



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0129967  
(43) 공개일자 2013년11월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 4/13* (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)  
*H01M 4/485* (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)  
*H01M 4/587* (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)  
*H01M 10/058* (2010.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7014373
- (22) 출원일자(국제) 2011년10월31일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년06월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/058504
- (87) 국제공개번호 WO 2012/064531  
국제공개일자 2012년05월18일
- (30) 우선권주장  
61/411,653 2010년11월09일 미국(US)

(71) 출원인  
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자  
오브로바크 마크 엔  
캐나다 비3에이치 4알2 노바 스코티아 할리팩스  
피오 박스 15000 옥스포드 스트리트 1459

(74) 대리인  
김영, 양영준

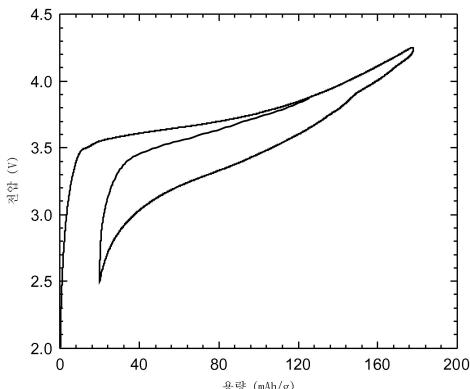
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 고용량 합금 애노드 및 이를 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지

### (57) 요약

제1 전류 콜렉터 상의 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅을 포함하는 캐소드, 전해질, 및 제2 전류 콜렉터 상의 전기화학적으로 활성인 합금 코팅을 포함하는 애노드를 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지가 제공된다. 애노드 및 캐소드 둘 모두는 가역 용량이 코팅된 면당 4.5 mAh/cm<sup>2</sup> 초과이다. 금속 산화물 코팅은 전형적으로 코발트, 망간, 니켈, 또는 이들의 조합을 포함한다. 캐소드의 가역 용량은 애노드의 가역 용량의 15% 이내이다.

### 대 표 도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

제1 전류 콜렉터(current collector) 상의 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅을 포함하는 캐소드(cathode);

전해질; 및

제2 전류 콜렉터 상의 전기화학적으로 활성인 합금 코팅을 포함하는 애노드(anode)를 포함하며,

애노드 및 캐소드 둘 모두는 전극 로딩량(loading)이 코팅된 면(side)당 약

$4.5 \text{ mAh/cm}^2$  초과인 리튬-이온 전기화학 전지.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 애노드 및 캐소드 둘 모두는 전극 로딩량이 코팅된 면당 약  $6 \text{ mAh/cm}^2$  초과인 리튬-이온 전기화학 전지.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 애노드 및 캐소드 둘 모두는 전극 로딩량이 코팅된 면당 약  $8 \text{ mAh/cm}^2$  초과인 리튬-이온 전기화학 전지.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 전기화학적으로 활성인 합금은 규소 또는 주석을 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅은 코발트, 망간, 또는 니켈을 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅은 코발트, 망간 및 니켈을 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅 또는 전기화학적으로 활성인 합금 코팅 중 적어도 하나는 결합체, 전도성 희석제, 또는 둘 모두를 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 결합체는 리튬 폴리아크릴레이트를 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 제1 전류 콜렉터는 알루미늄을 포함하고 2개의 대향 면들을 갖는 리튬-이온 전기화학 전지.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 제2 전류 콜렉터는 구리를 포함하고 2개의 대향 면들을 갖는 리튬-이온 전기화학 전지.

### 청구항 11

제9항에 있어서, 제1 전류 콜렉터는 제2 전류 콜렉터의 양쪽의 대향 면들 상의 전기화학적으로 활성인 합금 코팅을 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 캐소드는 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅의 코팅 중량이 약  $30 \text{ mg/cm}^2$  초과인 리튬-이온 전기화학 전지.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 캐소드의 전극 로딩량은 애노드의 전극 로딩량의 15% 이내인 리튬-이온 전기화학 전지.

**청구항 14**

제1 전류 콜렉터 상의 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅을 포함하는 캐소드, 제2 전류 콜렉터 상의 전기화학적으로 활성인 합금 코팅을 포함하는 애노드, 및 전해질을 제공하는 단계와;

캐소드, 애노드, 및 전해질을 조립하여 리튬-이온 전기화학 전지를 형성하는 단계를 포함하며,

캐소드 및 애노드 둘 모두의 전극 로딩량은 코팅된 면당 약  $4.5 \text{ mAh/cm}^2$  초과인 리튬-이온 전기화학 전지를 제조하는 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 캐소드 및 애노드 둘 모두의 전극 로딩량은 코팅된 면당 약  $6 \text{ mAh/cm}^2$  초과인 리튬-이온 전기화학 전지를 제조하는 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 캐소드 및 애노드 둘 모두의 전극 로딩량은 코팅된 면당 약  $8 \text{ mAh/cm}^2$  초과인 리튬-이온 전기화학 전지를 제조하는 방법.

**청구항 17**

제14항에 있어서, 전기화학적으로 활성인 합금 코팅은 리튬 폴리아크릴레이트를 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지를 제조하는 방법.

**명세서****기술 분야**

[0001]

본 발명은 고밀도 합금 애노드, 및 그러한 애노드를 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002]

리튬-이온 전기화학 전지는, 전형적으로 전지 캔 또는 용기 내에 봉입된 캐소드(cathode), 애노드(anode), 분리막(separator), 및 전해질을 포함한다. 캐소드 및 애노드는 금속 전류 콜렉터(current collector) 및 전극 코팅 - 통상 전류 콜렉터의 양쪽 면(side) 상에 침착됨 - 을 포함할 수 있다. 전극 코팅은 전기화학적으로 활성인 물질 또는 리튬과 전기화학적으로 반응할 수 있는 물질을 포함하여, 전지가 방전될 때 전기화학 에너지를 생성하고 전지가 재충전될 때 전기화학 에너지를 저장한다.

[0003]

리튬-이온 전기화학 전지는 현재 전자 장치 및 차량에서의 사용에 있어서 큰 관심 대상인데, 그 이유는 이들이 상대적으로 작은 부피 내에 대량의 에너지를 저장하는 능력을 갖기 때문이다. 그러나, 종래의 리튬-이온 전기화학 전지가 얼마나 많은 에너지를 제공할 수 있는지에 대해 제한이 존재한다.

