



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월11일

(11) 등록번호 10-1379236

(24) 등록일자 2014년03월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)*C08L 33/04* (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7024737(분할)

(22) 출원일자(국제) 2010년05월07일

심사청구일자 2011년10월20일

(85) 번역문제출일자 2011년10월20일

(65) 공개번호 10-2012-0090766

(43) 공개일자 2012년08월17일

(62) 원출원 특허 10-2011-7024523

원출원일자(국제) 2010년05월07일

심사청구일자 2011년10월18일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2010/000923

(87) 국제공개번호 WO 2010/130976

국제공개일자 2010년11월18일

(30) 우선권주장

0908088.8 2009년05월11일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006339093 A*

KR100721500 B1*

US20070092796 A1*

JP2000173607 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

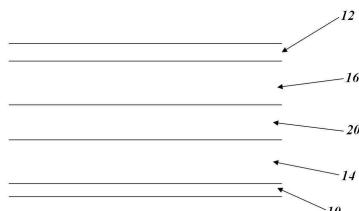
전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 정진우

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 재충전 전지 셀용 바인더

(57) 요 약

리튬 이온 재충전 전지 셀용 전극에 있어서, 전지는 접전체(10, 12), 캐소드층(16), 세페레이터 및 애노드층(14)을 포함하고, 응집성 덩어리는 실리콘과 고분자 바인더를 포함한 활성물질을 포함하고, 고분자 바인더는 아크릴산(acrylic acid), 3-부테노산(3-butenoic acid), 2-메타크릴산(2-methacrylic acid), 2-펜텐산(2-pentenoic acid), 2,3-디메틸아크릴산(2,3-dimethylacrylic acid), 3,3-디메틸아크릴산(3,3-dimethylacrylic acid), 트랜스-부텐이산(trans-butenedioic acid), 시스-부텐이산(cis-butenedioic acid)과 이타콘산(itaconic acid)으로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체의 단일중합체 또는 공중합체이고 선택적으로 단일중합체 또는 공중합체의 알칼리 금속염(alkali metal salt)이다. 이 실리콘은 적어도 99.60%의 순도를 가지며, 적어도 0.03 중량% 분량의 철, 적어도 0.09 중량% 분량의 알루미늄, 적어도 0.01 중량% 분량의 칼슘 및 적어도 0.001 중량% 분량의 티타늄을 포함하는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 불순물을 포함한다. 바인더는 실리콘과 혼합되어 접전체에 접착되는 응집성 덩어리를 형성하고, 응집성 덩어리를 접전체와의 전기 접촉 상태로 유지한다.

대 표 도 - 도1

특허청구의 범위

청구항 1

집전체; 고분자 바인더와 실리콘 입자들을 포함하는 활성물질을 포함한 응집성 덩어리를 포함하는 리튬 이온 재충전 전지 셀용 전극에 있어서,

상기 고분자 바인더는 아크릴산(acrylic acid), 3-부테노산(3-butenoic acid), 2-메타크릴산(2-methacrylic acid), 2-펜텐산(2-pentenoic acid), 2,3-디메틸아크릴산(2,3-dimethylacrylic acid), 3,3-디메틸아크릴산(3,3-dimethylacrylic acid), 트랜스-부텐이산(trans-butenedioic acid), 시스-부텐이산(cis-butenedioic acid) 및 이타콘산(itaconic acid)으로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체의 단일중합체(homo-polymer) 또는 공중합체(co-polymer)이고 선택적으로 상기 단일중합체 또는 공중합체의 알칼리 금속염(alkali metal salt)이며,

상기 실리콘 입자들은 적어도 99.60 중량%의 실리콘을 포함하고, 적어도 0.03 중량% 분량의 철, 적어도 0.09 중량% 분량의 알루미늄, 적어도 0.01 중량% 분량의 칼슘 및 적어도 0.001 중량% 분량의 티타늄을 포함하는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 불순물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 재충전 전지 셀용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 활성물질은 20 내지 100 중량%의 실리콘 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 활성물질은 적어도 50 중량%의 실리콘 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 고분자 바인더의 알칼리 금속염이 리튬, 나트륨 또는 칼륨의 염인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 실리콘 입자들은 입자상, 섬유상, 필라가 있는 입자상(pillared particles) 또는 이들의 혼합형태로 제공되는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 실리콘 입자들은 직경 3 내지 15 μm 범위의 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 실리콘 입자들은 직경 4.5 μm 의 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 실리콘 입자들은 직경 80 내지 500nm의 섬유들을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 실리콘 입자들은 길이 20 내지 300 μm 의 섬유들을 포함하는 것을 특징을 하는 전극.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 실리콘 입자들은 직경 15 내지 25 μm 의 필라가 있는 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 실리콘 입자들은 필라 높이 1 내지 4 μm 의 필라가 있는 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 응집성 덩어리가 도전율 향상 물질(conductivity enhancing material)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 도전율 향상 물질이 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케чен 블랙(ketjen black), 채널 블랙(channel black) 및 탄소 섬유들을 포함하는 그룹에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 응집성 덩어리가 흑연과 경질 탄소에서 선택된 활성물질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 응집성 덩어리가 76 중량%의 실리콘 활성물질, 12 중량%의 바인더 및 12 중량%의 도전성 탄소를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 응집성 덩어리가 80 중량%의 실리콘 활성물질, 8 중량%의 바인더 및 12 중량%의 도전성 탄소를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 고분자 바인더가 50,000보다 큰 분자량을 갖는 폴리아크릴산 또는 그의 알칼리 금속염인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 고분자 바인더가 450,000보다 큰 분자량을 갖는 폴리아크릴산 또는 그의 알칼리 금속염인 것을 특징으로

하는 전극.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 따른 전극을 포함하는 리튬 이온 전지.

청구항 20

제19항에 따른 리튬 이온 전지를 포함하는 장치.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 리튬 이온 재충전 전지 셀에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 리튬 이온 재충전 전지 셀용 바인더에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

리튬 이온 재충전 전지 셀은 현재 탄소/흑연 기반의 애노드(Anode)를 사용하고 있다. 도 1은 흑연 기반의 애노드 전극을 포함하는 종래 리튬 이온 재충전 전지 셀 한 개의 기본 구성을 나타낸다. 전지는 셀을 하나만 포함할 수 있지만 한 개 이상의 셀을 포함하기도 한다.

[0003]

전지 셀은 대체로 애노드에 구리 접전체(Current Collector; 10), 캐소드(Cathode)에 알루미늄 접전체(12)를 포함하여 구성되고, 두 접전체는 적절하게 외부의 부하 또는 충전원 등에 연결할 수 있게 된다. 이 명세서에서 "애노드" 및 "캐소드"의 용어는 양단이 부하에 이어지게 배치한 전지라는 상황에서 사용하는 것으로서, "애노드"는 전지의 음극, "캐소드"는 양극을 지칭한다. 흑연 기반 복합체 애노드층(14)은 접전체(10)를 덮고 리튬 함유 금속 산화물 기반 복합체 캐소드층(16)은 접전체(12)를 덮는다. 다공성 플라스틱 스페이서Spacer) 또는 세퍼레이터(Separator; 20)가 흑연 기반 복합체 애노드층(14)과 리튬 함유 금속 산화물 기반 복합체 캐소드층(16) 사이에 제공되는데, 다공 플라스틱 스페이서 또는 세퍼레이터(20), 복합체 애노드층(14) 및 복합체 캐소드층(16) 내에는 전해액 재료가 분산되어 있다. 어떤 경우에는, 다공 플라스틱 스페이서 또는 세퍼레이터(20)를 고분자 전해질 재료로 대체할 수 있고, 그 경우 고분자 전해질 재료는 복합체 애노드층(14)과 복합체 캐소드층(16) 모두에 존재할 수 있다.

