



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0038808
(43) 공개일자 2022년03월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1395 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7008176
- (22) 출원일자(국제) 2020년08월12일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년03월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2020/045963
- (87) 국제공개번호 WO 2021/030461
 국제공개일자 2021년02월18일
- (30) 우선권주장
 62/886,177 2019년08월13일 미국(US)

- (71) 출원인
 그래픽너스 디벨롭먼트, 인크.
 미국 14221 뉴욕주 윌리엄스빌 채플 우즈 138
- (72) 발명자
 브루어, 존 씨.
 미국, 뉴욕 14221, 윌리엄스빌, 138 채플 우즈
 단질, 케빈
 미국, 뉴욕 14221, 윌리엄스빌, 138 채플 우즈
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 특허법인(유)화우

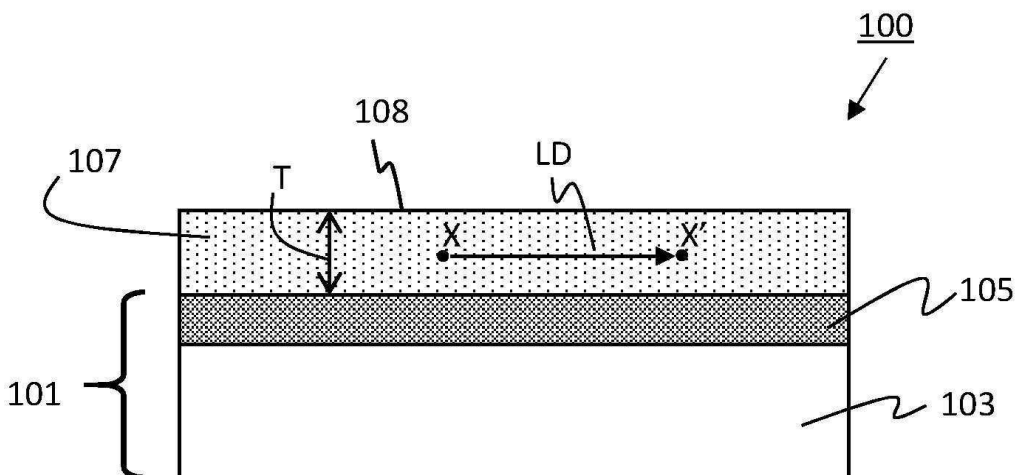
전체 청구항 수 : 총 60 항

(54) 발명의 명칭 리튬계 에너지 저장 디바이스용 애노드 및 그 제조 방법

(57) 요약

에너지 저장 디바이스에 사용하기 위한 애노드의 제조 방법은 도전성 층 및 그 도전성 층 위에 덮어씌우는 금속 산화물 층을 갖는 집전체를 제공하는 단계를 포함한다. 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 CVD 공정에 의해 금속 산화물 층 상에 성막된다. 애노드는 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 성막이 완료된 후 그리고 배터리 조립 전에 열처리된다. 열처리는 0.1분 내지 120분 범위의 기간 동안 100℃ 내지 600℃ 범위의 온도로 애노드를 가열하는 것을 포함한다. 애노드는 캐소드와 함께 리튬 이온 배터리에 포함될 수도 있다. 캐소드는 황 또는 셀레늄을 포함할 수도 있다. 적어도 2개의 보충 층을 갖는 애노드가 또한 기술된다. 리튬 이온 배터리에서 사용하기 위한 사전 리튬화 애노드의 제조 방법이 논의된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/0428 (2013.01)

H01M 4/0459 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/049 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/667 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

가면, 폴 디.

미국, 뉴욕 14221, 윌리엄스빌, 138 채플 우즈

앤스테이, 로버트 지.

미국, 뉴욕 14221, 윌리엄스빌, 138 채플 우즈

룬드, 이삭 엔.

미국, 뉴욕 14221, 윌리엄스빌, 138 채플 우즈

명세서

청구범위

청구항 1

에너지 저장 디바이스에서 사용하기 위한 애노드의 제조 방법으로서,

도전성 층 및 상기 도전성 층 위에 덮어씌우는 금속 산화물 층을 포함하는 집전체를 제공하는 단계로서, 상기 금속 산화물 층은 평균 두께가 적어도 0.01 μ m인, 상기 집전체를 제공하는 단계;

CVD 공정에 의해 상기 금속 산화물 층 상에 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 성막하는 단계; 및

상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 성막이 완료된 후 그리고 배터리 조립 전에 상기 애노드를 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 열처리하는 단계는 0.1분 내지 120분 범위의 기간 동안 100 °C 내지 600 °C 범위의 온도로 상기 애노드를 가열하는 단계를 포함하는, 애노드의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 산소 및 물의 분압이 각각 1 Torr 미만인 환경에서 수행되는, 애노드의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 아르곤, 질소 또는 진공하에서 수행되는, 애노드의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 온도 범위는 350°C 내지 600°C 인, 애노드의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 기간은 0.1분 내지 30분의 범위인, 애노드의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 CVD 공정은 PECVD 공정인, 애노드의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 실리콘, 게르마늄, 또는 이들의 조합의 총 함량이 적어도 40 원자% 인, 애노드의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 밀도가 약 1.1 g/cm³ 내지 2.2 g/cm³ 범위인 적어도 85 원자% 비정질 실리콘을 포함하는, 애노드의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 도전성 층은 니켈 또는 구리를 포함하는, 애노드의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 전이 금속 산화물을 포함하는, 애노드의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 전이 금속 산화물은 니켈 또는 티타늄의 산화물인, 애노드의 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 도전성 층은 구리를 포함하고 상기 금속 산화물 층은 0.01 μm 내지 0.20 μm 범위의 두께를 갖는 티타늄의 산화물을 포함하는, 애노드의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 열처리하는 단계 전에 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층 위에 리튬 금속 층을 성막하는 단계를 더 포함하는, 애노드의 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 리튬화 저장 층을 형성하기 위해 열처리하는 단계 후에 상기 애노드를 적어도 부분적으로 사전 리튬화하는 단계를 더 포함하는, 애노드의 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 상기 애노드를 오븐으로 옮기는 것, 상기 애노드를 IR 방사선 소스에 노출시키는 것, 또는 상기 애노드와 가열된 표면을 접촉시키는 것을 포함하는, 애노드의 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 열처리하는 단계는:

- (i) 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 도전성을 증가시키거나;
- (ii) 상기 집전체에 대한 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 접착을 증가시키거나; 또는
- (iii) 상기 열처리하는 단계를 받지 않은 동등한 애노드보다 리튬 이온 배터리 셀에서 더 높은 충전 용량을 갖는 애노드를 형성하거나;
- (iv) 상기 열처리하는 단계를 받지 않은 동등한 애노드보다 리튬 이온 배터리 셀에서 더 빠른 충진이 가능한 애노드를 형성하거나; 또는
- (v) (i), (ii), (iii) 또는 (iv)의 조합인, 애노드의 제조 방법.