**발명의 내용**

[0004]

리튬-이온 전기화학 전지의 에너지 용량에 대한 제한 인자는 전극의 단위 면적당 용량이다. 이 용량은 흔히 전극 로딩량(loader)이라 부른다. 일반적으로, 전극 로딩량의 증가는 증가된 전지 에너지로 이어질 것이다. 이는, 높은 로딩량을 갖는 리튬-이온 전기화학 전지에 있어서, 낮은 로딩량을 사용하는 전지와 비교해, 더 많은 부피가 활성 물질에 의해 점유되고 더 적은 부피가 불활성 전지 구성요소들(예컨대, 분리막 및 전류 콜렉터)에 의해 점유되기 때문이다. 주어진 전극 물질에 대해, 전극 로딩량은 전류 콜렉터 상에 더 많은 전극 물질을 코팅함으로써 증가될 수 있는데, 이는 코팅 두께를 증가시킬 수 있다. 전기화학 전지에서 각각의 전극 상에 사용

될 수 있는 전극 물질의 최대량 또는 최대 두께, 또는 전극 물질의 최대 허용치가 존재한다. 높은 전극 로딩량, 예를 들어 전극에 대한 최대 허용치를 초과하는 로딩량은 전극을 관리할 수 없을 정도로 두껍게 만들 수 있어서, 전극이 취급하기에 너무 취성하거나 또는 원통형 전지 디자인의 케이스 내로 감아 넣기에 너무 두꺼울 수 있게 한다. 게다가, 전극 코팅의 총 두께가 또한 매우 커서 리튬 이온이 이동하기에 불합리한 확산 경로 길이를 야기할 수 있으며, 전지 정격 용량을 심각하게 감소시킬 수 있다.

[0005] 상기 이유로 인해, 전형적인 리튬-이온 전기화학 전지에서의 전극 로딩량은 코팅된 면당 약  $4 \text{ mAh/cm}^2$ 로 제한된다. 이러한 한계를 넘어서는 로딩량을 갖는 전극에 대한 필요성이 존재한다. 또한, 리튬-이온 전기화학 전지가 전력을 공급하는 장치의 에너지 요건이 증가함에 따라 더 높은 에너지 용량을 갖는 리튬-이온 전기화학 전지 - 이는 고정 부피를 가질 수 있음 -에 대한 필요성이 존재한다.

[0006] 일 태양에서, 제1 전류 콜렉터 상의 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅을 포함하는 캐소드, 전해질, 및 제2 전류 콜렉터 상의 전기화학적으로 활성인 합금 코팅을 포함하는 애노드를 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지가 제공되며, 여기서 애노드 및 캐소드 둘 모두는 전극 로딩량이 코팅된 면당 약  $4.5 \text{ mAh/cm}^2$  초과이다. 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅은 코발트, 망간, 니켈, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 전기화학적으로 활성인 애노드 코팅은 리튬 폴리아크릴레이트와 같은 결합제를 포함할 수 있다. 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅 중량은 약  $30 \text{ mg/cm}^2$  초과일 수 있고, 전기화학적으로 활성인 애노드 코팅의 코팅 중량은 약  $15 \text{ mg/cm}^2$  초과일 수 있다. 캐소드의 제1 전하 용량은 애노드의 제1 전하 용량의 15% 이내 또는 심지어는 10% 이내일 수 있다.

[0007] 다른 태양에서, 제1 전류 콜렉터 상의 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅을 포함하는 캐소드, 제2 전류 콜렉터 상의 전기화학적으로 활성인 합금 코팅을 포함하는 애노드, 및 전해질을 제공하는 단계와, 캐소드, 애노드, 및 전해질을 조립하여 리튬-이온 전기화학 전지를 형성하는 단계를 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지를 제조하는 방법이 제공되며, 여기서 캐소드 및 애노드 둘 모두의 전극 로딩량은 코팅된 면당 약  $4.5 \text{ mAh/cm}^2$  초과이다.

[0008] 본 명세서에서:

[0009] "활성" 또는 "전기화학적으로 활성인"은 리튬이 전기화학적 수단에 의해 가역적으로 삽입되고 제거될 수 있는 물질을 말하며;

[0010] "비정질"은 X선 회절을 사용하여 결정할 때 결정질 물질의 장거리 원자 질서 특성이 결여되어 있는 물질을 말하며;

[0011] "애노드"는 방전 과정 동안에 전기화학적 산화가 일어나는 전극을 말하며, 본 명세서에서는 음극이라고도 지칭되며;

[0012] "배터리"는, 통상 병렬로 함께 연결된 복수의 전기화학 전지를 말하며;

[0013] "캐소드"는 방전 과정 동안에 전기화학적 환원이 일어나는 전극을 말하며, 본 명세서에서는 양극이라고도 지칭되며;

[0014] "로딩량" 또는 "전극 로딩량"은 전극에 의해 가역적으로 저장될 수 있는 리튬의 양을 말하며, 전형적으로 단위 면적당 밀리암페어 시간 ( $\text{mAh}$ )으로 표현되며;

[0015] "부피 용량"은 활성 물질 또는 코팅의 단위 부피당 저장되는 리튬의 양을 말한다.

[0016] 제공되는 리튬-이온 전기화학 전지는 흑연보다 더 높은 부피 용량을 갖는 전기화학적으로 활성인 합금 애노드 물질을 사용함으로써 제공되는 높은 가역 용량을 갖는다. 그러한 애노드의 경우, 코팅 두께는 동일한 로딩량을 갖는 종래의 흑연 탄소 전극보다 더 작다. 그 결과로서, 상당히 더 높은 애노드 전극 로딩량이 달성될 수 있다. 특히, 흑연보다 더 높은 부피 용량을 갖는 전기화학적으로 활성인 합금 애노드를 포함하는 제공되는 전기화학 전지는 코팅된 면당  $4 \text{ mAh/cm}^2$  초과의 로딩량에서 작동할 수 있다. 동일한 전기화학 전지에서의 전기화학적으로 활성인 합금 애노드 물질 및 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 캐소드 물질의 사용은, 높은 가역 용량을 갖는 전지를 생성할 수 있다. 더욱이, 이들 전지에서의 애노드 코팅은 그의 높은 로딩량에도 불구하고 리튬-이온 전기화학 전지 내로 조립하고 취급하기에 충분히 강고할 수 있다.

[0017] 상기의 개요는 본 발명의 모든 구현예의 각각의 개시된 실시 형태를 기술하고자 하는 것은 아니다. 도면의 간단한 설명 및 이어지는 상세한 설명은 예시적인 실시 형태를 보다 구체적으로 예시한다.

## 도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 예시된 리튬 이온 전기화학 전지에 대한 전압 (V) 대 용량 (mAh/g)의 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 하기의 설명에서는, 본 명세서의 일부를 이루며 몇몇 특정 실시 형태가 예로서 도시되어 있는 첨부된 도면 세트를 참조한다. 다른 실시 형태가 고려되고 본 발명의 범주 또는 사상으로부터 벗어남이 없이 이루어질 수 있음을 이해하여야 한다. 따라서, 하기의 상세한 설명은 제한적인 의미로 취해져서는 안 된다.

