



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월11일

(11) 등록번호 10-1665154

(24) 등록일자 2016년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/13 (2010.01) B82B 3/00 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2011-7031120

(22) 출원일자(국제) 2010년05월26일

심사청구일자 2015년05월26일

(85) 번역문제출일자 2011년12월27일

(65) 공개번호 10-2012-0024855

(43) 공개일자 2012년03월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/036235

(87) 국제공개번호 WO 2010/138617

국제공개일자 2010년12월02일

(30) 우선권주장

61/181,637 2009년05월27일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

KR1020070043950 A*

KR1020080070769 A*

US20080274403 A1*

US20060165988 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

암프리우스, 인코포레이티드

미국, 캘리포니아 94089, 씨니베일, 홈볼트 코트
225

(72) 발명자

쿠이, 이

미국, 캘리포니아 94305, 스템포드, 베르니에르
플레이스 1052

한, 송

미국, 캘리포니아 94404, 포스터 시티, 콘스티튜
션 드라이브 892

플랫숀, 마크, 씨.

미국, 캘리포니아 94025, 멘로 파크, 바니 에버뉴
3215

(74) 대리인

장명구, 김현석

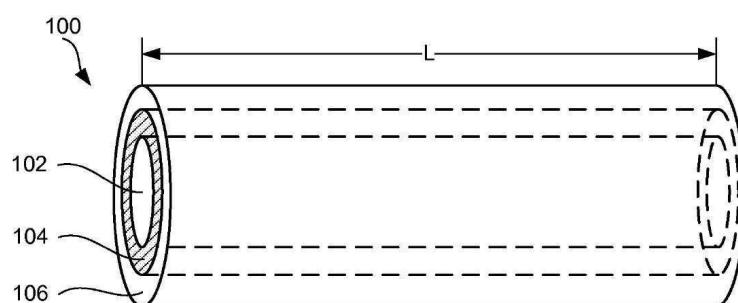
전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 배터리 전극용의 코어-셀 고용량 나노와이어

(57) 요약

전기화학적 활물질을 함유하는 나노구조물, 이러한 나노구조물을 함유하며 전기화학 배터리, 예컨대 리튬 이온 배터리에서의 사용을 위한 배터리 전극, 및 상기 나노구조물 및 배터리 전극의 제조 방법을 제공한다. 나노구조물은 전도성 코어, 활물질을 함유하는 내부 셀 및 상기 내부 셀을 적어도 부분적으로 코팅하는 외부 셀을 포함한다. 최소 약 1000 mAh/g의 안정한 용량을 갖는 고용량 활물질이 사용될 수 있다. 그 예로는 실리콘, 주석, 및/또는 게르마늄 등이 있다. 외부 셀은 내부 셀의 직접적인 상부에서의 고체 전해질 간기 (SEI) 층의 형성을 실질적으로 방지하도록 구성될 수 있다. 전도성 코어 및/또는 외부 셀은 탄소 함유 물질을 포함할 수 있다. 나노구조물은 배터리 전극을 형성하기 위하여 사용될 수 있으며, 상기 배터리 전극에서 나노구조물은 전극의 전도성 기판과 전자적 소통을 한다.

대 표 도 - 도1a

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물로서, 상기 나노구조물은

상기 나노구조물의 길이를 따라 전자 전도성을 제공하기 위한 전도성 코어,

적어도 1000 mAh/g의 안정한 전기화학적 용량을 갖는 고용량 전기화학적 활물질을 포함하는 내부 셀 - 상기 내부 셀은 전도성 코어와 전자 소통함 - , 및

상기 내부 셀을 적어도 부분적으로 코팅하는 외부 셀을 포함하며,

상기 고용량 전기화학적 활물질은 실리콘, 게르마늄, 및 주석으로 구성된 군 중에서 선택되는 1종 이상의 물질을 포함하고,

상기 외부 셀은 내부 셀 상에 고체 전해질 간기(SEI) 층이 직접 형성되는 것을 막도록 구성되며,

상기 전도성 코어는 최소 50%의 탄소 함량을 갖는 탄소 함유 물질을 포함하며, 상기 내부 셀의 실리콘 함량은 최소 50%이고, 그리고 상기 외부 셀의 탄소 함량은 최소 50%임을 특징으로 하는, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 고용량 전기화학적 활물질은 하나 이상의 도펀트(dopant)를 포함하는, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 외부 셀은 그라파이트, 그라펜, 그라파이트 산화물, 및 금속 산화물로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질을 포함하는, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 내부 셀은 나노구조물의 전체 전기화학적 용량의 적어도 50%를 제공하는, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 나노구조물은 적어도 1밀리미터의 길이를 갖는 나노와이어인, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 나노구조물의 지름은 500 나노미터 이하인, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 나노구조물은 나노입자인, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 외부 셀의 두께는 1나노미터 내지 100나노미터인, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 전도성 코어는 중공형(hollow)인, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 전도성 코어는 단일 벽 나노튜브(SWNT) 또는 탄소 다중-벽 나노튜브(MWNT)를 포함하는, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 나노구조물의 채워진 코어(solid) 영역(402)에 대한 중공 코어 내부 영역의 단면 비는 0.01 내지 10인, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물.

청구항 15

제1항에 있어서, 내부 셀의 적어도 10%가 외부 셀로 코팅되지 않는, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 나노구조물은 브랜치 형상 구조(branched structure)를 갖는, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물.

청구항 17

삭제

청구항 18

전기화학 리튬이온 전지에서의 사용을 위한 배터리 전극으로서, 상기 배터리 전극은 전도성 기판, 및

청구항 제1항에 따른 나노구조물

을 포함하고, 적어도 전도성 코어 및 내부 셀은 전도성 기판과 전자 소통하는, 전기화학 리튬 이온 전지에서의 사용을 위한 배터리 전극.

청구항 19

제18항에 있어서, 나노구조물의 전도성 코어, 내부 셀, 및 외부 셀 중 적어도 하나가 전도성 기판과 직접 결합(direct bond)을 형성하는, 전기화학 리튬 이온 전지에서의 사용을 위한 배터리 전극.

청구항 20

삭제

청구항 21

제18항에 있어서, 상기 외부 셀은 전도성 기판의 나노구조물-대향 표면의 적어도 일부분에 걸쳐 뻗어 있고 나노구조물과 전도성 기판 사이에 직접 결합을 형성하는 탄소 층을 포함하는, 전기화학 리튬 이온 전지에서의 사용을 위한 배터리 전극.

청구항 22

제18항에 있어서, 탄성 중합체 결합제를 더 포함하는, 전기화학 리튬 이온 전지에서의 사용을 위한 배터리 전극.

청구항 23

리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물의 제조 방법으로서, 상기 방법은 나노구조물의 길이방향을 따라 전자 전도성을 제공하기 위한 전도성 코어를 형성하는 단계, 적어도 1000 mAh/g의 안정한 전기화학적 용량을 갖고 전도성 코어와 전자 소통하는 고용량 전기화학적 활물질을 포함하는 내부 셀을 형성하는 단계, 및 상기 내부 셀을 적어도 부분적으로 코팅하는 외부 셀을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 고용량 전기화학적 활물질은 실리콘, 게르마늄, 및 주석으로 구성된 군 중에서 선택되는 1종 이상의 물질을 포함하고, 상기 외부 셀은 내부 셀의 직접적인 상부에서 고체 전해질 간기 (SEI) 층의 형성을 방지하도록 구성되며, 상기 전도성 코어는 최소 50%의 탄소 함량을 갖는 탄소 함유 물질을 포함하며, 상기 내부 셀의 실리콘 함량은 최소 50%이고, 그리고 상기 외부 셀의 탄소 함량은 최소 50%임을 특징으로 하는, 리튬이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물의 제조 방법.

청구항 24

삭제

청구항 25

제23항에 있어서, 상기 외부 셀은 전도성 기판과의 결합(bond)을 형성하는, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물의 제조 방법.

청구항 26

제23항에 있어서, 전도성 기판에 나노구조물을 결합시키는 단계를 더 포함하는, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물의 제조 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 결합시키는 단계는 나노구조물과 전도성 기판을 가열하는 단계 및 나노구조물과 전도성 기판 사이에 압력을 인가하는 단계를 포함하는, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물의 제조 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 내부 셀은 실리콘을 포함하고, 상기 가열 온도는 300°C 내지 500°C인, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물의 제조 방법.

청구항 29

제26항에 있어서, 결합시키는 단계는 나노구조물 상에 규화물을 형성하는 단계 및 상기 규화물을 함유하는 나노구조물을 전도성 기판에 대해 압착시켜 상기 규화물과 상기 전도성 기판 사이에 화학 결합을 형성하는 단계를 포함하는, 리튬 이온 전지 전극에서의 사용을 위한 나노구조물의 제조 방법.

청구항 30

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

본 출원은 미국 가출원 61/181,637, 2009.05.27. 출원, 명칭 "Core-Shell High Capacity Nanowires for Battery Electrodes"의 이익을 주장하며, 본 문헌은 그 전체가 참고문헌으로 본 명세서에 수록된다.

[0003] 기술 분야

본 발명은 전기화학 전지 구성성분 및 이러한 구성성분의 제조 방법에 관한 것이며, 더욱 상세하게는, 전기화학적 활성 이온과 상호작용하기 위한 코어-쉘 고용량 나노와이어를 함유하는 배터리 전극 및 이러한 전극과 배터리를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 발명의 배경

고용량 이차 배터리에 대한 수요가 존재한다. 항공기기, 의료 장치, 휴대용 전자기기, 자동차 등과 같은 많은 응용분야는 고 중량 및/또는 고 체적 용량 배터리를 요구한다. 리튬 이온 기술의 발달은 이러한 분야에서 일부 진보를 제공하였으나, 더 큰 용량이 여전히 요구된다. 리튬 이온 전지는 일반적으로 단지 약 372 mAh/g의 이론적 용량을 갖는 그라파이트 분말을 함유하는 애노드를 포함한다.

실리콘은 리튬 및 또 다른 전기화학적 활성 이온에 대한 유망한 삽입 물질이다. 리튬 이온 전지 내 실리콘의 이론적 용량은 약 4200 mAh/g이다. 그러나 배터리 응용분야에서 실리콘 및 많은 또 다른 고용량 물질의 사용은, 활성 이온의 삽입 및 제거 동안 이러한 물질의 실질적인 부피 변화(팽창 및 수축)으로 인하여 제한되었다. 예를 들면, 실리콘은 리튬화(lithiation) 동안 400%만큼이나 많이 팽창한다. 이 정도 규모의 부피 변화는 활물질의 분말화(pulverization), 전극 내에서의 전기적 연결의 상실, 및 배터리의 용량 감쇄(용량 fading)를 야기한다. 또한, 많은 고용량 물질, 예컨대 실리콘은 나쁜 전기 전도도를 가지며 종종 배터리 용량에 악영향을 미칠 수도 있는 특별한 설계 특성 또는 전도성 첨가제를 필요로 한다. 전반적으로, 전술한 단점을 최소화 할 수 있는 배터리 전극 내 고용량 활물질의 개선된 응용에 대한 수요가 존재한다.

