



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월23일  
(11) 등록번호 10-2447011  
(24) 등록일자 2022년09월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 12/08 (2015.01)  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)  
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)  
H01M 4/60 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 4/366 (2022.01)  
H01M 4/13 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0163813
- (22) 출원일자 2021년11월24일  
심사청구일자 2021년11월24일
- (30) 우선권주장  
63/161,434 2021년03월15일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020170010421 A\*  
KR1020190003940 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
주식회사 비츠로셀  
충청남도 당진시 합덕읍 인더스파크로 70  
메이크센스 인크  
캐나다, 캘거리 티3케이 2에이8, 베딩턴  
불러바드. 엔.더블유 300-8120
- (72) 발명자  
시몬 박  
캐나다, 캘거리 티3케이 2에이8, 베딩턴  
불러바드. 엔.더블유 300-8120  
박찬일  
캐나다, 캘거리 티3케이 2에이8, 베딩턴  
불러바드. 엔.더블유 300-8120  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 19 항

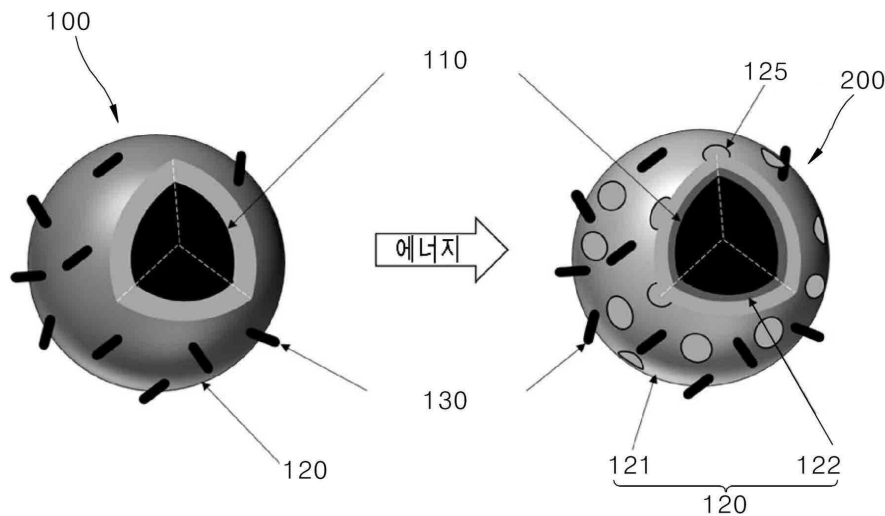
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 캡슐화된 활물질을 갖는 리튬 이차전지용 전극 및 그 제조 방법

(57) 요약

전극의 체적 변화 또는 높은내부 응력, 파괴, 분쇄, 박리, 도전체로부터의 전자적 절연, 불안정한고체 전해질계 면상의 형성, 전지의 에너지 용량의 손실 유발과 같은 그 부정적 부작용을 최소화하면서 리튬 이온, 리튬 금속, 리튬 공기, 리튬 황 또는 리튬 전고체 전지에 적용되는 전극을 제조하기 위한 방법 및 이에 사용되는 재료로서, 상기 방법에 사용되는 재료는 활물질, 고분자 바인더, 탄소계 첨가제를 포함하고, 활물질을 캡슐화하는 데 사용되는 방법은 캡슐화된 분말을 제조하는 단계, 슬러리 기반 캡슐화된 전극 제조하는 단계 및 에너지 인가를 통한 캡슐화 층의 탄화 및 나노 기공 생성 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/38* (2013.01)  
*H01M 4/386* (2013.01)  
*H01M 4/387* (2013.01)  
*H01M 4/483* (2013.01)  
*H01M 4/58* (2019.01)  
*H01M 4/5825* (2013.01)  
*H01M 4/60* (2013.01)  
*H01M 4/622* (2013.01)  
*H01M 4/625* (2013.01)

(72) 발명자

**조홍석**

캐나다, 캘거리 티3케이 2에이8, 베딩턴 블러바드.  
엔.더블유 300-8120

**김중성**

충청남도 당진시 합덕읍 인더스파크로 70

**박경수**

충청남도 당진시 합덕읍 인더스파크로 70

**강지훈**

충청남도 당진시 합덕읍 인더스파크로 70

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

활물질, 고분자 바인더, 탄소계 첨가제와 용매를 혼합하는 단계;

활물질을 고분자 바인더로 캡슐화하는 단계; 및

상기 고분자 바인더에 에너지를 인가하여, 상기 고분자 바인더가 일부 탄화되는 한편 상기 고분자 바인더에 나노 기공이 생성되도록 하는 단계를 포함하고,

상기 에너지 인가를 통해 상기 고분자 바인더로부터 경질의 외층 셸과 연질의 내층 셸을 형성하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 활물질은 실리콘, 실리콘옥사이드, 실리콘 카바이드, 마그네슘 실리카이드, 실리콘-아이언-망간 합금, 망가니스 실리케이트, 실리콘 합금, 알루미늄, 주석,  $Li_xSi-Li_2O$  코어-셸 나노입자 중 하나 이상을 포함하거나 황을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 고분자 바인더는 제1 고분자 및 상기 제1 고분자보다 높은 끓는점을 갖는 제2 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서,

상기 에너지 인가에 의해 상기 제1 고분자는 증발되고, 상기 제1 고분자의 증발에 의해 나노 기공이 생성되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 고분자 바인더는 이중 네트워크 하이드로겔을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 이중 네트워크 하이드로겔은 카르복실메틸셀룰로오스(CMC)와 폴리아크릴산(PAA), 폴리아크릴산(PAA)과 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리아크릴산(PAA)과 폴리에틸렌이민(PEI), 폴리아크릴산(PAA)과 키토산, 스티렌/부타디엔 공중합체(SBR) 및 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

조 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 고분자 바인더는 활물질 성분 함유 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 활물질 성분 함유 고분자는 유기 실리콘, 황 함유 고분자를 포함하고,

상기 활물질 성분 함유 고분자의 일부는 에너지 인가에 의해 SiOC(실리콘옥시카바이드), SiC(실리콘카바이드), SiBCN(실리코보론카보나이트라이드), SiCN(실리콘카보나이트라이드), SC(황-탄소복합체), 및 SCN(티오시아네이트) 중에서 1종 이상으로 변환되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 고분자 바인더는 압전 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 압전 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드 트리플루오로에틸렌(PVDF-TRFE) 및 파릴렌-C중에서 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 탄소계 첨가제는 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 얇은벽 탄소나노튜브(TWCNT), 그래핀, 그래핀옥사이드 및 탄소 점(carbon dot) 중에서 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

상기 용매는 물, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸 설펍사이드(DMSO) 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서,

상기 활물질의 캡슐화는,

활물질, 고분자 바인더, 탄소계 첨가제와 용매를 포함하는 슬러리 혼합물을 제조하는 단계와,  
 분무 공정을 통해, 액체 방울을 생성하는 단계와,  
 히터를 이용하여 공기 부유 챔버에서 상기 액체 방울을 건조하고, 공기 중에서 액체 방울을 순환시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 14**

제1항에 있어서,  
 상기 에너지 인가는 분말 상태에서, 전기방사 섬유 상태에서 또는 전극 집전체에 도포된 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 15**

제1항에 있어서,  
 상기 에너지 인가는 극단파 펄스광, 레이저, 마이크로파 및 줄 열 중에서 하나 이상을 사용하는, 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 16**

제1항에 있어서,  
 피치, 메조페이즈 피치, 등방성 피치 및 아스팔텐 중에서 선택되는 탄소 전구체 물질을 추가로 혼합하여, 탄소와 실리콘 또는 실리콘옥사이드의 복합체를 형성하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 17**

제1항에 있어서,  
 이하 중에서 하나 이상 선택되는 사전 리튬화 단계를 추가로 포함하는 이차전지용 전극 제조 방법.

- a. 캡슐화 및 탄화 공정 전 분말 형태의 활물질을 사전 리튬화하는 단계,
- b. 캡슐화 및 탄화 공정 후 분말 형태의 활물질을 사전 리튬화하는 단계,
- c. 전극 제조 및 탄화 공정 후 전극을 사전 리튬화하는 단계,
- d. 전극 상에서 리튬 금속과 직접 컨택시킴으로써 전극을 사전 리튬화하는 단계,
- e. 리튬염에 에너지 처리를 적용하여 리튬의 환원을 통해 분말 형태의 활물질을 사전 리튬화하는 단계.

**청구항 18**

제17항에 있어서,  
 상기 e. 단계는 상기 고분자 바인더에 인가되는 에너지를 이용하여 열환원법으로 리튬염을 금속 리튬으로 환원시키면서 분말 형태의 활물질 표면을 리튬 금속으로 코팅하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조 방법.

**청구항 19**

활물질, 고분자 바인더 및 탄소계 첨가제를 포함하며,

상기 활물질은 상기 고분자 바인더에 의해 캡슐화되어 있으며,  
 상기 고분자 바인더는 탄화되어 있는 경질의 외층 셸과 탄화되어 있지 않은 연질의 내층 셸을 포함하며,  
 상기 탄소계 첨가제는 상기 고분자 바인더에 분산되어 있으며,  
 상기 고분자 바인더에는 나노 기공이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

**청구항 20**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 이온 전지, 리튬 금속 전지, 리튬 황 전지, 리튬 공기 전지 등과 같은 리튬 이차전지에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 리튬 이차전지의 성능 및 안정성을 향상시킬 수 있는 캡슐화된 활물질을 갖는 리튬 이차전지용 전극 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 리튬 이온전지와 같은 리튬 이차전지는 소형 및 휴대용 전자 제품에서 대형 전기 자동차에 이르기까지 그 적용 범위가 넓기 때문에 그 수요가 증가하고 있다. 화석 연료 자동차로부터 전기 자동차로의 전환이 가시화되고 있으며, 이에 따라 고성능 리튬 이차전지에 대한 관심이 더욱 증가하고 있다. 리튬 이차전지의 더 높은 용량, 더 긴 수명, 더 빠른 충전 및 확실한 안전성을 달성하기 위해 많은 연구가 진행 중에 있으며, 그 중 하나는 기존보다 더 높은 에너지 밀도를 갖는 활물질을 적용한 전극을 개발하는 것이다.

[0004] 3,600 mAh/g의 이론적 용량을 갖는 실리콘(Si)이 높은 에너지 밀도에 기인하여 리튬계 전지의 애노드용 활물질 후보로 주목받고 있고, 같은 이유로 1,675 mAh/g의 이론적 용량을 갖는 황(S)이 리튬계 전지의 캐소드용 활물질 후보로 주목받고 있다. 그러나, 실리콘과 황은 반복된 리튬화 공정 동안 높은 체적 팽창율로 알려져 있다. 이러한 급격한 체적 변화는 활물질의 분쇄 및 박리로 이어져, 전극 무결성 및 전기적 절연의 손실을 초래하여, 전지의 성능을 저하시킨다.

[0005] 이러한 활물질의 체적 팽창율과 관련된 문제를 해결하기 위해 몇몇 아이디어가 제안되고 테스트되었다. 이하에서 볼 수 있는 바와 같이, 일부 선행문헌들에서는 활물질의 입자크기를 줄여 분쇄를 방지하고자 하였다. 개별 활물질들에 대한 체적 변화를 억제하거나 충분한 공간을 제공하기 위해 단단한 외층 셸로 캡슐화된 다른 활물질은 다른 것들에 스트레스를 가하지 않으면서 팽창 및 수축할 수 있다.

[0006] 또한 일부의 선행문헌들에서는 활물질 또는 그 코팅에 나노 다공성 구조를 생성하여, 이온 확산을 쉽게 하기 위해 반응 표면적을 증가시켰다. 그러나, 이 기술은 절차와 관련하여 높은 경제적 또는 환경적 비용을 수반하고, 결과적으로 전지 제품의 비용을 증가시킨다.

[0008] 이차 전지, 이차 전지 제조 방법 및 이차 전지 제조 장치, US 2004/0107564 A1

[0009] 이 발명은 애노드 시트형 재료 및 캐소드 시트형 재료를 공급하기 위한 메커니즘을 포함하는, 이차 전지의 제조 방법을 개시한다. 제1 공급 장치는 모터에 의해 회전 가능한 구동 롤러를 포함한다. 상기 공급 장치는 베어링을 통해 공통 장치 프레임 또는 별도의 프레임에 부착된다. 닙 롤러는 실린더, 스프링 또는 스크류 샤프트와 같은 가압 장치에 의해 장치 롤러에 따른 미리 정해진 힘으로 프레스된다. 제1 공급 시스템은 제1 코팅 시스템을 향해 양극 시트를 공급한다. 제2 공급 장치는 제1 공급 장치와 유사한 방식으로 구성된다. 음극 시트를 제2 코팅 시스템을 향해 공급한다.

[0011] 탄소나노튜브고분자 리튬 이온 전지 및 그 제조 방법, CN 105720265 A (2016)

[0012] 이 연구에서 보고된 발명은 탄소나노튜브 고분자의 클래딩과 함께 코발트산 리튬과 니켈 코발트 리튬 망간산염으로 제조된 양극에 관한 것이다. 이 전지가 제조되는 프로세스 또한 설명되어 있다. 이 전지는 증가된 그램 용량, 에너지 밀도, 반복 충전/방전 후 증가된 잔류 용량 및 긴 사이클 수명을 갖는 것으로 설명된다.

[0014] 리튬 이온 전지용 하이브리드 나노-필라멘트 애노드 조성물, 글로벌 그래핀 그룹, US 9,564,629 B2 (2017)

- [0015] 상기 문헌은 하이브리드 나노-필라멘트 전기화학적 셀 전극용 조성물을 기술한다. 이 조성물은 서로 연결된 탄소나노튜브(CNT) 및 탄소나노섬유(CNF)와 같은 재료로 제조된 나노미터 크기의 전기전도성 필라멘트들의 집합체로 구성되어, 서로 연결된 기공들의 네트워크를 형성한다. 필라멘트들은 실리콘, 실리콘 합금 및 실리콘옥사이드를 포함하는 다양한 재료로 만들 수 있는 리튬 이온들의 흡착과 탈착이 가능한 애노드 활물질로 구성된 마이크로/나노 크기의 표면에 코팅된다.
- [0017] 나노 입자 및 나노 구조의 지지체 매트릭스를 포함하는 조성물 및 에너지 저장 시스템에서 가역적인 고용량 애노드 제조 방법, 피츠버그 대학교, US 10,878,977 B2 (2020)
- [0018] 상기 문헌은 탄소나노튜브와 같은 나노구조체로 구성된 수직배향 나노구조 지지체 매트릭스가 생성되는 리튬이온전지 애노드 전극 및 그 제조 방법에 관한 조성물에 관한 것이다. 이 나노구조의 지지체 매트릭스와 나노입자 사이의 계면 결합은 리튬 이온 전지에 사용하기 위해 개선된 특성을 가진 전극을 형성한다. 지지체 매트릭스는 또한 전류 집전체 재료로 구성된 기판 상에서 성장될 수 있다.
- [0020] 다공성 실리콘으로 만들어진 나노구조를 갖는 전극 및 방법, JP 2017/518621 A
- [0021] 상기 문헌에는 전지용 전극으로 사용되는 실리콘계 마이크로 구조 재료가 기술되어 있다. 상기 발명은 탄소나노튜브와 혼합된 다공성 실리콘 구체로 구성된다. 다공성 실리콘 구체는 표면 보호된 마그네슘 열 환원으로 가수분해 공정을 통해 합성된다. 탄소나노튜브는 혼합을 통해 다공성 실리콘 구체에 추가되고 따라서 더 나은 전하이동을 갖는 전지 전극을 생성하고 실리콘과 첨가제 또는 바인더 사이의 전자 접촉의 저하를 최소화한다.
- [0023] 리튬 이온 전지어플리케이션에 적합한 나노튜브 복합체애노드 재료, UChicago Argonne, LLC, US 2011/0104551 A1
- [0024] 상기 문헌에 기술된 발명은 탄소나노튜브 복합 재료로 구성된 리튬 이온 전지용 애노드 재료이다. 재료는 튜브의 내부 또는 외부 표면 상에 리튬-합금화 재료가 있는 정렬된 탄소나노튜브로 구성된다. 일반적인 리튬 합금화 재료는 실리콘이다. 실리콘과 정렬된 탄소나노튜브의 조합은 사이클링 동안 더 빠른 충전/방전 속도, 더 높은 용량 및 더 큰 안정성을 가능하게 한다. 이는 큰 체적 팽창을 보상하고 박리를 방지하는 탄소나노튜브의 탄성 변형성에 기인한다.
- [0026] 리튬이온전지의 음극 재료의 제조방법, WO 2015/124049 A1
- [0027] 상기 문헌은 리튬이온전지용 음극 재료의 생성에 대해 기술하였다. 탄소나노튜브는 용액에 분산되어 소결과 건조의 여러 공정 단계들을 거쳐 탄소나노튜브, 실리콘 및 탄소로 구성된복합 재료를 형성한다. 실리콘은 탄소나노튜브 네트워크와 외부 탄소 셸 사이에 끼워지고, 이는 팽창을 방지하는 버퍼층으로 작용한다. 또한, 탄소나노튜브 네트워크와 탄소 외피를 통해 실리콘의 전도도가 증가된다.
- [0029] 실리콘-탄소 음극 활물질 및 그 제조 방법, 실리콘-탄소 음극 재료 및 리튬 이온 전지, CN 110697685 (2020) A
- [0030] 상기 문헌은 리튬이온전지에 사용하기 위한 음극을 생성하기 위한 복합 재료에 대해 기술한다. 복합 재료는 금속 입자가 혼합된 실리콘 입자와 탄소재료 형태로 구성된다. 실리콘-탄소 재료는 탄소나노튜브의 전도성 네트워크로 코팅되어 있다. 그 제조 방법은 금속 입자와 1차원 선형 탄소나노튜브 복합체의 점-선 결합 전도성 네트워크로 균일하게 코팅된 실리콘 입자를 생성한다. 이것은 실리콘의 전도도를 향상시키고 사이클링 안정성과 속도 능력을 증가시킨다.
- [0032] 이차전지용 애노드활물질 및 그 제조방법, LG에너지솔루션, KR10-1568458 B1 (2015)
- [0033] 반복적인 충전 사이클로 인한 실리콘의 물리적 손상은 리튬 이온 전지에서 문제로 인식되었다. 팽창으로 인한 물리적 손상을 최소화하기 위해, 이중벽 탄소나노튜브(DWCNT)가 실리콘 입자의 보호층으로서 사용될 수 있다. 상기 문헌의 애노드 활물질은 나노튜브 내부에 삽입된 다수의 실리콘 입자를 갖는 탄소나노튜브를 포함한다. 실리콘 입자가 구조 내에 자유롭게 들어갈 수 있도록, 나노튜브의 상단과 하단은 개방되어 있다. DWCNT의 외측벽이 핵사고날 구조를 구성하기 때문에, 반지름 방향 호흡 진동(radial breathing vibration)을 받는다. 따라서, 탄소나노튜브의 내부 체적은 실리콘 입자에 맞게 자유롭게 변경할 수 있다. 단일 DWCNT에서 실리콘의 최대 중량 퍼센트는 80wt.%이다; 이 임계값이 초과되면 리튬 이온 집착의 효과가 감소할 뿐만 아니라 충전 및 방전 동안 실리콘의 팽창에 기인하여 탄소나노튜브의 내부 공간을 유지하기 어렵다. 실리콘 조성이 20wt.% 미만이면 전기 전도도가 감소한다. 마지막으로, 입자가 나노튜브 내의 제자리에 머무르고 충전 및 방전동안 나노튜브 내에 충분한 자유 공간을 남기기 위해, 실리콘 입자의 반경은 50 - 200 nm 사이이 범위에 있어야 한다. 탄소나노튜브

시트는  $10^{-6}$  Torr 아래의 초고진공(ultra-high vacuum; UHV) 챔버에 로딩되고; 고순도 실리콘 입자(99.98% 이상)가 증기상으로 삽입된다. 반 데르 발스 및 모세관 힘을 통해, 실리콘 증기는 나노튜브 내로 들어간다. 마지막으로, 챔버 온도는 냉각 과정을 위해 8~24시간 동안 UHV 하에서 600°C로 설정된다. 실리콘 증기는 냉각동안 반경 50 - 200 nm의 나노 입자를 형성한다.