청구항 17

캐소드 및 애노드를 포함하는 리튬 이온 배터리로서, 상기 애노드는 제1항의 방법에 의해 제조되는 것인, 리튬 이온 배터리.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 캐소드는 황, 셀레늄, 또는 황과 셀레늄 둘 다를 포함하고, 상기 애노드는 리튬화 저장 층을 형성하기 위해 적어도 부분적으로 사전 리튬화되는, 리튬 이온 배터리.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 리튬화 저장 층은 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 이론 리튬 저장 용량의 50% 내지 100% 범위의 리튬을 포함하는, 리튬 이온 배터리.

청구항 20

제17항에 있어서, 상기 배터리는 충전율이 적어도 1C 이고 충전 용량이 애노드의 제곱 센티미터당 적어도 2.0mAh 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 21

에너지 저장 디바이스용 애노드로서,
금속 산화물 층을 포함하는 집전체;

상기 금속 산화물 층을 덮어씌우는 연속적인 다공성 리튬 저장 층; 및

상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 덮어씌우는 제1 보충 층을 포함하고, 상기 제1 보충층은 질화규소, 이산화규소, 또는 산질화규소를 포함하는, 애노드.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 제1 보충 층은 실질적으로 화학양론적인 질화규소를 포함하고 상기 제1 보충 층은 약 2 nm 내지 약 50 nm 범위의 두께를 갖는, 애노드.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 제1 보충 층은 실질적으로 화학양론적인 이산화규소를 포함하고, 상기 제1 보충 층은 약 10 nm 내지 약 150 nm 범위의 두께를 갖는, 애노드.

청구항 24

제21항에 있어서, 상기 제1 보충 층을 덮어씌우는 제2 보충 층을 더 포함하고, 상기 제2 보충 층은 상기 제1 보충 층 조성과는 상이한 조성을 특징으로 하고, 상기 제2 보충 층은 이산화규소, 질화규소, 산질화규소, 또는 금속 화합물을 포함하는, 애노드.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 금속 화합물은 금속 산화물, 금속 질화물, 또는 금속 산질화물을 포함하고, 상기 제2 보충 층은 약 2 nm 내지 약 50 nm 범위의 두께를 갖는, 애노드.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 제1 보충 층은 질화규소를 포함하고 상기 제2 보충 층은 이산화티타늄을 포함하는, 애노드.

청구항 27

제24항에 있어서, 상기 금속 화합물은 리튬 함유 물질을 포함하는, 애노드.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 리튬 함유 물질은 리튬 인 산질화물, 리튬 포스페이트, 리튬 알루미늄 산화물, 또는 리튬 란타늄 티타네이트를 포함하는, 애노드.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 제2 보충 층은 약 5 nm 내지 약 150 nm 범위의 두께를 갖는, 애노드.

청구항 30

제24항에 있어서, 상기 금속 화합물은 메탈콘을 포함하는, 애노드.

청구항 31

제24항에 있어서, 상기 제1 및 제2 보충 층을 덮어씌우는 하나 이상의 추가 보충 층을 더 포함하고, 상기 추가 보충 층 중 적어도 하나는 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 산질화물, 리튬 함유 물질, 또는 메탈콘을 포함하는, 애노드.

청구항 32

제21항에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 적어도 85 원자% 비정질 실리콘을 포함하고, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 밀도가 1.1 g/cm³ 내지 2.2 g/cm³ 의 범위인, 애노드.

청구항 33

제21항에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 니켈의 산화물 또는 티타늄의 산화물을 포함하고 적어도 0.01 μm 의 두께를 갖는, 애노드.

청구항 34

에너지 저장 디바이스용 애노드로서,

금속 산화물 층을 포함하는 집전체;

상기 금속 산화물 층을 덮어씌우는 연속적인 다공성 리튬 저장 층;

상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 덮어씌우는 제1 보충 층으로서, 질화규소, 이산화규소, 산질화규소, 또는 제1 금속 화합물을 포함하는, 상기 제1 보충층; 및

상기 제1 보충 층을 덮어씌우는 제2 보충 층으로서, 상기 제1 보충 층 조성과는 상이한 조성을 특징으로 하고, 이산화규소, 질화규소, 산질화규소, 또는 제2 금속 화합물을 포함하는, 상기 제2 보충 층을 포함하고,

상기 제1 보충 층 또는 상기 제2 보충 층 중 하나는 이산화티타늄을 포함하고 약 2 nm 내지 약 50 nm 범위의 두께를 갖는, 애노드.

청구항 35

제 34 항에 있어서, (i) 상기 제1 보충 층은 실질적으로 화학양론적인 질화규소를 포함하고 약 2 nm 내지 약 50 nm 범위의 두께를 갖고;

(ii) 상기 제2 보충 층은 이산화티타늄을 포함하고 약 2 nm 내지 약 20 nm 범위의 두께를 갖는, 애노드.

청구항 36

제34항에 있어서, 상기 제1 보충 층은 이산화티타늄을 포함하고 약 2 nm 내지 약 20 nm의 두께를 갖는, 애노드.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 제2 보충 층은 산화알루미늄을 포함하고 상기 제2 보충 층은 약 2 nm 내지 약 20 nm의 두께를 갖는, 애노드.

청구항 38

제34항에 있어서, 상기 제1 보충 층은 산화알루미늄을 포함하지 않는, 애노드.

청구항 39

제34항에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 적어도 85 원자% 비정질 실리콘을 포함하고, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 밀도가 1.1 g/cm^3 내지 2.2 g/cm^3 의 범위인, 애노드.

청구항 40

제34항에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 니켈의 산화물 또는 티타늄의 산화물을 포함하고 적어도 0.01 μm 의 두께를 갖는, 애노드.

청구항 41

리튬 이온 배터리에서 사용하기 위한 사전 리튬화 애노드의 제조 방법으로서,

도전성 층 및 상기 도전성 층을 덮어씌우는 금속 산화물 층을 포함하는 집전체를 제공하는 단계로서, 상기 금속 산화물 층은 평균 두께가 적어도 0.01 μm 인, 상기 집전체를 제공하는 단계;

CVD 공정에 의해 상기 금속 산화물 층 상에 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 성막하는 단계; 및

상기 애노드를 포함하는 배터리의 제1 전기화학적 사이클 이전에 리튬화 저장 층을 형성하기 위해 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층 내에 리튬을 혼입하는 단계를 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 42

제41항에 있어서, 리튬을 혼입하는 단계는 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층 위에 리튬화 물질을 성막하는 것을 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 43

제42항에 있어서, 상기 리튬화 물질은 환원성 리튬 화합물, 리튬 금속, 또는 안정화 리튬 금속 분말을 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 44

제42항에 있어서, 상기 리튬화 물질의 성막 동안 또는 성막 후에 열 또는 압력을 상기 애노드에 가하는 단계를 더 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 45

제41항에 있어서, 상기 리튬을 혼입하는 단계는 상기 애노드를 리튬 전달 기관 상의 코팅과 접촉시키는 것을 포함하고, 상기 코팅은 리튬화 물질을 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 46

제45항에 있어서, 상기 리튬화 물질은 환원성 리튬 화합물, 리튬 금속, 또는 안정화 리튬 금속 분말을 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 47

