



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0065844
(43) 공개일자 2016년06월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) **C22C 38/02** (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) **H01M 4/04** (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) **H01M 4/1395** (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) **H01M 4/66** (2006.01)

(52) CPC특허분류

- H01M 4/386** (2013.01)
C22C 38/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7008361

(22) 출원일자(국제) 2014년10월03일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2016년03월29일

(86) 국제출원번호 PCT/CA2014/000724

(87) 국제공개번호 WO 2015/051442
국제공개일자 2015년04월16일

(30) 우선권주장

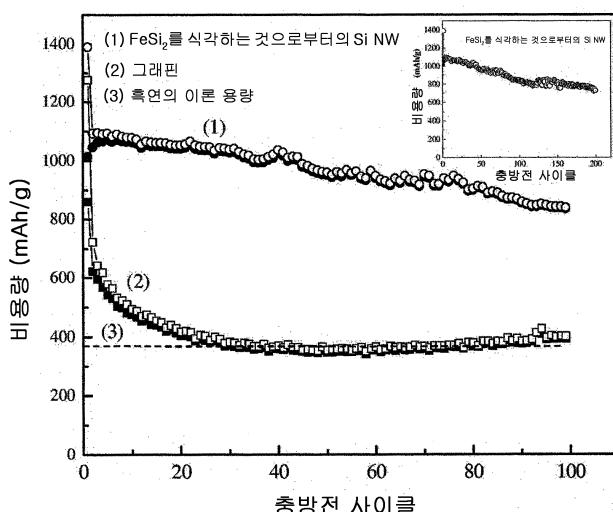
2829605 2013년10월07일 캐나다(CA)
 14/144,774 2013년12월31일 미국(US)

전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 발명의 명칭 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 대량 제조 방법, 및 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트를 이용한 리튬 전지 및 애노드

(57) 요 약

본 발명은 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 대량 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 방법은 실리콘 상에 비해 다상 실리콘 합금으로부터 다른 상들을 우선적으로 에칭 및 제거하고, 잔여 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 수들을 허용하는 에천트를 채용한 화학적 에칭 프로세스이다. 실리콘 합금은, 에칭 전에 다상 실리콘 합금의 미세 구조에서 1차원 및/또는 2차원 실리콘 나노구조를 포함하거나, 또는 포함하도록 처리된다. 2차 리튬 전지를 위한 애노드로서 사용될 때, 본 발명의 방법에 의해 제조된 실리콘 나노와이어 또는 나노벨트는 높은 저장 용량을 나타낸다.

대 표 도 - 도5

(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/0435 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 4/661 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

리 시페이 리

캐나다 엔6지 3에이치2 온타리오 런던 플랫츠 레인
24-459

리 루잉

캐나다 엔5엑스 0이1 온타리오 런던 샌디브룩 드라
이브 599

양 콴민

캐나다 엘5엔 4알4 온타리오 미시소거 서 몬티스
드라이브 1677

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법으로서, 실리콘 나노구조 상 및 적어도 하나의 다른 상을 갖는 다상 실리콘 합금을 제공하는 단계; 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트를 형성하기 위하여 상기 다른 상을 선택적으로 제거하는 에천트를 이용하여 상기 다상 실리콘 합금을 에칭하는 단계; 상기 에천트 및 에칭된 상기 다른 상의 재료를 제거하는 단계; 및 남아있는 상기 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트를 수득하는 단계를 포함하는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 다상 실리콘 합금은 미세구조에서 1차원 및/또는 2차원 실리콘 나노구조를 함유하는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 1차원 및/또는 2차원 실리콘 합금 나노구조는 실리콘의 나노와이어, 나노로드, 나노플레이트, 나노시트, 및 나노충을 포함하는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 에천트는 실리콘 상에 비해 우선적으로 적어도 하나의 다른 상을 에칭하는 화학적 에천트인, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 에천트는 불산의 수성 및/또는 유기 용액인, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 에천트는 불산의 수성 및/또는 유기 용액이고 불산 함량이 중량 기준으로 5 와 80% 사이인, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 불산 함량은 5 와 20% 사이인, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 불산 함량은 5 와 15% 사이인, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 에천트는 추가적인 산 또는 염을 추가적으로 포함하고, 상기 산 또는 염의 양은 상기 에천트의 15중량% 미만인, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 에천트에서 상기 산 또는 염의 양은 상기 에천트의 5중량% 미만인, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 11

제 2 항에 있어서,

상기 다상 실리콘 합금에서 상기 1차원 및/또는 2차원 실리콘 나노구조는 실리콘 합금의 직접 주조에서 및/또는 후속 열처리에 의해 형성되는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 다상 실리콘 합금은, 공석 반응 생성물의 하나의 멤버 상으로서 실리콘을 갖는 공석 반응을 겪는 적어도 하나의 성분 상을 포함하는 실리콘 합금으로부터 제조되는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 실리콘 합금은 Si-Fe 합금인, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 Si-Fe 합금은 원자 백분율로 50 과 99% 사이의 실리콘을 포함하는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 Si-Fe 합금은 원자 백분율로 60 과 90% 사이의 실리콘을 포함하는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 Si-Fe 합금은 원자 백분율로 67 과 73.5% 사이의 실리콘을 포함하는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 17

제 12 항에 있어서,

상기 실리콘 합금은 Si-Pd 합금인, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 Si-Pd 합금은 원자 백분율로 33 과 99% 사이의 실리콘을 포함하는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 Si-Pd 합금은 원자 백분율로 45 과 55% 사이의 실리콘을 포함하는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 다상 실리콘 합금은 $Si-M-M_I$ 의 식을 갖고, M 는 Fe 또는 Pd 이고, M_I 는 Fe 또는 Pd 중 다른 하나, 또는 Fe 또는 Pd 외의 임의의 다른 원소를 나타내고, 상기 합금의 적어도 하나의 성분 고체 상은 공석 반응 생성물의 하나의 멤버 상으로서 실리콘을 갖는 공석 반응을 겪는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 다상 실리콘 합금은 $Si-M-M_I$ 의 식을 갖고, M 는 Fe 또는 Pd 이고, M_I 는 Fe 또는 Pd 중 다른 하나, 또는 Al, Cr 또는 Mn 를 나타내고, 상기 합금의 적어도 하나의 성분 고체 상은 공석 반응 생성물의 하나의 멤버 상으로서 실리콘을 갖는 공석 반응을 겪는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 다상 실리콘 합금은 적어도 하나의 성분 액체 상 또는 펜칭된 고체 상을 포함하고 공정 반응 생성물의 하나의 멤버 상으로서 실리콘을 갖는 공정 반응을 겪는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 다상 실리콘 합금은 $Si-M_{II}$ 로 표시되는 2원 또는 다성분 실리콘 합금이고, 여기서 M_{II} 는 Ag, Al, Au, Au, B, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, La, Li, Mg, Mn, P, Pd, Pt, Rh, Ru, Sr, Ta, Ti, U, V, W, Zr, 및 Y 으로부터 선택된 하나 이상의 원소들이고, 적어도 하나의 성분 액체 상 또는 펜칭된 고체 상은 공정 반응 생성물의 하나의 멤버 상으로서 실리콘을 갖는 공정 반응을 겪는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

M_{II} 는 Al, Mg, Fe, Co, Cu, Cr, 및 Mn 로부터 선택된 하나 이상의 원소들인, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 25

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트는 후속하여 전도성 재료로 코팅되는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 전도성 재료는 탄소인, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법.

청구항 27

애노드로서,

실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트로서, 상기 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트는, 실리콘 나노구조 상 및 적어도 하나의 다른 상을 갖는 다상 실리콘 합금을 제공하는 단계; 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트를 형성 하기 위하여 상기 다른 상을 선택적으로 제거하는 에천트를 이용하여 상기 다상 실리콘 합금을 에칭하는 단계; 상기 에천트 및 에칭된 상기 다른 상의 재료를 제거하는 단계; 및 남아있는 상기 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트를 수득하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는, 상기 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트; 및

또한, 바인더, 전도성 첨가제, 및 집전체 또는 다른 기판

을 포함하는, 애노드.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

상기 다상 실리콘 합금은 미세구조에서 1차원 및/또는 2차원 실리콘 나노구조를 함유하는, 애노드.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

상기 1차원 및/또는 2차원 실리콘 합금 나노구조는 실리콘의 나노와이어, 나노로드, 나노플레이트, 나노시트, 및 나노충을 포함하는, 애노드.

청구항 30

제 27 항에 기재된 애노드의 제조 방법으로서,

슬러리에서 상기 실리콘 나노와이어 및 나노벨트를 혼합하는 단계로서, 상기 슬러리는 바인더, 전도성 첨가제, 및 용매를 포함하는, 상기 실리콘 나노와이어 및 나노벨트를 혼합하는 단계; 상기 슬러리를 집전체 또는 기판에 도포하는 단계; 및 상기 집전체 또는 기판 상의 상기 슬러리 코팅을 건조 및/또는 캘린더링하는 단계

를 포함하는, 애노드의 제조 방법.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 바인더는 알긴산 나트륨이고, 상기 전도성 첨가제는 카본 블랙, 카본 나노튜브, 카본 그래핀, 또는 이들의 혼합물이고, 상기 집전체 또는 기판은 구리 포일인, 애노드의 제조 방법.

청구항 32

제 27 항에 기재된 애노드를 포함하는, 리튬 전지.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

상기 리튬 전지는 2차 리튬 이온 전지, 2차 고체 리튬 전지, 또는 2차 리튬 폴리머 전지인, 리튬 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 저비용의 다상 (multi-phase) 실리콘 합금으로부터 실리콘 나노와이어 및 나노벨트의 대량 제조에 관한 것이고, 애노드에서의 실리코 나노와이어 및/또는 나노벨트의 사용 또는 응용 및/또는 2차 리튬 전지와 같은 전기화학 에너지 저장 디바이스에서의 사용에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

실리콘은 포토닉 (photonic), 일렉트로닉스, 센서, 의료 디바이스, 에너지 저장 디바이스 등과 같은 영역에서 광범위하게 응용되는 가장 중요한 현대 재료들 중의 하나이다. 전기화학 에너지 저장의 분야에서, 리튬에 대한 높은 이론 저장 용량에 기인하여 리튬 이온 전지에서 애노드 재료로서 실리콘의 사용에 관한 개발 활동들이 최근 현저히 증가하였다. 실리콘은 완전히 리튬화된 형태 (즉, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$)에서 이론 비용량이 4200 mAh/g 이다. 이것은, 오늘날 가장 인기있는 상용 애노드 재료인 그래파이트의 이론 용량 372 mAh/g의 10배가 넘는다. 하지만, 실리콘은 리튬화 및 탈-리튬화 동안 400 퍼센트에 이르기까지 체적 변화를 겪을 수 있고 이것은 재료내에 막대한 응력 및 변형을 도입할 수 있다. 벌크 또는 심지어 마이크로미터 스케일 실리콘이 리튬 이온 전지에서 애노드 재료로서 사용될 때, 위의 응력 및 변형은 활물질 입자, 및 이를 재료로부터 만들어진 애노드의 물리적 분열 (disintegration)을 야기하고, 따라서 급격한 용량 감소 (capacity fade)에 이를 수 있다. 그래서, 주된 개발 노력들은 재료에서 응력 및 변형을 해소하여, 재충전 가능한 리튬 전지에서 애노드 재료로서 작용할 수 있는 능력을 유지하기에 치수가 충분히 작은 나노미터 크기 실리콘 재료들의 사용에 관한 것이었다 [H. K. Liu et al., J. Mater. Chem., 2010, 20, 10055–10057].