[0035] 큰 체적 변화리튬 전지 전극, US 2015/0099187A1

[0036] 상기 문헌은 전기적으로 서로 연결된 1차 Si 나노입자와 마이크로미터 크기의 2차 입자를 형성하기 위해 탄소층으로 캡슐화된 개별적으로 조작된 나노 스케일의 빈 공간을 가진 석류에서 영감을 받은 계층 구조를 기술한다. 내부적으로 수용된 체적팽창 및 공간적으로 제한된 고체 전해질 계면(SEI) 형성은 우수한 사이클 수명(예를 들어, 약 97% 이상의 용량 유지를 가지고 1000 사이클)을 가져오는 한편, 2차 구조는 CE 개선을 위해 전극/전해질 권택 영역을 낮추고 탭 밀도를 증가시킨다. 또한, 상용 리튬 이온 전지의 면적 용량과 유사한, 높은 면적 용량(예를 들어, 약  $3.7 \text{ mAh/cm}^2$  이상)으로 전례없는 안정적인 사이클링(예를 들어, 적어도 약 94%의 용량 유지를 가지고 100 사이클)이 입증되었다. 이 명세서에서 개발된 설계 원칙은 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 주석 산화물(SnO), 실리콘 산화물(SiO), 인(P) 및 황(S)과 같은 다른 고용량 리튬전지 전극에 널리 적용될 수 있다. 또한, Si 석류 구조 상에 실질적으로 균일한 구리 코팅을 위해 무전해 도금 방법이 개발되었다. 코팅된 구리 층의 존재는 전극에서 입자간 전기 전도도를 크게 향상시킨다. 결과적으로, 구리 코팅된 구조는 높은 질량 부하에서 안정적인 사이클링 성능(예를 들어, 100 사이클 이후에 적어도 약  $4.10 \text{ mg/cm}^2$ 의 질량 부하에서 적어도 약  $3.13 \text{ mAh/cm}^2$ 의 면적 용량) 및 및 우수한 속도 능력(예를 들어, 1C 속도에서 적어도 약  $86.1 \text{ mAhg}^{-1}$  및 4C 속도에서 적어도 약  $467 \text{ mAhg}^{-1}$ )을 포함하는 우수한 전기화학적 성능을 나타낸다.

[0038] 탄소-실리콘 복합체 및 그 제조 방법, US 10193148B2

[0039] 상기 문헌에서는 (a) 실리콘 슬러리, 탄소 입자, 고분자 모노머 및 가교제를 포함하는 실리콘-탄소-고분자 매트릭스 슬러리를 마련하는 단계; (b) 상기 실리콘-탄소-고분자 매트릭스 슬러리에 대하여 열처리 공정을 수행하여 실리콘-탄소 고분자 탄화 매트릭스를 제조하는 단계; (c) 실리콘-탄소-고분자 탄화된 매트릭스 구조체를 분쇄하는 단계; 및 (d) 상기 실리콘-탄소-고분자 탄화된 매트릭스 구조체를 제1 탄소 원료와 혼합하고 탄화 공정을 수행하여 탄소-실리콘 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 탄소-실리콘 복합체의 제조 방법이다. 이 발명은 열을 이용하여 고분자를 탄화시키고 실리콘-탄소-고분자 매트릭스를 생성한다는 점에서 제안된 실시예와 유사하다. 그러나 탄화의 방법은 열 가열 공정으로 제한된다.

[0041] Si/C 복합 재료, 그 제조방법 및 전극, US 2014/0234722A1

[0042] 상기 문헌에서는 Si와 탄소가 결합하여 전례 없는 구조를 형성한 복합 재료; 이를 제조하는 방법; 및 높은 충전 방전 용량과 높은 사이클 성능을 보장하는 리튬 이온 전지용 음극 재료를 제공한다. 상기 문헌의 새로운 점은 탄소를 함유한 원료 가스를 사용하여 Si 나노입자를 가열하면서 Si 나노입자 상에 탄소층 형성을 유도한다는 점이다.

[0044] 캡슐화된 애노드 활물질 미립자, 이를 함유하는 리튬 이차전지 및 그 제조 방법, WO 2018/186963A1

[0045] 상기 문헌에서는 얇은 고탄성 중합체 층으로 감싸이거나 캡슐화되는 하나 또는 복수의 애노드 활물질 입자를 포함하는, 리튬 전지용 애노드 활물질의 미립자를 제공한다. 상기 문헌에서 고탄성 중합체는 회복가능 인장 변형률(recoverable tensile strain)이 5% 이상이고, 실온에서의 리튬 이온 전도도가  $10^{-6} \text{ S/cm}$  이상이다.

[0047] 캡슐화된 캐소드 활물질 미립자, 이를 함유하는 리튬 이차전지 및 그 제조 방법, WO 2018/191026A1

[0048] 상기 문헌에서는 얇은 고탄성 중합체 층으로 감싸이거나 캡슐화되는 하나 또는 복수의 캐소드 활물질 입자를 포함하는, 리튬 전지용 캐소드 활물질의 미립자를 제공한다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0050] (특허문헌 0001) US 2004/0107564 A1 (2004.06.10)

(특허문헌 0002) CN 105720265 A (2016.06.29)



- (특허문헌 0003) US 9,564,629 B2 (2017.02.07)  
 (특허문헌 0004) US 10,878,977 B2 (2020.12.29)  
 (특허문헌 0005) JP 2017/518621 A (2017.07.16)  
 (특허문헌 0006) US 2011/0104551 A1 (2011.05.05)  
 (특허문헌 0007) WO 2015/124049 A1 (2015.08.27)  
 (특허문헌 0008) CN 110697685 A (2020.01.17)  
 (특허문헌 0009) KR10-1568458 B1 (2015.11.05)  
 (특허문헌 0010) US 2015/0099187 A1 (2015.04.09)  
 (특허문헌 0011) US 10,193,148 B2 (2019.01.29)  
 (특허문헌 0012) US 2014/0234722 A1 (2014.08.21)  
 (특허문헌 0013) WO 2018/186963 A1 (2018.10.11)  
 (특허문헌 0014) WO 2018/191026 A1 (2018.10.18)  
 (특허문헌 0015) US 2010-0035152 A1 (2010.02.11)

**비특허문헌**

[0051]

- (비특허문헌 0001) Li, L., Yang, H., Zhou, D., & Zhou, Y. (2014). Progress in Application of CNTs in Lithium-Ion Batteries. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1-8. <https://doi.org/10.1155/2014/187891>
- (비특허문헌 0002) Tagawa\*, K., & Brodd, R. J. (2008). Production Processes for Fabrication of Lithium-Ion Batteries. *Lithium-Ion Batteries*, 1-14. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4\\_8](https://doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4_8)
- (비특허문헌 0003) B. J. Landi, M. J. Ganter, C. D. Cress, R. A. DiLeo, and R. P. Raffaele, "Carbon nanotubes for lithium-ion batteries," *Energy & Environmental Science*, vol. 2, no. 6, p. 638, Apr. 2009. L. Xue, G. Xu, Y. Li, S. Li, K. Fu, Q. Shi, and X. Zhang, "Carbon-Coated Si Nanoparticles Dispersed in Carbon Nanotube Networks As Anode Material for Lithium-Ion Batteries," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 1, pp. 21-25, 2012.
- (비특허문헌 0004) B. J. Landi, M. J. Ganter, C. D. Cress, R. A. DiLeo, and R. P. Raffaele, "Carbon nanotubes for lithium-ion batteries," *Energy & Environmental Science*, vol. 2, no. 6, p. 638, Apr. 2009.
- (비특허문헌 0005) Song, D. P., Li, W., Park, J., Fei, H. F., Naik, A. R., Li, S., Zhou, Y., Gai, Y., & Watkins, J. J. (2021). Millisecond photothermal carbonization for in-situ fabrication of mesoporous graphitic carbon nanocomposite electrode films. *Carbon*, 174, 439-444. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.036>
- (비특허문헌 0006) Song, D. P., Naik, A., Li, S., Ribbe, A., & Watkins, J. J. (2016). Rapid, Large-Area Synthesis of Hierarchical Nanoporous Silica Hybrid Films on Flexible Substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 138(41), 13473-13476. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06947>
- (비특허문헌 0007) Bhandavat, R., & Singh, G. (2013). Stable and Efficient Li-Ion Battery Anodes Prepared from Polymer-Derived Silicon Oxycarbide-Carbon Nanotube Shell/Core Composites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(23), 11899-11905. <https://doi.org/10.1021/jp310733b>
- (비특허문헌 0008) Colombo, P., Mera, G., Riedel, R., & Sorar ũ  
 , G. D. (2010). Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, no. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x>

- (비특허문헌 0009) S. Choi, D.S. Jung, J.W. Choi Scalable fracture-free SiOC glass coating for robust silicon nanoparticle anodes in lithium secondary batteries Nano Lett., 14 (2014), pp. 7120-7125
- (비특허문헌 0010) Muhammad Idrees, Saima Batool, Qiang Zhuang, Jie Kong, Ilwoo Seok, Jiaoxia Zhang, Hu Liu, Vignesh Murugadoss, Qiang Gao, Zhanhu Guo, Achieving carbon-rich silicon-containing ceramic anode for advanced lithium-ion battery, Ceramics International, Volume 45, Issue 8, 2019, Pages 10572-10580.
- (비특허문헌 0011) V. Liebau-Kunzmann, C. Fasel, R. Kolb, R. Riedel Lithium containing silazanes as precursors for SiCN: Li ceramics—a potential material for electrochemical applications J. Eur. Ceram. Soc., 26 (2006), pp. 3897-3901
- (비특허문헌 0012) M. Graczyk-Zajac, G. Mera, J. Kaspar, R. Riedel Electrochemical studies of carbon-rich polymer-derived SiCN ceramics as anode materials for lithium-ion batteries J. Eur. Ceram. Soc., 30 (30) (2010), pp. 3235-3243
- (비특허문헌 0013) J. Kaspar, M. Graczyk-Zajac, R. Riedel Lithium insertion into carbon-rich SiOC ceramics: influence of pyrolysis temperature on electrochemical properties J. Power Sour., 244 (2013), pp. 450-455
- (비특허문헌 0014) D. Su, Y.L. Li, Y. Feng, J. Jin Electrochemical properties of polymer-derived SiCN materials as the anode in lithium-ion batteries J. Am. Ceram. Soc., 92 (2009), pp. 2962-2968
- (비특허문헌 0015) H. Fukui, K. Eguchi, H. Ohsuka, T. Hino, K. Kanamura, Structures and lithium storage performance of Si-O-C composite materials depending on pyrolysis temperatures J. Power Sour., 243 (2013), pp. 152-158
- (비특허문헌 0016) Byoung-Sun Lee, Jihyun Yoon, Changhoon Jung, Dong Young Kim, Seung-Yeol Jeon, Ki-Hong Kim, Jun-Ho Park, Hosang Park, Kang Hee Lee, Yoon-Sok Kang, Jin-Hwan Park, Heechul Jung, Woong-Ryeol Yu, and Seok-Gwang Doo, Silicon/Carbon Nanotube/BaTiO<sub>3</sub> Nanocomposite Anode: Evidence for Enhanced Lithium-Ion Mobility Induced by the Local Piezoelectric Potential, ACS Nano 2016 10 (2), 2617-2627
- (비특허문헌 0017) S. Satapathy, P. K. Gupta, S. Pawar, and K. B. R. Varma, "Crystallization of Beta-phase Poly (vinylidene fluoride) films using dimethyl sulfoxide (DMSO) solvent and at suitable annealing condition," arXiv:0808.0419 [cond-mat], Aug. 2008.
- (비특허문헌 0018) K.R. May, The collision nebulizer: description, performance and application, J. Aerosol Sci., 4 (1973), pp. 239-243

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0052] 본 발명은 리튬 이온 전지, 리튬 금속 전지, 리튬 황 전지, 리튬 공기 전지 등과 같은 리튬 이차전지에 관한 것이다. 리튬 이차전지는 애노드, 캐소드, 전해질 및 세퍼레이터를 포함한다. 애노드와 캐소드는 각각 전류 집전체와 활물질을 포함한다.
- [0053] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 활물질을 캡슐화하는 새로운 방법을 제공하여, 체적 팽창을 위한 공간 및 이온 확산을 위한 나노 다공성 구조와 함께, 단단한 보호 셸을 제공하는 한편 제조 공정 비용절감과 시간 효율을 향상시킬 수 있도록 하는 것이다.
- [0054] 본 발명에 따른 전극의 제조 공정은 기존의 공정에 약간의 추가 기능이 더해진 롤투롤(R2R) 제조 공정으로 구현될 것이며, 현재의 R2R 제조 공정과 동일한 효율을 유지할 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0056] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 실리콘이나 황과 같이 체적 팽창율이 큰 활물질의 캡슐화 방법을 다루는데, 이들을 하나 이상의 고분자 바인더와 혼합하여 이들을 고분자 내부에 캡슐화한 다음 전자기 조사 등과 같은 에너지 인가를 통해 외측 셸을 탄화시킨다.
- [0057] 본 발명에서 이용될 수 있는 에너지 인가 기술에는 레이저, 마이크로파 또는 극단파 펄스광 (intense pulsed light; IPL)과 같은 전자기파 방사 또는 고분자 바인더 재료를 부분적으로 탄화시키는 줄 가열 공정이 포함될 수 있다.
- [0058] 고분자 바인더는 탄소나노튜브 및/또는 그래핀 옥사이드와 같은 1D 또는 2D 유형의 탄소질 물질을 포함하여 넓은 파장 범위에서 전자파로부터 에너지의 흡수를 향상시키고, 또한 생성된 구조의 전기전도도를 향상시킨다.
- [0059] 고분자 바인더 재료는 구별되는 끓는점을 갖는 2종의 바인더를 조합하여 사용하거나 DN(2중 네트워크) 하이브리드 겔로 형성되어, 에너지 집약적인 탄화 공정으로 용매와 함께 끓는점이 낮은 재료를 증발시켜 나노 다공성 구조를 남긴다. 나노 다공성 구조는 리튬 이온을 코어 활물질 내로 확산시키는 것을 가능하게 한다.
- [0060] 다양한 에너지 인가 방법 중 IPL 공정은 높은 파워의 제논-광을 수 밀리초 내에 자발적으로 조사하는 방식에 의존하고, 따라서 탄화 효과가 주로 외측 셸의 표면에 집중되어, 경질의 탄화된 외측 층과 연질의 내측 고분자 층의 다층 구조를 가져온다.
- [0061] 탄화된 외측 셸은 고체 전해질 계면(SEI)을 따라 전기 전도성을 제공하고 구조적 지지를 제공한다. 연질 고분자의 내측 층은 탄성이 있어, 분쇄 없이 체적 팽창을 위한 활물질 공간을 제공한다.
- [0062] 또한 바인더 재료는 내부에 활성 성분을 함유하는 유기실리콘 고분자(즉, 폴리실록산, 폴리카르보실록산)또는 황-함유 고분자(즉, 폴리설폭사이드, 폴리(설퍼 나이트라이드))가 될 수 있다. 고분자 바인더 내의 활성 성분은 전극에 추가의 에너지 용량을 제공한다.
- [0063] 바인더 재료는 또한 폴리비닐 디플루오라이드(PVDF)와 같은 압전 고분자일 수 있다. 압전 바인더 재료는 활물질의 체적 팽창으로 인한 내부 응력을 압전 전하로 변환하여, 전기적 충전 과정을 더욱 가속화한다.
- [0064] 캡슐화 및 에너지 인가 공정은 분말 형태의 활물질 제조 시 또는 슬러리 형태의 전류 집전체 상의 코팅 후 수행될 수 있다. 캡슐화된 활물질의 분말 생성은 분무기 또는 전기 분무 공정을 이용하여 수행되어 수백 나노미터 크기의 입자를 생성할 수 있다. 또 다른 방법은 슬러리 혼합물을 사용하고, 필름 코터를 이용하여 전류 집전체 상에 코팅하고 캘린더링하여 전극의 박막을 생성하는 것이다. 상기 박막에 에너지를 조사하면, 상술한 바와 같이 캡슐화된 활물질을 형성할 수 있다. 캡슐화된 활물질의 분말 형태는 볼 밀링될 수 있다.
- [0065] 또 다른 방법은 전기방사법을 이용하여 전극을 형성하는 것이다. 고분자 바인더는 강한 섬유를 형성하여, 섬유 내에 활물질을 캡슐화한다. 고분자 바인더 재료의 탄화는 그 기계적 강도와 전기 전도성을 추가로 향상시킨다. 전기방사를 통해 제조된 섬유 매트는 추가의 코팅 공정을 필요로 하지 않으며; 이는 전류 집전체의 상단에 그대로 전극층으로서 배치될 수 있다.
- [0066] 보다 구체적으로, 본 발명은, 리튬 이온 전지, 리튬 금속 전지, 리튬 공기 전지, 리튬 황 전지 또는 리튬 전고체 전지 등과 같은 리튬 이차전지의 애노드 및 캐소드의 체적 변화 또는 높은 내부 응력, 파괴, 분쇄, 박리, 도전체로부터의 전자적 절연, 불안정한 고체 전해질 계면 상의 형성, 전지의 에너지 용량의 손실 유발과 같은 그 부정적 부작용을 최소화할 수 있는 리튬 이차전지용 방법을 제공한다.
- [0067] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극 제조 방법에 사용되는 조성물은 활물질, 고분자 바인더, 탄소계 첨가제 및 용매를 포함한다. 상기 조성물에서 용매를 제외한 고형분 100 중량부에 대하여, 활물질은 80에서 95 중량부, 전도성 탄소계 첨가제는 1에서 10 중량부, 고분자 바인더는 3에서 10 중량부로 포함될 수 있으며, 활물질, 전도성 탄소계 첨가제 및 고분자 바인더의 함량은 사용되는 물질의 종류에 따라 달라질 수 있다. 한편, 용매는 사용되는 고분자 바인더의 종류에 따라 고형분 100 중량부에 대하여 50에서 90 중량부로 사용될 수 있다. 이러한 재료들의 함량은 균일한 재료의 분산과, 원활한 코팅과 적절한 활물질 캡슐 두께를 유지하기 위해 바람직하나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0068] 본 발명에서 활물질을 캡슐화하는 한가지 방법은: 캡슐화된 분말 제조 단계 및 슬러리 기반 캡슐화된 전극 제조 단계, 에너지 인가를 통한 캡슐화 층의 탄화 및 나노 기공 생성 단계를 포함한다.
- [0069] 본 발명에 따른 전극 활물질은 리튬화 공정 동안 높은 에너지 용량 및 큰 체적 변화를 갖는다. 애노드 재료는 실리콘, 실리콘옥사이드, 실리콘 카바이드, 마그네슘 실리카이드, 실리콘-아이언-망간 합금, 망가니스 실리케