발명의 내용

[0008] 개요

전기화학적 활물질을 함유하는 나노구조물, 전기화학 배터리, 예컨대 리튬 이온 배터리에서의 사용을 위한 상기 나노구조물을 함유하는 배터리 전극, 및 이러한 나노구조물 및 배터리 전극을 제조하는 방법이 제공된다. 나노구조물은 전도성 코어, 활물질을 함유하는 내부 셀 및 적어도 부분적으로 상기 내부 셀을 코팅하는 외부 셀을 포함한다. 내부 셀 및 외부 셀은 각각 상기 코어 및 내부 셀을 원주형으로(circumferentially) 코팅한다. 최소 약 1000 mAh/g의 안정한 용량을 갖는 고용량 활물질이 사용될 수 있다. 일부 실시예에는 실리콘, 주석, 및/또는 게르마늄을 포함한다. 외부 셀은 내부 셀의 직접적인 상부에서의 고체 전해질 간기 (Solid 전해질 Interphase, SEI) 층의 형성을 실질적으로 방지하도록 구성될 수 있다. 전도성 코어 및/또는 외부 셀은 탄소 함유 물질을 포함할 수 있다. 나노구조물이 배터리 전극을 형성하기 위하여 사용되며, 여기서 나노구조물은 전극의 전도성 물질과 전자적 소통(electronic communication)을 한다.

일부 구체 예에서, 배터리 전극에서의 사용을 위한 나노구조물은 나노구조물의 길이를 따라 전자 전도성을 제공하기 위한 전도성 코어, 고용량 전기화학적 활물질을 포함하는 내부 셀, 및 상기 내부 셀을 적어도 부분적으로 코팅하고 상기 내부 셀의 직접적인 상부에서의 고체 전해질 간기 (SEI) 층의 형성을 실질적으로 방지하는 외부 셀을 포함한다. 적어도 내부 셀은 전도성 코어와 전자적 소통을 한다. 일부 구체 예에서, 최소 약 10%의 내부 셀은 외부 셀로 코팅되지 않는다. 일부 구체 예에서, 나노구조물은 브랜치 형상 구조(branched structure)를 가진다. 나노구조물은 또한 내부 셀과 외부 셀 사이에 배치된 제3의 셀을 포함할 수도 있다.

일부 구체 예에서, 활물질은 최소 약 1000 mAh/g의 안정한 전기화학적 용량을 가진다. 활물질은 실리콘, 게르마늄, 및 주석을 포함할 수 있다. 활물질은 1종 이상의 도편트를 포함할 수 있다. 동일한 또는 또 다른 구체 예에서, 활물질은 비정질(amorphous) 실리콘을 포함하는 반면, 전도성 코어 및/또는 외부 셀은 탄소를 포함한다. 외

부 셀은 그라파이트, 그라펜, 그라파이트 산화물, 및/또는 금속 산화물을 포함할 수 있다. 일부 구체 예에서, 전도성 코어는 최소 약 50%의 탄소 함량인 탄소 함유 물질을 포함한다. 동일하거나 또는 또 다른 구체 예에서, 내부 셀은 나노구조물의 전체 전기화학적 용량의 최소 약 50%를 제공한다.

[0012] 일부 구체 예에서, 나노구조물은 최소 약 1 밀리미터의 길이인 나노와이어로서 형성된다. 나노구조물은 약 500 나노미터 이하의 지름을 가질 수 있다. 일부 구체 예에서, 나노구조물은 나노입자이다. 동일하거나 또는 또 다른 구체 예에서, 나노구조물은 약 1 나노미터 내지 100 나노미터의 두께인 외부 셀을 가진다. 일부 구체 예에서, 전도성 코어는 중공성(hollow)이다. 예를 들면, 전도성 코어는 탄소 단일 벽 나노튜브 (SWNT) 및/또는 탄소 다중-벽 나노튜브 (MWNT)를 포함할 수 있다. 일부 구체 예에서, 중실(solid) (채워진 코어)영역에 대한 나노구조물의 중공 내부(void) 영역의 평균 비율은 약 0.01 내지 10이다.

[0013] 일부 구체 예에서, 전기화학 배터리에서의 사용을 위한 배터리 전극은 전도성 기판 및 나노구조물을 포함한다. 배터리 전극에 대하여 사용될 수 있는 나노구조물의 다양한 특징은 앞서 설명하였다. 예를 들면, 나노구조물은 나노구조물의 길이를 따라 전자 전도성을 제공하기 위한 전도성 코어, 고용량 전기화학적 활물질을 포함하고 상기 전도성 코어와 전자적 소통을 하는 내부 셀, 및 상기 내부 셀을 적어도 부분적으로 코팅하는 외부 셀을 가질 수 있다. 상기 내부 셀은 내부 셀의 직접적인 상부에서의 고체 전해질 간기 (SEI) 층의 형성을 실질적으로 방지하도록 구성될 수 있다. 활물질은 최소 약 1000 mAh/g의 용량을 가질 수 있다. 적어도 전도성 코어 및 내부 셀은 전도성 기판과 전자적 소통을 할 수 있다.

[0014] 일부 구체 예에서, 나노구조물의 전도성 코어, 내부 셀, 및/또는 외부 셀은 전도성 기판과의 직접적인 결합을 형성한다. 예를 들면, 직접적인 결합은 규화물(silicide)을 포함할 수 있다. 일부 구체 예에서, 외부 셀은 전도성 기판의 나노구조물-대향 표면의 적어도 일부를 넘어서 연장되고 나노구조물과 전도성 기판 사이의 직접적인 결합을 형성하는 탄소층을 포함한다. 일부 구체 예에서, 배터리 전극은 탄성 중합체 결합제(elastomeric binder)를 함유한다.

[0015] 일부 구체 예에서, 배터리 전극에서의 사용을 위한 나노구조물의 제조 방법은 나노구조물의 길이를 따라 전자 전도성을 제공하기 위한 전도성 코어를 형성하는 단계, 고용량 전기화학적 활물질을 포함하는 내부 셀을 형성하는 단계, 및 상기 내부 셀을 적어도 부분적으로 코팅하는 외부 셀을 형성하는 단계를 포함한다. 내부 셀은 전도성 코어와 전자적 소통을 할 수 있다. 활물질은 최소 약 1000 mAh/g의 안정한 전기화학적 용량을 가질 수 있다. 외부 셀은 내부 셀의 직접적인 상부에서 고체 전해질 간기 (SEI)의 형성을 실질적으로 방지하도록 구성될 수 있다. 일부 구체 예에서, 전도성 코어는 전기방사(electrospinning)에 의해 형성된다.

[0016] 일부 구체 예에서, 외부 셀은 전도성 코어 및 내부 셀을 포함하는 부분적으로 제작된 나노구조물을 전도성 기판과 접촉하도록 배치한 이후에 형성된다. 외부 셀은 나노구조물과 전도성 기판 사이의 결합을 형성할 수 있다. 일부 구체 예에서, 이러한 방법은 나노구조물을 전도성 기판에 결합시키기 위한 공정을 포함할 수 있다. 예를 들면, 결합 단계는 나노구조물과 전도성 기판을 소정의 온도까지 가열하는 단계 및 소정의 압력을 나노구조물과 전도성 기판 사이에 인가시키는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구체 예에서, 상기 소정의 온도는 약 300°C 내지 500°C이다. 결합 단계는 나노구조물 상에 규화물을 형성하는 단계 및 상기 규화물을 함유하는 상기 나노구조물을 전도성 기판 쪽으로 압착시켜 상기 규화물과 상기 전도성 기판 사이에 화학 결합을 형성하는 단계를 포함한다.

따라서 본 발명은, 배터리 전극에서의 사용을 위한 나노구조물로서, 상기 나노구조물은 상기 나노구조물의 길이를 따라 전자 전도성을 제공하기 위한 전도성 코어, 적어도 1000 mAh/g의 안정한 전기화학적 용량을 갖는 고용량 전기화학적 활물질을 포함하는 내부 셀 - 상기 내부 셀은 전도성 코어와 전자 소통함 -, 및 상기 내부 셀을 적어도 부분적으로 코팅하는 외부 셀을 포함하는, 배터리 전극에서의 사용을 위한 나노구조물을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 이러한 양상 및 또 다른 양상은 도면을 참고하여 이하에서 더욱 상세하게 설명된다.

도면의 간단한 설명

도면의 간단한 설명

도 1A-B는 일부 구체 예에 따라 코어 및 다중 셀을 포함하는 나노구조물의 측면도 및 평면도를 나타낸다.

도 2A-C는 일부 구체 예에 따라 나노구조물을 포함하는 다양한 전극 구성을 나타낸다.

도 3은 일부 구체 예에 따라 나노구조물 제조를 위한 공정 흐름도를 나타낸다.

도 4는 일부 구체 예에 따라 나노구조물의 중공 코어 및 셀의 횡단면 프로파일을 나타내는 나노구조물의 개략도이다.

도 5A-B는 일부 구체 예에 따르는 예시적인 전극 배열의 평면 개략도 및 측면 개략도이다.

도 6A-B는 일부 구체 예에 따르는 예시적인 원형 감긴 전지(round wound cell)의 평면 개략도 및 투영 개략도이다.

도 7은 일부 구체 예에 따르는 예시적인 각기동형 감긴 전지(prismatic wound cell)의 평면 개략도이다.

도 8A-B는 일부 구체 예에 따르는 전극과 격리판 시트의 예시적인 스택(stack)의 평면 개략도 및 투영 개략도이다.

도 9는 구체 예에 따라 감긴 전지(wound cell)의 실시예의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019]

실시예의 상세한 설명

[0020]

이하의 설명에서, 본 발명의 충분한 이해를 제공하기 위하여 여러 구체적인 상세사항이 제시된다. 본 발명은 이러한 구체적인 상세사항의 전부 또는 일부가 없는 경우에도 실시될 수 있다. 또 다른 경우에서, 본 발명을 불명확하게 하는 것을 회피하기 위하여, 잘 알려진 공정 작업은 상세하게 설명하지 않았다. 본 발명을 특정한 구체 예와 관련하여 설명하지만, 이는 본 발명을 이러한 구체 예로 한정하고자 하는 의도가 아님을 이해할 것이다.