[0003]

현재, 전기화학 성능 및 상업적 가능성의 측면에서, 가장 유망한 나노 크기의 실리콘 애노드 재료는, 1차원 실리콘 나노와이어이다 [C. K. Chan, et al., Nature Nanotech., 2008, 3, 31–35; H. K. Liu, et al., J. Mater. Chem., 2010, 20, 10055–10057; H. Wu and Y. Cui, Nano Today, 2012, 7, 414–429; U. Kasavajjula and C. Wang, A. J. Appleby, J. Power Sources, 2007, 163, 1003–1039]. 리튬 전지에서 애노드 재료로서 사용될 때, 실리콘 나노와이어들은 파괴 없이 직경 및 길이의 변화에 의해 응력 및 변형을 해소할 수 있다. 이것은 실리콘 나노와이어로 하여금 물리적 무결성을 유지하고 애노드 재료로서 요구되는 전기 전도도를 보존할 수 있게 한다. 이것은 다른 실리콘 나노구조에 비해 현저한 이점들을 제공한다 [H. Wu and Y. Cui, Nano Today, 2012, 7, 414–429; C. Chan et al., Nature Nanotech., 2008, 3, 31–35; K. Q. Peng et al., Appl. Phys. Letts., 2008, 93, 033105; H. T. Nguyen, et al., J. Maters. Chem., 2012, 22, 24618–24626].

[0004]

다른 1차원 실리콘 나노와이어들, 이를테면 나노벨트 및 나노리본이 또한 만들어졌다. 본원에서, 용어 "1차원 나노구조" 또는 1D 나노구조는, 적어도 하나의 치수가 다른 2개의 치수들보다 훨씬 더 크고 적어도 하나의 치수가 100nm 미만인 그러한 나노구조들을 지칭한다. 그러한 1D 나노구조들은 통상적으로 한개 치수의 길이가 마이크로미터 스케일이고, 통상적으로 1 내지 1000 마이크로미터의 범위이다. 나노와이어들은 단면이 원형 또는 난형 형상이고 직경 또는 등가 직경이 100nm 미만이다. 나노벨트 또는 나노리본은, 100nm 미만의 두께 및 통상적으로 10nm 와 1000nm 사이 범위의 폭을 갖는 직사각형 또는 등근 직사각형 형상을 닮은 단면을 갖는다. 본 발명에서, 나노벨트 및 나노리본들은 그들의 단면의 폭에 관계 없이 동의어로서 사용된다.

[0005]

다양한 응용들을 위한 실리콘 나노벨트 또는 나노리본들이 보고되어 있다 [A. Tarasov, et al., Appl. Phys. Lett., 2011, 98, Article Number: 012114; A. Baca, et al., Adv. Funct. Mater., 2007, 17, 3051–3062]. 그것들은 또한, 실리콘 나노와이어와 유사하거나 또는 향상된 성능으로 리튬 이온 전지에서 애노드 재료로서 사용될 수 있다.

[0006]

하지만, 위의 이점들을 완전히 달성하고 리튬 이온 전지 산업에서 이들 애노드들의 완전한 상업적 가능성을 실현하기 위하여, 저비용의 1차원 실리콘 나노구조들, 및 특히 실리콘 나노와이어 또는 나노벨트의 대량 생산이 요망된다.

[0007]

지금까지, 실리콘 나노와이어는 상향식 (합성) 및 하향식 (제조) 접근법들에 의해 성장될 수 있다. "상향식" (bottom up) 접근법은 보통 진공 조건들하에서 수행되는 다양한 성막 기법들을 이용하여 실리콘 나노와이어들을 성장시키는 반면, "하향식" (top down) 접근법은 진공 조건들하 또는 용액 중의 어느 하나에서 수행되는 다양한 에칭 기법들을 이용하여 순수한 웨이퍼 또는 입자들로부터 실리콘의 부분을 선택적으로 제거함으로써 실리콘 나노와이어들을 제조한다. 상세하게는, 이들 기법들은 화학 기상 증착, 스퍼터링, 플라즈마 증착, 레이저 어블레이션 (ablation), 열 증발 분해, 전자빔 증발, 초임계 기체-액체-고체 합성, 반응성 이온 에칭, 리소그래피, 전기화학 용해, 플라즈마 에칭, 및 금속 보조 화학 에칭 등을 포함한다.

[0008]

이들 기법들 중에서, 기체-액체-고체 (VLS) 성장 및 금속 보조 화학 에칭 (MACE)은 고품질 실리콘 나노와이어를 제공할 수 있고, 다양한 개발 작업에 광범위하게 채용된다 [S. Christiansen, et al., J. Appl. Phys., 2006, 100, 084323; J. D. Holmes, et al., Science, 2000, 287(5457), 1471–147; H. C. Chen, et al., US patent US20050176264; Z. P. Huang, et al., Adv. Mater., 2011, 23(2) 285–308].

[0009] 2009년도에, Lee 등은, 어븀 또는 어븀 전구체로 도핑된 나노기공을 갖는 다공질 유리 템플레이트를 이용하여 기체-액체-고체 프로세스 또는 고체-액체-고체 프로세스에 의해 실리콘 나노와이어를 제조하는 방법을 특허받았다 [US 특허 US7638345]. 다른 특허들이 MACE 프로세스를 이용한 실리콘 나노와이어의 제조 방법에 수여되었다 [Y. X. Wu, US 특허 US8044379; L. T. Canham, et al., US 특허 US5348618; A. Buchine, et al., US 특허 US8143143; L. T. Canham, et al., US 특허 US5627382].

[0010] 실리콘 나노와이어들의 합성과 유사하게, 2가지 종류, 즉 하향식 및 상향식 접근법들이, 실리콘 나노벨트 또는 나노리본을 제조하는데 사용된다. 하향식 접근법은 리소그래피를 사용한 다음에 화학 절차들을 사용하여 실리콘 웨이퍼로부터 나노리본/나노벨트를 만들고, 따라서 이는 모르풀로지 및 결정질 배향에 대한 양호한 제어를 제공할 수 있다[A. Tarasov, et al, Appl. Phys. Lett. 2011, 98, article#012114; A. Baca, et al, Adv Funct Mater 2007, 17, 3051 -3062.]. 상향식 접근법은, 실리콘 화합물 전구체 (주로, 실란) 을 분해하여, 산화물 보조 성장 (OAG) 또는 기체-액체-고체 (VLS) 메카니즘에 의해, 기판 상에 나노리본 및/또는 나노벨트를 성장시킨 다음, 기판을 제거하는 화학적 합성 절차이다 [D. Wei and O. Chen, Q. J. Phys. Chem., C 2008, 112, 15129-15133; T. Park, et al, Nanoscale Res. Lett., 2011, 6, 476; W. Shi, et al, J. Am. Chem. Soc, 2011, 133, 44, 1 1095-11096; N. Elfstroem and A. Karlstroem, J. Linnroost, Nano Lett, 2008, 8, 945-949; M. Huang, et al, Nano. Lett., 2009, 3, 721 -727].

[0011] 하지만, 위의 프로세스들 중 어느 것도, 비싼 제조 시스템 및 프로세스 제어의 요구를 포함하는 프로세스 복잡성 때문에, 또는 높은 원재료 비용 때문에 대량 제조를 위해 경제적으로 확대될 수 없다. 예를 들어, VLS 프로세스는, 스퍼터링 증착 또는 열 증발에 의한 실리콘 웨이퍼 기판 상에 박형 촉매 막 (보통 귀금속, 예를 들어, 금 또는 백금) 의 제조, 고온에서 촉매의 액화 및 실란 가스 (반응성 및 독성이 높음) 의 주입을 수반한다. 그러한 프로세스에서, 대략 85% 주입된 실란 가스는 반응 시스템을 미반응 상태로 남기는데, 이는 낮은 수율에 귀착되고 또한 복잡한 오프 가스 핸들링 (off gas handling) 을 필요로 한다. 다른 한편, MACE 프로세스는 독성 실란을 방출함이 없이 액체 상에서 진행되지만, 그것은 고가의 실리콘 웨이퍼 및 귀금속 염 (예를 들어, AgNO₃) 를 이용하고, 이는 전체적인 제조 비용을 현저하게 증가시킨다. 게다가, 이들 프로세스들로부터의 실리콘 나노와이어들은 보통, 귀금속 입자의 크기를 제어함에 있어서의 곤란성 때문에 크기가 균일하지 않다. 또한, 에칭은 웨이퍼를 다 해내지 못하고, 잔여 웨이퍼 실리콘의 대부분이 이용되지 않은 채로 남는다.

[0012] 화학 에칭 또는 탈합금 (de-alloying) 프로세스에 의해 만들어진 나노기공들을 갖는 3차원 다공질 실리콘 분말들을 제조하기 위해 일부 노력이 이루어졌다. 예를 들어, US 특허 7,569,202 B2 에는 금속야금학적 실리콘 입자들을 에칭하는 것에 의해 실리콘 나노스폰지 입자들을 제조하는 프로세스가 개시되어 있다. US 공개 특허 공보 제 2004/0214085A1 호에는 펜칭된 (고속 냉각) 실리콘 니켈 합금 입자들로부터 니켈을 탈합금하여 유사한 실리콘 다공질 입자들을 제조하기 위한 또 다른 프로세스가 개시되어 있다. 금속야금학적 실리콘 또는 펜칭된 실리콘 니켈 합금의 미세구조에 1차원 또는 2차원 실리콘 나노구조들이 존재하기 않기 때문에, 위의 연구 중 어느 것도, 1차원 실리콘 나노구조들을 제조할 수 없었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 실리콘 나노와이어 또는 나노벨트를 포함하는 1차원 실리콘 나노구조들의 대량 제조는 그들의 상업적 응용에 있어서 가장 큰 도전 중 하나로 남아있다. 이에 따라, 본 발명의 주요 이점은 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 경제적인 제조를 가능하게 하는 방법의 제공이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 개요

[0015] 본 발명은 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트 등의 대량 제조 방법을 제공한다. 특히, 본 발명의 방법은 다른 상들을 우선적으로 에칭하고 제거하며 다상 실리콘 합금의 미세구조로부터 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트를 수득할 수 있게 하는 에친트 또는 에칭 용액을 이용하는 화학 에칭 프로세스이다.

[0016] 이에 따라, 제 1 양태에서, 본 발명은: 실리콘 상 및 적어도 하나의 다른 상을 갖는 다상 실리콘 합금을 제공하는 단계; 비실리콘 다른 상들을 선택적으로 제거하는 에친트를 사용하여 상기 다상 실리콘 합금을 에칭하는 단계; 상기 에친트 및 에칭된 다른 상의 재료를 제거하는 단계; 및 남아있는 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트

를 수득하는 단계를 포함하는 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트 등의 제조 방법을 제공한다. 바람직하게는, 다상 실리콘 상에서 실리콘 상은 1차원 또는 2차원 나노구조이고, 바람직하게는 나노와이어 (nanowire), 나노벨트 (nanobelte), 나노로드 (nanorod), 나노시트 (nanosheet), 나노플레이트 (nanoplate), 또는 나노층 (nanolayer) 구조를 갖는다.