이트, 각종 실리콘 합금, 알루미늄, 주석 및  $Li_xSi-Li_2O$  코어-셸 나노입자의 사전 리튬화 합금, 및 이들의 조합과 가변적인 비율의 흑연의 전통적인 삽입형(intercalating) 애노드 재료로 구성될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 캐소드 재료는 황으로 구성될 수 있지만 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 본 발명에 따른 활물질을 캡슐화하기 위한 고분자 바인더 재료는 상이한 끓는점을 갖는 2중 이상의 고분자 및 공중합체의 혼합물을 포함한다. 고분자의 혼합물은 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리스티렌 설포네이트(PEDOT:PSS), 폴리디아세틸렌 (PDA), 폴리프로필렌(PP), 폴리스티렌(PS), 폴리우레탄(PU), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(SEBS), 글리세롤, 수크로스, 셀룰로오스 및 리그닌을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] 본 발명에 따른 활물질을 캡슐화하기 위한 고분자 바인더 재료는 전통적인 공유 가교결합고분자 (covalently crosslinking 고분자) 및 재생가능한 결합을 갖는 또 다른 네트워크로 이루어진 2중 네트워크(DN) 하이드로겔로 형성된다. 상기 DN 하이드로겔은 카르복실메틸셀룰로오스(CMC)와 폴리아크릴산(PAA), 폴리아크릴산(PAA)과 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리아크릴산(PAA)과 폴리에틸렌이민(PEI), 폴리아크릴산(PAA)과 키토산, 스티렌/부타디엔 공중합체(SBR) 및 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 등의 조합을 포함할 수 있다.

[0072] 본 발명에 따른 고분자 바인더 재료는 폴리실록산, 폴리실세퀴옥산, 폴리카르보실록산, 폴리보로실란, 폴리실리카르보다이미드와 같은 유기 실리콘 및 폴리설폭사이드 및 폴리(설퍼 나이트라이드)와 같은 황 함유 고분자와 같은 활물질의 성분들을 갖는 고분자를 포함하여, 추가의 리튬화 사이트를 제공할 수 있다. 상기 활물질 성분 함유 고분자의 일부는 에너지 인가에 의해 탄화되어 외층 셸을 구성할 수 있다. 이 경우 외층 셸은SiOC(실리콘 옥시카바이드), SiC(실리콘카바이드), SiBCN(실리코보론카보나이트라이드), SiCN(실리콘카보나이트라이드), SC(황-탄소복합체), 또는 SCN(티오시아네이트)과 등을 포함할 수 있다. 또한, 활물질에 마그네슘, 망간, 아연, 티타늄, 철 등이 포함된다면, 이들을 포함하는 고분자가 바인더 재료로 이용될 수 있고, 이들의 일부는 에너지 인가에 의해 탄화될 수 있다.

[0074] 본 발명에 따른 고분자 바인더 재료는 압전 특성을 갖는 고분자로 구성되어, 리튬화 사이클 동안 활물질의 체적 증가로 인한 내부 응력에 기인하여 추가의 전하들을 제공한다. 상기 압전 특성을 갖는 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드 트리플루오로에틸렌(PVDF-TRFE) 및 파릴렌-C와 같은 반결정 질 고분자로 구성되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0075] 탄소계 첨가제 재료는 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 이중벽 탄소나노튜브, 삼중벽 탄소나노튜브 등과 같은 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 얇은벽 탄소나노튜브(TWCNT), 그래핀, 그래핀옥사이드 및 탄소 점(carbon dot)과 같은 나노 미립자로 구성되지만 이에 제한되는 것은 아니다. 탄소계 첨가제 재료는 낮은 전기전도도를 갖는 고분자 바인더 및 활물질에 대한 도전제로 작용한다. 또한, 탄소계 첨가제 재료는 그들의 높은 강도 대 중량비(strength-to-weight ratio)에 기인하여 구조적 지지를 제공할 수 있다. 또한, 탄소계 첨가제 재료는 높은 에너지 흡수비(energy absorbance ratio)을 위한 넓은 파장 범위에 기인하여광 또는 레이저 에너지 인가 방법을 위한 에너지 흡수제 역할을 한다.

[0076] 용매는 물, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸 설폭사이드(DMSO) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0077] 본 발명에 따른 활물질을, 분말 형태로 캡슐화하는 방법은 이하의 단계들을 포함한다:

[0078] a. 전술한 활물질과 전술한 고분자 바인더 재료, 전술한 탄소계 첨가제 재료 및 전술한 용매를 포함하는 전극 슬러리 혼합물을 제조하는 단계,

[0079] b. 콜리슨 분무, 초음파 분무 또는 전기 분무 등의 분무 방법을 이용하여 전극 슬러리 혼합물의 분무된 미스트를 생성하여, 작은 액체 방울을 생성하는 단계,

[0080] c. 적외선 히터 시스템을 이용하여 공기 부유(air-suspended) 챔버에서 상기 액체 방울을 건조하고, 공기 중에서 서액체 방울을 순환시키는 단계, 이 공정은 고분자 바인더 캡슐화된 활물질의 건조된 입자를 만든다.

[0081] d. 고분자 바인더 캡슐화된 활물질의 건조된 입자들을 변형시키기 위해 에너지를 인가하는 단계, 그 결과 다음 현상을 가져옴:

[0082] i. 낮은 끓는점의 고분자와 용매의 증발에 따른 나노 다공성 구조의 층, 이는 리튬 확산을 용이하게 함,

- [0083] ii. 탄화된 외측 표면층, 이는 구조적 단단함을 제공함,
- [0084] iii. 부분적으로 탄화되거나 탄화되지 않은 고분자의 내측 표면층, 이는 리튬화 공정동안 활물질의 체적 변화에 대한 탄성적이고 변형가능한 공간을 제공함.
- [0085] 본 발명의 에너지를 인가하는 기술에는 레이저, 마이크로파 또는 극단파 펄스광 (intense pulsed light; IPL)과 같은 전자기와 방사 또는 고분자 바인더 재료를 부분적으로 탄화시키는 줄 가열 공정이 포함될 수 있다.
- [0086] 본 발명에 따른 활물질을 캡슐화하는 방법은 하기 단계들을 이용하여 전극을 코팅하는 형태도 포함한다.
- [0087] a. 전술한 활물질, 전술한 고분자 바인더 재료, 전술한 탄소계 첨가제 재료, 및 전술한 용매를 포함하는 전극 슬러리 혼합물을 제조하는 단계, 캡슐화된 활물질의 분말 형태는 볼 밀링 또는 냉동 밀링되어 후처리 후 분말 형태로 될 수 있다,
- [0088] b. 가열된 필름 코터를 사용하여 집전체 상의 전극 슬러리 혼합물을 코팅하는 단계,
- [0089] c. 전극 슬러리 혼합물을 캡슐화된 활물질로 변환하기 위한 에너지 인가 단계:
- [0090] i. 낮은 끓는점의 고분자와 용매의 증발에 따른 나노 다공성 구조의 층으로 쉬운 리튬 확산을 가능하게 함,
- [0091] ii. 구조적 단단함을 제공하는 탄화된 외측 표면층,
- [0092] iii. 부분적으로 탄화되거나 탄화되지 않은 내측 표면층으로서, 리튬화 공정 동안 활물질의 체적 변화를 위한 탄력적이고 변형 가능한 공간을 제공함.
- [0093] 본 발명에 따른 에너지 인가 방법은
- [0094] 상기 타겟 샘플이:
  - [0095] a. 표면의 절반을 커버하는 반사판이 있는 투명한 원통형 챔버 내에서 공기 중 부유 분말 형태로 있는 동안,
  - [0096] b. 전극의 형태로 전류 집전체 상에 코팅 및 캘린더링되는 동안,
- [0097] 극단파 펄스광을 사용한다.
- [0098] 본 발명에 따른 에너지 인가 방법은 상기 타겟 샘플이 전극 형태로 코팅 및 캘린더링되는 동안, 레이저 및 마이크로파를 사용한다.
- [0099] 본 발명에 따른 에너지 인가 방법은상기 타겟 샘플이 전극 형태로 상기 전류 집전체 상에 코팅 및 캘린더링되는 동안, 줄 가열의 전기 에너지가 공급된다.
- [0101] 본 발명에 따른 탄소와 실리콘 또는 실리콘옥사이드의 복합체를 형성하는 방법은 피치, 메조페이즈 피치, 등방성 피치, 아스팔텐 등을 포함하나 이에 제한되지 않는 탄소 전구체 물질을 사용한다.
- [0102] 본 발명에 따른 혼합물 제조 방법은 상기 탄소 전구체 물질이 용매에서 실리콘 또는 실리콘옥사이드와 혼합된다. 실리콘 또는 실리콘옥사이드는 교반 및 초음파 처리를 통해 혼합물 내에 분산되고, 상기 용매는 건조된다. 혼합은 용매없이 볼 믹서를 이용하여 고점도 상태에서 수행될 수 있다.
- [0103] 본 발명에 따른 탄화 방법은 극단파 펄스광(IPL), 마이크로파, IR, 레이저 또는 탄소에 임베디드된 실리콘 또는 실리콘옥사이드를 생성하는 다른 기술 중 하나 또는 이들의 조합을 통해 전술한 혼합물에 에너지를 인가한다.
- [0104] 본 발명에 따른 전극 혼합물 제조 방법은 전극 슬러리를 제조하기 전에, 전기 분무 기술을 이용하여, 전계 하에서 활물질, 탄소질 물질, 고분자 바인더 및 용매의 혼합물을 유화시켜, 직경 5 $\mu$ m 미만을 갖는 미소구체를 생성한다.
- [0105]
- [0106] 본 발명의 다른 실시 예에 따른 전극 제조 방법은, 전술한 슬러리 제조 방법을 대체하기 위한 전극 제조 방법으로서, 전기방사 기술을 이용하여 구면 코팅(spherical 코팅)이 아닌 전기방사 섬유층의 중공 구조 내에서 활물질을 캡슐화하는 고분자 섬유 매트 생성하기 위해 전기 방사 기술이 사용된다. 상기 전기방사 섬유층의 매트 생성은 전술한 에너지 인가 공정을 거쳐 나노 다공성 탄화 섬유층의 매트 생성하고, 중공 코어 내에 활물질을 캡슐화하여 리튬화 사이클 동안 활물질의 체적 변화를 억제한다.
- [0108] 본 발명에 따른 개선된 쿨롱 효율을 위한 사전 리튬화된 애노드의 제조 방법은 이하를 포함한다:

- [0109] a. 캡슐화 및 탄화 공정 전 분말 형태의 활물질을 사전 리튬화하는 단계,
- [0110] b. 캡슐화 및 탄화 공정 후 분말 형태의 활물질을 사전 리튬화하는 단계,
- [0111] c. 전극 제조 및 탄화 공정 후 전극을 사전 리튬화하는 단계,
- [0112] d. 전극 상에서 리튬 금속과 직접 컨택시킴으로써 전극을 사전 리튬화하는 단계,
- [0113] e. 리튬염에 에너지 처리를 적용하여 리튬의 환원을 통해 분말 형태의 활물질을 사전 리튬화하는 단계.
- [0114] 본 발명에 따른 방법은 전술한 바와 같은 캡슐화 및 탄화 전에 분말 형태의 활물질을 사전 리튬화한다. 사전 리튬화는 고온(200℃ 이상)에서 고체 리튬, 용융 리튬 또는 리튬 용액에 활물질을 혼합하여 형성함으로써 수행되어  $\text{Li}_x\text{S}$ ,  $\text{Li}_x\text{Si}$  또는  $\text{Li}_x\text{SiO}_x$ 와 같은 리튬함금 활물질 입자를 형성한다. 그런 다음 사전 리튬화된 활물질 입자는 건조 공기를 사용하여 건조되고, 안정화를 위해 리튬 산화물 셀로 커버된 리튬 합금 활물질 나노입자를 형성한다. 사전 리튬화활물질은 고분자 바인더 및 탄소첨가제와 혼합되고, IPL, 마이크로파, 레이저, 줄 가열과 같은 에너지 처리를 적용하여 캡슐화된, 다층의, 그리고 나노 다공성의 활물질 분말이 생성될 수 있다. 다층 구조의 코어는 사전 리튬화 활물질이다. 캡슐화된 사전 리튬화 분말은 이후에 슬러리 코팅 공정을 통해 전극을 제조하는 데 사용된다.
- [0115] 본 발명에 따른 방법은 IPL, 마이크로파, 레이저 및 줄 가열과 같은 에너지 인가를 통해 나노 다공성 탄화된 셀의 다층으로 캡슐화된 활물질을 사전 리튬화한다. 캡슐화된 활물질 입자는 고온(200℃ 이상)에서 고체 리튬, 용융 리튬 또는 리튬 용액과 혼합되어 코어에 리튬함금 활물질 입자를 형성한다. 상기 나노 다공성 구조는 코어 내에서 활물질의 사전 리튬화를 가능하게 한다. 캡슐화된 사전 리튬화 분말은 이후에 슬러리 코팅 공정을 통해 전극을 제조하는 데 사용된다.
- [0116] 본 발명에 따른 방법은 IPL, 마이크로파, 레이저 및 줄 가열과 같은 에너지 인가를 통해 캡슐화된 활물질의 애노드가 생성된 후 애노드를 사전 리튬화한다. 제조된 전극은 용융 리튬에 침지, 전류 공급이 있는 리튬 포일과 컨택 상태에 배치되거나, 리튬 용액에 침지시킴으로써 사전 리튬화된다.
- [0117] 본 발명에 따른 방법은 전극 상에 리튬 금속을 코팅함으로써 전극을 사전-리튬화한다. 이 방법은 셀이 제조되기 전에 전극 상에 리튬 금속을 코팅함으로써 애노드 전극에 불충분한 리튬을 첨가하는 효과를 갖는다. 리튬 금속으로 코팅된 애노드 전극 및 캐소드 전극을 갖는 셀이 0.1C에서 1사이클동안 충전 및 방전하면, 애노드 전극의 활물질이 전기화학적 공정을 통해 리튬화된다. 리튬 코팅 방법은 물리기상증착법(PVD), 화학기상증착법(CVD), 용융-리튬 스프레이법, 리튬 박판을 이용한 열압착법을 포함한다. 상기 방법으로 증착된 리튬 금속은 IPL 및 줄 가열과 같은 에너지 인가를 통해 용융되어 전극과의 접착력을 증가시켜, 애노드 전극에 균일한 사전 리튬화를 가능하게 한다.
- [0118] 본 발명에 따른 방법은 리튬염에 에너지 처리를 적용함으로써 리튬의 환원을 통해 분말 형태의 활물질을 사전 리튬화한다. 이 방법은 열처리를 통해 리튬 산화물을 금속 리튬으로 환원시키는 열환원법을 사용한다. 리튬에 비해 산화반응의 큰 자유에너지 변화를 갖는 금속이 사용될 때, 리튬이 환원되고 금속이 산화된다. 예를 들어, 애노드 재료인 Si 금속이 환원제로 사용될 때, IPL, 마이크로파, 레이저, 줄 가열과 같은 에너지 인가를 통해 리튬 산화물이 리튬 금속으로 환원된다. 또한, 에너지 인가로부터 온도에 따라, Si 표면이 리튬 금속으로 코팅될 수 있으며,  $\text{Li}_x\text{SiO}_x$ 와 같은 사전 리튬화된 Si 입자가 생성될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0120] 도면을 참조하면, 본 발명의 여러 양태들이 제한이 아닌 예시의 방식으로 상세하게 도시되어 있다:  
 도 1은 에너지 인가 공정 전후에, 고분자 바인더 재료로 캡슐화된 활물질의 개략적인 구조를 비교한 것이다. IPL, 레이저, 마이크로파 또는 줄 가열을 통한 에너지 인가는 낮은 끓는점을 갖는 고분자를 빠르게 증발시키고, 빠져나가는 가스는 바인더 재료에 나노 기공을 생성한다. 또한, 고분자 바인더의 표면은 에너지 인가 후 탄화되는 반면, 고분자 바인더의 내측 층은 연질의 고분자 바인더로 남아 있다.  
 도 2는 어떻게 고분자 캡슐화 및 활물질의 에너지 인가가 분쇄를 방지하는지를 도시한다.  
 도 3은 활물질의 체적 변화에 기인한 압전 전하 발생을 도시한 것이다.  
 도 4는 에너지 인가로부터 나노 다공성 구조 생성을 도시한 것이다.

