



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0061677  
(43) 공개일자 2017년06월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 HO1M 4/134 (2010.01) HO1M 10/0525 (2010.01)  
 HO1M 4/04 (2006.01) HO1M 4/1395 (2010.01)  
 HO1M 4/36 (2006.01) HO1M 4/38 (2006.01)  
 HO1M 4/587 (2010.01) HO1M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
 HO1M 4/134 (2013.01)  
 HO1M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7008344
- (22) 출원일자(국제) 2015년09월29일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년03월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/053033
- (87) 국제공개번호 WO 2016/054105  
 국제공개일자 2016년04월07일
- (30) 우선권주장  
 62/057,129 2014년09월29일 미국(US)

- (71) 출원인  
 에이일이삼 시스템즈, 엘엘씨  
 미국 메사추세츠 02451 월덤 웨스트 스트리트 200
- (72) 발명자  
 왕, 준  
 미국 메사추세츠 01545 색슨 레인 슈루즈버리 4  
 지오넷, 폴  
 미국 메사추세츠 01821 빌러리카 레이크 스트리트 26  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 특허법인 무한

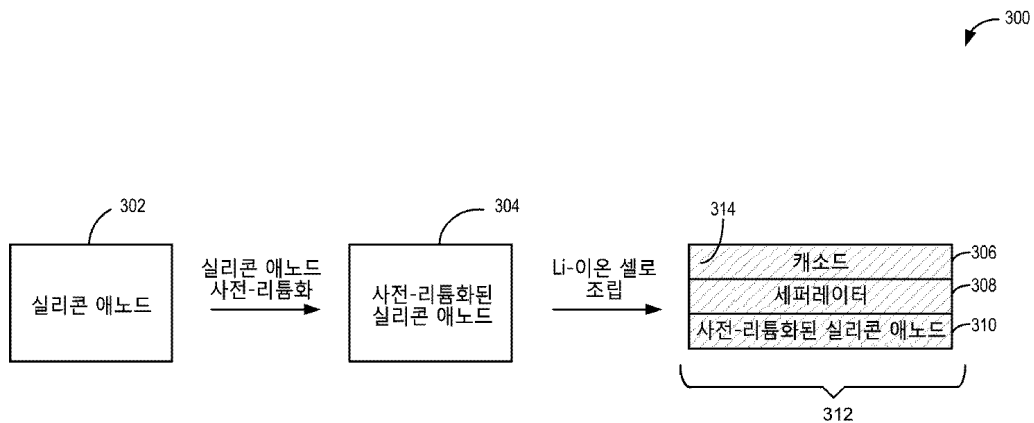
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 PVDF 바인더를 가지는 사전-리튬화된 실리콘 애노드들

(57) 요약

Li 이온 전지에 사용하기 위한 5-12 중량%의 PVDF 바인더를 포함하는 사전-리튬화된 실리콘 애노드가 제공된다. 특별한 경우에, 전도성 첨가제는 5 중량% 미만으로 첨가될 수 있다. PVDF 바인더를 가지는 Si 애노드는 셀 조립 이전에 사전-리튬화 되고, 이어서 Si 애노드를 제조한다. 재충전가능한 Li-이온 셀에 사용하기 위한 Si 애노드에서의 사전-리튬화 및 PVDF의 조합은 사이클 수명을 연장시키는 예기치 않은 결과를 보여준다.

대표도



(52) CPC특허분류

*H01M 4/0459* (2013.01)  
*H01M 4/1395* (2013.01)  
*H01M 4/364* (2013.01)  
*H01M 4/366* (2013.01)  
*H01M 4/386* (2013.01)  
*H01M 4/587* (2013.01)  
*H01M 4/623* (2013.01)  
*H01M 4/625* (2013.01)  
*Y02E 60/122* (2013.01)

(72) 발명자

**조, 훈구**

미국 캘리포니아 95120 산호세 실버 새도우 드라이브 1175

**핀넬, 레슬리 제이.**

미국 매사추세츠 01702 프레이밍햄 오크스 로드 62

**그랜트, 로버트 더블유.**

미국 뉴 햄프셔 03110 베드포드 이101 호손 드라이브 38

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

캐소드 집전체(a cathode current collector) 및 상기 캐소드 집전체의 일면 또는 양면 상에 배치된 전기활성 캐소드 물질(an electroactive cathode material)을 포함하는 캐소드;

사전-리튬화된 애노드(a pre-lithiated anode);

상기 캐소드 및 상기 애노드 사이의 세퍼레이터 물질;

상기 캐소드, 상기 애노드 및 상기 세퍼레이터와 접촉하는 전해질;

을 포함하고,

상기 사전-리튬화된 애노드는 애노드 집전체 및 상기 애노드 집전체의 일면 또는 양면 상에 배치된 실리콘 전기활성 애노드 물질을 포함하고, 상기 실리콘 전기활성 애노드 물질은 실리콘 나노구조물 및 상기 실리콘 전기활성 애노드 물질 중 5 중량% 이상의 중량%로 존재하는 PVDF 바인더를 포함하는, 리튬-이온 배터리.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실리콘 전기활성 애노드 물질은, 탄소계 전도성 첨가제(carbon based conductive additive)를 더 포함하는, 리튬-이온 배터리.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 탄소계 전도성 첨가제는, 기상 성장 탄소 파이버, 팽창된 그래파이트, 카본 블랙 또는 이들의 조합인 것인, 리튬-이온 배터리.

#### 청구항 4

제2항에 있어서,

상기 전도성 첨가제는 5 중량% 미만으로 존재하는 것인, 리튬-이온 배터리.

#### 청구항 5

제2항에 있어서,

상기 전도성 첨가제는 1 중량% 이하로 존재하는 것인, 리튬-이온 배터리.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 실리콘 나노구조물은 표면 코팅을 더 포함하는, 리튬-이온 배터리.

**청구항 7**

제6항에 있어서,  
상기 표면 코팅은 5 중량% 이하인 것인, 리튬-이온 배터리.

**청구항 8**

제6항에 있어서,  
상기 표면 코팅은 석유 피치 분말(petroleum pitch powder)인 것인, 리튬-이온 배터리.

**청구항 9**

제8항에 있어서,  
상기 석유 피치 분말은 탄화된 것인, 리튬 이차 배터리.

**청구항 10**

제1항에 있어서,  
상기 전해질은, Li 염 및 적어도 하나의 유기 용매를 포함하는 것인, 리튬-이온 배터리.

**청구항 11**

제1항에 있어서,  
상기 애노드 집전체는 구리인 것인, 리튬-이온 배터리.

**청구항 12**

제1항에 있어서,  
상기 PVDF 바인더는 12 중량% 미만의 중량%로 존재하는 것인, 리튬-이온 배터리.

**청구항 13**

제1항에 있어서,  
상기 PVDF 바인더는 10 중량%로 존재하는 것인, 리튬-이온 배터리.

**청구항 14**

제1항에 있어서,  
상기 실리콘 나노구조물은, 실리콘 및 그래파이트의 분말 복합체인 것인, 리튬-이온 배터리.

**청구항 15**

제14항에 있어서,

상기 분말 복합체는 탄소 베이스 실리콘 입자들(silicon particles with a carbon base)인 것인, 리튬-이온 배터리.

**청구항 16**

제15항에 있어서,

상기 탄소 베이스는 그래파이트인 것인, 리튬-이온 배터리.

**청구항 17**

제14항에 있어서,

상기 분말 복합체는 그래파이트 베이스 상에 성장된 나노와이어들로서 존재하는 것인, 리튬-이온 배터리.

**청구항 18**

음극 활물질(negative electrode active material)을 수용하는 단계로서, 상기 음극 활물질은 실리콘과 그래파이트의 분말 복합체이고 상기 실리콘은 나노구조물들로서 존재하는, 음극 활물질을 수용하는 단계;

혼합물을 생성하도록 5 내지 12 중량%의 범위로 존재하는 PVDF 바인더 및 5 중량% 미만의 전도성 첨가제와 함께 상기 음극 활물질을 결합시키는 단계;

라미네이트를 형성하도록 구리 집전체 상에 상기 혼합물을 코팅하는 단계;

애노드를 생성하도록 상기 라미네이트를 압축하는 단계; 및

상기 애노드를 사전-리튬화하는 단계;

를 포함하는,

리튬-이온 셀로 사용하기 위한 사전-리튬화된 애노드의 제조방법.