[0017] 다상 실리콘 합금은 임의의 적합한 형태 또는 형상으로 제공될 수 있다. 그래서, 다상 실리콘 합금은 임의의 형태에 한정되는 것이 아니라, 예를 들어, 분말, 그래뉼, 리본, 와이어, 또는 파쇄된 잉곳의 형태 또는 직접 주조 (direct casting)에 의해 또는 후속 개질 후에 형성될 수 있는 임의의 다른 형태로 제공될 수 있다.

[0018] 남아있는 실리콘 나노와이어는, 예칭 후에, 바람직하게는 실리콘 나노벨트 및 나노와이어로서 제공 또는 수득된다. 그러나, 다른 1차원 또는 2차원 나노구조들이 배제되지 않고, 이들은 나노로드, 나노파이버, 나노플레이크, 나노플레이트, 나노시트 등을 포함할 수 있다.

[0019] 더욱이, 수득된 실리콘 나노와이어 및 나노벨트는 바람직하게는, 완벽한 단면의 형상 또는 크기를 갖는 나노구조들에 한정되는 것이 아니라, 원형 형상, 난형, 직사각형, 또는 둥근 직사각형 형상일 수 있거나, 또는 다른 불규칙 형상 및 크기를 가질 수 있다. 수집된 나노와이어 및 나노벨트는 바람직하게는, 개별 직경 또는 두께가 1 과 100 나노미터 사이이고, 더 바람직하게는, 두께 또는 직경이 10 과 50 나노미터 사이의 범위이고; 실리콘 나노벨트는 바람직하게는 벨트 폭이 10 과 1000 나노미터의 범위이고 실리콘 나노와이어 또는 나노벨트의 길이는 0.5 와 1000 마이크로미터 사이의 범위를 갖고, 그리고 보다 바람직하게는 1 과 10 마이크로미터의 범위이다.

[0020] 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트는 단일 나노구조일 수 있거나, 또는 임의의 적합한 응집 (agglomerated) 형태로 만들어질 수 있다. 그래서, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트는 개별 나노구조 또는 임의의 특정 응집 형태에 한정되는 것이 아니라, 단일 나노구조로서 사용되거나, 또는 응집 형태로 와이어, 플레이트, 구체, 로드 등에서 사용될 수 있다.

[0021] 다양한 산들의 수용액, 또는 다른 부식성 재료들을 포함하는, 다양한 상이한 에천트들이 사용될 수 있다. 에천트는 통상적으로, 다른 재료 및/또는 상들을 제거하고, 본질적으로, 실리콘 합금의 미세구조에 존재한 실리콘 나노구조 상만을 남기도록 선택된다. 가장 바람직한 에천트는, 통상적으로 용액으로서 사용되고, 통상적으로 수용액으로서 사용되는 불산 (HF) 이다.

[0022] 실리콘 나노와이어 및/또는 실리콘 나노벨트 또는 나노로드, 나노시트, 나노플레이트 및 나노층을 미세구조에 포함하는 유사한 모르폴로지를 형성할 수 있는 일 타입의 바람직한 다상 실리콘 합금은, 공침 (co-precipitated), 공석 (eutectoid) 반응 생성물의 하나의 멤버 상 (member phase) 으로서 실리콘을 갖는 공석 반응들을 겪는 적어도 하나의 성분 상을 갖는 것들을 포함한다.

[0023] 또 다른 타입의 바람직한 다상 실리콘 합금은, 공결정화 (co-crystallized) 반응 생성물의 하나의 멤버 상으로서 실리콘을 갖는 공정 (eutectic) 반응들을 겪는 적어도 하나의 성분 상을 갖는 것들을 포함한다.

[0024] 또 다른 타입의 바람직한 다상 실리콘 합금은 응고 경로에서의 1차 상 (primary phase) 으로서 실리콘을 갖는 것들을 포함한다.

[0025] 또, 수득된 잔류 실리콘 나노구조들은 바람직하게는, 이전에 정의된 바처럼, 나노와이어 및 나노벨트이다. 다양한 나노구조 형상 및 크기들이 수집될 수 있지만, 가장 바람직하게는, 실리콘 나노구조들은 실질적으로 나노와이어 및 나노벨트로 구성된다. 또한, 다양한 나노구조들의 혼합물들은 본 발명으로부터 제외되지 않는다. 그래서, 잔류 실리콘 나노구조는 나노구조들의 혼합물을 포함할 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 수득된 실리콘 나노구조들의 혼합물은, 중량 기준으로, 50% 초과 나노와이어 및 나노벨트 그리고 더 바람직하게는 70% 초과 나노벨트 및 나노와이어, 그리고 가장 바람직하게는 90% 초과 나노와이어 및 나노벨트를 포함한다.

[0026] 본 발명의 수득된 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트는 전지에서의 사용을 위한 애노드들의 제조에서 손쉽게 이용된다. 그래서, 다른 양태에서, 본 발명은 또한, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트를 포함하는 애노드를 제공하고, 상기 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트는, 실리콘 상, 및 바람직하게는 실리콘 나노구조 상, 및 적어도 하나의 다른 상을 갖는 다상 실리콘 합금을 제공하는 단계; 상기 다른 상을 선택적으로 제거하는 에천트를 사용하여 상기 실리콘 합금을 예칭하는 단계; 상기 에천트 및 예칭된 다른 상의 재료를 제거하는 단계; 및 잔류 실리코 나노와이어 및/또는 나노벨트를 수득하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다.

[0027] 본 발명은 또한 특히 리튬 전지의 제조에 특히 잘 맞는데, 왜냐하면 본 발명에 의해 제조된 실리콘 나노와이어

및 나노벨트가 리튬 전지를 위한 애노드에서 사용될 때, 전지는 정상보다 더 높은 저장 용량을 나타낼 것이기 때문이다.

[0028] 그래서, 또 다른 양태에서, 본 발명은 또한, 리튬 전지, 그리고 바람직하게는 2차 리튬 이온 전지, 2차 고체 리튬 전지 또는 2차 리튬 폴리머 전지를 제공하고, 상기 리튬 전지는, 바인더, 전도성 첨가제, 및 수집된 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트로 코팅된 전도성 기판을 포함하는 애노드를 포함한다. 특히, 리튬 전지는 바람직하게는, 바인더가 알긴산 나트륨, 전도성 첨가제가 카본 블랙, 카본 나노튜브, 카본 그래핀, 또는 이들의 혼합물이고, 상기 기판이 구리 포일인 리튬 전지이다.

도면의 간단한 설명

[0029] 본 발명이 보다 잘 이해될 수 있게 하기 위하여, 바람직한 실시형태들이 첨부 도면들을 참조하여 예로써만 설명될 것이고, 첨부 도면들에서:

도 1은 하기의 일련의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지이다:

(a) 에칭 전 상용 $\beta\text{-FeSi}_2$ 합금;

(b) 내지 (d) : 40 min 간 에칭에 의해 합금으로부터 제조된 실리콘 나노와이어 및 나노벨트; 및

(e) 실리콘 나노와이어 및 나노벨트의 EDX 분석;

도 2는 에칭 전과 후의 상용 $\alpha\text{-FeSi}_2$ 의 일련의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지들이다;

도 3은 $\text{Fe}_{55}\text{Si}_{45}$ 합금 및 $\text{Fe}_{14}\text{Si}_{86}$ 합금의 에칭 생성물의 일련의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지들이다;

도 4는 변화된 지속시간들에 대해 에칭 후 $\beta\text{-FeSi}_2$ 합금의 일련의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지들이다;

도 5는 본 발명의 실리콘 나노와이어 및 나노벨트 애노드의 충방전 사이클 성능의 차트이다;

도 6은 본 발명에 따른 2차 리튬 전지의 분해 사시도이다; 그리고

도 7은 도 6의 전지에서 사용하는 애노드의 개략적인 수평 단면도이다.

도면들은 다음의 실시예들의 논의에서 사용될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 바람직한 실시형태들의 상세한 설명

[0031] 본원에서, 용어 "전기화학 에너지 저장 디바이스"는 전지 등과 같은 디바이스를 나타내기 위해 사용된다. 더욱이, 본원은 주로, 실리콘 나노구조의 제조의 사용에 관한 것이고, 가장 바람직하게는 애노드의 제조에서 사용될 수 있는, 그리고 특히 리튬계 전지를 위한 애노드의 제조에서의 사용을 위한 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조에 관한 것이다. 하지만, 당업자는 본 발명의 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트가 또한 광범위하게 다양한 응용들에서 사용될 수 있다는 것을 인지할 것이다. 이에 따라, 본원은 특히 전기화학 에너지 저장 디바이스 산업에 관하여 설명되지만, 당업자는 본원은 다른 응용들에서 동일하게 적용가능하다는 것을 인식할 것이다.

[0032] 이제, 본 발명의 다양한 특징들이 추가적으로 상세하게 설명한다.

실리콘 합금

[0034] 본 발명의 하나의 특징은, 에칭 단계 전에, 나노와이어, 나노벨트, 나노로드, 나노시트, 나노플레이트, 나노층, 또는 유사한 모르폴로지 형태의 실리콘 나노구조 상이 있는 적합한 미세구조들을 갖는 다상 실리콘 합금의 선택 또는 제조이다.

[0035] 또한, 생성물은, 실리콘 나노와이어 및 실리콘 나노벨트를 포함하는 실질적으로 1D 실리콘 나노구조들로 이루어지지만, 상기 다상 실리콘 합금에서 실리콘 나노구조는 나노와이어, 나노벨트, 나노로드, 및 다른 유사한 모르폴로지를 포함하는 1D 나노구조들일 수 있다는 것을 분명히 한다. 상기 다상 실리콘 합금에서 실리콘 나노구조들은 또한, 나노시트, 나노플레이트, 나노층, 또는 유사한 모르폴로지들을 포함하는 2차원 (2D) 나노구조들로서 존재할 수 있다. 그렇지만, 본 발명의 실시에 있어서, 대부분의 2D 실리콘 나노구조들은 에칭 프로세

스에 의해 1D 실리콘 나노구조들로 변환될 것으로 예상된다는 것이 이해된다.

[0036] 그래서, 다상 실리콘 합금은 상기 실리콘 나노구조들을 포함하거나 또는 형성할 수 있는 임의의 알려진 실리콘 합금일 수 있다. 이것은, 실리콘 합금 미세구조가 직접 주조 또는 응고 합금 중 어느 하나에서, 또는 다양한 후속 열처리의 결과로서 형성되는 재료를 포함할 수 있다.

[0037] 일반적으로, 합금은 2개 이상의 원소 원자들의, 원자 레벨의 혼합물이다. 그것은, 하나의 단일 상, 예를 들어, 모든 구성 원소들의 고용체 (solid solution), 또는 상이한 결정질 구조를 갖는 2개 이상의 구성 상들을 갖는 다상 합금으로서 구성될 수 있다.