[0020] 달리 나타내지 않는 한, 본 명세서 및 특허청구범위에서 사용된 특징부의 크기, 양 및 물리적 특성을 표현하는 모든 수는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 나타내지 않는 한, 전술한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 기재된 수치 파라미터는 본 명세서에 개시된 교시 내용을 이용하여 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 종점(end point)에 의한 수치 범위의 사용은 그 범위 내의 모든 수 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 및 5를 포함함) 및 그 범위 내의 임의의 범위를 포함한다.

[0021] 리튬-이온 전기화학 전지는 캐소드, 애노드, 분리막, 전해질 및 전지 캔 또는 캐니스터 - 그 안에 상기 언급된 다른 구성요소들이 수용됨 - 를 포함한다. 따라서, 리튬-이온 전기화학 전지의 부피는 캔 또는 캐니스터의 치수로 한정되고 제한된다. 캐소드 및 애노드 각각은 금속 전류 콜렉터 및 전극 코팅 - 통상 전류 콜렉터의 양쪽 면 상에 침착됨 - 을 포함한다. 전극 코팅은 전기화학적으로 활성인 물질 (본 명세서에서는 "활성 물질"이라고 지칭됨)을 포함한다. 중합체성 결합제 및/또는 전도성 희석제가 각각의 전극 코팅에 첨가되어 전극을 함께 유지하고, 이를 전류 콜렉터에 결합 또는 접착시키고, 전도성 희석제의 경우에는, 전류 콜렉터에 대한 전극 코팅의 우수한 전도성을 가능하게 할 수 있다.

[0022] 작은 부피에 포함된 고 에너지 밀도를 갖는 전기화학 전지에 대한 필요성이 존재한다. 이는, 예를 들어 복잡한 전자 장치의 소형화가 시장을 견인하고 있는 핸드-헬드(hand-held) 전자기기 산업에서, 그리고 작은 고정 부피 내의 고 에너지 밀도가 중요한 신흥 전기 자동차 산업에서 특히 그러하다. 고 에너지 밀도 캐소드 물질, 예를 들어 리튬 코발트 이산화물이 시판용 리튬-이온 배터리에 현재 사용되고 있다. 이를 배터리는, 예를 들어 휴대 전화 및 랩톱 컴퓨터에 사용될 수 있다. 고정 부피의 전기화학 전지의 경우, 코팅 두께가 증가되는 경우, 전지 내의 활성 물질의 양이 증가된다. 결과적으로, 불활성 구성요소들, 예를 들어 전류 콜렉터, 분리막 등의 양이 감소되며, 따라서 전지 내에 저장되는 에너지가 전지 부피의 함수로서 증가한다. 후막 코팅이 전지 전극에 사용된다면, 전기화학 전지에 대해 설계된 에너지는 상당히 증가할 수 있다. 전형적으로, 고 에너지 리튬-이온 전기화학 전지에 이용되는 애노드 물질은 흑연이다.

[0023] 리튬-이온 전기화학 전지에서 더 높은 전자 전류 밀도를 얻기 위한 한 가지 방법은 후막 코팅을 이용하는 것일 수 있다. 리튬-이온 전극에 대한 코팅 두께는 다수의 인자에 의해 제한될 수 있다. 권취형 전지는 전지 권취 공정 동안에 후막 코팅이 균열되고 전류 콜렉터로부터 박리되는 경향으로 인해 코팅 두께 제한을 가질 수 있다. 이 문제에 대한 한 가지 해결책은 전지 권취를 필요로 하지 않는 박층형 전지 설계를 사용하는 것일 수 있다. 그러나, 그러한 전지 설계는 비용이 많이 들 수 있으며, 최적 전지 작동을 위한 전극 적층체에 대한 충분한 압력을 제공하지 않을 수 있다. 후막 코팅은 또한 애노드와 캐소드 사이에 더 긴 리튬 확산 경로를 생성할 수 있다. 이들 인자는 전지의 속도 능력을 제한할 수 있다. 즉, 과도하게 두꺼운 코팅을 갖는 전극은 신속하게 충전 및 방전될 수 없다.

[0024] 전극 코팅 두께는 또한 코팅 제조 방법 - 이는 코팅이 캘린더링될 것을 요구할 수 있음 - 에 의해 제한될 수 있다. 후막 코팅은 수 회의 캘린더 통과를 필요로 할 수 있으며, 캘린더링 공정 동안에 압출되고/되거나 회복되는 경향이 있을 수 있다.

[0025] 상기 이유로 인해, 코팅은 전형적으로 면당 4 mAh/cm<sup>2</sup> 미만의 가역 용량을 갖도록 제한된다. 이는 리튬 금속 산화물, 예를 들어 리튬 코발트 이산화물을 사용할 때 면당 약 27 mg/cm<sup>2</sup> 미만의 캐소드 코팅이며, 종래의 활성 물질에 대해 면당 약 15 mg/cm<sup>2</sup> 미만의 애노드 코팅이다. 이들 로딩량은 캐소드 및 애노드 둘 모두에 대해 면당 약 80 μm 미만의 코팅 두께에 상응한다.

[0026] 제한된 부피 내의 더 높은 에너지 밀도의 전기화학 전지를 설계하기 위하여, 흑연보다 더 높은 에너지 밀도를 갖는 애노드 물질이 이용될 수 있다. 제공되는 전기화학 전지는 흑연보다 더 높은 부피 용량을 갖는 전기화학적으로 활성인 합금을 포함하는 애노드 코팅을 포함한다. 그러한 합금 애노드 코팅은 종래의 흑연 전극의 에너

지 밀도의 2배 초과를 가질 수 있다. 이는 상당히 더 높은 에너지 밀도를 갖는 전기화학 전지를 생성한다. 종래의 로딩량을 갖는 전기화학적으로 활성인 합금 물질을 포함하는 그러한 애노드 코팅은, 동일한 로딩량을 갖는 종래의 흑연 코팅의 절반만큼 두꺼울 수 있다. 따라서, 종래의 흑연 코팅의 로딩량의 약 2배를 갖는 합금 애노드는 종래의 흑연 코팅과 대략 동일한 코팅 두께를 가질 수 있다. 주어진 캐소드에 대해, 이는, 종래의 애노드가 동일한 로딩량에서 사용되는 경우와 비교하여, 리튬 이온이 애노드로부터 캐소드로 이동하는 확산 경로를 상당히 더 짧게 만든다. 제공되는 전기화학 전지는 전극 로딩량이 면당 약  $4.5 \text{ mAh/cm}^2$  초과, 면당 약  $5.0 \text{ mAh/cm}^2$  초과, 면당 약  $6.0 \text{ mAh/cm}^2$  초과, 코팅된 면당 약  $7.0 \text{ mAh/cm}^2$  초과, 코팅된 면당 약  $8 \text{ mAh/cm}^2$  초과이거나, 또는 심지어는 더 높은 로딩량을 가질 수 있는 전기화학적으로 활성인 합금 애노드 코팅을 포함한다.