[0004]

이 전지 셀이 완전 충전되었을 때, 리튬은 캐소드 내부 리튬 함유 금속 산화물로부터 전해질을 통해 흑연 기반 애노드로 이송된 후 흑연과 반응하여 삽입된 상태에서 보통 LiC₆인 리튬 탄소 화합물을 생성한다. 흑연은, 복합체 애노드층에서 전기화학적으로 활성인 재료로서, 372 mAh/g의 최대용량을 갖는다.

[0005]

공지된 바와 같이, 흑연 대신에 실리콘을 활성 애노드 재료로 이용할 수 있다(예컨대 Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak in Adv. Mater. 1998, 10, No. 10). 일반적 인식은 실리콘이 리튬 이온 재충전 전지에서 활성 애노드 재료로 이용될 때 현재 이용되는 흑연보다 상당히 높은 용량을 제공할 수 있다는 것이다. 실리콘은 전기화학 전지에서 리튬과의 반응으로 화합물 Li₂₁Si₅로 변환될 때 4,200 mAh/g의 최대 이론용량을 가져서 흑연의 최대용량보다 상당히 높다. 따라서, 리튬 이온 재충전 전지에서 흑연을 실리콘으로 대체할 수 있으면, 단위질량당 및 단위부피당 축적에너지를 상당히 높게 달성할 수 있다.

[0006]

흑연 기반의 애노드를 이용한 리튬 이온 재충전 전지 셀에서는, 흑연이 미립자 분말형태이고 입자들은 바인더(Binder)로 접합된다. 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride: PVDF)와 스티렌부타디엔고무(styrene butadiene rubber: SBR)가 흑연 애노드에서 가장 흔하게 사용되는 바인더이지만 다른 추천 바인더의 예를 들면, 미국 특허 제5660948호에서 개시한 리튬 이온 전지의 탄소 애노드 내 바인더로서, 에틸렌-플로필렌 디엔 삼단량체(ethylene-propylenediene termonomer), PVDF, 에틸렌-아크릴산 코폴리머(ethylene-acrylic acid copolymer) 및 에틸렌 비닐 아세테이트 코폴리머(ethylene vinyl acetate copolymer)가 있다.

[0007]

미국 특허 제6399246호는 폴리아크릴산(poly(acrylic acid))이 리튬 이온 전지 셀의 흑연 애노드에서 양호한 접착성을 제공하지 못함을 지적하고 폴리아크릴아미드(polyacrylamide) 바인더의 사용을 청구하였다.

[0008]

미국 특허 제6620547호는 탄소 애노드를 가진 리튬 재충전 전지를 개시하는데, 여기서 리튬은 삽입되고, 캐소드

는 기재 고분자(Matrix Polymer)에 의해 고정된 전이금속으로부터 형성된다. 사용되는 고분자는 고분자 사슬에 고정상태를 유지하도록 전이 금속 이온에 대한 친화력을 가진다. 고분자는 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리아크릴산, 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐파롤리돈(poly(vinyl pyrrolidone)), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidene fluoride)) 및 폴리비닐 클로라이드(poly(vinyl chloride))와 같은 다수의 재료에서 선택될 수 있다.

[0009] 미국 특히 제5260148호는, 바인더에 의하여 결합상태로 유지되는 리튬 화합물로부터 형성되는 애노드를 가지는 리튬 재충전 전지를 개시하며, 여기에서 바인더는 전분, 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose: CMC), 디아세틸 셀룰로오스(diacetyl cellulose), 하이드로옥시프로필 셀룰로오스(hydroxypropyl cellulose), 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 폴리아크릴산, 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene) 및 폴리비닐리덴플루오라이드일 수 있다.

[0010] 리튬 이온 전지의 흑연 애노드에서 가장흔히 이용되는 바인더들(PVDF 및 SBR)은 연속 충전주기에서 실리콘 기반 애노드 내 실리콘 전극재료를 응집력 있게 접합하지 못하는데, 그 원인은 전지의 충방전 단계에서 리튬 이온이 실리콘 재료 안팎으로 드나들 때의 상대적으로 큰 부피변화와 연관된 것 때문으로 생각된다. 부피변화는 대응되는 흑연 애노드에서보다 훨씬 더 커서 실리콘 애노드가 방전시 리튬 이온의 외부이동 때문에 실리콘 애노드가 수축하면서 개개 실리콘 입자가 서로 간에 그리고 접전체와의 전기 접촉을 항상 재설정하지 못하는 문제를 초래할 수 있다.

[0011] 실리콘계용으로 제안된 대안적인 바인더는 고순도 실리콘과 함께 사용시 바인더로서 적정기능을 제공하고 접적 회로(IC) Si 웨이퍼를 제조하는 데 이용되는 유형의 카르복시메틸셀룰로오스 나트륨(sodium carboxymethylcellulose: NaCMC)이다. 그러나 그러한 실리콘은 매우 고가이다. 비교적 저렴한 하급 실리콘을 이용하면, 소량의 불순물이 있어서 바인더 액과 화학적으로 양립될 수 없고 실리콘/바인더 혼합물의 점도 저하를 유발한다. 그 결과, 최종 코팅이 접전체와 충분한 접촉을 유지하지 못하여 최소한 방전/충전 주기에 제한이 생기고 결국 충전유지 능력을 상실한다.

[0012] Journal of Applied Electrochemistry (2006) 36:1099–1104는 아크릴 접착제를 리튬 이온 전지의 애노드용 바인더로 이용하는 것을 개시한다. 애노드 재료는 Si/C 복합체여서 애노드가 단지 Si인 전극보다 부피변화는 적다. 메틸에틸 케톤(methylethyl ketone), 에틸아세테이트(ethyl acetate) 및 톨루엔(toluene)에서 아크릴로니트릴(acrylonitrile)과 부타디엔(butadiene)을 혼합한 조성으로 생각되는 LA132라는 제품을 언급할 뿐이고 아크릴 접착제의 성격에 대한 설명은 없다.

[0013] J Power Sources, 161 (2006), 612–616은 리튬 이온 전지의 탄소 애노드를 설명하는데, 이것도 증점제로서 NaCMC를 함유하고 바인더로서 SBR을 함유한다. 폴리아크릴산(PAA)이 계면활성 분산제(Surface Active Dispersing Agent)로서 첨가된다.

