시하며, 여기에서 애노드는 70 gsm의 두께로 주조되고 1.6 g/cc의 활성 그라파이트를 갖는, 94:3:3 비의 그라파이트, 증기 성장된 탄소 섬유 및 PVDF 결합제를 포함하는 제1 층, 및 70:14:12:4의 비로,  $27.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 및 0.64 cc/g의 다공도를 갖는 에칭된 알루미늄 규소 유래된 규소, 나트륨 폴리아크릴레이트 결합제, 그라파이트 및 전도성 탄소를 포함하고 8 gsm의 활성 Si의 두께로 주조된 제2 층을 포함한다. 상기 애노드는  $1.2 \text{ mAh/cm}^2$ 의 정전용량을 갖는다.  $2.7 \text{ mAh/cm}^2$ 의 정전용량을 갖는 캐쏘드를 사용한다.

[0264] 본 발명을 주로 충전식 리튬 이온 배터리를 참조하여 개시하였지만, 본 발명을 다른 충전식 금속 이온 배터리, 예를 들어 비체한적으로 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 마그네슘 이온 배터리에 적용할 수도 있음을 알 것이다. 더욱 이, 본 발명에 개시된 다층 구조물을 금속 이온 배터리 외의 일련의 전기 및/또는 광학 장치, 예를 들어 비체한적으로 유동 전지 배터리, 연료 전지, 태양전지, 필터, 센서, 전기 및 열 캐페시터, 미세-유체 장치, 기체 또는 증기 센서, 열 또는 유전체 절연 장치, 광 또는 다른 형태의 전자기 조사의 투과, 흡수 또는 반사율의 조절 또는 변화를 위한 장치에 사용할 수 있음을 알 것이다.

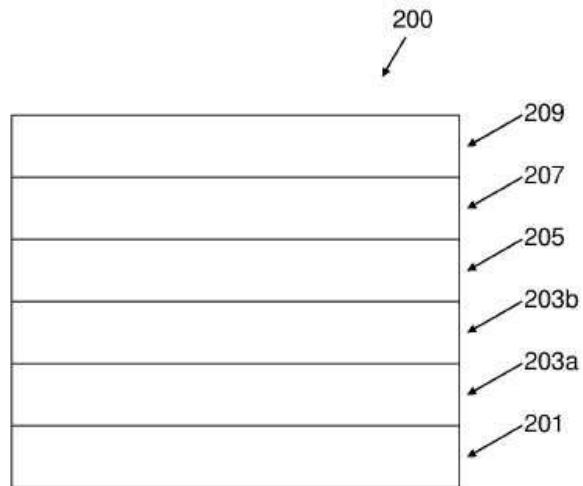
[0265] 본 발명을 특정한 예시적인 실시태양들에 관하여 개시하였지만, 본 발명에 개시된 다양한 변화, 변경 및/또는 조합들은 하기 특허청구범위에 설명된 바와 같은 본 발명의 범위로부터 이탈됨 없이 당해 분야의 숙련가들에게 자명함을 알 것이다.