[0027] 전극은 전류 콜렉터의 한쪽 면 상의 또는 전류 콜렉터의 양쪽 면 상의 전극 코팅을 가질 수 있다. 전류 콜렉터의 한쪽 면 상의 전극 코팅을 갖는 전극의 경우, 전극 로딩량은 단위 면적당 전극의 코팅된 면 상에 가역적으로 저장되는 리튬의 양이다. 전류 콜렉터의 양쪽 면 상의 전극 코팅을 갖는 전극(이중-코팅된 전극)의 경우, 로딩량은 본 명세서에서 단위 면적당 전극의 하나의 코팅된 면 상에 가역적으로 저장되는 리튬의 양으로 정의된다. 이중-코팅된 전극의 경우, 전극의 양쪽 면 상의 로딩량은 전지 설계에 따라 동일할 수 있거나 상이할 수 있다.

[0028] 제공되는 고 에너지 밀도 리튬-이온 전기화학 전지는 제1 전류 콜렉터 상의 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅을 포함하는 캐소드를 포함한다. 대표적인 양극에는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ; 미국 특허 제5,858,324호 (단(Dahn) 등), 제5,900,385호 (단 등), 제6,143,268호 (단 등); 제6,680,145호 (오브로박(Obrovac) 등); 제6,964,828호 및 제7,078,128호 (둘 모두 루(Lu) 등); 제7,211,237호 (에버만(Eberman) 등); 제7,556,655호 (단 등); 미국 특허 공개 제2004/0121234호 및 제2008/032185호 (둘 모두 래(Le)); 미국 특허 공개 제2008/0280205호, 제2009/0087747호, 및 제2010/0015516호 (모두 지양(Jiang) 등); 및 PCT 공개 WO 2009/120515호 (지양)에 개시된 바와 같은 리튬 전이 금속 산화물이 포함된다.

[0029] 일부 실시 형태에서, 유용한 캐소드 조성물은 하기의 화학식을 갖는 것들이다:  $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{Ni}_y\text{Mn}_{(2-y)/3}]_2$ ;  $\text{Li}[\text{Li}_{(1-y)/3}\text{Co}_y\text{Mn}_{(2-2y)/3}]_2$ ; 및  $\text{Li}[\text{Ni}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_y]_2$ . 일 실시 형태에서,  $x = (2-y)/3$ 이고,  $\text{M}_{(1-x)}^1$ 는 화학식  $\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{M}_y^2$ 를 가지며, 여기서  $0 < y < 0.5$  (전형적으로  $0.083 < y < 0.5$  또는  $0.167 < y < 0.5$ )이고,  $\text{M}^2$ 는 하나 이상의 금속 원소를 나타내되, 단,  $\text{M}^2$ 는 크롬 이외의 금속 원소이다. 결과적인 캐소드 조성물은 화학식  $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{M}_y^2\text{Mn}_{(2-y)/3}]_2$ 를 갖는다. 다른 실시 형태에서,  $x = (2-2y)/3$ 이고,  $\text{M}_{(1-x)}^1$ 는 화학식  $\text{Li}_{(1-y)/3}\text{M}_y^3$ 을 가지며, 여기서  $0 < y < 0.5$  (전형적으로  $0.083 < y < 0.5$ , 또는 심지어는  $0.167 < y < 0.5$ )이고,  $\text{M}^3$ 은 하나 이상의 금속 원소를 나타내되, 단,  $\text{M}^3$ 은 크롬 이외의 금속 원소이다. 결과적인 캐소드 조성물은 화학식  $\text{Li}[\text{Li}_{(1-y)/3}\text{M}_y^3\text{Mn}_{(2-2y)/3}]_2$ 를 갖는다. 다른 실시 형태에서,  $x = y$ 이고,  $\text{M}_{(1-x)}^1$ 는 화학식  $\text{M}_y^4\text{M}_{1-2y}^5$ 를 가지며, 여기서  $0 < y < 0.5$  (전형적으로  $0.083 < y < 0.5$ , 또는  $0.167 < y < 0.5$ )이고,  $\text{M}^4$ 는 크롬 이외의 금속 원소이고,  $\text{M}^5$ 는 크롬 이외의 금속 원소이고  $\text{M}^4$ 와는 상이하다. 결과적인 캐소드 조성물은 화학식  $\text{Li}[\text{M}_y^4\text{M}_{1-2y}^5\text{Mn}_y]_2$ 를 갖는다. 다른 예시적인 금속 산화물 캐소드 물질은 다소 산소가 결핍된 상기 언급된 물질을 포함할 수 있다 - 다시 말해, 이들 물질 중에 존재하는 산소보다 2 몰당량이 더 적을 수 있다. 이러한 물질은 미국 특허 제7,368,071호 (단 등)에 기술되어 있다. 캐소드 조성물에 포함시키기에 적합한 금속 원소의 예에는 Ni, Co, Fe, Cu, Li, Zn, V, 및 이들의 조합이 포함된다. 망간, 코발트, 또는 니켈 중 적어도 하나를 포함하는 임의의 금속 산화물이 제공되는 리튬-이온 전기화학 전지에 이용될 수 있음이 추가로 고려된다. 리튬 전이 금속 산화물은 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0030] 제공되는 고 에너지 밀도 리튬-이온 전기화학 전지는 제2 전류 콜렉터 상의 전기화학적으로 활성인 합금 코팅을 포함하는 애노드를 포함한다. 일 실시 형태에서, 전기화학적으로 활성인 합금 코팅은 원소상 규소, 원소상 주석, 또는 규소 및 주석의 조합을 포함하는 전기화학적으로 활성인 상(phase)뿐만 아니라 둘 이상의 금속 원소를 포함하는 전기화학적으로 불활성인 상을 포함한다. 적합한 금속 원소의 예에는 철, 알루미늄, 니켈, 망간, 코발트, 구리, 은, 및 크롬이 포함되며, 철, 구리, 및 알루미늄이 전형적으로 이용된다. 이들 전기화학적으로 활성인 합금 코팅이, 예를 들어 미국 특허 제7,498,100호 (크리스텐센(Christensen) 등)에 추가로 개시되어 있다.