[0038] 열처리 등에 의해, 일부 합금들은 미세구조 변화 또는 상 변화 (예를 들어, 단일 상으로부터 다상으로)를 겪을 수 있다. 따라서, 실리콘 합금 재료는 다상 실리콘 구조가 존재할 때 그대로 사용되거나, 또는, 에칭될 수 있는 실리콘 나노구조들을 포함하는 다상 미세구조를 제공하기 위하여 사용하기 전에 열적 또는 열 처리를 받을 수 있다.

[0039] 이하, 미세 구조에서 실리콘 나노구조를 형성할 수 있는, 3개 타입의 바람직한 다상 실리콘 합금, 즉, 공석 실리콘 합금, 공정 실리콘 합금, 및 1차 결정화 상으로서 Si 를 갖는 실리콘 합금을 개시한다.

공석 실리콘 합금

[0041] 미세구조에서 1D 및 2D 실리콘 나노구조를 형성할 수 있는 일 타입의 바람직한 다상 실리콘 합금은, 공침, 공석 반응 생성물의 하나의 멤버 상으로서 실리콘을 갖는 공석 반응들을 겪는 적어도 하나의 성분 상을 갖는 것들을 포함한다. 공석 반응은, 하나의 고체 상이 냉각 동안 정해진 온도에서 동시에 2개 이상의 고체 상으로 공분해 (co-decompose) 되는 불변 고체 상 반응이다. 공석 반응의 2개 이상의 공침 생성물 상들은 보통, 라멜라 또는 로드형 미세구조를 형성하는 대안의 플레이트 또는 로드 모르폴로지이다. 플레이트 또는 로드의 크기, 예를 들어, 두께는, 성장하는 미세구조의 앞부분에 모 고체 상 (mother solid phase)에서 원소들의 상호 확산 (inter-diffusion)에 의해 제어된다. 고체 상에서 상대적으로 느린 원소 상호 확산은 공석 반응들의 미세 라멜라 또는 로드형 미세구조를 산출한다.

[0042] 게다가, 고체 상에서 상호 확산의 느림에 기인하여 냉각 프로세스에서 공석 반응이 억제되면, 평형 상태 도에서 공석 온도보다 낮은 온도로 재가열될 때 훨씬 더 미세한 미세구조가 형성될 수 있다. 공침 공석 반응에서 하나의 상이 순수 실리콘 상이고 플레이트 두께 또는 로드 직경이 나노미터 스케일이면, 그것은 공석 반응 생성물에서 다른 멤버 상들을 에칭 및 제거하는 것에 의해 수득될 수 있다.

[0043] 위의 미세구조 및 그의 형성은 K. Yamamoto 등에 의해 $Fe_{33}Si_{67}$ 합금에 대한 그들의 연구에서 보고되었다 [Microgravity Sci. Tech. XVI-I (2005), 138-142]. 냉각 프로세스에서, α - $FeSi_2$ (HT) 상 (여기서 HT는 고온을 나타낸다) 이 형성되었지만, α - $FeSi_2$ (HT) \rightarrow Si + β - $FeSi_2$ (LT)에 의해 표기되는 후속 공석 분해 반응은 정상 냉각 프로세스에서 일어나지 않는다. 평형에서 또는 서냉시, 이 반응은 937 °C에서 일어나야 한다. 그것이 807 °C로 재가열되고 1시간 동안 유지될 때, 준안정 α - $FeSi_2$ (HT) 상이, 순수 실리콘 및 β - FeS (LT) 상의 대체 층들을 갖는 라멜라 미세구조로 분해되었다 (여기서, LT는 저온을 나타낸다). 순수 실리콘 층의 두께는 나노미터 범위였고, 그래서 그것은 실리콘 나노플레이트, 나노시트 또는 나노층으로 불릴 수 있다.

[0044] 본 발명의 실시에서, β - $FeSi_2$ (LT) 상이 우선적으로 에칭되고 제거될 수 있으면, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트는 미세구조에서 플레이트형 실리콘 상으로부터 형성될 수 있다. 그렇지만, 대조적으로, 동일한 화학 조성을 갖는 준안정 단일 상 α - $FeSi_2$ (HT) 상이 사용되면, 단일 상 재료만이 존재하기 때문에 에칭에 의해 실리콘 나노와이어 또는 나노벨트가 형성되지 않는다.

[0045] 유사하게, 다상 실리콘 합금이 비정질 실리콘 합금 또는 심지어 다상 합금을 형성하도록, 그러나 미세 구조에서 1D 또는 2D 실리콘 나노구조를 갖지 않게 퀘팅되면, K. Y. Sheem 등에 의해 USA 공개 특허 공보 US20040214085A1에 개시된 바처럼, 실리콘 나노와이어가 후속 에칭에 의해 제조되지 않는다.

[0046] 게다가, T. N. Tiegs 의 US 공개 특허 공보 20090186267A1 및 D. Farrell 등의 US 특허 7,569,202 B2에 개시되어 있는 바처럼, 실리콘 나노와이어 또는 나노벨트는, 미세구조에 1D 또는 2D 실리콘 나노구조가 없는 금속야금학적 등급의 실리콘을 에칭하는 것에 의해 제조될 수 없다.

- [0047] 그래서, 미세구조에서 1D 및 2D 실리콘 나노구조를 형성할 수 있는 일 타입의 바람직한 다상 실리콘 합금은, 공석 반응 생성물의 하나의 멤버 상으로서 실리콘을 갖는 공석 반응을 겪는 적어도 하나의 성분 상을 갖는 것들을 포함한다.
- [0048] Si-M (여기서, M 은 Fe 또는 Pd) 에 의해 나타낸 2원 다상 실리콘 합금에서, Si-Fe 및 Si-Pd 합금만이, 공석 반응 생성물의 하나의 멤버 상으로서 실리콘을 제공하는 공석 반응을 갖는다.
- [0049] Si-Fe 합금에서, 바람직한 조성 범위는 원자 백분율로 50% 내지 99% 실리콘이다. 더 바람직한 조성 범위는 원자 백분율로 60% 내지 90% 실리콘이다. 더욱 더 바람직한 조성 범위는 원자 백분율로 65% 내지 80% 실리콘이다. 가장 바람직한 조성 범위는 원자 백분율로 67% 내지 73.5% 실리콘이다.
- [0050] Si-Pd 합금에서, 바람직한 조성 범위는 원자 백분율에서 33% 내지 99% 실리콘이다. 더 바람직한 조성 범위는 원자 백분율로 40% 내지 70% 실리콘이다. 더욱 더 바람직한 조성 범위는 원자 백분율로 45% 내지 55% 실리콘이다. 가장 바람직한 조성 범위는 원자 백분율로 약 50% 실리콘이다.
- [0051] Si-Pd 합금의 사용이 Si-Fe 와 경제적인 측면에서 현재 경쟁력있지 못하지만, 그것은 공석 반응 생성물에서 높은 비율의 실리콘 나노와이어들을 제공한다는 것에 유의해야 한다.
- [0052] Si-M 합금에서 불변 공석 반응은, Si-M-M_i합금 (여기서 M 은 Fe 또는 Pd 를 나타내고, M_i는 Si 및 M 외의 하나 이상의 원소들 (즉, Fe 또는 Pd 중 다른 하나) 을 나타낸다) 으로서 표기된 3원 및 다성분 합금에서 불변 공석 반응, 단변 공석 반응 및 다변 공석 반응으로 확장될 수 있다. 사실, M_i는 바람직하게는 Fe 또는 Pd 중 다른 하나이거나, 또는 바람직하게는 Al, Cr 또는 Mn 이다.
- [0053] 그래서, 본 발명에서, "공정 반응" 은, 2원, 3원, 및 다중 합금에서 불변 공석 반응, 단변 공석 반응, 및 다변 공석 반응을 포함하는 모든 위의 반응들을 나타낸다.
- [0054] 이러한 타입의 합금의 통상적인 예는 Fe-Si-Al 3원 시스템이다. 이 3원 시스템에서 공석 온도는 2원 Si-Fe 시스템의 937 °C 공석 온도로부터 750~720 °C 로 낮아진다는 것이 보고되었다 [V. Raghavan, J. Phase Equilibria Diffusion, 2012, 33 (4) 322-326]. 공석 온도가 3원 시스템에서 낮아지고 반응이 확산시킬 하나 이상의 원소들 및 형성할 하나 이상의 상을 수반할 때, 공석 반응에서 실리콘 상의 크기는 2원 시스템에서보다 더 작아질 것이며, 이는 더 미세한 1D 또는 2D 실리콘 나노구조의 형성에 유리하다.
- [0055] 당업자는 M_i 이 임의의 원소, 또는 원소들의 조합에 한정되는 것이 아니라는 것을 이해할 것이다. 일반적으로, 바람직한 M_i 원소들은 합금에서 실리콘 나노와이어들의 크기 및 백분율을 조절하는 것을 도울 수 있는 그러한 것들; 합금 비용을 낮추는 그러한 것들; 및/또는 수율, 제조 비용 및 환경에 대한 영향 등에서 후속 에칭 프로세스에 이익을 줄 수 있는 그러한 것들을 포함한다. 게다가, 대량 (bulk quantities) 으로 널리 이용 가능한 합금이 바람직하다. 그래서, 가장 바람직한 3원 시스템들은, Si-Fe-M_i 합금과 같은 그러한 것들이다 (여기서 M_i 는 Cr, Mn, Al 등이다).
- [0056] 위의 Si-M-M_i 다상 실리콘 합금에서 바람직한 조성 범위는, 적어도 하나의 성분 고체 상이 공석 반응 생성물의 하나의 멤버 상으로서 실리콘을 갖는 공석 반응을 겪는 그러한 것들이다. 가장 바람직한 조성들은 전체 합금이 공석 반응을 겪는 그러한 것들이다. 이것은, 단변 공석 라인을 따른, 또는 다변 공석 면 상의, 불변 공석 조성일 수 있다.
- [0057] 공석 반응이 일어나는 조성 범위는 상이한 합금들에서 크게 다르다. 일반적으로, 실리콘 함량은 원자 백분율로 10% 초과 그리고 95% 미만인 것이 바람직하다. 10% 미만이면, 순수 실리콘 상을 형성하기 어렵고, 100% 에 너무 가까우면, 큰 1차 실리콘 입자들의 형성을 피하기 어렵다.
- [0058] 이 접근법을 통하여, 실리콘 나노와이어, 나노로드, 나노플레이트 나노시트, 나노층 등과 같은 1-D 또는 2-D 실리콘 나노구조로서 존재하는 고체 실리콘 상을 갖는 다상 실리콘 합금이 형성될 수 있다.
- [0059] **공정 실리콘 합금**
- [0060] 미세구조에서 1-D 및 2-D 실리콘 나노구조를 형성할 수 있는 또 다른 타입의 바람직한 다상 실리콘 합금은, 공침, 공정 반응 생성물의 하나의 멤버 상으로서 실리콘을 갖는 공정 반응들을 겪는 적어도 하나의 성분 상을 갖는 것들을 포함한다.