[0021]

도입

[0022]

탄소는 우수한 전자 전도성을 갖지만 이온 삽입 배터리에서 비교적 낮은 용량을 갖는 통상적인 애노드 물질이다. 탄소는 전형적으로 분말 형태(예컨대, 그라파이트 마이크론-크기 입자)로 사용되며 전도성 기판에 기계적으로 부착하기 위한 결합제를 요구한다. 실리콘은 용량 관점에서 유망한 삽입 물질이나, 분말화로 인하여 나쁜 사이클 수명 성능을 가지며 이에 따라 낮은 전도성을 가진다.

[0023]

일부 개시된 구체 예는 전극에서의 탄소와 실리콘의 신규한 조합을 포함한다. 사이클링 동안 실리콘의 체적 변화 동안 탄소와 실리콘의 접촉을 촉진하고 유지하기 위한 기술을 개시한다. 형성 사이클(formation cycle) 동안 음극에 형성된 바람직한 고체 전해질 간기 (SEI) 층 및 탄소의 높은 전도도를 사용하기 위한 또 다른 기술을 개시한다.

[0024]

실리콘 또는 또 다른 고용량 삽입 물질("p셀")이 코어(일부 구체 예에서 코어는 고도로 전도성일 수 있음)에 의해 지지되고 외부 층(또 다른 셀)에 의해 전기-활성 이온으로부터가 아니라 전해질로부터 적어도 부분적으로 코팅되는 경우의 일부 나노구조물이 전술한 일부 문제점을 극복하는 것을 돋는다는 것을 예상치 못하게 발견하였다. 이러한 나노구조물의 예를 도 1A-B에 나타냈다. 나노구조물(100)은 코어(102) 주위에 형성될 수 있으며, 상기 코어는 중실(solid) 또는 중공(hollow) 구조일 수 있다. 코어는 전도성 물질(예컨대, 탄소, 금속)을 포함할 수 있으며 일부 구체 예에서 상기 전도성 물질은 나노구조물(100)의 또 다른 구성성분에 대한 기계적 지지를 제공한다. 나노구조물(100)은 코어(102)를 완전하게 또는 부분적으로 둘러싸는 둘 이상의 셀(104 및 106)을 포함할 수 있다. 일반적으로, 적어도 하나의 내부 셀은 고용량 활물질, 예컨대 실리콘, 게르마늄, 및 주석을 포함한다. 다른 외부 셀은 과도한 팽창, 나쁜 전자 전도성, 나쁜 SEI 층 형성 등을 비롯한 상기 고용량 물질들의 일부 바람직하지 않은 특성을 감소시킬 수 있다.

[0025]

코어-셀 구조

[0026]

도 1A는 일부 구체 예에 따르는 나노구조물(100)의 측면도를 나타낸다. 나노구조물(100)은 코어(102), 하나의 내부 셀(102), 및 하나의 외부 셀(106)을 포함한다. 나노구조물이 임의의 현실적인 수의 내부 셀을 가질 수 있음을 이해하여야 하며(예컨대, 약 1 내지 50, 더욱 구체적으로는 약 1 내지 10), 이는 일반적으로 요구되는 기능, 예컨대 전기적 연결, 기계적 지지, 용량 향상, 및 SEI 층 작용에 의해 추진된다. 명확성을 위하여, 이하의 설명은 하나의 내부 셀(104)을 갖는 나노구조물(100)에 관계한다. 그렇지만, 이러한 설명은 또 다른 구성에 대하여도 적용될 수 있음을 이해하여야 한다.

[0027]

나노구조물(100)의 가장 긴 치수를 기본 치수(principal dimension)(L)이라 한다. 일반적으로, 필수적인 것은 아니지만, 코어(102) 및 셀(104 및 106)은 전체 기본 치수를 통하여 연장되는데; 즉 코어와 모든 셀이 실질적인

공통 축을 공유하며, 상기 공통 축이 기본 치수이다. 일부 구체 예에서, 하나 이상의 셀은 나노구조물(100)의 기본 치수보다 더 짧다. 예를 들면, 외부 셀은 기본 치수보다 약 90% 미만, 약 75% 미만, 또는 약 50% 미만으로 연장될 수 있다. 또한, 셀은 코어 또는 대응하는 내부 셀(이들을 합하여 내부 충이라 함)을 상기 셀이 연장하는 지점까지 완전히 덮을 수 있다. 그 대신에, 셀은 내부 충을 부분적으로 덮고 내부 충의 일부분이 노출되도록 한다. 예를 들면, 셀은 최소 약 10%, 최소 약 50%, 또는 최소 약 90%의 내부 충 영역을 노출시킬 수 있다. 셀은 내부 충 위에 개별적인 또는 상호연결된 패치를 형성할 수 있다.

[0028] 도 1B는 나노구조물(100)의 단면도(즉 평면도)를 나타낸다. 나노구조물 및 각 개별 구성성분의 단면 형상은 일반적으로 조성, 결정학적 구조 (예컨대, 결정질, 비정질), 크기, 중착 공정 파라미터, 및 또 다른 요인에 의존한다. 형상은 또한 사이클링 동안 변할 수 있다. 단면-형상의 불규칙성은 특수한 치수 특징을 요구한다. 이러한 응용을 위하여, 단면 치수는 기본 치수, 예컨대 길이를 가로지르는 단면의 가장자리 상에서 가장 멀리 떨어진 두 지점 사이의 거리로서 정의된다. 예를 들면, 실린더형 나노-로드(nano-rod) 서클의 단면 치수는 원형 단면의 지름이다.

[0029] 한 구체 예에서, 코어-셀 구조는 로드 또는 와이어 상부에 등지형 또는 동심형 충을 형성하며, 여기서 하나의 축이 또 다른 외부 충에 의해 둘러싸여, 예컨대 도 1B에 도시된 구조와 유사한 한 세트의 동심형 실린더를 형성한다. 또 다른 구체 예에서(도시되지 않음), 나노구조물의 각각의 충은 자신 및 다른 충 주위에 감겨져서 (rolled) 나선형(spiral)을 형성하는 시트이다. 단순화를 위하여, 이러한 두 가지 구체 예를 코어-셀 구조라 칭한다.

[0030] 동심형 코어-셀 구체 예에서, 모든 셀 충이 코어 및/또는 또 다른 셀 충에 대하여 완전한 동심형일 필요는 없다는 것에 유의하라. 예를 들면, 셀 중의 하나 또는 그 이상은 코어 주위의 완전한 각도 범위를 덮지 않을 수도 있다. 이러한 갭(gap)은 기본 치수의 길이에 따라 완전히 또는 부분적으로 연장될 수도 있다. 또한, 일부 구체 예에서, 코어 셀 구조는 비-로드(non-rod)/와이어 형상을 가정할 수도 있다. 예로서는 입자(구형, 타원형 등), 기판에 뿐만 아니라 피라미드, 다중 로드(rod)를 갖는 스파이더 구조 및/또는 공통 연결 지점 또는 연결로부터 연장된 입자 등이 있다. 또한, 로드(rod) 또는 또 다른 구조물은 비-선형 형상일 수 있으며, 이는 축 위치가 휘어지거나 심지어 뒤틀린 케도로 간주되는 형상을 포함한다. 나노구조물 형상 및 크기의 다양한 예는 미국 특허 출원 12 / 437,529, (2009.05.07. 출원)에 제시되어 있으며, 본 문헌은 참고문헌으로 본 명세서에 수록된다.

[0031] 이하에서 설명하는 많은 치수들이 나노구조물을 함유하는 전극의 전기화학적 사이클링 동안 변할 수 있음에 주목하라. 따라서, 모든 치수는 초기 사이클링 이전에 새롭게 중착된 나노구조물에 대하여 제공된다. 또한, 일부 구체 예에서, 예비-리튬화(pre-lithiation) (예컨대, 구조물의 중착 동안 또는 직후 나노구조물에 리튬을 예비-로딩하기)가 중착 공정의 일부분으로 간주되고 이에 따라 이하에서 제시되는 치수 설명에서 고려됨에 주목하라.

[0032] 일부 구체 예에서, 코어의 평균 단면 치수는 약 5 나노미터 내지 500 나노미터, 또는 더욱 구체적인 예에서, 약 10 나노미터 내지 100 나노미터이다. 이러한 치수는 일반적으로 코어 물질(예컨대, 전도도, 압축도), 실리콘을 함유하는 내부 충의 두께, 및 또 다른 파라미터에 의존할 것이다. 예를 들면, 고속 배터리 적용분야는 나노구조물의 전반적인 저항을 감소시키기 위한 더 큰 코어를 요구할 수 있다. 일반적으로, 코어의 단면 치수(및 이하에서 더욱 설명되는 셀의 두께)는 나노구조물의 길이를 따라 실질적으로 변하지 않는다. 그렇지만, 일부 구체 예에서, 코어 (및 아마도, 수득된 나노구조물)는 길이를 따라 차츰 가늘어지거나(taper) 또는 변화하는 단면 치수를 가질 수 있다.

[0033] 동일하거나 또는 또 다른 구체 예에서, 코어의 평균 길이 (L) (또는 기본 치수)는 약 1 마이크로미터 내지 100 센티미터, 또는 일부 더욱 구체적인 실시예에서, 약 1 마이크로미터 내지 10 밀리미터, 또는 더욱 구체적으로, 약 1 마이크로미터 내지 100 마이크론이다. 또 다른 범위는 다음을 포함할 수 있다: 약 1 마이크로미터 내지 10 센티미터, 약 1 마이크로미터 내지 1 센티미터, 약 1 마이크로미터 내지 100 밀리미터. 평균 길이는 코어의 길이에 의해 결정될 수 있다. 브랜치 형상(나뭇가지-유사) 나노구조물의 길이는 모든 가지의 평균 길이이다. 또한, 메쉬-유사 구조로 상호연결된 나노구조물(예컨대, 탄소 섬유 종이)이 일반적으로 평균 개구 크기(opening size)와 관련하여 설명되며, 상기 개구 크기는 약 10 나노미터 내지 10 밀리미터, 또는 더욱 구체적인 예에서, 약 100 나노미터 내지 1 밀리미터일 수 있다. 나노구조물의 평균 길이는 일반적으로 전기 전도도 및 기계적 지지 고려요소에 의해 유도된다. 예를 들면, 더 긴 나노와이어는 상호연결된 네트워크를 형성할 수 있으며 이는 전도성 기판이 필요 없는 전극에 제공될 수 있다.