제45항에 있어서, 상기 접촉 동안 열 또는 압력을 상기 애노드에 가하는 단계를 더 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 48

제41항에 있어서, 리튬을 혼입하는 단계는 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 환원성 리튬 유기 화합물을 포함하는 용액과 접촉시키는 것을 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 49

제41항에 있어서, 상기 리튬을 혼입하는 단계는 사전 리튬화 용액에서 리튬 이온의 전기화학적 환원을 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 50

제41항에 있어서, 리튬화 저장 층을 형성하기 전에 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층 위에 보충 층을 형성하는 단계를 더 포함하고, 상기 보충 층은 질화규소, 금속 산화물, 금속 질화물, 또는 금속 산질화물을 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 51

제41항에 있어서, 리튬화 저장 층을 형성하기 위해 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층 내에 리튬을 혼입하는 단계는

- (a) 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층 위에 리튬 금속 층을 성막하는 단계; 및
- (b) 상기 리튬 금속 층을 성막한 후 리튬 이온 전도성 층을 성막하는 단계를 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 52

제51항에 있어서, i) 단계(a)와 (b) 사이, ii) 단계(b) 후에, 또는 iii) (i)와 (ii) 모두에서 상기 애노드에 열을 가하는 단계를 더 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 53

제51항에 있어서, 상기 리튬 이온 전도성 층은 리튬 인 산질화물, 리튬 포스페이트, 리튬 알루미늄 산화물, 리튬 란타늄 티타네이트, 알루미늄 또는 지르콘 중 적어도 하나를 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 54

제41항에 있어서, 상기 CVD 공정은 PECVD 공정이고, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 밀도가 1.1 g/cm³ 내지 2.2 g/cm³ 범위인 적어도 85 원자% 비정질 실리콘을 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 55

제41항에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 니켈의 산화물 또는 티타늄의 산화물을 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 56

제41항에 있어서, 상기 리튬화 저장 층은 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 이론 리튬 저장 용량의 10% 내지 100% 범위의 리튬을 포함하는, 사전 리튬화 애노드의 제조 방법.

청구항 57

캐소드 및 리튬화 저장 층을 갖는 애노드를 포함하는 리튬 이온 배터리를, 상기 애노드는 제41항의 방법에 의해 제조되는 것인, 리튬 이온 배터리.

청구항 58

제57항에 있어서, 상기 캐소드는 황, 셀레늄, 또는 황과 셀레늄 둘 다를 포함하는, 리튬 이온 배터리.

청구항 59

제58항에 있어서, 상기 캐소드는 탄소 나노튜브를 더 포함하는, 리튬 이온 배터리.

청구항 60

제57항에 있어서, 상기 리튬화 저장 층은 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 이론 리튬 저장 용량의 50% 내지 100% 범위의 리튬을 포함하는, 리튬 이온 배터리.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 관련 출원에 대한 교차 참조
- [0002] 본원은 2019년 8월 13일자로 출원된 미국 특허 가출원 제62/886,177호의 혜택을 주장하며, 이는 모든 목적을 위해 전부 참조에 의해 본 명세서에 인용된다.
- [0003] 기술 분야
- [0004] 본 개시는 리튬 이온 배터리 및 관련 에너지 저장 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

- [0005] ~370mAh/g으로 제한된 저장 용량을 갖는 종래의 탄소계 애노드를 대체하기 위해 리튬 이온 배터리를 위한 잠재적인 물질로서 실리콘이 제안되었다. 실리콘은 리튬과 쉽게 합금되며 탄소계 애노드보다 훨씬 더 높은 이론적 저장 용량(실온에서 ~3600 내지 4200 mAh/g)을 갖는다. 그러나 실리콘 매트릭스에 리튬을 삽입 및 추출하면 현저한 부피 팽창(>300%) 및 수축이 발생한다. 이로 인해 실리콘이 작은 입자로 빠르게 분쇄되고 집전체로부터 전기적 단절이 발생할 수 있다.
- [0006] 산업계는 최근 분쇄 문제를 줄이기 위해 나노- 또는 마이크로-구조의 실리콘, 즉 이격된 나노- 또는 마이크로-와이어, 튜브, 기둥, 입자 등 형태의 실리콘에 관심을 돌리고 있다. 이론은 구조체를 나노-크기로 만들어 균열 전파를 방지하고 이들을 이격시켜 부피 팽창을 위한 더 많은 공간을 허용함으로써, 예를 들어 벌크 실리콘의 거

시적 층에 비해 감소된 응력 및 개선된 안정성으로 실리콘이 리튬을 흡수할 수 있게 한다는 것이다.

[0007] 구조화 실리콘 접근 방식으로의 연구에도 불구하고, 실리콘만을 기반으로 하는 그러한 배터리는 해결되지 않은 문제로 인해 아직 시장에 큰 영향을 미치지 못하고 있다. 중요한 문제는 이들 애노드를 형성하기 위해 필요한 제조 복잡성과 투자이다. 예를 들어, US20150325852 에는 플라즈마 강화 화학 기상 증착(PECVD)에 의해 나노와이어 템플릿 상에 실리콘 기반의 비등각 다공성 층을 먼저 성장시킨 후 열 화학 기상 증착(CVD)을 사용하여 더 조밀하고 등각인 실리콘 층을 성막함으로써 제조되는 실리콘이 기재되어 있다. 실리콘 나노와이어의 형성은 성막 조건의 작은 섭동에 매우 민감하여 품질 제어와 재현성을 어렵게 만들 수 있다. 나노- 또는 마이크로-구조화 실리콘을 형성하기 위한 다른 방법은 시간이 많이 들고 낭비적인 실리콘 웨이퍼의 에칭을 사용한다. 또한, 집전체에 대한 실리콘 와이어 사이의 연결은 본질적으로 깨지기 쉬우며 배터리 제조에 필요한 취급 응력을 받을 때 구조체가 파손되거나 마모되기 쉽다.

발명의 내용

[0008] 개요

[0009] 제조가 용이하고 취급에 강건하고 충전 용량이 크고 예를 들어 적어도 1C에서 급속 충전이 가능한 리튬 이온 배터리와 같은 리튬계 에너지 저장 디바이스용 애노드가 필요하다. 이러한 요구와 다른 요구들이 본 명세서에 설명된 실시형태에 의해 해결된다.

[0010] 본 개시의 실시형태에 따르면, 에너지 저장 디바이스에 사용하기 위한 애노드의 제조 방법은 도전성 층 및 그 도전성 층 위에 덮어씌우는 금속 산화물 층을 갖는 집전체를 제공하는 단계를 포함한다. 금속 산화물 층은 평균 두께가 적어도 0.01 μm 이다. 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 CVD 공정에 의해 금속 산화물 층 상에 성막된다. 애노드는 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 성막이 완료된 후 그리고 배터리 조립 전에 열처리된다. 열처리는 0.1분 내지 120분 범위의 기간 동안 100°C 내지 600°C 범위의 온도로 애노드를 가열하는 것을 포함한다. 애노드는 캐소드와 함께 리튬 이온 배터리에 포함될 수도 있다. 캐소드는 황 또는 셀레늄을 포함할 수 있고 애노드는 사전 리튬화될 수도 있다.