- [0061] 통상적인 공정 반응은, 정해진 온도에서 2개 이상의 고체 상들로 공결정화하며, 보통 라멜라 또는 로드 형 미세 구조도 형성하는, 액체 또는 용융 합금 상을 수반한다. 대부분의 경우에 공정 반응의 미세구조는 용융 상에서의 빠른 확산에 기인하여 공석 반응의 미세구조보다 더 조대하다. 하지만, 합금이 과냉각되고 공정 반응이 더 낮은 온도에서 일어나면, 미세 및 나노미터 스케일 미세구조들이, 예를 들어, Yao, 등에 의한 과냉각 Si-Co 합금에서, 보고된 바처럼, 형성될 수 있다 [Mater. Sci. Eng. A344 (2003), 10-19]. 게다가, 공정 합금이 용융 상으로부터 훈칭되어 비정질 고체 합금, 또는 유리 상을 형성하고 다음으로 공정 온도보다 낮은 온도로 재가열되면, 고체-고체 반응이 일어난다. 이 고체-고체 유사 공정 반응 (pseudo eutectic reaction)은 사실상, 지난 부분에서 설명된 바처럼 공석 반응이다. 이것은, 미세구조에서 1D 또는 2D 실리콘 나노구조들을 형성할 수 있는 다상 실리콘 합금의 범위를 크게 확장시킨다.
- [0062] 그러한 실리콘 합금은 2원 및 다성분 실리콘 합금에서 $\text{Si}-\text{M}_{\text{II}}$ 로 나타낼 수 있고, 여기서 M_{II} 는 Ag, Al, Au, Au, B, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, La, Li, Mg, Mn, P, Pd, Pt, Rh, Ru, Sr, Ta, Ti, U, V, W, Zr, 및 Y로부터 선택되는 하나 이상의 원소들이다. 바람직하게는, M_{II} 는 Al, Mg, Fe, Co, Cu, 및 Cr를 포함하는, 실리콘과 저비용 합금을 형성하는 그러한 원소들이다.
- [0063] 위의 다상 실리콘 합금에서 바람직한 조성 범위는, 적어도 하나의 성분 액체 상 또는 훈칭된 고체 상이, 공정 반응 생성물의 일 멤버 상으로서 실리콘을 갖는, 불변 공정 반응, 단변 공정 반응, 및 다변 공정 반응을 포함하는, 공정 반응을 겪는 그러한 것들이다. 가장 바람직한 조성들은 전체 합금이 공정 반응을 겪는 그러한 것들이다. 이것은, 단변 공정 라인을 따른, 또는 다변 공정 면 상의, 불변 공정 조성일 수 있다.
- [0064] 공정 반응이 일어나는 조성 범위는 상이한 합금들에서 크게 다르다. 하지만, 바람직하게는 합금에서 Si의 레벨은 원자 백분율로, 10과 95% 사이이다.
- [0065] **에칭 용액 및 에칭 프로세스**
- [0066] 본 발명의 일 특징은, 합금의 미세구조에서 존재하는 실리콘 상이 수득을 위해 남도록, 실리콘 상에 비해 다른 원소들 및/또는 다른 상들을 우선적으로 또는 선택적으로 에칭 및 제거하는 에천트 또는 에칭 용액의 선택이다. 에칭 프로세스는 배치 (batch) 또는 연속 작업으로 다상 실리콘 합금에 적용될 수 있다. 에천트는 실리콘 상의 일부를 에칭할 수 있다는 것이 이해될 것이다. 하지만, 바람직하게 에천트는, 더 높은 레이트로, 또는 실리콘 상에 대한 현저한 영향 없이 다른 상이 효과적으로 제거될 수 있는 레이트로 다른 상들을 선택적으로 에칭하도록 선택된다. 그래서, 에칭 프로세스는, 실리콘 미세구조로부터, 나노와이어 및 나노벨트를 포함하는, 실리콘 나노구조들의 수집을 위해, 실리콘 상을 본질적으로 손대지 않고 온전히 남길 것이다.
- [0067] 에칭 프로세스는 별개의 생성물로서 실리콘 나노구조를 제조하는데 사용될 수 있다. 다르게는, 에칭 프로세스는 실리콘 나노구조를 또 다른 재료내에 또는 그와 조합하여 인 시츄 (in situ)로 제조하여 복합재를 형성하는데 사용될 수 있거나, 또는 에칭 프로세스는 실리콘 나노구조를 인 시츄로 기판 상에 제조하여 전지를 위한 애노드와 같은 디바이스를 제조하기 위해 수행될 수 있다.
- [0068] 에천트 또는 에칭 용액은, 실리콘 상에 비해 다른 상들을 우선적으로 에칭할 수 있는, 임의의 수성, 유기 용액, 또는 이들의 조합일 수 있다. 당업자는, 실리콘 상에 비해 이들 다른 상들을 우선적으로 에칭하는 한, 다른 에칭 매질을 사용할 수도 있다. 바람직한 에천트는 불산이지만, 다른 산 또는 부식 재료들이 사용될 수도 있다.
- [0069] 미세구조에서 실리콘 나노구조 등을 갖는 다상 폐로실리콘 합금에 대하여, 물, 유기 용매 또는 이들의 혼합물에서 불산 (HF 산) 용액이 다른 상들을 제거하는데 바람직하다. 바람직한 HF 산 용액들은 1중량%~90중량% HF 산을 함유하고; 더 바람직한 HF 산 용액은 5중량% 내지 80중량% HF 산을 함유하고; 더욱 더 바람직한 HF 산 용액은 5중량% 내지 50중량% HF 산을 함유하고; 더욱 더 바람직한 HF 산 용액은 5중량% 내지 30중량% HF 산을 함유하고; 더욱 더 바람직한 HF 산 용액은 5중량% 내지 20중량% HF 산을 함유한다. 가장 바람직한 실시형태에서, 에천트는 물, 유기 용매 또는 이들의 혼합물에서 5중량% 내지 15중량% HF 산을 포함한다.
- [0070] HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , AgNO_3 , CuCl_2 , $\text{HNO}_3-\text{AgNO}_3$, $\text{HNO}_3-\text{CuCl}_2$, $\text{HF}-\text{CuCl}_2$, 및 HNO_3-HCl 의 다른 강용액 (strong solution)이 사용될 수 있지만, 통상적으로 HF 산보다 못한 결과를 낸다. 스스로, 이들 다른 재료들은 통상적으로, 다상 폐로실리콘 합금에서, 불충분하게 선택적이거나, 또는 일반적으로 실리콘에 비해 다른 상들을 선택적으로 제거할 수 없다는 것이 발견되었다. 하지만, 다른 합금 시스템들에서 그들의 이용은 허용가능한 특성을 제공할 수도 있다.

- [0071] 하지만, 위의 HF 함유 용액은 또한, 산 등을 포함한, 다른 성분들과의 조합으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 질산, 불산, 과산화수소, 금속 염 등이 HF 용액에 첨가될 수 있다. 다른 성분들의 첨가는 모르풀로지 를 수정하고 실리콘 나노구조의 수율을 변화시킬 수 있다. 하지만, 에칭 용액에서의 다른 성분의 바람직한 함량은 바람직하게는 HF 산의 농도미만이고, 이들 다른 성분들에 대한 가장 바람직한 범위는, 존재할 경우, 15% 미만이고, 가장 바람직하게는 5% 미만이다.
- [0072] 에칭 온도는 또한, 에칭 프로세스 및 생성물 실리콘 나노구조에 영향을 미친다. 예를 들어, 에칭 프로세스 는 통상적으로, 실온에서 대략 3시간만에 완료될 수 있다. 상승된 온도 (즉, 20 °C의 실온보다 높은 온도) 는 에칭 프로세스를 가속시키지만, 나노구조 수율을 감소시킬 수 있다. 보다 낮은 온도는 프로세스를 현저 히 느리게 하지만, 균일한 실리콘 나노구조를 생성할 수 있다. 그래서, 바람직한 에칭 온도 범위는 약 0 °C 와 약 100 °C 사이이고; 더 바람직한 범위는 약 0 °C 와 약 50°C 사이이고; 가장 바람직한 범위는 약 0 °C 와 약 20 °C 사이이다.
- [0073] 에칭 지속시간은 또한, 실리콘 나노구조의 순도 및 수율에 영향을 미친다. 너무 짧은 반응 시간은 통상적 으로 나노구조에서 (실리콘 이외의) 다른 잔여 상의 존재를 초래하고, 너무 긴 기간은 실리콘 나노구조의 수율을 감소시킨다.
- [0074] 실리콘 나노구조의 순도는 실리콘 이외의 원소들의 함량에 의해 결정될 수 있다. 바람직한 에칭 지속시간은 80% 초과 실리콘, 그리고 더 바람직하게는 90%보다 더 큰 실리콘의 순수한 실리콘 나노구조에 이른다. 가장 바람직하게는, 제조된 나노구조들은 99% 보다 더 큰 실리콘을 함유한다.
- [0075] 그러므로, 바람직한 에칭 지속시간은 에칭 온도 및 합금에 의존한다. 실온에서 그리고 다상 폐로실리콘 합 금에 대하여 바람직한 에칭 지속시간은 0.1 내지 10 h 이고; 더 바람직한 범위는 0.5 내지 6 h 이고 가장 바람 직한 범위는 0.5 내지 3 h 이다. 0 °C에서 그리고 다상 폐로실리콘 합금에 대하여 바람직한 에칭 지속시간 은 1 내지 48 h 이고, 가장 바람직한 범위는 12 내지 24 h 이다.
- [0076] 최적 에칭 지속시간은 또한, 용액을 교반시키는 것에 의해 단축되거나 또는 영향을 받을 수도 있다.
- [0077] **프로세스 확대 및 원 재료 이용가능성**
- [0078] 본 발명의 방법의 또 다른 특징은 대량 생산을 위한 확대 (scale up) 의 용이성이다. 에칭은 화학 산업 및 금속야금 산업에서와 같은 널리 응용되는 산업 프로세스이고, 따라서, 본 발명의 프로세스는 프로세스 확대에 잘 맞는다.
- [0079] 또한, 공석 반응 및 공정 반응에 대한 전체 조성 범위를 커버하는 다상 폐로실리콘 합금을 위한 상업적 소스는 환원제의 소스로서 강 및 철 금속 산업에서 잘 알려져 있고 사용된다. 그래서, 이들 재료들은 낮은 비용에 서 대량으로 손쉽게 이용가능하다.
- [0080] **전도성 재료로의 실리콘 나노와이어의 추가 코팅**
- [0081] 본 발명의 방법에 의해 제조된 나노와이어 및 나노벨트와 같은 실리콘 나노구조는 또한, 전기 전도도를 향상시키기 위하여 탄소 또는 다른 전도성 재료로 코팅될 수 있다. 그러한 코팅 프로세스들은 알려진 화학 프로세 스들, 물리적 프로세스들에 의해 그리고 그들의 그리고 그들 간의 조합에 의해 수행될 수 있다. 코팅을 위한 일반적으로 사용되는 방법은 화학 기상 증착 프로세스 (CVD) 및 전도성 폴리머 코팅 프로세스들을 포함한다. 따라서, 본 발명에서, 애노드 및 전지에 관하여 나노와이어 및 나노벨트를 포함하는 실리콘 나노구조 어구의 사용은, 순수한 나노구조 그리고 전도성 코팅으로 코팅된 실리콘 나노구조 양자 모두를 나타낼 수 있다.
- [0082] **애노드, 리튬 전지 및 이들의 제조 프로세스**
- [0083] 본 발명은 여기에서, 위에 정의된 바처럼 애노드를 제공한다. 본 발명의 전지에서 사용하는 애노드는 또한 바람직하게는, 본 발명의 실리콘 나노와이어 및/또는 실리콘 나노벨트로 코팅된, 전도성 기판, 일반적으로 금속 구리 포일, 바인더, 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF) 및 알긴산 나트륨과, 예를 들어, 카본 블랙, 카본 나노튜브, 및 카본 그래핀 등, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 전도성 첨가제를 포함한다.
- [0084] 추가적으로, 추가의 양태에서, 본 발명은 바람직하게는 (i) 위에 설명된 본 발명의 방법에 의해 제조된, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트와, 바람직하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 알긴산 나트륨인 바인더, 바람 직하게는 카본 블랙, 카본 나노튜브, 및 카본 그래핀 등 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 전도성 첨가제 및 용매 (바람직하게는 이를테면 PVDF 에 대해서는 N-메틸피롤리디논, 또는 알긴산 나트륨에 대해서는 물) 를 혼합

하는 것에 의해 코팅 슬러리를 제조하는 단계; (ii) 구리 포일과 같은 접전체에 상기 코팅 슬러리를 도포하는 단계; 및 (iii) 접전체 상의 상기 코팅 슬러리를 건조 및 캘린더링 (calendering) 하는 단계를 포함하는 위에서 정의된 바처럼 애노드의 제조 방법을 제공한다.