## 도면

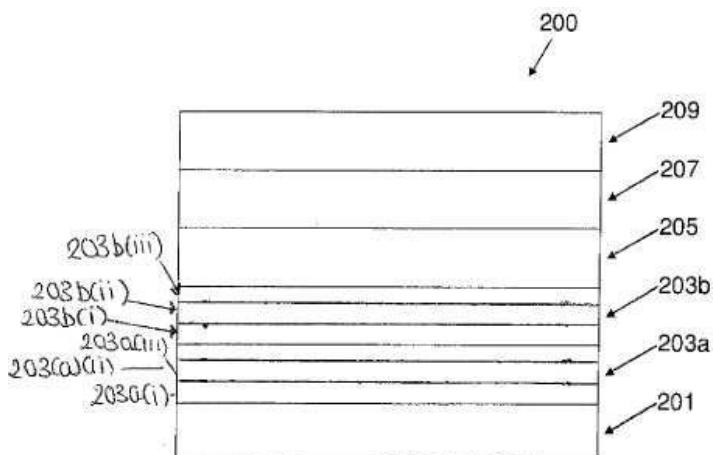
### 도면1



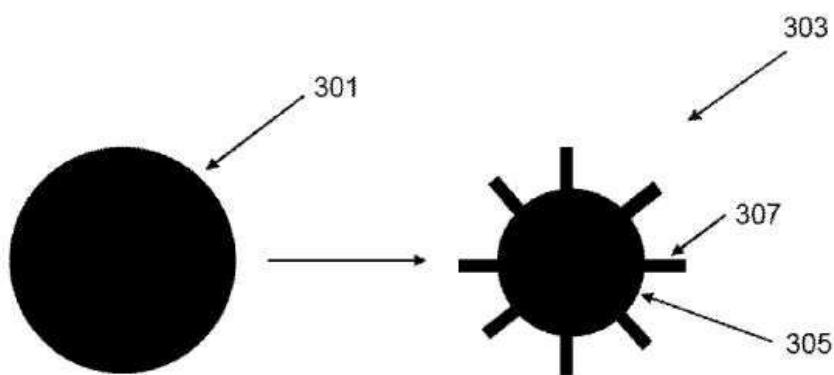
도면2a



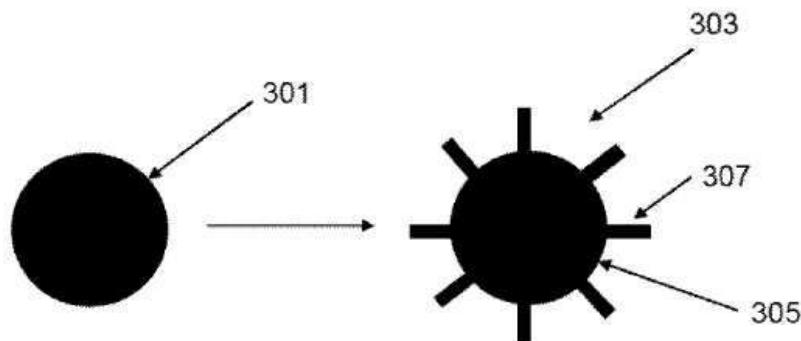
도면2b



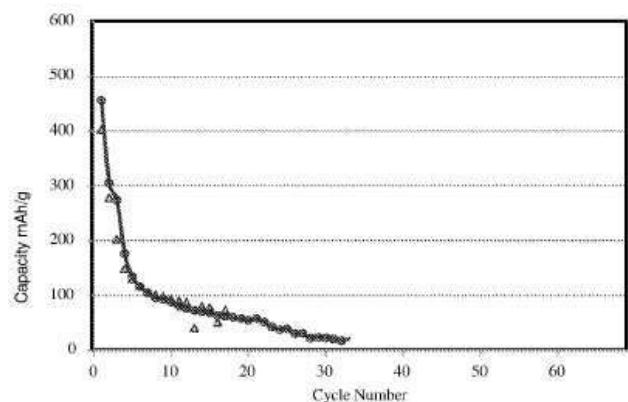