- 도 5는 캡슐화 공정에서의 전기 분무 공정 및 이를 슬러리로 적용한 것을 도시한다.
- 도 6은 캡슐화 공정에서의 전기방사 공정 및 이를 매트릭스로 적용한 것을 도시한다.
- 도 7은 IR 히터를 이용하여 현탁 분말 형태로 캡슐화된 활물질을 건조시키는 공정을 도시한다.
- 도 8은 IPL 에너지를 인가하여 외측 표면을 탄화시키고 고분자 바인더 상에 나노 다공성 구조를 생성하고, 부유된 분말의 활물질을 캡슐화하여 는 공정을 도시한다.
- 도 9는 고분자 바인더에 캡슐화된 활물질의 주사전자현미경 사진이다. 캡슐화 고분자 바인더의 나노 다공성 구조는 이 이미지에서 명확하게 보여진다.
- 도 10은 고분자 바인더에 캡슐화된 활물질로 형성된 샘플 전극에 대해 수행된 EDX 및 라만 분광법으로부터의 플롯을 나타낸다. 이들은 활물질(실리콘), 탄화 표면에 대한 탄소 및 탄소계 첨가제 재료를 나타내는 피크들 뿐만 아니라 고분자에 대한 피크들을 보여주면서, 원하는 캡슐화 층의 형성을 보여준다.
- 도 11은 고분자 바인더로 캡슐화되고 에너지 인가 공정으로 처리된 서로 다른 전극 재료의 전기 전도도를 비교한 것이다. IPL, 레이저, 마이크로파 또는 줄 가열을 통한 에너지의 인가가 전극의 전기 전도도를 상당히 증가시킨 것이 보여진다.
- 도 12는 본 발명에서 제안하는 캡슐화 방법의 사용 전과 사용 후의 반쪽 셀의 전기적 커패시턴스를 비교한 것이다. 본 발명에 기술된 방법을 이용하여 캡슐화되고 에너지로 처리된 샘플들은 많은 수의 충전 및 방전 사이클 후에도 더 나은 에너지 커패시턴스를 나타낸다.
- 도 13은 본 발명에서 제안하는 캡슐화 방법의 사용 전과 사용 후의 반쪽 셀의 전기화학적 임피던스를 비교한 것이다. 본 발명에 기술된 방법을 사용하여 캡슐화되고 에너지로 처리된 샘플은 모든 주파수 범위에서 더 낮은 임피던스를 나타내는 것을 볼 수 있다.
- 도 14a 및 14b는 사전 리튬화된 애노드, 보다 구체적으로 캡슐화 및 탄화 전 사전 리튬화(도 14a) 및 캡슐화 및 탄화 후 사전 리튬화(도 14b)의 방법 및 제조 공정을 보여준다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0121] 이하의 설명 및 여기에 설명된 실시 예가 본 발명의 다양한 형태의 원리를 가지는 예시로서 제공된다. 이들 실시예는 이러한 원리 및 다양한 형태에서 본 발명의 제한이 아닌 예시적인 설명의 목적으로 제공된다. 명세서 및 도면 전체에 걸쳐 설명에 있어서 유사한 부분에 대해서는 동일한 참조 부호를 부여하였다. 도면은 반드시 축척에 맞춰진 것은 아니며, 경우에 따라 특정한 특징을 보다 명확하게 묘사하기 위해 비율이 과장되었을 수 있다.
- [0123] **1. 활물질의 팽창**
- [0124] 실리콘은 높은 에너지 용량에 기인하여 알루미늄, 주석 및 황과 함께 리튬 이온 전지 전극에 대한 미래 활물질 중 하나로 고려되고 있다. 현재 가장 일반적으로 사용되는 애노드 재료인 흑연은 층간삽입(intercalation) 과정을 통해 리튬 이온과 반응하며, 이를 통해 372 mAh/g에서 탄소 원자 6개로 이루어진 고리당 최대 1개의 리튬 이온을 저장할 수 있다[Obrovac, 2018]. 반면, 실리콘은 합금화 과정을 통해 리튬 이온과 반응하며, 3579 mAh/g에서 4개의 실리콘 원자 사슬에 최대 15개의 리튬 이온이 저장될 수 있다고 보고되었다[Obrovac and Krause, 2007].
- [0125] 그러나, 반복되는 리튬화 과정동안 금속 합금화 반응을 거치는 실리콘이나 다른 활물질에는 고유한 문제점이 있다. 리튬-실리콘 합금의 형성은 최대 280%까지 큰 체적 팽창을 일으키고[Lee et al. 2012], 다양한 문제점을 야기한다. 활물질에 가해지는 높은 기계적 응력은 파단 및 분쇄, 도전체로부터의 전자적 절연, 불안정한 SEI(고체 전해질 계면) 형성 및 리튬 이온의 포획을 초래하고, 이들은 모두 에너지 용량 및 전기적 성능의 손실로 이어진다[Obrovac and Chevrier, 2014]. 표 1은 리튬화 과정에서 다양한 활물질의 이론적인 에너지 용량과 체적 팽창률을 비교한 것이다.

[0126] [표 1] 활물질의 이론용량 및 체적변화 비교

이론적용량 체적 변화		
	(mAh/g)	(%)
<b>애노드</b>		
<b>재료들</b>		
실리콘	3,600	320
알루미늄	2,235	604
주석	990	252
흑연	372	10
<b>캐소드</b>		
<b>재료</b>		
황	1,675	80

[0127]

[0128]

체적 팽창, 그리고 체적 팽창에 따른 문제점들을 해결하기 위해, 다양한 솔루션들이 제시되었다. 한가지 방법은 50nm 미만의 활물질만을 사용하는, 활물질 나노입자화이며, 분쇄를 방지한다. 입자 크기 또는 필름 두께와 같은 치수 스케일을 줄이는 것은 스트레인 에너지의 방출 속도를 감소시켜 파괴를 억제한다; 그러나, 활물질은 여전히 큰 체적 변화를 겪으며, 내부 전지 구조와 포장에 원치 않는 압력을 가한다.

[0129]

또 다른 잠재적인 해결책은 체적 팽창을 억제하기 위해 구조적 지지체를 두는 것이다. 체적 변화를 억제하기 위해 전극 재료 내에 혼합된 탄소나노튜브(CNT)를 사용한 여러 지적재산과 학술 연구가 있다. 탄소나노튜브는 초경량에 비해 매우 높은 인장강도를 가지고, 높은 전기 전도도를 가져 전도성 네트워크 역할을 하며, 체적팽창이 발생하더라도 전기적 성능의 손실을 최소화한다. 한 연구는 실리콘이 항상 탄소나노튜브 프레임워크와 컨택 상태를 유지하도록 로프와 같은 방식으로 탄소나노튜브를 사용하여 실리콘 나노비드들을 함께 연결하였다[Sun et al. 2013]. 이는 탄소나노튜브에 대한 일정한 전기적 연결을 보장하고 리튬화/탈리튬화 사이클동안 제어된 팽창 및 수축을 촉진하여 균열을 방지한다. 또한 임베딩이 아닌 탄소나노튜브 네트워크에서 단순 분산을 통해 동일한 효과를 생성하기 위해 유사한 탄소나노튜브 프레임워크가 다른 방식으로 구현되었다. Si 나노입자는 비정질 탄소로 코팅된 다음 간단한 혼합을 통해 탄소나노튜브 네트워크에 분산될 수 있다[Xue et al. 2012]. 정전류 충방전 테스트는 탄소나노튜브의 첨가가 전극의 심각한 체적 변화에 기인한 균열 및 분쇄를 방지하여 더 큰 안정성을 달성했음을 보여준다.

[0130]

그러나, 이러한 방법은 비용이 많이 들고 에너지 집약적이거나 긴 처리 시간이 필요한 것으로 알려져 있다. 본 발명에 기술된 실시예들은 체적 팽창 억제, 분쇄 방지, 나노다공성 구조 및 고체 전해질 계면(SEI) 안정화의 원하는 특성을 달성하면서 활물질을 캡슐화하는 비용 효율적인 방법론을 이용한다.

[0132]

**2. 활물질 캡슐화**

[0133]

본 발명에서는 활물질의 체적 팽창과 그에 따른 파괴, 분쇄 및 전기적 성능 손실과 같은 부작용을 억제하기 위해 활물질의 고분자 캡슐화를 도입한다. 목표는 다층 캡슐화 구조를 생성하는 것이다. 캡슐화된 활물질의 구조와 제조 과정은 도 1에 개략적으로 도시되어 있다.

[0134]

도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 전극 제조 방법에 있어서, 활물질(110)은 먼저 고분자 바인더(120)에 의해 캡슐화되며, 고분자 바인더(120)에는 탄소계 첨가제(130)가 분산된다.

[0135]

캡슐화된 활물질(100)은 에너지 인가에 의해 외측 셀(121) 및 내측 셀(122)을 포함하고, 나노 기공(125)이 형성된 캡슐화 및 탄화된 활물질(200)이 제조된다. 에너지 인가에 의한 탄화는 고분자 바인더(120)의 일부에만 수행될 수 있으며, 그 결과, 고분자 바인더(120)는 외측 셀(121)과 내측 셀(122)을 포함할 수 있다. 외측 셀(121)은 경질이며 탄화되어 있다. 외측 셀(121)은 구조적 지지를 제공하는 동시에 전기 전도성을 제공하여 얇고 안정적인 고체 전해질 계면을 형성시킨다. 외측 셀(121)과 코어 활물질(110) 사이의 내측 셀(122)은 탄화되지 않은 연질 고분자로 채워져 리튬화 및 탈리튬화 과정에서 활물질의 체적 변화에 대한 기계적 응력을 줄인다. 고분자 바인더(120)에는 다수의 나노 기공(125)이 형성되어 있는데, 이들은 리튬 이온이 쉽게 확산되는 것을 가능하게 한다.

[0137]

도 2는 어떻게 고분자 캡슐화 및 활물질의 에너지 인가가 분쇄를 방지하는지를 도시한다.

[0138]

도 2의 왼쪽에는, 집전체 상에 활물질을 고정하기 위한 고분자 바인더(20)에 의해 활물질(10)이 덮혀 있을 뿐인 예가 도시되어 있다. 이 경우, 리튬화 공정은 활물질(10)을 팽창시키고, 활물질들에 가해지는 큰 응력에 기인하



여 활물질의 파괴(22)를 가져올 수 있다.

- [0139] 오른쪽에는, 활물질들(110)이 고분자 재료로 캡슐화(121, 122)되고 에너지 인가로 처리된다. 외측 셸(121)은 탄화된 경질의 바인더로 구성되고, 내측 셸(121)은 탄화되지 않은 연질의 고분자로 채워져 있다. 외측 셸(121) 바깥쪽의 고분자 바인더(10)는 탄화 공정 이후에 집전체 상에 캡슐화 및 탄화된 활물질을 고정하기 위한 것이다. 활물질은 체적 팽창할 수 있지만, 연질의 고분자로 채워진 내측 셸(122)에 의해 응력이 흡수될 수 있다.
- [0141] 다음 섹션에서는 캡슐화에 사용되는 재료와 원하는 다층 구조를 생성하는 방법에 대해 설명한다. 먼저, 어떻게 활물질이 분말 형태로 캡슐화되고 제조되는지를 설명한다. 그런 다음, 캡슐화된 분말을 사용하거나 전극 코팅 후 캡슐화된 원료를 사용하거나, 또는 대안적인 방법을 사용하여 전극의 전기방사 매트릭스를 형성하는 전극 제조 공정을 설명한다.
- [0142] 2.1 활물질의 캡슐화된 분말의 제조
- [0143] 이 과정에서, 큰 체적 팽창율을 갖는 활물질이 고분자 바인더로 캡슐화되고 다층 캡슐화된 분말을 제조하도록 처리된다. 제조된 분말은 전극 제조에 사용되는 일반 제조 공정에 쉽게 사용할 수 있다.
- [0144] 2.1.1 재료
- [0145] 캡슐화된 활물질은 원하는 구조를 생성하기 위해 이하의 재료의 카테고리를 이용한다: 활물질, 고분자 바인더, 탄소 첨가제 및 용매. 고분자 바인더로는, 4가지 잠재적 유형의 고분자들이 사용되었는데, 나노다공성 구조 생성용 고분자, 이중 네트워크(DN) 하이드로겔, 활성 성분 함유 고분자 및 압전 고분자이다.
- [0146] 예를 들어, 도 3은 고분자 바인더로 압전 고분자를 이용하였을 때, 활물질의 체적 변화에 기인한 압전 전하 발생을 도시한 것이다.
- [0147] 도 3에 도시된 활물질은 활물질 코어(110)와, 이를 캡슐화하는 압전 바인더 셸(221, 222)을 포함한다. 압전 바인더 셸은 탄화된 외측 셸(221)과 탄화되지 않은 내측 셸(222)을 포함한다. 탄화되지 않은 내측 셸(222)은 압전 바인더로 채워져 있기 때문에, 리튬화시 활물질의 체적 팽창에 기인하여 내부 응력이 발생하고(A), 그에 따라 전하가 발생할 수 있다(B).
- [0148] 압전 바인더를 포함하여 본 발명에 사용될 수 있는 고분자 재료와 리튬 이차전지에서의 역할에 대한 자세한 설명이 후술된다.
- [0149] 활물질
- [0150] 캡슐화가 필요한 활물질은 큰 체적 팽창율을 갖는다. 이는 주로 이러한 활물질의 리튬화 메커니즘에 기인한다. 예를 들어, 이론적 용량이 3,600 mAh/g인 유망한 애노드 재료인 실리콘은 금속 합금화 리튬화 메커니즘에 기인하여 320%의 체적 팽창율을 갖는다. 유사하게 황은 유망한 캐소드 재료로 고려되고, 80%의 체적 팽창률에서, 이론적 용량이 1,675 mAh/g인 리튬 폴리설파이드를 형성한다. 본 발명에서는, 주로 실리콘 또는 황을 기반으로 하는 전극의 전기 화학적 특성을 향상시키기 위해 최적화된 공정들을 설명하지만, 상기 공정들은 실리콘 및 황에 제한되지 않고 알루미늄 및 주석과 같은 다른 활물질에도 적용 가능하다.
- [0151] 고분자 바인더
- [0152] 고분자 바인더 재료는 활물질을 캡슐화하는 주요 재료이다. 통상적으로, 바인더는 전극 내의 활물질을 함께 유지하고, 전극을 전류 집전체에 접촉시킨다. 그러나, 유망한 활물질로 실리콘의 등장으로, 고분자 바인더 재료는 체적 팽창을 완화하고 무결성을 유지하며 충전 및 재충전 사이클을 안정화하는 키(key)로 고려된다. 본 발명에서 고분자 바인더의 캡슐화 층이 도입되었는데, 나노 다공성, 경질 셸 및 내부적으로 연질 층의 원하는 구조를 위해 에너지로 처리된다.
- [0153] 나노 다공성 구조용 고분자 바인더
- [0154] 기존의 리튬이온 전지에서, 전지의 충전전 속도는 안정성 및 에너지 용량과 함께 전지 성능을 결정하는 중요한 인자이다. 일반적으로 애노드의 리튬화 공정은 캐소드의 탈리튬화 공정보다 느리다. 흑연 애노드의 느린 리튬화 속도는 특히 리튬 침전(precipitation)과 같은 더 많은 문제를 야기했다[Liu et al. 2019].
- [0155] 흑연에서, 리튬화 속도를 개선하기 위해 여러 기술이 사용되었으며, 많은 기술은 흑연 구조 내에 기공을 생성하는 것을 통해 리튬 이온의 확산 속도를 증가시키는 것과 관련이 있다. Cheng 등은 [Cheng et al. 2015] 수산화 칼륨(KOH)을 사용하여 흑연을 에칭하여, 흑연 표면에 홀들을 생성하였다. 이는 감소된 특정 면적으로 리튬 접근

가능한 홀의 수를 증가시키고, 리튬 이온 확산 거리를 감소시켜, 향상된 쿨롱 효율, 속도 능력 및 사이클 가능성을 가져왔다[Cheng et al. 2015]. 유사하게, Chen 등은 레이저 패터닝 기술을 사용하여 흑연 표면에 패터닝 홀들을 형성하는 것을 제안하였다. 이러한 홀들은 리튬 이온에 대한 선형의 또는 짧은 확산 경로를 제공하여 리튬 이온들이 빠르게 이동하는 것을 가능하게 한다. [Chen et al. 2020].

[0156] 실리콘 활물질의 경우에도, 다공성 매트릭스가 리튬 이온이 활물질에 도달할 수 있는 더 많은 경로를 제공하기 때문에, 접근 가능하고 서로 연결된 기공들로부터 이점이 있다[Antartis et al. 2015]. Antartis 등은 또한, 주석(Sn)/PVDF/AB(아세틸렌 블랙) 복합체로 만든 애노드의 경우에도 다공성이 증가함에 따라 에너지 용량이 증가하여, 44%보다 큰 다공성에서 최대 용량을 보여주었다[Antartis et al. 2015].

[0157] 상기하였듯이, 활물질이 고분자 내에 캡슐화된다면, 리튬 이온에 접근 가능한 경로를 제공하는 것이 특히 중요하다. 이를 위해 필요한 것은 활물질을 위한 다공성의 캡슐화 구조를 생성하는 방법이다.

[0158] 예를 들어, Sohn 등은 비다공성 Si-C 복합체분말에 기공을 생성하기 위해 수산화나트륨(NaOH) 용액을 사용하는 화학적 에칭을 사용하였다[Sohn et al. 2016]. 이 방법은 Si-C 구조 내에 다공성 구조를 생성했지만, 실리콘과 탄소가 동시에 에칭된다. 또한 이 공정은 알칼리성 및 산성 용액을 분말과 혼합하여 에칭한 다음 중화하여, 추가의 과정들을 더하였다.