[0031] 제공되는 리튬-이온 전기화학 전지에 유용한 추가의 전기화학적으로 활성인 합금 물질은 주석, 규소, 제3 원소 - 이트륨, 란탄족 원소, 악티늄족 원소, 또는 이들의 조합 포함 -, 및 선택적 알칼리 토류 원소, 및 선택적 전

이 금속을 함유하는 비정질 합금 조성물을 포함할 수 있다. 합금은 합금 조성물 내의 리튬을 제외한 모든 원소들의 총 몰수를 기준으로 1 내지 50 몰%의 양의 주석, 20 내지 95 몰%의 양의 제2 원소, 3 내지 50 몰%의 양의 제3 원소, 및 0 내지 1 몰%의 양의 선택적 전이 금속을 함유할 수 있다. 적합한 전이 금속에는 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 텉스텐, 및 이들의 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 선택적 알칼리 토류 원소에는, 예를 들어 마그네슘, 칼슘, 바륨, 스트론튬, 또는 이들의 조합이 포함될 수 있다. 이들 유용한 전기화학적으로 활성인 합금 물질이, 예를 들어 미국 특허 제7,767,349호 (오브로박 등)에 추가로 개시되어 있다.

[0032] 제공되는 리튬-이온 전기화학 전지에 유용한 다른 전기화학적으로 활성인 합금 물질은 35 내지 70 몰%의 양의 규소, 1 내지 45 몰%의 양의 알루미늄, 5 내지 25 몰%의 양의 전이 금속, 1 내지 15 몰%의 양의 주석, 및 2 내지 15 몰%의 양의 이트륨, 란탄족 원소, 악티늄족 원소, 또는 이들의 조합을 포함하는 제5 원소를 포함할 수 있다. 각각의 몰%는 합금 조성물 내의 리튬을 제외한 모든 원소들의 총 몰수를 기준으로 한다. 합금 조성물은 규소를 포함하는 비정질 상과, 주석 및 제5 원소를 포함하는 나노결정질 상의 혼합물일 수 있다. 적합한 전이 금속에는 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 텉스텐, 및 이들의 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 이들 유용한 규소-함유 합금 물질이, 예를 들어 미국 특허 공개 제2007/0020521호 (오브로박 등)에 추가로 개시되어 있다.

[0033] 제공되는 리튬-이온 전기화학 전지에 유용한 다른 전기화학적으로 활성인 합금 물질은 35 내지 70 몰%의 양의 규소, 1 내지 45 몰%의 양의 알루미늄, 5 내지 25 몰%의 양의 전이 금속, 1 내지 15 몰%의 양의 주석, 최대 15 몰%의 양의 인듐, 및 2 내지 15 몰%의 양의 이트륨, 란탄족 원소, 악티늄족 원소, 또는 이들의 조합을 포함하는 제6 원소를 함유하는 합금 조성물을 포함한다. 각각의 몰%는 합금 조성물 내의 리튬을 제외한 모든 원소들의 총 몰수를 기준으로 한다. 합금 조성물은 규소를 포함하는 비정질 상과, 주석, 인듐, 및 제6 원소를 포함하는 나노결정질 상의 혼합물이다. 적합한 전이 금속에는 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 텉스텐, 및 이들의 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 이들 규소-함유 합금 애노드 코팅 물질이, 예를 들어 미국 특허 공개 제2007/0020522호 (오브로박 등)에 기술되어 있다.

[0034] 제공되는 리튬-이온 전기화학 전지에 유용한 추가의 전기화학적으로 활성인 합금 물질에는 주석의 합금이 포함된다. 유용한 전기화학적으로 활성인 주석의 합금은 철 또는 코발트와 같은 전이 금속을 포함할 수 있으며, 또한 탄소를 포함할 수 있다. 유용한 주석-함유 전기화학적으로 활성인 합금 물질이, 예를 들어 미국 특허 공개 제2006/0068292호 (니주타니(Nizutani) 등)에 개시되어 있다.

[0035] 전극용 전류 콜렉터는 당업계에 알려진 임의의 물질 또는 물질들의 조합일 수 있다. 예를 들어, 리튬-이온 전기화학 전지에 사용되는 전형적인 전류 콜렉터는 전도성 금속 또는 합금, 예를 들어 양극 (캐소드) 또는 제1 전류 콜렉터에 대해서는 알루미늄 또는 알루미늄 합금, 그리고 음극 (애노드) 또는 제2 전류 콜렉터에 대해서는 구리, 스테인리스 강, 니켈, 및 이들의 조합의 얇은 포일을 포함한다. 포일은 두께가 약 5 내지 약 20 마이크로미터일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 전류 콜렉터는 2개의 대향 면들을 갖는 알루미늄을 포함할 수 있고, 제2 전류 콜렉터는 구리 포일을 포함할 수 있고 2개의 대향 면들을 갖는다.

[0036] 제공되는 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅 또는 전기화학적으로 활성인 합금 애노드 코팅은 중합체성 결합제를 포함할 수 있다. 예시적인 중합체 결합제에는 폴리올레핀, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 또는 부틸렌 단량체로부터 제조된 것들; 플루오르화 폴리올레핀, 예를 들어 비닐리덴 플루오라이드 단량체로부터 제조된 것들; 퍼플루오르화 폴리올레핀, 예를 들어 헥사플루오로프로필렌 단량체로부터 제조된 것들; 퍼플루오르화 폴리(알킬 비닐 에테르); 퍼플루오르화 폴리(알콕시 비닐 에테르); 또는 이들의 조합이 포함된다. 중합체 결합제의 구체적인 예에는 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 및 프로필렌의 중합체 또는 공중합체; 및 비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로필렌의 공중합체가 포함된다.

[0037] 일부 경우에, 결합제는 가교결합될 수 있다. 가교결합은 결합제의 기계적 특성을 개선할 수 있으며, 존재할 수 있는 임의의 전기 전도성 희석제와 활성 물질 조성물 사이의 접촉을 개선할 수 있다. 다른 결합제에는 미국 특허 공개 제2006/0099506호 (크라우제(Krause) 등)에 기술된 방향족, 지방족 또는 지환족 폴리이미드와 같은 폴리이미드가 포함된다.