**청구항 19**

제18항에 있어서,

상기 PVDF 바인더는 10 중량%로 존재하는 것인, 방법.

**청구항 20**

제18항에 있어서,

상기 실리콘 나노구조물들은 그래파이트 베이스 상에 성장된 실리콘 나노와이어들인 것인, 방법.

**청구항 21**

제18항에 있어서,

상기 전도성 첨가제는, 기상 성장 탄소 섬유, 팽창된 그래파이트, 카본 블랙 또는 이들의 조합들인 것인, 방법.

**청구항 22**

제18항에 있어서,  
상기 전도성 첨가제는 1 중량% 이하로 존재하는 것인, 방법.

**청구항 23**

제18항에 있어서,  
상기 실리콘 나노구조물들은 표면 코팅을 더 포함하는, 방법.

**청구항 24**

제23항에 있어서,  
상기 표면 코팅은 5 중량% 이하인 것인, 방법.

**청구항 25**

제23항에 있어서,  
상기 표면 코팅은 석유 피치 분말인 것인, 방법.

**청구항 26**

제25항에 있어서,  
상기 석유 피치 분말은 탄화된 것인, 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] [관련 출원에 대한 상호 참조]

[0002] 본 출원은 2014년 9월 29일에 출원된 "PVDF 바인더를 가지는 사전-리튬화된 실리콘 애노드"라는 명칭의 미국 가 특허 출원 제62/057,129호에 대한 우선권을 주장하며, 그 전체 내용은 본 명세서에 모든 목적을 위해 전부 참조로 포함된다.

[0003] [기술분야]

[0004] 본 개시는 리튬 이온 셀(a lithium ion cell)에 관한 것으로, 더 상세하게는, 셀 사이클 수명을 향상시키도록 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF) 바인더를 가지는 실리콘 애노드의 제조에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0005] 리튬-이온(Li-ion) 배터리는 전기화학 반응으로부터 에너지를 생산하는 재충전가능한 배터리 유형이다. 일반적인 Li-이온 배터리에서, 셀은 양극(positive electrode) (또는 캐소드)용 리튬 금속 산화물 또는 리튬 금속 인산염, 음극(negative electrode) (또는 애노드)용 탄소/그래파이트, 전해질용 유기 용매의 리튬 염, 및 전극이 닿지 않도록 하는 다공성 세퍼레이터를 포함한다. 재충전가능한 Li-이온 배터리에서, 음극은 리튬 금속을 넘는 리튬 화학 포텐셜에서 상당한 양의 리튬을 저장할 수 있다. Li-이온 배터리가 충전될 때, 리튬 이온은 양극에서 음극으로 이동하고, 방전될 때 그 반대의 경우도 마찬가지이다.

[0006] 최근, 실리콘(Si)은 Li-이온 배터리의 애노드 전기활성 물질로서의 용도를 발견하였으며, 실리콘은 합금, 금속

간 화합물(intermetallic compound), 산화물 등으로 존재할 수 있다. 실리콘계 애노드 물질은 비교적 많은 양의 리튬과 합금할 수 있다. 그러나, 실리콘은 리튬이 거기에 혼입될 때 비교적 큰 부피(volume) 변화를 겪는다. 이 부피 변화는 용량(capacity) 손실, 사이클 수명 감소 및 배터리 구조에 대한 기계적 손상을 야기할 수 있기 때문에 배터리 시스템에서 불리할 수 있다.

[0007] Li-이온 배터리 시스템에서 실리콘의 잠재적인 장점 때문에, 종래 기술은 기계적 손상 및 팽윤(swelling)의 문제를 극복하기 위한 시도를 하였다. 사용은 합금, 복합체 및 실리콘의 다른 복잡한 구조를 이용하게 되었고, 실리콘의 물질 설계 및 나노 와이어, 중공 구 등과 같은 모폴로지 공학에 초점이 맞춰졌다. 팽윤을 극복하기 위한 하나의 예시적 접근법에서, 실리콘 그래파이트 복합체가 사용된다. 복합체는 팽윤을 감소시키지만, 더 연한(softer) 그래파이트는 실리콘의 팽창(expansion)을 흡수하면서 사이클 동안 변형할 수 있다. 그러나, 이러한 변화만으로는 높은 사이클 수명을 가지는 Li-이온 배터리의 사용을 위한 고용량 애노드 구조를 제조하도록 실리콘계 물질을 성공적으로 활용할 수 없었다.

[0008] 실리콘 애노드와 관련된 어려움들 중 일부를 극복하기 위한 하나의 접근법은 강성 바인더를 제공하는 것이다. Loveridge 등의 WO 2010/13975A1에 개시된 바와 같이, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)와 같은 Li-이온 셀에서 그래파이트 애노드와 함께 흔히 사용되는 바인더는, 실리콘 애노드의 비교적 큰 부피 변화 때문에 연속적인 충전 사이클 동안 실리콘 애노드 물질과 함께 점착력 있게 하지 못한다. 따라서, 예를 들어, 카복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose; CMC), 폴리아크릴산 (PAA), 및 카복시메틸 셀룰로오스 및 스티렌 부타디엔 복합체(CMC/SBR)와 같은, 종래의 수계 바인더는, 단단하고, Si 애노드의 부피 팽창 문제를 방지하도록 추가된 강도를 제공하며, Si와 함께 사용할 수 있다. 수계 바인더는 저렴하고 전극 공정 동안 용매 회수에 대한 필요를 제거하는 용매의 제거 때문에 보다 양호한(benign) 공정 조건을 제공한다. 예를 들어, Hochgatterer 등의 Electrochemical and Solid-State letters 11 (5) A76-A80 (2008)은 Si-C 복합체 전극에서 강성 바인더를 사용하면, PVDF와 같은 플렉시블 비-수성 바인더와 비교하여 장기간 순화성(cyclability) 및 용량 유지가 크게 향상된다는 것을 보여준다. 따라서, 실리콘계 애노드에서의 바인더는 사이클링 안정성에 영향을 미치고, 복합체 전극의 성능에 영향을 미친다.

[0009] 실리콘 애노드와 관련된 어려움들 중 일부를 극복하기 위한 다른 접근법은, 실리콘 전기 화학적 활성 물질을 사전-리튬화하는 것이다. Grant 등의 US 제20130327648호에 개시된 바와 같이, Li의 과잉(surplus)은 비가역적인 Li 손실을 감소시키고, 사이클 수명을 연장 시키는데 도움을 준다. 하나의 예시에 있어서, Zhamu 등은 US 제 8,241,793호에서, 전도성 표면 코팅을 가지는 사전-리튬화되고, 사전-분쇄된 애노드 활성 물질 및/또는 바인더 물질, 예를 들어 PVDF와 혼합함으로써 애노드를 제조한다. Zhamu는 향상된 비용량 및 120 사이클 이상의 긴 충-방전 사이클 수명을 확인 하였다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명자들은 상기 접근법들에 대한 잠재적 문제들을 인지하였다. 즉, Si 애노드용 사전-리튬화 공정과 함께 수계 바인더의 사용은 배터리의 초기 사이클 동안 용량을 향상시킬 수 있지만, 그리고 나서 급속한 용량 저하(fading)로 어려움을 겪을 수 있으며, 결과적으로 비-사전 리튬화(un-pre-lithiated) 애노드 이상의 매우 제한된 사이클 수명 이점을 야기할 수 있다. 또 다른 잠재적인 문제는 사전-리튬화 공정을 포함하는 수계 바인더로부터 제조된 Si 애노드가 불량한 점착을 겪을 수 있다는 것이다.

[0011] 상기 문제점들을 부분적으로 다루기 위해 본 발명자들에 의해 인지된 하나의 접근법은 실리콘을 포함하는 애노드를 제조하는 것을 포함하며, 상기 애노드는 PVDF 바인더를 포함하고, 사전-리튬화 된다. 실리콘 함유 분말은 구리 집전체 상에 얇은 코팅을 제조하기 위해 PVDF 바인더와 혼합될 수 있다. Si/PVDF 라미네이트는 애노드를 제조하기 위해 압축될 수 있다. 애노드는 Li-이온 셀로 조립하기 이전에 사전-리튬화된 Si/PVDF 애노드를 제조하기 위해 사전-리튬화 공정을 통해 처리될 수 있다. Li-이온 셀 조립은 캐소드, 제조된 애노드, 세퍼레이터 및 전해질 용액을 포함한다. 사전-리튬화된 Si/PVDF 애노드를 가지는 셀은 비-사전-리튬화된 Si/PVDF 셀과 비교하여 긴 셀 사이클 수명을 제공하는 다수의 사이클에 걸쳐 고용량 보유(retention)를 제공할 수 있다.

