



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월05일
(11) 등록번호 10-2323287
(24) 등록일자 2021년11월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/134 (2010.01) HO1M 10/052 (2010.01)
HO1M 4/02 (2006.01) HO1M 4/38 (2006.01)
HO1M 4/62 (2006.01) HO1M 4/66 (2006.01)
HO1M 4/74 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
HO1M 4/134 (2013.01)
HO1M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7033780(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2012년10월02일
심사청구일자 2020년12월22일
- (85) 번역문제출일자 2020년11월24일
- (65) 공개번호 10-2020-0135576
- (43) 공개일자 2020년12월02일
- (62) 원출원 특허 10-2020-7001010
원출원일자(국제) 2012년10월02일
심사청구일자 2020년02월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/058418
- (87) 국제공개번호 WO 2013/052456
국제공개일자 2013년04월11일
- (30) 우선권주장
61/543,791 2011년10월05일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2000208167 A*
JP2006073480 A*
JP2009181827 A*
WO2011109477 A2
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
월드 매터리얼 인코포레이티드
미국 94304 캘리포니아주 팔로 알토 하노버 스트리트 2625
- (72) 발명자
주, 이민
미국 94538 캘리포니아주 프레몬트 그림머 테라스 43064
두, 천성
미국 94539 캘리포니아주 프레몬트 팔로 베르데 콤포스 511
신, 준
미국 95129 캘리포니아주 산 호세 포레스트 놀 드라이브 1044
- (74) 대리인
양영준, 정은진, 백만기

전체 청구항 수 : 총 15 항

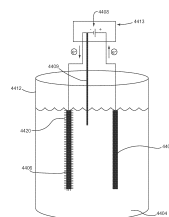
심사관 : 조우정

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 배터리용 실리콘 나노구조체 활물질, 및 그에 관련된 공정, 조성물, 구성요소 및 디바이스

(57) 요약

본 발명은 리튬 배터리, 특히 재충전가능 이차 리튬 배터리 또는 리튬-이온 배터리(LIB)와 같은 재충전가능 에너지 저장 디바이스에 사용하기 위한 나노구조체 물질에 관한 것이다. 본 발명은 배터리 활물질로서 사용하기 위한 나노구조체 물질을 포함하는 물질, 구성요소 및 디바이스, 및 그러한 나노구조체 물질을 포함하는 리튬 이온 (뒷면에 계속)

대표도



배터리(LIB) 전극뿐만 아니라, 그에 관련된 제조 방법을 포함한다. 예시적 나노구조체 물질은, 실리콘 나노와이어 및 코팅된 실리콘 나노와이어와 같은 실리콘계 나노구조체, 흑연 입자 또는 구리 전극 플레이트 상에 배치된 실리콘 나노와이어와 같은, 활물질 또는 집전체를 포함하는 기판상에 배치된 나노구조체, 및 다공성 구리 및/또는 흑연 분말 기판상에 형성된 고용량 활물질 나노구조체를 포함하는 LIB 애노드 복합체를 포함한다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/387 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

H01M 4/661 (2013.01)

H01M 4/663 (2013.01)

H01M 4/74 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬-이온 배터리(lithium-ion battery: LIB) 애노드(anode) 구성요소를 형성하는 방법으로서,

집전체 구조체 상에 흑연 분말을 포함하는 적어도 하나의 기판 구조체를 배치하는 단계 - 상기 흑연 분말은 1 μm 내지 50 μm 의 평균 크기를 가지는 흑연 입자들 형태임 -;

전해 셀 내의 상기 흑연 입자들의 하나 이상의 표면 바로 위에 복수의 실리콘-포함 불연속 나노구조체들을 피착하는 단계 - 상기 나노구조체들은 성장 템플릿의 사용 없이, 그리고 금속 촉매의 사용 없이, 전기화학 피착에 의해 상기 흑연 입자들의 하나 이상의 표면 바로 위에서 하나 이상의 실리콘-포함 전구체 물질을 환원시킴으로써 형성되고, 상기 형성시 상기 복수의 실리콘-포함 불연속 나노구조체들은 상기 흑연 입자들의 상기 하나 이상의 표면에 부착됨 -; 및

상기 복수의 실리콘-포함 불연속 나노구조체들을 예비-리튬화(pre-lithiating)하는 단계

를 포함하는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전기화학 피착은 80 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 수행되는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 집전체 구조체는 구리(Cu) 구조체, 흑연 구조체, 및 니켈(Ni) 구조체 중 적어도 하나를 포함하는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 집전체 구조체는 Cu 필름, Cu 포일, Cu 메쉬 구조체(mesh structure), 및 Cu 스폰지 구조체(sponge structure) 중 적어도 하나를 포함하는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 집전체 구조체는 흑연 필름, 카본지, 흑연 포일 구조체, 흑연 분말 복합체, 및 탄소 분말 복합체 중 적어도 하나를 포함하는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 집전체 구조체 및 그 위에 형성되고 부착된 상기 복수의 실리콘-포함 불연속 나노구조체들 상에 배치되는 상기 적어도 하나의 기판 구조체를 포함하는 LIB 애노드 구성요소를 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 흑연 분말은 상기 흑연 입자들을 함께 부착하기 위한 하나 이상의 바인더 물질과 결합되는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 하나 이상의 바인더 물질은 CMC(carboxymethyl cellulose), PVDF(polyvinylidene fluoride), SBR(styrene butadiene rubber) 및 PAA(polyacrylic acid) 중 적어도 하나를 포함하는, 리튬-이온

배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서, 집전체 구조체 상에 흑연 분말을 포함하는 적어도 하나의 기관 구조체를 배치하는 단계는, 흑연 포일 또는 다공성 Cu 구조체 상에 하나 이상의 바인더 물질과 결합된 흑연 분말을 코팅하는 단계를 더 포함하는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 복수의 실리콘-포함 불연속 나노구조체는 형성 시에 단결정(monocrystalline) 실리콘을 포함하는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 복수의 실리콘-포함 불연속 나노구조체들을 예비-리튬화하는 단계는, 상기 전해 셀 내의 적어도 하나의 용매에 용해된 리튬 전구체를 포함하는 용액을 제공하는 단계와 리튬을 줄이기 위해 전위 전압을 상기 전해 셀에 인가하는 단계 - 리튬 원자는 상기 복수의 실리콘-포함 불연속 나노구조체와 합금됨 -;를 포함하는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 리튬 전구체는 LiPF_6 (lithium hexafluorophosphate) 및 LiBOB (lithium bis(oxalato)borate) 중 적어도 하나를 포함하는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 기관 구조체는, 상기 기관 구조체의 적어도 한 표면 상에 형성된 하나 이상의 표면 특징부를 포함하고, 상기 피착하는 단계는 상기 하나 이상의 표면 특징부 바로 위로 상기 복수의 실리콘-포함 불연속 나노구조체를 피착하는 단계를 추가로 포함하는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 하나 이상의 표면 특징부들은 상기 적어도 하나의 기관 구조체의 적어도 한 표면상에 형성된 하나 이상의 돌출부를 포함하는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 하나 이상의 표면 특징부들은 상기 적어도 하나의 기관 구조체의 적어도 한 표면상에 형성된 복수의 오목부 또는 트렌치를 포함하는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 리튬 배터리, 특히 재충전가능 이차 리튬 배터리 또는 리튬-이온 배터리(LIB)와 같은 재충전가능 에너지 저장 디바이스에 사용하기 위한 나노구조체 물질에 관한 것이다. 본 발명은, 배터리 활물질로서 사용하기 위한 나노구조체 물질을 포함하는 물질, 구성요소 및 디바이스, 및 그러한 나노구조체 물질을 포함하는 리튬 이온 배터리(LIB) 전극뿐만 아니라, 그에 관련된 제조 방법을 포함한다. 예시적 나노구조체 물질은 실리콘 나노와이어 및 코팅된 실리콘 나노와이어와 같은 실리콘계 나노구조체, 흑연 입자 또는 구리 전극 플레이트 상에 배

[0001]

치된 실리콘 나노와이어와 같은, 활물질 또는 집전체를 포함하는 기관상에 배치된 나노구조체, 및 다공성 구리 및/또는 흑연 분말 기관상에 형성된 고용량 활물질 나노구조체를 포함하는 LIB 애노드 복합체를 포함한다. 본 발명은 활물질 나노구조체, 및 LIB 애노드 활물질 및 집전체 상에 실리콘 나노구조체를 전기화학 피착(electrochemical deposition; ECD)하는 것을 포함하는 나노구조체 가공에 관련된 제조 방법을 포함한다. 본 발명은 또한, 실리콘 및 흑연 물질을 포함하는 LIB 애노드에 사용하기 적합한, 바인더, 전해질, 전해질 첨가제 및 SEI(solid electrolyte interfaces)를 포함하는 LIB 물질뿐만 아니라, 그에 관련된 구성요소, 디바이스 및 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래의 LIB는 용량, 에너지 밀도 및 사이클 수명이 열악하다. 실리콘(Si)은 리튬(Li)에 대한 ~4200 mAh/g의 높은 이론적 비용량(specific capacity) 및 낮은 방전 전위를 포함하는 매력적인 특성으로 인해 LIB의 활물질로서 광범위하게 연구되어 왔다. Si은 흑연보다 전압 평탄부(voltage plateau)가 약간 더 높아서, 매력적인 안전성 특성을 갖는다. Si은 풍부하고 저렴한 물질이며, 리튬화된(lithiated) Si는 리튬화된 흑연보다 통상적인 리튬-이온 배터리 전해질에서 더 안정하다.

[0003] 실리콘의 매력적인 특성에도 불구하고, 활물질로서 Si을 사용하고자 하는 상업적 시도는 성공적이지 않았다. 고품질 Si계 애노드 물질의 양산에 이용가능한 적절한 방법의 부족, 리튬화(lithiation) 및 탈리튬화(delithiation) 동안 Si의 높은 부피 팽창 및 수축의 불리한 결과를 해결할 해결책의 부족, 및 Si의 낮은 진성도전율(intrinsic conductivity)을 해결할 해결책의 부족을 포함하는 여러 인자가 이와 같은 성공의 부족에 기여한다. 고품질의 비용 효율적인 LIB용 Si계 애노드 물질; Si계 LIB에 사용하기 위한 물질, 복합체 및 LIB 구성요소; 그러한 물질을 제조하고 사용하기 위한 방법, 및 관련된 LIB 디바이스 및 구성요소 및 그에 관련된 방법에 대한 요구가 존재한다.

[0004] 리튬 이온 배터리(LIB)를 포함하는 종래의 리튬 배터리는 통상적으로 애노드, 캐소드, 캐소드와 애노드를 분리하는 분리막 물질, 및 전해질을 포함한다. 대부분의 시판 LIB의 애노드는 일반적으로 흑연 분말 및 바인더 물질의 혼합물로 코팅된 구리 포일 집전체를 포함한다. 대부분의 시판 LIB의 캐소드는 일반적으로 리튬 전이금속 산화물계 캐소드 물질로 코팅된 알루미늄 포일 집전체를 포함한다. 종래의 LIB 애노드는, 제한된 충전 용량을 가지며, 더 높은 에너지 밀도, 더 높은 전력 밀도 및 더 긴 배터리 수명에 대한 증가하는 요구를 만족할 수 없는, 흑연과 같은 인터칼레이션-기반(intercalation-based) 활물질을 포함한다. 이론적 충전 용량이 ~4200 mAh/g인, 실리콘(Si)과 같은 LIB용 리튬(Li) 합금 활물질에 대해 광범위한 연구 및 개발 노력들이 이루어졌다. 하지만, 여러 문제점으로 인해 실리콘계 LIB의 상업화가 저해되었다.

[0005] 박막 Si 활물질은 LIB에 사용하기 위한 최근 연구의 주제였지만, 박막 Si은 나노구조체의 표면적이 크지 않고, 높은 체적 유속(volumetric flux) 시 분쇄되기 쉽다. Si 나노물질을 제조하기 위한 저온법은 Si 분말 활물질을 제조하기 위해 Si을 분말하는(ball-milling) 단계를 포함하지만, 그러한 방법은 크고 일정하지 않은 입자 크기 및 낮은 결정도를 갖는 저품질 Si 입자를 초래한다.

[0006] LIB 활물질용 고급 실리콘 나노구조체의 제조는 통상적으로, 실리콘 나노와이어와 같은 실리콘 나노구조체를 고온 촉매 성장시키는 것을 포함하는 화학 기상 피착(CVD) 또는 습식 화학 기술을 수반한다. 예를 들어, 그러한 방법들은, 각각의 개시 내용 전체가 본 명세서에 참조로 포함된, 미국 특허 제7842432호 및 제7776760호, 미국 특허출원 제12/824485호 및 제12/783243호, 및 미국 가출원 제61/511826호에 개시된다. 실리콘계 나노구조체의 통상적인 제조 방법은 고온에서 실리콘 나노구조체를 촉매 성장시키기 위한 촉매 물질로서 금(Au)을 사용하는 것을 포함한다. 금은 높은 화학적 안정성으로 인해 촉매 물질로서 광범위하게 사용되지만, 금은 고가이므로, 실리콘계 물질의 양산에 사용하기에 이상적인 물질이 아니다. 개시 내용 전체가 본 명세서에 참조로 포함된 미국 가출원 제61/511826호에 개시된 바와 같이, LIB 활물질용 실리콘 나노구조체의 촉매 성장을 위해 금의 대안으로서 구리 촉매 물질이 제안되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] LIB에 사용하기 적합한, 특히 LIB 애노드의 활물질로서 사용하기 적합한 고품질 실리콘계 물질을 양산하는 비용 효율적인 방법들에 대한 요구가 존재한다. 또한, 그러한 실리콘 나노구조체를 제조하기 위해 촉매 물질의 사용을 필요로 하지 않는 저온 공정에 대한 요구가 존재한다. 또한, 적절한 디바이스 성능을 보장하기 위해 제조

중에 그러한 실리콘 나노구조체의 물리적 및 화학적 특성에 대한 제어를 향상시키는 것에 대한 요구가 존재한다. 또한, 실리콘이 부착되는 기관과의 접촉 강도가 향상된 고품질 실리콘 활물질에 대한 요구가 존재한다.

[0008] 추가로, 리튬화 및 탈리튬화 동안 발생하는 실리콘의 큰 체적 팽창 및 수축을 수용하는 물질, 구성요소, 디바이스 및 방법에 대한 요구가 존재한다. 실리콘의 큰 체적 변화와 관련된 문제점은 활물질 열화, 활물질 구조에 대한 예측할 수 없는 변화, 집전체로부터 애노드 물질의 박리, 도전을 손실, SEI 열화, 부적절하거나 과량의 SEI 형성, 및 과량의 실리콘 활성 사이트에 기인한 바람직하지 않은 부반응을 포함한다. 이들 부작용들은 배터리 물질 및 시스템의 예측할 수 없는 변화에 기여하여, 배터리 시스템의 작동 특성에 있어서 큰 이력 현상(hysteresis)을 유발한다.

[0009] 본 발명은 제조 동안 및 복수의 충전 사이클에 걸쳐, 및 배터리가 노출되는 다양한 조건하에서 배터리 물질 및 구성요소 특성에 대한 제어를 제공하는 해결책을 포함하는, 이러한 및 다른 문제점들에 대한 해결책을 제공한다. Si 활물질, 특히 Si 및 흑연 활물질을 포함하는 LIB 애노드 물질에 사용하기에 적합한, LIB 바인더 물질, 전해질 물질 및 SEI 물질 또는 층에 대한 요구가 존재한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 LIB 구성요소 및 디바이스, 특히 실리콘계 LIB 애노드에 사용하기 위한 고품질 실리콘계 물질을 제조하는 비용 효율적인 신규한 방법을 포함한다. 본 발명에 의해 그러한 실리콘 물질, 특히 실리콘 나노구조체를 제조하기 위한 고도의 제어가능한 저온 공정이 가능하다. 또한, 본 발명은 그러한 실리콘 물질의 비촉매 제조를 포함하며, 이로써 촉매 물질 및 고온 공정이 요구되지 않는다. 본 발명의 이들 공정에 의해, 특정 요건들을 지속적으로 만족시키기 위해 물리적 및 화학적 특성이 잘 제어될 수 있는 고품질 물질의 제조가 가능하다. 이러한 고품질 물질은 배터리 시스템 성능의 일관성 및 예측가능성을 제공하고, 복수의 충전 사이클 및 이들이 속하는 다양한 조건에 걸쳐 이들 물질 및 배터리 디바이스의 변화에 대한 제어를 가능하게 한다. 본 발명의 고품질 물질은 LIB 디바이스에서의 예측할 수 없는 불리한 변화들에 기여하고 배터리 작동 특성에 큰 이력 현상을 유발하는, 비가역적인 바람직하지 않은 부작용들을 방지한다.

[0011] 본 발명은 전기화학 피착을 통해 적어도 하나의 고용량 LIB 활물질을 포함하는 불연속(discrete) 나노구조체를 기관상에 직접 피착하는 방법뿐만 아니라, 그에 관련된 조성물, 디바이스 및 구성요소를 포함한다. 바람직한 실시형태에서, Si을 하나 이상의 활물질 및/또는 집전체 구조체 바로 위에 전기화학 피착하여 Si계 LIB 애노드를 형성한다. 한 예시적 실시형태에서, Si은, LIB 애노드 물질로서 사용될 수 있는, Cu 플레이트, 메쉬 또는 스폰지와 같은 구리(Cu) 집전체 상에 전기화학 피착된다. 다른 예시적 실시형태에서, Si을 흑연 입자상에 전기화학 피착하여 Si-흑연 복합체 LIB 애노드 물질을 형성한다. 이러한 접근에 의해, LIB 애노드에 사용하기에 적합한 활물질 나노구조체의 저온, 무-촉매(catalyst-free) 및 무-성장 템플릿(growth template-free) 제조가 가능하다. 이러한 접근에 의해, 낮은 성장 온도에서 고 결정성 Si 나노구조체를 제조하고 Si 피착 및 Si의 물리적 및 화학적 특성에 대한 제어를 향상시키는 것이 가능하다. 또한, 이러한 접근에 의해, Si 나노구조체 활물질과 집전체 및/또는 활물질 간의 접착력을 향상시키는 것이 가능하다.

[0012] 본 발명은 Si 및 흑연 복합체 애노드 물질을 포함하는 Si계 LIB 애노드 활물질에 적합한, 바인더, 전해질 및 전해질 첨가제, 및 SEI 물질 및 층을 추가로 포함한다. 이들 물질은, Si 물질과 상호작용하도록 설계되지 않고 리튬화 동안 고용량 활물질의 체적 팽창을 처리할 수 없는 종래의 LIB 물질에 비해 향상된 Si계 물질과의 상호작용을 제공한다.

[0013] 본 발명의 추가 특징 및 장점은 후속하는 설명에 서술될 것이며, 일부는 설명으로부터 명백하거나 본 발명의 실시예에 의해 알 수 있다. 본 발명의 장점은 구조체에 의해 실현되고 이루어지며, 상세설명 및 청구항뿐만 아니라 첨부 도면에서 특히 지적될 것이다.

[0014] 상술한 개요 및 후속하는 상세 설명 모두는 예시적이며 설명적이고, 청구된 바와 같은 본 발명의 추가 설명을 제공하고자 의도되는 것으로 이해하여야 한다. 본 발명에 도시 및 설명된 특정 구현들은 본 발명의 예시이며 본 발명의 범위를 임의의 방식으로 제한하고자 의도되지 않는 것으로 이해해야 한다. 사실상, 간결함을 위해, 종래의 전자제품, 제조, 디바이스, 나노구조체, 시스템의 다른 기능적 양태, 시스템의 개별 작동 구성요소의 구성요소, 및 그에 관련된 방법은 본 출원에서 상세히 설명하지 않을 수 있다.

[0015] 간결함을 위해, 활물질, 기관, 기관-활물질 복합체, 바인더, 전해질 물질, 및 SEI 층 및 물질에 대한 물질, 결정 구조, 결정도(crystallinity), 형태(morphology), 형상 및 크기의 각각의 모든 가능한 조합은 본 출원에서

명백하게 설명되지 않을 수 있다. 하지만, 본 발명은 활물질 나노구조체, 기관, 기관-활물질 복합체, 바인더, 전해질 물질, SEI 층 및 물질, 및 추가 조성물, 구조체 및 디바이스 구성요소에 대해 본 출원에 설명된 개별 특징들의 임의의 조합을 포함한다. 또한, 비록 본 발명의 관련된 공정들의 가능한 각 변형들이 본 출원에서 상세히 명백하게 설명되지 않을 수 있지만, 본 발명의 방법은 본 출원에 설명된, 개별 공정 파라미터들의 조합, 및 그의 변형 및 변경들을 포함한다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 본 발명의 각 실시형태의 개별 특징들은 원하는 결과를 달성하기 위해 변형될 수 있다. 그러한 변형들은 본 발명의 범위에 포함된다.

도면의 간단한 설명

[0016]

본 출원에 포함되며 명세서의 일부를 형성하는 첨부 도면은 본 발명을 예시하며, 상세설명과 함께, 본 발명의 원리를 설명하고 적절한 기술분야의 당업자가 본 발명을 실시하고 이용하는 것을 가능하게 하도록 하는 역할을 한다.

도 1a 및 1b는 종래의 전기화학 피착(ECD) 기술을 위한 전해 셀(electrolytic cells)을 도시한다.

도 2a-2k는 본 발명의 하나 이상의 ECD 기술을 이용하여 기관상에 피착된 적어도 하나의 LIB 활물질을 포함하는 나노구조체를 도시한다.

도 3a-3i는 개별 나노구조체의 상이한 공간 영역에 걸쳐 상이하거나 변화하는 물질 조성을 갖는 나노구조체를 도시한다.

도 4a-4d는 흑연 포일 기관의 SEM(scanning electron microscope) 이미지를 도시한다.

도 5a-5c는 흑연 포일 집전체 기관, 및 본 발명의 하나 이상의 ECD법에 따라 흑연 포일 바로 위에 형성된 불연속 Si 나노구조체들을 포함하는 각종 복합체 LIB 애노드 구조체의 사진을 도시한다.

도 6a-22b는 본 발명의 각종 ECD 법에 따라 흑연 포일 기관상에 형성된 불연속 Si 활물질 나노구조체들의 SEM 이미지를 도시한다.

도 23은 흑연 분말 기관이 위에 형성된 흑연 포일 기관을 도시한다.

도 24a-24c는 본 발명의 하나 이상의 ECD 공정을 이용한 Si 피착 전의 도 23의 흑연 분말 층의 SEM 이미지를 도시한다.

도 25a-25d는 본 발명의 하나 이상의 ECD 공정을 이용하여 Si 나노구조체가 위에 형성된 흑연 분말 층의 SEM 이미지를 도시한다.

도 26a-27b는 흑연 분말 기관 물질이 내부에 배치된 다공성 구리(Cu) 기관의 사진을 도시한다.

도 28은 Si 나노구조체를 위에 피착하기 전의, 다공성 Cu 메쉬 기관 물질의 광학 이미지를 도시한다.

도 29는 본 발명의 하나 이상의 ECD 공정에 따라 Si 나노구조체가 위에 형성된 다공성 Cu 메쉬 기관의 광학 이미지를 도시한다.

도 30a-31d는 본 발명의 하나 이상의 ECD 공정에 따라 다공성 Cu 메쉬 기관 지지체(scaffold)에 배치된 흑연 분말 상에 피착된 Si 나노구조체의 SEM 이미지들을 도시한다.

도 32a-32d는 본 발명의 하나 이상의 ECD 공정에 따라 다공성 Cu 메쉬 기관 바로 위에 형성된 Si 나노구조체의 SEM 이미지를 도시한다.

도 33은 흑연 포일 기관 구조체 상에 전기화학 피착된 Cu 기관 물질을 도시하고, 도 34 및 35는 본 발명의 하나 이상의 ECD 공정을 이용하여 Si 나노구조체를 위에 피착한 후의 도 33의 Cu-흑연 기관을 도시한다.

도 36a-36c는 도 34에 도시된 Cu-흑연 기관상에 형성된 Si 나노구조체의 SEM 이미지를 도시한다.

도 37a-37c는 도 35에 도시된 Cu-흑연 기관상에 형성된 Si 나노구조체의 SEM 이미지를 도시한다.

도 38a-38c는 입자 및/또는 층 기관 구조체를 포함하는 LIB 애노드 복합 구조체를 도시한다.

도 39a-39f는 표면 특징부를 포함하는 하나 이상의 영역을 갖는 ECD 기관 구조체를 도시한다.

도 40a-40g, 41a-41i 및 42a-42c는 불연속 활물질 나노구조체들이 위에 형성된 각종 표면 특징부를 포함하는 기관 구조체를 도시한다.

도 43a-43f는 표면 특징부 및 그 위에 형성된 불연속 활물질 나노구조체를 포함하는 각종 다층 기관을 도시한다.

도 44는 본 발명의 하나 이상의 ECD 공정을 위한 전해 셀을 도시한다.

도 45a-45b는 본 발명의 각종 ECD 공정에 사용되는 각종 Si 전구체 물질의 전류-전압 프로파일을 도시한다.

도 46은 본 발명의 하나 이상의 ECD 실시형태에 따른 Si 피착 동안의 전류 프로파일을 도시한다.

도 47은 본 발명의 하나 이상의 실시형태에 따른, 전해 셀에서의 유체 운동(fluid motion)을 위한 자기 교반 플레이트(magnetic stir plate)를 포함하는 전해 셀을 도시한다.

도 48은 미립자(particulate) 기관상의 불연속 활물질 나노구조체의 ECD를 위한 전해 셀을 도시한다.

도 49는 ECD 기관 입자가 내부에 포함된 다공성 작업 전극(working electrode)을 도시한다.

비록 본 발명의 나노구조체는 본 출원의 특정 도면 또는 설명에서 개별 나노구조체로서 도시 또는 설명되었지만, 본 발명은 또한, 본 출원에 묘사된 개별 나노구조체와 유사한 특징을 갖는 복수의 그러한 나노구조체를 포함한다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 도면에 제시된 개략적인 도면 및 요소는 본 발명의 실제 요소의 크기와 비례하지 않을 수 있다.

본 발명을 이제 첨부 도면을 참조로 설명하고자 한다. 도면에서, 유사한 참조 번호는 동일하거나 기능적으로 유사한 요소를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

정의

- [0017] 다르게 정의되지 않으면, 본 출원에 사용된 모든 기술 용어 및 과학 용어는 본 발명이 속한 기술분야의 당업자에 의해 보통 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 후속하는 정의는 당해 분야의 정의를 보충하는 것이며, 본 출원에 대한 것이고, 예를 들어 임의의 공동 소유 특허 또는 특허출원과 같은 임의의 관련된 또는 관련되지 않은 케이스에 귀속되지 않아야 한다. 비록 본 발명의 테스트를 위한 실시예 본 출원에 설명된 것과 유사하거나 균등한 임의의 방법 및 물질이 사용될 수 있지만, 바람직한 물질 및 방법이 본 출원에 설명된다. 따라서, 본 출원에 사용된 전문용어는 특정 실시형태를 설명하기만을 위한 목적이지만, 제한하고자 하는 의도가 아니다.
- [0019] 본 명세서 및 첨부 청구항에서 사용된 바와 같이, 단수 형태 "하나(a, an 및 the)"는 문맥상 명백하게 달리 쓰여 있지 않으면 복수의 대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어 "나노구조체"라고 지칭하는 것은 복수의 그러한 나노구조체를 포함하는 것 등이다.
- [0020] 본 출원에 사용된 용어 "약(about)"은 제시된 양의 값이 그 값의 +/- 10%, 또는 선택적으로 그 값의 +/- 5%, 또는 일부 실시형태에서 설명된 값의 +/- 1% 만큼 변화함을 나타낸다.
- [0021] "나노구조체"는 치수가 약 500 nm 미만인, 예를 들어 약 200 nm 미만, 약 100 nm 미만, 약 50 nm 미만, 또는 심지어 약 20 nm 미만인 적어도 하나의 영역 또는 특성 치수(characteristic dimension)를 갖는 구조체이다. 통상적으로, 영역 또는 특성 치수는 구조체의 최소 축을 따를 것이다. 그러한 구조체의 예는 구형 나노구조체, 나노와이어, 나노스파이크, 테이퍼형(tapered) 나노와이어, 나노로드, 나노튜브, 나노위스커, 나노리본, 나노도트, 나노입자, 나노섬유, 분지된(branched) 나노구조체, 나노테트라포드(nanotetrapods), 나노트리포드(nanotripods), 나노비포드(nanobipods), 나노결정, 나노도트, 양자 점, 나노입자 등을 포함한다. 나노구조체는, 예를 들어 실질적으로 결정성, 실질적으로 단결정성, 다결정성, 비정질 또는 그의 조합일 수 있다. 한 양태에서, 나노구조체의 세 치수는 각각 치수가 약 500 nm 미만이고, 예를 들어 약 200 nm 미만, 약 100 nm 미만, 약 50 nm 미만, 또는 심지어 약 20 nm 미만이다.
- [0022] "종횡비"는 나노구조체의 제1축의 길이를 나노구조체의 제2 및 제3축의 길이의 평균으로 나눈 것이고, 상기 제2 및 제3축은 길이가 서로 거의 동일한 2개의 축이다. 예를 들어, 완벽한 로드(rod)의 종횡비는 그의 장축의 길이를 장축에 수직인(법선인) 단면의 직경으로 나눈 것일 것이다.
- [0023] 본 출원에 사용된 바와 같은, 나노구조체의 "폭" 또는 "직경"은 나노구조체의 제1축에 수직인 단면의 폭 또는 직경을 지칭하며, 상기 제1축은 제2 및 제3축(제2 및 제3축은 길이가 서로 거의 동일한 2개의 축이다)에 대해 최대 길이 차를 갖는다. 제1축이 반드시 나노구조체의 최장 축일 필요는 없으며; 예를 들어, 디스크형 나노구조체에 있어서, 단면은 디스크의 짧은 장축에 수직인 실질적으로 원형인 단면일 것이다. 단면이 원형이 아닐

경우, 폭 또는 직경은 그 단면의 장축(major axes) 및 단축(minor axes)의 평균이다. 나노와이어와 같은, 세장형(elongated) 또는 고 중형비의 나노구조체에 있어서, 직경은 나노와이어의 최장 축에 수직인 단면을 가로질러 측정된다. 구형 나노구조체에 있어서, 직경은 구의 중심을 통해 한 축에서 다른 축까지 측정된다.

[0024] 바람직하게는, 본 발명의 방법에 따라 형성된 나노구조체는 고 결정성 나노구조체, 예를 들어 고도의 단결정성 나노구조체, 예를 들어 고도의 단결정성 Si 나노와이어 또는 다른 나노구조체를 포함한다. 바람직한 실시형태에서, 나노구조체는 실질적으로 단결정성이며, 형성시 다결정성 및 비정질 물질이 실질적으로 없다. 바람직하게는, 나노구조체는 형성시 다결정성 및 비정질 물질이 없다. 본 발명의 ECD 공정에 의해 고 결정성 나노구조체가 형성될 수 있으며, 본 발명의 LIB 활물질 나노구조체에는 형성시 고도의 결정도를 갖는 활물질 나노구조체가 바람직하다.

[0025] 용어 "결정성" 또는 "실질적으로 결정성"은 나노구조체에 대해 사용될 경우, 나노구조체가 구조체의 하나 이상의 치수에 걸쳐 통상적으로 장-범위 규칙배열(long-range ordering)을 나타내는 사실을 지칭한다. 단일 결정의 규칙배열이 결정의 경계를 넘어 연장될 수 없으므로, 용어 "장-범위 규칙배열"은 특정 나노구조체의 절대 크기에 의존할 것임을 당업자는 이해할 것이다. 이 경우, "장-범위 규칙배열"은 나노구조체의 적어도 대부분의 치수에 걸쳐 실질적인 규칙배열을 의미할 것이다. 일부 경우에, 나노구조체는 나노구조체의 코어와 동일한 물질이지만 나노구조체의 코어와는 상이한 결정 구조를 갖는 셸(shell) 또는 코팅을 포함하는 산화물 코팅 또는 다른 코팅을 가질 수 있거나, 나노구조체는 코어 및 적어도 하나의 셸을 포함할 수 있다. 그러한 예들에서, 산화물, 셸(들), 또는 다른 코팅은 그러한 장-범위 규칙배열을 나타낼 필요가 없음(즉, 비정질, 다결정성 또는 기타 일 수 있음)이 이해될 것이다. 그러한 경우에, 문구 "결정성", "실질적으로 결정성", "실질적으로 단결정성", 또는 "단결정성"은 나노구조체의 중심 코어(코팅층 또는 셸은 제외)를 지칭한다. 다르게 특정되거나 구별되지 않으면, 본 출원에 사용된 일반 용어 "결정성" 또는 "실질적으로 결정성"은 또한, 구조체가 실질적인 장-범위 규칙배열(예를 들어, 나노구조체 또는 그의 코어의 적어도 한 축의 길이의 적어도 약 80%에 걸친 규칙배열)을 나타내기만 하면, 각종 결함, 적층 흠(stackings faults), 원자 치환 등을 포함하는 구조체를 망라하는 것으로 의도된다. 또한, 코어와 나노구조체의 외부 사이, 또는 코어와 인접 셸 사이, 또는 셸과 제2 인접 셸 사이의 계면은 비결정성 영역을 포함할 수 있고 심지어 비정질일 수 있음이 이해될 것이다. 이는 나노구조체가 본 출원에 정의된 바와 같은 결정성 또는 실질적으로 결정성일 수 없도록 하지 않는다.

[0026] 용어 "단결정성"은 나노구조체에 관련하여 사용될 경우, 나노구조체가 실질적으로 결정성이며 실질적으로 단결정을 포함함을 나타낸다. 코어 및 하나 이상의 셸을 포함하는 나노구조체 헤테로구조체에 관련하여 사용될 경우, "단결정성"은 코어가 실질적으로 결정성이며 실질적으로 단결정을 포함함을 나타낸다.

[0027] "나노결정"은 실질적으로 단결정성인 나노구조체이다. 따라서, 나노결정은 치수가 약 500 nm 미만인, 예를 들어 약 200 nm 미만, 약 100 nm 미만, 약 50 nm 미만, 또는 심지어 약 20 nm 미만인 적어도 하나의 영역 또는 특성 치수를 갖는다. 용어 "나노결정"은 각종 결함, 적층 흠, 원자 치환 등을 포함하는 실질적으로 단결정성 나노구조체뿐만 아니라 그러한 결함, 흠 또는 치환이 없는 실질적으로 단결정성 나노구조체를 망라하는 것으로 의도된다. 코어 및 하나 이상의 셸을 포함하는 나노결정 헤테로구조체의 경우, 나노결정의 코어는 통상적으로 실질적으로 단결정성이지만, 셸(들)은 실질적으로 단결정성일 필요가 없다. 한 양태에서, 나노결정의 세 치수는 각각 치수가 약 500 nm 미만, 예를 들어 약 200 nm 미만, 약 100 nm 미만, 약 50 nm 미만, 또는 심지어 약 20 nm 미만이다. 나노결정의 예는, 실질적으로 구형인 나노결정, 분지된 나노결정, 및 실질적으로 단결정성인 나노와이어, 나노로드, 나노스파이크, 테이퍼형 나노와이어, 나노튜브, 나노위스커, 나노리본, 나노도트, 나노입자, 양자 점, 나노테트라포드, 나노트리포드, 나노비포드, 및 분지된 나노테트라포드(예를 들어, 무기 덴드리머(inorganic dendrimers))를 포함하고, 이에 제한되지 않는다.

[0028] 용어 "헤테로구조체"는 나노구조체와 관련하여 사용될 경우, 적어도 2개의 상이한 및/또는 구별가능한 물질 종류에 의해 특징지어진 나노구조체를 지칭한다. 통상적으로, 나노구조체의 한 영역은 제1 물질 종류를 포함하는 한편, 나노구조체의 제2 영역은 제2 물질 종류를 포함한다. 특정 실시형태에서, 나노구조체는 제1 물질의 코어, 및 제2(또는 제3 등) 물질의 적어도 하나의 셸을 포함하고, 상이한 물질 종류는, 예를 들어 나노와이어의 장축, 분지된 나노와이어의 암(arm)의 장축, 또는 나노결정의 중심에 대해 방사상으로 분포된다. (셸은 셸로 간주되는 인접한 물질 또는 헤테로구조체로 간주되는 나노구조체를 덮을 수 있지만 완전히 덮을 필요는 없으며; 예를 들어, 제2 물질의 작은 아일랜드들(islands)로 덮인 한 물질의 코어에 의해 특징지어진 나노결정이 헤테로구조체이다.) 다른 실시형태에서, 상이한 물질 종류는, 예를 들어 나노와이어의 장축(major(long) axis)을 따라, 또는 분지된 나노와이어의 암의 장축을 따라, 나노구조체 내의 상이한 위치에 분포된다. 헤테로구조체 내의 상이한 영역은 완전히 상이한 물질을 포함할 수 있거나, 상이한 영역은 상이한 도펀트, 또는 동일한 도펀트

의 상이한 농도를 갖는 베이스 물질(예를 들어, 실리콘)을 포함할 수 있다.