[0159] 보다 직접적인 방법으로, Shao 등은 실리콘 나노입자가 다공성 탄소로 캡슐화된 나노복합체 구조를 제안하였다. 실리콘 나노입자는 15 - 20 nm의 두께와 3 - 5 nm의 기공 크기를 갖는 다공성 탄소 셸로 개별적으로 코팅되었다[Shao et al. 2013]. Shao 등은 기공 형성제로 Pluronic F127 ((C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O · C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>)을 사용하면서 글루코스를 탄화하여 상기 구조를 달성하였다. 긴 시간(12시간)동안 고온(700°C)을 적용하면, 글루코스가 탄소로 변하는 반면, Pluronic F127은 증발하여 탄화된 글루코스 내에 다공성 구조를 남겼다. 이 방법은 높은 에너지 요구와 긴 공정 시간에 기인하여 바람직하지 않았지만 본 발명에 기초적인 발상을 제공하였다.

[0160] 본 발명에서는 나노다공성 구조를 형성하기 위해 끊는점이 상이한 2종 이상의 고분자와 공중합체의 혼합물을 사용하였다. 이론적으로, 다양한 방법을 통해 열에너지를 가하면, 용매와 함께 끊는점이 낮은 고분자를 증발시킬 수 있다; 따라서 높은 끊는점을 가진 고분자의 나노 다공성 구조를 남긴다. 청구항에 기재된 바와 같은 이들 고분자들은, 상이한 끊는점을 갖는 2종 이상의 고분자 및 공중합체의 혼합물을 포함한다. 고분자의 혼합물은 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리스티렌 설포네이트(PEDOT:PSS), 폴리디아세틸렌(PDA), 폴리프로필렌(PP), 폴리스티렌(PS), 폴리우레탄(PU), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(SEBS), 글리세롤, 수크로스, 셀룰로오스 및 리그닌 중 하나 이상의 상이한 조합을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0161] 도 4는 끊는점이 상이한 2종의 고분자 바인더를 이용할 때, 에너지 인가로부터 나노 다공성 구조 생성을 도시한 것이다.

[0162] 도 4를 참조하면, 고분자 바인더(410, 420)에는 탄소 첨가제(130)가 분산되어 있다. 또한 예시적으로 낮은 끊는점 고분자(410) 역시 분말 형태로 높은 끊는점 고분자(420)에 분산되어 있을 수 있다. 에너지를 인가하면, 높은 끊는점 고분자(420)와 달리 낮은 끊는점 고분자(410)는 빠르게 증발하게 된다. 낮은 끊는점 고분자(410)가 있었던 자리는 나노 기공(125)으로 된다.

[0164] 바인더로서 2중 네트워크하이드로겔

[0165] 고분자 바인더의 또 다른 잠재적인 재료는 이중 네트워크(DN) 하이드로겔이다. 하이드로겔은 3차원 가교된 네트워크 구조와 높은 유연성을 가지며, 높은 퍼센트의 물을 포함한다. 생체 적합성과 기능성에 기인하여, 하이드로겔은 조직 공학, 약물 전달, 소프트 액추에이터 및 센서까지 포함한 다양한 응용 분야에서 활용되었다. 그러나, 하이드로겔은 열악한 기계적 특성으로 인해 어려움을 겪었다[Chen et al. 2020]. 이러한 약점을 극복하기 위해, 연구자들은 이중 네트워크 하이드로겔을 포함하여, 다양한 유형의 자가-치유 하이드로겔을 개발하였다[Basu et al. 2017]. 자가 치유 이중 네트워크(DN) 하이드로겔은 기존의 공유 가교 고분자와 재생 가능한 결합이 있는 또 다른 네트워크로 구성된다. 이온을 전달하는 능력 외에도 자가 치유 특성과 향상된 기계적 특성이, 전지 연구자들을 고체 전해질[Duan et al. 2018; Wu et al. 2018] 뿐만 아니라 고분자 바인더 재료 [Gendensuren and Oh 2018] 의 잠재적 후보로 흥미롭게 했다.

[0166] Gendensuren과 Oh는 폴리아크릴아미드(PAAm)이 그래프트된 알지네이트(alginate)를 사용하여 이들을 물리적, 화

학적으로 가교 결합하여, 이중 가교 결합을 생성하였다. Alg-g-PAAM이 활물질(실리콘 및 흑연)의 슬러리와 혼합된 때에도 이중-가교가 형성되었다. Gendensuren과 Oh는 Alg-g-PAAM이 활물질과 전류 집전체 사이의 접착력을 크게 향상시켰고, 바인더가 가교되었을 때 접착력을 추가로 향상시킨다고 보고하였다. 가장 중요한 것은, 가교 Alg-g-PAAM이 Si-C 전극의 체적 변화를 억제하는 데 탁월한 특성을 보였다는 점이다. Alg만을 바인더로 사용하였을 때에는 Si-C 전극의 체적팽창율이 451%에 도달하였으나, 가교된 Alg-g-PAAM을 바인더로 사용한 경우 체적팽창율이 97%로 억제되었다. 또한, 가교된 Alg-g-PAAM 바인더는 큰 체적 변화를 겪으면서 Si-C 전극의 가역 용량과 쿨롱 효율이 모두 개선된 것으로 나타났다[Gendensuren and Oh 2018]. 따라서, DN 히드로겔은 활물질을 캡슐화하기 위한 고분자 바인더의 잠재적 후보인 것으로 결론지어진다.

[0167] 본 발명에서, 실리콘 활물질을 캡슐화하는 고분자 바인더 재료로서 DN 하이드로겔의 잠재적인 응용이 조사되었다. DN 하이드로겔은 카르복실메틸셀룰로오스(CMC)와 폴리아크릴산(PAA), 폴리아크릴산(PAA)과 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리아크릴산(PAA)과 폴리에틸렌아민(PEI), 폴리아크릴산(PAA)과 키토산, 스티렌/부타디엔 공중합체(SBR) 및 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 등의 조합을 포함할 수 있다.

[0168] 활성 성분 함유 고분자

[0169] 실리콘의 리튬화 및 탈리튬화 사이클에서의 체적 변화에 기인한 용량 저하를 최소화하기 위해, 결정화에 대한 높은 저항성에 기인하여 실리콘계고분자 유래 세라믹이 연구되었고 비정질 탄소를 보유하였다[Liebau-Kunzmann et al. 2006]. 실리콘 탄소 질화물(SiCN)로 만들어진 전극 [Graczyk-Zajac et al. 2010], 실리콘 옥시카바이드(SiOC) 코팅된 실리콘 나노입자[Choi et al. 2014], SiOC [Halim et al. 2016], 실리콘, 탄소 및 실리콘옥시카바이드의 복합체 [Vrankovic et al. 2017], SiCN과 흑연의 복합체[Graczyk-Zajac et al. 2011]는 실리콘계 전극으로서 유망한 안정성과 사이클 가능성을 보여주었다. Idrees 등은 이러한 재료들은 탄소 존재에 기인한 체적 변화 및 높은 전도도를 수용하는 다공성 구조 때문에 유망한 결과를 보인다고 결론지었다[Idrees et al. 2019]. 따라서 전구체 물질과 열분해 공정 조건은 전극의 구조와 탄소 조성에 크게 영향을 미치고, 결과적인 전기화학적 성능을 직접적으로 결정할 수 있다[Riedel et al 2013; Su et al. 2009; Fukui et al. 2013].

[0170] 본 발명에서, 대응하는 활물질(실리콘 및 황)을 캡슐화하는 고분자 바인더 재료를 위해 유기 실리콘, 실리콘계 고분자 유래 세라믹의 전구체 물질 및 황 함유 고분자를 사용할 것이 제안된다. 폴리실록산, 폴리실세퀴옥산, 폴리카르보실록산, 폴리보로실란, 폴리실리카르보다이미드와 같은 유기 실리콘 및 폴리실록사이드 및 폴리(설퍼나이트라이드)와 같은 황 함유 고분자는 우수한 전기화학적 성능을 가지면서 SiOC, SiC(실리콘카바이드), SiCN, SC(황 카바이드), SCN(황도핑 카본 나이트라이드)으로 변환될 수 있고, 활물질(실리콘 및 황)을 캡슐화한다. 이러한 재료들은 이미 그 자체로 전극 물질로 보고되었으며, 활성 사이트를 제공함으로써 에너지 용량을 추가로 증가시키는 추가의 리튬화 사이트뿐만 아니라 바인더 재료로서의 역할을 수행할 것으로 기대된다. 그러나, 열분해 공정은 이하에서 설명되는 바와 같은 일반적인 열분해 기술 이외의 새로운 기술을 따를 것이다.

[0171] 압전고분자

[0172] 활물질의 체적 팽창은 일반적으로 부정적인 특성으로 간주되지만, 리튬화 사이클동안의 체적 변화를 이용하려는 일부 노력이 있었다. Lee 등은 실리콘-탄소나노튜브 전극에 혼합된 압전 재료, 즉 티탄산바륨(BaTiO3) 나노입자를 사용하여 전극의 전기화학적 성능을 향상시켰다고 보고하였다[Lee et al. 2016]. Lee 등에 따르면, 전극의 체적 팽창으로 인한 내부 응력은 압전 입자를 활성화시키고, 압전 포텐셜의 증가는 리튬화 속도를 증가시켰다. 이는 압전 재료가 없는 전극들에 비해 충전 및 방전 과정 모두에서 더 짧은 시간을 가져왔다[Lee et al. 2016].

[0173] 유사하게, 리튬 이온 전지의 전기화학적 성능을 향상시키기 위해 압전 특성을 갖는 고분자 바인더를 사용하는 것이 제안되었다. 이 실시예는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드 트리플루오로에틸렌(PVDF-TRFE) 및 파릴렌-C와 같은 반결정질 고분자로 구성되지만, 이에 제한되는 것은 아닌 압전 특성을 갖는 잠재적 고분자 목록을 제시한다.

[0174] 압전 고분자, 특히 PVDF는 압전 특성을 갖는 결정 구조를 갖기 위해 베타 상으로의 상전이가 필요하다. 전기적 폴링(electrical poling)이 PVDF의 베타 상전이를 유도하는 잘 알려진 방법이지만[Sanati et al. 2018], 어닐링 조건에 따라 어닐링이 PVDF의 베타 상전이를 유발할 수 있다는 것도 알려져 있다[Satapathy et al. 2008].

[0176] 탄소계 첨가제

[0177] 캡슐화를 위해 제안된 활물질인 실리콘과 황은 모두 낮은 전기 전도도를 갖는다. 카본 블랙, 흑연, 탄소나노섬유(CNF), 탄소나노튜브(CNT), 그래핀, 그래핀 나노판(GNP)과 같은 탄소계 첨가제는 일반적으로 전극의 전기 전도성을 향상시키는 데 사용된다. 탄소계 첨가제는 높은 전도도, 가벼운 무게 및 화학적으로 안정적인 특성에 기

인하여, 다른 금속성전도성 첨가제보다 유리하다. 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀 등과 같이, 이들의 일부는 높은 중형비와 전기적 침투로 인해 소량으로도 전도성 네트워크를 형성할 수 있다.

[0178] 또한, 탄소계 첨가제는 제안된 캡슐화 방법에서 추가적인 목적을 제공한다. 탄소계 첨가제는 전자기 흡수를 증가시키고 전자기 반사를 감소시키는 것으로 알려져 있다(Kong et al. 2014). 본 발명에서는 극단과 펄스광(Intensive Pulsed Light; IPL), 마이크로파 및 레이저와 같은 전자기 에너지 조사를 이용하여 캡슐화 층의 구조와 특성을 변화시킨다. 따라서 탄소계 첨가제를 첨가하면, 나노다공성 구조 형성 및 캡슐화 고분자의 탄화에 필요한 에너지가 IPL, 마이크로파 또는 레이저의 흡수도를 증가시킴으로써 감소된다. 몇몇 연구들은 탄소나노튜브가 IPL을 흡수하는 타고난 능력에 기인하여 IPL 소결 성능을 향상시키기 위해 금속 잉크에 추가 되었다는 것을 보여주었다(Kim et al. 2017). 특히, 탄소나노튜브는 UV-Vis 측정에서 확인된 바와 같이 400~1000nm 사이의 파장을 갖는 광을 흡수하는 우수한 능력을 입증하였다. 그래핀 나노플레이트(GNP) 또한 높은 전자기 복사 흡광도를 보여주었다(Verma et al. 2017). 그래핀 나노플레이트와 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)의 하이브리드는 편광 차이로 인해 마이크로파 흡수에 특히 유익했다(Chen et al. 2016).

[0179] 탄소계 첨가제는 활물질을 캡슐화하는 고분자 바인더에 임베딩되어, 향상된 전기 전도도와 에너지 흡수성을 제공한다. 또한, 그들의 높은 인장 강도는 활물질의 체적 팽창을 억제하기 위해 추가적인 구조적 지지를 제공할 수 있다.

[0180] 2.1.2 캡슐화 프로세스

[0181] 여기에서는 나노다공성 구조의 연질의고분자 내측 셸과 함께 원하는 다층의 경질의 전도성 외측 셸로 캡슐화된 활물질을 제조하는 방법이 기술된다. 본 공정은 재료 혼합 단계, 미립자 생성 단계, 혼합 분말의 건조 단계 및 최종적으로 외측 표면의 탄화 및 나노 다공성 구조 생성을 위한 에너지 인가 단계를 포함하는 일반적인 단계들을 포함한다.

[0183] 혼합

[0184] 활물질 슬러리, 캡슐화를 위한 고분자 바인더, 탄소 첨가제 및 용매가 볼 밀을 이용하여 함께 혼합된다. 평균 직경이 100nm인 실리콘 나노입자를 폴리악릴산(PAA), COOH 기능화된 다중벽 탄소나노튜브 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 혼합하였다. 혼합 과정에는 3시간의 볼 밀링과 2분의 초음파 처리가 포함되었다.

[0186] 미립자 생성

[0187] 개별적으로 캡슐화된 활물질의 분말을 생성하기 위해서는, 건조 및 에너지 인가 전에 혼합물의 미립자들을 생성해야 한다. 미립자들은 콜리슨(Collision nebulization) 분무, 압전 분무, 초음파 스프레이 또는 전기 분무 방법을 포함하여, 다양한 방법을 이용하여 혼합물로부터 생성될 수 있다.

[0188] 콜리슨분무기(Collision nebulizer)는 1972년에 K.R. May에 의해 처음 개발되었고[May 1972], 다양한 액체에 대한 에어로졸화 기술로 오랫동안 인정받았다. 콜리슨분무기에서 공기는 분무기의 작은 오리피스를 통해 고속으로 이동하고, 그 후분무기의 자(jar)로부터 액체를 흡입하여 작은 액체 방울으로 분해한다. 그런 다음 분무된 액체가 자의 벽에 충돌하여 더 작은 액체 방울이 생성된다. 더 큰 입자들은 곡선형 배출 튜브에 의해 에어로졸로부터 제거된다[CH Technologies 2017].

[0189] 압전 분무기와 초음파 스프레이는 모두 압전 트랜스듀서를 사용하여 분무된 입자를 생성한다. 트랜스듀서에 고주파 전압을 가하면 트랜스듀서에 고주파 진동이 발생한다. 초음파 분무기에서, 액체는 압전 트랜스듀서 표면에 놓이고, 트랜스듀서를 통해 액체에 진동이 가해진다. 진동은 액체 내에 미세관 파형(정상파)을 형성하며, 여기서 작은 액체 방울이 에어로졸 형태로 액체형태에서 방출된다. 초음파 스프레이에서는, 액체가 진동 노즐의 표면에 도달할 때 액체가 분무되기 때문에 샘플 원리가 적용된다. 분무된 입자의 크기는 적용된 진동 주파수에 따라 달라진다. 나노미터 입자 생성의 생성을 위해서는, 수 메가헤르츠(MHz) 범위의 주파수에서 진동이 필요하다. 기하학적 제약으로 인해, 초음파 분무기는 수 메가헤르츠 범위에서 더 일반적이고, 분무기는 수십 킬로헤르츠에 보다 제한된다.

[0190] 도 5는 캡슐화 공정에서의 전기 분무 공정 및 이를 기관 상에 슬러리로 도포한 것을 도시한다.

[0191] 도 5에서는 본 발명에서는 콜리슨 분무기(501)를 사용한 전기 분무를 통해 활물질(110)이 고분자 바인더(120)에 캡슐화됨으로써 캡슐화된 활물질 미립자가 생성되고, 탄소계 활물질(130)이 고분자 바인더(120)에 분산된 예를 나타낸다. 또한, 도 5에서는 캡슐화된 활물질 미립자가 전기 집전체와 같은 기관(510)에 도포되는 것을 보여준다.

다.