[0014] J Power Sources, 173 (2007), 518–521은 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate) 전해질/용매를 이용할 때의 리튬 이온 전지용 흑연 전극의 문제 해결에 대하여 설명하는데, 그 문제는 프로필렌 카보네이트가 충방전 시간 동안 흑연 전극 속으로 삽입되어 용매 분해 및 흑연 박리를 유발하는 것이다. PAA의 첨가가 이 문제를 해결한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 전술한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은, 재충전 가능한 리튬 이온 전지의 전극에서 일정 범위의 실리콘재료 입자, 그리고 특히 비교적 저렴한 "하급" 실리콘으로 만든 입자들의 결합을 충전 유지력이 상실되기 전 상당한 방전/재충전 주기에 걸쳐 만족스럽게 가능하게 하며, 이러한 주기 동안 리튬 이온이 실리콘재료의 내외로 삽입, 방출하면서 발생하는 큰 체적변화를 극복하는 바인더를 제공하는 데 있다.

[0016] 충격 속에 밝혀낸 것은 폴리아크릴산(PAA)이 방전/재충전 주기 관련 체적변화가 극심함에도 재충전 가능한 리튬 이온 전지의 전극 내 실리콘재료 입자용 바인더로 우수하다는 사실과 이를 고순도(순도 99.90% 이상) 실리콘과도 사용하고 저순도(순도 99.90% 미만) 실리콘과도 함께 사용할 수 있다는 사실이다.

과제의 해결 수단

[0017] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 한 양상에 따르면, 접전체 및 고분자 바인더와 실리콘 입자들을 포함하

는 활성물질을 포함한 응집성 덩어리(Cohesive Mass)를 포함하는 리튬 이온 재충전 전지 셀용 전극에 있어서, 상기 고분자 바인더는 아크릴산(acrylic acid), 3-부테노산(3-butenoic acid), 2-메타크릴산(2-methacrylic acid), 2-펜텐산(2-pentenoic acid), 2,3-디메틸아크릴산(2,3-dimethylacrylic acid), 3,3-디메틸아크릴산(3,3-dimethylacrylic acid), 트랜스-부텐이산(trans-butenedioic acid), 시스-부텐이산(cis-butenedioic acid) 및 이타콘산(itaconic acid)으로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체의 단일중합체(Homo-polymer) 또는 공중합체(Co-polymer)이고 선택적으로 상기 단일중합체 또는 공중합체의 알칼리 금속염(alkali metal salt)이며, (i) 상기 실리콘 입자들은 적어도 99.60 중량%의 실리콘을 포함하고, 적어도 0.03 중량% 분량의 철, 적어도 0.09 중량% 분량의 알루미늄, 적어도 0.01 중량% 분량의 칼슘 및 적어도 0.001 중량% 분량의 티타늄을 포함하는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 불순물을 포함하고, (ii) 상기 바인더는 상기 실리콘 입자들과 혼합되어 상기 집전체에 접착되는 응집성 덩어리를 형성하고 상기 응집성 덩어리를 상기 집전체와의 전기 접촉 상태로 유지하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 재충전 전지 셀용 전극을 제공한다.

[0018] 상기 바인더는 단일중합체 또는 공중합체의 형태로 됨이 적합하다. 보통의 공중합체들은 교호공중합체(Alternating Copolymers), 블록 공중합체(Block Copolymers), 주기 공중합체(Periodic Copolymers) 및 통계적 공중합체(Statistical Copolymers)를 포함한다. 이러한 중합체들은 상기한 단량체 유닛들의 다양한 조합으로 형성될 수 있고, 그러한 단량체 유닛들로 형성된 중합체 블록들의 반응으로부터도 형성될 수 있다.

[0019] 이들 중합체의 적합한 알칼리 금속염은 리튬, 나트륨 및 칼륨의 염을 포함한다. 폴리아크릴산의 알칼리 금속염은 특히 그것의 나트륨과 리튬 염이 바람직하다.

[0020] 상술한 바와 같이, 폴리아크릴산을 바인더로 이용하여 리튬 이온 전지의 흑연전극에 보다 보편적으로 사용 중인 PVDF 및 SBR 바인더들을 대체하는 것이 공지되어 있기는 하지만, 흑연을 전극에서 활성물질로 이용하는 것보다 실리콘을 활성물질로 이용할 경우 방전/재충전 주기 동안 체적변화가 상당히 크다. 또한, 미국 특히 제6399246 호는 폴리아크릴산이 리튬 이온 전지 셀의 흑연 애노드 재료에 양호한 접착성(바인더)을 제공하지 못함을 지적하고 있다.

[0021] 본 출원의 발명자들이 밝혀낸 폴리아크릴산이 리튬 이온 전지의 전극 내 실리콘 활성물질을 효과적으로 접착할 수 있다는 사실은 이와 같이 충격적이며 예측하지 못한 사실이다.

[0022] NaCMC와 대비하여 본 발명의 아크릴 바인더는 리튬 이온 전극에서 전 등급의 실리콘과 함께 사용할 수 있고 안정된 사이클 수명의 성능을 가능케 하며 저가 등급의 실리콘에 존재할 수 있는 불순물 요소들에 대하여 NaCMC 바인더가 갖고 있던 잠재적 불안정성을 극복하였다.

[0023] PAA 외에 다른 고분자 아크릴산 유도체들이 표 1에서와 같이 바인더로 이용될 수 있고, 그러한 바인더들의 혼합물도 이용될 수 있다.

표 1

명칭	단량체	중합체
아크릴산	$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{COOH}$	$(\text{CH}_2.\text{CH}.\text{COOH})_n$
3-부테노산(비닐 아세트산)	$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{COOH}$	$(\text{CH}_2.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{COOH})_n$
2-메타크릴산	$\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3).\text{COOH}$	$(\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3).\text{COOH})_n$
2-펜텐산	$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$	$(\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{CH}.\text{COOH})_n$
2,3-디메틸아크릴산(티글린산)	$\text{CH}_3.\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3).\text{COOH}$	$(\text{CH}_3.\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3).\text{COOH})_n$
3,3-디메틸아크릴산	$(\text{CH}_3)_2.\text{C}:\text{CH}.\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_2.\text{CH}.\text{CH}.\text{COOH})_n$
트랜스-부텐이산(푸마르산)	$\text{CH}(\text{COOH}):\text{CH}.\text{COOH}$	$(\text{CH}(\text{COOH}).\text{CH}.\text{COOH})_n$
시스-부텐이산(말레산)	$\text{CH}(\text{COOH}):\text{CH}.\text{COOH}$	$(\text{CH}(\text{COOH}).\text{CH}.\text{COOH})_n$
이타콘산	$\text{CH}_2:\text{C}(\text{COOH}).\text{CH}_2.\text{COOH}$	$(\text{CH}_2.\text{C}(\text{COOH}).\text{CH}_2.\text{COOH})_n$

[0025] 상기 중합체들 하나 이상에서 상호 간의 공중합체 또는 비닐기, 예를 들어 비닐 아세테이트(vinyl acetate)를 포함하는 다른 단량체들과의 공중합체들도 이용될 수 있고, 그 예는 폴리(아크릴아미드-코-아크릴산)(poly(acrylamide-co-acrylic acid))이 있다.