[0029] "나노입자"는 각 치수(예를 들어, 나노구조체의 세 치수 각각)가 약 500 nm 미만, 예를 들어 약 200 nm 미만, 약 100 nm 미만, 약 50 nm 미만, 또는 심지어 약 20 nm 미만인 나노구조체이다. 나노입자는 임의의 형상일 수 있으며, 예를 들어 나노결정, 실질적으로 구형 입자(종횡비가 약 0.8 내지 약 1.2임) 및 불규칙한 형상의 입자를 포함할 수 있다. 나노입자는 선택적으로 약 1.5 미만의 종횡비를 갖는다. 나노입자는 비정질, 결정성, 단결정성, 부분 결정성, 다결정성, 또는 기타일 수 있다. 나노입자는 물질 특성이 실질적으로 균일할 수 있으며, 또는 특정 실시형태에서는 불균일할 수 있다(예를 들어, 헤테로구조체). 나노입자는 필수적으로 임의의 편리한 물질 또는 물질들로부터 제조될 수 있으며, 예를 들어 나노입자는 "순수한" 물질, 실질적으로 순수한 물질, 도핑 물질 등을 포함할 수 있다.

[0030] "나노와이어"는 다른 2개의 주축(principle axis)보다 더 긴 하나의 주축을 갖는 나노구조체이다. 결과적으로, 나노와이어는 1보다 큰 종횡비를 가지며; 본 발명의 나노와이어는 통상적으로 종횡비가 약 1.5보다 크거나 약 2보다 크다. 때로는 나노로드로 지칭되는 짧은 나노와이어는 통상적으로 종횡비가 약 1.5와 약 10 사이이다. 더 긴 나노와이어는 종횡비가 약 10보다 크거나, 약 20보다 크거나, 약 50보다 크거나, 약 100보다 크거나, 심지어 약 10,000보다 크다. 나노와이어의 직경은 통상적으로 약 500 nm 미만이며, 바람직하게는 약 200 nm 미만이며, 더욱 바람직하게는 약 150 nm 미만이고, 가장 바람직하게는 약 100 nm 미만, 약 50 nm 미만, 또는 약 25 nm 미만이거나, 심지어 약 10 nm 또는 약 5 nm 미만이다. 본 발명의 나노와이어는 물질 특성이 실질적으로 균일할 수 있거나, 특정 실시형태에서 불균일할 수 있다(예를 들어, 나노와이어 헤테로구조체). 나노와이어는 필수적으로 임의의 편리한 물질 또는 물질들로부터 제조될 수 있다. 나노와이어는 "순수한" 물질, 실질적으로 순수한 물질, 도핑 물질 등을 포함할 수 있으며, 절연체, 도전체 및 반도체를 포함할 수 있다. 나노와이어는 통상적으로 실질적으로 결정성 및/또는 실질적으로 단결정성이지만, 예를 들어 다결정성 또는 비정질일 수 있다. 일부 경우에, 나노와이어는 산화물 또는 다른 코팅을 가질 수 있거나, 코어 및 적어도 하나의 셸을 포함할 수 있다. 그러한 경우에, 산화물, 셸(들) 또는 다른 코팅은 그러한 규칙배열을 나타낼 필요가 없음(예를 들어, 이는 비정질, 다결정성 또는 기타일 수 있음)이 이해될 것이다. 나노와이어는 가변 직경을 가질 수 있거나, 실질적으로 균일한 직경, 즉, 변동성이 가장 큰 영역 및 적어도 5 nm(예를 들어, 적어도 10 nm, 적어도 20 nm, 또는 적어도 50 nm)의 선형 치수에 대해 약 20% 미만(예를 들어, 약 10% 미만, 약 5% 미만, 또는 약 1% 미만)의 변화량을 나타내는 직경을 가질 수 있다. 통상적으로, 직경은 나노와이어의 단부로부터(예를 들어, 나노와이어 중심의 20%, 40%, 50% 또는 80%에 대해) 구해진다. 나노와이어는 직선일 수 있거나, 예를 들어, 장축의 전체 길이 또는 그의 일부가 구부러질 수(curved or bent) 있다. 특정 실시형태에서, 나노와이어 또는 그의 일부는 2- 또는 3-차원 양자 구속(quantum confinement)을 나타낼 수 있다. 본 발명에 따른 나노와이어는 명백하게 탄소 나노튜브를 배제할 수 있으며, 특정 실시형태에서, "위스커" 또는 "나노위스커", 특히 직경이 100 nm 보다 큰, 또는 약 200 nm 보다 큰 위스커를 배제할 수 있다.

[0031] "실질적으로 구형 나노입자"는 종횡비가 약 0.8과 약 1.2 사이인 나노입자이다. 유사하게, "실질적으로 구형 나노결정"은 종횡비가 약 0.8과 약 1.2 사이인 나노결정이다.

[0032] "활물질" 또는 "LIB 활물질"은 본 출원에서 논의된 바와 같이, 하나 이상의 배터리 활물질 - 특히, Li 이온으로 리튬화될 수 있으며 LIB 애노드 활물질에 활물질로서 사용하기에 적합한 LIB 활물질을 지칭한다. 활물질은 본 출원에 설명된 것들을 포함하여, 당해 분야에 공지된 임의의 적절한 LIB 활물질을 포함할 수 있다.

[0033] 본 출원에서 지칭된 "비활성 물질" 또는 "비활성 물질들"은 리튬 삽입을 할 수 없거나, 본 발명의 방법에 따라 형성된 LIB 구성요소의 대응 활물질(들)에 비해 무시할만한 리튬 삽입 용량을 갖는 물질을 지칭한다. 물질이 활성인지 비활성인지 여부는 물질이 포함된 LIB 시스템의 특성에 의존할 것이다. 비활성 물질은, 하기에 추가로 상세히 논의되는 바와 같이, 증가된 전도율을 제공하거나, 활물질과 기관 사이의 접촉을 향상시키거나, 또는 전기화학 피착 공정 도중 또는 후에 활물질의 특정 특성을 달성하는 것과 같은, 리튬 용량을 제공하는 것 이외의 목적을 위해 유용할 수 있다. 비활성 물질은 본 출원에 서술된 것들을 포함하여, 당해 분야에 공지된 비활성 물질을 포함할 수 있다.

[0034] 본 출원에 사용된 "집전체", "집전체 물질", "집전체 구조체" 또는 "LIB 집전체"는, LIB에서 충전 또는 방전(즉, 리튬화 또는 탈리튬화) 동안 방출된 전자를 수집하고 그러한 전자를 외부 디바이스로부터 LIB에 접속된 외부 회로로부터 또는 외부 회로까지 전송하는 도전성 물질 또는 구조체를 지칭한다. 집전체는 본 출원에 서술된 것들을 포함하여, 당해 분야에 공지된 임의의 집전체를 포함할 수 있다.

[0035] 본 출원에 사용된 "바인더" 또는 "바인더 물질"은 하나 이상의 구성요소를 함께 부착하기 위해 사용되는 비반응

성의 접착성 LIB 구성요소를 지칭한다. 예를 들어, 바인더 물질은, 흑연 분말을 함께 부착하여 기관상에 분말을 코팅하고 LIB 디바이스 또는 ECD 기관을 형성하기 위해, 흑연 분말을 포함하는 기관에 첨가될 수 있다.

[0036] 바람직한 실시형태에서, 직접 ECD를 통해 형성된 하나 이상의 활물질은, 활물질을 포함하는 연속 필름과 같은 연속 활물질 구조체보다는 불연속 나노구조체를 포함한다. 본 출원에서 활물질 나노구조체에 대해 사용된 용어 "불연속" 구조체는, 비록 그러한 구조체가 완전히 인접할 필요는 없지만 - 즉, 다르게 특정되지 않으면 "불연속" 구조체는 서로 물리적으로 접촉할 수 있지만, 구조체가, 나노구조체를 형성하는 물질의 복수의 독립적이고 불연속적인 도메인(domain)을 포함함을 의미한다. 나노구조체는, 이에 제한되지는 않지만 나노와이어를 포함하는, 임의의 원하는 종류의 나노구조체를 필수적으로 포함할 수 있다. 나노구조체는 나노와이어, 나노로드, 나노스파이크, 테이퍼형 나노와이어, 나노튜브, 나노위스커, 나노리본, 나노입자, 나노섬유, 나노결정, 분지된 나노구조체, 나노도트, 양자 점, 구형 나노구조체 또는 다른 나노구조체, 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 나노구조체는 1차원의, 세장형 또는 고 종횡비의 나노구조체를 포함한다. 예를 들어, 나노구조체는 나노와이어, 나노로드, 나노스파이크, 테이퍼형 나노와이어, 나노튜브, 나노위스커, 나노리본, 분지된 나노구조체, 또는 다른 1차원의, 세장형 또는 고 종횡비의 나노구조체, 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 나노구조체는 Si, 예를 들어 Si 나노와이어를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 나노구조체는 단결정성 Si 나노구조체, 예를 들어 단결정성 Si 나노와이어를 포함한다.

[0037] 특정 실시형태에서, ECD 기관 표면은 변형된 기관 표면을 제공하기 위해 불연속 표면 특징부를 포함할 수 있다. 본 출원에서 ECD 기관 및 ECD 기관 표면에 대해 사용된 용어 "불연속" 기관 표면 특징부 또는 기관 구조체는, 구조체가, 표면 변형 또는 표면 특징부를 나타내는 복수의 불연속 영역 또는 도메인, 또는 기관 표면상의 하나 이상의 인접한 위치보다 더 많은 표면 변형 또는 표면 특징부를 나타내는 복수의 불연속 영역 또는 도메인을 포함함을 의미한다. 하지만, 표면상의 그러한 변형된 영역 또는 표면 특징부는 완전히 인접할 필요는 없으며 - 즉, 구별되는 특성을 갖는 기관 표면에 불연속 표면 특징부가 영역을 제공하기만 하면, "불연속" 표면 특징부는 다르게 특정되지 않으면 서로 물리적으로 접촉할 수 있다.

[0038] "화합물" 또는 "화학 화합물"은 2개 이상의 상이한 화학 원소로 구성되며 고유의 정의된 화학 구조를 갖는 화학 물질이며, 예를 들어, 공유 결합에 의해 함께 결합된 분자 화합물, 이온 결합에 의해 함께 결합된 염, 금속 결합에 의해 함께 결합된 금속간 화합물, 및 배위 공유 결합에 의해 함께 결합된 착물(complexes)을 포함한다.

[0039] "합금"은 2개 이상의 원소로 구성된 금속 고용체(완전 또는 일부)이다. 완전 고용체 합금은 단일 고상 마이크로구조를 갖는 반면, 부분 고용체 합금은 분포가 균일하거나 균일하지 않을 수 있는 2개 이상의 상을 갖는다.

[0040] "다공성" 기관은 기공 또는 보이드(voids)를 포함한다. 특정 실시형태에서, 다공성 기관은 입자의 어레이 또는 집단(population), 예를 들어 무작위 조밀 충전 입자 집단(random close pack particle population) 또는 분산 입자 집단(dispersed particle population)일 수 있다. 입자는 필수적으로, 임의의 원하는 크기 및/또는 형상, 예를 들어 구형, 세장형, 타원/장방형, 플레이트형(예를 들어, 플레이트, 플레이크 또는 시트) 등 일 수 있다. 개별 입자는 자체가 비-다공성일 수 있거나, 다공성일 수 있다(예를 들어, 그들의 구조를 통과하는 모세관 망을 포함할 수 있음). 나노구조체 성장을 위해 사용될 경우, 입자는 가교결합될 수 있지만, 통상적으로는 가교결합되지 않는다. 다른 실시형태에서, 다공성 기관은 메쉬, 패브릭 또는 스폰지일 수 있다.

[0041] "탄소계 기관"은 적어도 약 50 질량%의 탄소를 포함하는 기관을 지칭한다. 적절하게는, 탄소계 기관은 적어도 약 60 질량% 탄소, 70 질량% 탄소, 80 질량% 탄소, 90 질량% 탄소, 95 질량% 탄소, 또는 100 질량% 탄소를 포함하여 약 100 질량% 탄소를 포함한다. 바람직하게는, 탄소계 기관은, 예를 들어 98 질량% 탄소 또는 99 질량% 탄소보다 큰, 고도의 순수한 탄소이다. 가장 바람직하게는, 탄소계 기관은 100 질량% 탄소이다. 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 예시적 탄소계 기관은, 흑연, 그래핀, 천연 흑연, 합성 흑연, HOPG(highly ordered pyrolytic graphite), 활성 탄소, 석유 코크스 탄소(petroleum coke carbon), 중간상 탄소(mesophase carbon), 하드 카본, 소프트 카본, 카본 블랙, 탈황 카본 블랙, 다공성 탄소, 풀러린(fullerenes), 풀러린 그을음(fullerene soot), 탄소 필름 또는 포일, 탄소 시트, 카본지(carbon paper), 탄소 분말, 다공성 탄소 분말, 탄소 섬유, 탄소 입자, 탄소 마이크로비즈, MCMB(mesocarbon microbeads), 카본 나노튜브, 탄소 나노입자; 그래핀 섬유, 입자 또는 분말; 흑연 섬유, 입자 또는 분말; 그래핀 포일, 흑연 포일 또는 다른 탄소계 구조체뿐만 아니라 그의 조합을 포함하고, 이에 제한되지 않는다. 상세설명 전반에 걸쳐 사용된 "카본 블랙"은 석유 제품의 불완전 연소에 의해 생성된 물질을 지칭한다. 카본 블랙은 표면적 대 체적 비가 매우 높은 비정질 탄소의 형태이다. "그래핀"은 시트로서 형성된 탄소의 단일 원자 층을 지칭하며, 그래핀 분말로서 준비될 수 있다. 예를 들어, 각각의 개시 내용 전체가 본 출원에 참조로 포함된 미국 특허 제5677082호, 제6303266호 및 제6479030호를

참조한다. 탄소계 기관은, 스테인레스 스틸을 포함하는 강철과 같은 금속성 물질을 명백하게 배제한다. 탄소계 기관은 시트 또는 분리된 입자뿐만 아니라 가교 결합된 구조체의 형태일 수 있다.

[0042] "촉매", "촉매 물질", "촉매 입자" 또는 "나노구조체 촉매"는 나노구조체의 형성 또는 성장을 용이하게 하는 물질이다. 그러한 용어는 나노구조체 성장과 관련된 기술 분야에서 보통 사용되는 바와 같이 본 출원에서 사용되며; 따라서, 용어 "촉매"의 사용이, 나노구조체 성장 반응에 초기 공급된 촉매 입자의 화학적 조성이 나노구조체의 활성 성장 공정에 수반되고/수반되거나 성장이 중단될 때 회수된 촉매 입자의 화학적 조성고 동일함을 반드시 암시하지는 않는다. 예를 들어, 개시 내용 전체가 본 출원에 참조로 포함된 미국 특허출원 제12/824485호에 설명된 바와 같이, 실리콘 나노와이어 성장을 위한 촉매 입자로서 금 나노입자가 사용된 경우, 금 원소의 입자는 기관상에 배치되고, 금 원소는, 비록 합성 도중 금은 실리콘을 갖는 공정상(eutectic phase)으로서 존재하기는 하지만, 합성 후에는 나노와이어의 단부(tip)에 존재한다. 대조적인 예가, 개시 내용 전체가 본 출원에 참조로 포함된 미국 가출원 제61/511826호에 개시된다. 예를 들어, VLS 또는 VSS 나노와이어 성장을 위해 구리 나노입자가 사용될 경우, 구리 원소의 입자는 기관상에 배치되며, 규화 구리는 합성 도중 및 후에 나노와이어의 단부에 존재할 수 있다. 다른 예로서, 실리콘 나노와이어 성장을 위한 촉매 입자로서 산화 구리 나노입자가 사용될 경우, 산화 구리 입자는 기관상에 배치되지만, 이들은 나노와이어 성장을 위해 사용된 환원 분위기에서 구리 원소를 환원시킬 수 있으며, 규화 구리는 나노와이어 합성 도중 및 후에 나노와이어의 단부에 존재할 수 있다. 본 출원에서 용어 "촉매", "촉매 물질", "촉매 입자", 또는 "나노구조체 촉매"의 사용은 두 종류의 상황 - 즉, 촉매 물질이 동일한 화학적 조성을 유지하는 상황 및 촉매 물질의 화학적 조성이 변화하는 상황 - 모두를 명백하게 포함할 수 있다. 촉매 입자는 통상적으로 나노입자이며, 특히 불연속 나노입자이다. 본 출원에서 그러한 용어들이 사용될 때, "촉매 물질", "촉매 입자" 또는 "나노구조체 촉매"는, 나노구조체에 걸쳐(또는 나노구조체 헤테로구조체의 코어, 셸 또는 다른 영역에 걸쳐) 포함된 적어도 한 종류의 원자의 소스로서 전구체가 작용하는 반면, 촉매는 단지 나노구조체 전구체 물질을 위한 확산 사이트를 제공하고 통상적으로 나노구조체를 위한 소스 물질을 포함하지 않는다는 점에서, 나노구조체 성장 중에 사용된 "전구체" 또는 "전구체 물질"과는 다르다.

[0043] 본 발명의 직접 전기화학 피착법으로, LIB 활물질은 기관상에 동시에 형성 및 피착될 수 있다. 본 출원에서 그러한 용어들이 사용될 때, 활물질의 "직접 피착" 또는 "직접 전기화학 피착", 또는 "직접 피착된" 또는 "직접 전기화학 피착된" 활물질은, LIB 활물질이 전기화학 피착 공정을 통해 원하는 기관 표면 바로 위의 전구체 물질을 환원시킴으로써 성장 또는 형성됨을 의미한다. 물질 피착 또는 나노구조체 형성에 대해 본 출원에 사용된 바와 같이, 이 용어들은 활물질이 기관과 직접 물리적으로 접촉하여 형성되도록 활물질이 관련 기관 바로 위에서 환원됨을 나타낸다.

[0044] 명백히 다르게 나타내지 않으면, 본 출원에 제시된 범위들은 포괄적이다. 다양한 추가 용어들이 본 명세서에서 정의되거나, 그렇지 않을 경우 특징지어진다.

[0045] **발명의 상세한 설명**

[0046] **LIB 활물질 및 구조체의 전기화학 피착**

[0047] 전기화학 피착은 금속 도금 분야에 공지된 공정이다. 도 1a 및 1b에 의해 예시된 바와 같이, 종래의 전기화학 피착 공정은 일반적으로 조(bath)(또는 용액)(104) 내의 금속 이온(102)을 캐소드 기관(106)상으로 이동시키기 위해 전기장의 사용을 수반한다. 전원 공급장치(108)는 캐소드(106)에서 애노드(107)로 직류(111)를 공급하여, 전자(110)가 캐소드(106)에서 애노드(107) 쪽으로 이동한다. 한 종래 기술에서, 도 1a에 도시된 바와 같이, 용액(104)이 컨테이너(112)에 제공된다. 용액(104)은 하나 이상의 용해된 금속염(103), 및 용액(104)을 통해 전기가 흐르는 것을 가능하게 하는 다른 이온을 포함하는 전해질 용액(104)이다. 금속염의 용해 또는 용매화(solvation)는 캐소드(106) 표면에서 환원되어 캐소드 표면을 캐소드 표면상의 금속 고형 층(105)으로 코팅할 수 있는 금속 이온(102)을 생성한다. 용액(104) 내의 양으로 하전된 금속 이온(102)은 용액을 통한 전하의 방향성 유동(direction flow)에 의해 생성된 전기장(즉, 시스템에 인가된 직류)에 의해 캐소드(106) 쪽으로 이동한다. 도금되는 금속의 이온은 코팅 공정을 통해 용액(104)에서 꺼내지므로 조(104)에 주기적으로 보충되어야 한다. 전기화학 피착의 다른 종래의 기술에서, 도 1b에 도시된 바와 같이, 공정은 소모성 애노드(107)의 사용을 포함하며, 따라서 애노드(107)는 캐소드(106) 상에 코팅되는 금속을 포함한다. 이 공정은 금속 이온(102)이 금속 애노드 소스 물질에 의해 제공되는 점을 제외하고는 도 1a에 도시된 것과 유사하다. 시스템에 인가된 직류는 전자(110)가 애노드(107)를 빠져나가게 하여, 애노드는 양의 순 전하(net positive charge)를 갖게 된다. 평형을 달성하기 위해, 양의 금속 이온(102)이 애노드 표면에서 용액(104)으로 가게 된다. 금속 이온(102)은

용액(104)을 통한 전기장에 의해 캐소드(106) 쪽으로 이동하며, 금속 이온은 캐소드 표면상에 피착되어 고품금속 층(105)을 형성한다. 이 공정은 도 1b에 도시된 바와 같이 소모성 애노드(107)를 고갈시킨다.

- [0048] 간결함을 위해, 종래의 전기화학 피착(ECD) 기술, 공정, 물질, 시스템, 및 시스템 구성요소는 본 출원에서 상세히 설명하지 않을 수 있다. 하지만, 당해 분야에 공지된 종래의 ECD의 기본사항은 당업자에 의해 이해되는 바와 같이 본 발명에 포함된다. ECD의 종래의 개념은 예를 들어, 각각 전체가 본 출원에 참조로 포함된 문헌 [Allen J. Bard & Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*(2d ed. 2006)], 및 [Frank Endres, Douglas MacFarlane, & Andrew Abbott, *Electrodeposition in Ionic Liquids*(2008)]에서 확인할 수 있다.
- [0049] 본 발명은 적어도 하나의 LIB 활물질을 포함하는 나노구조체를 전기화학 피착을 통해 기판상에 직접 피착하는 방법뿐만 아니라, 그에 관련된 조성물, 디바이스 및 구성요소, 및 그러한 조성물, 디바이스 및 구성요소를 형성하는 방법 및 공정을 포함한다.
- [0050] 본 발명의 직접 전기화학 피착법으로, LIB 활물질은 기판상에 동시에 형성 및 피착될 수 있다. 본 출원에 그러한 용어들이 사용될 때, 활물질의 "직접 피착" 또는 "직접 전기화학 피착", 또는 "직접 피착된" 또는 "직접 전기화학 피착된" 활물질은, 전기화학 피착 공정을 통해 원하는 기판 표면 바로 위의 전구체 물질을 환원시킴으로써 LIB 활물질이 성장되거나 형성됨을 의미한다. 활물질이 기판과 물리적으로 직접 접촉하여 형성되도록 활물질은 기판 바로 위에서 환원된다.
- [0051] 본 출원에 논의된 바와 같은 "활물질" 또는 "활물질들"은 하나 이상의 배터리 활물질 - 특히, Li 이온으로 리튬화될 수 있고 LIB 애노드 활물질에서 활물질로서 사용하기 적합한 LIB 활물질을 지칭한다. 활물질은, 실리콘(Si), 흑연, 탄소(C), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 티타늄(Ti), 납(Pb), 인듐(In), 알루미늄(Al), 비스무트(Bi), 안티몬(Sb), 리튬(Li), 코발트(Co), 아연(Zn) 또는 다른 활물질뿐만 아니라, 그의 조합, 혼합물, 금속간 화합물 및 합금을 포함하는, 당해 분야에 공지된 임의의 적절한 LIB 활물질을 포함할 수 있다. 본 출원에서 지칭된 바와 같이, "비활성 물질" 또는 "비활성 물질들"은 리튬 삽입을 할 수 없거나, 본 발명의 방법에 따라 형성된 LIB 구성요소의 대응 활물질(들)에 비해 무시할만한 리튬 삽입 용량을 갖는 물질을 지칭한다. 비활성 물질은, 하기에 추가로 상세히 논의되는 바와 같이, 증가된 전도율을 제공하거나, 활물질과 기판 간의 접착력을 향상시키거나, 전기화학 피착 공정 도중 또는 후에 활물질의 특정 특성을 달성하는 것과 같은, 리튬 용량을 제공하는 것 이외의 목적을 위해 유용할 수 있다. 비활성 물질은, 예를 들어 구리(Cu), 탄소(C), 니켈(Ni), 은(Ag), 알루미늄(Al), 금(Au) 또는 다른 비활성 물질뿐만 아니라 그의 조합, 혼합물 및 합금을 포함할 수 있다.
- [0052] 바람직한 실시형태에서, LIB 활물질은 기판 표면 바로 위에 전기화학 피착된다. 전기화학 피착된 물질은 단일 활물질; 복수의 상이한 활물질을 포함하는 혼합물, 조성물 또는 합금; 하나 이상의 비활성 물질; 복수의 비활성 물질을 포함하는 혼합물, 조성물 또는 합금; 또는 하나 이상의 활물질 및 하나 이상의 비활성 물질을 포함하는 혼합물, 조성물 또는 합금을 포함할 수 있다. 추가로 또는 대안적으로, 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 예를 들어 코팅, 화학적 결합, 흡착, 바인더 물질 접착, 리소그래피, 스퍼터링, CVD(chemical vapor deposition), 증발, 무전해 피착 또는 다른 방법과 같은 임의의 적절한 공지의 방법을 통해 하나 이상의 활물질 및/또는 하나 이상의 비활성 물질을 기판상에 형성 또는 피착할 수 있다.
- [0053] 바람직한 실시형태에서, 직접 ECD를 통해 형성된 하나 이상의 활물질은 실리콘 - 바람직하게는 불연속 실리콘 나노구조체, 예를 들어 Si 나노와이어 또는 Si 나노스파이크를 포함한다. 바람직하게는, 실리콘 활물질은 하나 이상의 LIB 활물질 및/또는 하나 이상의 도전성 집전체 바로 위에 전기화학 피착되어, LIB 애노드에 사용하기 위한 실리콘계 복합 구조체를 형성한다.
- [0054] 한 바람직한 종류의 실시형태에서, 하나 이상의 활물질, 바람직하게는 실리콘을 포함하는 하나 이상의 활물질을, LIB 애노드에 집전체로 사용될 수 있는 하나 이상의 도전성 집전체 구조체 상에 전기화학 피착한다. 바람직하게는, 집전체는 하나 이상의 구리 구조체를 포함하며, 예를 들어 구리 시트, 필름, 플레이트, 포일, 메쉬, 폼(foam), 스폰지; 서로 충전되거나(packed), 혼교되거나(interwoven), 부착되거나, 그렇지 않으면 결부(associated)될 수 있는, 분말 또는 복수의 입자/섬유/시트/플레이크/와이어; 또는 그의 임의의 조합을 포함한다. 바람직한 실시형태에서, 실리콘은 구리 집전체 바로 위에 전기화학 피착되고, Cu-Si 복합체 물질은 LIB 애노드 물질을 형성할 수 있으며, 상기에서 구리는 전도성 집전체이고 실리콘은 LIB 충방전 사이클 동안 리튬화 및 탈리튬화를 위한 활물질이다.
- [0055] 다른 바람직한 종류의 실시형태에서, 제1 활물질을 적어도 제2 활물질 바로 위에 전기화학 피착하여, LIB 애노

드 활물질로 사용하기에 적합한, 제1 및 제2 활물질을 포함하는 복합 활물질을 형성한다. 바람직한 실시형태에서, 실리콘을 포함하는 제1 활물질을 적어도 제2 활물질 바로 위에 전기화학 피착하고, 여기서, 제2 활물질은 실리콘-흑연 복합 LIB 애노드 물질을 형성하기 위해 하나 이상의 흑연 구조체를 포함한다. 하나 이상의 흑연 구조체는 하나 이상의 흑연 시트, 필름, 플레이트, 포일, 분말, 입자 또는 섬유; 시트, 필름, 플레이트, 메쉬, 폼, 스폰지; 서로 충진되거나, 혼교되거나, 부착되거나, 그렇지 않으면 결부될 수 있는 분말 또는 복수의 입자/섬유/시트/플레이크; 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0056] 한 종류의 실시형태에서, 제1 활물질은 적어도 하나의 도전성 집전체 및/또는 적어도 하나의 제2 활물질을 포함하는 하나 이상의 기관 바로 위에 전기화학적으로 피착된다. 바람직하게는, 제1 활물질은 실리콘을 포함한다. 바람직하게는, 제1 활물질은 나노구조체, 예를 들어 나노와이어를 포함한다. 집전체 및 제2 활물질은 각각 하나 이상의 시트, 필름, 플레이트, 포일, 메쉬, 폼, 스폰지; 서로 충진되거나, 혼교되거나, 부착되거나, 그렇지 않으면 결부될 수 있는 분말 또는 복수의 입자/섬유/시트/플레이크/와이어; 또는 그의 임의의 조합을 포함하는, 본 출원에 설명된 임의의 적절한 물질 및 구조체를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 하나 이상의 기관은 하나 이상의 구리 구조체를 포함하는 집전체, 및/또는 하나 이상의 흑연 구조체를 포함하는 제2 활물질을 포함한다. 한 실시형태에서, 제1 활물질은 적어도 제2 활물질을 포함하는 적어도 하나의 구조체 바로 위에 전기화학 피착되며, 상기에서 제2 활물질을 포함하는 적어도 하나의 구조체는 적어도 하나의 집전체와 결부된다. 제1 활물질은 또한 전기화학 피착을 통해 적어도 하나의 집전체 바로 위에 피착될 수 있다. 집전체 및 제2 활물질은 당업자에게 공지된 임의의 적절한 공정을 이용하여 서로 조합되거나 결부될 수 있다. 예를 들어, 도전성 집전체 물질(들) 및 제2(또는 그 이상의) 활물질은 하나 이상의 접착성 바인더 물질을 이용하여 기계적으로 결합되거나, 혼합되거나, 적층되거나, 층을 형성하거나(layered), 압착되거나(pressed), 혼교되거나, 화학적으로 결합되거나, 흡착되거나, 합금되거나, 부착될 수 있거나; 활물질은 어블레이션(ablation) 기술, ECD 또는 CVD와 같은 화학 피착 기술, 증발, 무전해 피착, 흡착, 분무, 코팅, 리소그래피, 스퍼터링, 딥핑(dipping), 접착(bonding) 또는 다른 기술을 이용하여 조합될 수 있다. 집전체 및 제2 활물질은, 제1 활물질의 전기화학 피착 전에, 전기화학 피착 공정 동안에, 제1 활물질이 원하는 기관상에 전기화학 피착된 후에, 또는 그의 임의의 조합으로 서로 조합되거나 결부될 수 있다.

[0057] **LIB 활물질**

[0058] 전술한 바와 같이, 본 발명은 전기화학 피착을 통해 적어도 하나의 LIB 활물질을 포함하는 나노구조체를 기관상에 직접 피착하는 방법뿐만 아니라, 그에 관련된 조성물, 디바이스, 및 구성요소, 및 그러한 조성물, 디바이스 및 구성요소를 형성하는 방법 및 공정을 포함한다. 전술한 바와 같이, 직접 ECD를 통해 형성된 하나 이상의 활물질은 바람직하게는 실리콘을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 비록 본 발명의 실시형태는 본 출원에서 직접 ECD를 통해 피착된 실리콘 활물질에 대해 상세히 설명되지만, 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 추가 및 대안의 활물질이 본 발명의 조성물, 방법, 구성요소 및 디바이스에 포함된다. 예를 들어, 직접 ECD를 통해 형성된 하나 이상의 활물질은 Si, Cu, Ni, Sn, Ge, Ti, Pb, In, Al, Bi, Sb, Li, Co, Zn, 또는 다른 활물질뿐만 아니라 그의 조성물, 혼합물, 금속간 화합물, 합금 또는 조합을 포함할 수 있다.

[0059] 바람직한 실시형태에서, LIB 활물질은 기관 표면 바로 위에 전기화학 피착된다. 전기화학 피착된 물질은 단일 활물질; 복수의 상이한 활물질을 포함하는 혼합물, 조성물 또는 합금; 하나 이상의 비활성 물질; 복수의 비활성 물질을 포함하는 혼합물, 조성물 또는 합금; 또는 하나 이상의 활물질 및 하나 이상의 비활성 물질을 포함하는 혼합물, 조성물 또는 합금을 포함할 수 있다. 하나 이상의 활물질 및/또는 하나 이상의 비활성 물질을 포함하는 추가 물질은, 당해 분야에서 사용가능한 적절한 방법(예를 들어, 기계적 또는 화학적 결합, 혼합, 적층, 층 형성, 압착, 혼교, 흡착, 합금, 접착성 결합, ECD 또는 CVD와 같은 화학적 피착, 리소그래피, 분무, 코팅, 스퍼터링, 증발, 딥핑, 접착 또는 다른 방법)을 포함하는 임의의 적절한 방법을 통해 기관상에 형성되거나 기관과 결부될 수 있다.

[0060] 특정 실시형태에서, 전기화학 피착된 물질은 복수의 상이한 물질, 예를 들어 복수의 상이한 활물질, 복수의 상이한 비활성 물질, 또는 하나 이상의 활물질 및 하나 이상의 비활성 물질의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 전기화학 피착된 물질은 Si 및 Cu, Si 및 Sn, Si 및 C, Si 및 흑연, Si 및 Li, Si 및 하나 이상의 티탄 산염, Si 및 Pb, Si 및 In, Si 및 Al, Si 및 Bi, Si 및 Sb, Sn 및 Cu, Sn 및 C, Sn 및 흑연, Sn 및 Li, Sn 및 하나 이상의 티탄산염, Sn 및 Pb, Sn 및 In, Sn 및 Al, Sn 및 Bi, Sn 및 Sb, Cu 및 C, Cu 및 흑연, Cu 및 Li, Cu 및 하나 이상의 티탄산염, Cu 및 Pb, Cu 및 In, Cu 및 Al, Cu 및 Bi, Cu 및 Sb, C 및 Cu, 비-흑연 C 및 흑연, C 및 Li, C 및 하나 이상의 티탄산염, C 및 Pb, C 및 In, C 및 Al, C 및 Bi, C 및 Sb; Si, Cu 및 Sn; Si, Cu 및 C; Si, Cu 및 흑연; Si, Cu 및 Li; Si, Cu 및 하나 이상의 티탄산염; Si, Cu 및 Pb; Si, Cu 및 In; Si,

Cu 및 Al; Si, Cu 및 Bi; Si, Cu 및 Sb; Si, C 및 Sn; Si, C 및 Cu; Si, C 및 흑연; Si, C 및 Li; Si, C 및 하나 이상의 티탄산염; Si, C 및 Pb; Si, C 및 In; Si, C 및 Al; Si, C 및 Bi; Si, C 및 Sb; Cu, C 및 흑연; Cu, C 및 Li; Cu, C 및 하나 이상의 티탄산염; Cu, C 및 Pb; Cu, C 및 In; Cu, C 및 Al; Cu, C 및 Bi; Cu, C 및 Sb; Si 및 Ni, Si 및 강철, Ni 및 강철, Ni 및 C, C 및 강철, Sn 및 강철, Sn 및 Ni; Si, Sn 및 Ni; Si, Sn 및 강철; 또는 그의 조성물, 혼합물, 금속간 화합물, 합금 또는 조합을 포함할 수 있다.

[0061] 특정 실시형태에서, 하나 이상의 합금 물질의 ECD, (예를 들어, 동일한 EC 전해질 용액으로부터의) ECD를 이용한 복수의 상이한 물질의 공피착(co-deposition), 또는 복수의 상이한 물질의 별도의 ECD(예를 들어, 복수의 상이한 물질의 교대 피착)뿐만 아니라 그의 임의의 조합에 의해 나노구조체가 형성될 수 있다. 관련된 공정 및 공정 파라미터는 하기에 더 상세히 설명된다.

[0062] 대단히 놀랍게도, 본 발명의 발명자들은 하나 이상의 LIB 구성요소 바로 위에 불연속 활물질 나노구조체를 에피택셜 성장시키기 위해 본 발명의 저온, 무-템플릿 및 무-촉매 ECD 공정을 사용할 수 있음을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 예기치 않게, 그러한 ECD 공정을 조정하여, 활물질 나노구조체의 조성, 결정 구조, 형태, 크기 및/또는 형상을 포함하는, ECD 성장 공정 동안 전기화학 피착된 나노구조체의 물리적 및 화학적 특성을 미세하게 제어 및/또는 변형할 수 있음을 발견하였다. ECD 공정, 물질 및 추가 파라미터는 하기에 더 상세히 탐구된다.

[0063] 바람직한 실시형태에서, 직접 ECD를 통해 형성된 하나 이상의 활물질은 활물질을 포함하는 연속 필름과 같은 연속 활물질 구조체보다는 불연속 나노구조체를 포함한다. 본 출원에 사용된 용어 "불연속" 구조체는, 비록 그러한 구조체가 완전히 인접할 필요는 없지만 - 즉, 다르게 특정되지 않으면 "불연속" 구조체가 서로 물리적으로 접촉할 수 있지만, 구조체가, 형성되는 물질의 복수의 독립적이고 불연속적인 도메인을 포함함을 의미한다. 나노구조체는, 이에 제한되지는 않지만 나노와이어를 포함하는 임의의 원하는 종류의 나노구조체를 필수적으로 포함할 수 있다. 나노구조체는 나노와이어, 나노로드, 나노스파이크, 테이퍼형 나노와이어, 나노튜브, 나노위스커, 나노리본, 나노입자, 나노섬유, 나노결정, 분지된 나노구조체, 나노도트, 양자 점, 구형 나노구조체, 또는 다른 나노구조체, 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 나노구조체는 1차원의 세장형 또는 고 종횡비의 나노구조체를 포함한다. 예를 들어, 나노구조체는 나노와이어, 나노로드, 나노스파이크, 테이퍼형 나노와이어, 나노튜브, 나노위스커, 나노리본, 분지된 나노구조체, 또는 다른 1차원의 세장형 또는 고 종횡비의 나노구조체, 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 나노구조체는 Si, 예를 들어 Si 나노와이어를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 나노구조체는 단결정성 Si 나노구조체, 예를 들어 단결정성 Si 나노와이어를 포함한다.