- [0192] 도 6은 캡슐화 공정에서의 전기방사 공정 및 이를 매트릭스로 적용한 것을 도시한다.
- [0193] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극 제조 방법에서 활물질을 캡슐화하는 방법은 도 6에 도시된 예와 같은 전기방사법을 이용할 수 있다. 활물질, 고분자 바인더, 탄소계 첨가제 및 용매를 포함하는 전구체 용액(601)의 전기방사에 의해 고분자 바인더는 강한 섬유(610)를 형성하여, 섬유(610) 내에 활물질(110)을 캡슐화한다. 전기방사를 통해 제조된 섬유 매트릭스는 추가의 코팅 공정을 필요로 하지 않으며, 이는 전류 집전체의 상단에 그대로 전극층으로서 배치될 수 있다.
- [0195] 실험에서는 활물질로서 실리콘 나노입자, 고분자 바인더로서 폴리아크릴산, 탄소계 첨가제로서 산-개질된 다중벽 탄소나노튜브 및 용매로서 물을 혼합한 혼합물이 콜리슨 분무기(501) 내에 배치되고, 이후 압축 공기를 작동시켜 분무되었다. 분무된 미립자들이 수집되었고 특별히 설계된 건조기 시스템에서 건조되었다.
- [0196] 도 7은 건조기 시스템의 예를 개략적으로 나타낸 것이다. 도시된 건조기 시스템은 투명 실린더형 챔버(710), 캡슐화된 활물질을 제공하기 위한 원자 노즐(720), 캡슐화된 활물질에 열(735)을 가하기 위한 적외선 히터(730), 그리고 캡슐화된 활물질을 투명 실린더형 챔버(710) 내에서 지속적으로 부유시키기 위한 블로워(740)를 포함한다.
- [0197] 도 7에 도시된 건조기 시스템에서, 원자 노즐(720)을 통해 분무된 미립자들은 밀폐된 투명 실린더형 챔버(710)에서 블로워(740)를 통해 공기를 순환시켜 공기 중에 지속적으로 부유되었고 건조를 위해 적외선(IR) 히터(730)로 조사되었다. 건조된 나노입자들은 수집되었고, 수집된 상태 그대로, 그리고 추가의 IPL 처리를 수행한 후, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.
- [0199] 에너지 조사
- [0200] 외측 셀을 탄화하고 캡슐화 고분자 바인더에 나노 다공성 구조를 생성하기 위해서는 에너지 인가가 필요하다. 기존의 방법에서는, 열분해를 통한 열에너지 인가가 가장 일반적이었으나, 이는 일반적으로 많은 에너지와 시간이 소요된다. 본 발명에서는 원하는 다층 구조의 캡슐화를 생성하기 위해 IPL(Intensive Pulsed Light), 마이크로파(MW), 레이저 및 줄 가열 기술이 채택된다. 한편, 분말 형태의 경우, IPL 기술이 보다 적합하다.
- [0201] 극단파 펄스광(IPL)은 많은 에너지 응용 기술 중 하나이며, 특히 제논 램프에서 발생하는 빠른 조사 광전자파를 사용한다. 제논 가스 충전 램프를 통해 전기의 고강도 펄스를 인가하면 제논 가스가 더 높은 에너지 상태로 여기된 다음 더 낮은 상태로 떨어질 때 광자 조사가 발생한다. 강렬한 펄스 빛의 형태로 조사된 에너지는 플래시라고도 한다. IPL 기술은 짧은 시간에 넓은 표면적을 커버하기 때문에 레이저, 마이크로파와 같은 다른 전자기 에너지 응용 프로세스에 비해 장점이 있다. 또한 IPL은 일반적으로 200~1100nm 범위의 광범위한 펄스 광 스펙트럼을 갖는 반면 레이저 또는 마이크로파 기술은 보다 구체적인 파장 스펙트럼을 갖는다. 최신 IPL 장치는 컴퓨터 제어 커패시터 뱅크를 사용하여 펄스 지속 시간, 펄스 간격, 펄스 수 및 강도가 조작되는 IPL을 생성한다. 플루언스(단위 면적당 표면이 받는 복사 에너지)는 에너지 소스에서 타겟표면까지의 거리, 반사판의 각도 및 타겟표면의 흡광도와 관련이 있다. 2.1.1절에서 언급한 바와 같이, 활물질을 캡슐화한 혼합물 내에는 넓은 스펙트럼에서 높은 흡광도를 갖는 탄소첨가제가 존재하며, 흡수된 에너지를 열에너지로 변환하여 고분자의 탄화 및 나노다공성 구조를 생성한다.
- [0202] IPL 공정은 IPL이 한 번에 넓은 표면적에 조사 될 수있기 때문에, 분말 형태의 캡슐화된 활물질에 보다 적용 가능한 에너지 인가 방법으로 고려된다. 작은 특정 영역에 초점을 맞춘 레이저 또는 전기 전도성 네트워크를 필요로 하는 줄 가열은 캡슐화된 활물질의 공기 중 부유 콜로이드 표면에 에너지를 인가할 수 없다. 또한 일반적인 IPL 시스템은 펄스 지속 시간이 몇 밀리초이고 에너지 밀도가  $12\text{J}/\text{cm}^2$ 인 200~1100nm 스펙트럼의 빛을 방출한다(Kramer, Wunderlich, and Muranyi 2017). 일반적인 IPL 시스템을 고려할 때 IPL 조사의 확산 깊이는 표면으로부터 약  $1\mu\text{m}$ 로 제한된다. 벌크 재료가 처리되는 경우 이러한 제한된 확산 깊이는 바람직하지 않을 수 있다. 그러나 이 응용 프로그램에서 이것은 높은 에너지로 외측 셀을 탄화시킴에 따라, 원하는 다층 구조를 가능하게 하지만 에너지가 코어로 확산될 수 없기 때문에 연결의고분자 내부 층을 남긴다.
- [0203] 도 8은 공기 중 부유 캡슐화된 입자에 대한 IPL 조사 장치의 예를 나타낸 것이다.
- [0204] 도 8을 참조하면, 캡슐화된 활물질 분말(801)에 극단파 펄스광(IPL)(835)의 에너지를 고르게 조사하기 위해 특별히 설계된 챔버(810)를 사용하여, 건조된 캡슐화 미립자(801)를 블로워(840)를 이용하여 공기 중에 부유시킨다. 챔버(810)는 투광성 물질(유리 또는 투명 폴리카보네이트 등)로 만들어진다. 블로워(840)는 지속적인 블로

잉을 통해 공기 중의 활물질 미립자(801)를 부유시킨다. IPL 램프(830)는 제논 램프를 사용하여 챔버(810)와 마주보도록 배치된다. 챔버(810)의 다른면에는 IPL 공정에서 활물질 미립자의 모든 면을 조사하기 위해 반사판(820)으로 덮혀있다.

[0206] 도 9의 (a)는 에너지 인가 공정 전의 건조된 나노입자의 SEM 이미지를 보여준다. 건조된 나노입자들의 질량 메디안 직경(mass mediandiameter; MMD)은 대략 수십nm에서 수백 nm 정도였으며, 고분자 재료가 개별 실리콘 나노입자들을 캡슐화함이 명확하게 보여진다. 사용된 실리콘 나노입자의 직경을 고려할 때, 캡슐화된 고분자들은 평균 수 nm의 두께를 가질 것으로 예상된다.

[0207] 도 10은 고분자 바인더에 캡슐화된 활물질로 형성된 샘플 전극에 대해 수행된 EDX 및 라만 분광법으로부터의 플롯을 나타낸다. 후방산란 X선에 대한 EDX(에너지-dispersive X-ray spectroscopy) 분석 결과, 산소 원자의 피크는 감소하고 있지만 탄소 원자는 증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은 산소를 포함하는 고분자 외피가 IPL 공정을 통해 탄화되었음을 의미한다(도 10의 (a) 및 도 10의 (b) 참조). FT-IR 분석은 EDX와 달리 나노 다공성 구조를 통해 내부 구조를 스캔할 수 있다. FT-IR 분석에서 IPL 적용 후 965 nm, 668 nm 및 615 nm 주변의 실리콘 관련 피크가 명확하게 나타난다. 또한 IPL 적용 후 C-C 결합(약 2344nm)에 대해 피크 강도가 분명히 증가하여 재료의 탄화를 나타낸다. 모든 경우에 약 1660nm의 C=O 결합이 존재한다는 것은 내부에는 PAA 고분자 층이 여전히 남아있는 반면 표면은 EDX 측정에서 나타난 바와 같이 고도로 탄화되었음을 나타낼 수 있다.

[0208] 레이저

[0209] 레이저를 통한 에너지 응용도 전자파를 활용한다. 그러나 레이저는 파장의 스펙트럼이 넓은 것보다 파장의 스펙트럼이 좁다. 특정 범위 파장은 레이저 소스에 따라 다르다. 일반적으로 사용 가능한 Nd:YAG(neodymium-doped yttrium aluminium garnet) 레이저는 1,064nm의 파장에서 작동하는 반면 일반적으로 사용 가능한 다른 CO<sub>2</sub>(이산화탄소) 레이저는 9.6 $\mu$ m 근처에서 작동한다. IPL과 레이저의 또 다른 차이점은 레이저는 일반적으로 조사 스폿 영역이 작다는 것이다 (일반적인 크기는 약 1.0mm). 이것은 집중 에너지 응용에 더 유리하지만 전지 전극과 같은 넓은 표면적에 응용하려면 해당 영역을 스캔해야 한다. 짧은 시간(수 밀리초)에 집중된 에너지로 인해 레이저는 탄소 전구체 물질의 탄화에 자주 사용된다. 레이저 탄화 공정의 시간 규모는 기존의 몇 시간의 열분해 기술에 비해 대기 환경에서도 산화 반응을 억제하는 것으로 알려져 있다. 이 명세서에서 레이저 탄화 기술은 전극이 슬러리 혼합물로 제작된 후 적용되는 위치 에너지 인가 방법 중 하나이다.

[0210] 2.2 전극 제조

[0211] 본 발명에서 제안된 방법론을 사용하여 제조된 리튬 이온 전지의 전기 화학적 성능은 전극 형태로 검증될 필요가 있다. 여기에서는 세가지 다른 전극 제조 방법에 대하여 설명한다. 여기서 하나는 캡슐화되고 에너지 처리된 활물질의 전술한 분말을 사용하고, 다른 하나는 에너지 인가로 코팅 및 처리된 혼합물의 슬러리를 사용하고, 마지막으로 전기 방사 및 탄화된 재료의 매트를 사용한다.

[0212] 2.2.1 캡슐화된 분말로부터의 전극

[0213] 고분자 바인더로 캡슐화하고 에너지를 인가하여 처리한 활물질 분말을 전극으로 사용한다. 슬러리 혼합물은 섹션 2.1.2의 분말과 고분자 바인더 물질, 탄소 첨가제 및 용매를 최혼합하여 생성한 다음 필름 코터를 사용하여 전류 집전체(구리 필름)에 코팅하고 110 ° C 분위기의 진공오븐에서 건조시킨다. 슬러리 혼합물의 비율은 활물질 분말이 80~90 %, 탄화 첨가제가 5~10%이고, 고분자 바인더 물질이 5~10%이다. 용매는 슬러리 혼합물의 점성에 따라 달라질 수 있다. 코팅된 슬러리는 진공에서 건조된 다음 캘린더링 공정으로 처리되어 압축된다.

[0215] 2.2.2 슬러리 혼합물로부터의 전극

[0216] 활물질의 캡슐화 및 에너지 인가는 코팅된 전극층에서 수행될 수 있다. 먼저, 활물질, 고분자 바인더, 탄소계 첨가제 및 용매를 혼합하여 슬러리 혼합물을 제조한다. 실험을 위해 직경이 100nm인 실리콘 나노입자, PAA 및 COOH 기능화된 MWCNT(10~15개의 벽을 갖는 상업적 다중벽 탄소나노튜브)를 NMP 용매에 85:5:10의 중량비로 함께 혼합하였다. 혼합물을 3시간 동안 볼 밀링하고 2분 동안 초음파 분쇄기로 초음파 처리하여 혼합물이 고르게 분산되도록 하였다. 제조된 슬러리를 100℃에서 필름 코터(TMAX-H200T)를 사용하여 집전체 상에 코팅하였다. 침전된 슬러리를 진공오븐에서 30분간 건조시킨 후 에너지 인가법으로 처리하였다. 이 실험에서는 IPL 방법을 사용했지만 전극 코팅 형태에서는 레이저, 마이크로파 및 줄 가열과 같은 다른 기술도 사용할 수 있다.

[0217] 예시적인 실험을 위해, IPL이 2cm의 거리에서 6ms 동안 2,200V에서 사용되었다. 신경 네트워크의 구조와 유사하게, 본 개시내용의 일부 실시예는 Si/CNT 애노드(도 9)를 위한 3차 구조의 설계를 구현한다. Si/CNT NP는 구형

또는 회전 타원체, 마이크론 크기의 다공성 탄소 프레임워크(또는 기타 캡슐화 구조) 내에 포함된다. 도 9a에 도시된 바와 같이, IPL 처리 전, 100 nm 크기의 Si 나노입자들이 30 nm 직경의 MWCNT들을 둘러싸고 있다. 2.2kV 및 6ms의 IPL 처리 시 ACNT 주변의 Si가 응집되기 시작했다. 첫 번째 IPL 처리에서는 Si 나노입자가 응집되어 수백 나노미터 크기의 Si 콜로니를 형성했다. IPL 처리 횟수가 2회에서 3회로 증가함에 따라, Si 집락이 2 $\mu$ m에서 4 $\mu$ m로 증가하고 그 양이 증가하였다. 또한, IPL 처리를 통해 나노스케일 두께의 다중벽 탄소나노튜브 프레임워크가 개별 Si 콜로니를 연결한다. 또한, IPL 처리를 통해 생성된 Si 콜로니는 나노 규모의 다중벽 탄소나노튜브 프레임워크를 통해 연결된다. 신경망 형태와 유사한 이 구조는 전자 전달을 용이하게 할 수 있다.

[0218] 도 10의 (a)는 IPL 처리 전후의 Si, ACNT 및 PAA 애노드의 FT-IR 결과를 보여준다. IPL 처리 전, ACNT의 C-O 결합인 1100~1700  $\text{cm}^{-1}$ 에 바인더 PAA 피크가 존재하고 1245  $\text{cm}^{-1}$ 에 피크가 존재한다. IPL 처리 시 모든 PAA 피크가 제거되었고 그림 10의 (b), (c) 및 (d)에 나타난 바와 같이 Si 관련 피크가 나타났다. Si-H 결합과 관련된 2344, 2159 및  $\text{cm}^{-1}$ 에서 큰 피크가 형성되었으며, Si-OH 결합 및 SiO<sub>2</sub>에 해당하는 965 및 688  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 피크가 형성되었다. 첫 번째 IPL 처리 동안, C-O 결합인 1245  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 여전히 존재하여 ACNT가 완전히 탈기능화 되지 않았음을 확인했다. 그러나 IPL 처리 횟수가 2회 및 3회로 증가함에 따라 1245  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 제거되어 ACNT가 모두 탈기능화 되었음을 나타낸다. FT-IR 결과와 유사하게, EDX 결과에서 산소의 비율은 IPL 처리가 증가함에 따라 감소했다. IPL 처리 전의 원자 퍼센트는 Si, C, O가 각각 64.1, 28.3, 7.6%였다. IPL 처리가 1에서 3으로 증가함에 따라 C의 원자 백분율은 28.3에서 48%로 증가하고 O는 7.6에서 2.12%로 감소하였다. C 비율이 증가하면 Si 표면을 덮고 있는 PAA 표면이 탄화 되었음을 나타내고, O 비율이 감소하면 PAA의 탄화 및 ACNT의 탈기능화를 나타낸다.

[0219] IPL 처리를 통한 Si의 캡슐화, PAA 표면의 탄화 및 ACNT의 탈기능화는 애노드의 표면 전기적 특성을 크게 향상 시켰다. 도 11의 (a)와 (b)는 IPL 처리 전후의 Si 애노드의 면저항과 전도도의 변화를 보여준다. IPL 처리 전 Si 애노드의 면저항은 약 13.7 k $\Omega$ /sq였다. IPL 처리 횟수가 1회에서 3회로 증가함에 따라 면저항은 586.9에서 0.821  $\Omega$ /sq로 감소하였고, 면저항의 최대 감소율은 99.99%였다. IPL 처리 전의 평균 전도도는 1.83 S/m이었으며, IPL 처리 횟수가 증가함에 따라 점차적으로 93.12, 9911.03, 29974 S/m로 증가하였다. 최대 증가율은 1,637,608%이었다. IPL 처리를 통해 전기적 특성이 크게 개선된 이유는 신경 네트워크와 같은 구조의 형성과 PAA의 표면 탄화 및 ACNT의 탈기능화 때문이다. IPL 처리 전 나노 크기의 Si가 CNT 사이에 존재하여 CNT 연결을 방해하기 때문에 면저항이 높고 전도성이 매우 낮다. 그러나 IPL 처리를 통해 Si 콜로니가 생성되어 CNT가 연결되는 데 도움이 되었다. 또한, Si 표면의 PAA 탄화 및 ACNT의 탈기능화는 전기적 특성 개선을 촉진하였다.

[0220] 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 및 전지 테스트를 수행하여 제작된 전극의 전기화학적 성능을 특성화하였다. EIS는 실온에서 100mHz에서 200 kHz의 주파수 범위에 걸쳐 5mV의 전위 진폭을 갖는 개방 회로 전압(OCV) 하에서 Biologic SP-150 Potentiostat를 사용하여 수행하였고, 모든 샘플은 충/방전 테스트 전에 EIS 테스트를 측정하였다.

[0221] 도 12의 (a)와 (b)는 IPL 처리에 따른 샘플의 임피던스 변화를 확인하기 위해 나이퀴스트 플롯을 비교한다. 도 12 (a)에서 선형 부분은 낮은 주파수 범위에서 발산하는 형태의 임피던스 스펙트럼이 관찰되는 곳으로 두 전극 내에서의 리튬 이온의 확산 현상을 나타낸다. IPL처리는 고분자의 탄화와 ACNT의 탈기능화로 인해 확산 저항을 65% 감소시켰다. 도 12의 (b)에서 반원 부분은 높은 주파수 범위에서 반원 형태의 임피던스 스펙트럼이 관찰되는 곳으로 전극- 전해질 계면에서의 리튬 이온의 산화 및 환원 반응을 나타내는 전하 이동 저항을 나타낸다. IPL 처리에 따라 반원의 크기가 약 31 % 감소 하였고, IPL 처리를 통한 표면 전기 전도도 향상은 리튬 이온의 산화 및 환원 반응 속도 감소시켜 충전 속도를 향상 시킬 수 있을 것으로 예상된다.

[0222] 우수한 용량, 신경과 같은 네트워크 Si-CNT 애노드는 다양한 전류 밀도에서 우수한 사이클링 성능을 제공한다. 전극은 모든 경우에 대해 0.1C~1 C rate 범위의 다양한 전류 밀도에 대해 테스트되었다. 도 13에 도시된 바와 같이, IPL 처리된 Si-CNT 복합체는 우수한 성능 및 전지 용량의 복원을 나타낸다. 0.1C rate에서 IPL 다중 처리된 케이스의 용량은 IPL 처리 되지 않은 케이스의 용량에 비해 첫 번째 사이클에서 25%에서 50% 높았다. C-rate가 0.1 에서 0.5 C로 증가함에 따라 두 케이스 모두 감소하였고, 1 C-rate에서 20 사이클 테스트를 통해 안정성을 확인하였다. IPL 처리되지 않은 케이스는 20 사이클 이후 용량이 59% 감소하였다. 반면, IPL 다중 처리된 케이스는 20 사이클에서의 용량은 시작점에 비해 29에서 33%만 감소하였다. 이는 IPL 처리를 통한 Si의 표면 탄소화가 충방전시에 발생하는 Si의 팽창을 억제했기 때문이다. 이러한 안정성은 20 사이클에서의 용량을 비교하면 IPL 다중 처리된 케이스가 IPL 처리되지 않은 케이스에 비해 용량이 200%에서 256% 향상된 것으로 확인

할 수 있다.