[0011] 본 개시의 실시형태에 따르면, 금속 산화물 층을 갖는 집전체를 포함하는 에너지 저장 디바이스용 애노드가 제공된다. 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 금속 산화물 층을 덮어씌우고 제1 보충 층이 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 덮어씌운다. 제1 보충 층은 질화규소, 이산화규소, 또는 산질화규소를 포함한다.

[0012] 본 개시의 또 다른 실시형태에 따르면, 금속 산화물 층, 그 금속 산화물 층을 덮어씌우는 연속적인 다공성 리튬 저장 층, 그 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 덮어씌우는 제1 보충 층, 및 그 제1 보충 층을 덮어씌우는 제2 보충 층을 갖는 집전체를 포함하는 에너지 저장 디바이스용 애노드가 제공된다. 제1 보충 층은 질화규소, 이산화규소, 산질화규소, 또는 제1 금속 화합물을 포함한다. 제2 보충층은 제1 보충층 조성과는 상이한 조성을 특징으로 하고, 이산화규소, 질화규소, 산질화규소, 또는 제2 금속 화합물을 포함한다. 제1 보충 층 또는 제2 보충 층 중 하나는 이산화티타늄을 포함하고 약 2 nm 내지 약 50 nm 범위의 두께를 갖는다.

[0013] 본 개시의 다른 실시형태에 따르면, 리튬 이온 배터리에 사용하기 위한 사전 리튬화 애노드의 제조 방법은 도전성 층 및 그 도전성 층을 덮어씌우는 금속 산화물 층을 갖는 집전체를 제공하는 단계를 포함한다. 금속 산화물 층은 평균 두께가 적어도 0.01 μm 이다. 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 CVD 공정에 의해 금속 산화물 층 상에 성막된다. 리튬은 애노드가 배터리 내에 조립될 때 제1 전기화학적 사이클(first electrochemical cycle) 이전에 리튬화 저장 층을 형성하기 위해 연속적인 다공성 리튬 저장 층 내에 혼입된다. 애노드는 캐소드와 함께 리튬 이온 배터리에 포함될 수도 있다. 캐소드는 황 또는 셀레늄을 포함할 수도 있고 애노드는 사전 리튬화될 수도 있다.

[0014] 본 개시는 종래의 애노드에 비해 적어도 다음의 이점 중 하나 이상을 가질 수 있는 에너지 저장 디바이스용 애노드를 제공한다: 공격적인 $\geq 1\text{C}$ 충전율에서 개선된 안정성; 더 높은 전체 면적 전하 용량; 실리콘 그램당 더 높은 충전 용량; 개선된 물리적 내구성; 단순화된 제조 공정; 및 더 재현 가능한 제조 공정.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 개시의 일부 실시형태에 따른 애노드의 단면도이다.
 도 2은 종래 기술 애노드의 단면도이다.

- 도 3은 본 개시의 일부 실시형태에 따른 애노드의 단면도이다.
- 도 4은 본 개시의 일부 실시형태에 따른 애노드의 단면도이다.
- 도 5은 본 개시의 일부 실시형태에 따른 애노드의 단면도이다.
- 도 6은 본 개시의 일부 실시형태에 따른 애노드의 단면도이다.
- 도 7a는 본 개시의 일부 실시형태에 따른 애노드의 단면도이다.
- 도 7b는 본 개시의 일부 실시형태에 따른 애노드의 단면도이다.
- 도 8은 본 개시의 특정 실시형태에 따른 애노드의 제조를 위한 공정 흐름도이다.
- 도 9a는 본 개시의 일부 실시형태에 따른 애노드의 롤투롤 처리(roll-to-roll processing)를 위한 장치의 개략도이다.
- 도 9b는 본 개시의 일부 실시형태에 따른 애노드의 롤투롤 처리를 위한 장치의 개략도이다.
- 도 10은 본 개시의 일부 실시형태에 따른 배터리의 단면도이다.
- 도 11은 본 개시의 일부 실시형태에 따른 애노드를 위한 사이클링 성능 데이터를 도시한다.
- 도 12은 본 개시의 일부 실시형태에 따른 애노드를 위한 사이클링 성능 데이터를 도시한다.
- 도 13은 본 개시의 일부 실시형태에 따른 애노드를 위한 사이클링 성능 데이터를 도시한다.
- 도 14은 본 개시의 일부 실시형태에 따른 애노드를 위한 사이클링 성능 데이터를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 상세한 설명
- [0017] 도면은 본 개시의 개념을 예시하기 위한 것이며 일정한 비율대호가 아닐 수도 있음을 이해해야 한다.
- [0018] 애노드 개요
- [0019] 도 1은 본 개시의 일부 실시형태에 따른 단면도이다. 애노드(100)는 도전성 집전체(101) 및 연속적인 다공성 리튬 저장 층(107)을 포함한다. 이 실시형태에서, 도전성 집전체(101)는 도전성 층(103), 예를 들어 도전성 금속 층 위에 제공된 금속 산화물 층(105)을 포함한다. 연속적인 다공성 리튬 저장 층(107)은 금속 산화물 층(105)위에 제공된다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층(107)의 상단은 애노드(100)의 상단 표면(108)에 대응한다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층(107)은 금속 산화물 층과 물리적으로 접촉한다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 활물질은 부분적으로 금속 산화물 층 내로 연장될 수 있다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 리튬과 전기화학적으로 가역적인 합금을 형성할 수 있는 물질을 포함한다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 실리콘, 게르마늄, 주석 또는 이들의 합금을 포함한다. 일부 실시형태에서 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 실리콘, 게르마늄 또는 이들의 조합을 적어도 40 원자% 포함한다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 핫와이어 CVD 또는 플라즈마 강화 화학 기상 증착(PECVD)을 포함하지만 이에 제한되지 않는 화학 기상 증착(CVD)공정에 의해 제공된다. 일부 실시형태에서, CVD 저장 층 증착 공정은 금속 산화물 층의 일부를 금속으로 환원시킬 수도 있다.
- [0020] 본 개시에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 예를 들어, 이격된 와이어, 기둥, 튜브 등의 형태 또는 리튬 저장 층을 통해 연장되는 규칙적, 선형 수직 채널 형태의 나노구조체가 실질적으로 없다. 도 2은 집전체(180)위에 제공된 나노와이어(190), 나노기둥(192), 나노튜브(194) 및 나노채널(196)과 같은 나노구조체의 일부 비제한적인 예를 포함하는 종래 기술 애노드(170)의 단면도를 도시한다. 본 명세서에서 용어 "나노구조체"는 일반적으로, 하지 기관과 대략 직각을 이루는 치수(예: 층 두께)외에 그리고 무작위 기공 및 채널로 인한 치수를 제외한, 적어도 하나의 단면 치수가 약 2,000nm 미만인 활물질 구조체(예를 들어, 실리콘, 게르마늄 또는 이들의 합금의 구조체)를 의미한다. 유사하게, 용어 "나노와이어", "나노기둥" 및 "나노튜브"는 각각 적어도 일부가 2,000nm 미만의 직경을 갖는 와이어, 기둥 및 튜브를 지칭한다. "고 종횡비" 나노구조체는 종횡비가 4:1보다 크고, 여기서 종횡비는 일반적으로 (하지 집전체 표면에 대해 45~90도 각도로 정렬된 피쳐 축을 따라 측정될 수 있는) 피쳐의 높이 또는 길이를 (피쳐 축에 일반적으로 직각으로 측정될 수 있는) 피쳐의 너비로 나눈 것이다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 애노드가 1600 제곱 마이크론당 평균 10개 미만의 나노구조