- [0026] 광범위한 분자량의 폴리아크릴산이나 폴리메타크릴산(poly(methacrylic acid)) 또는 그들의 유도체들이 이용될 수 있고, 예를 들어 PAA의 바람직한 분자량은 50,000보다 크게(예를 들어 분자량 450,000으로) 하는 것과 1,000,000보다 크게(예를 들어 1,250,000으로) 하는 것이다.
- [0027] 전극 내 실리콘은 어떤 적합한 형태로도 될 수 있다. 적합한 실리콘의 형태로는 입자상, 섬유상, 쉬트형, 필라형(Pillar-like)이나 리본형 입자들(WO 2008/139157호에 개시된 유형) 또는 필라가 있는 입자들(Pillared Particles)이 있다. 섬유형의 제조는 WO 2007/083152호, WO 2007/083155호 및 WO 2009/010758호에 개시된 기술을 이용하면 가능하다. 필라가 있는 입자들은 상기 기술을 이용하여 WO 2009/010758호에 개시된 것과 같이 필라들을 에칭하여 붙인 실리콘 입자들이다.
- [0028] 바람직하게 실리콘은 입자상, 섬유상이나 필라가 있는 입자들이나 그들의 혼합물 형태를 갖는다. 실리콘 입자들은 보통 직경이 3 내지 15 μm 의 범위에 있거나, 바람직하게 4.5 μm 이다. 실리콘 섬유는 보통 직경이 80 내지 500nm의 범위에 있고 길이는 20 내지 300 μm 의 범위에 있다. 필라가 있는 입자들은 보통 직경이 15 내지 25 μm 이고 필라 높이가 1 내지 4 μm 의 범위에 있다. 실리콘의 활성물질에 더하여 상기 응집성 덩어리는 혼합물의 함유물로서 다른 활성물질들, 예를 들어 흑연이나 경질 탄소 및/또는 전도성 재료를 포함할 수 있고 이들의 예로는 카본 블랙(carbon black), 아세틸렌 블랙(acetylene black) 또는 케чен 블랙(ketjen black)이 있다.
- [0029] 상기 실리콘은 상술한 NaCMC 바인더와 함께했을 때 문제를 유발하는 저가 실리콘인 것이 바람직한데, 그러한 실리콘은 대개 99.800% 미만의 순도를 가지는 것으로서, 다만 실리콘의 표면적 역시 전극 상태악화를 유발하는 불순물 레벨에 영향을 주는 것으로 보인다. 그러나 일반적으로 리튬을 삽입하는 데 충분한 실리콘량을 보장하려면 순도가 95.00%를 초과하여야 하고 98%보다 높은 순도가 바람직하다. 실리콘은 광범위한 불순물을 포함할 수 있는데, 기본적으로는 철, 알루미늄, 칼슘, 티타늄, 인, 붕소 또는 탄소가 각기 최대 약 0.2%씩 존재한다. 본 발명에 따르면, 실리콘이 적어도 99.90%의 순도를 가지며, 적어도 0.03 중량% 분량의 철, 적어도 0.09 중량% 분량의 알루미늄, 적어도 0.01 중량% 분량의 칼슘 및 적어도 0.001 중량% 분량의 티타늄을 포함하는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 불순물을 포함할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 전극 제조에 이용되는 실리콘 섬유와 필라가 있는 입자들을 준비하는 데 이용되는 실리콘 과립은 예를 들어 단결정 또는 다결정인 결정일 수 있다. 다결정입자는 임의 개수의 결정을 포함할 수 있고 그 수는 예를 들면 2개 이상이다.
- [0031] 본 발명의 제1양상의 전극들은 집전체에 더하여, 활성물질, 바인더 및 선택적으로 도전재료를 포함하는 응집성 덩어리를 포함한다. "활성물질"이라는 용어는 (리튬 이온 전지와 관련하여) 전지의 충전 방전 사이클 각각의 기간 중 그 구조물의 안팎으로 리튬을 결합 및 해제할 수 있는 물질을 의미한다. 실리콘은 응집성 덩어리에서 활성물질 중 바람직하게 20 내지 100%로 포함된다. 다른 활성물질들이 추가될 수 있다. 적절한 활성물질에는 흑연 및 경질탄소가 포함된다. 본 발명의 제1양상의 전극의 제1실시예에서는 활성물질이 20 내지 100%의 실리콘과 흑연 및/또는 경질탄소에서 선택된 0 내지 80%의 활성탄소를 포함한다.
- [0032] 응집성 덩어리는 활성물질을 50 내지 95% 포함하는 것이 적절하고, 바람직하게는 60 내지 90% 그리고 특히 70 내지 80%만큼 포함한다.
- [0033] 표 1의 바인더는 다른 바인더들과의 혼합물로 이용될 수 있고, 이때 적어도 10 중량%, 바람직하게는 적어도 25 중량%를 구성하여야 하고, 선택적으로 표 1의 바인더는 전극 내용물의 총 바인더에서 적어도 90 중량%만큼 포함한다. 특히, 폴리아크릴산(PAA)/카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)의 조합물들과 PAA와 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF)의 조합물들이 중요하다.
- [0034] 응집성 덩어리는 바인더를 5 내지 20 중량%로 포함하는 것이 적절하고, 바람직하게는 8 내지 15 중량% 그리고 특히 8 내지 12 중량%만큼 포함한다. 바인더 부분은 12 중량%가 가장 바람직하다.
- [0035] 지적한 바와 같이, 응집성 덩어리는 선택적으로 도전재료를 포함할 수 있다. 적절한 도전재료의 예에는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케чен 블랙, 채널 블랙(channel black)이 포함되고, 탄소 섬유(탄소 나노튜브 포함)와 같은 도전성 섬유가 포함된다. 응집성 덩어리는 도전성 탄소를 10 내지 30%로 포함하는 것이 적절하고, 바람직하게는 8 내지 20% 그리고 특히 12 내지 14%만큼 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 리튬 이온 전지를 간략하게 나타내는 도면이다.

도 2 내지 도 7은 실시예 2 내지 실시예 7의 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예 1 - 전극의 준비와 바인더의 시험

[0037] 일련의 바인더를 시험하면서 애노드를 제작하였으며 활성물질 용도의 실리콘 분말, 표 2의 바인더 및 전도성 카본 블랙(스위스 CH-6743 보디오(Bodio), Strada Industriale 소재 TIMCAL사 제품 Super P® 카본 블랙, 또는 일본 도쿄 Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha 제품 텐카 블랙 또는 그 혼합물)을 이용하고 실리콘 활성물질 : 바인더 : 카본 블랙의 비율이 80 : 8 : 12(wt%) 또는 76 : 12 : 12(wt%)가 되게 하였다. 이러한 고분자 용액들을 표 2에 제시한 바와 같이, 고체 고분자 재료를 물이나 유기 용매 같은 적절한 용매에 녹여 미리 만들어둔다. 특정한 조성의 혼합물들의 생성은 12시간의 전단 교반(Shear Stirring)에 의하여 소정 wt%의 Si 활성물질을 10 ~ 15 중량%의 비드 밀 처리(Bead-Milled) 용액상 카본 블랙(Super P 카본 또는 텐카 블랙)에 분산하여 넣음으로써 개시된다. 그 후 소정 중량%의 고분자 용액이 여기에 첨가되고 이때 만들어지는 조성물은 20분간 이중 비대칭 원심분리법(Dual Asymmetric Centrifugation)으로 분산 처리된다.