[0064] 바람직하게는, 본 발명의 나노와이어 또는 다른 나노구조체는 직접 전기화학 피착 공정 동안 고도의 결정성(예를 들어, 고도의 단결정성) 나노구조체로서 형성되어, 나노구조체를 결정화하는 추가 공정이 필요하지 않다. 예를 들어, 나노와이어 또는 다른 나노구조체는 바람직하게는 단결정성 Si를 포함하며 형성시 높은 결정도를 갖는다. 본 발명의 방법에 의해, ECD 공정 동안 형성시 높은 결정도를 나타내는 나노구조체의 제조가 가능하다. 피착 및 형성시 나노구조체의 그러한 즉각적인 결정성으로 인해 고온 어닐링과 같은 추가 결정화 절차가 필요 없게 된다. 따라서, 활물질 나노구조체를 형성하는 전체 공정은 본 발명의 저온, 예를 들어 실온 ECD 공정을 이용하여 달성될 수 있다.

[0065] 바람직하게는, 본 발명의 나노와이어 또는 다른 나노구조체는 템플릿을 사용하지 않고 원하는 기판 바로 위에 ECD를 통해 형성된다. 그러한 무-템플릿 피착에 의해 활물질 구조체의 고도의 결정성 형성이 가능한 반면, 다공성 템플릿-기반 성장 절차는 연속적인 결정성의 형성을 방해하여, 비정질 물질의 형성을 초래한다. 템플릿-기반 방법에서, 전기화학 피착된 물질은 다공성 템플릿의 물리적 기공에 갇히며(confined), 템플릿 기공의 벽은 물질의 원자가 기공 경계 너머로 피착되지 못하게 하여, 물질의 결정성 형성을 막는다. 따라서, 무-템플릿 ECD 방법은 본 발명의 활물질 나노구조체를 형성하는데 바람직하다. 본 발명의 무-템플릿 피착 절차에 의해 높은 결정도, 예를 들어 높은 단결정도, 높은 다결정도, 또는 높은 혼합 단결정도 및 다결정도를 나타내는 활물질 나노구조체의 형성이 가능하다. 본 발명의 바람직한 ECD 공정 동안 활물질의 연이은(successive) 각 원자가 기판상에 피착되므로, 활물질을 포함하는 나노구조체가 물질의 천연 결정 구조에 따라, 에피택셜하게 형성된다. 이들 바람직한 실시형태에서, 나노구조체는 입자 경계 또는 다른 결정 결함 없이 높은 단결정도를 나타낸다. 바람직한 실시형태에서, 본 발명은 고도의 결정성 Si 나노구조체, 예를 들어 고도의 결정성 Si 나노와이어, 및 그러한 고도의 결정성 Si 나노구조체를 형성하는 방법을 포함한다. 유리하게는, 본 발명의 ECD법에 의해 성장 템플릿을 사용하지 않고 Si 나노와이어와 같은 결정성 활물질 나노구조체의 성장이 가능하다. 비록 결정성 나노구조체는 LIB에서 충전 사이클시 비정질이 되거나 덜 결정질이 될 수 있지만, 이들 나노구조체의 초기 결정성에 의

해, LIB 사이클에 걸쳐 유지되는 세장형 나노구조체의 1차원 구조체가 가능하다. 또한, 본 발명의 고도의 결정성 활물질 나노구조체는 고속 충방전율에 대한 높은 허용 오차를 나타내며, 이는 결정성 나노구조체가 고 용량을 유지하면서 고속 충전 사이클을 수행할 수 있음을 의미한다. 다시 말해, 본 발명의 고 결정성 나노구조체 (예를 들어, 결정성 Si 나노와이어)를 갖는 LIB 셀들은 비정질 또는 다결정성 활물질 나노구조체보다 더 높은 출력 밀도를 갖는다. 따라서, 본 발명의 결정성 나노구조체는 고효율 응용을 위한 LIB에 사용하기에 매우 유리하다.

[0066] 바람직하게는, 본 발명의 방법에 따라 형성된 나노구조체는 고 결정성 나노구조체, 예를 들어 고도의 단결정성 나노구조체, 예를 들어 고도의 단결정성 Si 나노와이어 또는 다른 나노구조체를 포함한다. 바람직한 실시형태에서, 나노구조체는 실질적으로 단결정성이며, 형성시 다결정성 및 비정질 물질이 실질적으로 없다. 바람직하게는, 나노구조체는 형성시 다결정성 및 비정질 물질이 없다. 고 결정성 나노구조체는 본 발명의 ECD 공정에 의해 형성될 수 있으며, 형성시 고 결정도를 갖는 활물질 나노구조체가 본 발명의 LIB 활물질 나노구조체에 바람직하다. 예를 들어, 본 발명의 활물질 나노구조체는 형성시 100% 결정도, 형성시 적어도 99% 결정도, 형성시 적어도 98% 결정도, 형성시 적어도 97% 결정도, 형성시 적어도 96% 결정도, 형성시 적어도 95% 결정도, 형성시 적어도 90% 결정도, 형성시 적어도 85% 결정도, 형성시 적어도 80% 결정도, 또는 형성시 적어도 75% 결정도; 예를 들어, 형성시 100% 단결정도, 형성시 적어도 99% 단결정도, 형성시 적어도 98% 단결정도, 형성시 적어도 97% 단결정도, 형성시 적어도 96% 단결정도, 형성시 적어도 95% 단결정도, 형성시 적어도 90% 단결정도, 형성시 적어도 85% 단결정도, 또는 형성시 적어도 75% 단결정도; 또는 형성시 100% 다결정도, 형성시 적어도 99% 다결정도, 형성시 적어도 98% 다결정도, 형성시 적어도 97% 다결정도, 형성시 적어도 96% 다결정도, 형성시 적어도 95% 다결정도, 형성시 적어도 90% 다결정도, 형성시 적어도 85% 다결정도, 형성시 적어도 80% 다결정도, 또는 형성시 적어도 75% 다결정도; 또는 혼합된 단결정도 및 다결정도를 포함하는 높은 결정도를 나타낼 수 있다. 비록 결정성 나노구조체가 바람직하지만, 본 발명의 활물질 나노구조체는 비정질 물질, 비정질 및 다결정성 물질의 혼합물, 비정질 및 단결정성 물질의 혼합물, 또는 비정질, 다결정성 및 단결정성 물질의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0067] 나노와이어 또는 다른 나노구조체는, 이에 제한되지는 않지만 실리콘을 포함하는 임의의 적절한 물질로 제조될 수 있다. 나노구조체가 실리콘을 포함하는 실시형태에서, 나노구조체는 단결정성 실리콘, 다결정성 Si, 비정질 Si, 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 따라서, 한 종류의 실시형태에서, 나노구조체는 단결정성 코어 및 셸 층을 포함하며, 여기서, 셸 층은 비정질 Si, 다결정성 Si, 또는 그의 조합을 포함한다. 한 양태에서, 나노구조체는 Si 나노와이어이다.

[0068] 본 발명은 고온 CVD 공정을 사용하지 않고 활물질 나노구조체를 제조하는 저온, 예를 들어 실온 ECD법을 포함한다. CVD를 통한 고온 촉매 성장과 같은, 나노와이어 또는 다른 나노구조체를 제조하는 종래의 방법은 금속 촉매 입자와 같은 금속 촉매 물질을 필요로 하며, 이로써, 금속 촉매를 통해 전구체 물질이 확산되는 것이 가능하도록 하는 공정(eutectic) 온도까지 금속 촉매가 가열된다. 전구체는 금속 촉매 물질을 통해 확산하고 반응에서 소비되지 않으므로, 이들 종래의 방법은 금속 촉매에 부착되거나 강력하게 접촉된 나노구조체를 산출하며, 이는 금속 촉매를 제거하기 위한 추가 공정을 필요로 한다. 이와 같은 종래의 방법과 달리, 본 발명의 제조 방법은 금속 촉매 입자와 같은 촉매의 사용을 필요로 하지 않는다. 본 발명의 무-촉매 제조법에 의해, 촉매 물질 및 그와 결부된 불순물이 없는 활물질 나노구조체 및 LIB 활물질 복합 구조체의 제조가 가능하며, 이는 나노구조체로부터 촉매 물질 또는 불순물을 제거하기 위한 추가 공정을 필요로 하지 않는다. 이들 무-촉매 활물질 구조체에 의해, 비활성 물질의 양이 감소하고 따라서 용량이 증가하고 중량 및 체적이 감소한 LIB 및 LIB 구성요소가 가능하다.

[0069] 바람직한 방법에서, 본 발명의 ECD 공정은 하나 이상의 LIB 집전체 및/또는 LIB 활물질, 예를 들어 하나 이상의 구리 집전체 및/또는 흑연 활물질과 같은 LIB 애노드 복합체 물질 바로 위에 활물질 나노구조체, 예를 들어 Si 나노와이어를 무-템플릿 형성하는 단계를 포함한다. 그러한 공정은 별도의 성장 기관 및 비도전성 성장 템플릿에 대한 필요성뿐만 아니라, 성장 기관 및 템플릿을 용해시킴으로써 또는 그렇지 않으면 제거함으로써 활물질을 획득할 필요성을 없앤다. 활물질 나노구조체는 LIB 구성요소 또는 물질 바로 위에 형성되므로, 기관 및 활물질 복합체는 성장 기관 또는 성장 템플릿을 제거할 필요 없이 LIB 구성요소로서 사용될 수 있다. 따라서, 제조 공정이 단순화된다. 또한, 하나 이상의 별도의 성장 기관 및 템플릿에 의해 도입된 불순물이 제거된다.

[0070] 바람직한 실시형태에서, 활물질 나노구조체는, 촉매 물질, 성장 템플릿, 관련없는 성장 기관, 및 활물질 나노구조체 또는 활물질 나노구조체를 포함하는 복합 구조체로부터 그러한 물질들을 제거하기 위해 사용된 절차 또는 물질에 의해 도입된 불순물을 포함하는, 예를 들어 산소와 같은 불순물이 없거나 실질적으로 없다. 예를 들어,

활물질 나노구조체 조성물은 10% 미만의 불순물, 9% 미만의 불순물, 8% 미만의 불순물, 7% 미만의 불순물, 6% 미만의 불순물, 5% 미만의 불순물, 4% 미만의 불순물, 3% 미만의 불순물, 또는 2% 미만의 불순물; 바람직하게는 1% 미만의 불순물, 예를 들어 0.5% 미만의 불순물, 0.25% 미만의 불순물, 0.1% 미만의 불순물을 포함한다. 가장 바람직하게는, 활물질 나노구조체 조성물은 완전히 불순물이 없다. 본 발명의 실시형태에 따른 결정성 활물질 나노구조체를 형성하기 위해 고온 촉매 작용이나 후-피착(post-deposition) 어닐링 모두 필요하지 않으므로, 본 발명에 의해 고 결정성 활물질 나노구조체의 에피택셜 성장이 가능하며, 여기서 전체 형성 공정은 저온, 예를 들어 실온에서 수행된다.

[0071] 본 발명의 나노와이어 또는 다른 나노구조체, 예를 들어 Si 나노와이어는 필수적으로 임의의 원하는 크기일 수 있다. 예를 들어, 나노와이어 또는 다른 나노구조체는 직경이 약 10 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 20 nm 내지 약 400 nm, 약 20 nm 내지 약 300 nm, 약 20 nm 내지 약 200 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 30 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 40 nm 내지 약 100 nm일 수 있다. 바람직하게는, 나노와이어 또는 다른 나노구조체는 평균 직경이 약 150 nm 미만, 예를 들어 약 10 nm와 약 100 nm 사이, 예를 들어 약 30 nm와 약 50 nm 사이, 예를 들어 약 40 nm와 약 45 nm 사이이다. 바람직하게는, 나노와이어 또는 다른 나노구조체는 평균 길이가 약 100 μm 미만, 예를 들어 약 50 μm 미만, 약 10 μm 미만, 약 100 nm 내지 약 100 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 75 μm , 약 1 μm 내지 약 50 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 20 μm 이다. 나노와이어의 종횡비는 선택적으로 약 2000:1 또는 약 1000:1 까지이다. 예를 들어, 나노와이어 또는 다른 나노구조체는 직경이 약 20 nm 내지 약 200 nm 및 길이가 약 0.1 μm 내지 약 50 μm 일 수 있다.

[0072] 전술한 바와 같이, 본 발명의 ECD법에 의해 형성된 불연속 나노구조체는, 이에 제한되지는 않지만 나노와이어를 포함하는 임의의 원하는 종류의 나노구조체를 필수적으로 포함할 수 있다. 나노구조체는 나노와이어, 나노로드, 나노스파이크, 테이퍼형 나노와이어, 나노튜브, 나노위스커, 나노리본, 나노입자, 나노섬유, 나노결정, 분지된 나노구조체, 나노도트, 양자 점, 구형 나노구조체 또는 다른 나노구조체, 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 나노구조체는 1차원의 세장형 또는 고 종횡비의 나노구조체를 포함한다. 예를 들어, 나노구조체는 나노와이어, 나노로드, 나노스파이크, 테이퍼형 나노와이어, 나노튜브, 나노위스커, 나노리본, 분지된 나노구조체, 또는 다른 1차원의 세장형 또는 고 종횡비의 나노구조체, 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 나노구조체는 Si, 예를 들어 Si 나노와이어, Si 나노스파이크, 또는 테이퍼형 Si 나노와이어를 포함한다. 더 바람직하게는, 나노구조체는 단결정성 Si 나노구조체, 예를 들어 단결정성 Si 나노와이어를 포함한다.

[0073] 하기에 더 상세히 설명된 바와 같이, 본 발명의 방법에 의해, 활물질 나노구조체의 조성, 결정 구조, 형태, 크기 및 형상을 포함하는, ECD 성장 공정 동안 전기화학 피착된 나노구조체의 물리적 및 화학적 특성의 미세 제어 및/또는 변형이 가능하다.

[0074] 특정 실시형태에서, 전기화학 피착된 나노구조체는 다공성 구조를 갖는다. 다공성 구조는, 하기에 상세히 설명된 바와 같이, 예비-리튬화/탈리튬화(pre-lithiation/delithiation)(즉, LIB 형성 전)를 포함하는 리튬화-탈리튬화 사이클(lithiation-delithiation cycling)로 달성될 수 있다.

[0075] 본 발명의 실시형태에 따라, 나노구조체의 물리적 및/또는 화학적 특성뿐만 아니라, 적어도 하나의 활물질을 포함하는 나노구조체와 기판 표면 간의 상호작용이 제어될 수 있다.

[0076] 바람직한 실시형태에서, 전기화학 피착된 나노구조체는 나노구조체가 부착된 아래 기판과의 접촉 강도가 충분히 높아서, LIB 충방전 사이클 동안 기판과 나노구조체 간의 접촉이 원래대로 유지된다. 바람직한 실시형태에서, 나노구조체는 바인더 물질을 사이에 배치하지 않고 아래의 기판에 직접 접촉된다. 특정 실시형태에서, LIB 애노드는 바인더 물질을 포함하지 않는 집전체 및 활물질 복합체를 포함한다. 예를 들어, 활물질 나노구조체(예를 들어, Si 나노와이어)는 직접 전기화학 피착을 통해 LIB 집전체 구조체(예를 들어, 흑연 포일 또는 Cu 필름 또는 메쉬) 바로 위에 형성될 수 있어서, 집전체-활물질 복합체는 바인더 물질을 포함하지 않는다. 기판과 활물질 나노구조체 간의 높은 접촉 강도에 의해 바인더가 필요하지 않다. 하지만, 본 발명의 특정 실시형태는 하나 이상의 활물질 구조체 및/또는 비활성 물질 구조체 간에 바인더 물질을 포함할 수 있다.

[0077] 특정 실시형태에서, 도 2a-2f에 도시된 바와 같이, 세장형 나노구조체(220), 예를 들어 나노와이어 또는 나노스파이크는 기판(215)의 표면(216)상에 직접 ECD를 통해 형성된다. 바람직하게는, Si를 포함하는 나노구조체, 예를 들어 Si 나노와이어 또는 Si 나노스파이크는 집전체 또는 다른 활물질 구조체의 하나 이상, 예를 들어 평면 Cu 집전체, 흑연 필름 또는 흑연 입자의 하나 이상의 바로 위에 형성된다. 세장형 나노구조체(220)는 나노구조체의 장축을 따라 취한 전체 길이를 나타내는 길이(L_1)를 가질 수 있다. 예를 들어, 세장형 나노구조체는 도

2a-2c에 도시된 바와 같은 나노와이어, 도 2c에 도시된 바와 같은 테이퍼형 나노와이어, 또는 도 2d 및 2f에 도시된 바와 같은 나노스파이크를 포함할 수 있다.

[0078] 바람직한 실시형태에서, 나노구조체는 리튬화를 위한 표면적 및 기판에 접촉된 표면적 모두가 크다. 특정 실시형태에서, 도 2b에 묘사된 바와 같이, 세장형 나노구조체(220)는, 전체 길이(L₁)의 일부이고 따라서 L₂가 L₁보다 작은 길이(L₂)를 따라 기판 표면(216)과 물리적으로 직접 접촉한다. 특정 실시형태에서, 도 2a 및 2c-2f에 도시된 바와 같이, 나노구조체(220)는 나노구조체의 단부 또는 기저부 표면(216)을 따라 기판 표면(216)과 물리적으로 직접 접촉한다. 도 2c, 2d 및 2e에 도시된 바와 같이, 나노구조체는 나노구조체(220)와 기판(215) 간의 계면에서의 나노구조체(220)의 나노구조체 기저부(221)에서 측정된 기저부 폭(W₁); 나노구조체의 기저부 단부(221) 및 말단부(222)로부터 대략 등거리인, 나노구조체 장축의 길이를 따르는 위치(223)에서 측정된 중심 폭(W₂); 및 기저부 단부(221)에 대향하는 나노구조체의 말단부(222)에서 측정된 말단 폭(W₃)을 가질 수 있다. 나노구조체가 원형 단면을 갖는(예를 들어, 테이퍼형 나노와이어 또는 나노스파이크) 실시형태에서, 상술한 폭은 나노구조체의 장축을 따르는 각각의 상이한 위치에서의 나노구조체의 직경을 나타낼 수 있다. 기저부 폭(W₁)은 중심 폭(W₂)보다 클 수 있거나, 말단 폭(W₃)보다 클 수 있거나, 중심 폭 및 말단 폭 모두보다 클 수 있다. 도 2d 및 2e에 도시된 바와 같이, 기저부 폭(W₁)은 중심 폭(W₂) 및 말단 폭(W₃)보다 실질적으로 더 클 수 있다.

[0079] 특정 실시형태에서, 적어도 하나의 활물질을 포함하는 불연속 나노구조체는 복수의 나노구조체 또는 나노구조체 클러스터(cluster), 예를 들어 나노와이어 또는 나노스파이크와 같은 세장형 나노구조체의 클러스터를 포함할 수 있다. 각 클러스터는 클러스터와 기판 표면 간의 계면에서의 클러스터의 기저부 단부에 결합된 복수의 세장형 나노구조체를 포함할 수 있다. 도 2f의 예시적 실시형태에 도시된 바와 같이, 불연속 나노구조체는 나노스파이크(220)의 클러스터(225)를 포함하며, 상기에서 각 클러스터(225)는 클러스터(225)와 기판 표면(216) 간의 계면에서의 클러스터의 기저부 단부(221)에 결합된 복수의 나노스파이크(220)를 포함한다.

[0080] 특정 실시형태에서, 적어도 하나의 활물질을 포함하는 불연속 나노구조체는 도 2g-2k의 예시적 실시형태에 예시된 바와 같이, 하나 이상의 둥근 표면을 가질 수 있다. 도 2g에 도시된 바와 같이, 나노구조체는 구형 나노구조체(220), 예를 들어 나노도트 또는 구형 나노결정을 포함할 수 있다. 나노구조체는 또한 타원형 나노구조체, 또는 하나 이상의 둥근 표면을 갖는 임의의 다른 나노구조체를 포함할 수 있다. 도 2h에 도시된 바와 같이, 나노구조체는 돔 형상 나노구조체(220) 또는 험프(hump) 형상 나노구조체(220)를 포함할 수 있다. 도 2i-2k에 도시된 바와 같이, 나노구조체(220)는 복수의 둥근 표면을 포함할 수 있다. 도 2i 및 2j에 도시된 바와 같이, 나노구조체(220)는 울퉁불퉁한(lumpy) 표면 구조를 가질 수 있다. 도 2k에 도시된 바와 같이, 나노구조체(220)는 불연속 클러스터(225)로서 형성될 수 있으며, 상기에서 각 클러스터(225)는 하나 이상의 둥근 표면을 갖는 복수의 나노구조체(220)를 포함한다.

[0081] 전술한 바와 같이, 적어도 하나의 활물질을 포함하는 나노구조체는 단일 물질 종류 또는 복수의 상이한 물질 종류를 포함할 수 있다. 나노구조체는 본 출원에 서술된 임의의 물질 조성물을 포함하는, 하나 이상의 활물질, 하나 이상의 비활성 물질, 또는 하나 이상의 도전성 물질뿐만 아니라 그의 혼합물, 합금 또는 조합을 포함할 수 있다. 전기화학적 피착된 나노구조체는 본 발명의 하나 이상의 ECD 공정을 통해 형성된 헤테로구조 나노구조체를 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 이들 구조체는 하나 이상의 합금 물질의 ECD, ECD를 이용한 복수의 상이한 물질의 공피착, 또는 복수의 상이한 물질의 별도의 ECD뿐만 아니라 그의 임의의 조합에 의해 형성될 수 있다. 관련 공정 및 공정 파라미터는 하기에 더 상세히 설명된다.

[0082] 도 3a-3i의 예시적 나노구조체 실시형태는, 나노구조체의 상이한 부분(즉, 상이한 공간 영역)에 걸쳐 상이하거나 변화하는 물질 종류를 각각 포함하는 나노구조체(320)를 도시한다. 도 3a에 도시된 바와 같이, 나노구조체(320)는 제1 물질(M1)을 포함하는 제1 영역(330) 및 제2 물질(M2)을 포함하는 적어도 제2 영역(332)을 포함할 수 있으며, 상기에서 제1 물질(M1) 및 제2 물질(M2)은 상이하다. 전술한 바와 같이, 상이한 물질은 각각 단일 물질 조성물, 또는 복수의 물질 조성물의 혼합물, 합금 또는 조합을 포함할 수 있다. 상이한 물질 종류는 각각 활물질, 비활성 물질, 도전성 물질 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, M1은 Si과 같은 제1 활물질을 포함할 수 있고, M2는 Sn 또는 흑연과 같은 제2 활물질을 포함할 수 있다. M1은 Si과 같은 활물질을 포함할 수 있고, M2는 Cu와 같은 도전성 물질을 포함할 수 있으며, 그 반대도 마찬가지이다. 도 3b에 도시된 바와 같이, 나노구조체(220)는 제1 물질(M1)을 포함하는 복수의 제1 영역(330), 및 적어도 제2 물질(M2)을 포함하는 적어도 제2 영역(332)을 포함할 수 있으며, 상기에서 제1 물질(M1) 및 제2 물질(M2)은 상이하고, 제2 영역(332)은 복수의 제1 영역(330)들 사이에 배치된다. 도 3c-3e에 도시된 바와 같이, 나노구조체(320)는 각각, 제

1 물질(M1)을 포함하는 복수의 제1 영역(330) 및 제2 물질(M2)을 포함하는 복수의 제2 영역(332)을 포함할 수 있으며, 상기에서 제1 물질(M1) 및 제2 물질(M2)은 상이하다. 도 3c에 도시된 바와 같이, 제1 영역(330) 및 제2 영역(332)은 규칙배열된 패턴, 예를 들어 교호 패턴(alternating pattern)을 가질 수 있다. 추가로 또는 대안적으로, 도 3d-3e에 도시된 바와 같이, 제1 영역(330) 및 제2 영역(332)은 랜덤 구성을 가질 수 있다. 특정 실시형태에서, 나노구조체는 각각 복수의 상이한 물질을 포함할 수 있으며, 상기에서 상이한 물질, 여기서 하나 이상의 상이한 물질의 양 또는 농도는 나노구조체의 하나 이상의 영역에 걸쳐 점진적으로 변화한다. 예를 들어, 도 3f에 도시된 바와 같이, 나노구조체(320)는 제1 물질(M1) 및 적어도 제2 물질(M2)을 포함할 수 있으며, 상기에서 M1 및 M2 모두의 양 또는 농도는 나노구조체의 하나 이상의 영역에 걸쳐 점진적으로 변화한다. 예를 들어, 도 3f에 도시된 바와 같이, 나노구조체(320)에서, 제1 물질(M1)의 양 또는 농도는 나노구조체의 말단부(322) 쪽으로 점진적으로 감소하고, 기판 표면(316) 쪽으로 점진적으로 증가하며, 제2 물질(M2)의 양 또는 농도는 나노구조체의 말단부(322) 쪽으로 점진적으로 증가하며 기판 표면(316) 쪽으로 점진적으로 감소한다. 나노구조체(320)에서, 제1 물질(M1)의 양 또는 농도는 기판 표면(316) 및 말단부(322) 모두의 쪽으로 점진적으로 감소하는 반면, 제2 물질(M2)의 양 또는 농도는 기판 표면(316) 및 말단부(322) 모두의 쪽으로 점진적으로 증가한다.

[0083] 도 3g-3i에 도시된 바와 같이, 나노구조체는 적어도 하나의 코어 및 적어도 하나의 코팅 또는 셸 층을 포함할 수 있고, 상기에서 적어도 하나의 코어 물질은 적어도 하나의 코팅 물질과 상이하다. 예를 들어, 도 3g에 도시된 바와 같이, 나노구조체(320)는 제1 물질(M1)을 포함하는 코어(335) 및 제2 물질(M2)을 포함하는 적어도 하나의 코팅 층(336)을 포함하며, 상기에서 M1 및 M2는 상이하다. 도 3h에 도시된 바와 같이, 코어(335)는 제1 물질(M1)을 포함하며, 나노구조체는 복수의 코팅 또는 셸 층(336a, 336b)을 포함한다. 나노구조체는 제2 물질(M2)을 포함하는 제1셸(336a) 및 제3 물질(M3)을 포함하는 적어도 제2 셸(336b)을 포함하며, 상기에서 물질 M1, M2, 및 M3의 적어도 2개는 상이하다. 도 3i에 도시된 바와 같이, 나노구조체(320)는 제1 물질(M1)을 포함하는 제1 영역(335a) 및 제2 물질(M2)을 포함하는 제2 영역(335b)을 포함하는 코어를 포함하며, 상기에서 M1 및 M2는 상이한 물질이다. 나노구조체(320)는, M1 또는 M2와 동일할 수 있거나 M1 및 M2 물질 모두와 상이할 수 있는 제3 물질(M3)을 포함하는 셸(336)을 포함한다.

[0084] 특정 실시형태에서, 나노와이어 또는 다른 나노구조체는 개별 나노구조체 위에 형성된 하나 이상의 코팅 또는 셸 층을 포함할 수 있다. 코팅 또는 셸 층은 코어와 상이한 결정 구조를 갖는 물질, 하나 이상의 SEI 물질 또는 층, 바인더 물질, 코어와 상이한 활물질, 도전성 물질 코팅, 또는 임의의 다른 물질 또는 코팅을 포함할 수 있다.

[0085] 바람직한 실시형태에서, 나노구조체 및 하나 이상의 기판 물질은 LIB 애노드 복합체에 형성된다. 특정 실시형태에서, 복합 애노드 구조체는 복합체의 상이한 공간 영역에 걸쳐 변화하는 하나 이상의 특성을 가질 수 있다. 예를 들어, 다공성, 조성 또는 하나 이상의 다른 특성들이 복합 애노드 구조체의 상이한 공간 영역에 걸쳐 변화할 수 있다.

[0086] 바람직한 실시형태에서, 헤테로구조 나노구조체는 원하는 기판상에 ECD에 의해 형성된다. 특정 실시형태에서, 나노구조체의 적어도 한 부분은 ECD를 통해 형성되며, 나노구조체의 적어도 한 부분은, 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 다른 방법, 예를 들어 코팅, 화학적 결합, 흡착, 바인더 물질 접착, 리소그래피, 스퍼터링, CVD(chemical vapor deposition), 증발, 무전해 피착 또는 당해 분야에서 사용가능한 다른 방법들을 이용하여 형성된다. 한 예시적 실시형태에서, 불연속 나노구조체는 제1 물질(M1) 및 적어도 제2 물질(M2)을 포함하며, 상기에서 제1 물질(M1)은 ECD를 통해 형성되고 제2 물질은 ECD가 아닌 다른 방법에 의해 형성된다. 바람직하게는, M1은 활물질(예를 들어, Si)이고, M2는 활물질(예를 들어, 흑연 또는 Sn), 또는 M1보다 활성이 덜하거나 더 낮은 리튬화 용량을 갖는 활물질을 포함할 수 있다(예를 들어, M1은 Si를 포함하고 M2는 흑연을 포함함). M2는 바인더(예를 들어, CMC(carboxylmethyl cellulose), PVDF(polyvinylidene fluoride), PAA(polyacrylic acid), 또는 PAADAA(poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium))와 같은 비활성 물질, 또는 도전성 비활성 물질(예를 들어, Cu)을 포함할 수 있다.

[0087] **기판 물질 및 구조**

[0088] 전술한 바와 같이, 본 발명은 전기화학 피착을 통해 적어도 하나의 LIB 활물질을 포함하는 나노구조체를 기판상에 직접 피착하는 방법뿐만 아니라, 그에 관련된 조성물, 디바이스 및 구성요소, 및 그러한 조성물, 디바이스 및 구성요소를 형성하는 방법 및 공정을 포함한다. 본 발명의 직접 전기화학 피착법으로, LIB 활물질은 기판상에 동시에 형성 및 피착되어, ECD 공정 동안 원하는 기판 표면 바로 위의 전구체 물질을 환원시킴으로써 하나

이상의 LIB 활물질을 포함하는 불연속 나노구조체를 성장시킨다. 활물질 나노구조체가 기판과 물리적으로 직접 접촉하도록 활물질은 기판 바로 위에서 환원된다. 불연속 나노구조체는 본 출원에 설명된 임의의 나노구조체 특성을 포함할 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 불연속 나노구조체는 단결정성 Si를 포함한다. 바람직하게는, 불연속 나노구조체는 단결정성 Si 나노와이어 또는 나노스피이크를 포함한다.

[0089] 기판은 임의의 도전성 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 기판은 하나 이상의 금속, 구리(Cu), 탄소(C), 흑연, 니켈(Ni), 강철, 알루미늄(Al), 백금(Pt), 금(Au), 주석(Sn), 티타늄(Ti), 아연(Zn), 리튬(Li), 무기 반도체 물질, 하나 이상의 도전성 중합체; CMC, PVDF, PAA 또는 PAADAA와 같은 하나 이상의 바인더 물질; 또는 다른 도전성 물질뿐만 아니라, 그의 임의의 조성물, 혼합물, 금속간 화합물, 합금 또는 조합을 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 기판은 복수의 물질, 예를 들어 Cu 및 흑연, 비-흑연 C 및 흑연, Ni 및 흑연, 강철 및 흑연, Al 및 흑연, Pt 및 흑연, Cu 및 C, Cu 및 Sn, C 및 Sn, 복수의 형태의 흑연, 복수의 형태의 C; Cu, 비-흑연 C, 및 흑연; 흑연 및 하나 이상의 바인더 물질, 또는 그의 임의의 조성물, 혼합물, 합금 또는 조합을 포함한다.

[0090] 하나 이상의 기판 물질은 임의의 조합의 물질, 결정 구조, 결정도, 형태, 형상 및 크기를 포함할 수 있다. 기판은 하나 이상의 도전성 시트, 필름, 플레이트, 포일, 메쉬, 폼, 스폰지; 또는 서로 충전되거나, 혼교되거나, 부착되거나, 그렇지 않으면 결부될 수 있는 분말 또는 복수의 입자/섬유/시트/플레이크/와이어; 뿐만 아니라, 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 한 일반적인 종류의 바람직한 실시형태에서, 기판은 적어도 하나의 다공성 기판 구조체를 포함한다. 다른 일반적인 종류의 바람직한 실시형태에서, 기판은 적어도 하나의 평면 기판 구조체를 포함한다. 바람직하게는, 기판은 적어도 하나의 금속 또는 도전성 평면 구조체를 포함한다. 예를 들어, 기판은 하나 이상의 필름, 시트, 포일, 메쉬, 평면 스폰지, 평면 형상 또는 구조로 형성된 복수의 입자, 와이어 또는 섬유, 또는 다른 평면 구조체, 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0091] 한 종류의 실시형태에서, 제1 활물질은 하나 이상의 기판 바로 위에 전기화학 피착되며, 상기에서 기판은 적어도 하나의 도전성 LIB 집전체 구조체 및/또는 적어도 하나의 제2 활물질을 포함한다. 바람직하게는, 제1 활물질은 실리콘을 포함한다. 바람직하게는, 제1 활물질은 나노구조체, 예를 들어 나노와이어를 포함한다. 집전체 및 제2 활물질은 각각, 시트, 필름, 플레이트, 포일, 메쉬, 폼, 스폰지 중 하나 이상; 서로 충전되거나, 혼교되거나, 부착되거나, 그렇지 않으면 결부될 수 있는 분말 또는 복수의 입자/섬유/시트/플레이크/와이어; 또는 그의 임의의 조합을 포함하는, 본 출원에 설명된 임의의 적절한 물질 및 구조체를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 하나 이상의 기판은 하나 이상의 구리 구조체를 포함하는 집전체 및/또는 하나 이상의 흑연 구조체를 포함하는 제2 활물질을 포함한다. 한 실시형태에서, 제1 활물질은 적어도 제2 활물질을 포함하는 적어도 하나의 구조체 바로 위에 전기화학 피착되며, 상기에서 제2 활물질을 포함하는 적어도 하나의 구조체는 적어도 하나의 집전체와 결부된다. 제1 활물질은 또한 전기화학 피착을 통해 적어도 하나의 집전체 바로 위에 피착될 수 있다. 집전체 및 제2 활물질은 당업자에게 공지된 임의의 적절한 공정을 이용하여 서로 조합 또는 결부될 수 있다. 예를 들어, 도전성 집전체 물질(들) 및 제2(또는 그 이상의) 활물질은 하나 이상의 접착성 바인더 물질을 이용하여 기계적으로 결합되거나, 혼합되거나, 적층되거나, 층을 이루거나, 압착되거나, 혼교되거나, 화학적으로 결합되거나, 흡착되거나, 합금되거나, 부착될 수 있거나; 또는 물질은 어블레이션 기술, ECD 또는 CVD와 같은 화학 피착 기술, 흡착, 분무, 코팅, 리소그래피, 스퍼터링, 딥핑, 접착, 또는 다른 기술을 이용하여 조합될 수 있다. 집전체 및 제2 활물질은 제1 활물질의 전기화학 피착 전에, 전기화학 피착 공정 동안에, 제1 활물질이 원하는 기판상에 전기화학 피착된 후에, 또는 그의 임의의 조합으로 서로 조합 또는 결부될 수 있다.

[0092] 바람직한 실시형태에서, LIB 활물질은 기판 표면 바로 위에 전기화학 피착된다. 전기화학 피착된 물질은 단일 활물질; 복수의 상이한 활물질을 포함하는 혼합물, 조성물 또는 합금; 하나 이상의 비활성 물질; 복수의 비활성 물질을 포함하는 혼합물, 조성물 또는 합금; 또는 하나 이상의 활물질 및 하나 이상의 비활성 물질을 포함하는 혼합물, 조성물 또는 합금을 포함할 수 있다. 추가로 또는 대안적으로, 하나 이상의 활물질 및/또는 하나 이상의 비활성 물질은, 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 예를 들어 코팅, 화학적 결합, 흡착, 바인더 물질 접착, 리소그래피, 스퍼터링, CVD(chemical vapor deposition), 또는 다른 방법들과 같은 공지된 임의의 적절한 방법을 통해 기판상에 형성 또는 피착될 수 있다. 예시적 기판은 하기 중 하나 이상을 포함한다: 흑연 포일 또는 플레이트, 연마된 흑연 포일 또는 플레이트, 흑연 플레이크 또는 입자, 흑연 플레이크 또는 입자 및 CMC, PVDF, PAA 또는 PAADAA와 같은 하나 이상의 바인더 물질, 하나 이상의 바인더 물질과 조합되고 흑연 포일 또는 플레이트 상에 코팅된 흑연 플레이크 또는 입자, Cu-코팅 흑연 포일, 흑연 플레이크 또는 입자로 코팅된 Cu-코팅 흑연 포일, 하나 이상의 바인더 물질과 조합되며 Cu-코팅 흑연 포일 또는 플레이트 상에 코팅된 흑연 플레이크 또는 입자, 기체 처리를 수행한 Cu-코팅 흑연 포일 또는 플레이트, 다공성 Cu 메쉬 또는 폼, Cu 와이어, Cu 섬유,

Ni-코팅 Cu 와이어 또는 섬유, 패터닝된 Cu-와이어, 패터닝된 Ni-코팅 Cu 와이어, 탄소 시트, 열처리 탄소 시트, 흑연 플레이크 또는 입자로 코팅된 Cu 포일 또는 플레이트, 하나 이상의 바인더 물질과 조합되고 Cu 포일 또는 플레이트 상에 코팅된 흑연 플레이크 또는 입자, 다공성 Cu 메쉬 시트들 사이에 배치되거나 이들에 의해 에워싸인(pocketed) 흑연 플레이크 또는 입자, 하나 이상의 바인더 물질과 조합되고 다공성 Cu 메쉬 시트들 사이에 배치되거나 이들에 의해 에워싸인 흑연 플레이크 또는 입자, CMC, PVDF, PAA 또는 PAADAA와 같은 하나 이상의 바인더 물질, 및 그의 조합. 특정 실시형태에서, 기관은 기관 표면상에서 금속 이온의 환원을 증가시키는 것을 가능하게 하는 하나 이상의 환원제 기체로 기체 처리될 수 있다. 특정 실시형태에서, 기관 표면은 열 처리될 수 있다. 예를 들어, 기관은 열처리 탄소를 포함할 수 있으며, 상기에서 열 처리는 탄소 기관 구조체의 표면상에 흑연 특징부를 생성한다.