체를 가질 때 나노구조체가 "실질적으로 없는" 것으로 간주된다(여기서 나노구조체의 수는 동일한 단위 면적에 있는 나노와이어, 나노기둥 및 나노튜브의 수의 합이다), 이러한 나노구조체는 4:1 이상의 중형비를 갖는다. 대안적으로, 1600 제곱 마이크로미터당 평균 1개 미만의 그러한 나노구조체가 있다. 후술하는 바와 같이, 집전체는 높은 표면 거칠기를 가질 수 있거나 또는 표면 층이 나노구조체를 포함할 수도 있지만, 이들 피처는 연속적인 다공성 리튬 저장 층과는 분리되어 있다.

[0021] 일부 실시형태에서, 성막 조건은 연속적인 다공성 리튬 저장 층이 비교적 매끄러워 (연속적인 다공성 리튬 저장 층 측면에서 측정되는) 550 nm에서 적어도 10%, 대안적으로 적어도 20%의 확산 또는 전반사율을 갖는 애노드를 제공하도록 금속 산화물과 조합하여 선택된다. 일부 실시형태에서, 애노드는 예를 들어 거친 표면을 갖는 집전체를 제공하거나 또는 리튬 저장 층의 성막 조건을 변경함으로써 위에서 인용된 것보다 더 낮은 반사율을 가질 수도 있다.

[0022] 애노드는 연속적인 호일 또는 시트일 수 있지만 대안적으로 메쉬이거나 또는 기타 3차원 구조체를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 애노드는 가요성이다.

[0023] 도 3에 도시된 바와 같은 일부 실시형태에서, 집전체(301)는 도전성 층(303) 및 도전성 층(303)의 양측면에 성막된 금속 산화물 층(305a, 305b)을 포함하고, 연속적인 다공성 리튬 저장 층(307a, 307b)이 양측면에 배치되어 애노드(300)를 형성한다. 금속 산화물 층(305a 및 305b)은 조성, 두께, 기공도 또는 기타 특성과 관련하여 동일하거나 상이할 수도 있다. 유사하게, 연속적인 다공성 리튬 저장 층(307a 및 307b)은 조성, 두께, 기공도 또는 기타 특성과 관련하여 동일하거나 상이할 수도 있다.

[0024] 일부 실시형태에서, 집전체는 메쉬 구조체를 가지며 대표적인 단면이 도 4에 도시되어 있다. 집전체(401)는 내부의 도전성 코어(403), 예를 들어 메쉬의 일부를 형성하는 와이어를 실질적으로 둘러싸는 금속 산화물 층(405)을 포함하고, 코어는 도전성 층으로 작용한다. 연속적인 다공성 리튬 저장 층(407)이 금속 산화물 층 위에 제공되어 애노드(400)를 형성한다. 메쉬는 금속 또는 전도성 탄소의 섞어 짜여진 와이어 또는 리본으로부터 형성될 수 있거나, 기관, 예를 들어 금속 또는 금속 코팅된 시트에 구멍을 패터닝함으로써 형성될 수 있거나, 또는 당업계에 알려진 임의의 적합한 방법에 의해 형성될 수 있다.

[0025] 집전체

[0026] 집전체(101, 301, 401)는 적어도 하나의 금속 산화물 층(105, 305, 405)을 포함하고, 별도의 도전층(103, 303, 403)을 더 포함할 수 있다. 금속 산화물은 화학량론적 또는 비화학량론적일 수 있다. 금속 산화물 층은 균질하거나 불균질하게 분포된 산화물 화학량론을 갖는 금속 산화물의 혼합물, 금속의 혼합물 또는 둘 다를 포함할 수도 있다. 금속 산화물 층(105, 305, 405)이 집전체로서 기능하기에 충분한 도전성을 갖는다면, 별도의 도전성 층(103, 303, 403)은 임의적이다. 도전성 층을 사용하는 실시형태에서, 금속 산화물 층은 도전성 층과 연속적인 다공성 리튬 저장 층 사이의 전하의 이동을 허용하기에 충분히 도전성(예를 들어, 적어도 반도체, 또는 비절연성)이 있어야 한다. 금속 산화물 층은 도전성을 증진하는 도펀트 또는 산화되지 않은 금속 영역을 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 도전성 층은 적어도 10^3 S/m, 또는 대안적으로 적어도 10^6 S/m, 또는 대안적으로 적어도 10^7 S/m의 전도성을 가질 수 있고, 무기 또는 유기 전도성 물질 또는 이들의 조합을 포함할 수도 있다.

[0027] 일부 실시형태에서, 도전성 층은 금속성 물질, 예를 들어, 티타늄(및 그의 합금), 니켈(및 그의 합금), 구리(및 그의 합금), 또는 스테인리스 강을 포함한다. 일부 실시형태에서, 도전성 층은 도전성 탄소, 예컨대 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물 및 흑연을 포함한다. 일부 실시형태에서, 도전성 층은 전도성 물질의 호일 또는 시트의 형태일 수 있거나, 또는 대안적으로 절연 기관 상에 성막된 층(예를 들어, 임의적으로 양측면에, 니켈 또는 구리와 같은 전도성 물질로 코팅된 중합체 시트)일 수 있다.

[0028] 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층은 전이 금속 산화물, 예를 들어 니켈, 티타늄 또는 구리의 산화물을 포함한다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층은 알루미늄의 산화물을 포함한다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층은 인듐 도핑된 주석 산화물(ITO) 또는 알루미늄 도핑된 아연 산화물(AZO)을 포함하지만 이에 제한되지 않는 도전성 도핑된 산화물이다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층은 알칼리 금속 산화물 또는 알칼리 토금속 산화물을 포함한다. 일부 실시형태에서 금속 산화물 층은 리튬의 산화물을 포함한다. 언급된 바와 같이, 금속 산화물 층은 금속의 혼합물을 포함할 수도 있다. 예를 들어, "니켈의 산화물"은 임의적으로 니켈이외에 다른 금속을 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층은 전이 금속(예를 들어, 니켈 또는 구리)의 산화물과 함께 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속(예를 들어, 리튬 또는 나트륨)의 산화물을 포함한다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층은 산화물에 대한 수산화물 형태의 산소 원자의 비가 각각 0.25 미만이 되도록 소량의 수산화물을 포

함할 수도 있다.