[0012] 상기의 요약은 상세한 설명에서 추가 설명되는 개념들의 선택을 단순화된 형태로 소개하기 위해 제공되는 것으로 이해될 것이다. 청구된 주제의 주요 또는 필수적인 특징들을 식별하기 위한 것이 아니며, 그 범위는 상세한 설명에 이어지는 청구범위에 의해 특유의 형태로 정의된다. 또한, 청구된 주제는 상기에 언급된 임의의 단점

또는 본 개시의 임의의 부분을 해결하는 실행에 제한되지 않는다.

**도면의 간단한 설명**

- [0013] 도 1a 및 도 1b는 PVDF 및 CMC 바인더를 가지는 Li-이온 셀의 Si/C 애노드의 사이클 수명을 도시한다.
- 도 2는 예기치 않은 긴 사이클 수명을 제공하기 위한 사전-리튬화된 Si 애노드를 제조하는 일 예시적 방법 흐름도를 도시한다.
- 도 3은 사전-리튬화된 Si 애노드를 포함하는 Li-이온 셀의 일 예시를 개략적으로 도시한다.
- 도 4는 사전-리튬화 및 사전-리튬화 없는 PAA계 Si/C 애노드에 대한 Li-이온 셀의 사이클 수명을 도시한다.
- 도 5는 사전-리튬화 및 사전-리튬화 없는 PVDF계 Si/C 애노드에 대한 Li-이온 셀의 사이클 수명을 도시한다.
- 도 6은 전도성 첨가제 및 전도성 첨가제 없는 사전-리튬화된 PVDF계 Si/C 애노드에 대한 리튬 이온 셀의 사이클 수명을 도시한다.
- 도 7은 PAA 바인더 또는 PVDF 바인더를 가지는 사전-리튬화된 Si/C 애노드에 대한 Li-이온 셀의 사이클 수명을 도시한다.
- 도 8은 비-사전-리튬화된 Si/C 애노드의 다양한 바인더의 접착 강도에 대한 일 예시적 차트를 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0014] 본 개시의 측면들은 이제 예시에 의해 및 상기의 나열된 도시된 실시예들을 참조하여 설명될 것이다. 하나 이상의 실시양태들에서 실질적으로 동일할 수 있는 구성 요소들, 공정 단계들 및 다른 구성 요소들은 대등하게 식별되고 최소의 반복으로 설명된다. 그러나, 대등하게 식별된 요소들은 또한 어느 정도 다를 수 있음에 유의해야 한다.

[0015] 본 발명은 리튬을 삽입(intercalating) 및 방출할 수 있는 Si 애노드, 양극, 세퍼레이터 및 리튬 염과 적어도 하나의 유기 용매로 이루어진 비수성 전해액을 포함하는 Li-이온 재충전가능한 배터리에 관한 것이다. Si 애노드는 도 2 및 도 3에 설명된 바와 같이, Li-이온 셀의 사이클 수명을 향상시키도록 제조될 수 있다. 사전-리튬화된 Si계 애노드의 제조는 Si의 나노구조물을 보존할 수 있다. 나노구조물의 보존은 사이클 동안 부피 변화에 대응할 수 있으며, Si 나노구조물을 분쇄(pulverize)할 수 있다. 도 1에 도시된 비-사전-리튬화된 Si/C 애노드의 종래의 수계 바인더와 비교하여 PVDF 바인더의 사용은, 초기 사이클링 동안 도 8에 도시된 PVDF가 경성 바인더에 더하여 수행하지 않을 수 있지만 향상된 접착력을 나타낼 수 있음을 도시한다 (The use of a PVDF binder as compared to conventional water based binders in a un-pre-lithiated Si/C anode, shown in FIG. 1, illustrates that PVDF may not perform as well as rigid binders during initial cycling but may show improved adhesion, illustrated in FIG. 8). 그러나, 도 4에 도시된 사전-리튬화된 Si/C 애노드의 경성 바인더의 사용은, 셀 사이클 수명에 영향을 미치는 접착 문제가 발생할 수 있다. 사전-리튬화된 Si/C 애노드의 플렉시블 PVDF 바인더의 사용은 사이클 수명이 개선될 수 있는 것을 나타내고, 도 5 내지 도 7에 도시된, 70% 이상의 셀 보유율(retention percentage)을 나타낸다. Si 활물질로 사전-리튬화 공정 전에 PVDF 바인더의 첨가는 사전-리튬화 공정 동안 나노구조물의 모폴로지를 보존할 수 있다. 사전-리튬화 이전에 PVDF 바인더뿐만 아니라 전도성 첨가제의 첨가는, 도 6에 도시된 바와 같이, 사이클링 동안 Li-이온 셀의 용량 보유를 추가 개선하는 사전-리튬화 동안 지금 전도성 Si/C/PVDF 애노드를 통한 Li 이온의 이동 및 분포가 촉진될 수 있다. 또한, 지금 전도성 Si/C/PVDF 애노드는 사전-리튬화 처리 동안 애노드 상의 리튬 도금을 억제하도록 도울 수 있다. 따라서, 플렉시블 비-종래 PVDF 바인더를 가지는 전도성 첨가제 및 전도성 첨가제를 포함하는 사전-리튬화된 Si 애노드의 독특한 조합은 Li-이온 셀의 주기성(cyclability)을 연장시키는 예상치 못한 결과를 나타낸다.

[0016] 도 1a에 도시된 바와 같이, 비-사전-리튬화된 Si 애노드를 포함하는 전기화학 셀의 그래프(100)는, CMC와 같은 종래의 수계 바인더가 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)와 같은 플렉시블 비수 바인더(non-water binder)와 비교하여, 최대 약 100 사이클의 주기성 및 용량 보유를 향상시킨다는 것을 나타낸다. Li-이온 셀은 니켈 코발트 알루미늄(NCA) 캐소드, Si/C 애노드, 세라믹 코팅된 폴리올레핀 세퍼레이터 및 1M LiPF<sub>6</sub>를 포함하는 전해질을 가지는 프리즘 파우치(prismatic pouch)일 수 있다. 셀은 23에서 4.3-3.0 V의 전압 범위에서 C/2의 충전/방전 속도 및 100% 방전 깊이(depth of discharge; DOD)로 사이클링되었다. 그래프(100)는 CMC 수계 바인더를 포함하는 Si/C 애노드로부터 제조된 Li-이온 셀인 CMC Li-이온 셀(102) 및 PVDF 바인더를 포함하는 Si/C 애노드로부터

터 제조된 Li-이온 셀인 PVDF Li-이온 셀(104)의 방전(discharge)을 나타낸다. 초기에, CMC Li-이온 셀(102)은 PVDF Li-이온 셀(104)보다 높은 용량 보유를 나타내는 것으로 보여질 수 있다. PVDF Li-이온 셀(104)은 초기에 CMC Li-이온 셀(102)보다 빠른 방전을 나타낸다. 도 1b에 도시된 바와 같이, 106에서 그래프(100)의 확대 부분이 재생성 된다. PVDF Li-이온 셀(104)과 비교하여, 100 사이클 이상 증가된 방전에 의해 나타난 CMC Li-이온 셀(102)의 향상된 성능은 Si-계 애노드에서 플렉시블 바인더에 비해 종래의 수계 바인더의 선택을 유도할 수 있다. 다시 도 1a를 참조하면, CMC Li-이온 셀(102)은 초기 100 사이클 후에 빠른 용량 저하를 나타낸다. PVDF Li-이온 셀(104)은 초기 100 사이클 후에 시간에 지남에 따라 덜 지속적인 감소를 나타낸다. 따라서, 수계 바인더는 100 사이클 이상의 그들의 향상된 방전을 위해 플렉시블 바인더에 비해 Si 계 애노드에서 사용될 수 있다.

[0017] 종래 기술에서, 특정 바인더의 유효성(effectiveness)을 결정하기 위해, 20 내지 100의 사이클 수를 가지는 사이클을 시험하는데 주의를 기울인다. 그러나, 본 발명자들은 100을 초과하는 추가 사이클은 개시된 특정 애노드 제조의 예기치 않은 결과로 이어진다는 것을 인지하였다.