[0034] 일부 구체 예에서, 코어(102)는 중실형이다. 예를 들면, 코어는 섬유(탄소, 금속), 로드(rod), 와이어, 또는 또 다른 유형의 형상일 수 있다. 또 다른 구체 예에서, 코어는 예컨대 도 4에 도시된 바와 같은 중공형(예컨대, 튜

브-유사) 구조일 수 있으며, 상기 도 4는 코어 주위에 형성된 중공 코어(402) 및 셀을 도시한다. 중공 코어는 최초 중실 코어로부터 형성될 수 있다. 예를 들면, 중실 코어가 수축되거나 또는 부분적으로 제거되어 중공 코어를 형성할 수 있다. 또 다른 구체 예에서, 중공 코어는 코어 물질을 추후 제거되는 템플레이트(template) 주위에 증착시킴으로써 형성될 수 있다. 일부 구체 예에서, 탄소 단일 벽 나노튜브(SWNT) 또는 다중-벽 나노튜브(MWNT)가 코어로서의 역할을 할 수 있다. 이러한 중공 나노구조물의 단면 프로파일은 환상 중실 영역(채워진 코어 영역)(solid region)에 의해 둘러싸인 중공 내부 영역(void region)을 포함한다. 나노구조물의 채워진 코어 영역(402)에 대한 중공 코어 내부 영역의 단면 비는 약 0.01 내지 100, 더욱 구체적으로 약 0.01 내지 10이다. 중공 나노구조물의 단면 치수는 기본 치수(예컨대 전형적으로 축)를 따라 실질적으로 일정할 수 있다. 그 대신에, 중공 나노구조물은 기본 치수를 따라 점차 가늘어질 수 있다. 일부 구체 예에서, 다중 중공 나노구조물은 다중벽 나노튜브와 유사한 코어-셀 배치를 형성할 수 있다

[0035] 전술한 바와 같이, 적어도 하나의 내부 셀은 전형적으로 이하에서 더욱 설명하는 유형의 고용량 물질을 포함한다. 그렇지만, 코어 및 또 다른 셀이 또한 나노구조물의 전반적인 용량에 기여할 수 있다. 일부 구체 예에서, 나노구조물의 각 구성성분을 위한 물질 및 치수 선택은 고용량 물질을 함유하는 하나 이상의 내부 셀이 전체 나노구조물 용량의 최소 약 50%, 또는 더욱 구체적인 예에서, 최소 약 75% 또는 최소 약 90%를 제공하도록 시해될 수 있다.

[0036] 내부 셀 중의 물질의 함량은 도 1B에 도시된 바와 같이 상기 셀의 평균 두께(T1)에 의해 결정된다. 전기-활성 이온의 삽입 및 제거 동안 고도 활물질(예컨대, 실리콘)이 자신의 파괴 응력(fracture stress) 수준 이하로 유지되도록 상기 두께가 선택될 수 있다. 일반적으로, 평균 내부 셀 두께는 고용량 물질의 결정학적 구조(예컨대, 결정질 또는 비정질), 코어(102)의 평균 단면 치수(D), 코어(102) 및 외부 셀(106)을 위하여 사용되는 물질, 내부 셀을 위하여 사용되는 물질(예컨대, 도편트), 용량 및 속도 조건, 및 또 다른 인자에 의존한다. 평균 두께는 약 5 나노미터 내지 500 나노미터, 또는 더욱 구체적인 예에서 약 10 나노미터 내지 100 나노미터일 수 있다.

[0037] 외부 셀(106)은 내부 셀(104)을 코팅하고 내부 셀(104)이 전해질과 접촉(및 유해한 SEI 층을 형성)하는 것을 방지하도록 설계되어, 전기-활성 이온이 코어쪽으로 그리고 코어로부터 이동하도록 하고, 활성 층 내에서 나노구조물 사이의 전기적 접촉을 향상시키고, 전도성 기판이 사용되거나 및/또는 또 다른 공정에서 전도성 기판과의 기계적 및/또는 전기적 연결을 형성하도록 할 수 있다. 외부 셀(106)의 두께(T2)는 전술한 하나 이상의 기능을 제공하도록 선택될 수 있다. 일부 구체 예에서, 외부 셀의 두께는 약 1 나노미터 내지 100 나노미터, 또는 더욱 구체적인 예에서 약 2 나노미터 내지 50 나노미터이다.

코어-셀 물질

[0039] 코어(102)는 한 가지 이상의 기능을 할 수 있는데, 예컨대 또 다른 요소에 대하여 기계적 지지를 제공하고, 전자 전도도를 제공하고, 전기-활성 이온에 대한 삽입 위치를 제공하고, 또 다른 기능을 할 수 있다. 코어용 물질은 이러한 기능 및 또 다른 공정(예컨대, 셀 증착, 전극 및 전기화학 전지 구성)이 가능하도록 선택될 수 있다. 예컨대 탄소 섬유, 탄소 메쉬, 탄소 직물, 탄소 종이, 단일 벽 탄소 나노튜브, 다중-벽 탄소 나노튜브, 결정형 실리콘 나노와이어, 아연 산화물 나노와이어, 주석 산화물 나노와이어, 인듐 산화물 나노와이어, 금속 섬유, 금 속으로 코팅된 탄소 섬유, 등과 같은 여러 물질들이 최근에 활용가능하며 배터리 제조에 적합해졌다.

[0040] 일부 구체 예에서, 코어(102)는 탄소를 포함한다. 코어의 탄소 함량은 최소 약 50%, 또는 더욱 구체적인 예에서, 최소 약 90% 또는 최소 약 99%일 수 있다. 코어를 제조하기 위하여 사용될 수 있는 또 다른 물질은 실리콘, 게르마늄, 주석, 알루미늄, 리튬, 티타늄, 및 상기 물질의 산화물 및 질화물이다. 또한, 이하에서 설명하는 다양한 도편트가 전술한 1종 이상의 물질과 혼합되어 사용될 수도 있다.

[0041] 내부 셀의 한 가지 주된 기능은 전기-활성 이온을 위한 삽입 위치를 제공하는 것이다. 따라서, 큰 전기화학적 용량을 갖는 물질(고용량 물질로 칭함)이 일반적으로 내부 셀을 위하여 선택된다. 일부 구체 예에서, 내부 셀(104)은 실리콘을 포함한다. 내부 셀 중의 실리콘 함량은 최소 약 50%, 또는 더욱 구체적인 예에서, 최소 약 90% 또는 최소 약 99%일 수 있다. 실리콘은 비정질 구조(a-Si), 결정질 구조(c-Si), 또는 비정질 및 결정질 구조의 혼합(a/c-Si)을 가질 수 있다. 일부 실리콘은 사이클링 동안 구조적 변화를 겪는다는 것에 주목하라. 따라서, 이하의 값들은 사이클링하지 않은 새롭게 증착된 내부 층에 대하여 제공된다. 일부 구체 예에서, 내부 셀의 a-Si 대 c-Si의 비율은 약 0 내지 100, 또는 더욱 구체적인 예에서, 약 0.1 내지 10이다. 일부 구체 예에서, 상기 비율은 약 0 내지 1이다. 또 다른 구체 예에서, 내부 셀은 주로 a-Si이다.

- [0042] 일부 구체 예에서, 내부 셀은 계르마늄, 주석, 알루미늄, 티타늄, 탄소, 뿐만 아니라 이를 물질의 산화물 및 질화물(예컨대, 실리콘 산화물, 주석 산화물, 티타늄 산화물), 및 또 다른 물질을 포함한다. 이러한 물질은 내부 셀 중의 실리콘 및/또는 탄소와 혼합될 수 있다.
- [0043] 동일하거나 또는 또 다른 구체 예에서, 내부 셀은 1종 이상의 도편트, 예컨대, 주기율표의 III 및 V 족 원소를 포함한다. 예를 들면, 실리콘 함유 나노구조물은 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨, 포스포러스(phosphorous), 비소, 안티몬, 및 비스무스로 구성된 군으로부터의 하나 이상의 원소로 도핑될 수 있다. 또한 일부 전도도 강화 성분이 활성 층의 전하 이동 특성을 개선한다는 것을 밝혔다. III 및 V족 이외의 또 다른 도편트 원자가 사용될 수도 있다. 예로서 황, 셀레늄, 등이 있다. 도핑된 실리콘은 도핑되지 않은 실리콘과 비교하여 더 큰 전자 또는 정동 밀도를 가진다(예컨대, 페르미 준위가 전도대 또는 가전자대에 가까이 또는 심지어 그 안쪽으로 이동하여, 더 큰 전도도를 유발한다). 일부 구체 예에서, 1종 이상의 도편트는 약 10^{14} 내지 10^{19} 원자/입방센티미터의 농도를 가진다. 또 다른 구체 예에서, 1종 이상의 도편트는 약 10^{19} 내지 10^{21} 원자/입방센티미터의 농도를 가진다. 또 다른 구체 예에서, 농도는 약 10^{21} 내지 10^{23} 원자/입방센티미터이다. 도편트는, 셀의 형성 동안, 스픈-온 코팅(spin-on coating), 이온 주입(ion implantation) 등을 사용하여 내부 셀로 도입될 수 있다(예컨대, 전구체 기체를 함유하는 1종 이상의 실리콘이 CVD 증착 동안 1종 이상의 도편트 함유 기체와 함께 도입될 수 있다).
- [0044] 외부 셀은, 전극의 활성 층 내 나노구조물 사이의 전도도를 향상시키고, 기판이 사용되는 경우 기판과의 기계적 및/또는 전기적 연결을 형성하고, 바람직하지 않은 SEI 층의 형성을 방지하고, 내부 셀쪽으로 또는 내부 셀로부터의 활성 이온의 침투를 허용하고, 그리고 또 다른 기능을 수행하는 것을 돋는 물질을 포함할 수 있다. 일부 구체 예에서, 외부 셀은 탄소를 포함할 수 있다. 외부 셀의 탄소 함량은 최소 약 50%, 또는 더욱 구체적인 예에서, 최소 약 90% 또는 최소 약 99%일 수 있다. 일부 구체적인 예에서, 외부 셀은 그라파이트, 그라펜, 그라펜 산화물, 금속 산화물(예컨대, 티타늄 산화물) 및/또는 또 다른 물질을 포함할 수 있다.
- [0045] 코어-셀 구조를 포함하는 전극
- [0046] 전술한 나노구조물을 포함하는 다양한 전극 구성이 실시될 수 있다. 일부 구체 예에서, 전극은 도 2A 및 2B에 도시된 바와 같이 전도성 기판(202)을 포함한다. 전도성 기판(202)은, 나노구조물(204)을 지지하고 배터리 단자(206)의 일부(예컨대 기판(202)을 단자에 연결시키는 유연성 텁)와 나노구조물(204) 사이의 전자적 통로를 제공하기 위하여 사용될 수 있다. 기판은 비교적 평탄 또는 평면(예컨대, 약 1 마이크로미터 내지 50 마이크로미터 두께의 포일 또는 플레이트) 또는 실질적으로 비-평면(예컨대, 구형, 콘(cone)형, 아크(arc), 안장(saddle)형 등)일 수 있다. 일부 실시예에서, 기판은 메쉬, 천공된 시트, 다포체(foam), 펠트(felt) 등일 수 있다. 전형적으로, 필수적이지는 않지만, 기판은 최소 약 10^3 S/m, 또는 더욱 구체적으로 최소 약 10^6 S/m 또는 심지어 최소 약 10^7 S/m의 전도도를 갖는 전도성일 것이다. 적절한 기판 물질의 예에는 구리, 티타늄, 알루미늄, 스테인리스 강, 도핑된 실리콘, 및 또 다른 물질등이 있다.
- [0047] 일부 구체 예에서, 나노구조물은 탄성 중합체 결합제(elastomeric binder) 없이 기판과 상호연결될 수 있다. 이러한 구체 예의 한 가지 실시예를 도 2A에 나타낸다. 기판 및 외부 셀 물질은 결합을 보장하도록 세심하게 선택될 수 있다. 예를 들면, 일부 금속 기판(예컨대, 구리, 스테인리스 강)은 예컨대 나노구조물의 외부 셀 내에 존재하는 탄소와, 이를 둘 사이에 특정 열 및 압력을 가해질 때, 결합을 형성한다. 동일하거나 또는 또 다른 구체 예에서, 결합은 특정한 외래 화학종(예컨대, 금속 입자)를 활물질 구조 내에 도입 및 융합시킴으로써 더욱 강화될 수도 있다.
- [0048] 예를 들면, 나노구조물은 고온 (200-700°C) 및, 일부 예에서, 나노구조물이 (예컨대, 융합되어) 상호간에 및/또는 기판과 다중 결합을 형성하는 압력을 사용하여, 상호간에 및/또는 기판에 대하여 어닐링될 수 있다. 이는 기계적 및 전기적 상호연결 둘 모두를 제공한다. 금속성 기판(예컨대, 구리 또는 스테인리스 강)과 나노구조물의 탄소 부분 사이의 결합을 생성하기 위하여 상기 전술한 온도에서 약 10-60 분 소요된다. 결합은 코어, 내부 셀, 또는 외부 셀과 형성될 수 있음에 주목하라. 예를 들면, 탄소 코어는 내부 및 외부 셀의 증착 이전에 기판에 결합할 수 있다.
- [0049] 일부 구체 예에서, 높은 온도 및 압력을 사용하여 나노구조물을 기판에 어닐링시킨다. 예를 들면, 노출된 실리콘(예컨대, 내부 셀 내) 또는 탄소(예컨대, 외부 셀 또는 코어 내) 부분을 갖는 나노구조물은 기판(예컨대, 구리 또는 스테인리스 강)에 대하여 압착될 수 있다. 압력은 약 1 내지 100 대기압(더욱 구체적으로 약 1 내지