[0038] 추가의 유용한 결합제는 공동소유 출원 미국 특허 공개 제2008/0187838호 (례)에 개시된 바와 같은 리튬 폴리아크릴레이트를 포함할 수 있다. 리튬 폴리아크릴레이트는 수산화리튬으로 중화된 폴리(아크릴산)으로부터 만들어질 수 있다. 본 출원에서, 폴리(아크릴산)은 아크릴산 또는 메타크릴산의 임의의 종합체 또는 공중합체, 또는 이들의 유도체를 포함하며, 여기서 약 50 몰% 이상, 약 60 몰% 이상, 약 70 몰% 이상, 약 80 몰% 이상, 또는

약 90 몰% 이상의 공중합체가 아크릴산 또는 메타크릴산을 사용하여 제조된다. 이러한 공중합체를 형성하는 데 사용될 수 있는 유용한 단량체에는, 예를 들어 탄소수 1 내지 12의 (분지형 또는 비분지형) 알킬 기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, N-알킬 아크릴아미드, N,N-다이알킬 아크릴아미드, 하이드록시알킬아크릴레이트 등이 포함된다. 수용성인 아크릴산 또는 메타크릴산의 중합체 또는 공중합체 - 특히, 중화 또는 부분 중화 후 - 가 특별한 관심 대상이다. 수용해도는 전형적으로 중합체 또는 공중합체 및/또는 조성물의 분자량의 함수이다. 폴리(아크릴산)은 매우 수용성이며, 상당한 몰분율의 아크릴산을 포함하는 공중합체와 함께 바람직하다. 폴리(메타크릴)산은 덜 수용성이다 - 특히, 더 큰 분자량에서 -.

[0039]

양극 또는 음극 복합 코팅을 제조하기 위하여, 활성 분말형 물질, 임의의 선택된 첨가제, 예컨대 결합제, 전도성 희석제, 충전제, 접착 촉진제, 코팅 점도 개질을 위한 중점제, 예컨대 카르복시메틸셀룰로오스 (CMC) 및 당업자에게 공지된 다른 첨가제가 적합한 코팅 용매, 예컨대 물 또는 N-메틸파롤리돈 (NMP) 중에서 혼합되어 코팅 분산물 또는 코팅 혼합물을 형성한다. 이 분산물은 완전히 혼합되고, 이어서 임의의 적절한 분산물 코팅 기술, 예컨대 나이프 코팅(knife coating), 노치 바아 코팅(notched bar coating), 딥 코팅(dip coating), 분무 코팅(spray coating), 전기분무 코팅(electrospray coating), 또는 그라비어 코팅(gravure coating)에 의해 포일 전류 콜렉터에 적용될 수 있다. 이 슬러리는 전류 콜렉터 포일 상에 코팅되고, 이어서 공기 중에서 건조되게 한 후, 전형적으로 약 80°C 내지 약 300°C에서 약 1시간 동안 가열식 오븐 내에서 건조하여 용매를 제거할 수 있다. 전형적인 캐소드 및 애노드는 전류 콜렉터의 양쪽의 대향 면들 상에 코팅될 수 있다.

[0040]

제공되는 리튬-이온 전기화학 전지는 또한 전하-운반 매질 및 전해질 염을 포함할 수 있는 전하-운반 전해질을 포함한다. 전해질은 양극과 음극 사이에 전하-운반 경로를 제공하고, 초기에 적어도 전하 운반 매질 및 전해질 염을 함유한다. 전해질은 당업자에게 친숙할 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 당업자가 이해하는 바와 같이, 전해질은 액체, 젤 및 건조 중합체를 포함한 임의의 편리한 형태일 수 있다.

[0041]

다양한 전하 운반 매질이 전해질에 사용될 수 있다. 예시적인 매질은 적합한 양의 전하가 양극으로부터 음극으로 수송될 수 있도록 충분한 양의 리튬 염 및 산화환원 화학 셔틀(redox chemical shuttle)을 가용화할 수 있는 액체 또는 젤이다. 예시적인 전하 운반 매질은 광범위한 온도 범위, 예를 들어 약 -30°C 내지 약 80°C에 걸쳐 결빙 또는 비등 없이 사용될 수 있으며, 전지 전극 및 셔틀이 작동하는 전기화학적 범위(electrochemical window)에서 안정하다. 대표적인 전하 운반 매질에는 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 다이메틸 카르보네이트, 다이에틸 카르보네이트, 에틸메틸 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 플루오로에틸렌 카르보네이트, 비닐에틸렌 카르보네이트, 플루오로프로필렌 카르보네이트, γ-부티로락톤, 메틸 디아플루오로아세테이트, 에틸 디아플루오로아세테이트, 다이메톡시에탄, 다이글라임(비스(2-메톡시에틸)에테르), 및 이들의 조합이 포함된다.

[0042]

다양한 리튬 염이 리튬 또는 리튬-이온 전지의 전해질에 사용될 수 있다. 예시적인 리튬 염은 선택된 전하-운반 매질에서 안정하고 용해성이며, 높은 이온 전도성을 제공하고, 선택된 리튬-이온 전지 화학과 함께 잘 수행 한다. 이들에는 LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, 리튬 비스(옥살라토)보레이트 ("LiBOB"), LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 및 이들의 조합이 포함된다. 다른 유형의 전기화학 전지에서, 리튬 이외의 양이온, 예를 들어 나트륨, 마그네슘, 알루미늄, 4차 암모늄, 다이알킬이미다졸륨, 알킬페리디늄, 및 다이알킬파롤리디늄을 함유하는 염이 사용될 수 있다.

[0043]

다양한 전해질 첨가제가 또한 사용되어, 부동태화제, 기체 억제제(gas suppression agent), 안정제, 또는 난연제 등으로서의 역할을 할 수 있다. 이들은 전형적으로 제형화된 전해질에 상대적으로 낮은 농도(10 중량%(wt%) 미만, 5 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만)로 첨가되어, 전기화학 전지의 성능, 안정성 및/또는 안전성을 개선할 수 있다. 통상의 첨가제에는 VC (비닐렌 카르보네이트), ES (에틸렌 설파이트), FEC (플루오로에틸렌 카르보네이트), 1,3-프로펜설톤, 에텐 설톤, 1,4-부텐 설톤, VEC (비닐에틸렌 카르보네이트), CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, 12-크라운-4, 18-크라운-6, 카데콜 카르보네이트, α-브로모-γ-부티로락톤, 메틸클로로포르메이트, 2-아세톡시-4,4,-다이메틸-4-부탄올라이드, 석신이미드, 메틸 신나메이트가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 추가의 전해질 첨가제가 미국 특허 제7,026,074호 (쳉(Chen) 등) 및 미국 특허 공개 제2007/0092802호 (안(Ahn) 등)에 기술되어 있다. 전해질은 또한 산화환원 셔틀을 포함하여 폭주 열분해를 방지할 수 있다. 산화환원 셔틀은 당업자에게 잘 알려져 있다. 미국 특허 제7,585,590호 (왕(Wang) 등)에 개시된 것들과 같은 트라이페닐아민 산화환원 셔틀; 미국 특허 제7,615,312호 (단 등)에 개시된 것들과 같은 치환된 폐노티아진 산화환원 셔틀; 미국 특허 제7,615,317호 (단 등)에 개시된 것들과 같은 N-옥사이드 산화환원 셔틀; 미국 특허 제7,648,801호 (단 등)에 개시된 것들과 같은 과다방전 보호를 위한 산화환원 셔틀; 및 미국 특허 제7,811,710호 (단 등)에 개시된 것들과

같은 적어도 하나의 3급 유기 기 및 적어도 하나의 알록시 기를 갖는 방향족 화합물이 특히 중요할 수 있다.