[0085] 당업자는 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트를 포함하는 애노드를 제조하기 위한 다른 프로세스들을 찾을 수도 있다. 예를 들어, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트를 인 시츄로 고체 기판 상에 또는 다공질 기판 내에 생성하여 직접 애노드를 형성할 수도 있다. 다르게는, 출발 다상 실리콘 합금을 복합재내에 또는 기판 상에 "로딩" (loading) 하고 다음으로 다상 실리콘 합금을 에칭할 수도 있다.

[0086] 이들 방법들에 의해, 본 발명의 결과적인 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트는 본 발명에 따라 리튬 전지, 그리고 특히 2차 리튬 전지에서 사용하기 위한 애노드를 제조하는데 사용될 수 있다.

[0087] 게다가, 본 발명은 또한, 특히 애노드 활물질이 여기에 설명된 본 발명의 방법에 의해 제조되는 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트를 포함할 때, 고 저장 용량을 갖는, 리튬 전지 (및 통상적으로 2차 리튬 전지) 를 제공한다. 결과적으로, 본 발명의 전지는 고 용량 및 향상된 사이클링 안정성을 갖는다.

[0088] 그래서, 본 발명은, 본 발명에 따라 제조된 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트를 포함하는 애노드를 갖는, 리튬 전지, 및 바람직하게는 2차 리튬 전지를 제공한다. 위에 정의된 배터리는 바람직하게는, 2차 리튬 이온 전지, 2차 고체 리튬 전지 및 2차 리튬 폴리머 전지로부터 선택된다.

[0089] 예를 들어, 2차 리튬 전지의 일 실시형태를 제조하기 위하여, 위에 정의된 바처럼 본 발명에서 사용하는 애노드는 및 캐소드는 세퍼레이터에 의해 분리되며, 전극 어셈블리를 형성하는데 사용된다. 상기 전극 어셈블리는 원통형 형태로 압연되고 다음으로 원통형 전지 하우징내에 삽입된다. 다음으로, 전해질이 세퍼레이터 및 전극의 기공 내에 충전되고 전지 하우징이 밀봉되어 최종 원통형 전지를 형성한다. 위의 전극 어셈블리는 또한, 프리즘형 형태로 압연될 수 있고 프리즘형 하우징 내에 삽입되어 프리즘형 2차 리튬 전지를 형성할 수 있다.

[0090] 위의 전극 어셈블리는 또한, 원형 형상으로 형성될 수 있고 버튼 셀을 형성할 수도 있다.

[0091] 캐소드는, 임의의 상용 캐소드 재료 이를테면, 충상 산화물, 예를 들어, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 등, 폴리아니온, 예를 들어, LiFePO_4 및 스페넬, 예를 들어, LiMn_2O_4 , 또는 황 또는 공기 캐소드 등으로 만들어질 수 있다. 전해질은 유기 카보네이트에 용해된 LiPF_6 염 또는 이온성 전해질을 포함하는 임의의 다른 상용 전해질일 수 있다. 통상적인 비수성 액체 전해질은 유기 카보네이트 이를테면 에틸렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와, 리튬 염 이를테면 LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 등의 혼합물이다.

[0092] 애노드는 또한, 2차 리튬 폴리머 전지 또는 고체 2차 리튬 전지에서 사용될 수 있고, 여기서 전해질은 각각, 리튬 이온 전도성 폴리머 재료 또는 리튬 이온 전도성 고체 무기 재료일 수도 있다.

실시예

[0094] 본 발명의 구조, 조직, 사용 및 동작 방법에 대하여 본 발명의 특성인 것으로 생각되는 신규한 특징들은, 그의 추가 목적 및 이점들과 함께, 다음의 실시예들, 및 도면들로부터 더 잘 이해될 것이고, 여기서 본 발명의 현재의 바람직한 실시형태가 이제 예로써만 예시될 것이다.

[0095] 그러나, 실시예들 및 도면들은 예시 및 설명의 목적만을 위한 것이고 본 발명의 제한들의 정의로서 의도되지 않는다는 것이 명백히 이해된다. 또한, 다르게 특별히 언급되지 않으면, 여기에 기재된 모든 특징들은, 위의 양태들 중의 임의의 것과, 임의의 조합으로, 조합될 수도 있다.

실리콘 합금 실시예 1

[0097] $\beta\text{-FeSi}_2$ 로 표기되며, 원자 백분율로 67 내지 73.5% 사이의 Si 레벨을 갖는, 상용 페로실리콘 합금 분말이 시장으로부터 구입되었다.

[0098] 도 1(a) 는 받은 그대로의 재료의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지를 도시하며, 교번하는 실리콘 나노층 및 $\beta\text{-FeSi}_2$ 상 층들을 갖는 미세구조를 드러낸다. 예칭 이전에 실리콘 나노구조가 정말 합금 나노구조에 존재한다는 것이 관찰될 수 있다.

[0099] 도 1(a)에 도시된 미세구조를 갖는 분말의 합금 재료는 다음으로, 실온에서 40 min 간, 11.5중량% HF 에서 수

성 HF 용액에서 에칭되었다. 이렇게 제조된 실리콘 나노와이어 및 나노벨트의 SEM 이미지들은 도 1 (b) 내지 1 (d)에 상이한 배율로 나타나 있다. 이미지들은 실리콘 나노와이어 및 나노벨트들이 다발로 존재하며 개개의 실리콘 나노와이어 및 나노벨트는 직경 또는 두께가 20 내지 100 나노미터이고 길이가 대략 10 미크론이라는 것을 나타낸다.

[0100] 제조된 실리콘 나노와이어의 에너지 분산형 X-ray 분광술 (EDX) 분석은 도 1 (e)에 나타나 있고, 조성에서 본질적으로 순수한 실리콘을 나타낸다.

실리콘 합금 비교예 1

[0102] 실리콘 합금 실시예 1과 동일한 화학 조성을 갖지만 단일 준안정 α -FeSi₂상을 갖는 페로실리콘 합금이 시장에서 얻어졌다. 이 재료는 실리콘 합금 실시예 1과 동일한 에칭 용액에서 에칭되었다. 도 2 (a)에서의 SEM 이미지는 미세구조에 실리콘 나노구조를 갖지 않는 단일 상을 나타낸다. 도 2 (b)에서의 에칭 생성물의 SEM 이미지는, 동일한 배율의 실리콘 합금 실시예 1의 도 1 (d)와 비교하여 실리콘 나노와이어 또는 나노벨트가 제조되지 않았음을 보여준다.

[0103] 이것은, 에칭 후 잔류 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트를 분리 및 수집하기 위하여, 에칭 전에 합금 미세구조에 1D 및/또는 2D 실리콘 나노구조들이 틀림 없이 존재함을 증명한다.

실리콘 합금 실시예 2

[0105] 실리콘 합금 비교예 1에서와 동일한 α -FeSi₂ 단일 상 합금이 이 예에서 받은 그대로의 재료로 2개 중 하나로서 사용되었다. 다른 하나의 합금은, 원자 비에서 동일한 공칭 조성 Fe₃₃Si₆₇을 갖는 저순도 상용 페로실리콘 합금이다. 덧붙여, 이 후자의 합금 재료는 금속야금 산업에 대해 대량으로 제조되고 낮은 비용으로 공급될 수 있다.

[0106] 하지만, 예를 들어, 실리콘 합금 비교예 1에서 입증된 바처럼, 실리콘 나노구조는 받은 그대로의 위의 합금의 에칭에 의해 제조될 수 없는데, 왜냐하면, 받은 그대로의 합금에는 실리콘 나노구조가 존재하지 않기 때문이다.

[0107] 미세구조에 허용 가능한 실리콘 나노구조를 갖는 적합한 다상 실리콘 합금을 제조하기 위하여 열 처리가 양자 모두의 합금에 적용되었다. 다음으로, 실리콘 합금 실시예 1에서와 동일한 에칭 프로세스가 실리콘 나노구조를 제조하기 위하여 사용되었다. 받은 그대로의, 그리고 실온으로 냉각 전에, 상이한 시간 동안 상이한 온도로 예비처리된 합금들에 대한 이들 실험들의 결과는 표 1에 나타나 있다:

표 1 – FeSi₂ 합금의 열처리에 후속하여 화학 에칭

페로실리콘 소스	열처리	에칭의 결과
α -FeSi ₂	받은 그대로	Si 나노구조가 생성되지 않음
	800 °C 20h	균일한 실리콘 나노와이어 및 나노벨트를 생성함
	850 °C 20h	균일한 실리콘 나노와이어 및 나노벨트를 생성, 그러나 800°C에서보다 수율이 낮음
저 순도 FeSi ₂	받은 그대로	Si 나노구조가 생성되지 않음
	800 °C 2.5 h	균일한 실리콘 나노와이어 및 나노벨트를 생성함
	800 °C 7.5h	균일한 실리콘 나노와이어 및 나노벨트를 생성함
	800 °C 20h	균일한 실리콘 나노와이어 및 나노벨트를 생성하며, 짧은 지속시간 2.5h 및 7.5h에 대한 것보다 길이가 더 크고 ($>10\mu\text{m}$) 수율이 더 높음

[0108]

실리콘 합금 비교예 2

[0110] 상용 Fe₅₅Si₄₅ 및 Fe₁₄Si₈₆ 합금 (양자 모두 원자 분율임)이 에칭을 위해 획득되었다. Fe₅₅Si₄₅가 실리콘 합금 실시예 1에서와 동일한 조건에서 에칭되었고, Fe₁₄Si₈₆는 HF 물 및 에탄올 용액 (45wt%HF의 3mL HF 산이 10 mL 에탄올에 첨가됨)에서 에칭되었다. 에칭 생성물들의 모르폴로지는 도 3에 나타나 있다. 에칭된 Fe₅₅Si₄₅는 도 3 (a)에 보여진 바처럼 벽 두께가 다르지만 보통 1 μm 을 넘는 다공질 구조를 발생시킨다. EDX 분석은 Fe/Si 비가 ~1이라는 것을 보여주고, ε -FeSi의상을 나타낸다. 미세구조에서 순수 실리콘상을 갖지 않는 합금 조성으로부터 예상된 바처럼, 순수한 Si 상이 생성되지 않았다. 도 3 (b)에 나타낸 바

처럼, 예칭된 $\text{Fe}_{14}\text{Si}_{86}$ 생성물에서 실리콘 나노와이어 또는 나노벨트가 관찰되지 않았다. 이 합금은 미세 구조에서 대개 1차 실리콘 상을 갖지만, 실리콘 나노구조를 거의 또는 전혀 갖지 않는다.