도면3a



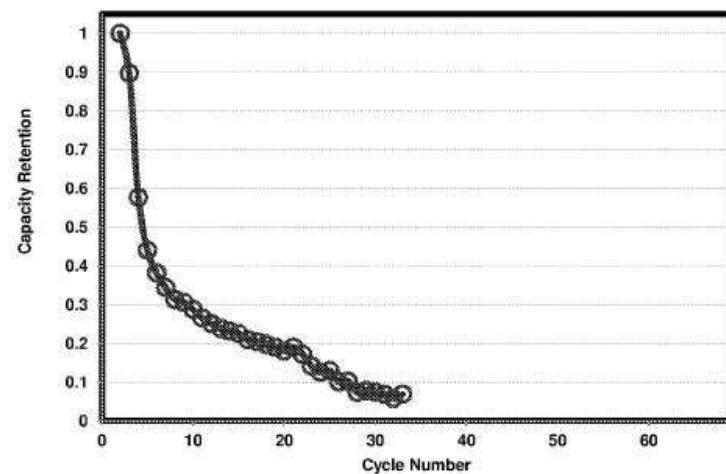
도면3b



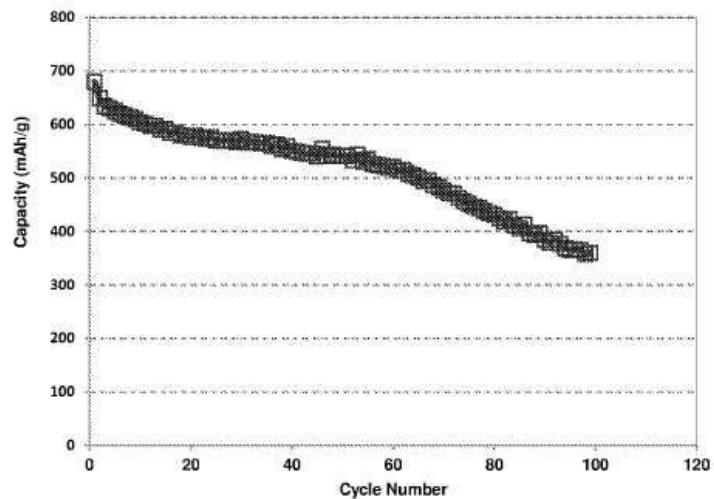
도면4



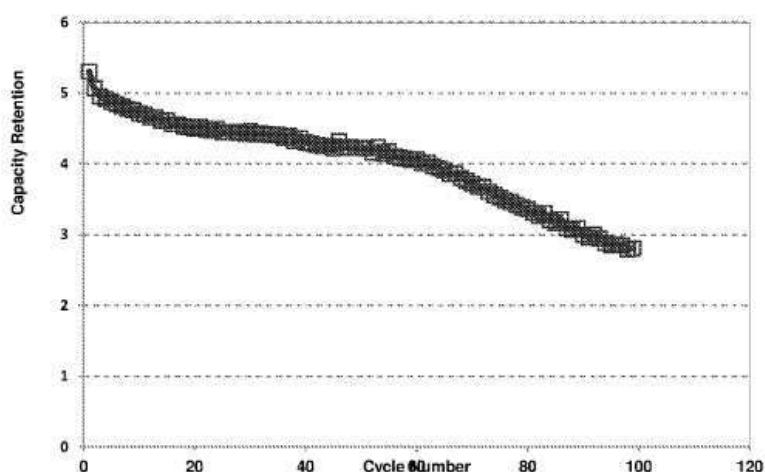
도면5