- [0029] 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층은 평균 두께가 적어도 0.005 μm , 대안적으로 적어도 0.01 μm , 대안적으로 적어도 0.02 μm , 대안적으로 적어도 0.05 μm , 대안적으로 0.1 μm , 대안적으로 적어도 0.2 μm , 대안적으로 적어도 0.5 μm 이다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층은 평균 두께가 약 0.005 μm 내지 약 0.01 μm , 대안적으로 약 0.01 μm 내지 약 0.02 μm , 대안적으로 약 0.02 μm 내지 약 0.05 μm , 대안적으로 약 0.05 μm 내지 약 0.1 μm , 대안적으로 약 0.1 μm 내지 약 0.2 μm , 대안적으로 약 0.2 μm 내지 약 0.5 μm , 대안적으로 약 0.5 μm 내지 약 1 μm , 대안적으로 약 1 μm 내지 약 2 μm , 대안적으로 약 2 μm 내지 약 5 μm , 대안적으로 약 5 μm 내지 약 1 μm 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합이다.
- [0030] 금속 산화물 층은 화학량론적인 산화물, 비화학량론적인 산화물 또는 둘 다를 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층 내의 금속은 다수의 산화 상태로 존재할 수도 있다. 일부 실시형태에서 금속 산화물 층은 도전성 층에 인접한 산소의 원자 %가 리튬 저장 층에 인접한 원자 %보다 낮은 산소 함량 구배를 가질 수도 있다.
- [0031] 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층이 원자층 증착(ALD), CVD, 증발 또는 스퍼터링에 의해 직접 형성된다. 일부 실시형태에서, 도전성 층은 금속 층(103)이고 금속 산화물 층은 도전성(금속) 층의 일부를 산화시킴으로써 형성된다. 예를 들어, 금속은 금속 산화물 층을 형성하기 위해 산소의 존재 하에 열 산화되거나, 전해 산화되거나, 산화 액체 또는 기체 매질 중에서 화학적으로 산화되는 등일 수 있다.
- [0032] 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층 전구체 조성물은 도전성 층(103) 위에 코팅되거나 인쇄된 후 처리되어 금속 산화물 층(105)을 형성할 수도 있다. 금속 산화물 전구체 조성물의 일부 비제한적인 예는 졸-겔(금속 알콕사이드), 금속 카보네이트, 금속 아세테이트(유기 아세테이트 포함), 금속 수산화물, 및 금속 산화물 분산물을 포함한다. 금속 산화물 전구체 조성물을 열처리하여 금속 산화물 층을 형성할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 실온은 전구체를 열처리하기에 충분한 온도일 수 있다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물 전구체 조성물은 적어도 50 $^{\circ}\text{C}$, 대안적으로 50 $^{\circ}\text{C}$ 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위, 대안적으로 150 $^{\circ}\text{C}$ 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위, 대안적으로 250 $^{\circ}\text{C}$ 내지 350 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위, 대안적으로 350 $^{\circ}\text{C}$ 내지 450 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위, 또는 이들 범위의 임의의 조합의 온도에서의 노출에 의해 열처리된다. 전구체로부터 금속 산화물 층을 형성하기 위한 열처리 시간은 많은 인자에 의존하지만, 약 0.1 분 내지 약 1 분의 범위, 대안적으로 약 1 분 내지 약 5 분, 대안적으로 약 5 분 내지 약 10 분, 대안적으로 약 10 분 내지 약 30 분, 대안적으로 약 30 분 내지 약 60 분, 대안적으로 약 60 분 내지 약 90 분의 범위, 대안적으로 약 90 분 내지 약 120 분의 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합일 수도 있다. 일부 실시형태에서, 열처리하는 오븐, 적외선 가열 요소, 가열된 표면(예: 핫 플레이트)과의 접촉 또는 플래시 램프에의 노출을 사용하여 수행될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물 전구체 조성물은 예를 들어 용매 또는 휘발성 반응 생성물을 몰아내기 위해 금속 산화물을 형성하기 위해 감압에 노출시킴으로써 처리된다. 감압은 100 Torr 미만, 대안적으로 0.1 내지 100 Torr 범위일 수도 있다. 감압에의 노출 시간은, 약 0.1 분 내지 약 1 분, 대안적으로 약 1 분 내지 약 5 분, 대안적으로 약 5 분 내지 약 10 분, 대안적으로 약 10 분 내지 약 30 분, 대안적으로 약 30 분 내지 약 60 분, 대안적으로 약 60 분 내지 약 90 분의 범위, 대안적으로 약 90 분 내지 약 120 분의 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합일 수도 있다. 일부 실시형태에서, 감압 및 열처리 둘 다가 사용될 수도 있다.
- [0033] 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층 전구체 조성물은 산화물 층 전구체가 쉽게 산화되지만 하지 도전성 층은 덜 그런 조건 하에 (예를 들어, 이전에 기재된 바처럼) 산화제로 처리된, 금속, 예를 들어, 금속 함유 입자를 포함한다. 금속 산화물 전구체 조성물은 도전성 층의 금속(들)과 동일하거나 상이한 금속을 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 다수의 금속 전구체 조성물을 사용하여 상이한 금속 산화물의 패턴 또는 상이한 금속 산화물의 다층 구조체를 형성할 수도 있다.
- [0034] 일부 실시형태에서, 도전성 층은 다발의(bundled) 탄소 나노튜브 또는 나노섬유로부터 형성된 것들을 포함하지만 이에 제한되지 않는 도전성 탄소의 메시 또는 시트를 포함한다. 일부 실시형태에서, 이러한 탄소계 도전성 층은 전도성 금속, 예를 들어, 니켈, 구리, 아연, 티타늄 등의 표면 층을 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 전도성 금속 표면 층은 전해 또는 무전해 도금 방법에 의해 적용될 수 있다. 금속 표면 층은 대응하는 금속 산화물 층을 형성하기 위해 부분적으로 또는 전체적으로 산화될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 다공성 금속 산화물은 비-다공성 금속 산화물의 밀도보다 낮은 밀도를 가질 수도 있다. 일부 실시형태에서, 다공성 금속 산화물의 밀도는 비-다공성 금속 산화물의 밀도의 50% 내지 60%, 대안적으로 60% 내지 70%, 대안적으로 70% 내지 80%, 대안적으로 80% 내지 90%, 대안적으로 90% 내지 95%, 대안적으로 95% 내지 99%의 범위, 또는 이

들의 인접 범위의 임의의 조합이다.