[0039] 대안적으로 카본 블랙은 전단 교반에 의하여 고분자 용액 속에 분산될 수도 있다. 그 후 실리콘재료는 계속된 전단 교반 단계로써 고분자/카본 혼합물에 첨가된다.

[0040] 이로 인하여 생성되는 혼합물은 드로우 다운 블레이드(Draw Down Blade)를 이용하여 동박 기재에 '습식' 박막으로서 중착된다. 중착된 필름은 그대로 건조되어(바람직하게는 열판에서 50 내지 70°C로) 용매(물이나 유기 용매) 모두가 제거된 후 건조된 복합체 전극이 동박 기재에 부착된 상태로 남게 되고, 이것은 전지 셀에서 접전체로 작용한다.

[0041] 바인더 조성물을 시험하는 데 이용된 실리콘 활성물질은 다음 중 하나로 하였다: (a) 노르웨이 Elkem사 제품으로 평균 입자직경 4.5 μm 를 가진 실리콘 분말 "J230", (b) WO 2009/010758호에 개시된 절차에 따라 제조된 필라가 있는 입자들(표 2에 "PP"로 표기), 또는 (c) WO 2009/010758호에 개시된 필라가 있는 입자들의 코어(Core)에서 분리된 후의 필라가 있는 입자들의 필라들인 섬유들(표 2에 "F+"로 표기) 중 하나이다.

[0042] Jetmilled Silgrain® HQ(WO 2009/010758호에 개시된 필라가 있는 입자들과 섬유들의 제조시 출발 물질로 이용되며 J230 물질이 속한 상표로 사용되는 것)의 화학분석 결과는 아래와 같이 배치(Batch) 분석보고에서 알 수 있다:

분석:	Si	Fe	Al	Ca	Ti
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
최대	99.7	0.05	0.12	0.02	0.003
최소	99.6	0.03	0.09	0.01	0.001
일반	99.6	0.04	0.11	0.02	0.0021

[0048] 실리콘, 고분자 바인더 물질 및 카본을 함유하는 복합체 전극들이 셀에 통합되었고, 셀은 리튬 금속 상대전극(Counter Electrode), 미세다공성 세퍼레이터 및 에틸렌 카보네이트/에틸 메틸 카보네이트 혼합물 내 1.2 mol dm⁻³ 육불화인산 리튬(lithium hexafluorophosphate)의 형태로 된 전해질을 가지고 있다. 건조 처리된 복합체 전극(실리콘, 고분자 및 카본을 포함)의 이산 샘플들(Discrete Samples)을 약 15 cm²씩의 면적으로 하여 건조환경에서 비슷한 면적의 금속성 리튬과, 미세다공성 세퍼레이터를 중간에 개재한 상태로 조립하였다. 이 셀 구조물을 전해액에 먼저 침지한 다음 알루미늄 포장 라미네이트 재료의 용착을 실시하여 복합체 전극과 금속성 리튬 상대전극이 2개의 단자를 통해 외부적으로 연결될 수 있게 하였다. 셀들의 제1사이클 손실(first cycle loss: FCL)을 시험하였고 이를 셀의 제1충전/방전 사이클에 대한 충전과 방전 용량(전류와 시간의 곱) 사이의 차이를 계산함으로써 실시했다.

[0049] 셀의 용량이 초기 충전 용량의 50% 미만으로 떨어지기 전까지 가역적으로 실시할 수 있었던 충방전 사이클의 수를 컴퓨터 제어 전지 테스트 스테이션에 기록하였다. 컴퓨터는 각 사이클의 충전 및 방전 용량을 측정하고 어느 횟수의 사이클에서 방전 용량이 최대 방전 용량의 50% 미만이 되는지 그 사이클 수를 판단한다. 그 결과들의 요약을 표 2에 나타내었다.

표 2

고분자	용매	시험된 활성물질의 형태	최선 FCL %	사이클 수 vs Li
(1)CMC	물	J230, PP, F+	9.3	11
(2)PVP	물	J230	96.9	1
(3)PVDF	NMP	J230	12.7	7
(4)PMMA	NMP	J230	89.8	2
(5)에틸 셀룰로오스	NMP	J230	98.6	1
(6)PAA	NMP	J230, PP	8.2	21
(7)PAN	DMF	J230	15.7	11
(8)PAA	물	J230, PP, F+	9.8	17
(9)PP	물	J230	25.9	4
(10)SBR에멀젼		J230	30.6	3
(11)SAN	MEK	J230	94.5	2
(12)PAM	물	J230	12.5	7
(13)PVDC	NMP	J230		
(14)PAA	메탄올	PP	32.1	14
(15)PVC	THF	J230		
(16)PAA/CMC (2:1)	물	J230, PP, F+	11.4	10

[0051] 표 2의 약어들을 표 3에 정리한다.

표 3

CMC	카르복시메틸 셀룰로오스 (Carboxymethyl Cellulose)
PVP	폴리비닐피롤리돈 (Polyvinylpyrrolidone)
PVDF	폴리비닐디플루오라이드 (Polyvinylidene fluoride)
PMMA	폴리메틸메타크릴레이트 (Polymethylmethacrylate)
PAA	폴리아크릴산 (Polyacrylic Acid)
PAN	폴리아크릴로니트릴 (Polyacrylonitrile)
PP	폴리피롤 (Polypyrrole)
SBR	스티렌 부타디엔 고무 (Styrene butadiene rubber)
SAN	스티렌-아크릴로니트릴 (Styrene-acrylonitrile)
PAM	폴리아크릴아미드 (Polyacrylamide)
PVDC	폴리비닐디클로라이드 (Polyvinyl dichloride)
PVC	폴리염화비닐 (Polyvinyl chloride)
NMP	n-메틸피롤리돈 (n-Methylpyrrolidone)
DMF	디메틸포름아미드 (Dimethylformamide)
MEK	메틸 에틸 케톤 (Methyl Ethyl Ketone)
THF	테트라하이드로퓨란 (Tetrahydrofuran)

[0053] 표 2에서 볼 수 있듯이, PAA 바인더들은 특히 NMP 용매에서 다른 바인더들을 능가하는 제1사이클 손실(FCL) 및 수명(사이클의 수를 기준)을 제공하였다.

[0054] 모든 리튬 이온 전지들은 다소의 제1사이클 손실을 가진다. FCL 값 > 20%이면 바인더가, 실리콘 입자들이 팽창 수축하는 동안 실리콘 입자들과 동 집전체 사이에서 전기접촉을 유지하지 않음을 뜻한다.