[0093] 한 일반적인 종류의 실시형태에서, ECD 기관은 탄소를 포함한다. 기관은 하나 이상의 탄소 구조체를 포함할 수 있다. 탄소 기관 구조체는, 흑연, 그래핀, 천연 흑연, 합성 흑연, HOPG(highly-ordered pyrolytic graphite), 활성 탄소, 석유 코크스 탄소, 중간상 탄소, 하드 카본, 소프트 카본, 카본 블랙, 다공성 탄소, 풀러린, 열처리 탄소 또는 다른 형태의 탄소뿐만 아니라 그의 조합을 포함하는, 임의의 적절한 형태의 탄소를 포함할 수 있다. 탄소 기관 구조체는 탄소 필름 또는 포일, 탄소 시트, 카본지, 탄소 분말, 다공성 탄소 분말, 탄소 섬유, 탄소 입자, 탄소 마이크로비즈, MCMB(mesocarbon microbeads), 탄소 나노튜브, 탄소 나노입자, 흑연 섬유, 흑연 입자 또는 분말, 흑연 포일 또는 다른 탄소 구조체뿐만 아니라, 그의 조합을 포함할 수 있다.

[0094] 다른 일반적인 종류의 실시형태에서, ECD 기관은 구리를 포함한다. 기관은 하나 이상의 구리 구조체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 기관은 하나 이상의 구리 필름, 포일, 플레이트 또는 시트; 구리 메쉬, 폼 또는 스폰지; 구리 와이어, 혼교 구리 와이어, 구리 입자, 구리 플레이크; 흑연 포일, 카본지 또는 흑연 입자와 같은 다른 기관 물질상에 코팅된 하나 이상의 구리층; 또는 다른 구리 구조체, 뿐만 아니라 그의 조합을 포함할 수 있다.

[0095] 바람직한 실시형태에서, 기관은 하나 이상의 도전성 집전체 구조체 및/또는 하나 이상의 LIB 활물질 구조체를 포함하여, 하나 이상의 기관 물질, 및 적어도 하나의 활물질을 포함하는 불연속 나노구조체는 LIB 애노드에 사용하기 위한 복합 구조체를 형성한다. 예를 들어, 나노구조체는 집전체 구조체 바로 위에 형성되어 불연속 활물질 나노구조체를 포함하는 애노드 집전체를 형성할 수 있다. 애노드 집전체 구조체는 활물질(예를 들어, 흑연) 및/또는 비활성 물질(예를 들어, Cu)을 포함할 수 있다.

[0096] 한 일반적인 종류의 실시형태에서, 제1 활물질(예를 들어, Si)을 포함하는 나노구조체는 제2 활물질(예를 들어, 흑연)을 포함하는 하나 이상의 구조체 바로 위에 형성될 수 있어서, 제1 및 제2 활물질을 포함하는 복합 활물질 구조체를 조래한다. 제1 및 제2 활물질을 포함하는 복합 구조체는 집전체 구조체, 예를 들어 Cu 집전체와 결합될 수 있다. 예를 들어, 제1 및 제2 활물질을 포함하는 복합 구조체는 복합 구조체 형성 후에 집전체 물질과 결합될 수 있다. 다른 실시형태에서, 제2 활물질을 포함하는 기관 구조체는 불연속 나노구조체를 그 위에 형성하기 전에 집전체 기관과 결합될 수 있다. 다른 실시형태에서, 제2 활물질을 포함하는 기관 구조체는 불연속 나노구조체를 그 위에 형성함과 동시에 집전체 기관과 결합될 수 있다. 예를 들어, 제2 활물질, 및 제1 활물질을 포함하는 불연속 나노구조체는 집전체 기관 구조체 상에 공피착될 수 있다.

[0097] 하나 이상의 기관은 LIB 애노드 활물질, LIB 애노드 집전체, 또는 활물질 및 집전체 모두를 포함할 수 있다. LIB 활물질 나노구조체를 LIB 애노드 활물질 및/또는 집전체 기관 구조체(들) 상에 ECD할 경우, 생성된 복합체는 바람직하게는 LIB의 애노드 구성요소로서 포함된다. 바람직한 실시형태에서, 활물질은 LIB 집전체 및/또는 추가 애노드 활물질을 포함하는 하나 이상의 기관상에 전기화학 피착된다. 집전체는 구리, 구리 플레이트, 구리 메쉬, 구리 스폰지, 탄소 또는 카본지를 포함할 수 있다. 활물질은 흑연 입자 또는 흑연 분말을 포함하는 흑연을 포함할 수 있다. 한 종류의 바람직한 실시형태에서, 기관은 탄소, 구리 또는 그의 조합을 포함하는 LIB 집전체를 포함한다. 기관은 구리 플레이트, 메쉬 또는 스폰지와 같은 구리 물질을 포함할 수 있다. 추가로 또는 대안적으로, 기관은 카본지와 같은 탄소계 물질, 또는 흑연 분말 또는 복수의 흑연 입자를 포함하는 흑연을 포함할 수 있다. 기관은 또한, 구리 및 탄소, 구리 및 흑연, 또는 흑연 및 비-흑연 탄소와 같은 물질의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 구리는 흑연 입자상에 전기화학 피착되어 실리콘-흑연 복합 LIB 애노드 물질을 형성한다. 다른 종류의 바람직한 실시형태에서, 기관은 흑연, 바람직하게는 복수의 흑연 입자, 더욱 바람직하게는 미세 흑연 분말 또는 플레이크를 포함하는 LIB 활물질을 포함한다.

[0098] 한 바람직한 종류의 실시형태에서, 하나 이상의 활물질 - 바람직하게는 실리콘을 포함하는 하나 이상의 활물질이, LIB 애노드에서의 집전체로 사용될 수 있는 하나 이상의 도전성 집전체 구조체 상에 전기화학 피착된다. 바람직하게는, 집전체는 하나 이상의 구리 구조체, 예를 들어 구리 시트, 필름, 플레이트, 포일, 메쉬, 폼, 스

폰지; 서로 충전되거나, 혼교되거나, 부착되거나, 그렇지 않으면 결부될 수 있는 분말 또는 복수의 입자/섬유/시트/플레이크/와이어; 또는 그의 임의의 조합을 포함한다. 바람직한 실시형태에서, 실리콘은 구리 집전체 바로 위에 전기화학 피착되며, Cu-Si 복합 물질은 LIB 애노드 물질을 형성할 수 있고, 상기에서 구리는 도전성 집전체이고 실리콘은 LIB 충방전 사이클 동안 리튬화 및 탈리튬화를 위한 활물질이다.

[0099] 다른 바람직한 종류의 실시형태에서, 제1 활물질은 적어도 제2 활물질 바로 위에 전기화학 피착되어, 제1 및 제2 활물질을 포함하는 복합 활물질을 형성하고, 상기에서 복합 활물질 구조체는 LIB 애노드 활물질로서 사용하기에 적합하다. 바람직한 실시형태에서, 실리콘을 포함하는 제1 활물질은 적어도 제2 활물질 바로 위에 전기화학 피착되고, 상기에서 제2 활물질은 하나 이상의 흑연 구조체를 포함하여 실리콘-흑연 복합 LIB 애노드 물질을 형성한다. 하나 이상의 흑연 구조체는 흑연 시트, 필름, 플레이트, 포일, 분말, 입자 또는 섬유 중 하나 이상; 시트, 필름, 플레이트, 메쉬, 폼, 스폰지; 서로 충전되거나, 혼교되거나, 부착되거나, 그렇지 않으면 결부될 수 있는 분말 또는 복수의 입자/섬유/시트/플레이크; 또는 그의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0100] 한 일반적인 종류의 실시형태에서, 실리콘 나노구조체, 예를 들어 Si 나노와이어는 복수의 흑연 입자, 바람직하게는 흑연 마이크로입자상에 직접 전기화학 피착을 통해 형성된다. 그 위에 피착된 실리콘 나노입자를 포함하는 흑연 입자가 조합되어 다공성의 3차원 실리콘-흑연 복합 애노드 활물질을 형성한다. 다른 일반적인 종류의 실시형태에서, 실리콘 나노구조체, Si 나노와이어는 복수의 불연속 개별 집전체 상에 직접 전기화학 피착을 통해 형성된다. 예를 들어, 집전체는 복수의 탄소 및/또는 구리 시트, 바람직하게는, 메쉬 시트 또는 스폰지 시트와 같은, 구리를 포함하는 다공성 시트를 포함할 수 있다. 복수의 집전체는 조합되어 LIB 구성요소, 바람직하게는 집전체 및 활물질 복합 애노드 구성요소를 형성할 수 있다. 복수의 집전체는 임의의 적절한 방식으로 조합되어 구성요소를 형성할 수 있고, 집전체의 구성은 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 임의의 특정 배터리 시스템의 구조적 요건을 만족시키기 위해 조정될 수 있다. 한 예시적 종류의 실시형태에서, LIB 구성요소는 도전성 물질 및 활물질 복합체를 포함하는 복수의 시트의 적층을 포함한다. 바람직하게는, 적층의 하나 이상의 시트는 다공성이며, 예를 들어 활물질이 위에 피착된 도전성 메쉬 또는 스폰지 시트이다. 적층의 하나 이상의 시트는 비-다공성일 수 있거나, 다른 시트보다 덜 다공성일 수 있다. 예를 들어, 시트는 하부 애노드 집전체 시트로부터 거리가 증가함에 따라 다공성이 증가할 수 있다.

[0101] 바람직한 실시형태에서, 기관은 적어도 하나의 흑연 구조체, 예를 들어 하나 이상의 흑연 포일, 필름 또는 시트 구조체; 흑연 분말, 플레이크 또는 입자; 충전된 흑연 분말/플레이크/입자, 혼교된 흑연 분말/플레이크/입자, 하나 이상의 바인더 물질(예를 들어, CMC, PVDF, PAA 또는 PAADAA)과 함께 부착된 흑연 분말/플레이크/입자, 다른 흑연 구조체, 또는 그의 임의의 조합을 포함한다. 하나 이상의 흑연 구조체는 천연 흑연, 합성 흑연, MCMB, HOPG, 흑연 분말, 다공성 흑연, 다공성 흑연 필름 또는 흑연 펠트(felt), 흑연 표면을 갖는 열처리 탄소, 또는 다른 형태의 흑연을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 하나 이상의 흑연 구조체는 천연 흑연 표면을 포함한다. 특정 실시형태에서, 흑연 층은 하나 이상의 다른 물질, 예를 들어 비-흑연 탄소 상에 형성될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 기관은 흑연 포일, 또는 흑연 포일 상에 코팅된 합성 흑연(예를 들어, 합성 흑연 분말)을 포함한다.

[0102] 흑연 필름 또는 포일 기관 구조체를 포함하는 본 발명의 실시형태에서, 흑연 필름 또는 포일 기관은 LIB 애노드 활물질, LIB 애노드 집전체 또는 활물질 및 집전체 모두로서 사용될 수 있다. 흑연 필름 또는 포일 기관은, 다른 집전체 구조체, 예를 들어 Cu 포일 또는 필름 구조체 상에 적층될 수 있거나, 이에 부착될 수 있거나, 그렇지 않으면 이와 조합될 수 있다. 본 발명의 실시형태에서, 흑연 필름 또는 포일 기관, 또는 그의 일부, 또는 그의 하나 이상의 층은 본 발명의 하나 이상의 ECD 공정을 통해 형성된 복합 구조체로부터 제거될 수 있다. 이로 인해 전기화학 피착된 활물질이 원래대로 유지되는 것을 가능하게 하면서 흑연 층의 두께를 최소화하는 것이 가능하다. 흑연 포일 기관, 또는 그의 일부, 또는 그의 하나 이상의 층은, 당해 분야에서 이용가능한 방법, 예를 들어 박피(peeling), 러빙(rubbing), 식각, 스크래핑(scraping), 용해, 또는 흑연 포일에 전단력을 인가하는 것을 이용하여 제거될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 흑연 필름 또는 포일 기관은 두께가 약 1 μm 내지 약 100 μm , 바람직하게는 약 1 μm 내지 약 50 μm , 1 μm 내지 50 μm , 약 1 μm 내지 약 25 μm , 또는 1 μm 내지 25 μm 이다.

[0103] 한 바람직한 종류의 실시형태에서, ECD 기관은 복수의 흑연 입자 또는 플레이크를 포함하는 흑연 분말을 포함한다. 흑연 입자는 바람직하게는 평균 크기가 약 1 μm 내지 약 100 μm , 1 μm 내지 100 μm , 약 1 μm 내지 약 50 μm , 1 μm 내지 50 μm , 약 1 μm 내지 약 50 μm , 1 μm 내지 50 μm , 또는 바람직하게는 약 5 μm 내지 약 30 μm 또는 5 μm 내지 30 μm 이다.

- [0104] 흑연 분말 또는 바인더-흑연 분말 복합체는 다른 기판 구조체(예를 들어, 흑연 포일, Cu 필름, Cu 메쉬, Cu 스폰지) 상에 코팅되거나, 그 위에 형성되거나, 그렇지 않으면 이와 결부될 수 있다. 흑연 분말 또는 바인더-분말 복합체는 다공성 기판과 결부될 수 있다. 예를 들어, 흑연 분말은 기판 구조체 내 또는 상에 형성된 포켓에 충전될 수 있다. 다른 실시형태에서, 흑연은 2개 이상의 구조체 사이에 배치되며, 상기에서 적어도 하나의 구조체는 활물질이 이를 통과하고 ECD 공정 중에 흑연 분말 상에 피착되는 것이 가능하도록 하기 위해 다공성 또는 투과성이다.
- [0105] 흑연 분말 또는 바인더-흑연 분말 복합체는 층으로 형성될 수 있으며, 선택적으로 다른 기판/지지체 구조체 상에 코팅될 수 있다. 바람직하게는, 흑연-바인더 층은 두께가 약 1 μm 내지 약 200 μm , 1 μm 내지 200 μm , 약 1 μm 내지 약 100 μm , 1 μm 내지 100 μm , 약 1 μm 내지 약 50 μm , 또는 1 μm 내지 50 μm 이다. 바람직하게는, 흑연 분말 층 또는 바인더-분말 층이 다공성 층이다. 바람직하게는, 흑연-바인더 층의 다공성은 약 10%-70%이다. 흑연 분말 또는 바인더-분말 층은 층의 상이한 공간 영역에 대해 변화하는 다공성 또는 농도를 가질 수 있다. 예를 들어, 흑연 분말 층은 층의 내부 영역에서 더 낮은 다공성을 가질 수 있고 층의 하나 이상의 외부 표면 근처에서 더 높은 다공성을 가질 수 있다. 전극, 집전체 또는 다른 구조체 상에 코팅될 경우, 흑연 분말 층은 계면 근처에서 다공성이 더 낮을 수 있고 흑연 분말 층과 구조체 간의 계면으로부터 거리가 증가할수록 다공성이 증가할 수 있다. 대안적으로, 다공성은 계면에서 더 높을 수 있고 계면으로부터 거리가 증가함에 따라 감소할 수 있다. 흑연 입자 크기, 흑연 입자 농도 또는 바인더 농도를 포함하는, 흑연 층의 다른 특징은 또한 흑연 분말 층의 공간 영역에 걸쳐 변화할 수 있다. 예를 들어, 바인더 농도는 흑연 분말 층과 다른 구조체 간의 계면 근처에서 더 높을 수 있고, 흑연 분말 층은 계면으로부터 거리가 증가함에 따라 바인더 농도가 감소할 수 있다.
- [0106] 한 예시적 실시형태에서, 기판은, 각각 300X, 1000X, 1500X 및 3000X의 배율로 흑연 포일 표면의 SEM(scanning electron microscope) 이미지를 도시하는 도 4a-4d에 묘사된 맨(bare) 흑연 포일과 같은 흑연 포일을 포함한다. 흑연 포일 기판은 활물질 나노구조체용 기판 및/또는 LIB 집전체 구조체 모두로서 사용될 수 있다. 다른 실시형태에서, 흑연 포일은 하나 이상의 ECD 기판 물질(예를 들어, 흑연 분말 또는 Cu)의 피착을 위한 기판/지지체 및 집전체이다.
- [0107] 한 일반적인 종류의 실시형태에서, LIB 활물질 나노구조체(예를 들어, Si 나노와이어 또는 다른 나노구조체)는 본 발명의 하나 이상의 직접 ECD법에 따라 흑연 포일 기판 바로 위에 형성된다.
- [0108] 도 5a-5c는, 흑연 포일 집전체 기판(515), 및 본 발명의 각종 ECD법에 따라 흑연 포일 바로 위에 형성된 불연속 Si 나노구조체를 각각 포함하는 각종 복합 LIB 애노드 구조체의 사진을 도시한다. 도 5a-5c에서 볼 수 있는 바와 같이, 흑연 포일(515)의 하부 부분(538)에 본 발명의 실시형태에 따른 ECD 공정을 수행하여, 흑연 포일 기판(515) 바로 위에 형성된 불연속 Si 나노구조체를 포함하는 적어도 하나의 층(540)의 형성을 초래하였다. 비록 도 5a-5c는 흑연 포일 기판(515)의 하부 부분(538) 상에만 형성된 불연속 활물질 나노구조체를 포함하는 층(540)을 묘사하지만, 층(540)은 기판 표면의 전체 표면, 또는 임의의 선택 부분 위에 형성될 수 있다. 이러한 일반적인 개념은 본 출원에 설명된 본 발명의 각 실시형태, 예를 들어 도 5a-5c, 23, 26a-26b, 27a-27b, 38, 39 및 40에 도시된 실시형태에 적용된다. 도 6-22의 SEM 이미지에서 볼 수 있는 바와 같이, 불연속 Si 활물질 나노구조체는 흑연 포일 기판상에 형성된다. 하기에 더 상세히 설명되는 바와 같이, ECD 공정 파라미터들은 전기화학 피착된 물질의 특성에 영향을 미칠 것이다. 도 6-22의 예시적 실시형태에 상응하는 ECD 공정은 하기에 더 상세히 설명된다. 바람직한 실시형태에서, 복합 LIB 애노드 구조체는 기판 바로 위에 ECD를 통해 형성된 세장형 Si 나노구조체를 포함한다. 예를 들어, 도 6a, 6b, 8a-12c 및 14a-14c에 묘사된 예시적 실시형태에 도시된 바와 같이, Si 나노와이어(520)는 본 발명의 각종 직접 ECD법에 따라 기판상에 피착될 수 있다. 본 출원에 설명된 각종 활물질 나노구조체를 포함하는 추가 활물질 나노구조체도 또한 본 발명의 방법 및 조성물에 포함된다. 불연속 활물질 나노구조체는 바람직하게는 결정성 Si, 예를 들어 결정성 Si 나노와이어를 포함한다. 하지만, 추가 형태의 Si를 포함하는 활물질 나노구조체도 또한 본 발명에 포함된다. 예를 들어, 활물질 나노구조체는 비정질 Si 구조체, 다결정성 Si 구조체, 비정질 및 다결정성 Si 구조체 모두, 또는 결정성 Si 및 비정질 및/또는 다결정성 Si의 조합을 포함하는 나노구조체를 포함할 수 있다.
- [0109] 다른 일반적인 종류의 실시형태에서, LIB 활물질 나노구조체(예를 들어, Si 나노와이어 또는 다른 나노구조체)는, 본 발명의 하나 이상의 직접 ECD법에 따라, 흑연 분말 또는 복수의 흑연 입자를 포함하는 제1 기판 바로 위에 형성된다. 흑연 분말 또는 복수의 흑연 입자를 포함하는 ECD 기판은 흑연 포일 구조체, Cu 필름 또는 메쉬 구조체 또는 그의 조합과 같은 제2 기판 또는 지지체 구조체 상에 코팅될 수 있거나, 그렇지 않으면 그와 결부될 수 있다. 바람직하게는, ECD 기판은 복수의 흑연 입자, 흑연 플레이크, 둥근 흑연 입자 또는 구형 흑연 입자를 포함하는 흑연 분말을 포함한다. 적어도 하나의 활물질을 포함하는 불연속 나노구조체는 흑연 입자상에

전기화학 피착되어 복합 LIB 애노드 활물질 구조체를 형성할 수 있다.

[0110] 특정 실시형태에서, 흑연 입자는 ECD 공정 동안 함께 결합되지 않는다. 다른 실시형태에서, 흑연 분말 기관은 함께 결합된 복수의 그룹의 흑연 입자를 포함하며, 상기에서 하나 이상의 그룹의 흑연 입자는 개별 그룹의 흑연 입자를 형성하고 - 즉, 그룹들은 ECD 공정 동안 서로 물리적으로 분리된다. 특정 실시형태에서, 흑연 입자는 도전성 플레이트, 필름 또는 시트와 같은 다른 기관 구조체 상에 제공된다. 예를 들어, 개별 흑연 입자 또는 개별 그룹의 흑연 입자를 포함하는 제1 기관 물질은 제2 기관(예를 들어, 흑연 포일, Cu 필름 또는 다공성 Cu 기관/지지체)상에 제공될 수 있어서, 개별 흑연 입자 또는 개별 그룹의 흑연 입자가 제2 기관 구조체의 표면상에 불연속 돌출부 또는 표면 특징부를 형성할 수 있다. 불연속 돌출부 또는 표면 특징부는, 총체적으로 복수의 불연속 표면 특징부(각각 적어도 하나의 흑연 입자를 포함함)가 제2 기관 표면상에 거칠기(roughness)를 제공하도록 서로 공간적으로 분리된다.

[0111] 본 발명의 특정 실시형태에서, 흑연 분말 기관의 흑연 입자는 서로 물리적으로 결부될 수 있다(예를 들어, 함께 결합되거나 부착될 수 있다). 흑연 입자는 ECD 공정 전, 후, 또는 도중에 서로 물리적으로 결부될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 흑연 입자는 하나 이상의 접착성 바인더 물질을 이용하여 함께 결합되어 흑연 분말 및 바인더 복합 구조체를 형성한다. 바람직하게는, 바인더는 CMC, PVDF, PAADAA 또는 PAA(polyacrylic acid)를 포함한다. 흑연 분말/입자는 하나 이상의 바인더 물질과 조합될 수 있으며, 평면 도전성 물질 구조체, 흑연 포일 구조체, Cu 필름 구조체, Cu 메쉬 또는 스폰지 구조체 또는 그의 조합과 같은 지지체 또는 기관 구조체 상에 코팅될 수 있다. 바인더 및 흑연 분말은, 개시 내용 전체가 본 출원에 참조로 포함된 미국 특허출원 제 12/783243호에 설명된 것을 포함하는, 당해 분야에서 사용가능한 배터리 슬러리 코팅법을 포함하는 임의의 적절한 코팅 또는 피착 방법을 이용하여 지지체/기관상에 피착될 수 있다. 바람직하게는, 평면 지지체/기관은, 흑연 분말 ECD 기관을 포함하는 다공성 층, 바인더-흑연 분말 복합체, 활물질 나노구조체가 위에 형성된 흑연 분말을 포함하는 복합 물질, 또는 불연속 나노구조체가 위에 형성된 흑연 분말 및 바인더를 포함하는 복합 물질을 포함한다. 한 종류의 실시형태에서, 흑연 분말은 ECD 공정 전에 지지체/기관상에 피착될 수 있어서, 평면 지지체/기관 및 흑연 분말은 직접 ECD를 통해 나노구조체가 위에 피착되는 복합 기관 구조체를 형성한다. 불연속 활물질 나노구조체는 흑연 입자상에, 또는 흑연 입자 및 평면 지지체/기관 모두 위에 ECD를 통해 직접 피착될 수 있다. 다른 실시형태에서, 불연속 활물질 나노구조체는 흑연 분말/입자상에 피착되어 활물질 복합체를 형성하고, 나노구조체를 포함하는 흑연 분말/입자는, 후속하여, 예를 들어 하나 이상의 접착성 바인더 물질을 이용하여, 함께 결합되어 평면 지지체/기관상에 코팅될 수 있다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 복합체 물질은 기관상에 배터리 슬러리 복합체를 코팅하는 종래의 방법을 이용하여 지지체/기관상에 코팅될 수 있다.

[0112] 도 23에서 볼 수 있는 바와 같이, 흑연 포일 기관(2315)의 하단부(2338) 상에 다공성 층(2340)이 형성된다. 하지만, 본 발명에 따라, 층(2340)은 흑연 포일(2315a)의 전체 표면 또는 선택 부분 위에 형성될 수 있다. 도 24a-24c는 각각, 500X, 2000X 및 5000X의 배율인 다공성 층(2340)의 SEM 이미지를 포함한다. 도 24a-24c에서, 직접 ECD 공정 전 - 즉, 흑연 입자(2415b)상에 불연속 활물질 나노구조체가 형성되기 전의 다공성 층(2340)이 도시된다. 도 25a-25d는 Si 활물질 나노구조체(2520)를 흑연 입자(2515b) 상에 직접 ECD한 후의 흑연 입자(2515b)를 포함하는 다공성 층(2340)의 SEM 이미지를 포함한다. 도 25a-25d의 이미지에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명의 방법에 따른 직접 ECD를 통해 흑연 입자(2515b) 바로 위에 불연속 Si 나노와이어(2520)가 형성된다. 불연속 활물질 나노구조체는 바람직하게는 결정성 Si, 예를 들어 결정성 Si 나노와이어를 포함한다. 하지만, 추가 형태의 Si를 포함하는 활물질 나노구조체도 또한 본 발명에 포함된다. 예를 들어, 활물질 나노구조체는 비정질 Si 구조체, 다결정성 Si 구조체, 비정질 및 다결정성 Si 구조체 모두, 또는 결정성 Si 및 비정질 및/또는 다결정성 Si의 조합을 포함하는 나노구조체를 포함할 수 있다.

[0113] 한 예시적 실시형태에서, 흑연 분말/입자 및 접착성 바인더 물질을 포함하는 다공성 층이 흑연 포일 기관/지지체 구조체 상에 형성되며, 불연속 Si 나노구조체는 본 발명의 하나 이상의 직접 ECD법에 따라 흑연 입자상에 형성된다. 이 예시적 실시형태의 ECD 공정은 하기에 더 상세히 설명된다. 흑연 분말 기관 물질(2315b)은 흑연 포일 기관 구조체(2315a) 상에 코팅되어, 하나 이상의 활물질 나노구조체를 그 위에 ECD 하기 위한 복합 흑연 포일-흑연 분말 기관을 생성한다. 흑연 분말은 흑연 포일 바로 위에 코팅될 수 있다. 특정 실시형태에서, 흑연 분말은 바인더 물질을 사용하지 않고 흑연 포일 또는 다른 기관 구조체 상에 코팅될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 흑연 포일은 적어도 하나의 바인더 물질(바람직하게는 CMC)과 조합되고 종래의 LIB 슬러리 코팅 기술을 이용하여 흑연 포일 상에 코팅된다. 도 23은, Si 피착 전에, 흑연 포일 집전체(2315a) 및 그 위에 형성된 다공성 층(2340)을 포함하는 복합 애노드 구조체(2350)의 사진을 도시한다. Si 나노구조체가 흑연 분말 상에 형성되는 ECD 공정 후에, 다공성 층(2340)은 흑연 분말, CMC 바인더 물질, 및 흑연 분말 상에 형성된 불연속 Si

나노구조체를 포함한다. 도 23에서 볼 수 있는 바와 같이, 다공성 층(2340)은 ECD 공정이 수행된 하단부(2338)의 흑연 포일(2315a) 상에 형성된다. 도 24a-24c는 배율이 각각 500X, 2000X 및 5000X인 다공성 층(2340)의 SEM 이미지를 포함한다. 도 24a-24c에서, 직접 ECD 공정 전 - 즉, 흑연 입자(2415b)상에 불연속 활물질 나노구조체가 형성되기 전의 다공성 층(2340)이 도시된다. 도 25a-25d는 Si 활물질 나노구조체(2520)를 흑연 입자(2515b) 상에 직접 ECD한 후의, 흑연 입자(2515b)를 포함하는 다공성 층(2340)의 SEM 이미지를 포함한다. 도 25a-25d의 이미지에서 볼 수 있는 바와 같이, 불연속 Si 나노와이어(2520)는 본 발명의 방법에 따라 직접 ECD를 통해 흑연 입자(2515b) 바로 위에 형성된다. 본 발명의 ECD 공정은 하기에 더 상세히 설명된다. LIB 애노드 형성시, 흑연 포일(2515a) 및 흑연 분말(2515b) 코팅은 LIB의 집전체 물질로서 사용될 수 있으며, Si 나노구조체는 LIB의 활물질로서 사용될 수 있다. 흑연 포일은 또한 LIB의 활물질에 기여할 수 있다.

[0114] 다른 종류의 실시형태에서, ECD 기판은 Cu 기판/지지체 구조체와 물리적으로 결부된 흑연 분말을 포함하고, 불연속 Si 나노구조체가 본 발명의 하나 이상의 직접 ECD법에 따라 흑연 입자상에 형성된다. 바람직하게는, Cu 기판 구조체는 다공성 Cu 필름 또는 Cu 메쉬 또는 스폰지 구조체와 같은 다공성 Cu 구조체를 포함한다. 바람직하게는, Cu 기판 구조체, 예를 들어 평면 Cu 구조체는 LIB 집전체 구조체이자 ECD 공정에 사용된 전기화학 전지의 작업 전극(working electrode)이다. 흑연 입자는 Cu 구조체의 하나 이상의 표면에 피착될 수 있거나, 다공성 Cu 구조체의 기공 내에 피착될 수 있거나, Cu 기판에 의해 형성된 포켓에 배치될 수 있거나, 접힌 Cu 기판 구조체의 2개 이상의 측부 사이에 배치될 수 있거나, 복수의 Cu 기판 구조체 사이에 배치 또는 개재될 수 있거나, 그의 임의의 조합일 수 있다. 바람직하게는, 다공성 Cu 기판(예를 들어, 다공성 Cu 메쉬 또는 스폰지)의 다공성은 약 10-80%, 약 10-50%, 또는 약 10-30%, 바람직하게는 약 30% 또는 30%이다. 전술한 바와 같이, 흑연 입자는 바인더 물질과 함께 또는 바인더 물질 없이 피착될 수 있으며, 흑연 분말은 Cu 기판의 하나 이상의 표면에 돌출부 또는 표면 특징부를 제공하도록 배치될 수 있다.

[0115] 한 예시적 실시형태에서, 도 26a-27b에 도시된 바와 같이, ECD 기판은 흑연 분말(2615b, 2715b)을 포함한다. 흑연 분말은 다공성 Cu 기판/지지체 구조체(2615a, 2715a)와 물리적으로 결부되어 Cu 구조체의 적어도 한 표면에 흑연 분말 코팅을 형성하고, 본 발명의 하나 이상의 직접 ECD법에 따라 흑연 입자상에 불연속 Si 나노구조체가 형성된다. 이 예에서, 비록 흑연 입자를 서로에게 또는 Cu 기판에 부착하기 위해 하나 이상의 바인더 물질이 포함될 수는 있지만, 흑연 분말은 바인더 물질 없이 피착되었다. 다공성 Cu 기판/지지체 구조체의 예는, 흑연 또는 다른 물질의 추가 전의 다공성 Cu 물질을 도시하는 도 28의 광학 현미경 이미지에 도시된다. 도 26a-27b는 다공성 Cu 집전체, 흑연 분말 활물질, 및 흑연 분말 입자상의 Si 활물질 나노구조체를 포함하는, 결과적인 LIB 애노드 복합 구조체(2650, 2750)의 사진을 포함한다. 도 30a-30d 및 31a-31d는 다공성 Cu 기판 지지체 내에 배치된 흑연 입자 바로 위에 피착된 Si 활물질 나노구조체(3020, 3120)의 SEM 사진을 도시한다. 이 예시적 실시형태의 직접 ECD 공정 동안, 흑연 분말 기판은 다공성 Cu 메쉬 전극 구조체의 2개의 표면 사이에 배치되었다. 도 30a-30d는 복합체의 중간에 배치되었던 Si-코팅 흑연 입자를 도시하는 한편, 도 31a-31d는 복합체의 외부 표면 쪽으로(즉, 다공성 Cu 기판 지지체에 더 가깝게) 배치되었던 Si-코팅 흑연 입자를 도시한다. 도 31a-31d에 도시된 바와 같이, 복합체의 외부 영역 상의 흑연 입자상에서 더 많은 Si 피착이 달성되었다. 도 29 및 32a-32d에서 볼 수 있는 바와 같이, Si를 포함하는 LIB 활물질 나노구조체(3220)가 본 발명의 하나 이상의 ECD법에 따라 다공성 흑연 구조체 바로 위에 전기화학 피착되었다. 이 예시적 실시형태의 ECD 공정은 하기에 더 상세히 설명된다.

[0116] 또 다른 실시형태에서, 도 33에 도시된 바와 같이, Cu 기판 물질(3315b)을 흑연 포일 기판 구조체(3315a) 상에 코팅하여, 하나 이상의 활물질 나노구조체를 그 위에 ECD하기 위한 복합 흑연 포일-Cu 기판을 생성한다. Cu는 ECD 또는 증발과 같은 종래의 금속 코팅 기술을 이용하여 흑연 포일 바로 위에 코팅될 수 있다. 도 33은 Si 피착 전의 Cu-코팅 흑연 포일 기판을 도시하고, 도 34 및 35는 본 발명의 하나 이상의 ECD 공정을 이용하여 Si 나노구조체가 위에 형성된, 도 33에 도시된 기판과 유사한 기판의 2개의 상이한 시료를 도시한다. LIB 애노드 형성시, 흑연 포일(3315a) 및 Cu 코팅(3315b)은 LIB의 집전체 물질로서 사용될 수 있고, Si 나노구조체는 LIB의 활물질로서 사용될 수 있다. 흑연 포일은 또한 LIB의 활물질에 기여할 수 있다. 도 36a-36c는 도 34에 도시된 구조체의 Si-코팅 Cu의 SEM 사진을 도시하고, 도 37a-37c는 도 35에 도시된 구조체의 Si-코팅 Cu의 SEM 사진을 도시한다. 이 예시적 실시형태의 ECD 공정은 하기에 더 상세히 설명된다.

[0117] **다중 물질 또는 다중 구조체 기판**

[0118] 본 발명의 한 일반적인 종류의 바람직한 실시형태에서, LIB 애노드는, 하나 이상의 복수 기판 구성요소 및/또는 물질상에 형성된, 고용량 활물질 나노구조체, 예를 들어 Si 나노구조체를 갖는 다중-구성요소 또는 다중-물질

기관을 포함한다.

[0119] 한 종류의 실시형태에서, LIB 활물질은 제1 기관상에 전기화학 피착되고, 상기에서 제1 기관은 제2 기관과 물리적으로 결부되고, 제1 기관 및 제2 기관은 하나 이상의 상이한 물질, 형상, 크기, 형태 또는 다른 특성들을 포함한다. 나노구조체는 제1 및 제2 기관이 서로 물리적으로 결부되기 전뿐만 아니라 그 후에 또는 동시에 제1 기관상에 전기화학 피착될 수 있다. LIB 애노드 구성요소가 형성될 수 있으며, 상기에서 애노드 구성요소는 제2 기관, 제1 기관, 및 제1 기관상에 형성된 활물질 나노구조체를 포함한다.

[0120] 다른 종류의 실시형태에서, LIB 활물질은 기관상에 전기화학 피착되며, 상기에서 기관은 제1 기관 구성요소 및 제2 기관 구성요소를 포함하며, 상기에서 제1 및 제2 구성요소는 하나 이상의 상이한 물질, 형상, 크기, 형태 또는 다른 특성들을 포함한다. 활물질 나노구조체는 제1 물질상에만, 제2 물질상에만, 또는 제1 및 제2 물질 모두 위에 전기화학 피착될 수 있다. LIB 애노드 구성요소가 형성될 수 있으며, 상기에서 애노드 구성요소는 복합체 기관, 및 그 위에 형성된 활물질 나노구조체를 포함한다.