- [0035] 일부 실시형태에서, 금속 산화물은 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 성막하는 데 사용되는 도구와 라인을 이루거나 또는 동일한 챔버에서 형성된다. 도핑된 금속 산화물 층은 금속 산화물 형성 단계 동안 도펀트 또는 도펀트 전구체를 첨가함으로써, 또는 대안적으로 금속 산화물 층 형성 단계 전에 도전성 층의 표면에 도펀트 또는 도펀트 전구체를 첨가하거나, 또는 대안적으로 금속 산화물 층의 초기 형성 후에 도펀트 또는 도펀트 전구체로 금속 산화물 층을 처리함으로써 형성될 수 있다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층 자체는 일부 가역 또는 비가역 리튬 저장 용량을 가질 수도 있다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층의 가역 용량은 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 가역 용량보다 낮다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층은 다공성일 수도 있다.
- [0036] 일부 실시형태에서, 금속 산화물은 미국 특허 출원 제16/909,008호에 개시된 바와 같이 도전성 층 위에 패턴으로 제공될 수 있으며, 이의 전체 내용은 모든 목적을 위해 본 명세서에 인용된다.
- [0037] 일부 실시형태에서, 금속 산화물은 금속 기관의 표면 영역을 산화시키는 것, 예를 들어 니켈 호일과 같은 금속 호일의 산화에 의해 형성된다. 금속 호일의 산화되지 않은 부분은 도전성 층으로 작용하고 산화된 부분은 금속 산화물 층에 대응한다. 이 방법은 집전체의 대량 및 저비용 생산이 가능하다. 산화 조건은 금속/금속 표면, 타겟 산화물 두께 및 원하는 산화물 기공도에 따라 다르다. 달리 명시되지 않는 한, 특정 금속에 대한 임의의 언급에는 그 금속의 합금이 포함된다. 예를 들어, 니켈 호일은 순수 니켈 또는 니켈이 주요 성분인 임의의 니켈 합금을 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 합금 금속이 또한 산화되고, 합금으로부터 형성된 니켈의 산화물은 그 대응하는 산화된 금속을 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 집전체는 적어도 300 °C, 대안적으로 적어도 400 °C, 예를 들어, 약 600 °C 내지 약 900 °C 의 범위, 또는 대안적으로 더 높은 온도로 된 공기 중 노에서, 니켈 기관, 예를 들어, 니켈 호일의 산화에 의해 형성된다. 유지 시간은 선택한 온도와 금속 산화물 층의 원하는 두께/기공도에 따라 다르다. 통상적으로, 산화 유지 시간은 약 1분 내지 약 2시간의 범위일 것이지만, 더 짧거나 더 긴 시간이 고려된다. 산화를 촉진하거나 또는 그렇지 않으면 제어하기 위해 표면 전처리 단계가 적용될 수도 있다. 구리 및 티타늄과 같은 다른 금속은 그들의 산화 경향에 따라 다른 작업 유지 시간, 온도 및 전처리를 가질 수도 있다.
- [0038] 집전체는 화학적 조성이 상이한 2개 이상의 부층(sublayer)을 포함하는 도전성 층을 가질 수도 있다. 예를 들어, 집전체는 제1 도전성 부층으로서의 금속성 구리 호일, 구리 위에 제공된 금속성 니켈의 제2 도전성 부층, 및 금속성 니켈 위의 니켈 산화물의 층을 포함할 수도 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 금속성 구리 및 니켈은 합금의 형태일 수도 있다. 유사하게, 금속 산화물 층은 화학적 조성이 상이한 둘 이상의 부층을 포함할 수도 있다. 예를 들어, 집전체는 금속성 구리 호일, 구리 호일 위의 구리 산화물의 층 및 구리 산화물 위의 이산화티타늄의 층을 포함할 수도 있다. 도 5는 이들 실시형태를 예시하는 단면도이다. 도 5의 애노드(500)는 도전성 층(503) 위에 제공된 금속 산화물 층(505)을 갖는 도전성 집전체(501)를 포함한다. 도전성 층(503)은 각각 제1 및 제2 도전성 부층(503a 및 503b)으로 분할되고, 금속 산화물 층(505)은 각각 제1 및 제2 금속 산화물 부층(505a 및 505b)으로 분할된다. 연속적인 다공성 리튬 저장 층(507)은 제2 금속 산화물 부층(505b)위에 형성된다. 이러한 부층은 별개이거나 또는 화학적 조성에 있어서 구배 형태를 취할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 도전성 층(들)과 금속 산화물 층(들) 사이에 구배 또는 천이 구역이 있을 수도 있다.
- [0039] 일부 실시형태(도시되지 않음)에서, 도전성 집전체 전구체는 표면에서 제2 금속 부층이 하지 제1 금속 부층보다 더 쉽게 산화되도록 금속 부층을 갖는 도전성 층을 초기에 가질 수도 있다. 집전체를 형성하기 위한 산화 조건 하에서, 제2 부층만 산화된다(전부 또는 일부만). 이것은 금속 산화물 층의 두께를 더 잘 제어할 수 있게 할 수 있다.
- [0040] 연속적인 다공성 리튬 저장 층
- [0041] 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 리튬을 가역적으로 혼입할 수 있는 다공성 물질을 포함한다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 실리콘, 게르마늄 또는 둘 모두의 혼합물을 포함한다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 안티몬 또는 주석을 포함한다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 실질적으로 비정질이다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 실질적으로 비정질 실리콘을 포함한다. 그러한 실질적으로 비정질 저장 층은 그 안에 분산된 소량(예를 들어, 20 원자% 미만)의 결정질 물질을 포함할 수도 있다. 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 수소, 붕소, 인, 황, 불소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 비소, 안티몬, 비스무트, 질소 또는 금속성 원소와 같은 도펀트를 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 예를 들어 0.1 내지 20 원자%, 또는 대안적으로 더 높은 수소 함량을 갖는 다공성 실질적으로 비정질 수소화 실리콘(a-Si:H)을 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장

층은 메틸화 비정질 실리콘을 포함할 수도 있다. 수소 함량을 구체적으로 언급하지 않는 한, 리튬 저장 물질 또는 층에 대해 본 명세서에서 사용된 임의의 원자 % 메트릭은 수소 외의 모든 원자를 나타낸다는 점에 유의한다.

[0042] 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 실리콘, 게르마늄 또는 이들의 조합을 적어도 40 원자%, 대안적으로 적어도 50 원자%, 대안적으로 적어도 60 원자%, 대안적으로 적어도 70 원자%, 대안적으로 적어도 80 원자%, 대안적으로 적어도 90 원자% 포함한다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 실리콘을 적어도 40 원자%, 대안적으로 적어도 50 원자%, 대안적으로 적어도 60 원자%, 대안적으로 적어도 70 원자%, 대안적으로 적어도 80 원자%, 대안적으로 적어도 90 원자%, 대안적으로 적어도 95 원자%, 대안적으로 적어도 97 원자% 포함한다.

[0043] 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 탄소를 10 원자% 미만, 대안적으로 5 원자% 미만, 대안적으로 2 원자% 미만, 대안적으로 1 원자% 미만, 대안적으로 0.5 원자% 미만 포함한다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 5 중량% 미만, 대안적으로 1 중량% 미만의 탄소계 결합체, 탄소 나노튜브, 흑연 탄소, 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 카본 블랙 및 전도성 탄소를 포함한다.