[0111] 실리콘 합금 비교예 3

[0112] 모두 원자 비에서, 다른 실리콘 합금 WSi_2 , CrSi_2 , 및 TiSi_2 가 시장에서 구입되었고 실리콘 합금 실시예 1에서처럼 예칭되었지만, 모두 실리콘 나노구조들을 생성하지 않았는데, 왜냐하면 이들 재료들은 모두 단일 상 금속간 화합물 합금이고, 실리콘 상이 그 미세구조에 존재하지 않기 때문이다.

[0113] 그래서, 예칭 전에 미세 구조에서 1-D 및/또는 2-D 실리콘 나노구조 형태의 실리콘 상을 갖는 다상 실리콘 합금으로부터 상기 예칭 프로세스에 의해서만 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트가 제조될 수 있다고 할 수 있다.

[0114] 예칭 실시예 1

[0115] 본 발명에서, 예칭은 미세구조에서 1-D 및/또는 2-D 실리콘 나노구조를 갖는 합금에서 다른 상들을 제거하기 위하여 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조에서 중요한 단계이다. 이를 실시예들을 위한, 예칭 용액 또는 예천트는, 실리콘 합금 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 용액으로, 11.5질량% HF 를 갖는 수성 HF 용액이다.

[0116] 예칭은 교반 없이 40 min 간 실온에서 수행되었고, 허용가능한 순도 및 수율의 실리콘 나노와이어 및 나노벨트를 제조했다.

[0117] 예칭 실시예 2

[0118] 실리콘 합금 실시예 1에서와 동일한 상용 $\beta\text{-FeSi}_2$ 의 예칭이 다양한 온도에서 3시간 동안 수행되었다. 그 결과들은 표 2에 요약되어 있다. 반응은 더 높은 온도에서 더 빠르게 진행되지만, 실리콘 나노와이어 및 나노벨트의 수율이 감소된다는 것이 언급될 것이다. 반대로, 온도가 떨어질 때 반응은 현저히 느려지지만, 보다 균일한 실리콘 나노와이어 및 나노벨트가 제조되었다.

표 2 - 예칭 프로세스 및 생성물에 대한 온도의 영향

온도	상대 반응 속도	생성
0 °C	더 느림	실리콘 나노와이어 및 나노벨트가 더 균일하고 수율이 더 높음
20 °C	빠름	실리콘 나노와이어 및 나노벨트가 균일함
50 °C	매우 빠름	실리콘 나노와이어 및 나노벨트가 더 균일하고 수율이 더 낮음

[0119]

[0120] 예칭 실시예 3

[0121] 실리콘 나노와이어 및 나노벨트의 모르폴로지 및 수율에 대한 예칭 용액의 효과를 조사하기 위하여, 정해진 양의 HNO_3 , HCl , H_2SO_4 및 H_2O_2 가 예칭 실시예 1에서처럼 HF 용액에 첨가되었다. 표 3은 시험된 예칭 용액들 및 반응 생성물에 대한 그들의 영향을 표로 나타낸다. 명백하게, HF 예칭 용액에서 제 2 산의 존재는 얻어지는 생성물에 영향을 미칠 수 있고, HNO_3 및 H_2O_2 의 효과는 통상적으로 HCl 및 H_2SO_4 보다 통상적으로 더 현저했다. 하지만, 종합적으로, HNO_3 및 H_2O_2 의 존재시 실리콘 나노와이어 및 나노벨트의 생성은 크게 억제되었고, 사실, 1.5 mL 의 HNO_3 또는 H_2O_2 산이 이들 조건들하에서 첨가되었을 때 실리콘 나노와이어 또는 나노벨트가 전혀 생성되지 않았다.

[0122] 이것은, 예천트가, 적당한 실리콘 나노구조를 생성하기 위하여, 실리콘의 제거에 비해, 다른 재료를 선택적으로 제거하는 것이 틀림 없다는 것을 증명한다.

표 3 – 예칭 실시예 1에서처럼 13mL 의 HF 예칭 용액에 첨가된 제 2 산 및 반응 생성물에 대한 그의 영향 요약

산	첨가된 체적/mL	영향
HNO_3	0.5	수율 더 낮음
	1.5	실리콘나노와이어 또는 나노벨트없음
	3.0	실리콘나노와이어 또는 나노벨트없음
HCl	0.5	영향 없음
	1.5	영향 없음
	3.0	수율 더 낮음
H_2SO_4	0.5	영향 없음
	1.5	수율 더 낮음
	3.0	수율 더 낮음
H_2O_2	0.5	수율 더 낮음
	1.5	실리콘나노와이어 또는 나노벨트없음
	3.0	실리콘나노와이어 또는 나노벨트없음

[0123]

예칭 실시예 4

[0125]

실리콘 나노와이어 및 나노벨트의 제조에 대한 예칭 지속시간의 영향을 조사하기 위하여, 실리콘 합금 실시예 1에서와 동일한 폐로실리콘 합금 및 표준 예칭 용액이 사용되었지만, 예칭 지속시간이 변화되었다. 모르폴로지 변화에 대한 결과들이 도 4 및 표 4에 있는 Fe/Si 비에 보여져 있다. 예칭 후에 철 레벨이 감소되었음이 나타나 있다. 40 min 후에, 모든 철 함유 상들이 제거되었고 순수 실리콘 나노와이어 및 나노벨트가 획득되었다.

표 4 – 예칭 지속시간에 따른 Fe/Si 비 변화

예칭 지속시간	원자 분율에 의한 Fe/Si 비
5min	0.33
10min	0.26
30min	0.25
40min	0
45min	0

[0126]

예칭 비교예 1

[0128]

위의 분석에 따르면, 예칭은 다른 상을 제거하고 나노와이어 및 나노벨트와 같은 실리콘 나노구조를 수득하기 위한 핵심 단계이다. 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트가 강산을 이용하여 철을 화학적으로 탈합금하는 것에 의해 형성될 수 있는지 여부를 이해하기 위하여, 다음의 강산, 전이 금속 염 및 소정 비를 갖는 그들의 혼합물이 사용되었다: HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , AgNO_3 , CuCl_2 , $\text{HNO}_3\text{-AgNO}_3$, $\text{HNO}_3\text{-CuCl}_2$, HF-CuCl_2 , 및 $\text{HNO}_3\text{-HCl}$. 결과들은 위의 시험된 산 및 염 또는 그들의 조합이 폐로실리콘 합금에 있어서 다른 상들을 선택적으로 제거하고 실리콘 나노와이어를 생성하는 것에 관하여 효과가 없거나 및/또는 화학적으로 비활성이라는 것을 입증했다. 보다 상세한 그 결과들은 표 5에 나타나 있다.

표 5 – 다른 강산 또는 혼합물에 의한 폐로실리콘 합금의 예칭 결과

산 또는 혼합물	결과
HNO_3	분명한 반응 없으며, 나노와이어(NW) 또는 나노벨트 (NB) 형성되지 않음
HCl	분명한 반응 없으며, NW 또는 NB 형성되지 않음
H_2SO_4	분명한 반응 없으며, NW 또는 NB 형성되지 않음
AgNO_3	분명한 반응 없으며, NW 또는 NB 형성되지 않음
CuCl_2	분명한 반응 없으며, NW 또는 NB 형성되지 않음
$\text{HNO}_3\text{-AgNO}_3$	분명한 반응 없으며, NW 또는 NB 형성되지 않음
$\text{HNO}_3\text{-CuCl}_2$	분명한 반응 없으며, NW 또는 NB 형성되지 않음
$\text{HNO}_3\text{-HCl}$	분명한 반응 없으며, NW 또는 NB 형성되지 않음
HF	반응이 빠르게 진행되며, 균일한 NW 또는 NB 형성됨
HF-AgNO_3	반응이 빠르게 진행되며, 균일하지만 NW 및 NB 이 멀 형성됨
HF-CuCl_2	반응이 빠르게 진행되며, 균일하지만 NW 및 NB 이 멀 형성됨

[0129]

전기화학적 성능 실시예 1

[0130]

전기화학적 특성화를 위해, 본 발명에서 제조된 실리콘 나노와이어 및 나노벨트들은 먼저 탄소 소스로서 에틸렌을 이용하여 CVD 프로세스에 의해 전도성 탄소로 코팅되었다. 열 중력 분석은 탄소 코팅이 13 wt%에서 확

립되었음을 보여줬다. 작업 전극들은 집전체로서 Cu 포일 상에 슬러리 캐스팅에 의해 제조되었다. 슬러리는 슬러리 나노와이어 및 나노벨트 (건조 고형물 기준 63.75 wt%), 알긴산 나트륨 바인더 (건조 고형물 기준 15 wt%) 및 전도성 탄소 (21.25%) 을 함유했다. 전극들은 진공 오븐에서 실온으로 수일간 건조되었다. 전극들은 CR 2032-타입 코일 셀 구성으로 조립되었다. 리튬 포일이 카운터 전극으로서 사용되었다. 전해질은 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 (부피가 1:1:1) 로 이루어지는 용액에 용해된 1 M LiPF₆ 염으로 구성되었다. 충방전 특성은 Arbin BT-2000 전지 시험 시스템을 이용하여 원하는 전류 밀도에서 0.01-1.5 V (vs. Li⁺/Li) 의 전압 범위에서 정전류 방식으로 (galvanostatically) 시험되었다.

[0132] 도 5는 420 mA/g 에서 시험된 실리콘 나노와이어 및 나노벨트 (도면에 Si NW 로서 표기됨) 의 충방전 사이클 성능을 보여준다. 실리콘 나노와이어 및 나노벨트 애노드는, 탄소 코팅된 실리콘에 기초하여 ~1100 mAh/g 의 초기 가역 용량을 보여주며, 이는 사이클링에 의해 느린 레이트로 하락한다. 200 사이클 후, 용량은 ~800 mAh/g 으로 남고, 용량 보유율은 ~73% 이다.

[0133] 비교로서, 상용 그래파이트에 대한 이론 용량 및 그래핀의 사이클 성능이 또한 도 5에 포함되어 있다.

개략적 애노드 및 2차 리튬 전지 실시예 1

[0135] 도 6은, 하우징 (18) 내에 비수성 전해질을 포함하는 다공질 재료로 형성된 세퍼레이터 (16) 에 의해 애노드 (14)로부터 분리된 복수의 캐소드 (12) 를 갖고 상단 캡 (20) 을 갖는 2차 리튬 전지를 10 으로서 보여준다. 도 7에 나타낸 바처럼, 애노드 (14) 는 중앙 구리 집전체 (24) 를 갖고, 이 중앙 구리 집전체 (24) 는 양측이, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트, 전도성 첨가제 및 바인더 재료를 포함하는 활 물질 코팅 (26) 으로 코팅되어 있다.