[0224]

2.2.3 전기방사 매트

[0225]

수평 전기방사 설정은 전기방사 공정에 사용된다. 전기방사 장치는 주사기 펌프(New Era 4000)에 장착된 주사기 바늘에 연결된 고전압 전원 공급 장치(Gamma High Voltage Research)를 사용한다. 펌프의 새시와 회전 드럼은 접지되었다. 드럼은 약 200 rpm으로 회전하고 있었다. 새시는 드럼의 코팅을 최대화하고 다른 곳의 섬유 코팅을 최소화하기 위해 100MΩ 저항에 연결되었다. 시스템으로의 유속은 바늘 끝에서 단일 액체 방울을 유지하기 위해 0.5mL/hr로 설정되었다. 주사기 펌프는 전체 드럼에 걸쳐 균일하게 섬유를 코팅하기 위해 진동 운동을 위해 프로그래밍된 XY 스테이지에 장착되었다. 전기방사는 나노 규모의 섬유와 부직포 매트를 생산하는 데 사용할 수 있는 비용 효율적이고 손쉬운 대안이다. 전기방사를 통해 다공성과 표면적을 제어할 수 있다.

[0226]

고분자, 용매, 탄소계 첨가제 및 활물질을 혼합한 혼합물이 전기방사되면, IPL 또는 마이크로파를 사용하여 도 6과 같이 전기방사 섬유에 기공을 생성할 뿐만 아니라 부분적으로 탄화할 수 있다. 방사된 섬유 내의 다공성은 이온 교환을 향상시킬 것이고, 리튬 이온은 섬유에 자유롭게 들어갈 수 있어 섬유 내에 캡슐화되어 있는 실리콘 입자 내에 저장된다. 섬유 구조의 기계적 강도로 인해 리튬화 사이클 동안 실리콘의 팽창이 억제된다.

[0228]

2.2.4 사전 리튬화

[0229]

리튬 이온 전지에서 첫 번째 충전 프로세스는 전지 성능에 매우 중요하다. 1차 충전 과정에서 유기 전해질이 환원되어 애노드 표면에 고체 전해질 계면을 형성하거나, 1차 리튬화 과정에서 일부 리튬 이온이 전극에 포획될 수 있다. 이는 전지의 순 에너지 용량을 돌이킬 수 없는 손실로 이어질 수 있다. 첫 번째 사이클은 실리콘이 애노드에 사용되는 경우 특히 더 중요하다. 첫 번째 사이클 실리콘 애노드의 쿨롱 효율이 50~80% 범위에 있기 때문에[Wu et al. 2012; Wu et al. 2013; Yiet al. 2013], 흑연 애노드보다 상대적으로 낮다 (> 80%)[Cui et al. 2009].

[0230]

첫 번째 충전 사이클에서 에너지 밀도 손실을 보상하는 한 가지 방법은 사전 리튬화 기술을 사용하는 것이다. 사전 리튬화는 첫 번째 충전 사이클 전에 전지에 리튬 이온을 추가하는 기술로, 첫 번째 충전 사이클에서 비가역적인 리튬 손실을 보상하고 셀 노화로 인한 추가 리튬 이온 저장소를 제공하는 것을 목표로 한다.

[0231]

네 가지 범주로 분류되는 여러 가지 사전 리튬화 방법이 이미 연구되었다. 첫 번째는 리튬화 활물질을 사용하여 전극 슬러리를 제조하는 것이다. 두 번째는 외부 단락으로 리튬 반쪽 전지를 형성하여 리튬화 공정을 유도하는 전기화학적 방법이다. 세 번째는 리튬 유기 착물을 이용하여 활물질을 화학적으로 환원시키는 방법이고, 마지막은 타겟 애노드와 리튬 공급원 사이의 전위차가 있는 상태에서 리튬 호일 또는 리튬 분말과 직접 접촉하여 활물질을 환원시키는 방법이다.

[0232]

앞서 언급한 사전 리튬화 공정은 각 범주에서 장단점이 있다. 사전 리튬화에 사용되는 리튬 첨가제는 높은 화학 반응성과 일반적인 바인더 및 용매와의 비호환성 문제가 있다. 전기화학적 사전 리튬화는 조립된 전지 설정이 필요하기 때문에 실험실 실험에서 확장하기 어렵다. 화학적 사전 리튬화는 부산물을 제거하기 위한 추가 세척 공정을 포함할 수 있는 화학 폐기물을 생성한다. 직접 컨택 전 리튬화는 반응성이 높은 리튬 금속을 취급하는 데 어려움이 있다. 이러한 기술 중 직접 컨택 전 리튬화 방법은 단순성으로 인해 확장 가능한 산업 공정으로 간주된다. 고반응성 리튬 금속의 어려움을 완화하기 위한 노력으로 안정화된 리튬 금속 분말(SLMP)의 사용이 고려되고 있다. 이 실시예에서, 전술한 방법들 중 하나를 사용하는 사전 리튬화 공정은 애노드 제조 공정으로 구현된다.

[0233]

도 14a 및 14b는 사전 리튬화된 애노드, 보다 구체적으로 캡슐화 및 탄화 전 사전 리튬화(도 14a) 및 캡슐화 및 탄화 후 사전 리튬화(도 14b)의 방법 및 제조 공정을 보여준다.

[0234]

본 발명에서는 사전 리튬화애노드의 세 가지 방법과 제조공정을 보여주고 있다. 첫 번째는 도 14a에 도시된 예와 같이 캡슐화 및 탄화 전에 활물질을 사전 리튬화하는 것이다. Si나 S와 같은 활물질(110)을 사전 리튬화 용액(1401) 또는 리튬 파우더로 사전 리튬화 처리하면, 활물질(110) 표면에 LixS, LixSi 또는 LixSiO와 같은 리튬화 화합물(1415)을 생성하여, 결과적으로 사전리튬화된 활물질(115)이 생성된다. 사전리튬화된 활물질(115)은 고분자 바인더(120)에 의해 캡슐화된다. 애노드 전극을 IPL 시스템(1402)와 같은 장치를 이용하여 에너지 인가 방법으로 가공할 때 캡슐화된 사전 리튬화된 활물질(400)의 표면은 고분자 내측 셀(122)와 탄화된 외측 셀(121)로 변화된다. 활물질(110)은 리튬화 전 단계에서 이미 팽창했지만, 리튬화 전 활물질은 주로 리튬과 반응하여 충방전 시 팽창을 일으키기 때문에 밀봉이 필요하다.



- [0235] 두 번째는 도 14b에 도시된 예와 같이, 캡슐화 및 탄화 후에 활물질을 사전 리튬화하는 것이다. 캡슐화 및 탄화된 활물질(200)을 사전 리튬화 용액(1401) 또는 리튬 파우더를 이용하여 사전 리튬화를 수행하면, Li 이온이 분말의 다공성 표면을 관통하여, 분말의 활물질뿐만 아니라 탄화 분말의 표면을 리튬화한다. 즉, 활물질(110)이 리튬화되어 사전 리튬화된 활물질(1415)이 생성되고, 이는 탄화된 고분자(121)를 포함하는 고분자 바인더에 의해 캡슐화되며, 탄화된 고분자(121) 표면 역시 사전 리튬화된(1425). 이후 사전 리튬화된 캡슐화 및 탄화된 활물질(300)은 전극에 추가의 고분자 바인더(1450)와 함께 슬러리 형태로 도포되고 건조 시스템(1403)에 의해 건조된다.
- [0236] 세 번째는 전극 제조 및 탄화 공정 후 전극을 사전 리튬화하는 것으로, 전지 조립 전에 사전 리튬화하는 방법이다.
- [0238] 이상 살펴본 바와 같이 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극 제조 방법에 의하면, 활물질의 캡슐화 및 에너지 인가를 통한 탄화를 통해 전극의 체적 변화 또는 높은 내부 응력, 파괴, 분쇄, 박리, 도전체로부터의 전자적 절연, 불안정한 고체 전해질 계면 상의 형성, 전지의 에너지 용량의 손실 유발과 같은 그 부정적 부작용을 최소화할 수 있다.
- [0239] 이에 따라, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극 제조 방법은 리튬 이온 전지, 리튬 금속 전지, 리튬 공기 전지, 리튬 황 전지, 리튬 전고체 전지 등의 전지 제조에 적용될 수 있다.
- [0240] 이상에서는 본 발명의 실시예를 중심으로 설명하였지만, 통상의 기술자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 따라서, 이러한 변경과 변형이 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명의 범주 내에 포함되는 것으로 이해할 수 있을 것이다.

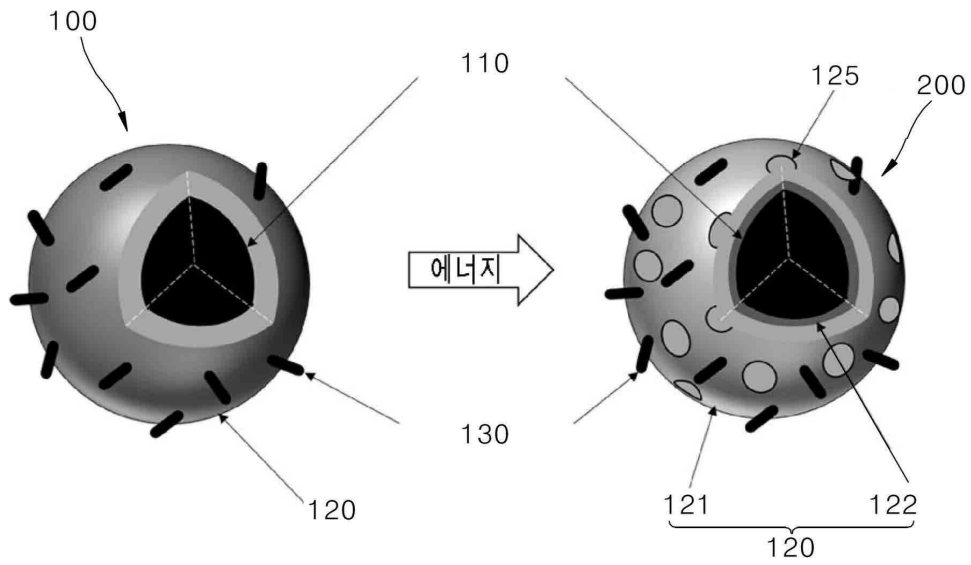
**부호의 설명**

- [0241] 100 : 캡슐화된 활물질
- 110 : 활물질(활물질 코어)
- 115 : 사전리튬화된 활물질
- 120 : 고분자 바인더
- 121, 221 : 외측 셀(탄화된 고분자)
- 122, 222 : 내측 셀
- 125 : 나노 기공
- 130 : 탄소계 첨가제
- 200 : 탄화된 활물질
- 300 : 사전 리튬화된 캡슐화 및 탄화된 활물질
- 410 : 낮은 끓는점 고분자
- 420 : 높은 끓는점 고분자
- 501 : 콜리슨 분무기
- 510 : 기관
- 601 : 전구체 용액
- 610 : 섬유
- 710 : 챔버
- 720 : 원자 노즐
- 730 : 적외선 히터
- 735 : 열

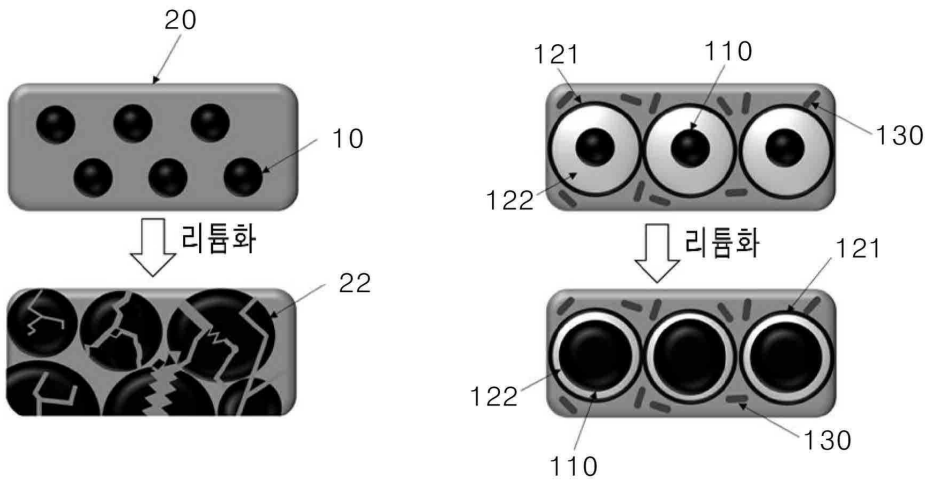
- 740 : 블로워
- 801 : 활물질 미립자
- 810 : 챔버
- 820 : 반사판
- 830 : IPL 램프
- 835 : 극단파 펄스광(IPL)
- 840 : 블로워
- 1401 : 사전 리튬화 용액
- 1402 : IPL 시스템
- 1403 : 건조 시스템
- 1415 : 리튬화 화합물
- 1450 : 추가의 고분자 바인더