[0018] 도 2로 돌아가면, 제조된 실리콘 애노드를 사전-리튬화하기 위한 일 예시적 방법(200)이 제공된다. Li-이온 배터리에 사용하기 위한 전기활성 물질로서 실리콘은 비교적 많은 양의 리튬과 합금할 수 있는 물질을 제공한다.

[0019] 단계(202)에서, Si 전기활성 물질이 얻어질 수 있다. 하나의 예시에서, Si 나노구조 전기활성 물질이 얻어질 수 있다. 다른 예시에서, 실리콘 산화물이 얻어질 수 있다. 또 다른 예시에서, 실리콘 전기활성 물질은 나노 입자 또는 나노와이어일 수 있다. 제공된 상기 예시에서, Si 나노와이어 전기활성 물질은 그래파이트 베이스 상에 성장된 Si 나노와이어로부터 Si 그래파이트 복합 분말로서 존재할 수 있다. 다른 예시들에서, Si는, 예를 들어, Si, Si의 합금 또는 금속간 화합물, 또는 산화물, 탄화물, 질화물, 황화물, 인화물, 셀레나이드, 텔루라이드, 안티모나이드 또는 그들의 Si 혼합물로서 존재할 수 있다. Si는 실리콘 나노구조물로서 존재할 수 있다. 하나의 예시에서, Si는 Si 나노와이어로서 존재할 수 있다. 다른 예시에서, Si는 Si 나노입자로서 존재할 수 있다. Si 전기활성 물질은 전류 응용(current application)에서 제공되는 독특한 공정 방법 때문에 비-리튬화된 형태의 출발 물질로서 사용될 수 있다. 또한, 전도성 코팅과 같은 표면 코팅은 실리콘을 보호하고 전도성을 향상시키기 위해 적용될 수 있다. 표면 코팅은 실리콘 애노드 전기화학적 활성 물질에 보통 포함될 수 있다. 표면 코팅은 Li-이온 배터리에서 높은 에너지 밀도를 가능하게 할 수 있다. 하나의 예시에서, 석유 피치 분말이 첨가될 수 있다. 표면 코팅은 5 중량% 미만의 퍼센트 범위로 존재할 수 있다.

[0020] 단계(204)에서, 슬러리 혼합물이 생성될 수 있다. 슬러리는 전도성 첨가제 및 바인더뿐만 아니라 비-수성 액체와 함께 Si 전기활성 물질을 혼합함으로써 생성된다. 전도성 첨가제는 상이할 수 있고, 단계(202)에서 적용된 표면 코팅에 추가로 사용될 수 있다.

[0021] 단계(206)에서, 단계(202)에 설명된 전기활성 물질에 적용된 표면 코팅과 상이한 전도성 첨가제는, Si 나노와이어 전기활성 물질과 기계적으로 혼합될 수 있다. 전도성 첨가제는 사전-리튬화 동안 Li 이온의 더 좋은 전도 및 분포를 촉진시킬 수 있다. 하나의 예시에서, 전도성 첨가제는 기상 성장 탄소 섬유일 수 있다. 다른 예시에서, 전도성 첨가제는 팽창된 그래파이트 또는 카본 블랙일 수 있다. 또 다른 예시에서, 전도성 첨가제는 그래핀 입자일 수 있다. 전도성 첨가제는 5 중량% 이하로 존재할 수 있다. 하나의 예시에서, 전도성 첨가제는 1 중량%로 존재할 수 있다. 다른 예시에서, 어떤 전도성 첨가제가 존재하지 않을 수 있다. 하나의 예시에서, 전도성 첨가제는 애노드 전기활성 물질과 혼합 될 수 있다.

[0022] 단계(208)에서, 바인더는 Si 나노와이어 전기활성 물질과 혼합될 수 있다. 하나의 예시에서, 바인더는 PVDF로서 존재할 수 있다. 바인더는 5 중량% 및 12 중량% 사이의 중량 퍼센트로 존재할 수 있다. 하나의 예시에서, PVDF 바인더는 10 중량%로 존재한다.

[0023] 210에서, 전도성 첨가제 및 PVDF 바인더를 가지는 Si 나노와이어 전기활성 물질을 혼합함으로써 제조된 슬러리를 구리(Cu) 집전체 상에 코팅한다. 단계(212)에서 실리콘 애노드를 제조하기 위해 슬러리는 집전체 상에서 건조되고 압축된다. 하나의 예시에서, 슬러리는 Cu 집전체의 양면 상에 코팅될 수 있다. 다른 예시에서, 슬러리는 Cu 집전체의 일면 상에 코팅될 수 있다.

[0024] 단계(214)에서, 제조된 실리콘 애노드는 사전-리튬화 될 수 있다. Si 애노드의 사전-리튬화는 Li 이온 셀로 조립되기 이전에 애노드 활물질로 Li 이온을 삽입한다. 하나의 예시에서, Si 애노드는 Grant 등의 US 제 8,529,746 호에 개시된 바와 같이 칼코겐화물 또는 리튬 염을 포함하는 전기화학적 공정을 이용하여 사전-리튬화 될 수 있으며, 이의 전문은 본 명세서에 참조로 포함된다. 또한, 전기화학적 사전-리튬화 단계 동안, 고체

전해질 계면(solid electrolyte interface; SEI) 첨가제의 사용이 포함될 수 있다. SEI 첨가제는 Li-이온 셀에 사용하기에 바람직하지 않을 수 있다. 다른 예시에서, Li 금속 분말은 애노드 복합 물질과 혼합될 수 있다. 또 다른 예시에서, Li 호일을 포함하는 전기화학적 공정은 애노드를 사전-리튬화 하는데 사용될 수 있다.