[0044] 본 발명의 목적 및 이점이 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에서 언급되는 특정 재료 및 그의 양뿐만 아니라 다른 조건 및 상세사항도 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

#### [0045] 실시예

[0046] 전기화학 시험을 위한 박막 캐소드 전극을 하기와 같이 제조하였다: 10 중량%(wt%)의 폴리비닐리텐 다이플루오라이드 (PVDF, 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.))의 N-메틸 피롤리디논 (NMP, 알드리치 케미칼 컴퍼니) 중 용액을, 약 10 g의 PVDF 를 90 g의 NMP 용액 중에 용해시킴으로써 제조하였다. 유리병 내에서 7.33 g의 수퍼-P (Super-P) 탄소 (엠엠엠 카본(MMM Carbon), 벨기에 소재), 73.33 g의 10 중량%의 PVDF의 NMP 중 용액, 및 200 g의 NMP를 배합하고 률링에 의해 혼합함으로써 스톡 슬러리를 제조하였다. 혼합된 스톡 슬러리는 NMP 중 각각 약 2.6 중량%의 PVDF 및 수퍼-P 탄소를 함유하였다. 5.25 g의 스톡 슬러리를 마제루스타 (Mazerustar) 혼합기 기계(쿠라보 인더스트리즈 리미티드(Kurabo Industries Ltd.), 일본 소재)를 사용하여 3 분 동안 2.5 g의 캐소드 물질 (BC-618K, 쓰리엠 컴퍼니(3M Company), 미국 미네소타주 세인트 폴 소재)과 혼합하여 균일한 전극 슬러리를 형성하였다. 이어서, 전극 슬러리를 0.25 mm (0.010 in) 노치-바아 스프레더 (notch-bar spreader)를 사용하여 유리판 상의 얇은 알루미늄 포일 상에 펴발랐다. 이어서, 코팅된 전극을 80 °C 오븐에서 10분 동안 건조시켰다. 이어서, 전극을 120°C 진공 오븐 내에 1시간 동안 넣어 NMP 및 수분을 증발시켰다. 건조 전극은 약 90 중량%의 캐소드 물질 및 각각 5 중량%의 PVDF 및 수퍼 P를 함유하였다. 생성된 코팅 중량은 대략 56 mg/cm<sup>2</sup>이었는데, 이는 8.62 mAh/cm<sup>2</sup>의 가역 용량에 상응한다.

[0047] 60.41 g의 20 중량% 수성 수산화리튬을 100 g의 34 중량% 수성 폴리(아크릴산) (250,000 M<sub>w</sub>, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼스(Aldrich Chemicals)로부터 입수가능함)에 첨가하고, 185.56 g의 탈이온수로 회석함으로써 리튬 폴리아크릴레이트 (LiPAA)를 제조하였다. 이는 64% 중화된 10 중량%의 리튬 폴리아크릴레이트 (LiPAA) 수용액을 생성하였다.

[0048] 아르곤 분위기 하에서 스펙스 밀(SPEX MILL) (모델 8000-D, 스펙스 셔티프렙(Spex CertiPrep), 미국 뉴저지주 메투챈 소재)을 사용하여 45 밀리리터 탄화텅스텐 용기 내에서 4시간 동안 2.813 g의 규소 칩 (알파 아에사르 (Alfa Aesar), 카탈로그 번호 00311), 1.968 g의 Co 금속, 및 0.219 g의 흑연 분말 (MCMB-1028, 엠엠엠 카본, 벨기에 소재)을 28개의 탄화텅스텐 볼 (108 g, 각각 대략 5/16 인치)로 밀링함으로써 애노드 복합 입자를 제조하였다. 이어서, 용기를 열고, 접결된 분말의 덩어리를 파쇄하고, 아르곤 분위기 하에서 추가로 한 시간 동안 밀링을 계속하였다. 탄화텅스텐 용기의 온도는 공랭에 의해 약 30°C로 유지하였다.

[0049] 3.3 g의 복합 입자, 1.7 g의 팀렉스(Timrex) SLP 30, 3.19 g의 10% 수성 250 K 문자량 LiPAA, 및 1.5 g의 물을, 4개의 탄화텅스텐 볼 (12.75 mm 직경)과 함께 45 밀리리터 스테인리스 강 용기 내에 넣고, 1시간 동안 2 의 속도 설정으로 플래너터리 마이크로 밀(planetary micro mill) (풀베리세테(PULVERISETTE) 7, 독일 이돈-오베르스테인 소재의 프릳쉬 게엠베하(Fritsch GmbH)로부터의 것) 내에서 혼합하여, 애노드 복합 입자, 흑연 (팀렉스 SLP30 (팀칼 리미티드(TimCal Ltd), 스위스 보디오 소재) 및 LiPAA를 62/32/6의 중량비로 포함하는 애노드를 제조하였다. 이어서, 생성된 슬러리를 0.2023 mm (0.008") 캡을 갖는 코팅 바아를 사용하여 구리 포일 상에 코팅하고, 120°C에서 1시간 동안 진공 하에 건조시켰다. 생성된 코팅 중량은 대략 16 mg/cm<sup>2</sup>이었는데, 이는 8.38 mAh/cm<sup>2</sup>의 가역 용량에 상응한다.

[0050] 전술된 전극은 상대 및 기준 전극으로서 리튬 포일(알드리치) 디스크를 사용하는 2325-유형 코인 전지에서 작동 전극으로서 역할을 하였다. 2층의 미세다공성 폴리프로필렌 (PP) 분리막 (셀가드(Celgard) 2500)을 각각의 코인 전지에 사용하였다. 사용된 전해질은 90 중량%의 에틸렌 카르보네이트 (EC):다이에틸 카르보네이트 (DEC) (부피 비 1:2, 그랜트 케미칼 폐로 디비전(Grant Chemical Ferro Division)) 및 10 중량%의 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC, 중국 푸젠 황신 소재)의 용액 중의 1 M LiPF<sub>6</sub> (스텔라(Stella), 일본 소재)이었다. 아르곤-충전된 글로브 박스 (glove box) 내에서 코인 전지를 조립하고 크림핑하여 밀폐하였다. 전지를 먼저 C/20의 속도로 4.25V로 충전하고, 속도가 C/40의 값으로 떨어질 때까지 4.25V로 유지하였다. 이어서, 전지를 C/20의 속도로 2.5V로 방전하였다. 후속 사이클에 대해서는, 전지를 C/10의 속도로 4.25V로 충전하고, 속도가 C/20의 값으로 떨어질 때까지 4.25V로 유지하고, 이어서 C/10의 속도로 2.5V로 방전하였다. C/20의 속도는 0.82 mA에 상응한다. 전압 곡선(도 1)은 158 mAh/g의 캐소드 가역 비용량 또는 97.5%의 캐소드 이용률에 상응하는 가역 용량을 보여주었다.