[0121] 다른 종류의 실시형태에서, 활물질 나노구조체는 복수의 기관 또는 복수의 기관 층상에 전기화학 피착되어 3차원 LIB 애노드 복합 구조체를 형성한다. 복수의 기관 또는 복수의 기관 층, 및 그 위에 전기화학 피착된 활물질 나노구조체가 조합되어, LIB 애노드 두께(t) 대부분에 걸쳐 기관 및 활물질 나노구조체의 혼합물을 포함하는 3차원 LIB 애노드 구조체를 형성한다. 기관은 복수의 기관이 조합되기 전뿐만 아니라 그 후 또는 동시에 기관상에 전기화학 피착될 수 있다. 오직 예시로서, 복수의 기관은 복수의 입자 기관, 복수의 섬유 기관, 복수의 플레이크 기관, 복수의 평면 기관 층, 적어도 하나의 평면 기관 층 및 복수의 입자, 흑연 입자, 하나 이상의 흑연 포일 층, 하나 이상의 Cu 필름 층, 하나 이상의 다공성 Cu 구조체, 하나 이상의 탄소 시트 또는 포일, 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 도 38a의 예시적 실시형태에 도시된 바와 같이, 기관은 활물질 나노구조체(3820)가 위에 형성된 복수의 입자(3815b)를 포함한다. 바람직하게는, 입자는 흑연 입자를 포함한다. 애노드 구조체는 애노드 구조체의 상부(3850a)에서 하부(3850b)로 감소하는 다공성을 가질 수 있어서, LIB 애노드 구조체의 두께(t)에 걸쳐 LIB 전해질의 균일한 흐름을 가능하게 한다. 예를 들어, 흑연 입자(3815b)의 크기는 애노드 구조체의 상부(3850a)에서 하부(3850b)로 감소할 수 있고/있거나, 입자(3815b)는 애노드 구조체의 하부(3850b) 쪽으로 더 조밀하게 충전될 수 있다. 도 38b의 예시적 실시형태에 도시된 바와 같이, LIB 복합 애노드 구조체는 각 층의 하나 이상의 표면에 전기화학 피착된 활물질 나노구조체(3820)를 갖는 복수의 기관 층(3815a)을 포함한다. 하부 기관 층은 고품 도전성 필름 또는 다공성 구조체일 수 있다. 바람직하게는, 상부 기관 층(3815a)은 각각 다공성 기관 층을 포함한다. 한 실시형태에서, 층(3815a)의 다공성은 애노드 구조체의 상부(3850a)에서 애노드 구조체의 하부(3850b)로 감소한다 - 즉, 각 상부 층은 아래의 기관 층보다 더 다공성이다. 도 38c에 도시된 바와 같이, LIB 복합 애노드 구조체는 기관 층들(3815) 사이에 배치된 복수의 흑연 입자 기관(3815b)의 적어도 한 층을 포함하며, 상기에서 입자(3815b) 및 층(3815a)은 각각 그 위에 형성된 활물질 나노구조체를 포함한다. 하나 이상의 층(3815a)은 다공성 구조체를 포함할 수 있다. 복합체의 다공성은 애노드 구조체의 상부(3850a)에서 하부(3850b)로 감소할 수 있다.

[0122] 바람직한 실시형태에서, ECD 기관은 전체 두께가 약 500 μm 이하, 500 μm 이하, 약 300 μm 이하, 300 μm 이하, 약 100 μm 이하, 바람직하게는 100 μm 이하 또는 100 μm 미만이다. 가장 바람직하게는, 기관의 두께는 약 5-300 μm 이고, 가장 바람직하게는 약 5-100 μm 이다. 바람직한 실시형태에서, 기관 및 그 위에 형성된 활물질 나노구조체는 복합 LIB 애노드 구조체를 포함한다. 바람직하게는, 복합 LIB 애노드 구조체는 LIB 디바이스, 예를 들어 원통형 LIB 전지 구조체에 용이하게 및 적절하게 형성하는 것이 가능할 정도로 충분히 얇다. 가장 바람직하게는, 기관 및 그의 바로 위에 형성된 활물질 나노구조체를 포함하는 복합 LIB 애노드 구조체는 전체 두께가 100 μm 이하, 바람직하게는 100 μm 미만이다.

[0123] **기관 표면 변형 및 표면 특징부**

[0124] 기관 표면은 ECD 공정 동안 하나 이상의 물질의 피착에 대한 제어뿐만 아니라 적어도 하나의 LIB 활물질을 포함하는 전기화학 피착된 나노구조체의 결과적인 특성에 대한 제어를 가능하게 하는 하나 이상의 표면 변형을 포함할 수 있다. ECD 기관 표면 변형은 기관 표면의 하나 이상의 물리적 또는 화학적 특성, 예를 들어 기관 표면의 물리적 구조 또는 화학적 조성의 변형에 의해 달성될 수 있다. 기관 표면의 물리적 또는 화학적 특성은 하나 이상의 기계적, 화학적, 전기적, 또는 온도-기반 표면 변형 기술뿐만 아니라 당해 분야에서 사용가능한 추가 표면 변형 기술에 의해 변형될 수 있다. 기관 표면의 변형은 식각(예를 들어, 화학적, 기계적, 레이저 또는 마이크로-식각), 스크래칭, 그라인딩(grinding), 조면화(roughening), 레이저 어블레이션, 열 처리, 어닐링, 화학적 처리(예를 들어, 산 처리, 기체 처리, 발포 기체 처리, 합금 또는 도핑), 기관 표면상에 하나 이상의 물질의 피

착(예를 들어, 코팅, 화학적 결합, 흡착, 바인더 물질 부착, 리소그래피, 스퍼터링, ECD 또는 CVD, 증발 또는 무전해 피착에 의한), 또는 당해 분야에서 이용가능한 다른 변형 기술뿐만 아니라 그의 조합에 의해 달성될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 기관 표면이 변형되어, 기관의 다른 영역에 비해 하나 이상의 구별되는 특성을 갖는 기관 표면상의 불연속 공간 영역을 생성한다. 바람직하게는, 불연속 영역은 그 영역에서 기관의 다른 영역에 비해, 예를 들어 반대 전하, 증가된 전하 또는 감소된 전하와 같은 표면 전하의 차이를 유발한다.

[0125]

하나의 일반적인 종류의 실시형태에서, 하나 이상의 불연속 표면 특징부, 예를 들어 돌출부가 기관 표면에 형성될 수 있어서, 불연속 돌출부 또는 다른 불연속 표면 특징부에서 증가된 활성화 에너지를 갖는 거친 기관 표면이 가능하다. 본 발명의 한 양태에서, 기관 표면의 돌출부는 기관 표면상의 인근 위치에 비해 돌출부 위치에서 기관을 통해 전자의 흐름을 증가시킨다. 바람직한 실시형태에서, 대향 전극(counter electrode)은 균일하거나 실질적으로 균일한 구조체를 포함하여, 돌출부 또는 다른 표면 특징부는 표면 돌출부를 포함하지 않는 기관상의 인근 위치에 비해 대향 전극까지의 거리가 감소한다. 따라서, 기관 표면 특징부 또는 돌출부는 기관상에 불연속 활물질 나노구조체를 직접 ECD 하기 위한 불연속의 국소 활성 사이트를 제공할 수 있다. 본 출원의 작업 메커니즘을 설명하기 위한 서술을 추가한다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 불연속 기관 표면 영역 및 표면 특징부의 크기, 형상, 형태, 패턴 및 다른 특성들은 기관 표면에 형성된 나노구조체의 크기, 형상, 형태 및 다른 특성들을 제어하기 위해 조정될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 불연속 표면 영역은 높이 및/또는 폭이 1 μm 이하; 더욱 바람직하게는 500 nm 이하, 400 nm 이하, 또는 300 nm 이하; 더욱 바람직하게는 250 nm 이하, 200 nm 이하, 또는 150 nm 이하; 가장 바람직하게는 100 nm 이하, 75 nm 이하, 50 nm 이하, 25 nm 이하, 20 nm 이하, 15 nm 이하, 또는 10 nm 이하이다. 바람직하게는, 변형된 표면 특성을 갖는 불연속 표면 영역은 적어도 10 nm 및 1 μm 미만의 거리만큼 서로 분리되며, 예를 들어, 표면 영역은 10-750 nm 이격되거나, 10-500 nm 이격되거나, 10-250 nm 이격되거나, 10-100 nm 이격되거나, 10-75 nm 이격되거나, 10-50 nm 이격되거나, 10-20 nm 이격되거나, 20-750 nm 이격되거나, 20-500 nm 이격되거나, 20-250 nm 이격되거나, 20-100 nm 이격되거나, 20-75 nm 이격되거나, 20-50 nm 이격되거나, 50-750 nm 이격되거나, 50-500 nm 이격되거나, 50-250 nm 이격되거나, 50-200 nm 이격되거나, 50-150 nm 이격되거나, 50-100 nm 이격되거나, 75-250 nm 이격되거나, 75-200 nm 이격되거나, 75-150 nm 이격되거나, 75-100 nm 이격되거나, 100-500 nm 이격되거나, 100-250 nm 이격되거나, 100-200 nm 이격되거나, 150-250 nm 이격되거나, 150-200 nm 이격되거나, 더욱 바람직하게는 약 100 nm 이격되거나, 약 75 nm 이격되거나, 약 50 nm 이격되거나, 약 25 nm 이격되거나, 또는 약 20 nm 이격된다. 가장 바람직하게는, 각 표면 영역의 중심점 간의 거리가 불연속 표면 영역의 폭의 약 2배이다.

[0126]

예시적 기관 표면의 평면도를 도시하는 도 39a-39f 및 각종 예시적 기관 표면의 단면도를 도시하는 도 40a-e의 예시적 실시형태에 도시된 바와 같이, ECD 기관 표면은 적어도 하나의 표면 변형, 예를 들어 돌출부 또는 다른 표면 특징부 또는 변형을 포함하는 하나 이상의 제1 영역(3955), 및 표면 특징부를 포함하지 않거나 표면 특징부를 하나 이상의 제1 영역(3955)보다 더 적게 포함하는 하나 이상의 제2 영역(3956)을 포함할 수 있다. 2 종류보다 많은 표면 변형 영역을 갖는 기관 표면도 또한 본 발명에 포함된다. 도 39a, 39b, 39e 및 40a-40c에 도시된 바와 같이, 제1 영역(3955) 및 제2 영역(3956)은 하나 이상의 노치(notches) 또는 트렌치에 의해 형성된다. 노치 또는 트렌치는 도 39a, 39b 및 40a에 도시된 바와 같은 직사각형, 또는 도 39e, 40b 및 40c에 도시된 바와 같은 프리즘, 각진 또는 V-형상을 포함하는 임의의 형상 또는 패턴을 가질 수 있다. 도 39f에 도시된 바와 같이, 돌출부(3960)는 피크(peaks)(3958) 및 밸리(valleys)(3959)를 포함하는 V-형상 트렌치에 의해 형성된 기관 표면상의 정점(high points)이다. 표면 특징부 또는 돌출부는 돔, 험프, 둥근 특징부, 스파이크, 와이어, 피라미드, 원추, V-형 특징부 또는 정사각형 또는 직사각형 특징부뿐만 아니라 그의 조합을 포함하는 임의의 적절한 형상을 가질 수 있다. 도 39d 및 39e의 예시적 실시형태에 도시된 바와 같이, 제1 및 제2 표면 영역은 기관 표면의 스크래칭, 식각 또는 조면화에 의해 형성될 수 있다. 도 39c, 39e, 40d 및 40f의 예시적 실시형태에 도시된 바와 같이, 제1 및 제2 영역은 기관 표면에 랜덤 패턴을 가질 수 있다. 도 39a, 39c, 39d, 39f, 40a-c, 40f 및 40g의 예시적 실시형태에 도시된 바와 같이, 제1 및 제2 영역은 기관 표면에 규칙배열되거나 반복적인 패턴을 가질 수 있다. 특정 실시형태에서, 예를 들어 도 40e 및 40g에 도시된 바와 같이, 제1 및 제2 영역은 화학 조성 또는 다른 표면 물질 특성의 차이에 의해 정의될 수 있다. 예를 들어, 불연속 표면 특징부(4060)는 기관 표면상의 불연속 위치의 기관 물질을 도핑, 열처리, 화학적 처리 또는 그렇지 않으면 변형함으로써 형성될 수 있다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 불연속 기관 표면 돌출부의 크기, 형상, 형태, 패턴 및 다른 특성들을 조정하여 기관 표면에 형성된 나노구조체의 크기, 형상, 형태 및 다른 특성들을 제어할 수 있다.

[0127]

한 예시적 실시형태에서, 당해 분야에서 사용가능한 임의의 적절한 방법, 예를 들어 코팅, 화학적 결합, 흡착, 접착, 바인더 물질 접착, 리소그래피, 스퍼터링, ECD, CVD, 증발, 무전해 피착, 또는 당해 분야에서 사용가능한

거나 본 출원에서 서술된 다른 물질 피착 기술, 또는 그의 조합에 의해, 하나 이상의 활물질, 하나 이상의 비활성 물질, 및/또는 하나 이상의 도전성 물질을 기관상에 형성 또는 피착할 수 있다.

[0128] 적어도 하나의 활물질을 포함하는 나노구조체는 ECD를 통해 ECD 기관 표면(4116)의 적어도 하나의 표면상에 직접 피착된다. 특정 실시형태에서, 도 41a의 예시적 실시형태에 도시된 바와 같이, ECD 기관 표면은 매끄러운 표면을 포함할 수 있어서, 나노구조체(4120)(예를 들어, 나노와이어, 테이퍼형 나노와이어, 돔형 또는 험프형 나노구조체, 나노스파이크 또는 나노스파이크 클러스터)가 매끄러운 기관 표면(4116)상에 형성된다. 바람직한 실시형태에서, ECD 기관 표면은 매끄러운 표면이라기보다는 거친 표면이다. 바람직한 실시형태에서, 하나 이상의 ECD 기관 구조체는 하나 이상의 표면 특징부 또는 돌출부를 갖는 적어도 하나의 표면을 포함한다. 도 41b의 예시적 실시형태에 도시된 바와 같이, 기관은 하나 이상의 표면 특징부 또는 돌출부(4160)를 포함하며, 나노구조체(4120)는 표면 특징부(4160) 바로 위에 형성된다. 바람직하게는, 돌출부 또는 표면 특징부상에 나노구조체의 적어도 일부가 형성된다. 각 표면 특징부 또는 돌출부상에 하나보다 많은 나노구조체가 형성될 수 있다. 표면 돌출부(4160)는 기관과 동일한 물질 또는 구조체를 포함할 수 있다. 추가로 또는 대안적으로, 기관은 제1 물질을 포함할 수 있으며, 표면 돌출부(4160)는 제1 물질과 상이한 제2 물질을 포함할 수 있다. 도 41c에 도시된 다른 예시적 실시형태에서, 기관은 기관 물질을 포함하는 제1 표면 특징부 또는 돌출부(4160a), 및 기관 물질과 상이한 제2 물질을 포함하는 제2 표면 특징부 또는 돌출부(4160b)를 포함한다. 제2 표면 특징부 또는 돌출부(4160)의 적어도 일부는 제1 돌출부(4160a) 바로 위에 형성되어, 제1 또는 제2 특징부 단독에 비해 크기 또는 높이가 증가한 표면 돌출부(4160)를 형성한다. 적층된 제1 및 제2 표면 돌출부(4160b)의 적어도 일부 바로 위 또는 그 위에 나노구조체(4120)가 형성된다.

[0129] 도 41e-41f의 예시적 실시형태에 도시된 바와 같이, 표면 특징부는 적어도, 제1 기관 물질과 상이한 제2 물질을 포함할 수 있다. 아래의 기관 표면이 비교적 매끄러운 이들 실시형태가 바람직하다. 제2 물질을 포함하는 표면 특징부 또는 돌출부는 기관 표면의 증가된 조도, 표면 특징부 위치에서 증가된 도전을, 또는 당업자에 의해 이해되는 다른 특성을 제공할 수 있다. 도 41d에 도시된 바와 같이, 표면 특징부는 아래의 기관 표면(4116)상에 형성된 입자(4162)를 포함하여, 하나 이상의 나노구조체(4120)는 표면 특징부 입자(4162) 상에 형성된다. 한 실시형태에서, 표면 특징부는 기관 표면(4116)상에 형성된 흑연 입자를 포함한다. 입자는 다른 물질, 예를 들어 도전성 물질, 구리 입자 또는 탄소 입자를 포함할 수 있다. 도 41e에 도시된 바와 같이, 표면 특징부는 하나 이상의 돔-형 또는 험프-형 특징부(4060)를 포함하여, 하나 이상의 나노구조체(4120)는 표면 험프 또는 돔(4160) 상에 형성된다. 예를 들어 스파이크, 둥근 특징부, 와이어형 특징부, 구 또는 다른 특징부 형상과 같은 추가의 표면 특징부 형상이 본 발명에 포함된다. 한 실시형태에서, 표면 특징부는 기관 표면(4116)상에 형성된 구리를 포함한다. 한 예시적 실시형태에서, Cu는 아래의 기관 표면상에 전기화학 피착되어 특징부(4160)를 형성한다. 본 출원에 설명된 기술을 포함하여 추가의 물질 피착 또는 형성 기술이 사용될 수 있다. 특징부(4160)는 예를 들어 하나 이상의 도전성 물질, 하나 이상의 금속, 금속 합금, 도전성 중합체, 하나 이상의 바인더 물질 또는 다른 물질과 같은 다른 물질을 포함할 수 있다. 또 다른 예시적 실시형태에서, 도 41f에 묘사된 바와 같이, 표면 특징부 또는 돌출부는 기관 표면(4116)상에 피착된 제1 물질을 포함하는 하나 이상의 입자(4162), 및 입자(4162)상에 형성된 제2 물질을 포함하는 하나 이상의 돌출부(4160)를 포함한다. 하나 이상의 나노구조체(4120)가 제2 물질상에 형성된다. 한 예시적 실시형태에서, 흑연 입자는 기관 표면(4116)상에 피착되며, 도전성 물질, 예를 들어 Cu를 포함하는 돌출부는 흑연 입자상에 형성된다. 다른 실시형태(미도시)에서, 입자는 기관 표면상에 형성된 돌출부상에 형성될 수 있다. 도 41g-41i의 예시적 실시형태에 도시된 바와 같이, 복수의 나노구조체(4120)가 각 표면 특징부(4160)상에 형성될 수 있다. 도 41i에 도시된 바와 같이, 기관 표면(4116)상에 피착된 각 입자(4162)상에 복수의 돌출부(4160)가 형성될 수 있으며, 복수의 돌출부(4160)상에 복수의 나노구조체(4120)가 형성될 수 있다. 다른 실시형태(미도시)에서, 기관 표면상에 형성된 각 돌출부상에 복수의 입자가 형성될 수 있다.

[0130] 다른 일반적인 종류의 실시형태에서, 도 42a-42c에 도시된 바와 같이, 기관 표면 특징부는 하나 이상의 나노구조체(4220)가 안에 형성된 트렌치 또는 오목부(indentations)(4264)를 포함할 수 있다. 기관 표면의 별개 영역은, 도 42a-42c에 도시된 바와 같이, 각종 형상을 포함할 수 있는 오목부(4264)에 의해 정의된다. 적어도 하나의 활물질을 포함하는 나노구조체(4220)는 트렌치/오목부(4264) 바로 안 또는 위에 형성된다.

[0131] 다른 일반적인 종류의 실시형태에서, 기관은 복수의 층을 포함하며, 상기에서 하나 이상의 기관 층은 도 43a-g에 도시된 바와 같이, 불연속 표면 특징부, 예를 들어 돌출부를 포함한다. 도면들에 도시된 바와 같이, 각 LIB 복합 애노드 구조체는 제1 기관 층(4366), 적어도 제2 기관 층(4368), 제1 층(4366) 및/또는 제2 층(4368)상의 표면 돌출부(4160), 및 돌출부(4160) 위에 형성된 적어도 하나의 활물질 나노구조체(4320)를 포함한다. 2

개 이상의 기관 층은 상이한 물질을 포함할 수 있거나 다른 구별되는 특성들을 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 도 43a, 43c 및 43d에 도시된 바와 같이, 돌출부 또는 다른 표면 특징부는 표면층 자체에 의해 형성되며 - 즉, 기관 층 및 돌출부는 동일한 물질 구조체 또는 층의 일체형(integral) 특징부이다. 다른 실시형태에서, 도 43b, 43e 및 43f에 도시된 바와 같이, 하나 이상의 구조체를 기관 층으로 피착하거나 그와 물리적으로 결부시켜 돌출부를 형성함으로써 하나 이상의 층상에 돌출부 또는 다른 표면 특징부가 형성되며, 상기에서 구조체는 기관 층과 별개이다. 바람직하게는, 구조체는, 구조체가 위에 형성된 기관의 기관 물질과 상이한 물질을 포함한다. 도 43a-43g에 도시된 바와 같이, 기관은 제1 물질을 포함하는 제1층(4366), 및 적어도, 제1층(4366)의 상부 표면상의 제1층(4366) 위에 형성된 제2 물질을 포함하는 제2층(4368)을 포함할 수 있다. 제1 및 제2 물질은 동일한 물질 또는 상이한 물질일 수 있다. 바람직하게는, 제1 및 제2 물질은 상이한 물질, 상이한 형태, 또는 적어도 하나의 구별되는 특성들을 포함한다.

[0132] 도 43a에 도시된 바와 같이, 제1층(4366)의 상부 표면(4366a)은 실질적으로 매끄럽거나 평탄하며, 제2층(4368)은 제2층(4368)의 상부 표면(4368a)상에 돌출부(4360)를 포함하고, 돌출부(4360)는 제2층(4368)의 일체형 부분이고, 활물질 나노구조체(4320)는 직접 ECD에 의해 돌출부(4360)상에 형성되어, 나노구조체(4320)는 돌출부(4360)와 물리적으로 직접 접촉하고 제2층(4368) 및 돌출부(4360)로부터 바깥으로 연장된다. 도 43b에 도시된 바와 같이, 제1층(4366)의 상부 표면(4366a) 및 제2층(4368)의 상부 표면(4368a)은 실질적으로 매끄럽거나 평탄하며, 제2층(4368)은 제2층(4368)의 상부 표면(4368a)상에 형성된 돌출부(4360)를 포함하고, 활물질 나노구조체(4320)는 직접 ECD에 의해 돌출부(4360)상에 형성되어, 나노구조체(4320)는 돌출부(4360)와 물리적으로 직접 접촉하고 돌출부(4360) 및 제2층(4368)으로부터 바깥으로 연장된다. 도 43c에 도시된 바와 같이, 제1층(4366)의 상부 표면(4366a)은 제1층(4366)의 일체형 부분인 돌출부(4360)를 포함하고, 제2층(4368)의 상부 표면(4368a)은 실질적으로 매끄럽거나 평탄하며, 활물질 나노구조체(4320)는 직접 ECD를 통해 돌출부(4360) 바로 위의 제2층(4368)의 상부 표면(4368a)상에 형성되어, 나노구조체(4320)는 제2 기관(4368)에 의해 돌출부(4360)와 물리적으로 분리되고 나노구조체(4320)는 제2 기관 층(4368)의 상부 표면(4368a)으로부터 바깥으로 연장된다. 도 43d에 도시된 실시형태에서, LIB 애노드 구조체는, 제2 기관(4368)이, 돌출부(4360a)를 포함하는 제1 기관(4366)의 형상에 합치하여, 제2 기관(4368)이 결과적으로 제2 기관(4368)의 일체형 부분인 돌출부(4360b)를 포함하고, 나노구조체가 제1 돌출부(4360a) 및 제2 돌출부(4360b) 위에 형성되는 점을 제외하고는, 도 43c에 도시된 실시형태와 실질적으로 동일하다. 도 43e에 도시된 실시형태에서, LIB 애노드 구조체는, 돌출부(4360)가 제1 기관 구조체 자체로부터 형성되지 않고 제1 기관(4366)과 별개의 구조체인 점을 제외하고는, 도 43c에 도시된 실시형태와 실질적으로 동일하다. 도 43f에 도시된 실시형태에서, LIB 애노드 구조체는, 돌출부(4360)가 제1 기관 구조체 자체로부터 형성되지 않고 제1 기관(215)과 별개의 구조체인 점을 제외하고는, 도 43c에 도시된 실시형태와 실질적으로 동일하다.

[0133] 바람직한 실시형태에서, 하나 이상의 표면 특징부는 적어도 하나의 도전성 물질 및/또는 적어도 하나의 활물질을 포함한다. 예를 들어, 표면 특징부는 Cu와 같은 집전체 물질 및/또는 흑연과 같은 활물질을 포함할 수 있다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 표면 특징부의 크기, 형상, 형태, 물질, 패턴 및 다른 특성들을 조정하여 그 위에 형성된 나노구조체의 크기, 형상, 형태 및 다른 특성들을 제어할 수 있다. 표면 특징부 또는 돌출부는, 돔, 험프, 둥근 특징부, 스파이크, 와이어, 피라미드, 원주, 각진 특징부, V-형 특징부, 또는 정사각형 또는 직사각형 특징부뿐만 아니라 그의 조합을 포함하는 임의의 적절한 형상을 가질 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 불연속 표면 돌출부의 높이 및/또는 폭은 1 μm 이하; 더욱 바람직하게는 500 nm 이하, 400 nm 이하, 또는 300 nm 이하; 더욱 바람직하게는 250 nm 이하, 200 nm 이하, 또는 150 nm 이하; 가장 바람직하게는 100 nm 이하, 75 nm 이하, 50 nm 이하, 25 nm 이하, 20 nm 이하, 15 nm 이하, 또는 10 nm 이하이다. 바람직하게는, 변형된 표면 특성들을 갖는 불연속 표면 돌출부는 적어도 10 nm 및 1 μm 미만의 거리만큼 서로 분리되며, 예를 들어, 표면 영역은 10-750 nm 이격되거나, 10-500 nm 이격되거나, 10-250 nm 이격되거나, 10-100 nm 이격되거나, 10-75 nm 이격되거나, 10-50 nm 이격되거나, 10-20 nm 이격되거나, 20-750 nm 이격되거나, 20-500 nm 이격되거나, 20-250 nm 이격되거나, 20-100 nm 이격되거나, 20-75 nm 이격되거나, 20-50 nm 이격되거나, 50-750 nm 이격되거나, 50-500 nm 이격되거나, 50-250 nm 이격되거나, 50-200 nm 이격되거나, 50-150 nm 이격되거나, 50-100 nm 이격되거나, 75-250 nm 이격되거나, 75-200 nm 이격되거나, 75-150 nm 이격되거나, 75-100 nm 이격되거나, 100-500 nm 이격되거나, 100-250 nm 이격되거나, 100-200 nm 이격되거나, 150-250 nm 이격되거나, 150-200 nm 이격되거나, 더욱 바람직하게는 약 100 nm 이격되거나, 약 75 nm 이격되거나, 약 50 nm 이격되거나, 약 25 nm 이격되거나, 또는 약 20 nm 이격될 수 있다. 가장 바람직하게는, 각 돌출부의 피크들 또는 정점들 간의 거리가 불연속 표면 돌출부의 폭의 약 2배이다.

[0134] 대안적으로, 또는 상술한 기관 표면 변형에 추가하여, ECD 기관 표면의 하나 이상의 특성은 본 발명의 하나 이

상의 ECD 공정 파라미터 또는 기술을 이용하여 제어 또는 변형될 수 있다. 예를 들어, 전류, 온도, 유체 운동, 전구체 농도 또는 기관 표면과의 용액 상호작용과 같은 ECD 공정 파라미터는 기관 표면의 상이한 영역에서 상이한 값을 갖도록 조정될 수 있다. 이들 공정 조건들은 하기에 더 상세히 설명된다.

[0135] 바람직한 실시형태에서, 적어도 하나의 LIB 활물질을 포함하는 나노구조체 및 하나 이상의 기관 물질은 기관-나노구조체 복합체를 포함하는 LIB 애노드 구조체를 형성한다. 본 출원에 서술된 기술 또는 본 출원에 참조로 포함된 기술을 포함하는 당업자가 사용가능한 기술을 이용하여, 기관 및 그 위에 형성된 활물질 나노구조체를 LIB 애노드로 형성할 수 있으며, LIB 애노드는 재충전가능 또는 일회용 에너지원으로서 사용하기 위한 LIB 완전 전지(full cell) 또는 반전지(half cell)를 형성할 수 있다.

[0136] 바람직한 실시형태에서, 애노드 복합 구조체는 본 출원에 설명된 하나 이상의 ECD법을 이용하여 하나 이상의 기관 물질 및 그 안에 형성된 복수의 나노구조체를 포함하는 다공성 복합체를 포함한다. 바람직하게는, 기관-활물질 나노구조체 복합체는 다공성이 약 10-70%, 10-50%, 20-40% 또는 약 30%인 다공성 구조체이다. 바람직하게는, 애노드 집전체 및 활물질 복합체는 평면 구조체이다. 바람직하게는, 집전체 및 활물질 복합체의 두께는 약 100 μm 이하, 바람직하게는 100 μm 이하이고, 가장 바람직하게는 100 μm 미만이다. 특정 실시형태에서, 복합 애노드 구조체는 복합체의 상이한 공간 영역에 걸쳐 변화하는 하나 이상의 특성을 가질 수 있다. 예를 들어, 다공성, 조성물 또는 하나 이상의 다른 특성들은 복합 애노드 구조체의 상이한 공간 영역에 걸쳐 변화할 수 있다.

[0137] **바인더, 전해질, 전해질 첨가제 및 고체 전해질 계면(Solid Electrolyte Interfaces)**

[0138] 표준 LIB 활물질과, 고용량 물질 및 Si 나노구조체와 같은 나노구조체의 물질 특성들 간의 고유한 차이로 인해, 종래의 LIB 물질은 Si와 같은, 통상적이지 않은 고용량 활물질을 포함하는 LIB에 사용하기에 이상적이지 않다. 본 발명은 바인더 물질, 전해질 물질, 전해질 첨가제 물질 및 하나 이상의 배터리 구성요소 상에 형성된 SEI(solid electrolyte interface) 물질 또는 층을 포함하는 신규 LIB 물질뿐만 아니라, 그에 관련된 구성요소, 디바이스 및 제조 방법을 포함한다.

[0139] **바인더**

[0140] 본 발명의 한 양태는 바인더를 포함하는 LIB 물질뿐만 아니라, 그에 관련된 구성요소, 디바이스 및 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 Si 활물질 또는 Si 및 흑연 활물질을 포함하는 LIB에 사용하기에 적합한 LIB 전해질 및 LIB 전해질 첨가제뿐만 아니라, 관련된 구성요소, 디바이스 및 방법을 포함한다. 바람직한 실시형태에서, 본 발명은 CMC(carboxylmethyl cellulose), PVDF(polyvinylidene fluoride), PAADAA(poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium)) 및 PAA(polyacrylic acid), 및 SBR(styrene butadiene rubber)로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 바인더 물질을 포함하는 LIB 애노드를 포함한다.

[0141] 바람직한 실시형태에서, LIB 애노드는 Si 나노구조체(예를 들어, Si 나노와이어), 및 CMC, PVDF, PAADAA, PAA, SBR 또는 그의 조합을 포함하는 적어도 하나의 바인더 물질을 포함한다. 다른 종류의 바람직한 실시형태에서, LIB 애노드는 하나 이상의 흑연 구조체(예를 들어, 흑연 포일 또는 흑연 입자), 하나 이상의 흑연 구조체 상에 형성된 복수의 Si 나노구조체(예를 들어, 흑연 입자상에 형성된 Si 나노와이어), 및 CMC, PVDF, PAADAA, PAA, SBR 또는 그의 조합을 포함하는 적어도 하나의 바인더 물질을 포함한다.

[0142] 바람직한 실시형태에서, 바인더를 복수의 흑연 입자와 조합하여 슬러리를 형성한 다음, 예를 들어 종래의 배터리 슬러리 코팅법을 이용하여 기관 구조체(예를 들어, 흑연 포일, 탄소 필름 또는 다공성 탄소 메쉬) 상에 슬러리를 코팅한다. 슬러리 용매를 증발시킨 후, 본 발명의 하나 이상의 ECD법을 이용하여 흑연 입자상에 복수의 불연속 Si 나노구조체를 형성한다.

[0143] 특정 실시형태에서, 집전체 기관 바로 위에 하나 이상의 바인더 물질(예를 들어, CMC, PVDF, PAADAA, PAA, SBR 또는 그의 조합)의 층이 추가되고, 집전체 기관상에 바인더-흑연 입자 복합체 또는 바인더-흑연 입자-Si 나노구조체 복합체가 코팅된다. 예를 들어, 복합체는 Cu 필름 또는 흑연 포일 집전체 기관상에 코팅될 수 있다.

[0144] 다른 종류의 실시형태에서, 복수의 흑연 입자를 포함하는 기관상에 Si 나노구조체가 먼저 형성된 다음, Si-흑연 입자 복합체가, CMC, PVDF, PAADAA, PAA, SBR 또는 그의 조합을 포함하는 하나 이상의 바인더 물질과 조합되어 LIB 애노드를 형성한다. 흑연-Si-바인더 복합체는 예를 들어 종래의 배터리 슬러리 코팅 기술을 이용하여 LIB 애노드로 형성될 수 있다. 특정 실시형태에서, 흑연-Si-바인더 복합체가 LIB 집전체 기관(예를 들어, Cu 필름 또는 흑연 포일 구조체)에 코팅되어 LIB 애노드 구성요소를 형성한다.

- [0145] 본 발명의 LIB 애노드 및 LIB는 바람직하게는, CMC, PVDF, PAA, SBR 및 PAADAA 중 하나 이상을 포함하는 하나 이상의 바인더 물질을 포함한다. 바람직한 실시형태에서, 바인더는 CMC, PAADAA, SBR 및/또는 PAA를 포함한다. 예를 들어, LIB 애노드 구조체는 Si 나노구조체가 위에 형성된 복수의 흑연 입자를 포함할 수 있으며, 상기에서 흑연 입자는 CMC, PAADAA, SBR 및/또는 PAA 바인더 물질을 이용하여 함께 결합된다. 또한, 흑연-Si-CMC 바인더 복합체는 PAA와 같은 하나 이상의 바인더 물질을 이용하여 집전체 기판(예를 들어, 평면 Cu 기판)상에 형성될 수 있다. 한 실시형태에서, 흑연-Si 복합체 물질은 집전체 상에 형성되며, 상기에서 CMC, PVDF, PAA 및 PAADAA 바인더 물질 중 하나 이상이 집전체 구조체와 흑연-Si 활물질 복합체 사이에 배치되어, 집전체와 흑연-Si 복합체 물질 간의 접촉 강도를 향상시킨다.
- [0146] 바람직한 실시형태에서, PAA는 LIB 집전체 구조체와 흑연 분말-Si 복합체 물질 사이에 배치되며, 동일한 바인더 물질 또는 하나 이상의 상이한 바인더 물질을 사용하여 흑연 분말 입자를 함께 결합시킨다. 예를 들어, CMC 및/또는 PAADAA를 사용하여 Si-흑연 분말 복합 구조체 내의 흑연 입자를 함께 결합시킬 수 있으며, 흑연 분말-Si 복합체와 집전체 간의 계면 바인더 물질로서 PAA를 사용할 수 있다.
- [0147] 특정 실시형태에서, 바인더 조성물, 바인더 농도 또는 상이한 바인더 물질의 농도는 LIB 애노드 또는 LIB 애노드 활물질 복합체의 상이한 공간 영역에 걸쳐 변화할 수 있다. 예를 들어, 제1 바인더 물질(예를 들어, PAA)은 LIB 애노드 집전체 구조체(예를 들어, Cu 필름)와 활물질 복합 구조체(예를 들어, 흑연 분말-Si 나노구조체 복합체) 간의 계면에서 제2 바인더 물질(예를 들어, CMC)보다 더 높은 농도를 가질 수 있으며, 제1 바인더 물질의 농도는 계면으로부터 떨어진 거리에서 더 낮을 수 있다. 예를 들어, 제1 바인더 물질은 계면으로부터 멀어지는 방향으로 감소하는 농도 구배(gradient concentration)를 가질 수 있다.
- [0148] LIB 애노드에서 바인더 물질 대 도전성 활물질의 비는 각 구성요소의 조성에 따라 변화할 것이다. LIB 애노드 활물질 복합체는 바인더 물질을 포함할 수 있으며, 상기에서 활물질 복합체는 10% 미만의 바인더 물질, 5% 미만의 바인더 물질, 4% 미만의 바인더 물질 또는 약 3-4%의 바인더 물질로 구성된다. 바람직한 실시형태에서, LIB 애노드는 10% 미만의 바인더 물질을 포함한다. 가장 바람직하게는, 바인더 농도는 약 5% 미만, 5% 미만, 약 4% 미만, 4% 미만, 약 3% 미만 또는 3% 미만이다. LIB 애노드는 CMC, PVDF, PAA, SBR 또는 PAADAA, 또는 CMC 및 PAA, CMC 및 PAADAA, 또는 CMC, PAA 및 PAADAA를 포함하는 그의 조합을 포함하는 임의의 적절한 바인더 물질을 포함할 수 있다.
- [0149] 특정 실시형태에서, LIB 애노드는 임의의 바인더 물질을 사용하지 않고 형성될 수 있다. 예를 들어, 활물질 나노구조체가 Cu 필름 또는 흑연 포일과 같은 LIB 애노드 집전체 구조체 바로 위에 형성될 경우 바인더 물질을 필요로 하지 않는다. 유리하게는, 이들 실시형태는 애노드 구조체의 전체 중량을 감소시키고, LIB 애노드에서의 상이한 물질 및 불순물의 수를 감소시킨다.
- [0150] **전해질, 전해질 첨가제 및 SEI**
- [0151] 본 발명의 한 양태는 전해질 및 전해질 첨가제를 포함하는 LIB 물질뿐만 아니라, 그에 관련된 구성요소, 디바이스 및 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은, Si 활물질 또는 Si 및 흑연 활물질을 포함하는 LIB에 사용하기에 적합한 LIB 전해질 및 LIB 전해질 첨가제뿐만 아니라, 관련된 구성요소, 디바이스 및 방법을 포함한다. 바람직한 실시형태에서, 전해질은 액체 중합체 전해질이다. 한 실시형태에서, 본 발명은, DEC(diethyl carbonate), EC(ethylene carbonate) 또는 EMC(ethyl methyl carbonate)로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 액체 중합체 용매를 포함하는 하나 이상의 전해질 물질; 및 FEC(fluorinated ethylene carbonate), DAPC(diallyl pyrocarbonate), DEPC(diethyl pyrocarbonate), DAC(diallyl carbonate), DAS(diallyl succinate), TPFPB(tris(pentafluorophenyl)bora), TTFP(tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphite), DCC(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide), MOTS(methoxy trimethyl silane), DMOS(dimethoxydimethylsilane), TMOS(trimethoxy methyl silane), MA(maleic anhydride), SI(succinimide), NBSI(n-(benzyloxycarbonyloxy)succinimide), VC(vinylene carbonate), VEC(vinyl ethylene carbonate), PS(1,3-propanesultone), PDMS(polydimethylsiloxane), MA(maleic anhydride) 및 SA(succinic anhydride)로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 중합체 첨가제를 포함하는 LIB 애노드를 포함한다. 바람직한 실시형태에서, LIB 애노드 활물질은 Si 나노구조체, 또는 Si 나노구조체와 흑연(예를 들어, 흑연 포일 또는 분말)의 조합을 포함한다.
- [0152] 유리하게는, 본 발명의 전해질 및 전해질 첨가제는 배터리 충방전 사이클 동안 자가 복구(self-healed)될 수도 있는 Si 및 흑연 구조체 표면에 적절한 SEI를 제공한다. Si 구조체를 변화시키지 않고, SEI는, Si 또는 흑연과 전해질 간의 부 반응을 최소화하면서 SEI 층을 통해 Li 이온이 충분히 확산되도록 하여, Li 이온이 전해질

용액에서 Si 또는 Si과 흑연 활물질로 관통하도록 한다.