- [0025] 따라서, PVDF 바인더 및 전도성 첨가제를 포함하는 Si 애노드는, Si 애노드가 Li-이온 셀로 조립될 때 증가된 효율 및 용량 보유를 가지도록 사전-리튬화 공정의 유효성을 증가시킨다.
- [0026] 단계(216)에서, 사전-리튬화된 실리콘 애노드가 Li-이온 셀로 조립될 수 있다. Li-이온 셀은 캐소드 집전체를 포함하는 캐소드, 세퍼레이터, 전해질 및 상기에 기술된 바와 같이 제조된 사전-리튬화된 실리콘 애노드를 포함할 수 있다. Li-이온 셀은 약 70%의 용량을 유지하면서 1000 사이클 이상 향상된 사이클 수명을 나타낼 수 있다.
- [0027] Si 애노드를 제조에 이어지는 방법(200)의 하나의 예시는, Si 전기화학적 활성 물질, 표면 코팅, 5 내지 12 중량% 범위의 바인더 및 낮은 퍼센트의 전도성 첨가제를 포함하며, 표면 코팅 및 전도성 첨가제는 상이한 물질이고 상이한 목적을 위해 사용된다. Si 전기화학적 활성 물질은 실리콘과 그래파이트의 복합체와 같은 애노드 분말로부터 제조될 수 있으며, 실리콘 분말은 그래파이트 베이스 상에 성장된 실리콘 나노와이어를 포함한다. 애노드 분말은 바인더와 결합될 수 있으며, 바인더는 PVDF 일 수 있다. 애노드 분말 및 바인더 혼합물은 구리 집전체 위에 코팅되고, 그리고 나서 애노드를 제조하도록 캘린더(calendered)될 수 있다. 그리고 나서 제조된 Si 애노드는 방법(200)에 설명된 바와 같이 Li-이온 배터리 셀로 조립하기 이전에 사전-리튬화 될 수 있다.
- [0028] 따라서, 방법(200)은 강화된 사전-리튬화된 Si 애노드를 제조하는 독특한 접근법을 제공한다. Si 애노드는, 바인더 및 전도성 첨가제가 사전-리튬화 단계 이전에 포함될 수 있도록 허용한 사전-리튬화 처리 이전에 완전하게 제조된다. 또한, 조립된 Li-이온 셀에 사용하기에 바람직하지 않을 수 있는 SEI 형성 첨가제가 포함되도록 허용하면서, 사전-리튬화는 Li-이온 셀 조립 이전에 수행된다.
- [0029] 도 3은 사전-리튬화된 실리콘 애노드를 Li-이온 셀로 제조하는 단계를 도시하는 개략도(300)를 도시한다. 다른 예시에서, 탄소 애노드가 실리콘 애노드 대신에 사용될 수 있다.
- [0030] 도 2와 관련하여 설명된 바와 같이, 실리콘 애노드(302)가 얻어진다. 실리콘 애노드(302)는 완전히 제조된 전극일 수 있다. 따라서, 일부 예시들에서, 실리콘 애노드(302)는 추가 처리 없이 Li-이온 셀에 포함될 수 있다는 것을 알 수 있을 것이다. Si 애노드는 도 2의 단계(214)에서 설명된 바와 같이 전기화학적 공정을 이용하여 304에서 사전-리튬화된 Si 애노드를 제조하기 위해 사전-리튬화될 수 있다. 그리고 나서, 사전-리튬화된 실리콘 애노드는 도 2의 방법(200)에서 단계(216)의 개요와 같이 Li-이온 셀(312)로 조립될 수 있다. Li-이온 셀은 캐소드(306), 세퍼레이터(308) 및 사전-리튬화된 실리콘 애노드(310)를 포함할 수 있다. 또한, 음영 박스로 표시된 전해질(314)은 Li-이온 셀 전체에 걸쳐 배치될 수 있다. 전해질은 두 전극들과 접촉할 수 있다.
- [0031] 캐소드(306)는 캐소드 집전체 상에 캐소드 활물질을 포함할 수 있다. 캐소드 활물질은 예를 들어, 리튬 금속 산화물과 같은 NCA, Li 산화물, Li 이온 등이 삽입/탈락(de-intercalating)할 수 있는 물질 중 하나일 수 있다. 또한, 바인더는 캐소드 활물질과 혼합 될 수 있다.
- [0032] 세퍼레이터(308)는 본 발명의 Li-이온 셀을 위한 세퍼레이터의 원료 또는 모폴로지에 특별한 제한은 없다. 추가적으로, 세퍼레이터는 애노드 및 캐소드가 그들이 물리적으로 접촉을 피하도록 분리하는 역할을 한다. 바람직한 세퍼레이터는 높은 이온 투과성, 낮은 전기 저항성, 전해액에 대한 우수한 안정성 및 우수한 액체 보유 특성을 갖는다. 세퍼레이터용 물질의 예시는 부직포 또는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀으로 만들어진 다공성 필름 또는 세라믹 코팅 물질로부터 선택될 수 있다.
- [0033] 전해질(314)은 Li 염, 유기 탄산염과 같은 유기 용매 및 첨가제를 포함할 수 있다. 전해질은 Li-이온 셀 전체에 존재하고 애노드, 캐소드 및 세퍼레이터와 물리적으로 접촉한다. 리튬 염의 몰 농도는 0.5 내지 2.0 mol/L 일 수 있다. 리튬 염은 LiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>), LiBOB, LiTFSi, 및 LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 또한, 전해질은 비양자성 용매(aprotic solvents)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 용매는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 및 에틸 메틸 카보네이트, γ-발레로락톤, 메틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 테트라 하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 디메톡시메탄, 디메톡시메탄, 에틸렌 메틸 포스페이트, 에틸 에틸렌 포스페이트, 트리메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 그들의 할라이드, 비닐 에틸렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌카보네이트, 폴리(에틸렌 글리콜), 디

아크릴레이트 및 이들의 조합들 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [0034] 따라서, Li-이온 셀은 사전-리튬화된 실리콘 애노드, 캐소드, 세퍼레이터 및 전해질을 포함하여 제조될 수 있다. 설명된 바와 같은 Li-이온 셀은 하나의 예시에서 프리즘 셀로 제조될 수 있다. Li-이온 셀은 임의의 사전-리튬화 처리 이전에 실리콘 애노드를 제조하는 것을 포함하는 방법 단계의 특정 순서 때문에 향상된 사이클 수명 성능의 예기치 않은 결과를 제공하기 위해 재충전가능한 배터리에 사용될 수 있다.
- [0035] 도 4로 돌아가면, Li-이온 셀의 일 예시적인 Si/C 애노드의 사이클의 그래프(400)는 사전-리튬화 처리를 거치지 않은 대조 Si/C 애노드 및 사전-리튬화된 Si/C 애노드로 도시되어 있다. Si/C 애노드를 포함하는 비-사전-리튬화된 Li-이온 셀(402)은 수계 바인더 PAA를 포함한다. 사전-리튬화된 Si/C 애노드(404)는 수계 바인더 PAA를 포함한다. Li-이온 셀은 니켈 코발트 알루미늄(NCA) 캐소드, Si/C 애노드, 세라믹 코팅된 폴리에틸렌 세퍼레이터 및 1M LiPF<sub>6</sub>를 포함하는 전해질을 가지는 프리즘 파우치로 제조된다. 셀은 23°C에서 4.3-3.0V의 전압 범위에서 C/2의 충전/방전 속도 및 100% 방전 깊이(DOD)로 사이클링되었다. 대조 애노드 및 사전-리튬화된 애노드 모두 바인더로서 폴리아크릴산(PAA)을 사용한다. 대조 셀(402) 및 PAA 사전-리튬화된 애노드 셀(404)에서의 PAA 애노드의 보유율(retention percentage)은 그래프(400)에 도시되어 있다. 사전-리튬화된 PAA 기반 Si/C 애노드는 대조 셀의 PAA 기반 Si/C 애노드 보다 더 높은 효율 및 보유율을 나타내었다. 따라서, 사전-리튬화는 라인(402) 위에 있는 라인(404)에서 볼 수 있는 바와 같이, 대조 셀에 비해 셀 성능을 향상 시키지만, 사전-리튬화된 PAA 애노드로서 약 250 사이클 후에 애노드의 열화로 이어지는 바인더로서 PAA의 사용은 접착 문제를 나타냈다.
- [0036] 도 5로 돌아가면, Li-이온 셀의 일 예시적인 Si/C 애노드의 사이클 수명의 그래프(500)는, 사전-리튬화 처리를 거치지 않은 대조 Si/C 애노드 및 사전-리튬화된 Si/C 애노드용 바인더로서 사용되는 PVDF로 도시된다. Li-이온 셀은 니켈 코발트 알루미늄(NCA) 캐소드, Si/C 애노드, 세라믹 코팅된 폴리올레핀 세퍼레이터 및 1M LiPF<sub>6</sub>를 포함하는 전해질을 가지는 프리즘 파우치일 수 있다. 셀은 23°C에서 4.3-3.0 V의 전압 범위에서 C/2의 충전/방전 속도 및 100% 방전 깊이(DOD)로 사이클링되었다. 사전-리튬화 처리가 없는 PVDF Si/C 애노드 Li 이온 셀 보유율은 502로 보여지고, 사전-리튬화 처리 PVDF Si/C 애노드 Li-이온 셀 보유율은 504로 보여진다. 두 셀 보유율은 초기 사이클링 하자마자 감소한다. 비-사전-리튬화된 Li-이온 셀(502) 보유율은 사전-리튬화된 셀(504) 보유율과 비교하여 빠르게 감소하는 것으로 보여진다. 또한, 사전-리튬화된 Li-이온 셀(504) 보유율(504)는 실질적으로 수평을 유지하고, 1000 사이클 후에 약 70%의 셀 보유율을 나타낸다. PVDF 바인더를 포함하는 Si/C 애노드 및 사전-리튬화 공정의 독특한 조합은 놀랄 만큼 우수한 사이클 수명을 제공한다. 따라서, 예기치 않은 결과로서, 특히 잘-설계된 PVDF 기반 Si/C 애노드로서 사전-리튬화의 중요성은 Li-이온 셀의 순환성을 연장시키는 데 중요하다.
- [0037] Si의 팽창 및 수축을 허용하는 PVDF 바인더의 유연성 및 고유 복원력 및 Li-이온 셀에서 사용하기 전에 Li 이온을 애노드에 제공하는 사전-리튬화 공정의 조합은 높은 에너지 밀도 재충전가능한 셀에서 사용되는 사전-리튬화된 Si/PVDF 애노드에서 보여지는 예기치 않은 특성을 제공한다. 따라서, 사전-리튬화 이전에 Si/C 애노드 활물질과 결합된 PVDF 바인더는, 애노드가 셀의 초기 사이클 동안 팽창 및 수축함에 따라 초기 분쇄를 허용할 수 있는 플렉시블 바인더를 애노드에 제공하여, 결과적으로 초기 용량 감소를 야기한다. 그러나, 바인더의 유연성은 용량 유지가 약 1000 사이클에 걸쳐 수평을 유지하도록 하여, 전기화학 셀의 사이클 수명을 연장시킨다. 이러한 접근법은 사전-리튬화 단계 이전에 바인더를 가지는 전극을 제조하는 것에 의존하고, 연장된 사이클 수명의 예기치 않은 결과를 제공한다.
- [0038] 도 6은 사전-리튬화 이전에 Si 애노드를 제조하기 위해 표면 코팅된 Si 그래파이트 복합체 분말의 바인더와 함께 전도성 첨가제를 혼합한 예기치 않은 결과를 나타내는 그래프(600)를 도시한다. 예를 들어, 애노드 분말은 전극을 제조하기 이전에 전도도를 향상시키기 위해 전도성 코팅인 표면 코팅을 포함할 수 있다. 하나의 예시에서, 석유 피치 물질은 복합체 분말용 표면 코팅 전구체로 사용될 수 있다. 피치 물질은 애노드 분말과 혼합되고, 그리고 나서 불활성 분위기에서 추가로 열처리될 수 있다. 그리고 나서, 분말 혼합물은, 전극을 코팅하기 위한 슬러리를 제조하도록 바인더 및 전도성 첨가제를 혼합하기 이전에 냉각하도록 허용될 수 있다. 전도성 첨가제가 없는 사전-리튬화된 Si/C/PVDF 애노드를 포함하는 Li-이온 셀(602)은 전도성 첨가제를 가지는 사전-리튬화된 Si/C/PVDF 애노드를 포함하는 Li-이온 셀(604)과 비교하여 사이클링 동안 낮은 보유율을 나타낸다. 하나의 예시에서, 전도성 첨가제는 팽창된 그래파이트일 수 있다. 다른 예시에서, 전도성 첨가제는 기상 성장 탄소 섬유, 팽창된 그래파이트, 카본 블랙 또는 이들의 조합일 수 있다. 전도성 첨가제는 사전-리튬화 공정을 향상시키고 Si/C/PVDF 매트릭스를 통한 Li 이동을 용이하게 하여, 사전-리튬화 공정을 개선할 수 있다. 이것은 전