10 대기압)일 수 있으며 온도는 약 200°C 내지 700°C(더욱 구체적으로 약 300°C 내지 500°C)일 수 있다. 전공 또는 불활성 기체 환경을 사용하여 전극 구성성분의 산화를 방지할 수 있다. 활성층 내부 및 활성 층과 기판 사이의 충분한 결합을 형성하기 위하여 공정은 약 15 분 내지 2 시간 소요된다.

[0050] 일부 구체 예에서, 탄소 코어 및 실리콘 내부 셀을 가공하여 금속성 기판과 반응하는 규화물을 형성할 수 있다. 일단 규화물이 형성되면, 부분적으로 형성된 나노구조물을 기판에 대하여 압착시키고(예컨대, 0.5-5 대기압) 전체 스택을 가열하여 나노구조물을 사이 그리고 나노구조물과 기판 사이의 화학 결합을 형성한다.

[0051] 또 다른 구체 예에서, 나노구조물을 폴리머 결합제(예컨대, PVDF, CMC) 및 전도성 첨가제(예컨대, 카본 블랙, 수퍼 P)와 반응시키고 기판 상에 코팅할 수 있다. 도 2B에 도시된 실시예는 나노구조물(204)을 기판 코팅에 부착시킨 결합제(208)를 나타낸다. 더욱 작은 나노와이어에 대하여, 닉터 블레이드 코팅(doctor blade coating)이 적절할 수 있는 반면, 더 큰 나노와이어는 특별한 기술(예컨대, 압출, 라미네이션)을 요구할 수 있다.

[0052] 일부 전극 구성은 기판을 요구하지 않는다. 기계적 지지 및 전자 통로가 나노구조물, 더욱 구체적으로는 나노구조물의 네트워크에 의해 제공된다. 이러한 한 실시예를 도 2C에 나타낸다. 나노와이어(204)가 상호연결되고 이러한 네트워크의 하나 이상의 측면이 배터리 단자(206)의 일부에 직접 부착된다. 네트워크는 탄소 섬유 종이(예컨대, Applied Sciences in Cedarville, Ohio사로부터 구입가능하며, 약 40 m^2/g 의 표면적을 갖는 60 nm PR-25 나노섬유로부터 형성된 것), 탄소 섬유 메쉬, 3-D 나노구조물(예컨대, 나무-유사 구조물)에 의해 제공될 수 있다.

제조

[0053] 나노구조물 제조의 특정 공정을 나타내는 일반적인 공정 흐름도가 도 3에 제시된다. 공정(300)은 코어의 증착으로 시작될 수 있다(블록(302)). 이러한 작업의 한 예는 어닐링 또는 열분해가 뒤따르는, 전기-방사이다. 전기-방사 폴리머 예에는 폴리아마이드 6, 폴리아마이드 6/12, 폴리아크릴산, 폴리우레탄, 플루오로폴리머, PESO, 바이오플리머, 콜라겐, 및 키토산 등이 있다. 일부 이러한 물질은 Elmarco s.r.o. in the Czech Republic 사로부터 구입가능하다. 폴리머 및 공정 조건의 선택은 전술한 치수를 갖는 탄소-함유 코어의 생성을 가능하게 하여야 한다. 특정 용매 기초 전기방사 기술을 사용하여 약 80 나노미터만큼 작거나 또는 가능하면 이보다 더 작은 평균 지름을 갖는 섬유를 달성하는 것이 가능할 수도 있다.

[0054] 또 다른 구체 예에서, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 피치(pitch), 또는 레이온(rayon)의 산화 및 열 분해를 사용하여 코어를 형성할 수 있다. 예를 들면, 폴리아크릴로니트릴을 공기 중에서 약 300 °C까지 가열할 수 있으며, 이는 많은 수소 결합을 깨뜨리고 상기 물질을 산화시킨다. 산화된 PAN을 그 후 아르곤과 같은 불활성 기체 대기 를 갖는 로(furnace)에 넣고 약 2000 °C까지 가열하여, 물질의 흑연화(graphitization)를 유도하고, 분자 결합 구조를 변화시킨다. 올바른 조건에서 가열될 때, 이러한 사슬들은 측면으로(side-to-side) 결합하여(사다리 폴리머), 좁은 그라펜 시트를 형성하며 이는 최종적으로 하나의, 젤리-롤 형상 또는 둥근형상의 필라멘트로 통합된다.

[0055] 예컨대 제조된 나노구조물을 기판에 부분적으로 또는 완전히 결합시키는 것과 같은 전극 형성의 일부 작업은 도 3에 제시된 작업 중 어느 하나 이후에 수행될 수 있음에 주목하라. 예를 들면, 코어는 내부 및 외부 셀을 증착하기 이전에 기판에 결합될 수 있다. 또한, 예컨대 도펀트를 나노구조물의 하나 이상의 요소에 도입하는 단계, 부분적으로 제조된 나노구조물을 처리하는 단계와 같은 일부 처리 작업이 도 3에 도시된 임의 증착 작업의 일부일 수 있다.

[0056] 공정(300)은 그 후 내부 셀의 증착(블록 (304))으로 진행된다. 본 작업에서 사용된 증착 방법의 예로는 CVD, PECVD, PVD, 및 용매-기초 방법 등이 있다. 예를 들면, CVD 공정에서 실란을 약 300°C 내지 700°C 온도 및 약 1 Torr 내지 760 Torr에서 상기 형성된 코어 상부로 통과시킬 수 있다.

[0057] 코어를 생성하기 위한 또 다른 기술에는 증기-액체-고체(vapor-liquid-solid, VLS) 또는 증기-고체(vapor-solid, VS) 성장 방법, 화학 기상 증착, 무-템플레이트 용액 상 방법, 예컨대 비-제한적으로 용액-액체-고체(solution-liquid-solid, SLS) 성장, 용매열(solvothermal), 열수(hydrothermal), 콜-겔(sol-gel), 및 초 유체-액체-고체(supercritical fluid-liquid-solid, SFLS) 방법 등이 있다.

[0058] 일부 구체 예에서, 내부 셀 및, 가능한 경우, 외부 셀은 전기방사 동안 코어와 함께 형성될 수 있다. 예를 들면, 특이성 있게 설계된 노즐이 나노구조물의 다중 요소를 "함께-방출(co-extrude)"시킬 수 있다. 동일 또는 대안적인 구체 예에서, 전기방사에 사용되는 일부 폴리머에 대하여 섬유를 형성하는 하나 이상의 상 분리가 진

행된다.