- [0153] 한 바람직한 종류의 실시형태에서, LIB 애노드는 Si 및 흑연 활물질, 및 EC 및 DEC; 또는 EC, DEC 및 EMC를 포함하는 전해질을 포함한다. 바람직하게는, 전해질은 FEC를 포함하는 첨가제를 추가로 포함한다. 가장 바람직하게는, LIB는 Si 및 흑연 활물질, 및 동일한 양(parts)의 DEC:EC:EMC를 포함하는 용매 혼합물 약 90%, 및 FEC, SA 및 DAPC로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 첨가제 약 10%를 포함하는 전해질을 포함한다. 가장 바람직하게는, 전해질은 DEC, EC, EMC 및 FEC를 포함한다. 예를 들어, 전해질은 동일한 양의 DEC:EC:EMC를 포함하는 용매 혼합물 약 90% 및 FEC, FEC 및 DAPC, 또는 FEC 및 SA를 포함하는 첨가제 약 10%를 포함하는 전해질을 포함할 수 있다.
- [0154] 바람직한 실시형태에서, LIB는 Si, 또는 Si 및 흑연 활물질, 및 전해질을 포함한다. 바람직하게는, 전해질은 LIB 충방전 사이클 동안 Si, 또는 Si 및 흑연 활물질 상에 자가 복구 SEI 층을 제공하는 하나 이상의 첨가제 물질을 포함한다. 바람직한 실시형태에서, 자가 복구 SEI 층은, LIB 충전 사이클 동안 활물질 표면상에서 하나 이상의 전해질 첨가제 물질의 환원을 통해 형성되며, 상기에서 전해질 첨가제 물질은 FEC, DAPC, MA, SI, NBSI, SA 또는 그의 조합을 포함한다. 가장 바람직하게는, 전해질 첨가제는 FEC를 포함한다.
- [0155] 바람직한 실시형태에서, SEI 층은 합성(artificial) SEI 층으로서 형성될 수 있다. 합성 SEI 층은 LIB 애노드를 형성하기 전에 전해 셀에서 형성될 수 있다. 예를 들어, LIB 애노드 활물질 나노구조체는 본 발명의 하나 이상의 ECD법을 이용하여 형성될 수 있으며, SEI 층은, 하나 이상의 SEI 전구체를 첨가하여 활물질 표면 바로 위에 ECD를 통해 SEI 층을 형성함으로써 동일한 전해 셀 또는 상이한 전해 셀에서 활물질 나노구조체 상에 형성될 수 있다.
- [0156] 바람직한 실시형태에서, LIB 애노드 활물질 복합체는 약 65-95%의 흑연 활물질, 약 5-45%의 Si 활물질, 및 약 3-6%의 바인더 물질을 포함한다. 특정 실시형태에서, 바인더 물질은 필요하지 않다.
- [0157] **ECD 공정**
- [0158] 전술한 바와 같이, 본 발명은 LIB 애노드 활물질로서 사용하기 위한 실리콘계 또는 주석계 나노구조체를 포함하는, LIB 구성요소 및 디바이스에 사용하기 위한 고품질, 고용량의 활물질 나노구조체를 제조하는 신규한 비용 효율적인 방법을 포함한다. 특히, 본 발명에 의해, 촉매 물질, 템플릿 물질, 또는 촉매 또는 템플릿 물질에 의해 도입된 불순물을 제거할 필요가 없는, 불연속 활물질 나노구조체의 제조를 위한 저온, 무-촉매, 무-템플릿 ECD 공정이 가능하다. 본 발명의 ECD 공정은, 복수의 공정 진행에 걸쳐 특정 요건을 지속적으로 만족시키기 위해 활물질 나노구조체의 물리적 및 화학적 특성을 제어하는 방법을 제공하여, 고품질 및 고용량의 LIB 애노드 활물질을 양산하기 위한 효율적인 공정 해결책을 제공한다. 예를 들어, 본 발명의 ECD법에 의해, 결정도를 달성하기 위해 이후에 어닐링할 필요없이 원하는 기판상에 피착 즉시 저온(예를 들어, 실온)에서 고 결정성 활물질 나노구조체의 형성이 가능하다. 바람직한 방법에서, 적어도 하나의 LIB 애노드 활물질(예를 들어, 흑연) 및 /또는 LIB 애노드 집전체 구조체(예를 들어, 구리, 흑연 또는 니켈 전극)를 포함하는 하나 이상의 기판 바로 위에 활물질 나노구조체를 전기화학 피착하여 LIB 애노드 구성요소를 형성하여, 나노구조체와 기판 간의 접촉을 향상시킬 뿐만 아니라, LIB 애노드에 봉입(inclusion)시키기 위해 ECD 성장 기판으로부터 나노구조체를 제거할 필요를 없앤다. 당업자가 사용가능한 기술을 이용하여, 기판 및 그 위에 형성된 활물질 나노구조체를 LIB 애노드로 형성할 수 있고, LIB 애노드는 재충전가능 또는 일회용 에너지원으로서 사용하기 위한 LIB 완전 전지 또는 반전지로 형성될 수 있다. 또한, 본 발명의 ECD 공정에 의해 제조된 LIB 활물질의 고품질은 배터리 시스템 성능의 일관성 및 예측가능성을 제공하며, 복수의 충전 사이클 및 속하는 각종 조건에 걸쳐 이들 물질 및 관련된 배터리 디바이스의 변화에 대한 제어를 가능하게 한다. 이들 고품질 물질은, LIB에서의 예측불가능하고 불리한 변화에 기여하고 LIB의 구동 특성에 큰 이력 현상을 유발하는 비가역적인 바람직하지 않은 부작용을 없앤다.
- [0159] 이에 제한되지는 않지만, 활물질 나노구조체, 기판 물질, 집전체 물질, 집전체 기판 물질, 활물질, 활물질을 포함하는 기판, 바인더 물질, 전해질, 전해질 구성요소 물질, 전해질 첨가제 물질, SEI 물질, LIB 애노드 물질 또는 본 출원에 설명된 다른 LIB 구성요소 물질을 포함하는, 본 출원에 설명된 임의의 물질을 본 발명의 공정에 사용할 수 있음이 이해되어야 한다. 간결함을 위해, 이들 물질은 본 발명의 방법 및 공정의 설명과 연계하여 독립적으로 설명되지 않을 수 있다. 하지만, 본 출원에 설명된 그러한 모든 물질 및 그들의 다양한 조합이 본 발명의 방법 및 공정에서 물질로서 사용될 수 있음이 이해되어야 한다.
- [0160] 일반적으로, 본 발명의 바람직한 ECD 공정은 ECD용 전해 셀(EC)을 포함하며, 상기에서 EC는 도 44에 도시된 예시적 EC와 유사하다. EC는 콘테이너(4412), 전기 전도성 작업 전극(즉, EC 캐소드)(4406), 전기화학적으로 안

정한 전류 전극(즉, EC 애노드)(4407), 기준 전극(4409), EC를 통해 직류(4411)를 제공하는 전위 전압원 (potential voltage source)(4408), 포텐시오스탯(potentiostat)(4413), 및 하나 이상의 용매 물질에 용해된 하나 이상의 전구체 물질을 포함하는 전기활성의 지지 전해질 용액(electroactive supporting electrolyte solution)(4404)을 포함한다. 전기화학 반응은 작업 전극(4406)의 하나 이상의 표면 바로 위에 형성된, 하나 이상의 활물질을 포함하는 나노구조체(4420)를 초래한다.

- [0161] 기준 전극(4409)은 바람직하게는 백금 기준 전극, 예를 들어 Pt 와이어를 포함한다.
- [0162] 전류 전극(4407)은 Pt, C, Cu, 흑연, 다른 도전성 물질, 또는 이들 및 다른 도전성 물질의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 전류 전극은 탄소 시트, 탄소 포일, 카본지, Cu 포일, Cu 폼, Cu 스폰지, 흑연 포일, 다른 도전성 기관 구조체, 하나 이상의 이들 기관 구조체, 또는 이들 또는 다른 도전성 기관 구조체의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 전류 전극은 카본지를 포함한다. 특정 실시형태에서, 대향 전극/전류 전극(4407)은 안정한 대향 전극을 제공하기 위해 귀금속 물질을 포함할 수 있다.
- [0163] 바람직한 실시형태에서, 작업 전극(4406) 및 전류 전극(4407)은 전해 셀에서 약 2 cm의 거리만큼 이격된다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, ECD 공정 동안 전압은 고정될 수 있는 반면, 전류 흐름은 작업 전극 및 대향 전극 간의 거리가 변화함에 따라 변화할 수 있다.
- [0164] 작업 전극(4406)은 본 출원에 서술된 임의의 ECD 기관 물질 및 구조체를 포함할 수 있다. 작업 전극은 하나 이상의 도전성 기관 물질, 또는 하나 이상의 도전성 기관 물질과, 하나 이상의 반도체, 절연체, 및/또는 비-기관 전도성 물질의 조합을 포함할 수 있다. 작업 전극은 하나 이상의 금속, Cu, C, 흑연, Ni, 강철, Al, Pt, Au, Sn, 하나 이상의 도전성 중합체, 다른 도전성 물질, CMC, PVDF, PAA 또는 PAADAA와 같은 하나 이상의 바인더 물질뿐만 아니라, 그의 임의의 조성물, 혼합물, 합금 또는 조합을 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 작업 전극은 복수의 물질, 예를 들어 Cu 및 흑연, 비-흑연 C 및 흑연, Ni 및 흑연, 강철 및 흑연, Al 및 흑연, Pt 및 흑연, Cu 및 C, Cu 및 Sn, C 및 Sn, 복수의 형태의 흑연, 복수의 형태의 C; Cu, 비-흑연 C 및 흑연; 흑연 및 하나 이상의 바인더 물질, 또는 그의 임의의 조성물, 혼합물, 합금 또는 조합을 포함한다. 바람직한 실시형태에서, 작업 전극은 하나 이상의 LIB 활물질 또는 구조체 및/또는 하나 이상의 LIB 집전체 물질 또는 구조체를 포함한다. 예시적 작업 전극 구조체는 하기 중 하나 이상을 포함한다: 흑연 포일 또는 플레이트, 연마 흑연 포일 또는 플레이트, 흑연 플레이크 또는 입자, 흑연 플레이크 또는 입자, 및 CMC, PVDF, PAA 또는 PAADAA와 같은 하나 이상의 바인더 물질, 하나 이상의 바인더 물질과 조합되고 흑연 포일 또는 플레이트 상에 코팅된 흑연 플레이크 또는 입자, Cu-코팅 흑연 포일, 흑연 플레이크 또는 입자로 코팅된 Cu-코팅 흑연 포일, 하나 이상의 바인더 물질과 조합되고 Cu-코팅 흑연 포일 또는 플레이트 상에 코팅된 흑연 플레이크 또는 입자, 기체 처리를 수행한 Cu-코팅 흑연 포일 또는 플레이트, 다공성 Cu 메쉬 또는 폼, Cu 와이어, Cu 섬유, Ni-코팅 Cu 와이어 또는 섬유, 패터닝된 Cu 와이어, 패터닝된 Ni-코팅 Cu 와이어, 탄소 시트, 열처리 탄소 시트, 흑연 플레이크 또는 입자로 코팅된 Cu 포일 또는 플레이트, 하나 이상의 바인더 물질과 조합되고 Cu 포일 또는 플레이트 상에 코팅된 흑연 플레이크 또는 입자, 다공성 Cu 메쉬 시트들 간에 배치되거나 이들에 의해 에워싸인 흑연 플레이크 또는 입자, 하나 이상의 바인더 물질과 조합되고 다공성 Cu 메쉬 시트 간에 배치되거나 이들에 의해 에워싸인 흑연 플레이크 또는 입자, CMC, PVDF, PAA 또는 PAADAA와 같은 하나 이상의 바인더 물질, 및 그의 조합.
- [0165] 한 종류의 실시형태에서, 작업 전극(4406)은 Cu-코팅 흑연 포일 또는 Cu-코팅 탄소 시트를 포함한다. Cu를 탄소 시트 또는 흑연 포일 기관상에 전기화학 피착하여 Cu-코팅 흑연 포일을 포함하는 작업 전극 및 ECD 기관을 형성한다. 예를 들어, 도 1a에 도시된 것과 유사한 EC를 사용하여 탄소 시트 또는 흑연 포일 기관상에 Cu를 코팅할 수 있다. Cu 코팅은 Cu의 완전한 층, 또는 아래의 기관상에 형성된 Cu를 포함하는 하나 이상의 표면 특징부를 포함할 수 있다. 적어도 하나의 Cu 전구체를 적어도 하나의 용매에 용해시켜 흑연 포일 또는 탄소 시트 기관상에 Cu를 피착하기 위한 전해질 용액을 형성한다. 예를 들어, 용액(104)은 비수 P_{1,4}TFSI(n-methyl-n-butyl pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 또는 DI H₂O(distilled ionized water)(DI H₂O는 증류 이온수, 탈 이온수, 증류수 또는 기타를 의미한다)를 포함하는 이온성 액체 용매에 용해된 CuSO₄(cupric sulfate) 전구체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 용액은 P_{1,4}TFSI 내의 약 0.03M 미만의 CuSO₄(예를 들어, P_{1,4}TFSI 내의 약 0.002-0.02M의 CuSO₄), 또는 DI H₂O 내의 약 0.15M 미만의 CuSO₄(예를 들어, DI H₂O 내의 약 0.5-0.1M의 CuSO₄)를 포함할 수 있다.
- [0166] EC 전해질 용액(104)은 적어도 하나의 용매에 용해된 적어도 하나의 활물질 전구체를 포함한다. Si 나노구조체의 ECD를 위해 적절한 전해질은 유기 용액; 고-, 중- 및 저온 용융염; 또는 실온 이온성 액체를 포함한다. 바

람직한 용액은 광범위한 전기화학 전위 창(electrochemical potential window), 충분한 전도율, 무시할만한 증기압, 및 물과의 불혼화성(immiscibility)을 갖는다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 피착될 원하는 물질의 환원 전에 용매 또는 다른 물질이 환원되는 것을 방지하기 위해, 피착될 물질의 환원 전위는 바람직하게는 이온성 용액 내의 용매 또는 다른 물질의 환원 전위보다 더 낮다. 바람직한 실시형태에서, 용매는 P_{1,4}TFSI를 포함한다. 다른 실시형태에서, 용매는 증류수 또는 탈 이온수(DI H₂O), ACN(acetonitrile) 또는 PC(propylene carbonate)를 포함할 수 있다.

[0167] 바람직한 실시형태에서, EC 용액(104)은 SiHCl₃(trichlorosilane) 및/또는 SiCl₄(silicon tetrachloride)를 포함하는 Si 전구체를 포함한다. 바람직한 실시형태에서, Si 전구체(예를 들어, SiHCl₃ 또는 SiCl₄)는 P_{1,4}TFSI 또는 DI H₂O를 포함하는 이온성 액체 용매에 용해된다. 예를 들어, 본 발명의 ECD법은 흑연 및/또는 구리를 포함하는 작업 전극 기관(215)상에 Si 나노구조체를 ECD하는 것을 포함할 수 있으며, Si 전구체(예를 들어, SiHCl₃ 또는 SiCl₄)가 전해질 용매(예를 들어, P_{1,4}TFSI)에 용해되고, Si 및 염소(Cl) 전구체 이온, 또는 Si, Cl 및 수소(H) 전구체 원자는 산화환원 반응(redox reaction)에 의해 분리되며, Si 원자는 불연속 나노구조체로서 작업 전극 상에 피착된다. 이러한 ECD 공정 동안, Si 나노와이어와 같은 불연속 Si 나노구조체가 Cu 및/또는 흑연 작업 전극 기관상에 형성된다. SiHCl₃ 실리콘 전구체의 양 또는 농도는 약 0.1M 내지 약 1M, 바람직하게는 0.5M 내지 약 1M, 약 0.5M 내지 약 0.9M, 0.5M 내지 1M, 또는 0.5M 내지 0.9M일 수 있다. SiCl₄ 실리콘 전구체의 양 또는 농도는 약 0.05M 내지 약 0.5M, 바람직하게는 0.05M 내지 0.5M, 약 0.05M 내지 약 0.04M, 또는 0.05M 내지 0.04M일 수 있다. 가장 바람직하게는, 활물질은 Si을 포함하고 전구체는 SiHCl₃를 포함하며; 가장 바람직하게는, 용액(104)은 P_{1,4}TFSI 용매에 용해된 SiHCl₃를 포함한다. 가장 바람직하게는, 용액(104)은 P_{1,4}TFSI에 용해된 약 0.6M의 SiHCl₃를 포함한다.

[0168] Si이 ECD에 바람직한 활물질이지만, 본 출원에 서술된 물질들을 포함하는 다른 물질도 또한 사용될 수 있다. 대부분의 금속의 ECD는 적절한 용매 물질에 용해된 금속성 염 전구체를 이용하여 달성될 수 있다. 예를 들어, 적절한 용매 물질에 용해된 SnCl₂(tin chloride) 전구체를 이용하여 ECD를 통해 불연속 Sn 나노구조체를 형성할 수 있다.

[0169] 특정 실시형태에서, EC는 복수의 작업 전극 및/또는 복수의 전구체 물질을 포함할 수 있다. 한 예시적 실시형태에서, Si 및 Cu는 ECD를 통해 흑연 포일 기관상에 공피착되며, 상기에서 EC 용액은 용매에 용해된 Cu 전구체 및 적어도 하나의 Si 전구체, 예를 들어, P_{1,4}TFSI에 용해된 CuSO₄ 및 SiHCl₃를 포함한다.

[0170] 활물질 나노구조체의 ECD 동안 피착 및 형태를 제어하는 중요한 인자는: 피착 전압, 전구체 조성, 전구체 농도, 전해질 조성, 전류 밀도, ECD 공정 온도 및 피착 시간을 포함한다.

[0171] 도 6-22에 도시된 상이한 Si 나노구조체에 의해 예시된 바와 같이, 전구체 물질 및 농도는 Si 성장 및 형태에 영향을 미친다.

[0172] 도 6a-6b는, Pt 기준 전극에 대해 -2.9 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 1M SiHCl₃를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기관상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. 도 7a-7b는, Pt 기준 전극에 대해 -2.7 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 1M SiHCl₃를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기관상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. 도 8a-8b는, Pt 기준 전극에 대해 -3 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 0.9M SiHCl₃를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기관상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. 도 9a-9b는, Pt 기준 전극에 대해 -3 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 0.7M SiHCl₃를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기관상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. 도 10a-10b는, Pt 기준 전극에 대해 -3 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 0.6M SiHCl₃를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기관상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. 도 11a-11b는, Pt 기준 전극에 대해 -3 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 0.4M SiHCl₃를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기관상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. 도 12a-12c는, Pt 기준 전극에 대해 -3 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 0.2M SiHCl₃를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기관상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. 도 13a-13b는, Pt 기준 전극에 대해 -2.8

V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 0.2M SiHCl₃를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기판상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. 도 14a-14c는, Pt 기준 전극에 대해 -2.5 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 0.1M SiHCl₃를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기판상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. 도 15a-15b는, Pt 기준 전극에 대해 -3 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 0.05M SiHCl₃를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기판상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. 도 16a-16b는, Pt 기준 전극에 대해 -2.5 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 0.05M SiHCl₃를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기판상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다.

[0173] 도 17a-17b는, Pt 기준 전극에 대해 -3 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 0.4M SiCl₄를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기판상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. 도 18a-18b는, Pt 기준 전극에 대해 -3 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 0.4M SiCl₄를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기판상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. 도 19a-19c는, Pt 기준 전극에 대해 -3 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 0.1M SiCl₄를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기판상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. 도 20a-20b는, Pt 기준 전극에 대해 -3.2 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 0.1M SiCl₄를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기판상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. 도 21a-21b는, Pt 기준 전극에 대해 -3.1 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 0.05M SiCl₄를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기판상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. 도 22a-22b는, Pt 기준 전극에 대해 -3 V의 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 내의 0.05M SiCl₄를 포함하는 EC 용액을 이용하여 흑연 포일 기판상에 형성된, 결과적인 Si 나노구조체를 도시한다. SiCl₄ 전구체가 Si 피착의 제어를 더 어렵게 하는 사실로 인해, SiCl₄보다 SiHCl₃ 전구체가 바람직하다.

[0174] 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 전구체 조성 또는 농도의 변화는 용액의 pH, 및/또는 전구체와 용매의 혼화성(miscibility)에 대한 변화를 초래하여, 피착되는 물질의 이온의 이동도에 영향을 미쳐서, 전기화학 피착된 물질의 특성을 변화시킬 수 있다. 상기에 설명한 바와 같이, 전구체 조성 또는 농도를 변화시켜 전기화학 피착된 나노구조체의 크기, 형상, 형태 또는 다른 특성들을 제어할 수 있다.

[0175] 바람직한 실시형태에서, ECD 공정 동안 EC에 일정한 전위 전압을 인가한다. 인가된 일정한 전위 전압은 Pt 기준 전극에 대해 약 -2 V 내지 약 -3 V 일 수 있다. 바람직하게는 일정한 전위 전압은 Pt 기준 전극에 대해 약 -2.4 V 내지 약 -2.8 V로 인가된다. 이들 전압 및 전류 범위는 본 출원에 서술된 특정 공정 실시형태를 위해 최적화되었다. 바람직한 실시형태에서, ECD 공정 동안 약 1 mA/cm² 내지 약 8 mA/cm²의 일정한 직류가 EC에 인가된다. 바람직하게는, 약 0.5 mA/cm² 내지 약 1.5 mA/cm²의 일정한 직류가 인가된다. 바람직한 실시형태에서, 측정된 전류가 약 100 mA 미만으로 떨어질 경우 반응이 중단된다. 특정 실시형태에서, Si 피착물의 구조 및 크기는 피착 전위/전류를 변화시킴으로써 조정될 수 있다. 하지만, 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 기판 물질, 전구체, 전해 셀 전해질 등을 선택하여 인가 전압 및 전류를 변화시킬 수 있다. 그러한 변형은 본 발명에 포함된다.

[0176] 전압 및 전류 프로파일은 ECD 프로젝트 동안 Si 형태를 제어하기 위해 중요하다. 바람직한 실시형태에서, ECD 공정은 실온에서 약 3 시간 동안 약 -2.5 V 내지 약 -3 V의 일정한 전위를 인가하는 단계를 포함한다. 한 예시적 실시형태에서, Si의 ECD를 위한 인가 전위는 5 mV/s의 스위프 속도(sweep rate)로 선형 스위프 전류전압법(linear sweep voltammetry)을 이용하여 수득된 Si의 환원 피크(reduction peak)로부터 결정될 수 있다. 도 45a는 5 mV/s의 스위프 속도로 PC 용매에 용해된 0.5M SiHCl₃에 대한 전류 및 전압 프로파일을 도시하며, 도 45b는 5 mV/s의 일정한 인가 전압으로 P_{1,4}TFSI 용매에 용해된 0.5M SiCl₄에 대한 전류 및 전압 프로파일을 도시한다. Si 환원 전위는 도 45a 및 45b의 그래프로부터 결정될 수 있다. 도 46은 -2.5 V의 정전위로 P_{1,4}TFSI 용매에 용해된 0.1M SiHCl₃(4672), 및 -3 V의 정전위로 P_{1,4}TFSI 용매에 용해된 0.1M SiCl₄(4674)의 ECD를 위한 전류 프로파일을 도시한다.

[0177] 본 발명의 ECD법은 실온과 같은 저온에서 수행될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 적어도 하나의 활물질을 포함하는 나노구조체의 ECD는 약 80 °C 이하, 약 70 °C 이하, 약 60 °C 이하, 약 50 °C 이하, 약 실온 또는 실온에서 수행된다.

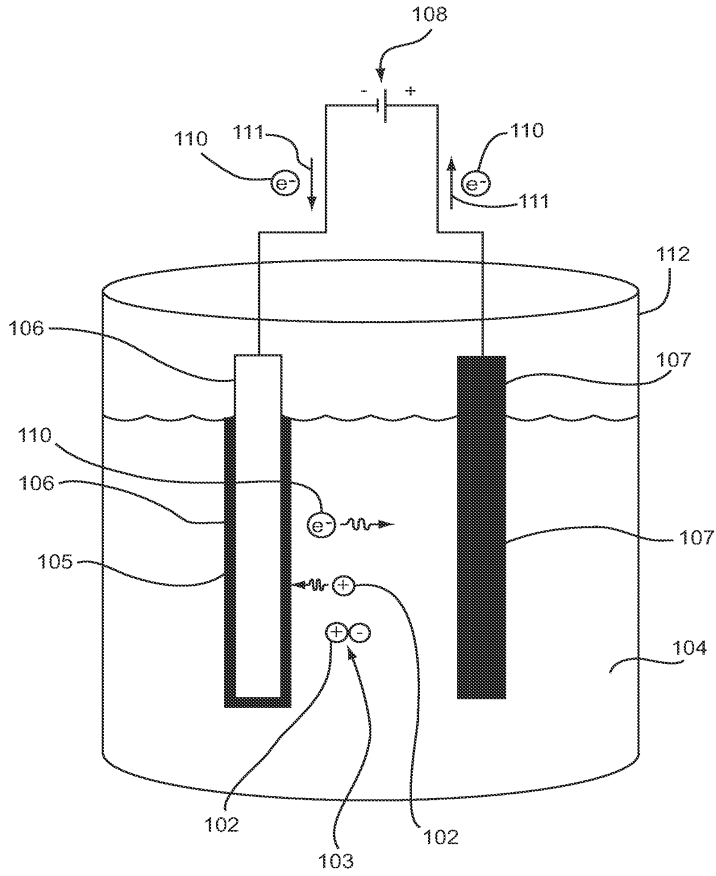
- [0178] 특정 실시형태에서, ECD 공정은 전위 전압, 전류, 및 전구체 및 전해질의 농도, 및 전기화학 피착된 활물질의 크기 및/또는 구조를 제어하기 위한 온도 중 하나 이상을 제어하는 단계를 포함한다.
- [0179] 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 활물질 나노구조체의 구조 및 크기는 ECD 공정의 작동 온도를 변화시킴으로써 조정할 수 있다. 바람직한 실시형태에서, ECD 공정은 실온에서 수행된다. 바람직한 실시형태에서, ECD 공정은 대기압 및 주위 온도에서 수행된다.
- [0180] 바람직한 실시형태에서, 측정된 전류가 약 100 mA 미만이 될 경우 반응이 중단된다. ECD 반응 시간은 약 1-3 시간, 가장 바람직하게는 약 2-3 시간의 기간에 걸쳐 수행될 수 있다.
- [0181] 바람직한 실시형태에서, EC 용액(4704)에 ECD 공정 동안 유체 운동을 초래하는 하나 이상의 힘을 가한다. 예를 들어, 도 47에 도시된 바와 같이, EC 용액(4704)은 예를 들어 자기 교반 플레이트(4776), 및 전해 셀 내부의 자석(4778)을 이용하여 교반(stir)될 수 있다. 특정 실시형태에서, EC의 용액(4704)의 유체 운동(4780)은 용액 내 Si 전구체의 균일한 분산을 제공한다.
- [0182] 다른 실시형태에서, 유체 운동은 작업 전극의 상이한 영역들에서 변화하여, 작업 전극 기관상에서 변화된 Si 농도 또는 변화된 Si 피착을 초래한다. 예를 들어, 기관의 상이한 영역의 용액에 상이한 유동율(flow rate)을 적용할 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 전해질 용액에서 유체 유동율의 시간-의존성 변화를 제공하기 위해 유체 유동(fluid flow)이 펄스화(pulsed)될 수 있다. 다른 종류의 실시형태에서(도면에 미도시), 유체가 한 위치의 EC 콘테이너로 들어가서 상이한 위치에서 콘테이너를 나가서 유체가 작업 전극 기관을 지나 흐르도록, 전해 셀은 유동 채널(flow channel)을 포함할 수 있다.
- [0183] 한 종류의 실시형태에서, 도 48에 도시된 바와 같이, 전해 셀은 제1 영역(4882) 및 제2 영역(4884)을 포함하며, 상기에서 제1 및 제2 영역은 다공성 분리막(4883)에 의해 분리된다. 전구체 용액(4804)은 분리막(4883)을 통해 자유롭게 흘러서 미립자 기관(4815)(예를 들어, 흑연 분말)상에 하나 이상의 활물질의 피착을 가능하게 한다. 분리막(4883)은 다공성 세라믹 또는 중합체 절연체와 같은 절연체 물질을 포함할 수 있거나, 분리막(4883)은 다공성 Cu 분리막과 같은 금속성 물질을 포함할 수 있다.
- [0184] 다른 종류의 실시형태에서, 도 49에 도시된 바와 같이, 미립자 기관(4915)은 다공성 작업 전극(4906) 내에 배치된다. 예를 들어, 흑연 분말을 포함하는 기관 물질은 다공성 Cu 메쉬 작업 전극(4906)의 포켓(4906b) 내에 배치될 수 있다. 용매화된 활물질 이온(예를 들어, Si 이온)은 다공성 작업 전극(4906)을 통해 자유롭게 흐를 수 있다. 예를 들어, 이 실시형태는 도 26a-27b 및 30a-31d에 상술된 애노드 구조체를 형성하기 위해 사용될 수 있다.
- [0185] 다른 일반적인 종류의 실시형태에서, 집전체 또는 활물질 기관상의 하나 이상의 활물질 나노구조체의 ECD는 ECD 기관의 상이한 영역에 걸쳐 용액, 기관 및/또는 작업 전극의 온도 또는 전류를 조정함으로써 제어될 수 있다.
- [0186] 다른 일반적인 종류의 실시형태에서, LIB 애노드를 형성하기 전에 활물질 나노구조체에 하나 이상의 예비-리튬화, 또는 예비-리튬화 및 탈리튬화 절차를 수행한다. 바람직하게는, 그러한 예비-리튬화, 또는 예비-리튬화 및 탈리튬화는, ECD를 이용하여 활물질 나노구조체를 피착하기 위해 사용된 것과 동일한 EC, 또는 활물질 피착 EC과는 다른 EC를 포함하는 전해 셀에서 수행될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, ECD 공정은 ECD 공정 후에 전기화학 피착된 나노구조체를 리튬화하는 단계를 더 포함한다. 한 예시적 실시형태에서, 이 공정은 전해 셀의 적어도 한 용매에 용해된 리튬 전구체를 포함하는 용액을 제공하는 단계, 및 전해 셀에 전위 전압을 인가하여 리튬을 환원시키는 단계를 포함하며, 상기에서 리튬 원자는 활물질 나노구조체(예를 들어, Si 나노구조체)와 합금하여 나노구조체의 리튬화를 초래한다. 이후에, 나노구조체 및 기관 물질을, 예비-리튬화(또는 예비-리튬화 및 탈리튬화)된 활물질 나노구조체를 포함하는 LIB 애노드로 형성할 수 있다. 리튬 전구체 용액은 LiPF₆(lithium hexafluorophosphate) 및/또는 LiBOB(lithium bis(oxalato)borate)를 포함하는 적어도 하나의 리튬 염 전구체 물질을 포함할 수 있다.
- [0187] 본 발명의 예시적 실시형태가 제시되었다. 본 발명은 이들 예에 제한되지 않는다. 이들 예는 본 출원에 예시의 목적을 위해 제시되며, 제한의 목적이 아니다. 본 출원에 포함된 교시를 기초로 다른 대안(본 출원에 설명된 것들의 균등물, 확장, 변형, 편차 등을 포함)이 당업자(들)에게 명백할 것이다. 그러한 대안은 본 발명의 범위 및 사상에 속한다. 상술한 발명은 명료성 및 이해의 목적을 위해 일부 상세히 설명되었지만, 본 개시를 읽은 당업자에게는 본 발명의 진정한 범위로 부터 벗어나지 않고 형태 및 상세 내용상의 다양한 변경이 이루어질 수 있음이 명백할 것이다. 예를 들어, 상술한 모든 기술 및 장치는 다양한 조합으로 사용될 수 있다. 본 출원에 인용된 모든 간행물, 특허, 특허출원 및/또는 다른 문헌은, 각 개별 간행물, 특허, 특허출원 및/또는 다른

문헌이 모든 목적을 위해 참조로 포함되는 것으로 개별적으로 나타내는 것과 동일한 정도로 모든 목적을 위해 전체가 참조로 포함된다.