체 셀 전도도를 향상시키지만 사이클 수명을 향상시키지 않을 수도 있는 전도성 첨가제의 통상적인 사용과는 반대된다. 사전-리튬화 공정 이전에 전도성 첨가제를 첨가하는 것은 PVDF 바인더가 실리콘 애노드에 사용될 때 사전-리튬화 공정 개선의 예기치 않은 이점을 보여준다.

[0039] 도 7은 종래의 수계 바인더 PAA 및 플렉시블 바인더 PVDF를 사용하여 제조된 사전-리튬화된 실리콘 애노드의 비교 그래프(700)를 도시한다. Li-이온 전지는 바인더 및 전도성 첨가제를 포함하는 Si/C 애노드를 포함하여 제조되었다. PAA Li-이온 셀(702)은 PVDF Li-이온 셀(704)보다 낮은 보유율을 나타낸다. 따라서, 바인더를 포함하는 PAA Li-이온 셀(702)은 PVDF Li-이온 셀(704)만큼 크게 향상되지 않았다. 이러한 예기치 않은 결과는 PVDF 바인더뿐만 아니라 전도성 첨가제를 사전-리튬화하기 이전에 실리콘 나노와이어 전기활성 물질을 가지는 전도성 첨가제가 혼합하는 특정 공정 단계가 사이클링 동안 유지율을 향상시킨다는 것을 보여준다. PVDF 및 전도성 첨가제의 조합은 전극 성분과 사전-리튬화 전기화학 반응 사이에 시너지 효과를 제공하여, 결과적으로 증가된 사이클 수명의 예기치 않은 결과를 나타내는 향상된 사전-리튬화된 Si/C 애노드를 야기한다.

[0040] 도 8로 돌아가면, PVDF 대 종래의 수계 바인더인 CMC 및 PAA에 대한 접착 강도를 나타내는 차트(800)가 도시되어 있다. 사전-리튬화된 Si/C 애노드의 PVDF는 CMC 바인더보다 대략적으로 3 배, PAA 바인더보다 대략적으로 7 배의 접착 강도를 나타낸다. 수계 바인더의 낮은 접착 강도는 도 2 및 도 3에 개략된 바와 같이 예시 방법 단계들을 사용하여 제조될 때 불량한 사이클 수명 성능으로 이어진다. 따라서, 사전-리튬화 이전에 Si/C 애노드를 가지는 바인더로서 PVDF를 사용은 우수한 접착 강도 및 약 70%의 보유 용량을 가지는 적어도 1000 사이클까지 연장되는 예기치 않은 긴 사이클 수명의 결과를 제공한다.

[0041] 이러한 방식으로, Li-이온 셀은 사전-리튬화된 Si/C 애노드를 사용하여 제조되었으며, 애노드는 실리콘 그래파이트 복합체, PVDF 바인더 및 탄소 도전성 첨가제를 포함한다. PVDF 및 탄소 분말을 포함하는 사전-리튬화된 Si/C 애노드는 100 사이클 후에 용량 손실을 안정화시킬 수 있고, C/2 충전/방전 속도에서 1000 사이클에 걸쳐 사이클 수명을 개선시키는 예기치 않은 결과를 나타내어 약 70 % 용량 보유를 제공한다. 사전 리튬화 이후의 애노드 제조와 함께 이 Si 애노드 조합은 실리콘 팽창의 영향을 완화하도록 수계 바인더의 사용을 위한 광범위한 연구 및 추천을 받은 예상치 못한 사이클 수명의 결과를 제공한다.

[0042] 통상의 기술자는 또한 본 발명의 동일한 목적을 여전히 달성하면서 상기에 설명된 기술의 작동으로 이루어진 많은 변형이 있을 수 있음을 이해할 것이다. 그러한 변형은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 의도된다. 그와 같이, 본 발명의 실시양태들의 전술한 설명은 제한하려는 것이 아니다. 오히려, 본 발명의 실시양태들에 대한 임의의 제한은 이어지는 청구범위에 제시된다.

[0043] 여기에서 도시되고 설명된 것 이외의 본 발명의 다양한 변형은 상기 설명의 해당분야의 통상의 기술자에게 명백할 것이다. 그러한 변형은 또한 첨부된 청구범위 내에 포함되도록 의도된다.

[0044] 모든 시약은 달리 명시되지 않는 한 해당분야에 알려진 공급원에 의해 얻을 수 있음이 이해된다.

[0045] 명세서에서 언급된 특허, 공개 및 출원은 본 발명이 속하는 해당분야의 통상의 기술자의 수준을 나타낸다. 이러한 특허, 공개 및 출원은 각각의 개별 특허, 공개 또는 출원이 여기에 참고 문헌으로 구체적으로 개별적으로 포함된 것과 동일한 정도로 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0046] 전술한 설명은 본 발명의 특정 실시양태들을 도시하고 있지만, 그들의 실시에 대한 제한을 의미하지는 않는다.