**도면**

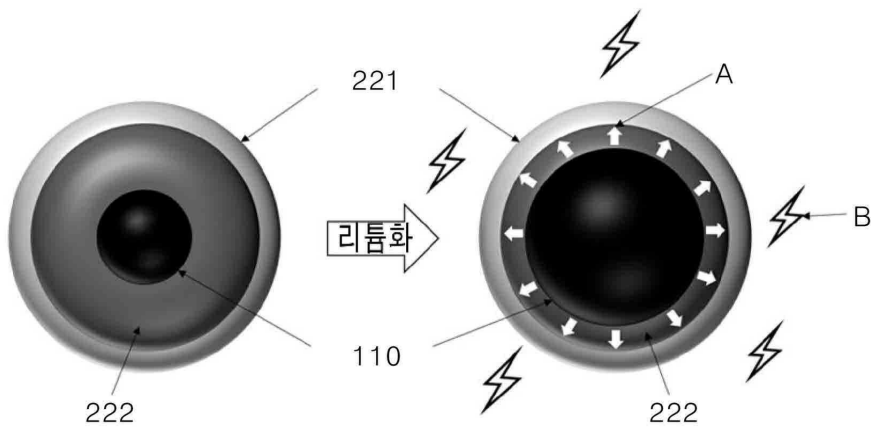
**도면1**



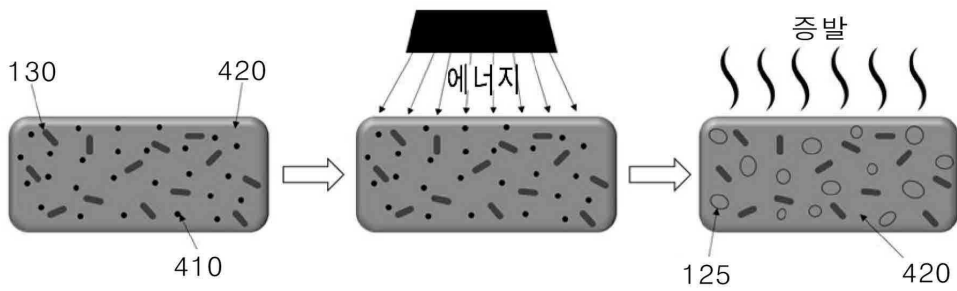
도면2



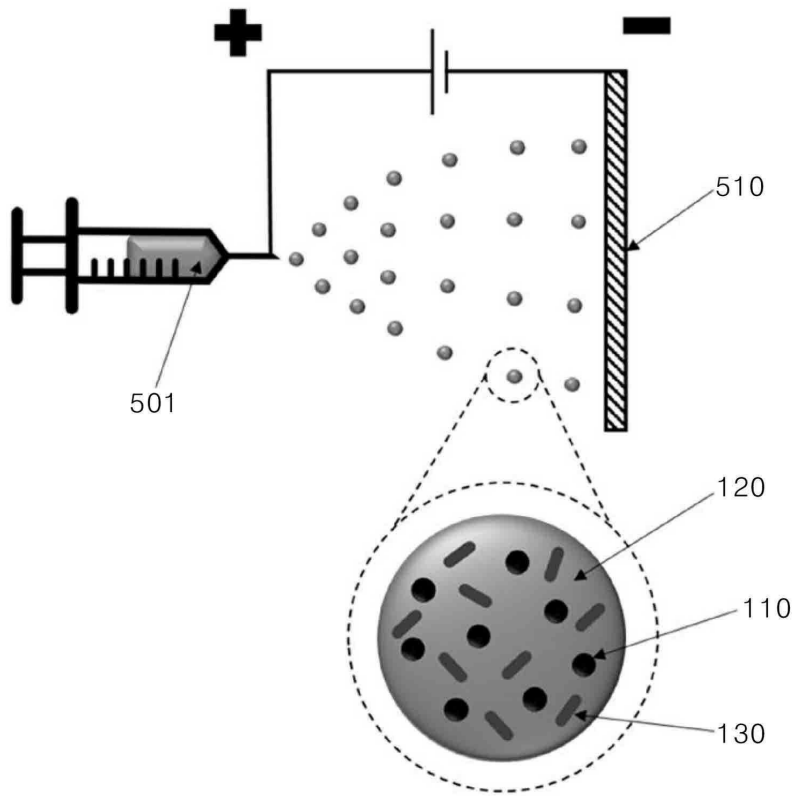
도면3



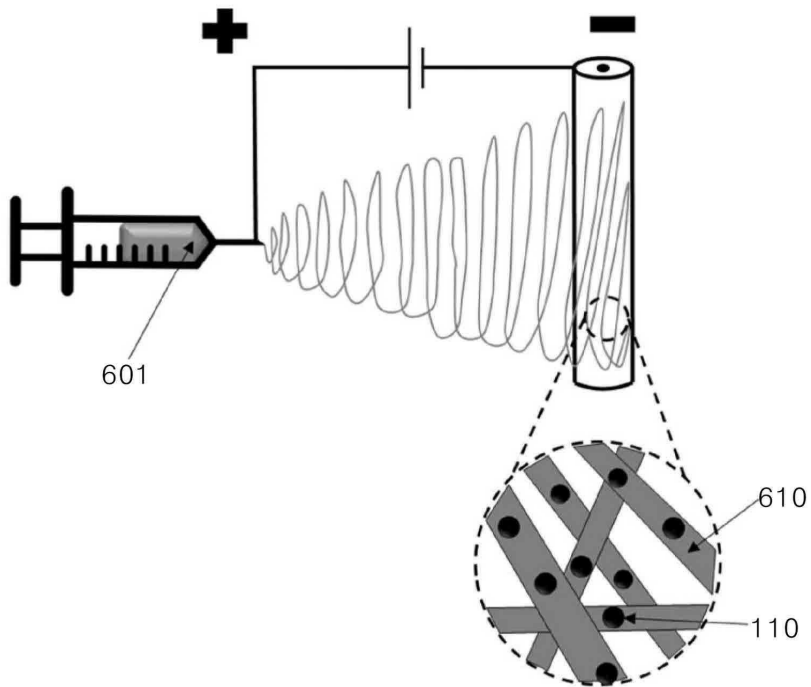
도면4



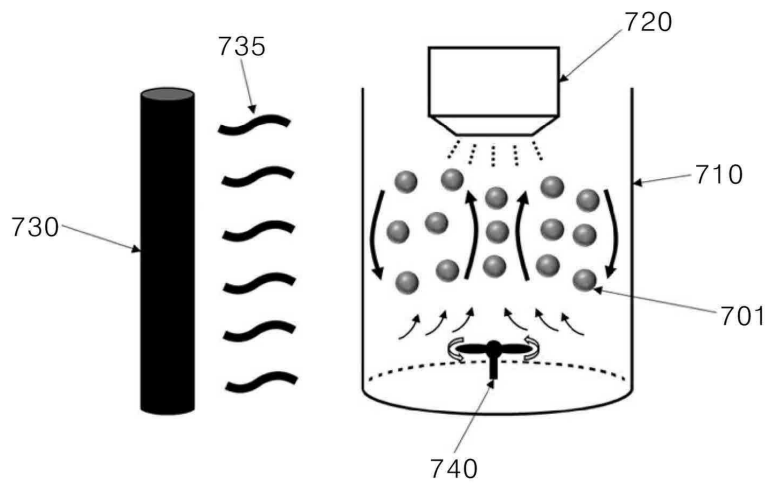
도면5



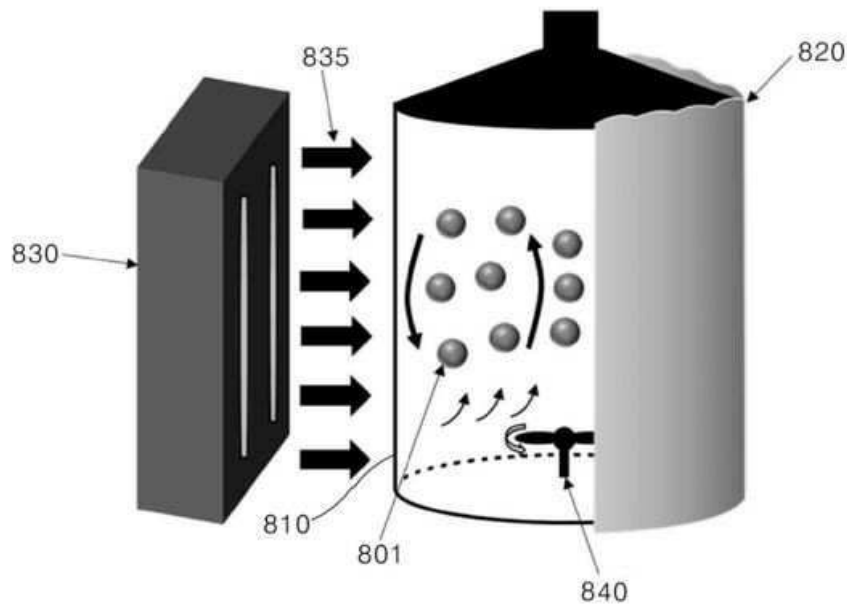
도면6



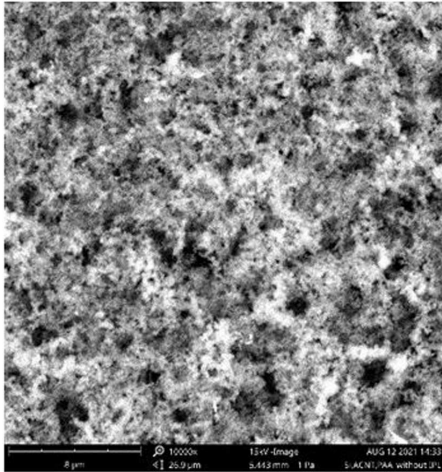
도면7



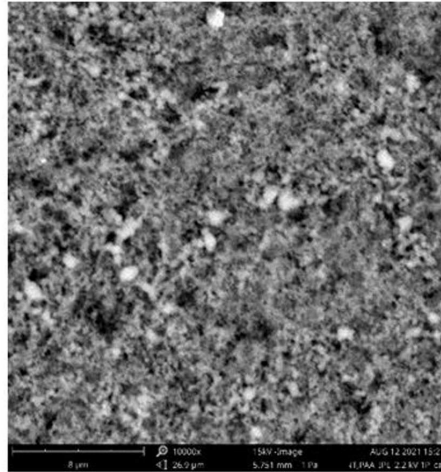
도면8



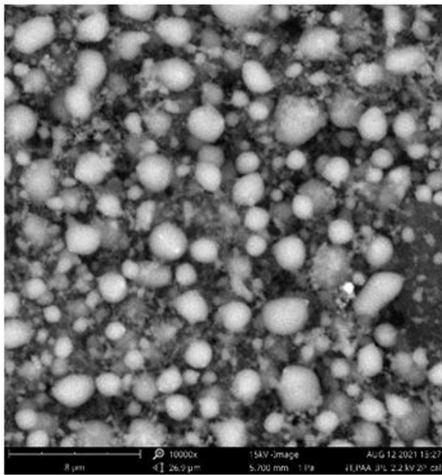
도면9



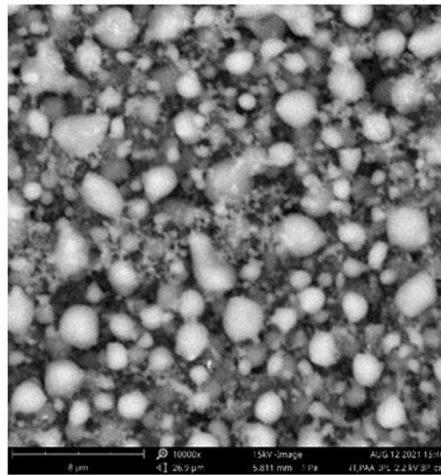
(a) IPL 전



(b) 1 펄스 IPL 처리

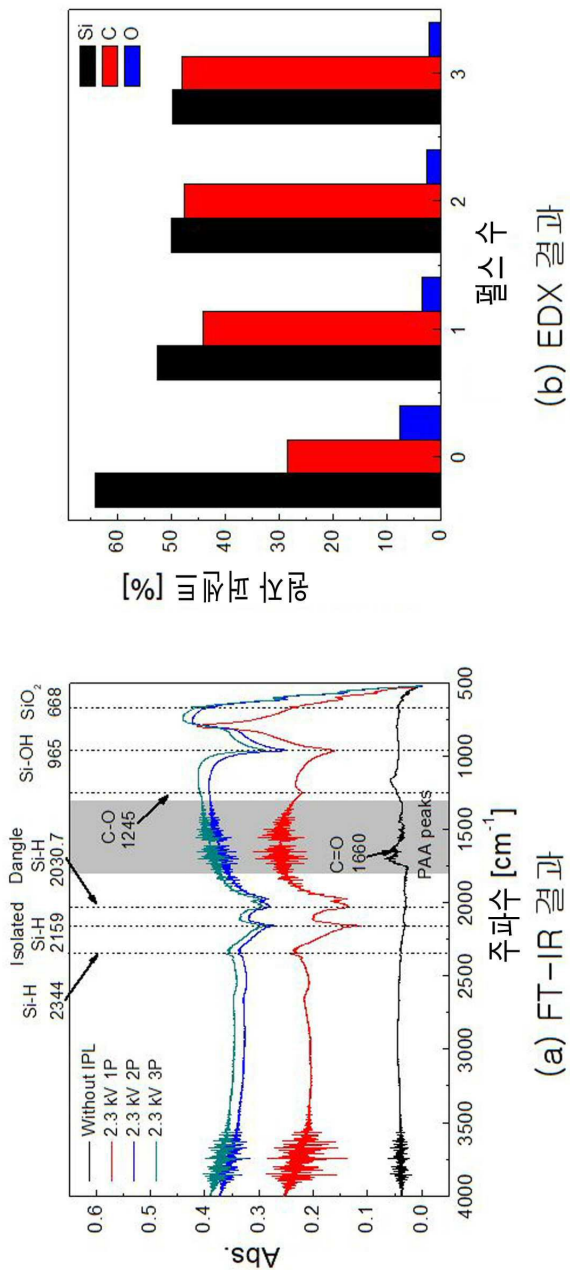


(c) 2 펄스 IPL 처리

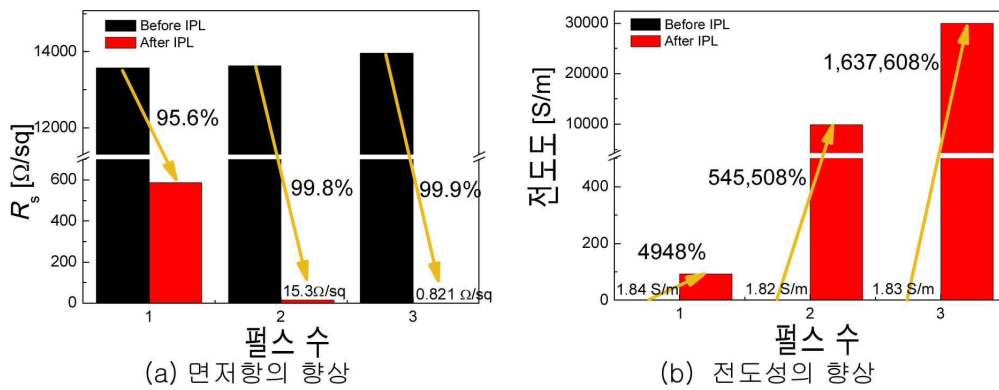


(d) 3 펄스 IPL 처리

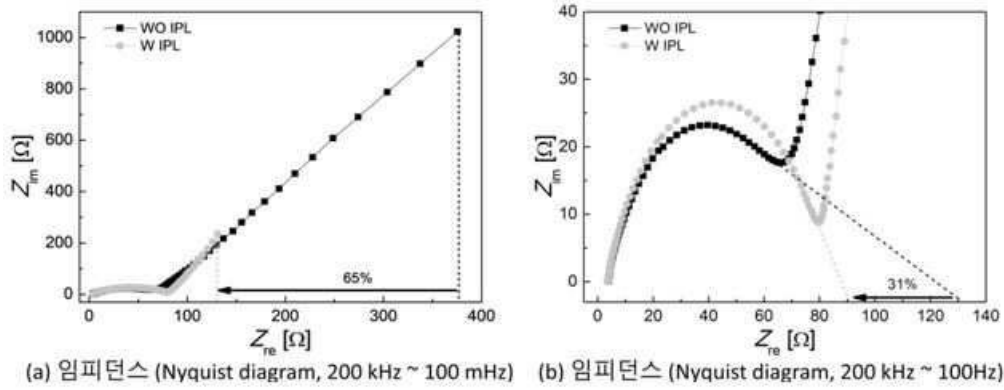
도면10



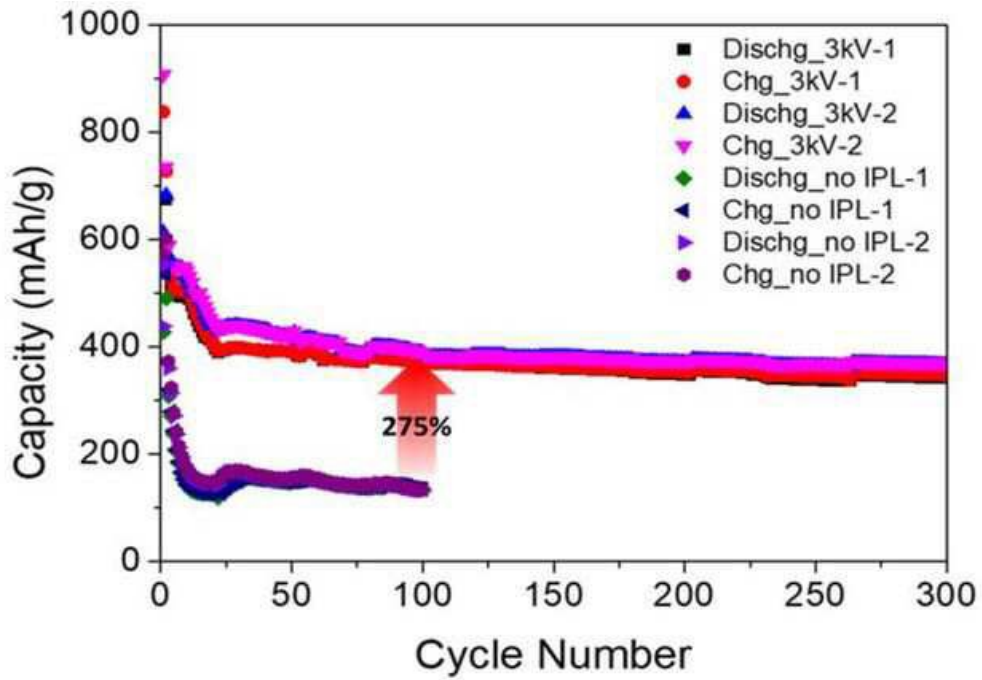
도면11



도면12

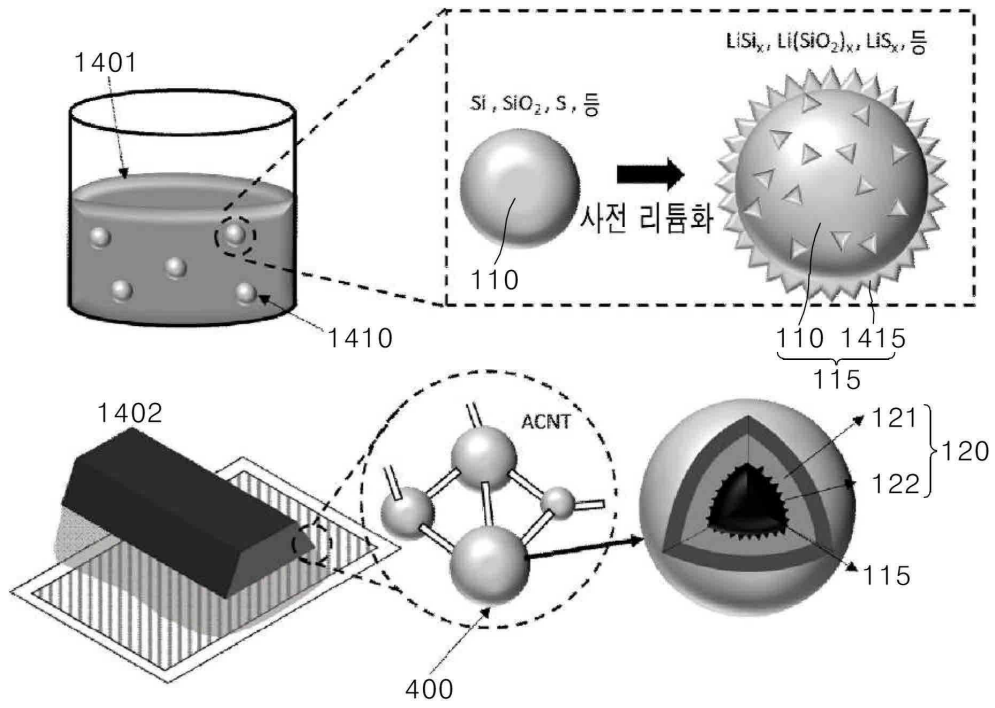


도면13



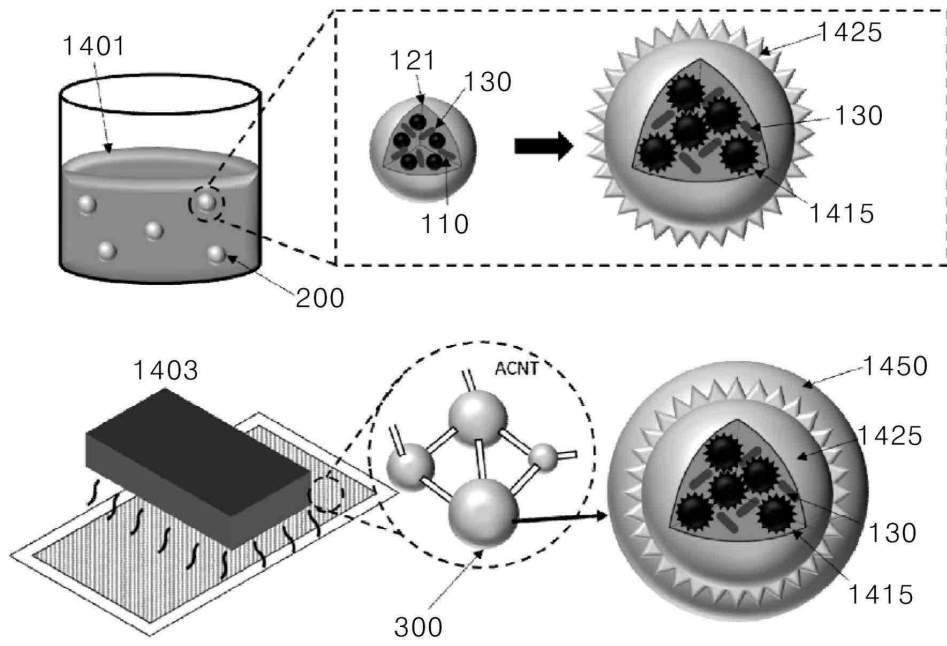


도면14a



(a) 캡슐화 및 탄화 전 사전 리튬화

도면14b



(b) 캡슐화 및 탄화 후 사전 리튬화