- [0060] 일부 구체 예에서 내부 셀을 증착하기 위한 작업(304)이 복수의 내부 셀을 형성하기 위하여 상이한 증착 방법 및 물질을 사용하여 여러 번 반복될 수 있음에 주목하라.
- [0061] 공정(300)은 그 후 외부 셀의 증착(블록 (306))으로 계속된다. 본 작업에서 사용되는 증착 방법의 예로는 당(sugar) 또는 탄소 기초 폴리머 증착 및 어닐링, 탄소-기초 기체 열분해(예컨대, 아세틸렌 사용) 등이 있다. 예를 들면, 탄소 함유 외부 셀은 촉매가 있거나 또는 없이 메탄, 에탄, 또는 또 다른 적절한 탄소 함유 전구체를 사용하여 형성할 수 있다. 전구체를 니켈, 크롬, 몰리브덴, 또는 임의 또 다른 적절한 촉매 상에 통과시키고 탄소 층을 상기 촉매 상부에 증착시킨다. 탄소 셀 나노구조물은 촉매를 부분적으로 제조된 나노구조물의 표면 상에 증착시킴으로써 형성할 수 있다. 촉매의 예로는 금, 알루미늄, 주석, 인듐, 납, 철, 니켈, 티타늄, 구리, 및 코발트 등이 있다. 탄소 전구체를 그 후 촉매된 실리콘 서브-구조물 상에 흘려보내서 탄소 층을 형성한다. 또한, 천연 가스(메탄과 또 다른 고급 탄화수소의 혼합물)를 실리콘 나노구조물의 층 상부에서 연소시켜 탄소 층을 증착시킬 수 있다. 또 다른 방법은 유기 매질을 사용하는 코팅을 포함하며, 이는 추후에 베이킹되어 탄소 잔류물을 남긴다. 예를 들면, 실리콘 나노와이어를 글루코오스 또는 폴리머 용액 내에 침적한다. 용액이 나노와이어 메쉬 내로 침투하도록 한 후에, 상기 실리콘 나노와이어를 상기 용액으로부터 제거하고 베이킹한다. 글루코오스는 나노와이어 상에 탄소 잔류물을 남긴다.
- [0062] 산화물, 예컨대 티타늄 산화물을 함유하는 외부 셀은, 용액 기초 증착, 원자 층 증착, 또는 금속 도금을 사용하여 기저 물질(예컨대, 티타늄)을 증착하는 것으로부터 시작하여, 그 후 예를 들면, 상기 증착물을 고온에서 산화체에 노출시켜, 상기 기저 물질의 산화물을 형성한다.
- [0063] 전극 및 배터리 예
- [0064] 전술한 나노구조물을 양극 및/또는 음극 배터리 전극을 형성하기 위하여 사용할 수 있다. 배터리 전극을 그 후 스택 또는 젤릴 롤로 조립한다. 도 5A는 일부 구체 예에 따라 양극(502), 음극(504), 및 두 시트의 격리판(506a 및 506b)을 포함하는 정렬된 스택의 측면도를 나타낸다. 양극(502)은 양극 층(502a) 및 양성의 코팅안된 기판 부분(502b)을 가질 수 있다. 유사하게, 음극(504)은 음극 층(504a) 및 음성의 코팅안된 기판 부분(504b)을 가질 수 있다. 많은 구체 예에서, 음극 층(504a)의 노출된 영역이 양극 층(502a)의 노출된 영역보다 조금 더 커서, 음극 층(504a)의 삽입 물질에 의해 양극 층(502a)으로부터 방출된 리튬 이온의 포획(trapping)을 보장한다. 한 구체 예에서, 음극 층(504a)은 한 가지 또는 그 이상의 방향(전형적으로 모든 방향)에서 양극 층(502a)을 넘어 최소 약 0.25 내지 5 mm 연장된다. 더욱 구체적인 실시예에서, 음극 층은 양극 층을 넘어 모든 방향에서 약 1 내지 2 mm 더 연장된다. 일부 구체 예에서, 격리판 시트(506a 및 506b)의 모서리(edge)는 적어도 음극 층(504a)의 외부 모서리를 넘어 연장되어 또 다른 배터리 구성성분에 대한 전극의 전자적 절연을 제공한다. 양성의 코팅안된 부분(502b)은 양극 단자로의 연결을 위하여 사용될 수 있으며 음극(504) 및/또는 격리판 시트(506a 및 506b)를 넘어 연장될 수 있다. 이와 유사하게, 음성의 코팅안된 부분(504b)은 음극 단자로의 연결을 위하여 사용될 수 있으며 양극(502) 및/또는 격리판 시트(506a 및 506b)를 넘어 연장될 수 있다.
- [0065] 도 5B는 정렬된 스택의 평면도를 나타낸다. 양극(502)이 평탄한 양성 집전체(502b)의 양쪽 측면상에 두 개의 양극 층(512a 및 512b)을 갖는 것으로 도시된다. 유사하게, 음극(504)이 평탄한 음성 집전체의 양쪽 측면상에 두 개의 음극 층(514a 및 514b)을 갖는 것으로 도시된다. 양극 층(512a), 대응하는 격리판 시트(506a), 및 대응하는 음극 층(514a) 사이의 간격은, 특히 전지의 첫 번째 사이를 이후에, 최소화되어 존재하지 않게 된다. 전극과 격리판은 젤리 롤 내에서 치밀하게(tightly) 합쳐지거나 또는 스택 내에 배치되고 그 후 단단한 케이스 내에 삽입된다. 전해질이 도입되고 리튬 이온이 격리판을 통하여 두 전극을 순환함에 따라 첫 번째 사이클이 모든 간격 및 건조 영역을 제거한 이후에, 전극과 격리판이 케이스 안쪽에서 팽창하는 경향이 있다.
- [0066] 감겨진 설계(wound design)가 통상적인 배치이다. 길고 좁은 전극이 두 시트의 격리판과 함께 감겨져서 서브-어셈블리가 되며, 이는 종종 젤리롤이라 불리며, 굽은 케이스, 종종 실린더형 케이스의 내부 치수에 따라 형상 및 크기가 정해진다. 도 6A는 양극(606) 및 음극(604)을 포함하는 젤리 롤의 평면도를 나타낸다. 전극들 사이의 백색 공간은 격리판 시트를 나타낸다. 젤리 롤은 케이스(602)에 삽입된다. 일부 구체 예에서, 젤리롤은 중심에 삽입된 주축(608)을 가질 수 있으며 상기 주축은 최초 감김 지름(winding diameter)을 정의하며 내부 감김재(inner wind)가 중심 축 영역을 점유하는 것을 방지한다. 주축(608)은 전도성 물질로 제조될 수 있으며, 일부 구체 예에서, 상기 주축은 전지 단자의 일부일 수 있다. 도 6B는 젤리 롤로부터 연장된 양극 템(612)과 음극 템(614)을 갖는 젤리 롤의 투영도를 나타낸다. 상기 템들은 전극 기판의 코팅안된 부분에 용접될 수 있다.

- [0067] 전극의 길이 및 폭은 전극 층 및 집전체의 두께 및 전지의 전체 치수에 의존한다. 예를 들면, 18 mm 지름 및 65 mm 길이의 종래 18650 전지는 약 300 내지 1000 mm 길이의 전극을 가질 수 있다. 낮은 속도/고용량 응용분야에 대응하는 더 짧은 전극은 더 두꺼우며 더 적은 감김수를 가진다.
- [0068] 실린더형 설계가 일부 리튬 이온 전지에 대하여 바람직할 수 있는데 왜냐하면 전극이 사이클링 동안 팽창하고 케이스에 대하여 압력을 가하기 때문이다. 둑근 케이스는 충분히 얇으나 여전히 충분한 압력을 유지하도록 제조될 수 있다. 각기둥형 전지가 유사하게 감겨질 수 있으나, 이의 케이스는 내부 압력으로 더 긴 측면을 따라 굽어질 수 있다. 더욱이, 압력은 전지의 상이한 부분에서 균일하지 않을 수 있으며 각기둥형 전지의 코너는 빈 채로 남겨질 수 있다. 비어 있는 포켓은 리튬 이온 전지에서 바람직하지 않을 수 있는데 왜냐하면 전극은 전극이 팽창하는 동안 이러한 포켓 내로 불균일하게 밀리는 경향이 있기 때문이다. 더욱이, 전해질은 응집하여 포켓 내의 전극들 사이에 견조 영역을 남길 수 있으며, 이는 전극들 사이의 리튬 이온 전달에 나쁜 영향을 미친다. 그럼에도, 일부 응용분야에 대하여, 예컨대 직사각형 형성 요인에 의해 영향을 받는 분야에서, 각기둥형 전지가 적절하다. 일부 구체 예에서, 각기둥형 전지는 감긴 각기둥형 전지와 직면하는 일부 곤란성을 회피하기 위하여 전극 및 격리판 시트의 직사각형 스택을 사용한다.
- [0069] 도 7은 감긴 각기둥형 젤리롤의 평면도를 나타낸다. 젤리 롤은 양극(704) 및 음극(706)을 포함한다. 전극들 사이의 백색 공간은 격리판 시트를 나타낸다. 젤리 롤은 직사각형의 각기둥형 케이스에 삽입된다. 도 6A 및 6B에 도시된 실린더형 젤리롤과는 달리, 각기둥형 젤리롤을 감는 것은 젤릴 롤의 중심부의 평탄 연장된 부분으로 시작된다. 한 구체 예에서, 젤리 롤은 젤리롤의 중심부에 주축(도시되지 않음)을 포함할 수 있고 상기 주축에 전극과 격리판이 감기게 된다.
- [0070] 도 8A는 전극들 사이에서 교대하는 양극 및 음극 그리고 격리판의 복수의 세트를 포함하는 적층형 전지의 측면도를 나타낸다. 적층형 전지의 한 가지 장점은 그 스택이 거의 모든 형상으로 형성될 수 있으며, 특히 각기둥형 전지에 적절하다는 것이다. 그렇지만, 이러한 전지는 전형적으로 양극과 음극의 다중 세트 및 더욱 복잡한 전극 배열을 요구한다. 집전체 텁은 전형적으로 각 전극으로부터 연장되고 전체 집전체에 연결되어 전지 단자를 형성한다.
- [0071] 일단 전극이 전술한 바와 같이 배열되면, 전지는 전해질로 채워진다. 리튬 이온 전지 내 전해질은 액체, 고체, 또는 젤일 수 있다. 고체 전해질을 갖는 리튬 이온 전지를 리튬 폴리머 전지라 한다.
- [0072] 전형적인 액체 전해질은 1종 이상의 용매와 1종 이상의 염을 포함하며, 이들 중 적어도 하나는 리튬을 포함한다. 첫 번째 충전 사이클 동안(종종 형성 사이클(formation cycle)이라 칭함), 전해질의 유기 용매가 음극 표면에서 부분적으로 분해하여 고체 전해질 간기 층(SEI 층)을 형성할 수 있다. 경계층은 일반적으로 전기적으로는 절연성이나 이온적으로는 전도성이어서, 리튬 이온이 이를 통하여 지나갈 수 있다. 경계층은 또한 추후의 충전 서브-사이클에서의 전해질의 분해를 방지한다.
- [0073] 일부 리튬 이온 전지에 대하여 적절한 비-수용성 용매의 일부 예는 다음을 포함한다: 사이클릭 카보네이트(예컨대, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 및 비닐에틸렌 카보네이트(VEC)), 비닐렌 카보네이트(VC), 락톤(예컨대, 감마-부티로락톤(GLB), 감마-발레로락톤(GVL) 및 알파-안겔리카 락톤(AGL)), 선형 카보네이트(예컨대, 디메틸 카보네이트(DMC), 메틸 에틸 카보네이트(MEC), 디에틸 카보네이트(DEC), 메틸 프로필카보네이트(MPC), 디프로필카보네이트(DPC), 메틸 부틸 카보네이트(NBC) 및 디부틸 카보네이트(DBC)), 에테르(예컨대, 테트라하이드로푸란(THF), 2-메틸테트라하이드로푸란, 1,4-다이옥산, 1,2-디메톡시에탄(DME), 1,2-디에톡시에탄 및 1,2-디부톡시에탄), 나이트라이트(예컨대, 아세토니트릴 및 아디포니트릴) 선형 에스테르(예컨대, 메틸 프로피오네이트, 메틸 피발레이트(pivalate), 부틸 피발레이트 및 옥틸 피발레이트), 아마이드(예컨대, 디메틸 포름아마이드), 유기 포스페이트(예컨대, 트리메틸 포스페이트 및 트리옥틸 포스페이트), 및 S=O 그룹을 함유하는 유기 화합물(예컨대, 디메틸 살폰 및 디비닐 살폰), 및 이들의 혼합.
- [0074] 비-수용성 액체 용매는 혼합되어 사용될 수 있다. 이러한 혼합의 예는 사이클릭 카보네이트-선형 카보네이트, 사이클릭 카보네이트-락톤, 사이클릭 카보네이트-락톤-선형 카보네이트, 사이클릭 카보네이트-선형 카보네이트-락톤, 사이클릭 카보네이트-선형 카보네이트-에테르, 및 사이클릭 카보네이트-선형 카보네이트-선형 에스테르의 혼합을 포함한다. 한 구체 예에서, 사이클릭 카보네이트는 선형 에스테르와 혼합될 수 있다. 또한, 사이클릭 카보네이트는 락톤 및 선형 에스테르와 혼합될 수 있다. 구체적인 실시예에서, 사이클릭 카보네이트 대 선형 에스테르의 비율은 약 1:9 대 10:0, 바람직하게는 2:8 대 7:3의 부피비이다.