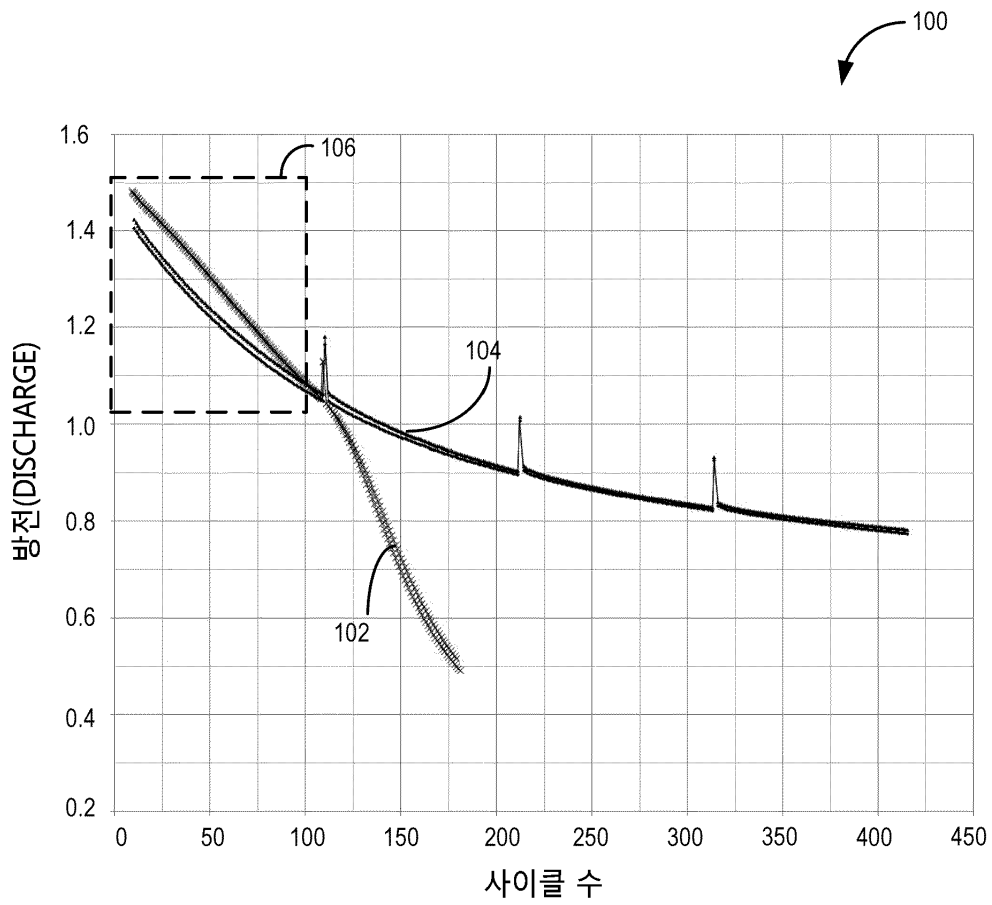
[0047] 전술한 설명은 예시적인 것으로서 이해되어야 하며 어떤 의미로도 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다. 본 발명은 그것의 바람직한 실시양태들을 참조로 하여 구체적으로 도시되고 설명되었지만, 통상의 기술자라면 청구범위에 의해 정의된 것처럼 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 형태 및 세부 사항의 다양한 변화가 이루어질 수 있음을 이해할 것이다.

[0048] 모든 수단 또는 단계의 대응하는 구조, 물질, 동작 및 균등물들과 이하의 청구범위에서의 기능 요소는 구체적으로 청구된 바와 같은 청구된 다른 요소와 조합하여 기능을 수행하기 위한 임의의 구조, 물질 또는 동작을 포함하도록 의도된다.

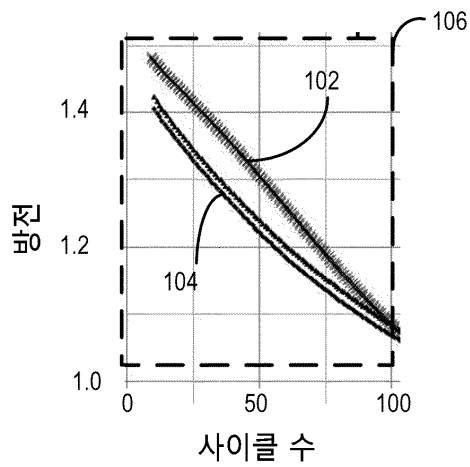
[0049] 마지막으로, 물건, 시스템 및 방법은 본 개시의 실시양태이며, 다양한 변형 및 확장이 고려되는 비-제한적인 예시인 것으로 이해될 것이다. 따라서, 본 명세서는 여기에 개시된 물건, 시스템 및 방법의 모든 신규하고 비자명한 조합 및 부-조합뿐만 아니라 그의 임의의 및 모든 등가물을 포함한다.