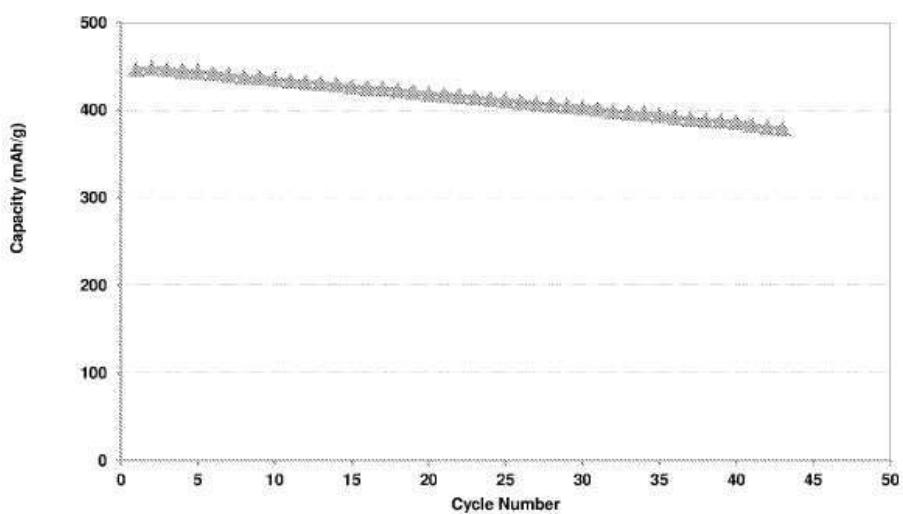
도면6



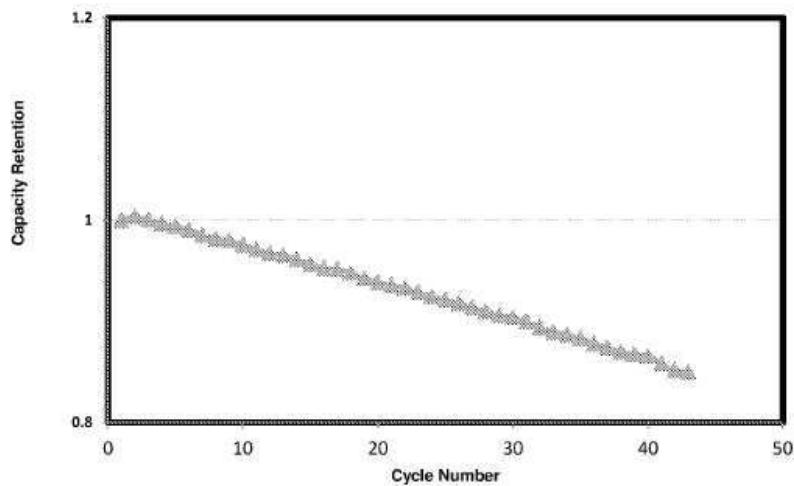
도면7



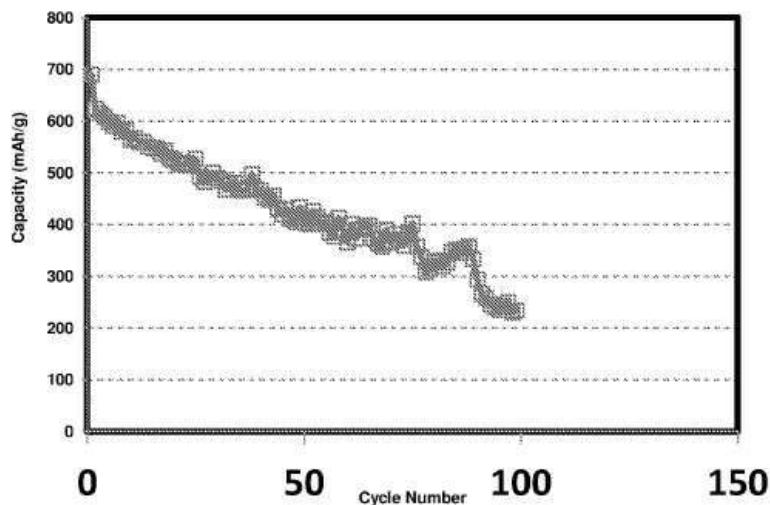
도면8



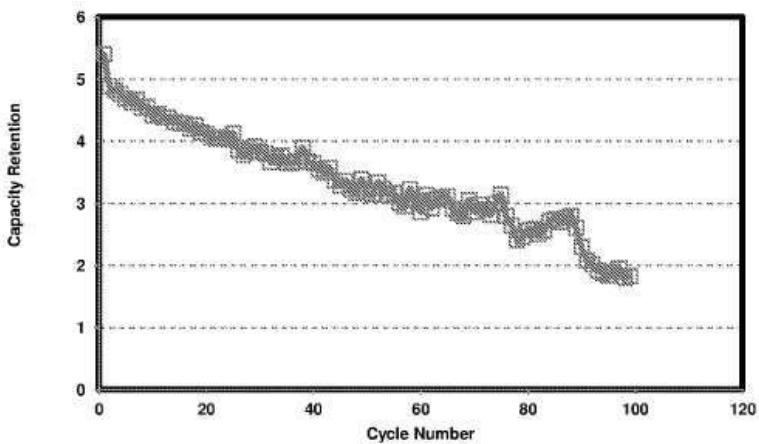
도면9