도면

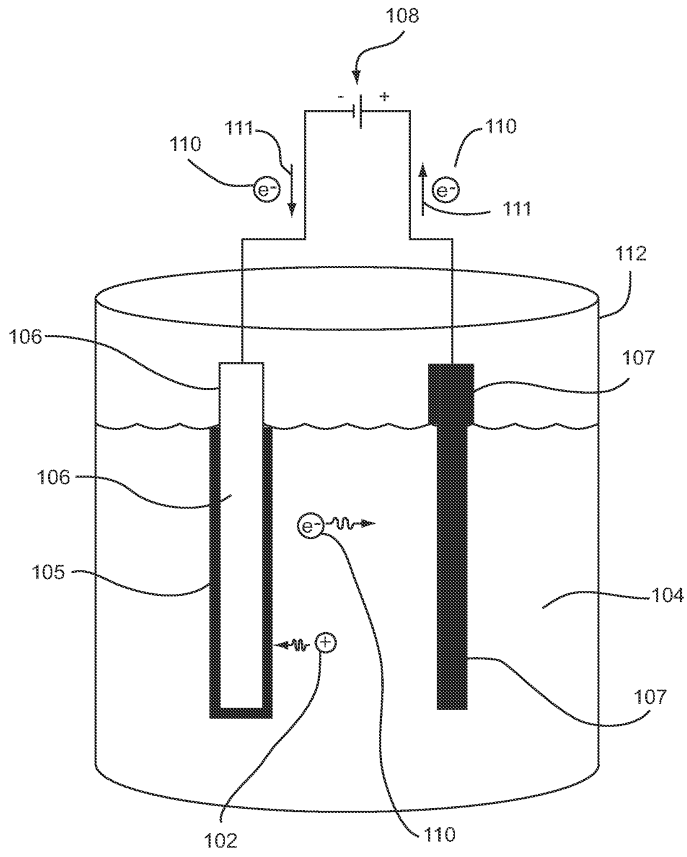
도면1a

종래 기술

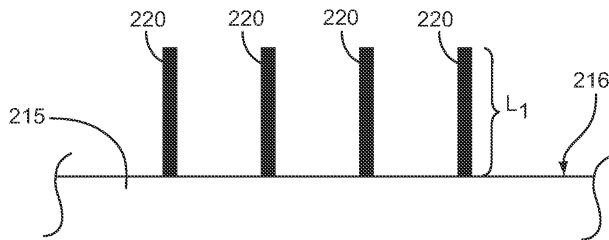


도면1b

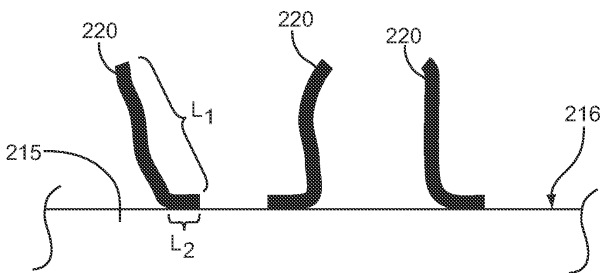
종래 기술



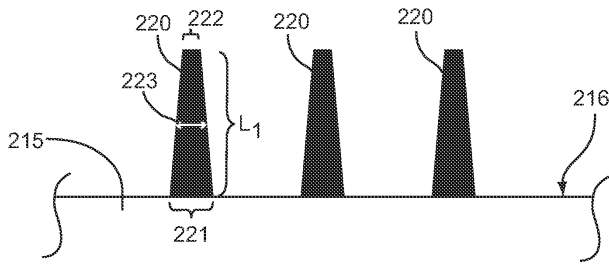
도면2a



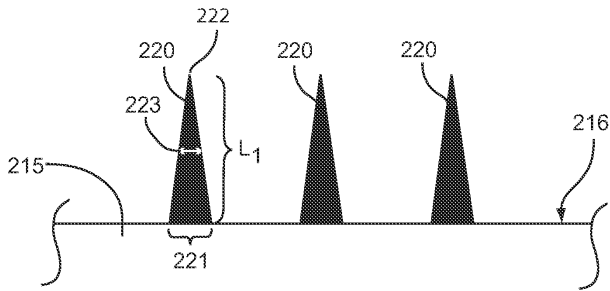
도면2b



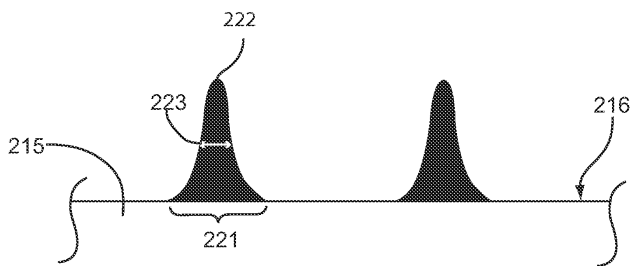
도면2c



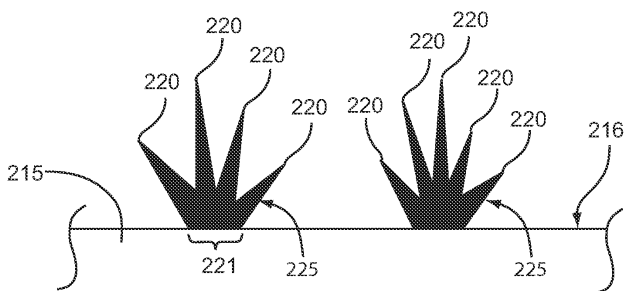
도면2d



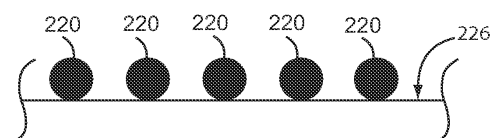
도면2e



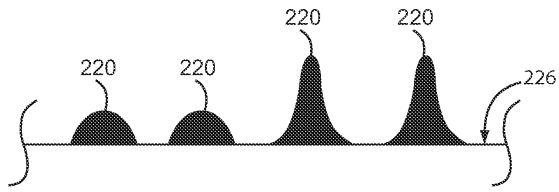
도면2f



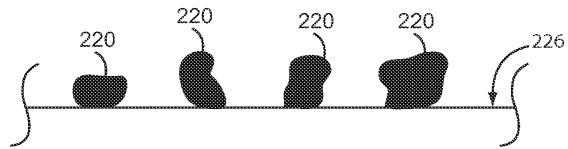
도면2g



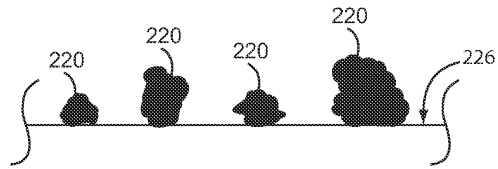
도면2h



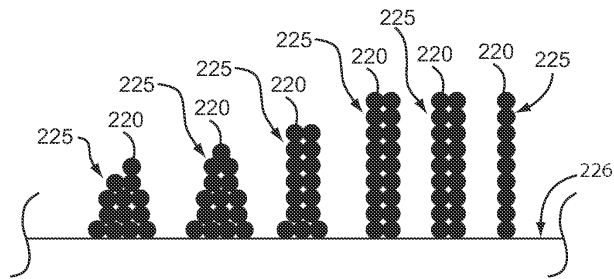
도면2i



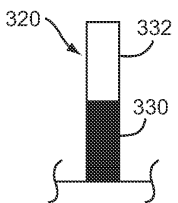
도면2j



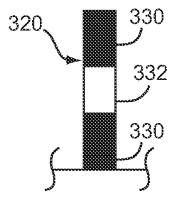
도면2k



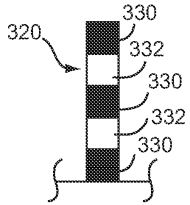
도면3a



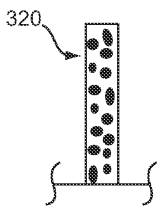
도면3b



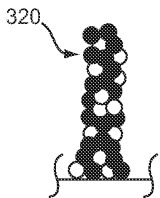
도면3c



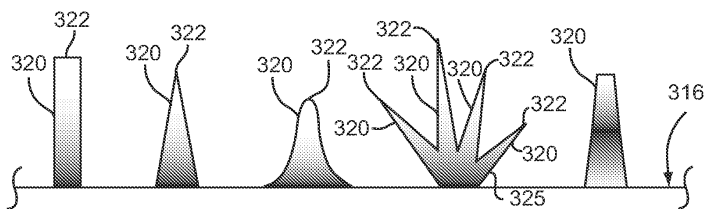
도면3d



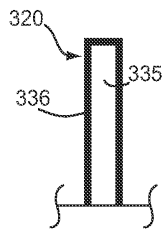
도면3e



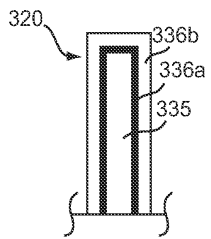
도면3f



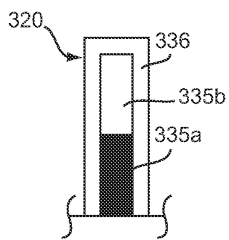
도면3g



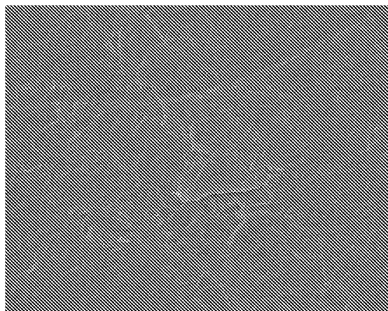
도면3h



도면3i



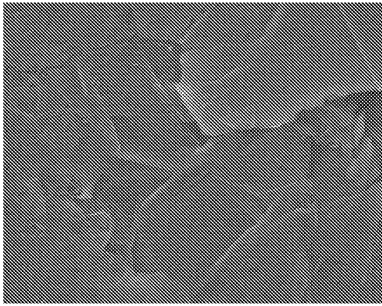
도면4a



도면4b



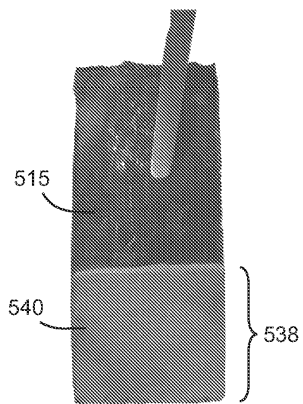
도면4c



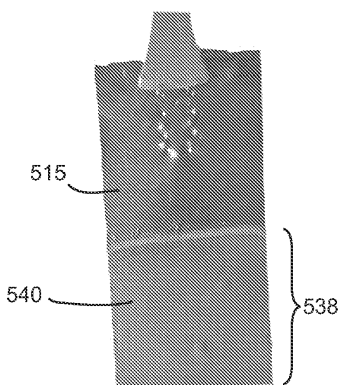
도면4d



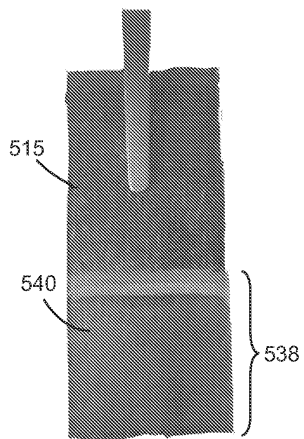
도면5a



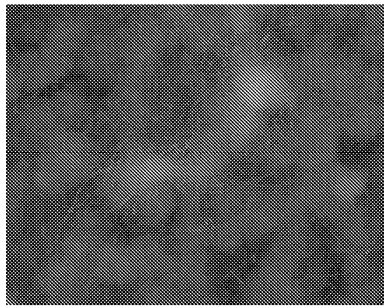
도면5b



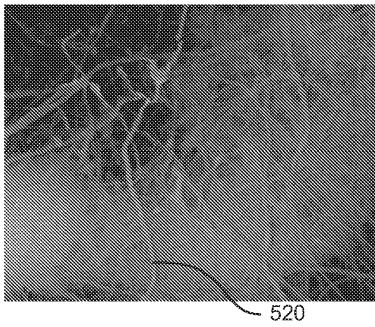
도면5c



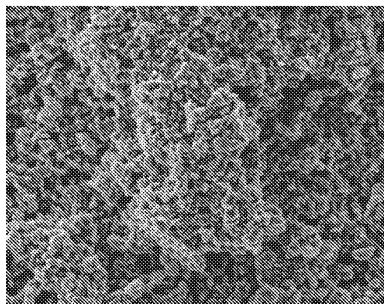
도면6a



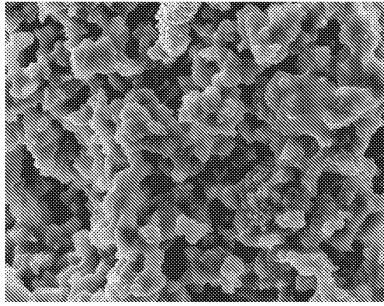
도면6b



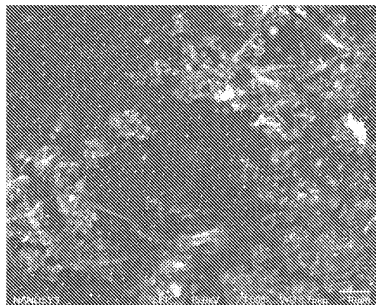
도면7a



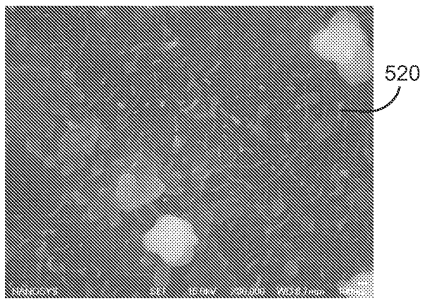
도면7b



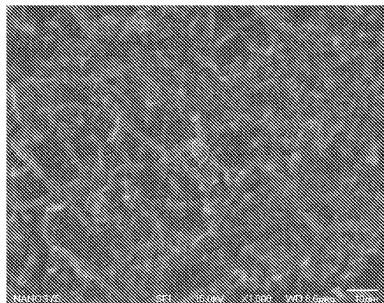
도면8a



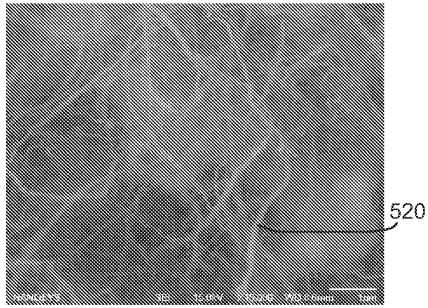
도면8b



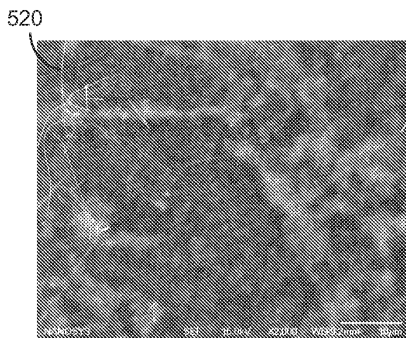
도면9a



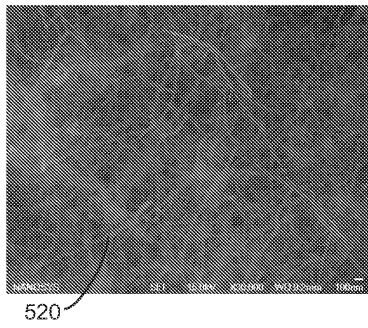
도면9b



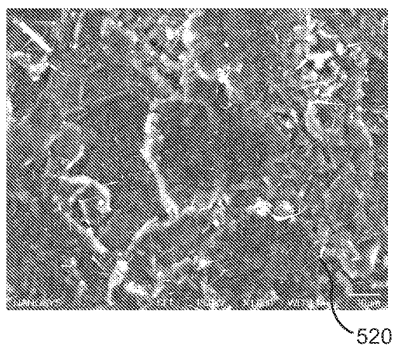
도면10a



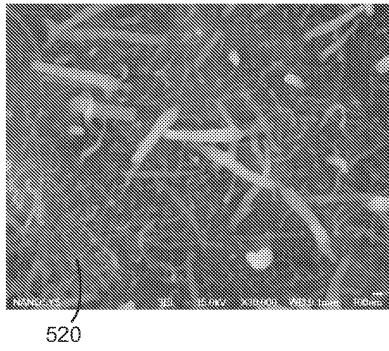
도면10b



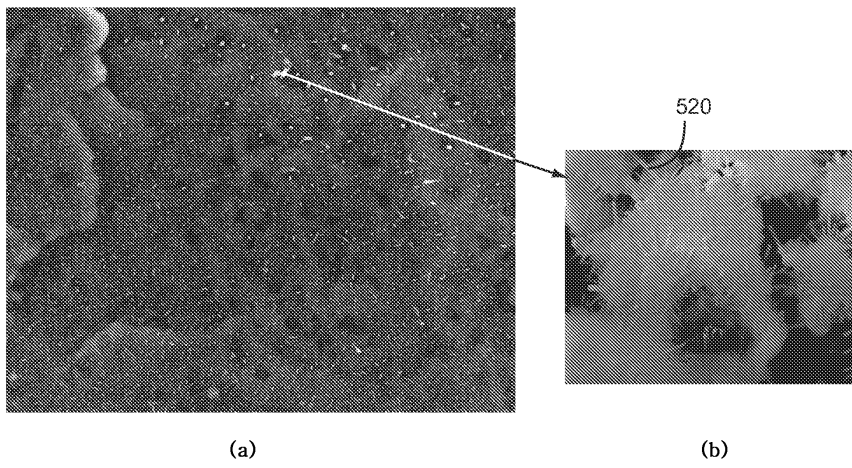
도면11a



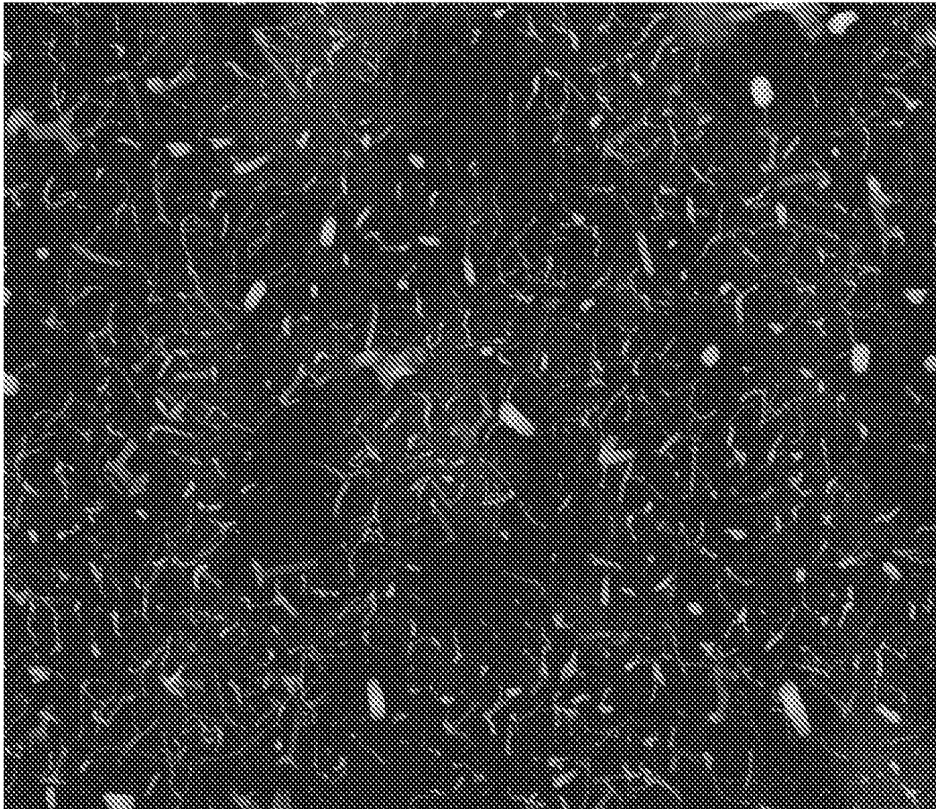
도면11b



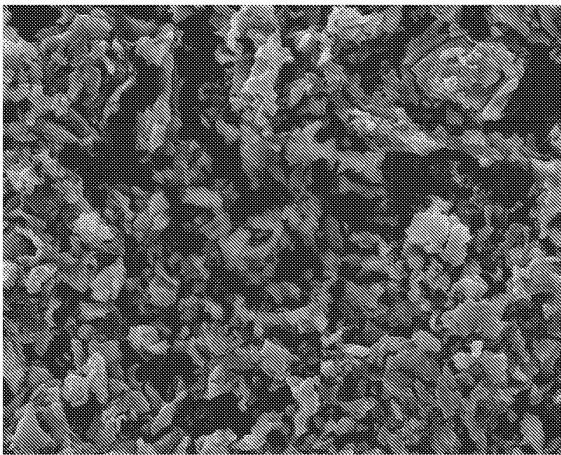
도면12



도면12c



도면13a



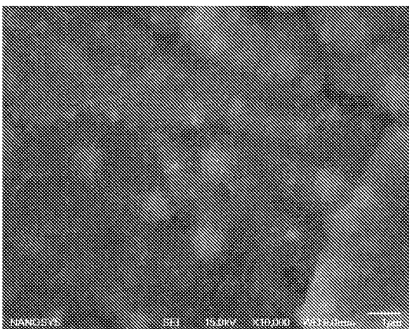
도면13b



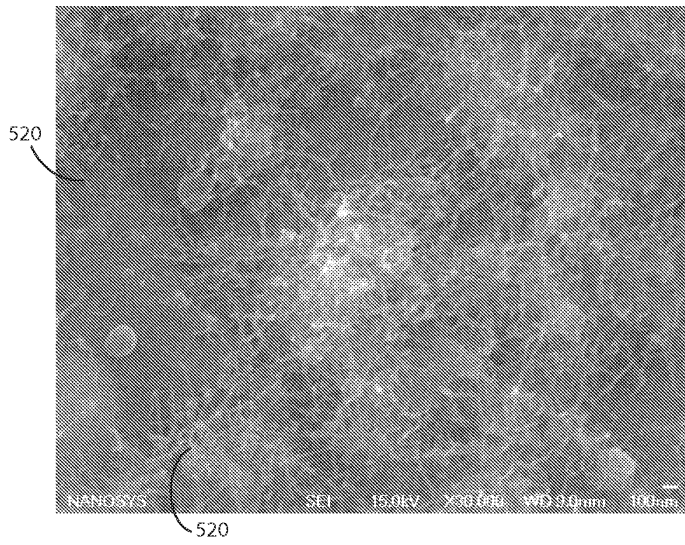
도면14a



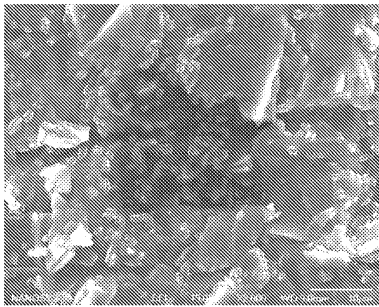
도면14b



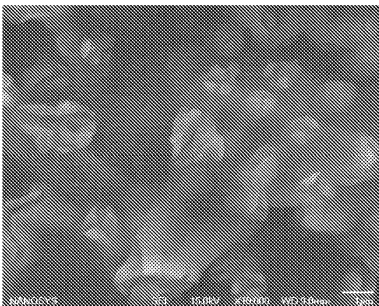
도면14c



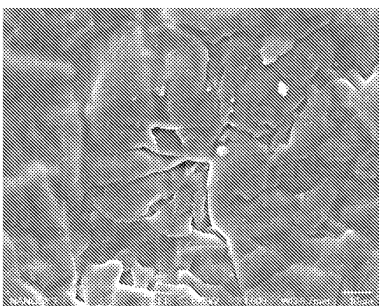
도면15a



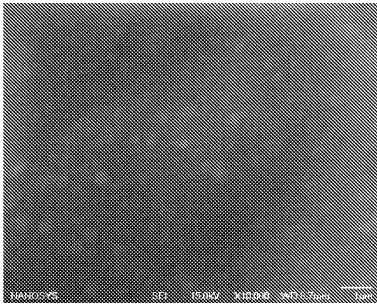
도면15b



도면16a



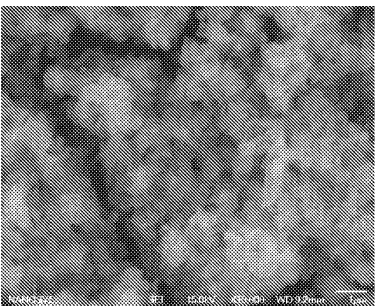
도면16b



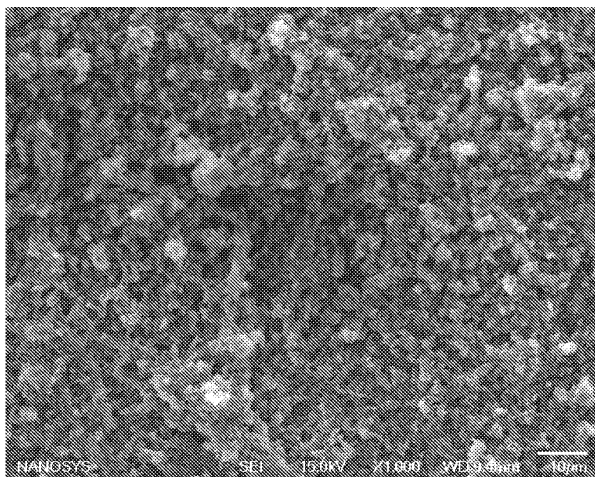
도면17a



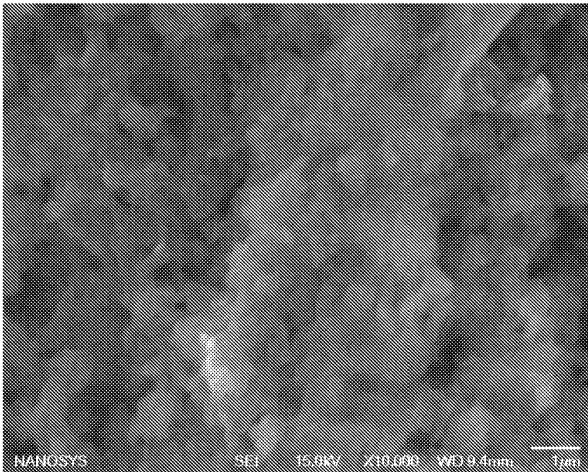
도면17b



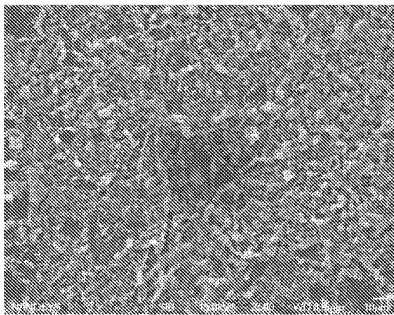
도면18a



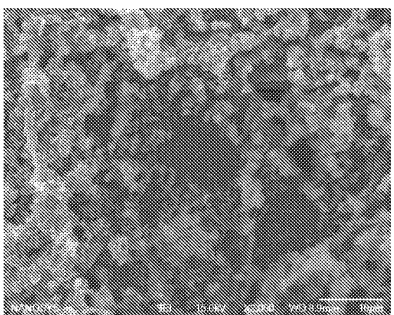
도면18b



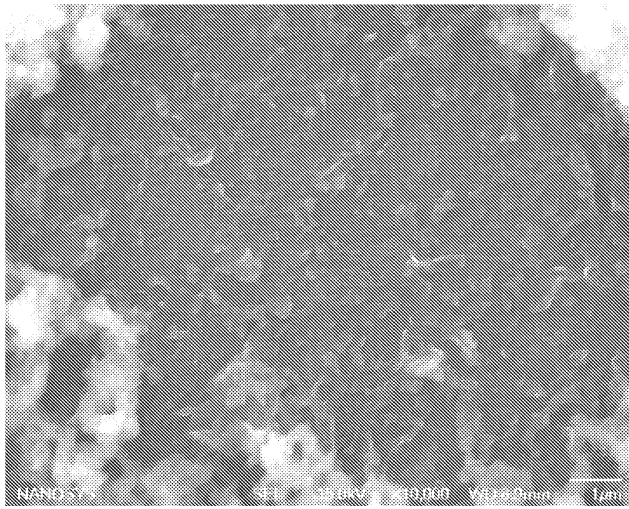
도면19a



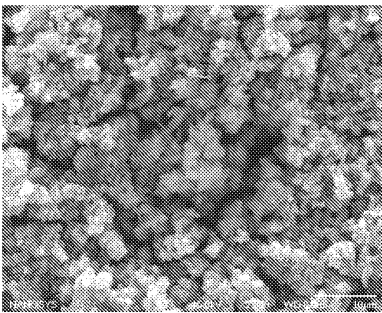
도면19b



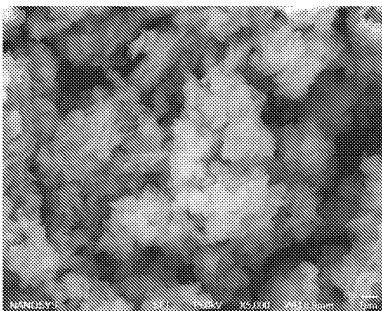
도면19c



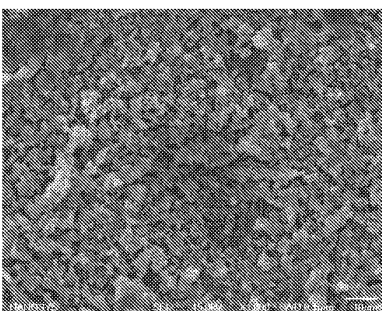
도면20a



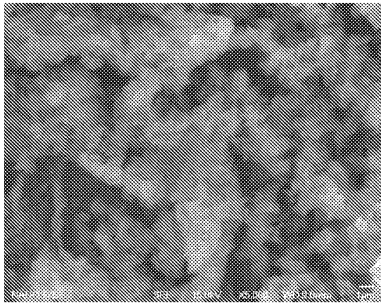
도면20b



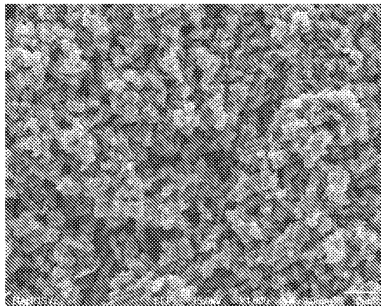
도면21a



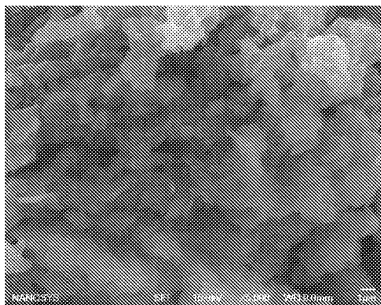
도면21b



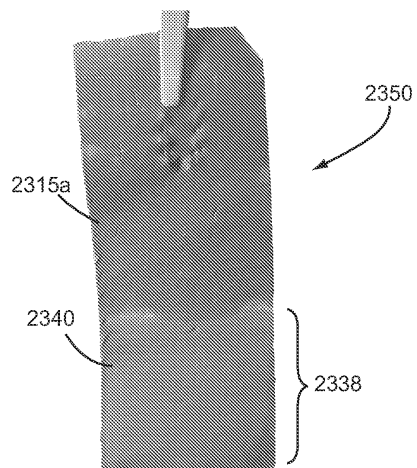
도면22a



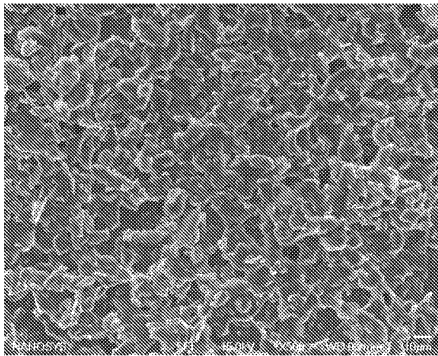
도면22b



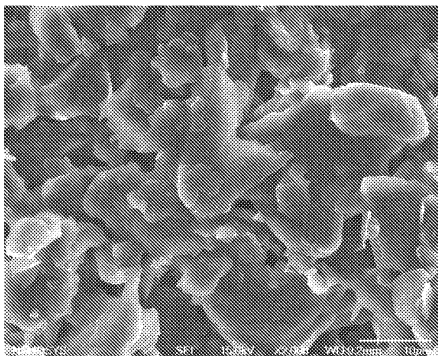
도면23



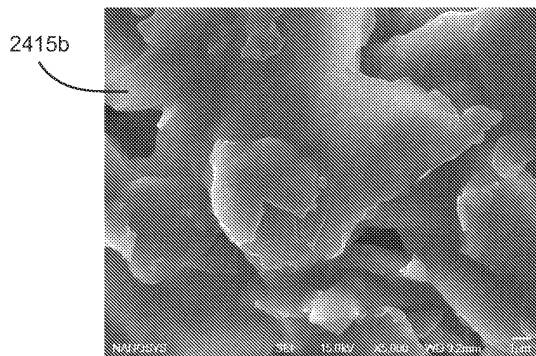
도면24a



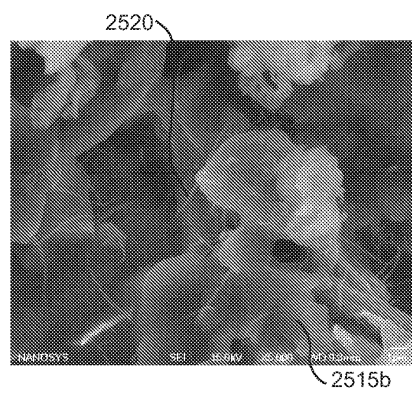
도면24b



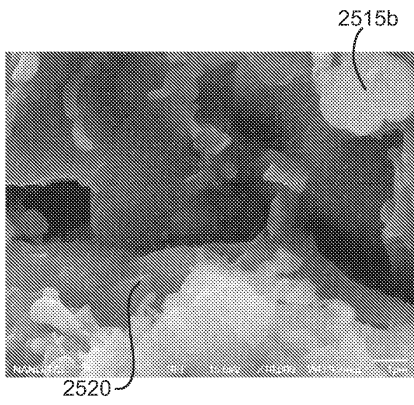
도면24c



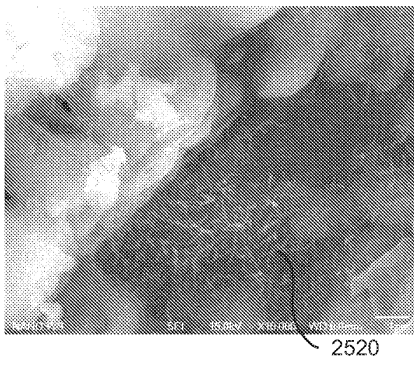
도면25a



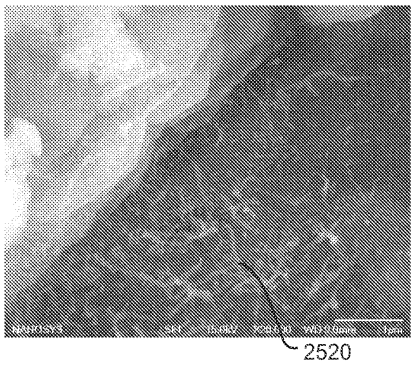
도면25b



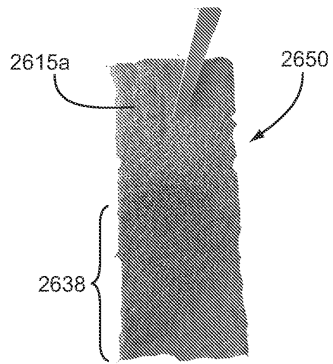
도면25c



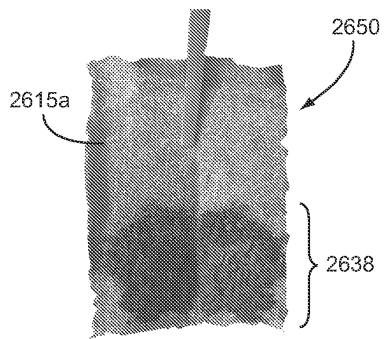
도면25d



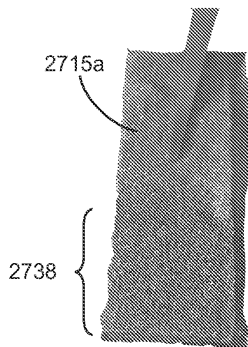
도면26a



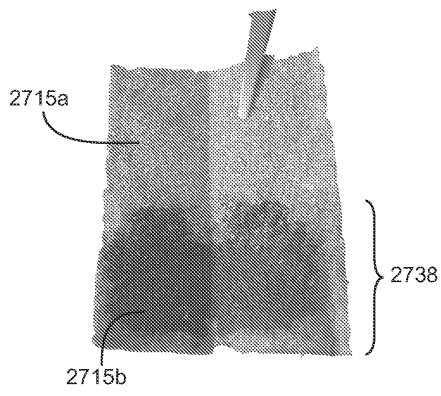
도면26b



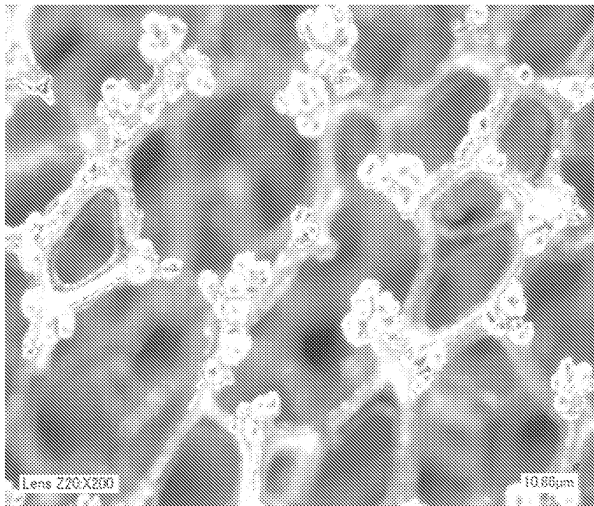
도면27a



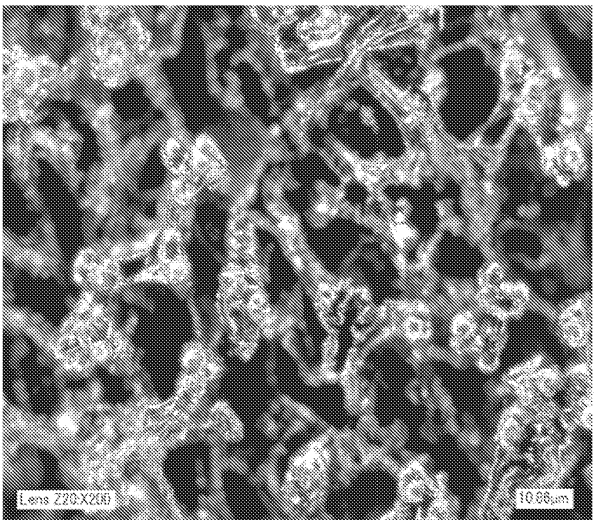