[0055] 일부 시험은 활성물질(Si) : 바인더 : 카본 비율(중량% 단위)이 74 : 13 : 13이 되게 이용하였고, 고분자 바인더 NaCMC(수계(Water Based) 용매 이용) 및 PAA(수계 및 유기 용매 모두 이용)와 이 물질의 복합체 애노드들이 나타낸 제1사이클 손실은 8 ~ 9% FCL 지대에 위치한다.

실시예 2 - 제1사이클 손실의 측정

[0057] 실시예 1에서와 같은 셀 구조와 제조법을 이용하여 표 2와 같은 다양한 바인더를 가진 셀들을 구성하여 FCL에 대하여 시험했다. 다양한 바인더에 대한 FCL시험의 결과는 도 2의 막대도표에 나타나 있다. 주목할 것은 표 2에

는 74 : 13 : 13과 같은 다른 조성비를 포함하는 광범위한 실험이 포함된 한편, 도 2는 표준 제제인 80 : 8 : 12에 기초한 것이라는 점이다.

[0058] 실시예 3

실시예 1에서와 같은 셀 구조와 제조법을 이용하여 표 2와 같이 다양한 바인더를 가진 셀들을 구성하여 그 애노드 바인더의 사이클 동작 용량에 대한 영향을 조사하여 그 결과를 도 3의 막대도표에 나타내었다. 도 3은 리튬 금속 상대전극을 가진 실리콘 분말 복합체 전극들에 대한 총 탈리튬화(Delithiation) 용량을 나타낸다. 탈리튬화 용량은 실제 리튬 이온 전지에서 방전(즉, 리튬이 실리콘 물질에서 이탈한 경우)과 동일한 전기화학적 동작 단계와 관련한 시험용 샘플 셀로부터 구한 $\text{mA} \cdot \text{hr}$ 단위의 리튬 용량이다. 총 탈리튬화 용량은 전체 사이클을 지나 시험용 셀이 기능상실에 빠진 것으로 판단되는 지점까지의 누적 용량이다.

[0060] 재충전 중 리튬이 애노드로 돌아가 도금(Plating)될 때 다공성이 있고 불균일한 침적물질이 형성되는 것 때문에 리튬 금속 전극들은 제한된 사이클 수명을 갖는다. 통상적으로, 표준 셀 구성에서 리튬 전극 기능상실이 있기 전까지 합격 가능한 총용량은 500 ~ 600 mAh 이다. 따라서, 용량 > 500 mAh 이면, 리튬 금속 상대전극 때문에 기능상실 상태이다. 그러나 용량 < 500 mAh 이면, 실리콘 분말 복합체 전극 때문에 기능상실 상태가 된다. 따라서, 대부분의 바인더는 전극이 사이클을 제대로 유지할 수 있게 해주지 못한다.

[0061] 실시예 4

[0062] 실시예 1에서와 같은 셀 구조와 제조법을 이용하여 표 2와 같은 용매들을 이용한 다양한 바인더를 구성하여 바인더가 셀의 사이클 동작 용량에 미치는 영향을 밝히는 시험을 했다.

[0063] 그 결과를 나타낸 도 4는 4가지 상이한 유형의 바인더, 즉 PVDF, SBR, NaCMC 및 PAA를 이용한 Silgrain® HQ J230 실리콘 분말 복합체 전극들의 탈리튬화 용량을 보여준다. 제1사이클에서의 리튬화(Lithiation) 용량은 전극 내 실리콘 분말의 중량에 기초하여 $1200 \text{ mA} \cdot \text{hr} \cdot \text{g}^{-1}$ 으로 제한되었다. 후속 사이클에서의 리튬화는 충전 및/ 또는 전압 한계값까지로 제한되었다.

[0064] 상술한 바와 같이, 이들 셀의 사이클 동작은 궁극적으로 리튬 금속 상대전극에 의하여 제한된다. 그러나 분명한 점은 PVDF와 SBR을 모두 가진 셀들은 리튬 금속 상대전극의 기능 상실에 이르기까지 용량이 훨씬 빠르게 상실된다는 것이다.

[0065] 실시예 5

[0066] 다양한 셀을 다음의 방법으로 제작하였다:

[0067] 활성 덩어리(active mass)를 실시예 1에 설명한 것과 같이, 동 기재(Copper Substrate)에 부가하여 애노드를 형성하고 그 조립체를 건조시켰다. 셀들에 이용한 캐소드 재료는 상업적으로 공급되는 표준 캐소드 재료로 하였고 알루미늄 접전체와 함께 사용하였다. 필요한 크기의 애노드들과 캐소드들을 잘라낸 후 120°C로 동적 진공 하에서 하룻밤 동안 다시 건조시켰다. 태그(Tag)들을 애노드와 캐소드에 초음파 용접하여 셀들이 알루미늄 라미네이트 백의 내부에 밀봉될 수 있게 한 다음, 전극들을 함께 결합하면서 Tonen™ 제품의 다공성 폴리에틸렌 세페레이터 한 층을 사이에 끼워 둘 형태로 말아 라미네이트 백들 안에 내장하였다. 이러한 셀 권취 부재는 백들 안에 밀봉되었고, 한쪽 단부를 밀봉하지 않은 채 두어서 전해질을 충전할 수 있게 하였다.

[0068] 셀들에는 부분 진공하에서 필요한 중량의 전해질을 충전하였다. 전해질은 1 M 리튬 헥사플루오로포스페이트 (LiPF_6 : lithium hexafluoro phosphate)로 하였고 3 : 7의 EC(에틸렌카보네이트(ethylene carbonate)) : EMC (에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate))의 조성비율을 적용했다. 전해질이 한 시간 동안 전극들에 스며들도록 두었고 그 후 백의 최종 단부가 진공 밀봉(Vacuum Sealed)되었다.

[0069] 셀들을 Arbin™ 전지 사이클 동작 장비에 걸어 연속 충전 방전 사이클에서 시험을 실시했다. 시험 절차에 따라 충전 시 용량 한계와 전압 상한값을 이용했고, 방전 시 전압 하한값을 이용했다. 셀들을 최고 용량 1200 mAh/g 까지로 충전하였다.

[0070] 위 방법을 이용하여 애노드들을 구성함으로써 일련의 바인더들을 시험하였고, 활성 애노드 덩어리는 J230 실리콘 분말(노르웨이 Elkem사의 Silgrain HQ 제품군 중 하나로 판매)로, 바인더들은 표 4에 기재한 대로 하였고 전도성 카본 블랙(Super P® 카본 블랙)을 이용하여 조성비율을 (A) 실리콘 활성물질 : (B) 바인더: (C) Super P® 카본 순서로 표 4에 나타낸 것과 같이 하였다. 표 4에는 다양한 시험에서 이용된 캐소드들도 기재하였는데,

표에서 "MMO"는 혼합금속산화물(특히 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)이고, 단 $0 < x < 1$, 바람직하게는 $0.05 < x < 0.1$) 캐소드를 나타내고, "LCO"는 리튬 코발트 산화물(lithium cobalt oxide: LiCoO_2) 캐소드를 나타내며, 이 둘은 공지되어 있고 구입이 가능하다.