- [0075] 액체 전해질의 염은 다음 중 하나 이상을 포함할 수 있다: LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiCF₃SO₃, LiC(CF₃SO₂)₃, LiPF₄(CF₃)₂, LiPF₃(C₂F₅)₃, LiPF₃(CF₃)₃, LiPF₃(이소-C₃F₇)₃, LiPF₅(이소-C₃F₇), 사이클릭 알킬 그룹을 갖는 리튬 염(예컨대, (CF₂)₂(SO₂)_{2x}Li 및 (CF₂)₃(SO₂)_{2x}Li), 그리고 이들의 혼합. 통상적인 혼합은 LiPF₆ 및 LiBF₄, LiPF₆ 및 LiN(CF₃SO₂)₂, LiBF₄ 및 LiN(CF₃SO₂)₂를 포함한다.
- [0076] 한 구체 예에서 액체 비수용성 용매(또는 용매의 혼합) 중의 염의 전체 농도는 최소 약 0.3 M; 더욱 구체적인 실시예에서, 염의 농도는 최소 약 0.7M이다. 농도 상한은 용해도 한계에 의해 정의될 수 있거나 또는 약 2.5 M 이하; 더욱 구체적인 실시예에서, 약 1.5 M이하이다.
- [0077] 고체 전해질은 전형적으로 격리판 없이 사용되는데 왜냐하면 그 자체가 격리판으로서의 역할을 하기 때문이다. 고체 전해질은 전기적으로는 절연성이며, 이온적으로는 전도성이며, 그리고 전기화학적으로 안정하다. 고체 전해질 구조에서, 전술한 액체 전해질 전지에 대해서와 동일할 수 있는, 리튬 함유 염이 사용되나, 유기 용매에 용해되지 않으며 오히려 고체 폴리머 복합체 내에서 유지된다. 고체 폴리머 전해질의 예는 실행 동안 부착되거나 또는 이동하기 위한 전해질 염의 리튬 이온에 대하여 활용가능한 비공유 전자쌍을 갖는 원자를 함유하는 모노머로부터 생성된 이온 전도성 폴리머일 수 있으며, 그 예로는 폴리비닐리텐 플루오라이드 (PVDF) 또는 클로라이드 또는 이들 유도체의 코폴리머, 폴리(클로로트리플루오로에틸렌), 폴리(에틸렌-클로로트리플루오로-에틸렌), 또는 폴리(불화 에틸렌-프로필렌), 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO) 및 옥시메틸렌 연결된 PEO, 삼작용성 우레탄과 가교결합된 PEO-PPO-PEO, 폴리(비스(메톡시-에톡시-에톡사이드))-포스파젠 (MEEP), 이작용성 우레탄과 가교결합된 트리올-형 PEO, 폴리((올리고)옥시에틸렌)메타크릴레이트-co-알칼리 금속 메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리메틸메타크릴레이트 (PNMA), 폴리메틸아크릴로니트릴 (PMAN), 폴리실록산 및 이들의 코폴리머 및 유도체, 아크릴레이트계 폴리머, 또 다른 유사한 무-용매 폴리머, 전술한 폴리머의 조합으로서 응축되거나 또는 가교-결합되어 상이한 폴리머를 형성하는 것, 및 전술한 폴리머 중 임의 것의 물리적 혼합물 등이 있다. 또 다른 덜 전도성인 폴리머가 전술한 폴리머와 조합되어 사용되어 얇은 라미네이트의 강도를 향상시킬 수 있으며 그 예로는 폴리에스테르 (PET), 폴리프로필렌 (PP), 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN), 폴리비닐리텐 플루오라이드 (PVDF), 폴리카보네이트 (PC), 폴리페닐렌 설파이드 (PPS), 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 등이 있다.
- [0078] 도 9는 한 구체 예를 따르는 감긴 실린더형 전지(wound cylindrical cell)의 단면도를 나타낸다. 젤리 롤은 나선형으로 감긴 양극(902), 음극(904), 및 두 시트의 격리판(906)을 포함한다. 젤리 롤은 전지 케이스(916)에 삽입되고, 캡(918)과 개스킷(920)이 상기 전지를 밀봉하기 위하여 사용된다. 일부 구체 예에서 후속 작업(즉, 작업(208)) 이후까지 전지가 밀봉되지 않음에 주목하라. 일부 경우, 캡(912) 또는 케이스(916)는 안전 장치를 포함한다. 예를 들면, 안전 분기공(safety vent) 또는 파열 벨브가 사용되어, 과도한 압력이 배터리 내에서 발생하는 경우 파괴되어 개방될 수 있다. 일부 구체 예에서, 단방향 기체 방출 벨브가 사용되어 양극 물질의 활성 동안 발생되는 산소를 방출한다. 또한, 정 온도 계수 (positive thermal coefficient, PTC) 장치가 캡(918)의 외부 표면이 양극 단자로서 사용될 수 있는 반면, 전지 케이스(916)의 외부 표면은 음극 단자로서의 역할을 할 수 있다. 대안적인 구체 예에서, 배터리의 극성이 역전되어, 캡(918)의 외부 표면이 음극 단자로서 사용되고, 한편 전지 케이스(916)의 외부 표면이 양극 단자로서의 역할을 한다. 템(908 및 910)이 사용되어 양극 및 음극과 이에 대응하는 단자들 사이에 연결을 형성할 수 있다. 적절한 절연 개스킷(914 및 912)이 삽입되어 내부 단락의 가능성을 방지할 수 있다. 예를 들면, Kapton™ 필름이 내부 절연을 위하여 사용될 수 있다. 제조 동안, 전지를 밀봉시키기 위하여 캡(918)이 케이스(916)에 크림핑(crimping)될 수 있다. 그렇지만 이러한 작업에 앞서, 전해질(도시되지 않음)이 첨가되어 젤리 롤의 중공 내부 공간을 채운다.
- [0079] 견고한 케이스가 전형적으로 리튬 이온 전지에 요구되는 한편, 리튬 폴리머 전지는 유연한, 포일-유형(폴리머 라미네이트) 케이스 내로 패킹될 수 있다. 케이스용으로 다양한 물질이 선택될 수 있다. 리튬-이온 배터리에 대하여, Ti-6-4, 또 다른 Ti 합금, Al, Al 합금, 및 300 시리즈 스테인리스 강이 양극 전도성 케이스 부분 및 엔드 캡(end cap)에 대하여 적절할 수 있으며, 상업적으로 순수한 Ti, Ti 합금, Cu, Al, Al 합금, Ni, Pb, 및 스테인리스 강이 음극 전도성 케이스 부분 및 엔드 캡에 대하여 적절할 수 있다.
- [0080] 전술한 배터리 응용분야에 추가하여, 금속 규화물은 연료 전지(예컨대, 음극, 양극, 및 전해질용으로), 이질-접합 태양 전지 활물질, 다양한 형태의 집전체, 및/또는 흡수 코팅에서 사용될 수 있다. 이러한 응용분야 중 일부는 금속 규화물 구조에 의해 제공되는 큰 표면적, 규화물 물질의 큰 전도도, 및 신속하고 저렴한 증착 기술의

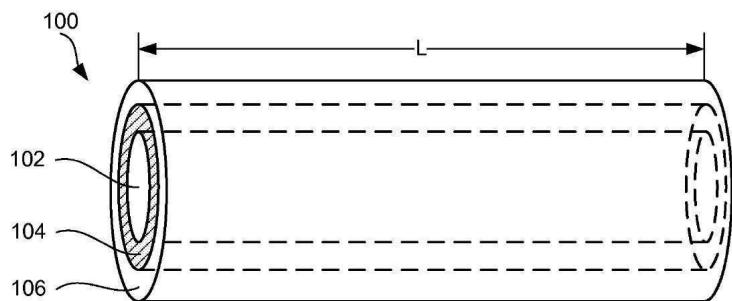
이익을 얻을 수 있다.

[0081] 결론

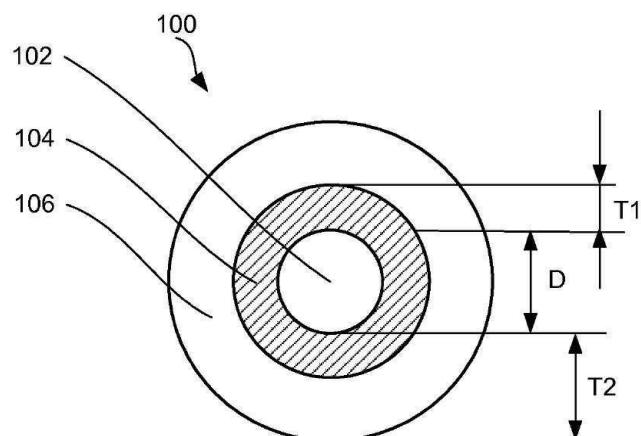
비록 전술한 발명이 명확한 이해를 위하여 일부 상세사항에 대하여 기술되었으나, 일부 변화 및 변형이 첨부된 청구범위의 범위를 벗어나지 않으면서 실시될 수 있음을 명백하다. 본 발명의 공정, 시스템 및 장치를 실시하기 위한 많은 대안적인 방법이 존재함을 주목하라. 따라서, 본 발명의 구체 예는 단지 예시적인 것이고 제한적인 것은 아니며, 본 발명은 본 발명에 주어진 상세사항에 제한되지 않는다.