도면

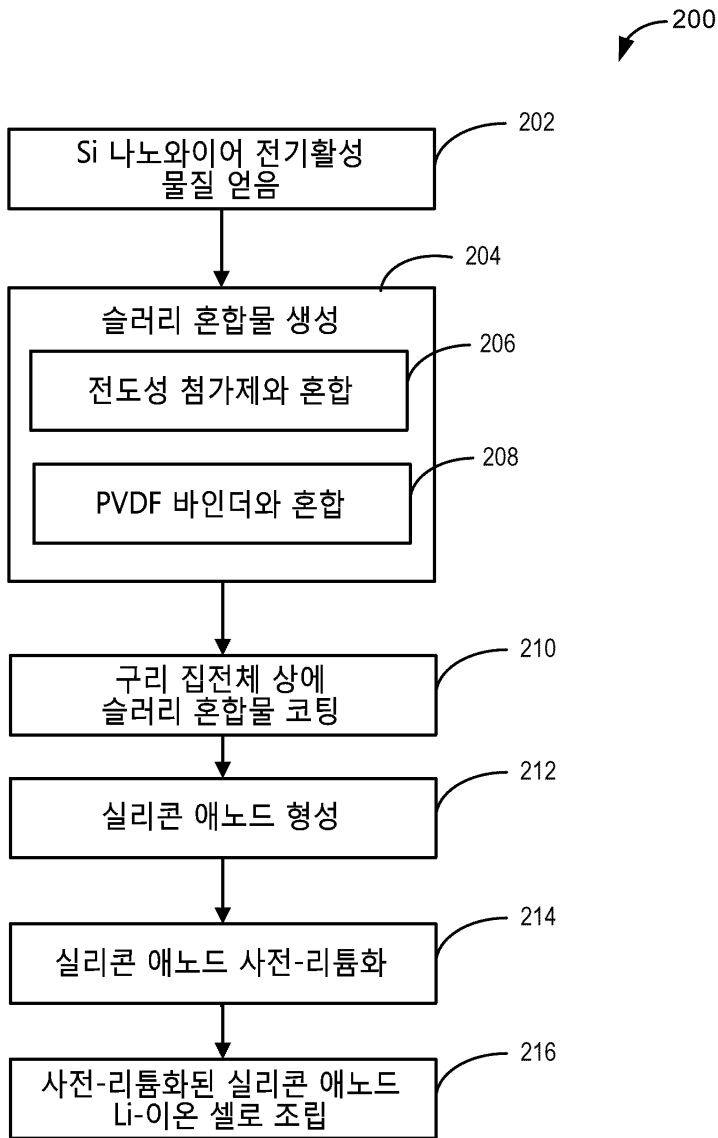
도면1a



도면1b

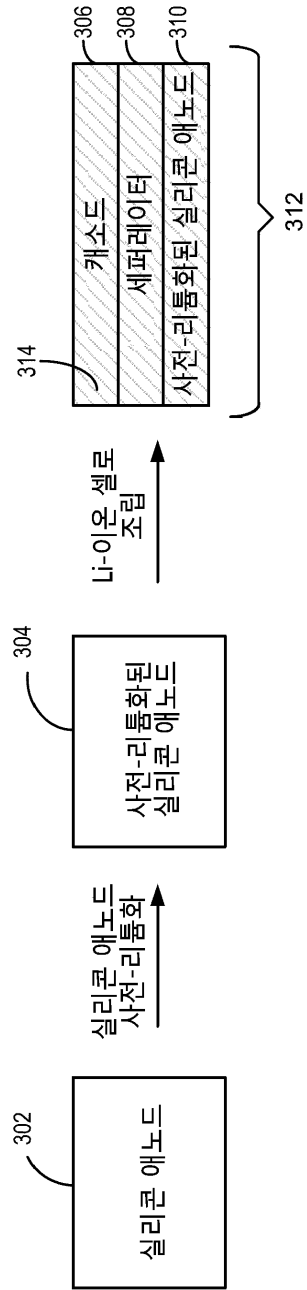


도면2

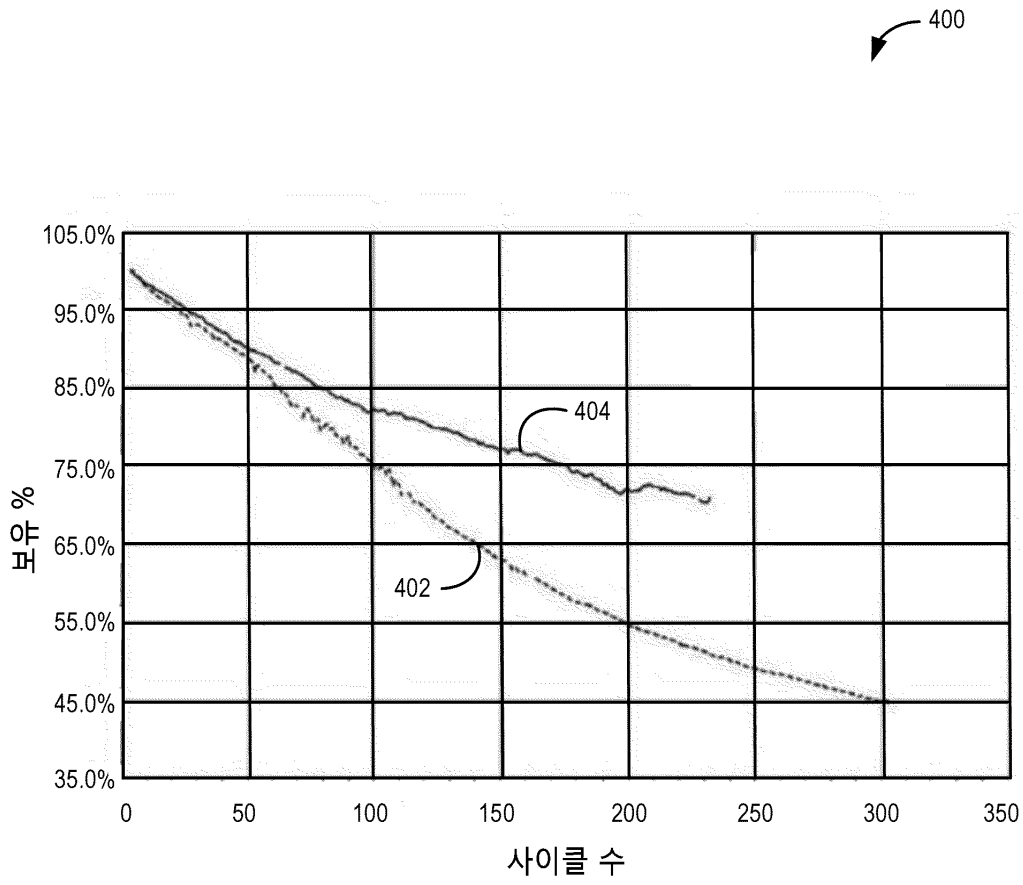


도면3

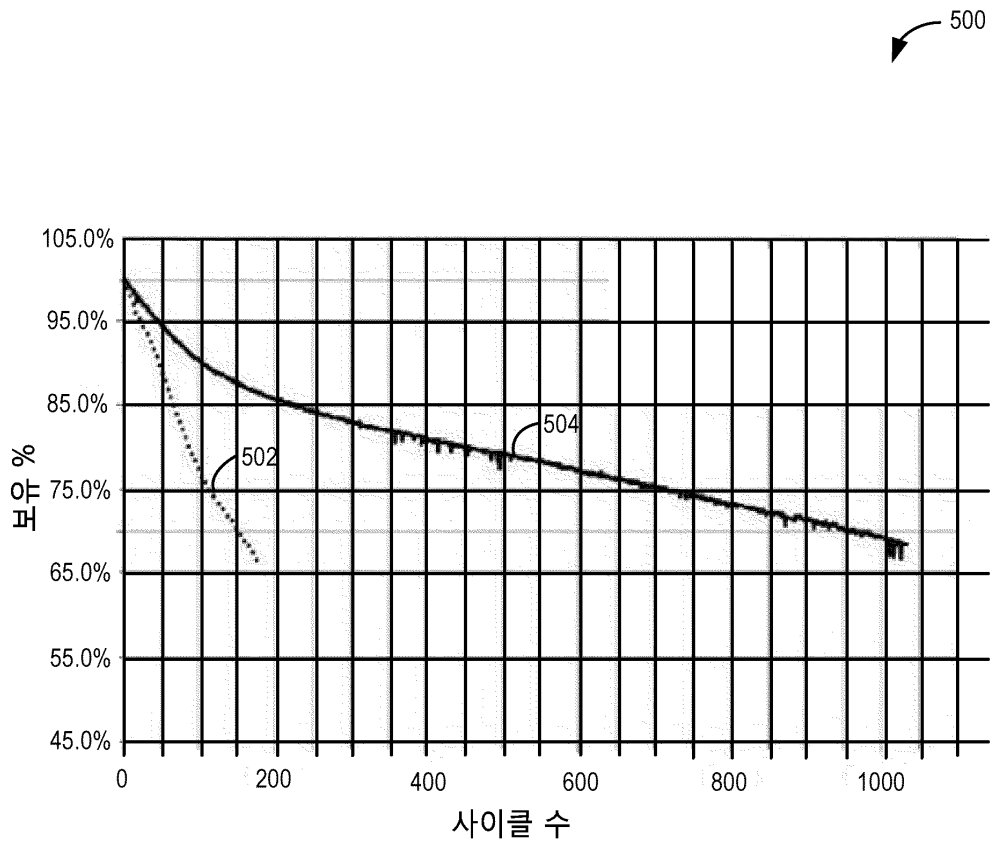
300



도면4

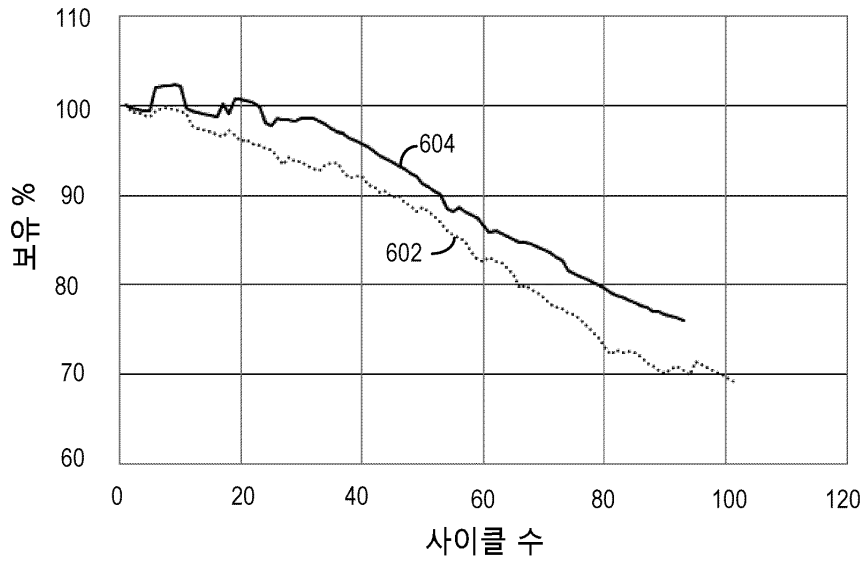


도면5



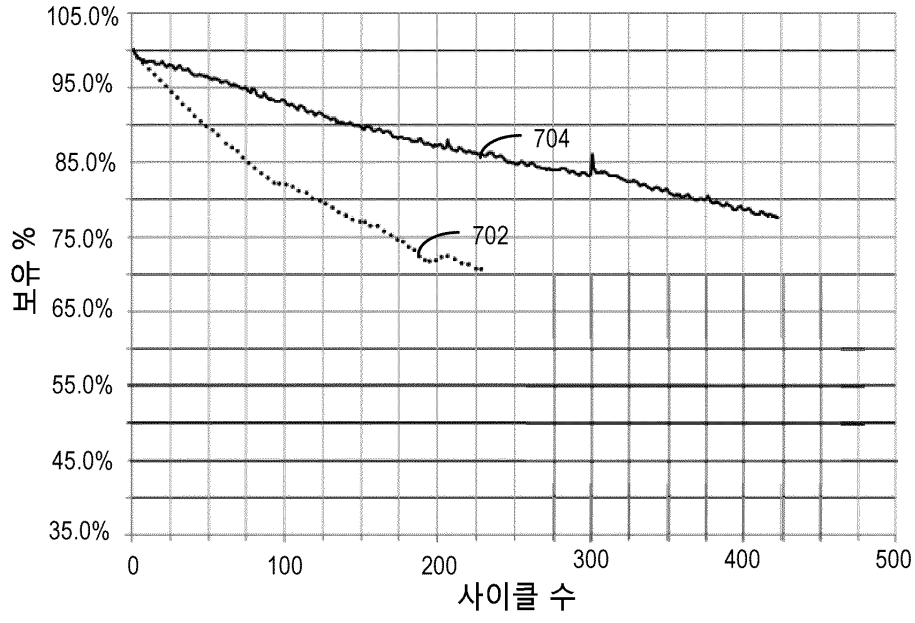
도면6

600



도면7

700



도면8

800