표 4

I.D.	바인더	조성(A : B : C)	캐소드
1	PAA	76 : 12 : 12	MMO
2	NaCMC	80 : 8 : 12	LCO
3	PVDF	65 : 15 : 20	MMO
4	PVA	80 : 8 : 12	LCO
5	SBR	70 : 16 : 14	LCO
6	PAM-co-AA	76 : 12 : 12	LCO
7	PBMA	76 : 12 : 12	LCO
8	PMA-OD	76 : 12 : 12	LCO

[0072] 표 4의 약어들을 표 5에 정리한다.

표 5

PAA	폴리아크릴산(Poly(acrylic acid))
NaCMC	소듐 카르복시메틸 셀룰로오즈(Sodium carboxymethyl cellulose)
PVDF	폴리비닐디플루오라이드(Polyvinylidifluoride)
PVA	폴리비닐 알콜(Polyvinyl alcohol)
SBR	스티렌 부타디엔 고무(Styrene Butadiene Rubber)
PAM-co-AA	폴리아크릴아미드 아크릴산 공중합체 (Polyacrylamide acrylic acid copolymer)
PBMA	폴리(부틸 메타크릴레이트)(Poly(butyl methacrylate))
PMA-OD	폴리(말레산 무수물-알트-1-옥타데센) (Poly(maleic anhydride-alt-1-octadecene))

[0074] 도 5는 여러 바인더가 일정한 충방전 사이클 동작 중에 방전 성능에 미치는 영향을 나타낸다. 도시된 바와 같이, PAA 바인더들이 다른 셀들에 비해 상당히 향상된 유지능력을 제공했다.

실시예 6 - 실리콘 섬유

[0075] 실시예 5의 방법을 이용하여 애노드들을 구성함으로써 바인더들을 시험하였고, 다만 WO 2007/083152호 또는 WO 2007/083155호에 개시된 방법들을 이용하여 준비된 실리콘 섬유를 실리콘 분말 대신 이용하였다. 그러한 섬유의 직경은 보통 80 내지 500 nm의 범위에 있고 길이는 20 내지 300 μm 범위에 있다. 이 바인더들과 셀 내의 다른 변수들을 표 6에 정리한다.

표 6

I.D.	바인더	조성(A : B : C)	캐소드
1	PAA	80 : 8 : 12	LCO
2	PAA(NMP)	80 : 8 : 12	LCO
3	NaCMC	80 : 8 : 12	LCO
4	PVDF-g-AA	80 : 8 : 12	LCO
5	PVDF	74 : 14 : 12	MMO
6	MHPC	80 : 8 : 12	LCO
7	PE	74 : 14 : 12	MMO
8	PVPS	80 : 8 : 12	LCO
9	PE-MA-GM	80 : 8 : 12	LCO
10	PMA-OD	80 : 8 : 12	LCO

[0078] 표 6의 약어들을 표 7에 정리한다:

표 7

[0079]	PAA	폴리아크릴산(Poly(acrylic acid))
	PAA(NMP)	NMP용매를 이용한 폴리아크릴산
	NaCMC	소듐 카르복시메틸 셀룰로오즈
	PVDF-g-AA	아크릴산을 갖는 폴리비닐디플루오라이드 그래프트 중합체 (Polyvinyldifluoride graft polymer with acrylic acid)
	PVDF	폴리비닐디플루오라이드
	MHPC	메틸하이드록시프로필 셀룰로오즈(Methylhydroxypropylcellulose)
	PE	폴리에틸렌
	PVPS	폴리비닐피롤리돈-co-스테렌(Polyvinylpyrrolidone-co-styrene)
	PE-MA-GM	폴리-에틸렌-말레산 무수물-글리시딜메타크릴레이트 (Poly-ethylene-maleic anhydride-glycidyl methacrylate)
	PMA-OD	폴리(말레산-무수물-알트-1-옥타데센) (Poly(maleic-anhydride-alt-1-octadecene))

[0080] 도 6은 여러 바인더가 일정한 충방전 사이클 동작 중에 방전 성능에 미치는 영향을 나타낸다. 도시된 바와 같이, PAA 바인더들이 다른 셀들에서 이용되는 바인더들에 비해 상당히 향상된 유지능력을 제공했다.

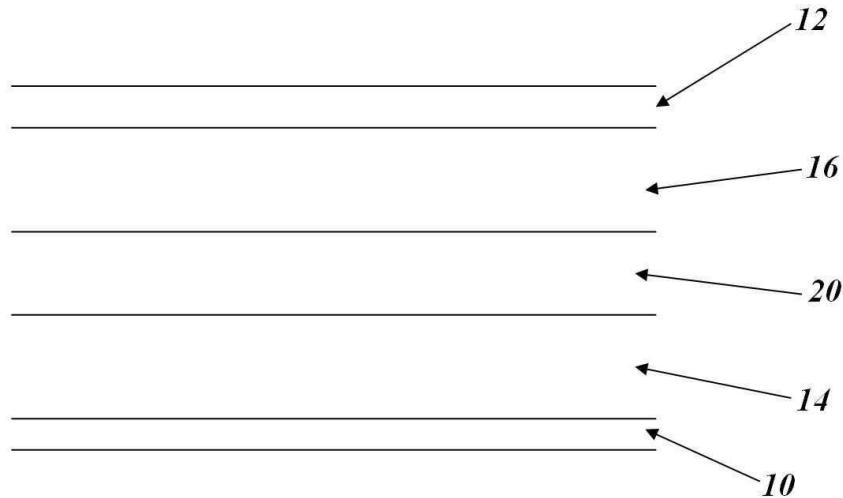
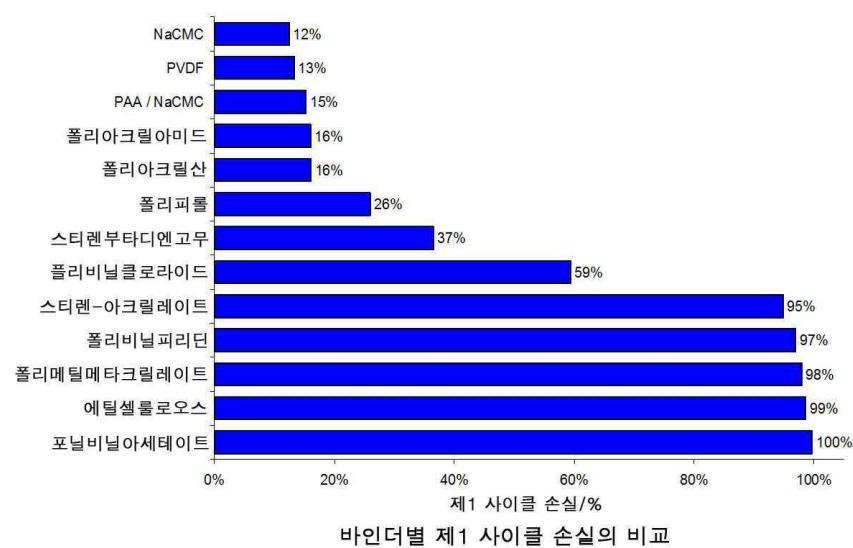
실시예 7 - 실리콘 분말 입자