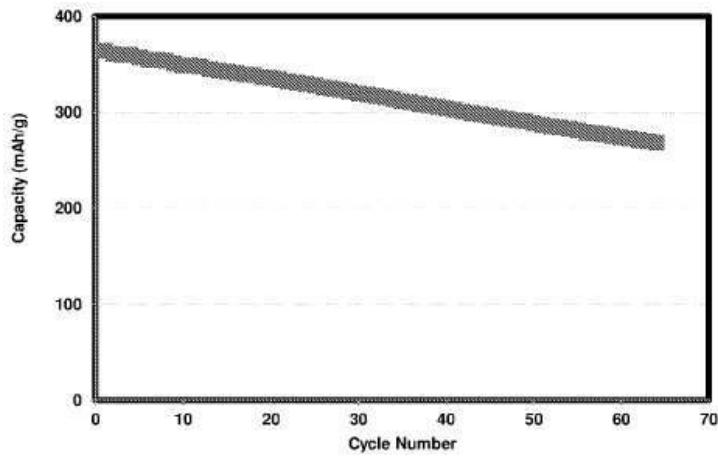
도면10



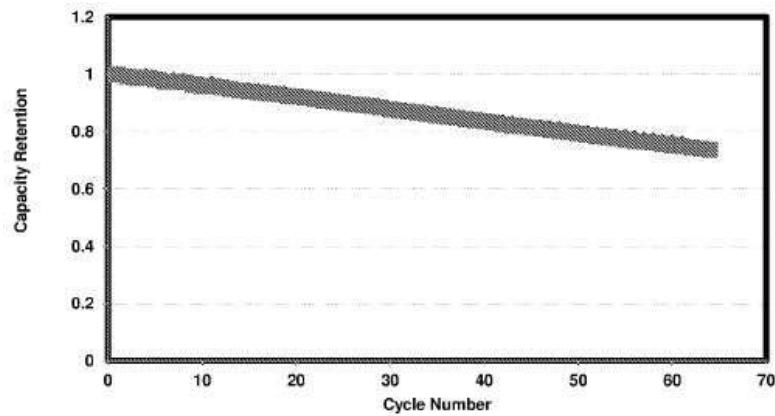
도면11



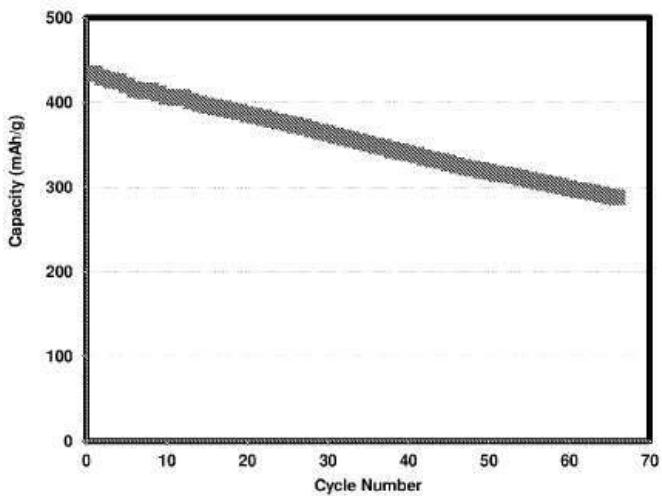
도면12



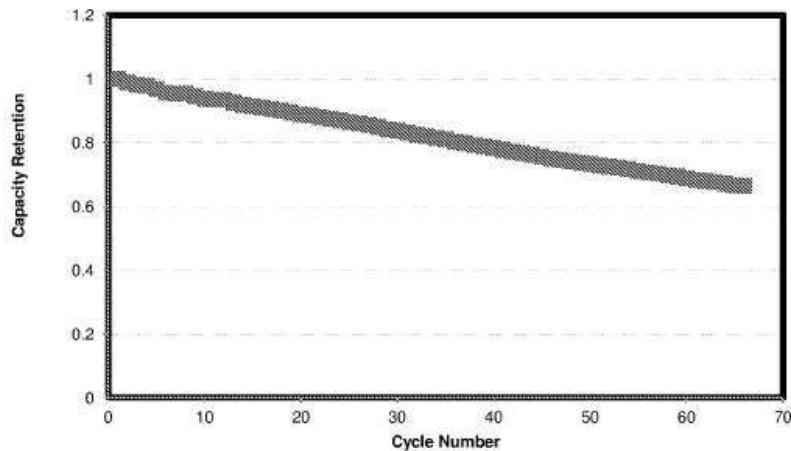