도면27b



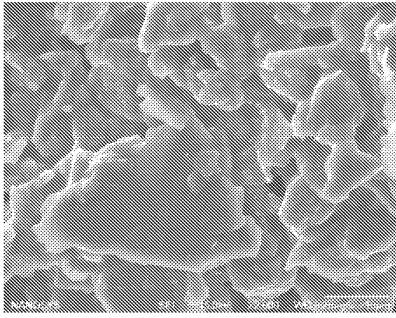
도면28



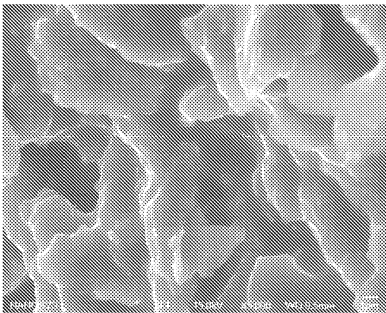
도면29



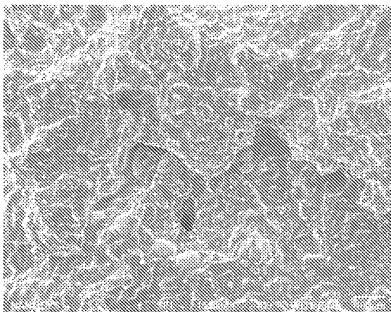
도면30a



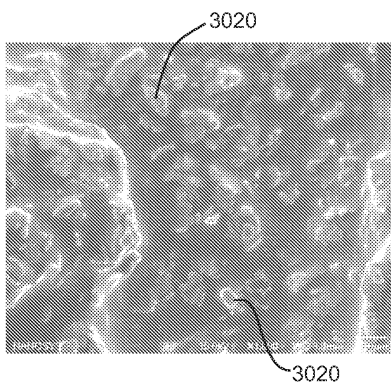
도면30b



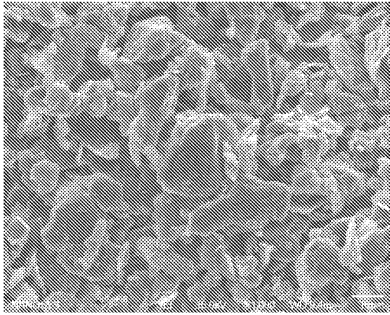
도면30c



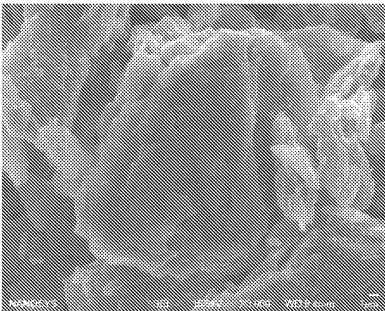
도면30d



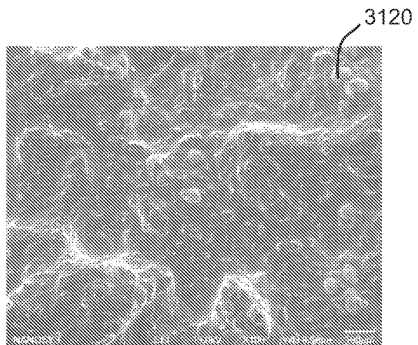
도면31a



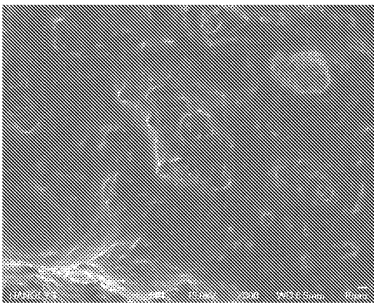
도면31b



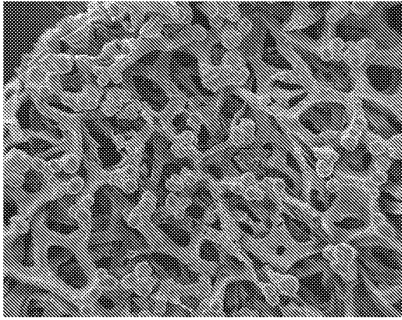
도면31c



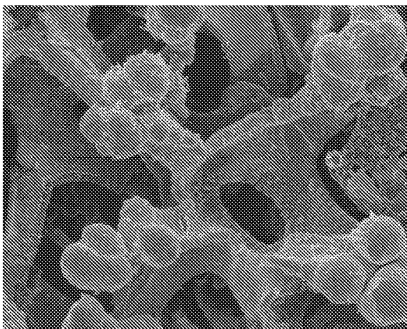
도면31d



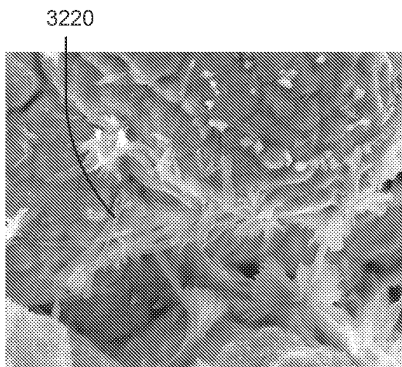
도면32a



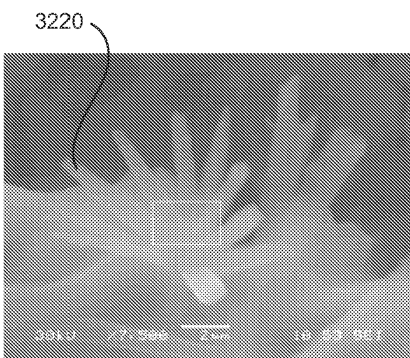
도면32b



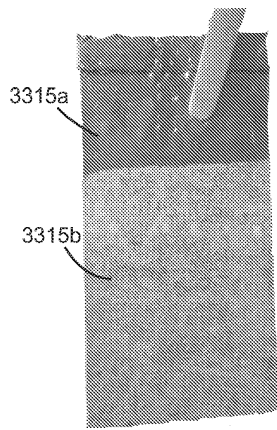
도면32c



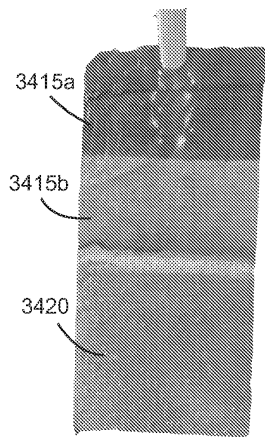
도면32d



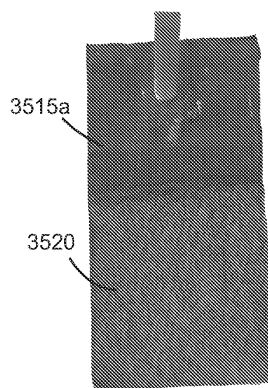
도면33



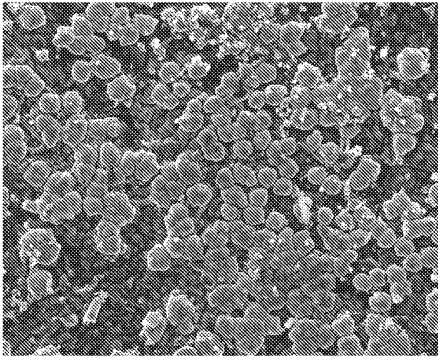
도면34



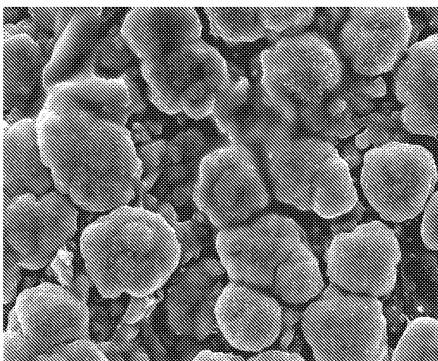
도면35



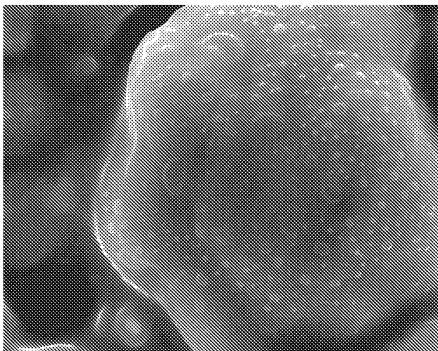
도면36a



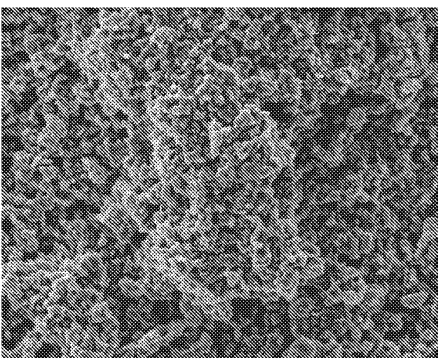
도면36b



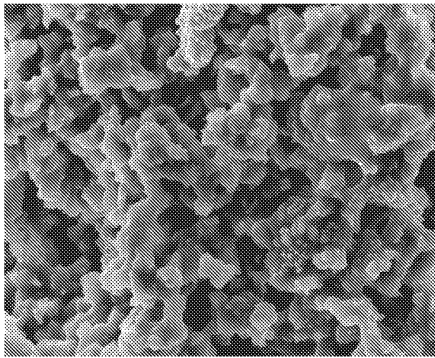
도면36c



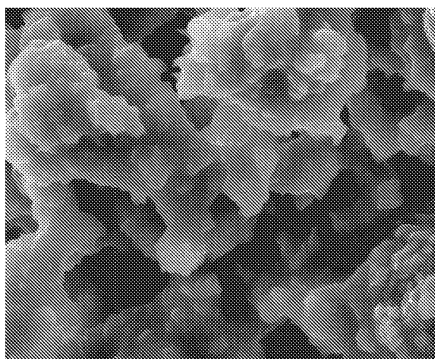
도면37a



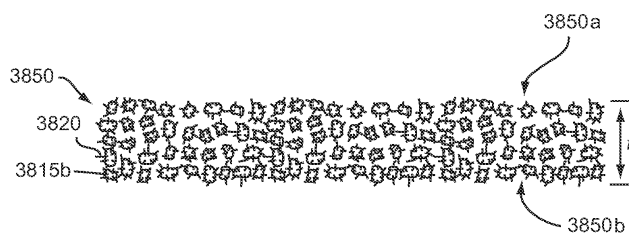
도면37b



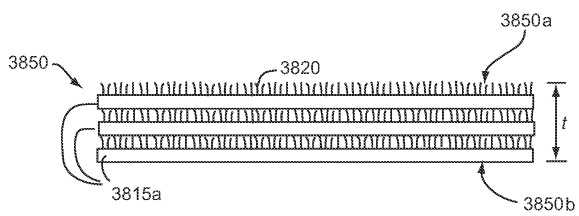
도면37c



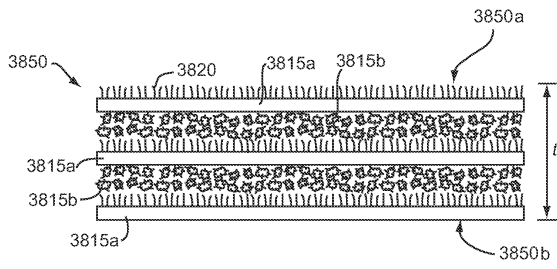
도면38a



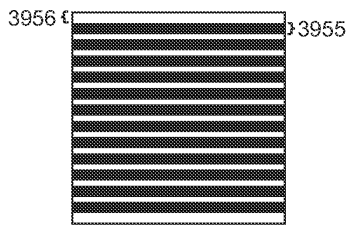
도면38b



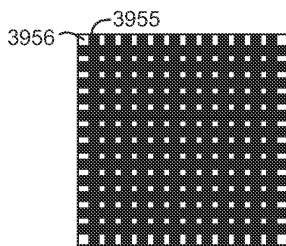
도면38c



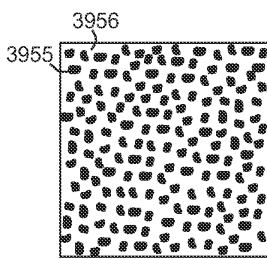
도면39a



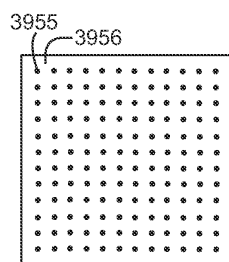
도면39b



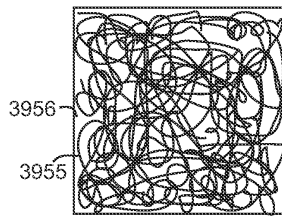
도면39c



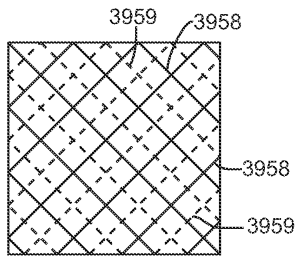
도면39d



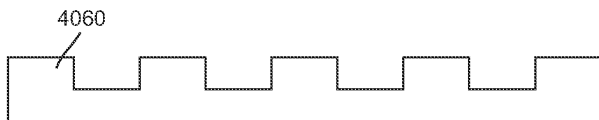
도면39e



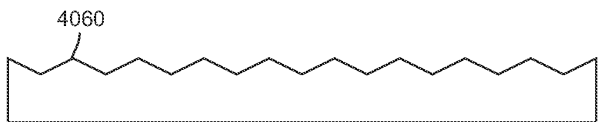
도면39f



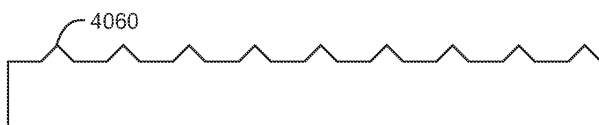
도면40a



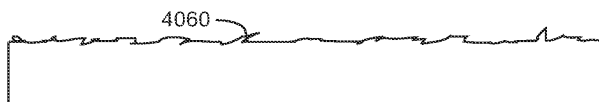
도면40b



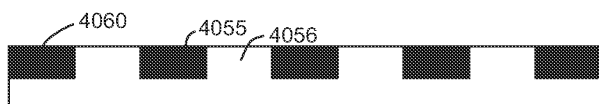
도면40c



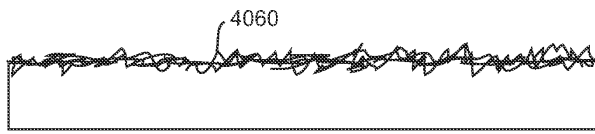
도면40d



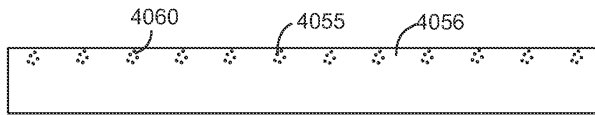
도면40e



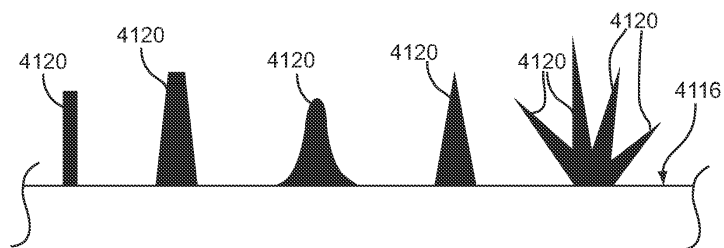
도면40f



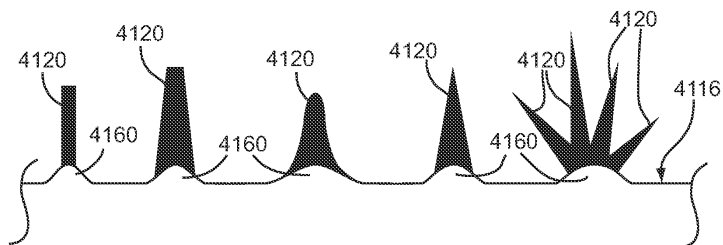
도면40g



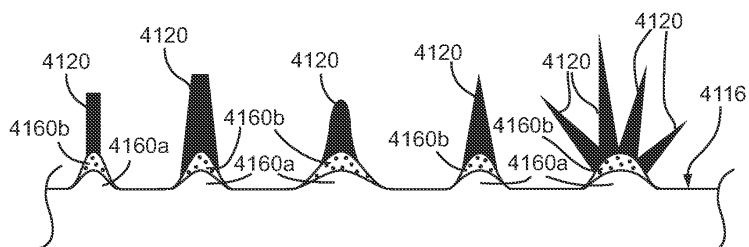
도면41a



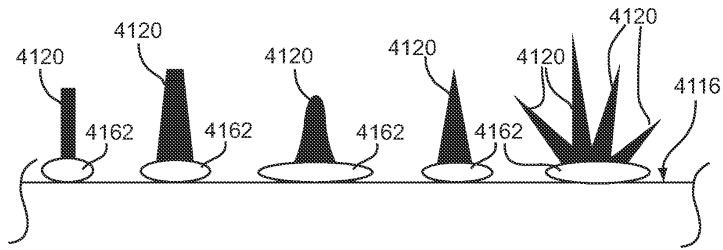
도면41b



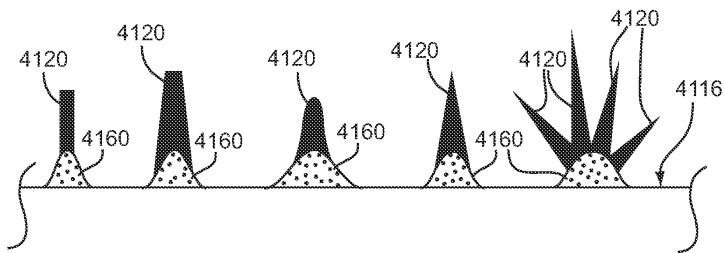
도면41c



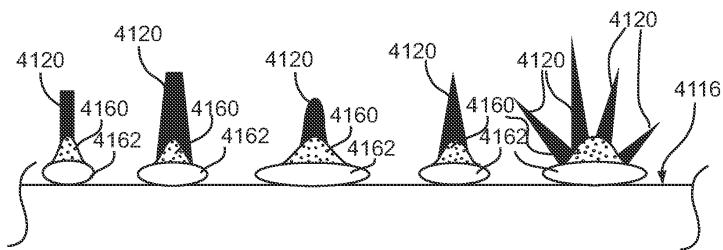
도면41d



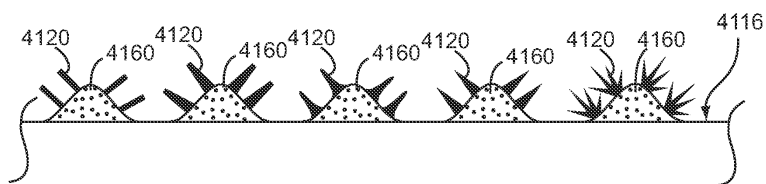
도면41e



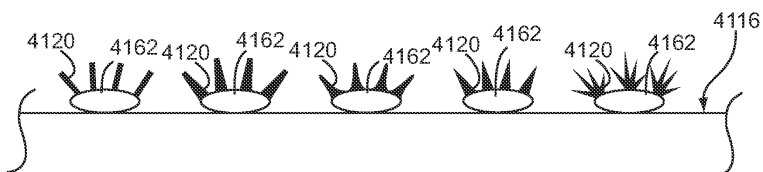
도면41f



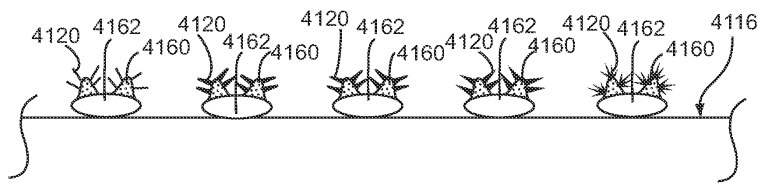
도면41g



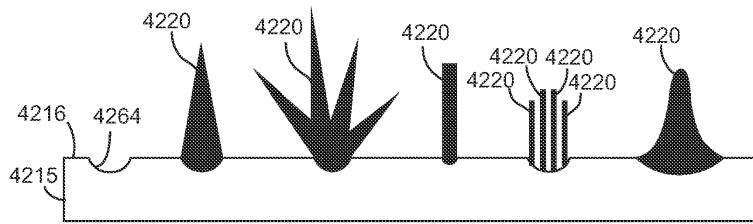
도면41h



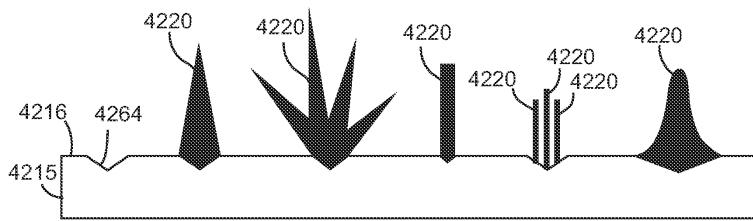
도면41i



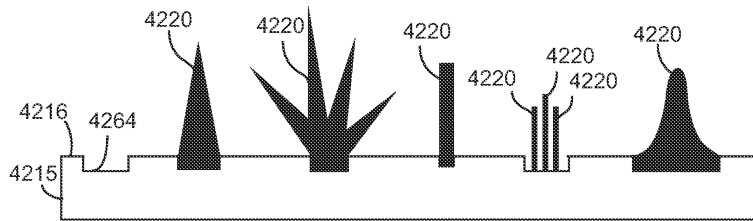
도면42a



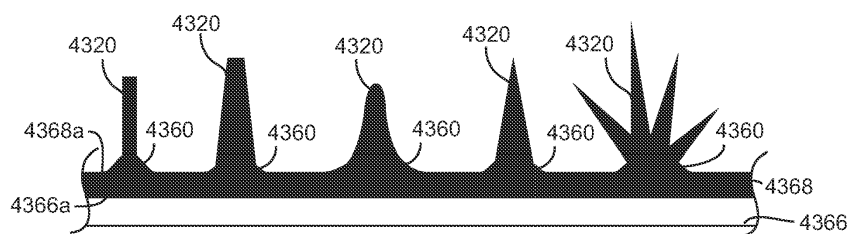
도면42b



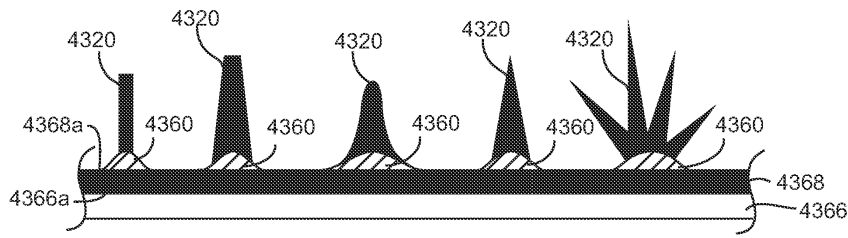
도면42c



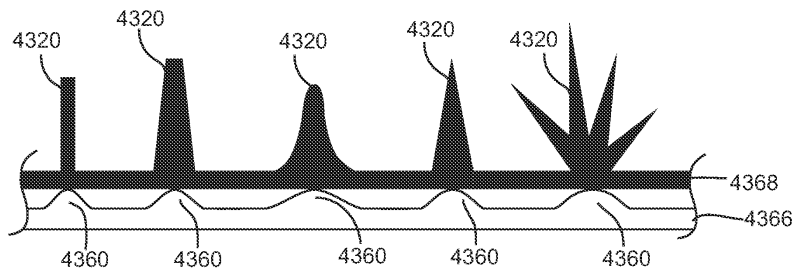
도면43a



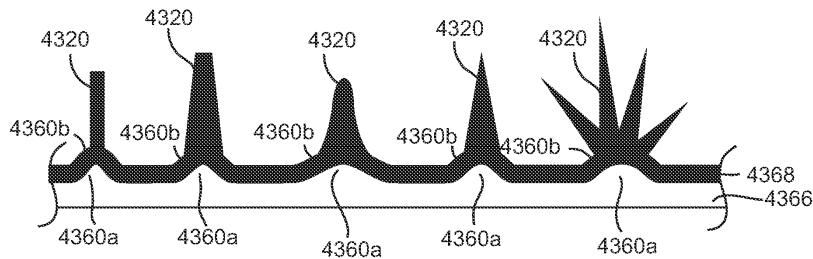
도면43b



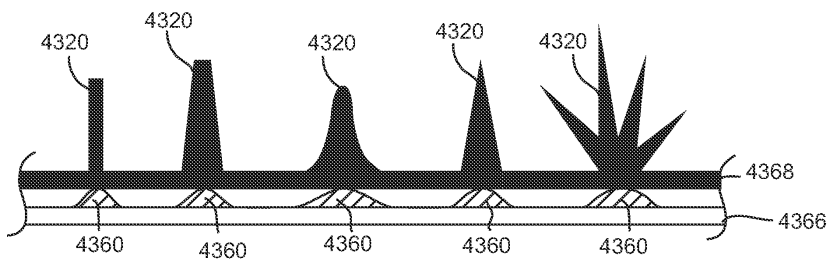
도면43c



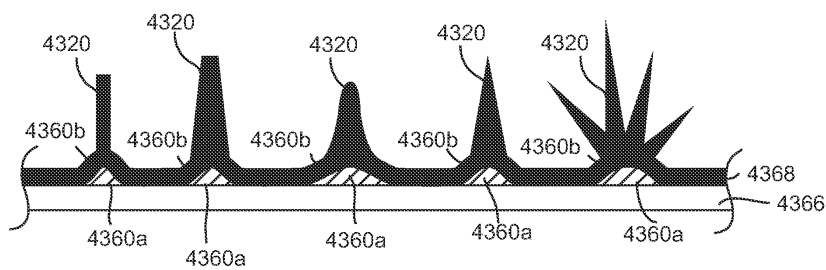
도면43d



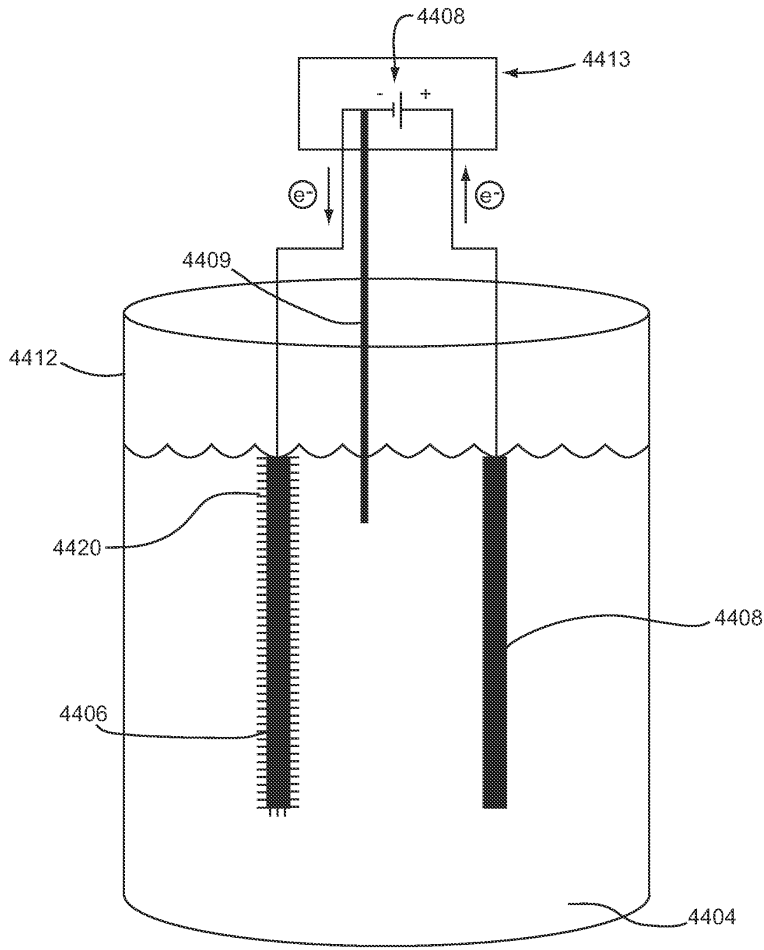
도면43e



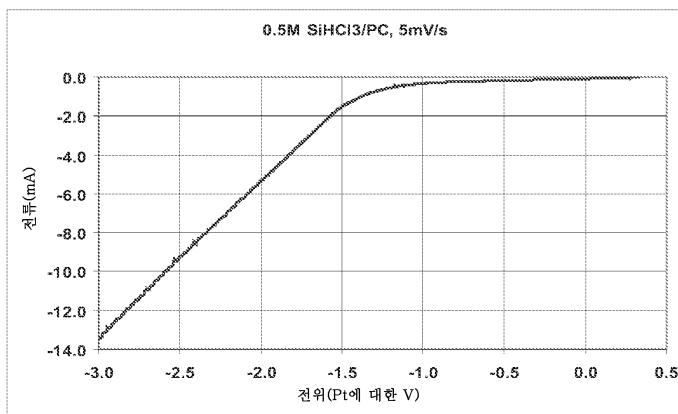
도면43f



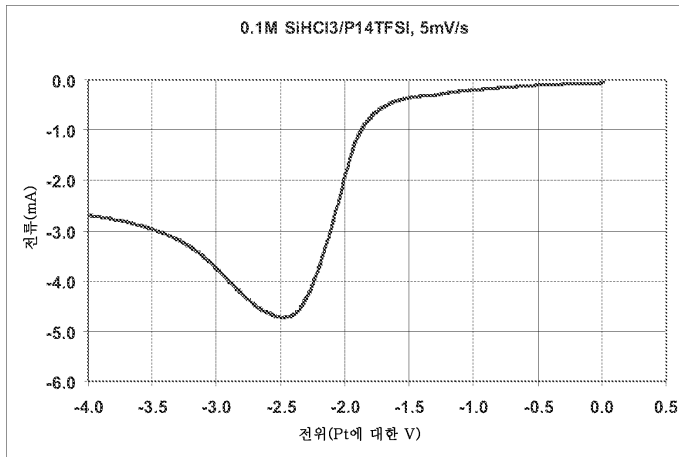
도면44



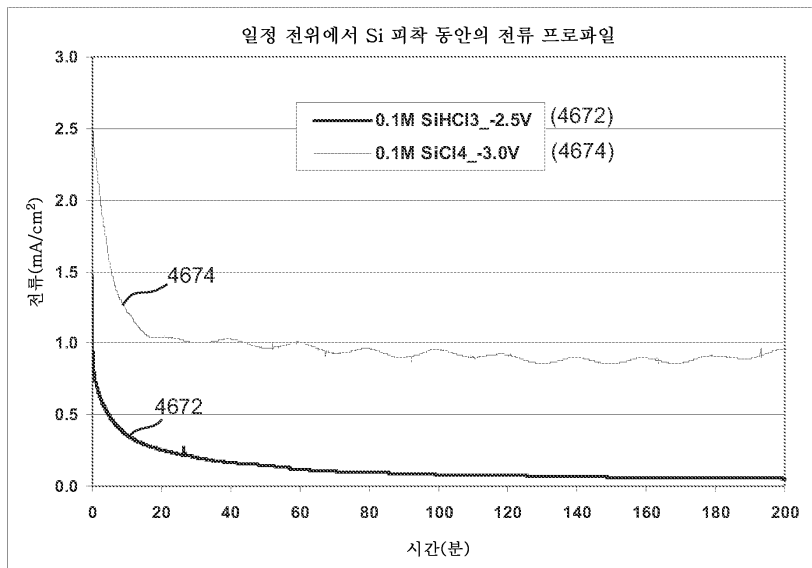
도면45a



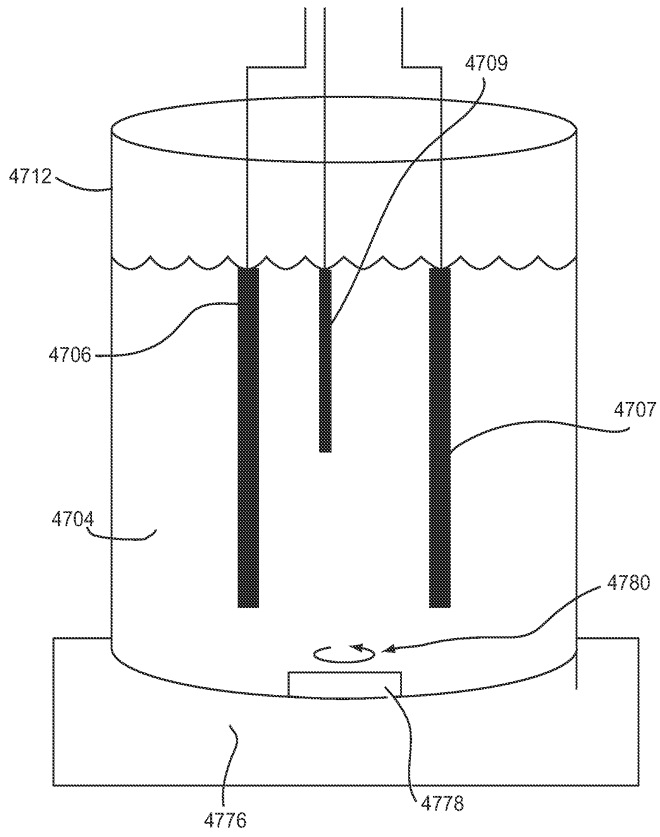
도면45b



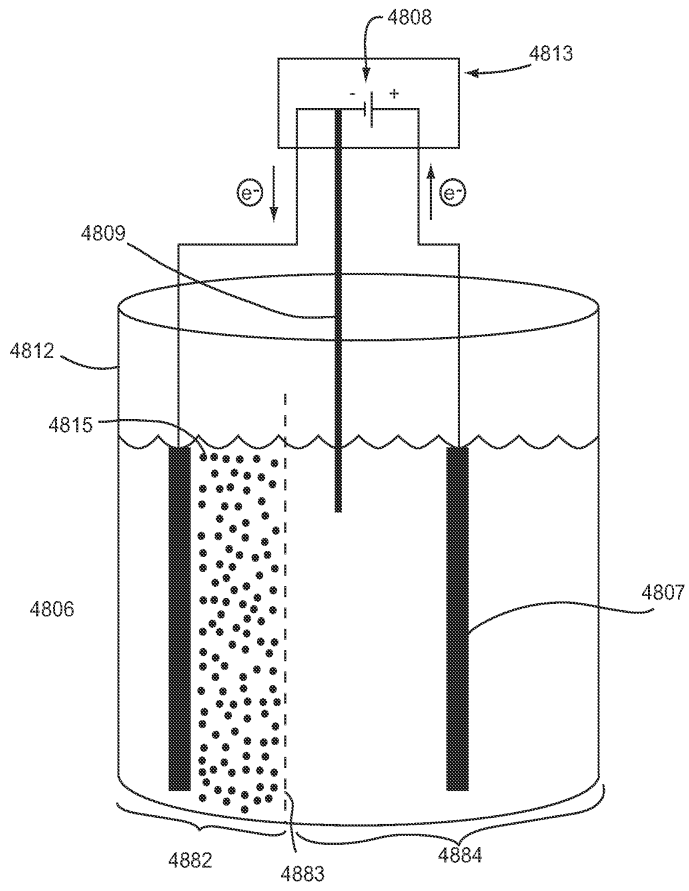
도면46



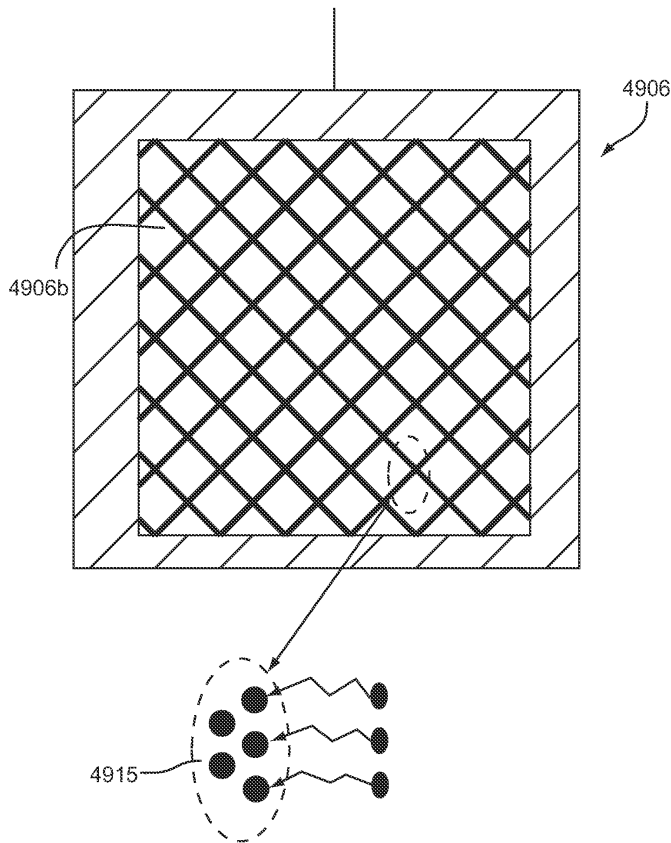
도면47



도면48



도면49



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 14

【변경전】

제1항에 있어서, 상기 복수의 실리콘-포함 불연속 나노구조체들을 예비-리튬화하는 단계는, 상기 전해 셀 내의 적어도 하나의 용매에 용해된 리튬 전구체를 포함하는 용액을 제공하는 단계와 리튬을 줄이기 위해 전위 전압을 상기 전해 셀에 인가하는 단계 - 리튬 원자는 상기 복수의 불연속 실리콘-포함 나노구조체와 합금됨 -;를 포함하는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.

【변경후】

제1항에 있어서, 상기 복수의 실리콘-포함 불연속 나노구조체들을 예비-리튬화하는 단계는, 상기 전해 셀 내의 적어도 하나의 용매에 용해된 리튬 전구체를 포함하는 용액을 제공하는 단계와 리튬을 줄이기 위해 전위 전압을 상기 전해 셀에 인가하는 단계 - 리튬 원자는 상기 복수의 실리콘-포함 불연속 나노구조체와 합금됨 -;를 포함하는, 리튬-이온 배터리 애노드 구성요소를 형성하는 방법.