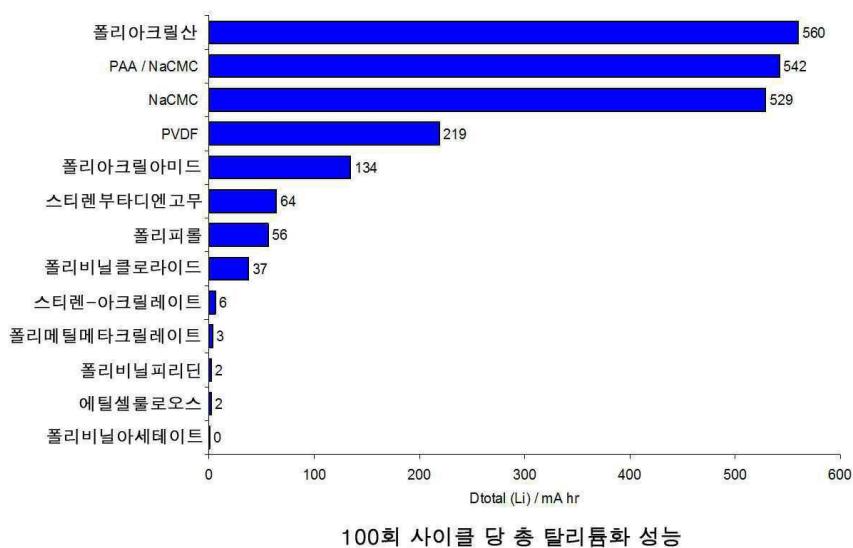
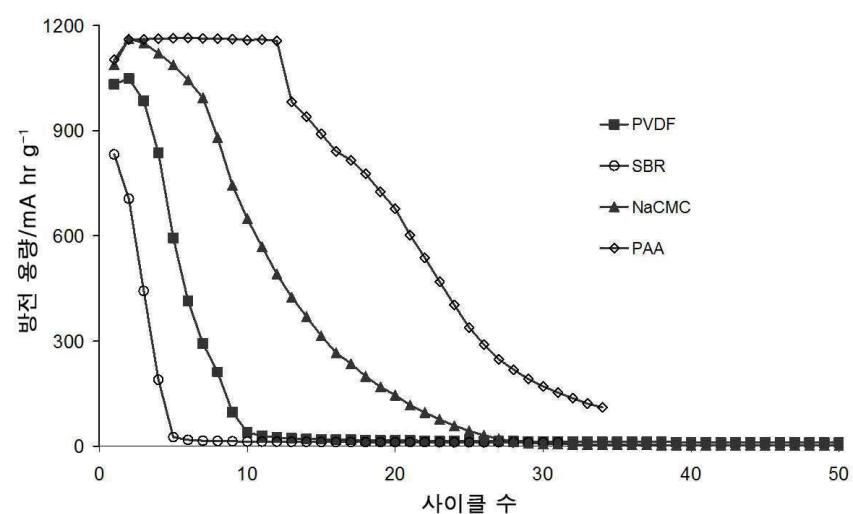
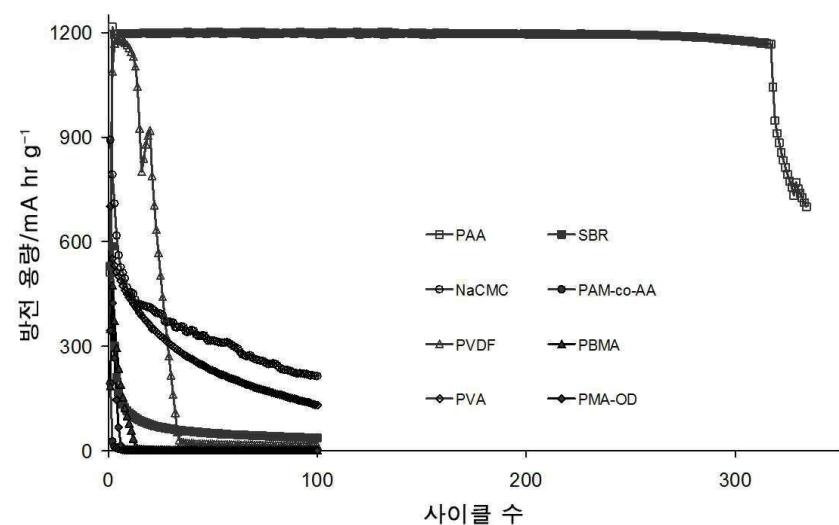
[0082] 실시예 5의 방법을 이용하여 애노드들을 구성함으로써 바인더들을 시험하였고, 다만 실리콘으로는 WO 2009/010758호에 개시된 방법들에 따라 준비된 필라 입자(Pillared Particle)를 실리콘 분말 대신 이용하였다. 그러한 입자의 직경은 15 내지 25 μm 의 범위에 있고 필라 높이는 1 내지 4 μm 범위에 있다. 이 바인더들과 셀 내의 다른 변수들을 표 8에 정리한다.

표 8

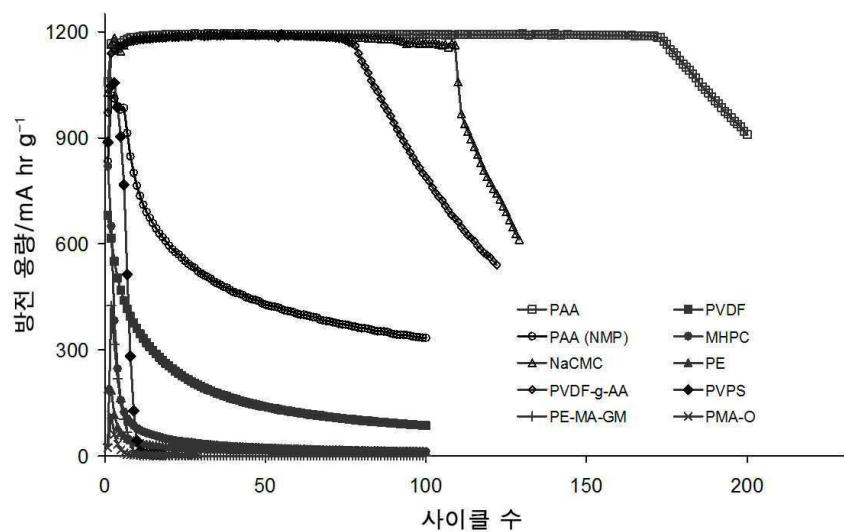
I.D.	바인더	조성(A : B : C)	캐소드
1	PAA	80 : 8 : 12	LCO
2	NaCMC	80 : 8 : 12	LCO
3	PVDF-g-AA	76 : 12 : 12	MMO
4	PVDF	80 : 8 : 12	MMO
5	폴리이미드	80 : 8 : 12	MMO

[0084] 도 7은 여러 바인더가 일정한 충방전 사이클 동작 중에 방전 성능에 미치는 영향을 나타낸다. 도시된 바와 같이, PAA 바인더들이 다른 셀들에서 이용되는 바인더들에 비해 상당히 향상된 유지능력을 제공했다.

도면**도면1****도면2**

도면3**도면4****도면5**

도면6



도면7