[0051] 본 발명의 범주 및 사상을 벗어남이 없이 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이

다. 본 발명은 본 명세서에 기재된 예시적인 실시 형태 및 실시예에 의해 부당하게 제한되도록 의도되지 않고, 그러한 실시예 및 실시 형태는 단지 예로서 제시되며 본 발명의 범주는 이하의 본 명세서에 기재된 특허청구범위에 의해서만 제한되도록 의도됨을 이해하여야 한다. 본 명세서에 인용된 모든 참고문헌은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

- [0052] 다음은 본 발명의 태양에 따른, 고용량 합금 애노드 및 이를 포함하는 리튬-이온 전기화학 전지 각각의 예시적인 실시 형태이다.
- [0053] 실시 형태 1은 제1 전류 콜렉터 상의 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅을 포함하는 캐소드; 전해질; 및 제2 전류 콜렉터 상의 전기화학적으로 활성인 합금 코팅을 포함하는 애노드를 포함하며, 애노드 및 캐소드 둘 모두는 전극 로딩량이 코팅된 면당 약  $4.5 \text{ mAh/cm}^2$  초과인 리튬-이온 전기화학 전지이다.
- [0054] 실시 형태 2는 애노드 및 캐소드 둘 모두는 전극 로딩량이 코팅된 면당 약  $6 \text{ mAh/cm}^2$  초과인, 실시 형태 1에 따른 리튬-이온 전기화학 전지이다.
- [0055] 실시 형태 3은 애노드 및 캐소드 둘 모두는 전극 로딩량이 코팅된 면당 약  $8 \text{ mAh/cm}^2$  초과인, 실시 형태 1에 따른 리튬-이온 전기화학 전지이다.
- [0056] 실시 형태 4는 전기화학적으로 활성인 합금은 규소 또는 주석을 포함하는, 실시 형태 1에 따른 리튬-이온 전기화학 전지이다.
- [0057] 실시 형태 5는 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅은 코발트, 망간, 또는 니켈을 포함하는, 실시 형태 1에 따른 리튬-이온 전기화학 전지이다.
- [0058] 실시 형태 6은 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅은 코발트, 망간 및 니켈을 포함하는, 실시 형태 1에 따른 리튬-이온 전기화학 전지이다.
- [0059] 실시 형태 7은 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅 또는 전기화학적으로 활성인 합금 코팅 중 적어도 하나는 결합제, 전도성 희석제, 또는 둘 모두를 포함하는, 실시 형태 1에 따른 리튬-이온 전기화학 전지이다.
- [0060] 실시 형태 8은 결합제는 리튬 폴리아크릴레이트를 포함하는, 실시 형태 7에 따른 리튬-이온 전기화학 전지이다.
- [0061] 실시 형태 9는 제1 전류 콜렉터는 알루미늄을 포함하고 2개의 대향 면들을 갖는, 실시 형태 1에 따른 리튬-이온 전기화학 전지이다.
- [0062] 실시 형태 10은 제2 전류 콜렉터는 구리를 포함하고 2개의 대향 면들을 갖는, 실시 형태 1에 따른 리튬-이온 전기화학 전지이다.
- [0063] 실시 형태 11은 제1 전류 콜렉터는 제2 전류 콜렉터의 양쪽의 대향 면들 상의 전기화학적으로 활성인 합금 코팅을 포함하는, 실시 형태 9에 따른 리튬-이온 전기화학 전지이다.
- [0064] 실시 형태 12는 캐소드는 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅의 코팅 중량이 약  $30 \text{ mg/cm}^2$  초과인, 실시 형태 1에 따른 리튬-이온 전기화학 전지이다.
- [0065] 실시 형태 13은 캐소드의 전극 로딩량은 애노드의 전극 로딩량의 15% 이내인, 실시 형태 1에 따른 리튬-이온 전기화학 전지이다.
- [0066] 실시 형태 14는 제1 전류 콜렉터 상의 전기화학적으로 활성인 금속 산화물 코팅을 포함하는 캐소드, 제2 전류 콜렉터 상의 전기화학적으로 활성인 합금 코팅을 포함하는 애노드, 및 전해질을 제공하는 단계와; 캐소드, 애노드, 및 전해질을 조립하여 리튬-이온 전기화학 전지를 형성하는 단계를 포함하며, 캐소드 및 애노드 둘 모두의 전극 로딩량은 코팅된 면당 약  $4.5 \text{ mAh/cm}^2$  초과인, 리튬-이온 전기화학 전지를 제조하는 방법이다.
- [0067] 실시 형태 15는 캐소드 및 애노드 둘 모두의 전극 로딩량은 코팅된 면당 약  $6 \text{ mAh/cm}^2$  초과인, 실시 형태 14에 따른 리튬-이온 전기화학 전지를 제조하는 방법이다.
- [0068] 실시 형태 16은 캐소드 및 애노드 둘 모두의 전극 로딩량은 코팅된 면당 약  $8 \text{ mAh/cm}^2$  초과인, 실시 형태 15에 따른 리튬-이온 전기화학 전지를 제조하는 방법이다.
- [0069] 실시 형태 17은 전기화학적으로 활성인 합금 코팅은 리튬 폴리아크릴레이트를 포함하는, 실시 형태 14에 따른 리튬-이온 전기화학 전지를 제조하는 방법이다.
- [0070] 특정 실시 형태가 바람직한 실시 형태의 설명을 목적으로 본 명세서에 예시되고 기술되었지만, 동일한 목적을

달성할 것으로 추정되는 매우 다양한 대안 및/또는 등가의 구현예가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 도시되고 기술된 특정 실시 형태를 대신할 수 있다는 것이 당업자에 의해 이해될 것이다. 기계, 전자-기계, 및 전기 분야의 당업자는 본 발명이 매우 광범위하게 다양한 실시 형태들로 구현될 수 있음을 쉽게 인식할 것이다. 본 출원은 본 명세서에서 논의된 바람직한 실시 형태의 임의의 개조 또는 변형을 포함하고자 한다. 따라서, 본 발명은 오직 특허청구범위 및 그의 등가물에 의해서만 한정되는 것으로 명시적으로 의도된다.

## 도면

### 도면1