도면13



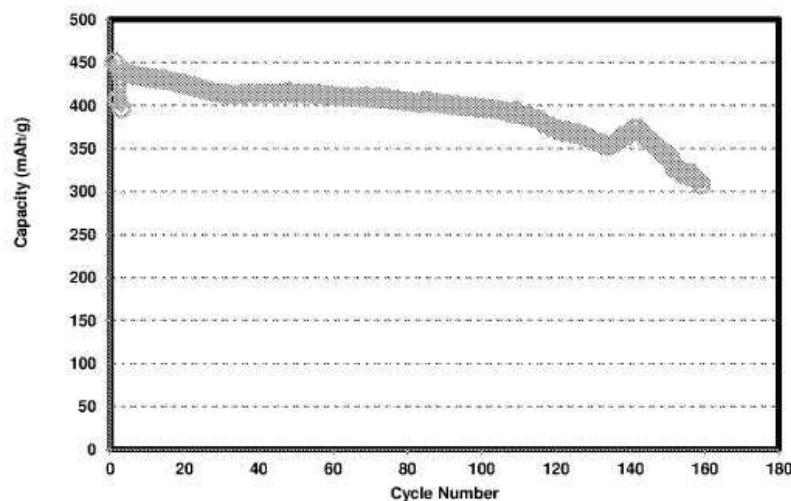
도면14



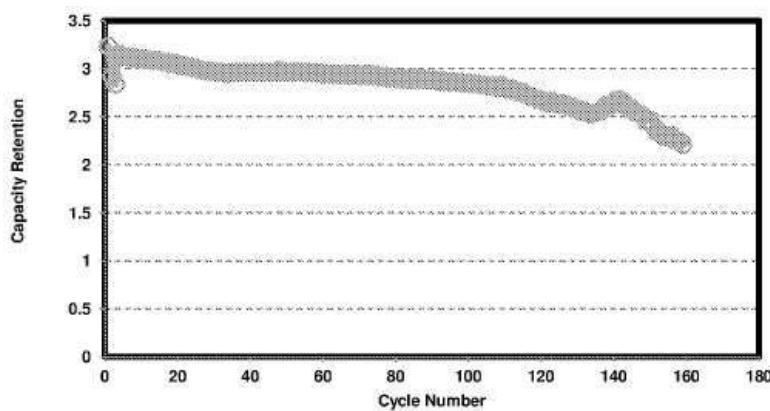
도면15



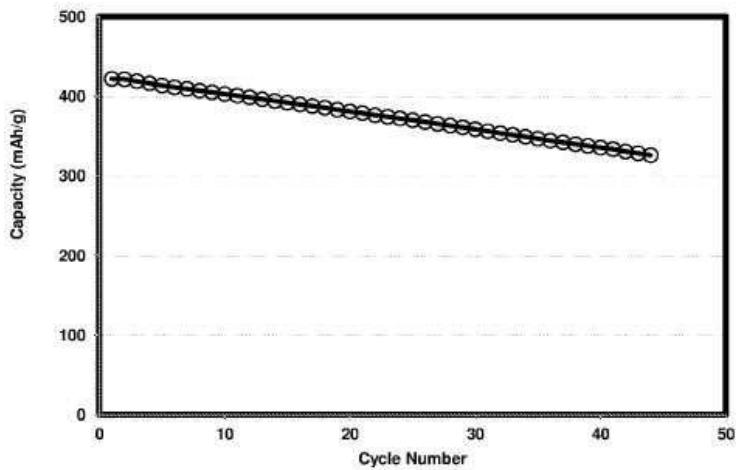
도면16



도면17



도면18



도면19