[0136] 대안적으로, 세퍼레이터 (16) 가 2차 리튬 폴리머 전지에서 처럼 리튬 이온 전도성 폴리머이거나, 또는 고체 2차 리튬 전지에서 처럼 고체, 리튬 이온 전도성 무기 또는 유기 재료인, 2차 리튬 전지가 제조될 수도 있다.

[0137] 그래서, 본 발명의 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트는 종래 구성 설계 및 기법들을 이용하여 전지를 제조하는데 용이하게 사용될 수 있다.

[0138] 따라서, 본 발명에 따라, 이전에 제시된 목표, 목적 및 이점들을 전체적으로 만족시키는, 실리콘 나노와이어 및/또는 나노벨트의 제조 방법, 및 리튬 전지에서 애노드로서의 그들의 이용이 제공된다는 것이 분명하다. 그러므로, 본 발명의 특정 실시형태들을 설명했지만, 그의 대안, 수정 및 변경들이 당업자에게 시사될 수도 있고, 본 명세서는 첨부된 청구항의 범위내에 속하는 모든 그러한 대안, 수정 및 변경들을 포함하도록 의도된다는 것이 이해될 것이다.

[0139] 추가적으로, 명료성을 위하여 그리고 다르게 언급되지 않으면, 용어 "포함한다" 및 "포함한" 및 "포함하는" 과 같은 용어의 변형들은, 본 명세서의 설명 및 청구항에서 사용될 때, 다른 첨가물, 성분, 정수, 또는 단계들을 제외하도록 의도되지 않는다. 또한, 여기에 적합하게 예시적으로 개시된 본 발명은, 여기에 특히 개시되지 않은 임의의 요소의 부재 상태에서 실시될 수도 있다.

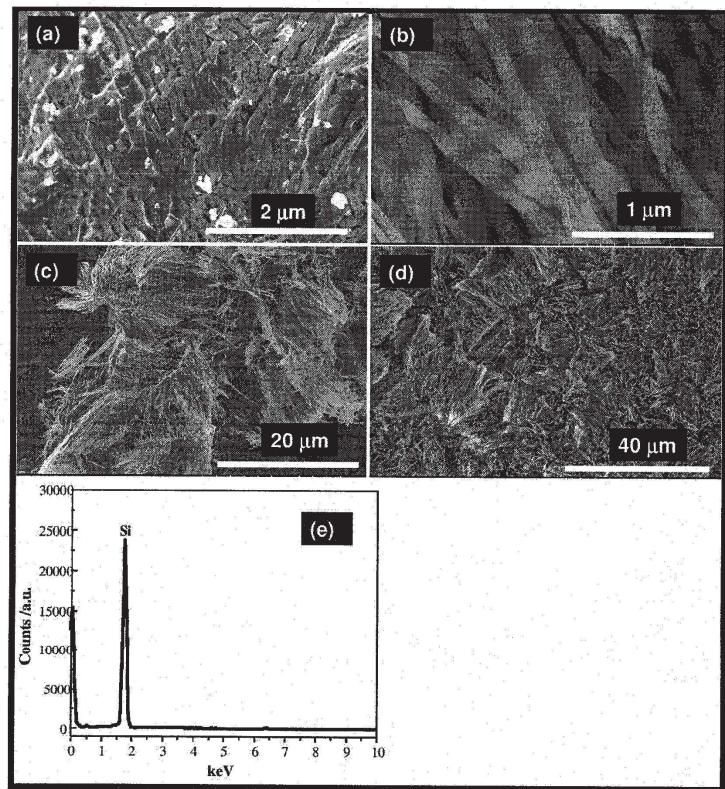
[0140] 더욱이, 용어 이를테면 "실질적으로" 또는 "본질적으로" 는, 형용사 또는 부사로 사용될 때, 구체적인 특성의 범위를 증대시키는 것으로 의도된다; 예를 들어, 실질적으로 평면형은 평면형, 거의 평면형 및/또는 평면형 요소와 연관된 특성들을 나타내는 것으로 의도된다.

[0141] 또한, 용어들 "그", "그를" 또는 "그의" 의 사용은 특히 남성의 사람에 관한 것으로 의도되지 않고, 각각 "그녀", "그녀를" 또는 "그녀의" 로서 용이하게 읽혀질 수 있다.

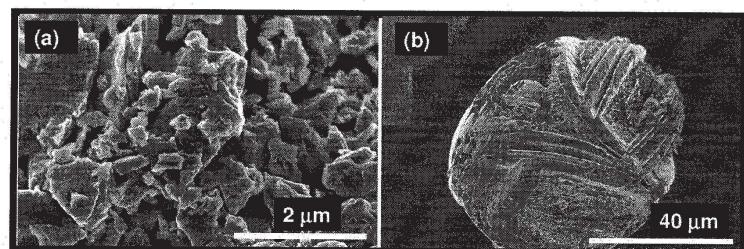
[0142] 또한, 이 논의는 본 발명자에게 알려진 선행 기술을 다루지만, 논의된 모든 기술이 본원에 대하여 인용가능하다는 것을 인정하는 것은 아니다.

도면

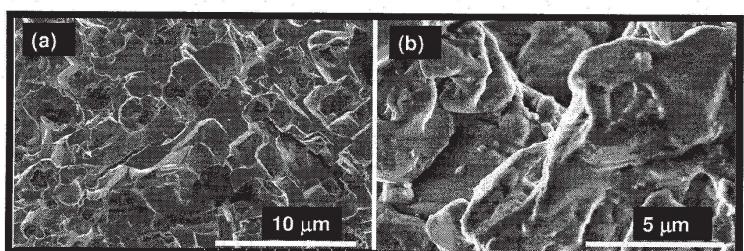
도면1



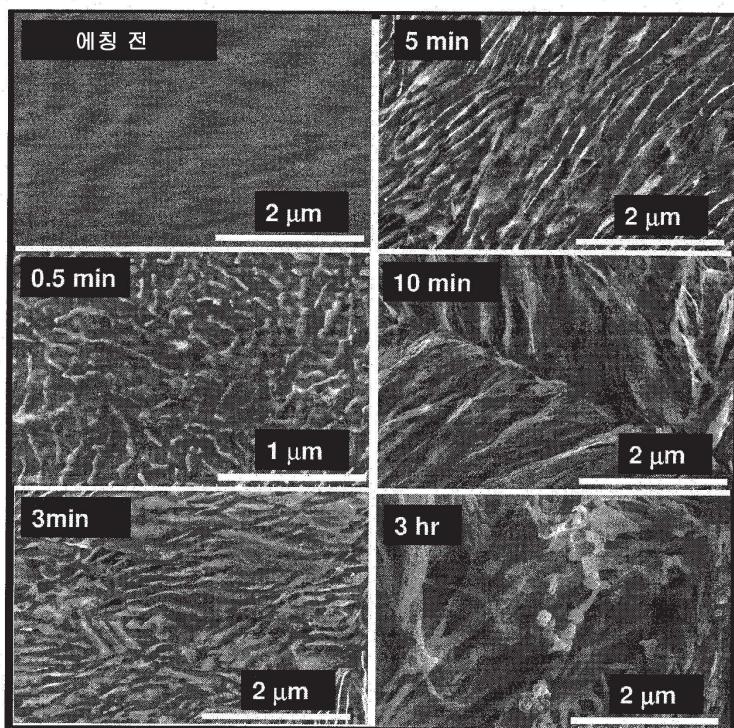
도면2



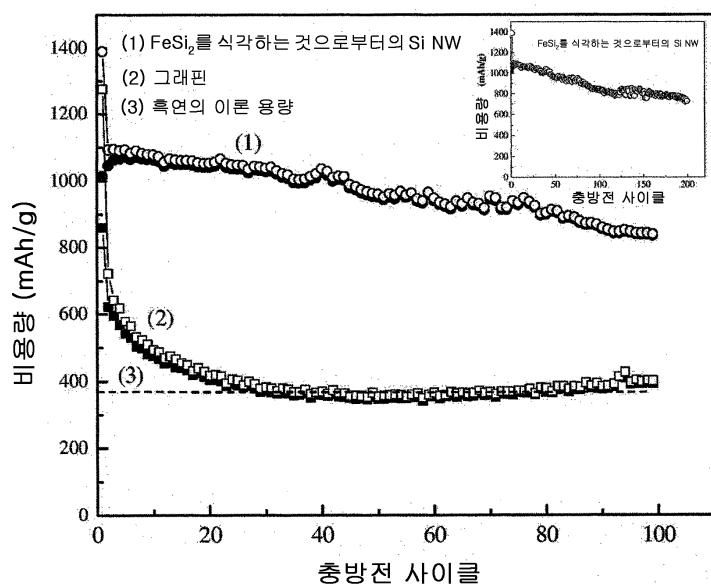
도면3



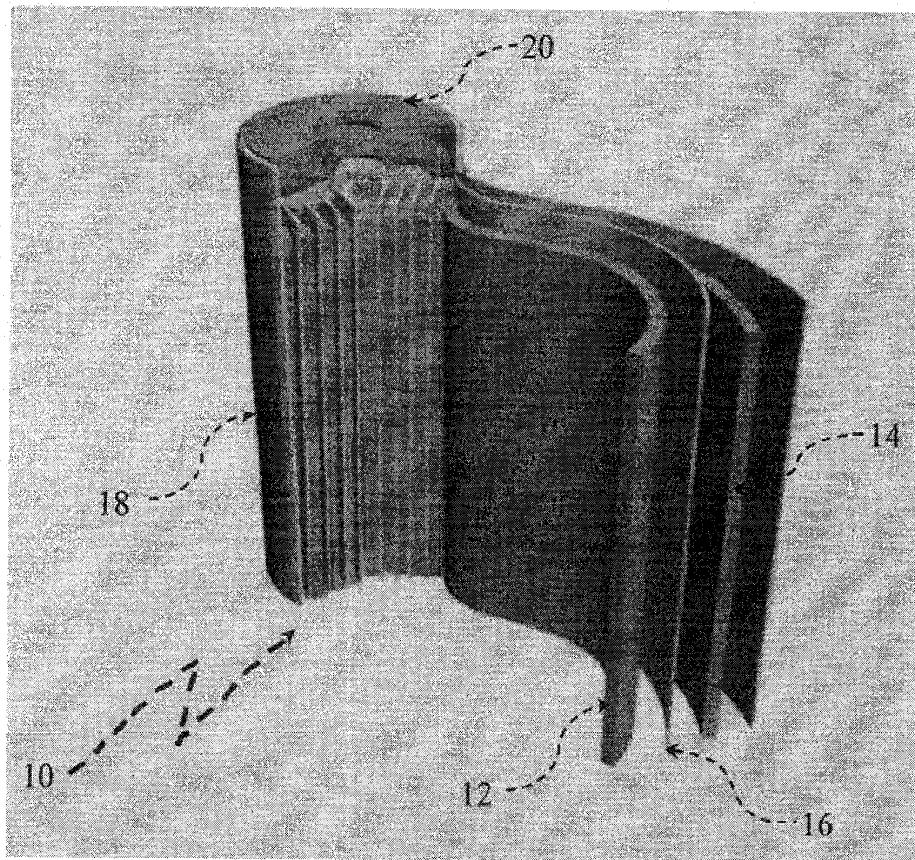
도면4



도면5



도면6



도면7