도면

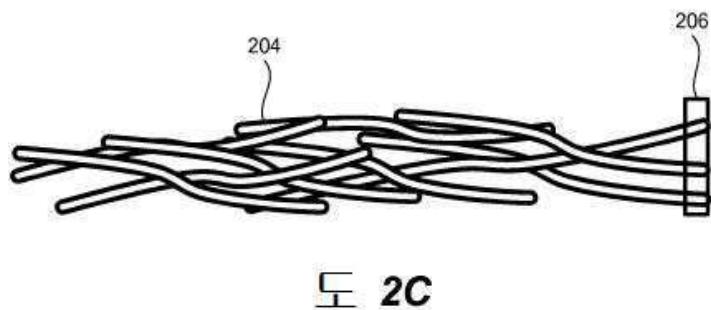
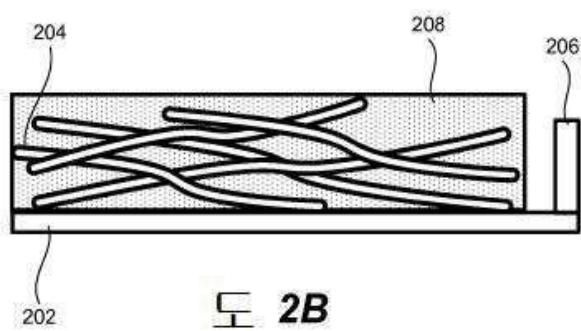
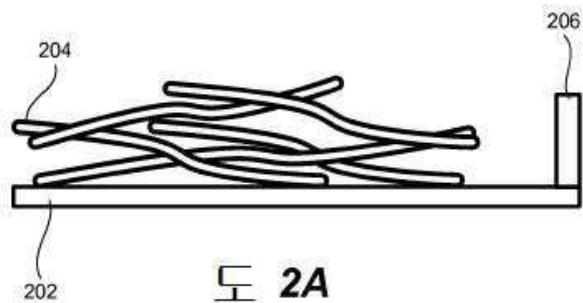
도면1a



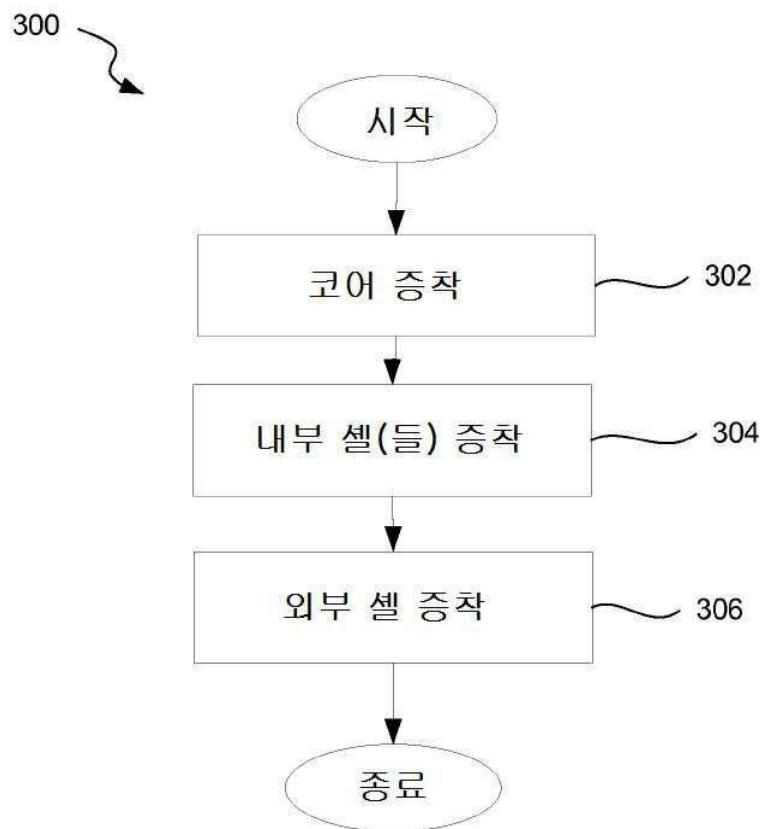
도면1b



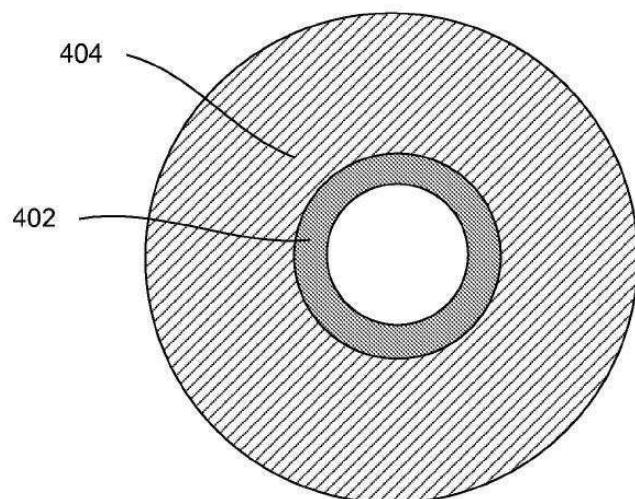
도면2



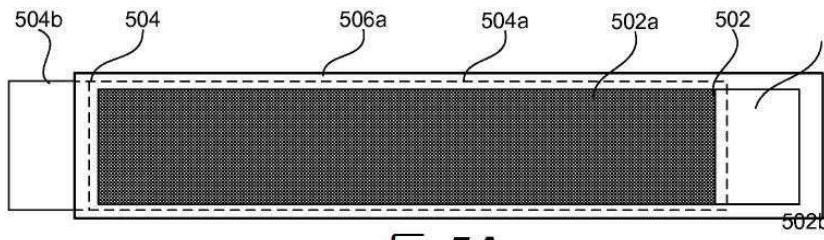
도면3



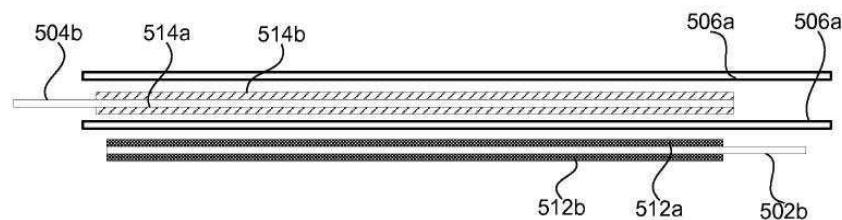
도면4



도면5

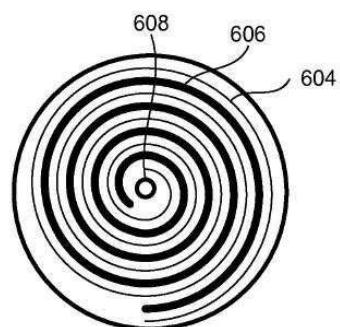


도 5A

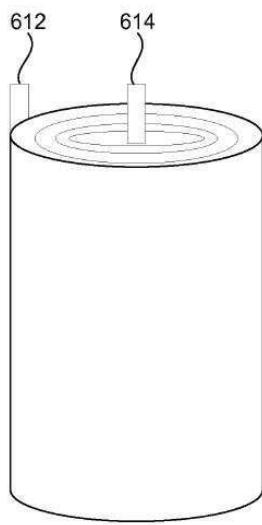


도 5B

도면6

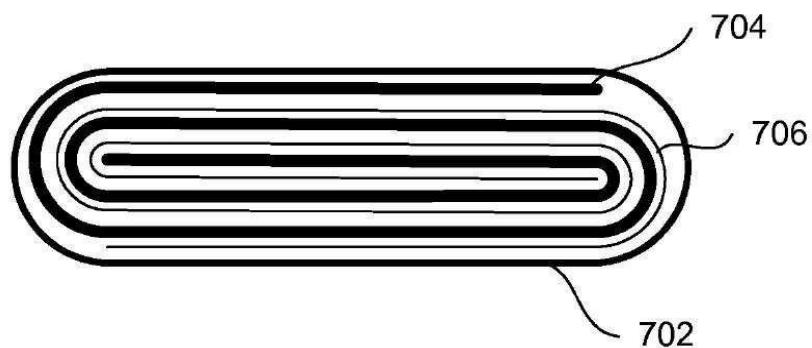


도 6A

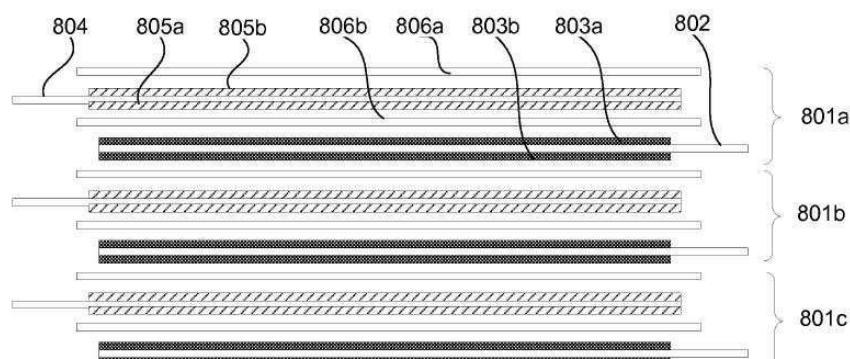


도 6B

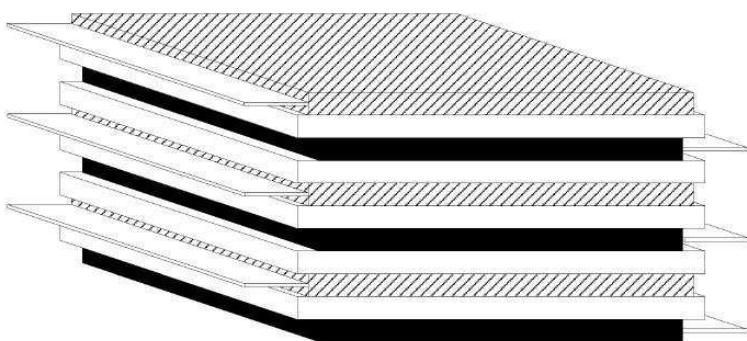
도면7



도면8



도 8A



도 8B

도면9