[0044] 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 공극 또는 간극(기공)을 포함하며, 이는 크기, 형상 및 분포와 관련하여 무작위적이거나 불균일할 수도 있다. 이러한 기공도는 나노와이어, 나노기둥, 나노튜브, 나노채널 등과 같은 인식 가능한 나노구조체의 형성을 초래하거나 또는 이로부터 발생하지 않는다. 일부 실시형태에서, 기공은 다분산성이다. 일부 실시형태에서, SEM 단면에 의해 분석될 때, 임의의 치수가 100 nm보다 큰 기공의 90%는 임의의 치수가 약 5 μm 미만, 대안적으로 약 3 μm 미만, 대안적으로 약 2 μm 미만이다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 임의의 치수가 100 nm 미만, 대안적으로 임의의 치수가 50 nm 미만, 대안적으로 임의의 치수가 20 nm 미만인 일부 기공을 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 평균 밀도가 1.0 - 1.1 g/cm³, 대안적으로 1.1 - 1.2 g/cm³, 대안적으로 1.2 - 1.3 g/cm³, 대안적으로 1.3 - 1.4 g/cm³, 대안적으로 1.4 - 1.5 g/cm³, 대안적으로 1.5 - 1.6 g/cm³, 대안적으로 1.6 - 1.7 g/cm³, 대안적으로 1.7 - 1.8 g/cm³, 대안적으로 1.8 - 1.9 g/cm³, 대안적으로 1.9 - 2.0 g/cm³, 대안적으로 2.0 - 2.1 g/cm³, 대안적으로 2.1 - 2.2 g/cm³, 대안적으로 2.2 - 2.25 g/cm³의 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합이고, 적어도 40 원자 % 실리콘, 대안적으로 적어도 50 원자 % 실리콘, 대안적으로 적어도 60 원자 % 실리콘, 대안적으로 적어도 70 원자 % 실리콘, 대안적으로 80 원자% 실리콘, 대안적으로 적어도 90 원자% 실리콘, 대안적으로 적어도 95 원자% 실리콘을 포함한다.

[0045] 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 대부분의 활물질(예를 들어, 실리콘, 게르마늄 또는 이들의 합금)은 집전체 생성 부분에 걸쳐 실질적인 측방향 연결성을 가지며, 이러한 연결성은 무작위 기공 및 간극 주위로 확장된다(이에 대해서는 이후에 논의됨). 다시 도 1을 참조하면, 일부 실시형태에서, "실질적인 측방향 연결성"은 연속적인 다공성 리튬 저장 층(107)의 한 지점(X)의 활물질이, 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 두께(T)이상인 직선 측방향 거리(LD), 대안적으로 두께의 2배 이상인 측방향 거리, 대안적으로 두께의 3배 이상인 측방향 거리에서 층의 제2 지점(X')의 활물질에 연결될 수도 있음을 의미한다. 도시되지 않았지만, 기공을 우회하는 것을 포함하여 물질 연결성의 총 경로 거리는 LD 보다 더 길 수도 있다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 그안에 임베딩된 무작위 기공 및 간극을 갖는 상호 연결된 실리콘, 게르마늄 또는 이들의 합금의 매트릭스로서 설명될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 스폰지형 형태를 갖는다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층 표면의 약 75% 이상이, 적어도 전기화학적 형성 전에, 연속적인 다공성 리튬 저장 층과 인접한다. 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 측방향 끊어짐 없이 전체 애노드에 걸쳐 반드시 연장되는 것은 아니며 무작위 불연속성 또는 균열을 포함할 수도 있으며 여전히 연속적인 것으로 간주될 수도 있다는 점에 유의해야 한다.

[0046] 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 실리콘의 아화화량론적인 산화물(SiO_x), 게르마늄의 아화화량론적인 산화물(GeO_x) 또는 주석의 아화화량론적인 산화물(SnO_x)을 포함하며, 여기서 산소 원자 대 실리콘, 게르마늄 또는 주석 원자의 비는 2:1 미만, 즉 x < 2, 대안적으로 1:1 미만, 즉 x < 1이다. 일부 실시형태에서, x는 0.02 내지 0.95, 대안적으로 0.02 내지 0.10, 대안적으로 0.10 내지 0.50, 또는 대안적으로 0.50 내지 0.95, 대안적으로 0.95 내지 1.25, 대안적으로 1.25 내지 1.50의 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합이다.

[0047] 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 실리콘의 아화화량론적인 질화물(SiN_x), 게르마늄의 아화화

량론적인 질화물(GeN_y) 또는 주석의 아화화량론적인 질화물(SnN_y)을 포함하며, 여기서 질소 원자 대 실리콘, 게르마늄 또는 주석 원자의 비는 1.25:1 미만, 즉 $y < 1.25$ 이다. 일부 실시형태에서, y 는 0.02 내지 0.95, 대안적으로 0.02 내지 0.10, 대안적으로 0.10 내지 0.50, 또는 대안적으로 0.50 내지 0.95, 대안적으로 0.95 내지 1.20의 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합이다.

[0048] 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 실리콘의 아화화량론적인 산질화물(SiO_xN_y), 게르마늄의 아화화량론적인 산질화물(GeO_xN_y) 또는 주석의 아화화량론적인 산질화물(SnO_xN_y)을 포함하며, 여기서 총 산소 및 질소 원자 대 실리콘, 게르마늄 또는 주석 원자의 비는 1:1 미만, 즉, $(x + y) < 1$ 이다. 일부 실시형태에서, $(x + y)$ 는 0.02 내지 0.95, 대안적으로 0.02 내지 0.10, 대안적으로 0.10 내지 0.50, 또는 대안적으로 0.50 내지 0.95, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합이다.

[0049] 일부 실시형태에서, 위의 아화화량론적인 산화물, 질화물 또는 산질화물은 PECVD 공정을 포함하지만 이에 제한되지 않는 CVD 공정에 의해 제공된다. 산소 및 질소는 연속적인 다공성 리튬 저장 층 내에 균일하게 제공될 수 있거나, 또는 대안적으로 산소 또는 질소 함량은 저장 층 두께의 함수로서 변화될 수도 있다.

[0050] 도 6을 참조하면, 애노드(600)는 금속 산화물 층(605) 및 전기 전도성 층(603)을 포함하는 집전체(601) 위에 제공된 연속적인 다공성 리튬 저장 층(607)을 포함한다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층(607)은 상이한 물리적 특성 또는 화학적 조성을 갖고 위에 논의된 임의의 실시형태로부터 독립적으로 선택되는 복수의 연속적인 다공성 리튬 저장 부층(607a 및 607b)을 포함한다. 예를 들어, 리튬 저장 부층(607a)은 낮은 산소 함량을 갖는 비정질 실리콘을 포함할 수 있고 리튬 저장 부층(607b)은 실리콘의 아산화물(SiO_x)을 포함할 수도 있으며, 여기서 x 는 0.02 내지 0.95의 범위이다. 대안적으로, 607a 및 607b의 조성은 뒤바뀔 수 있다. 다른 예에서, 리튬 저장 부층(607a)은 낮은 게르마늄을 갖는 비정질 실리콘을 포함할 수 있고 리튬 저장 부층(607b)은 607a보다 더 높은 원자% 게르마늄을 포함한다. 일부 실시형태에서, 리튬 저장 부층은 상이한 양 또는 유형의 도펀트를 가질 수도 있다. 기타 실시형태에서, 리튬 저장 부층(607a 및 607b)은 유사한 화학 조성을 갖지만, 607a의 밀도는 607b보다 높다. 이들은 몇개의 비제한적인 예일 뿐이다. 많은 다른 조합이 가능하다. 2개의 리튬 저장 부층이 도 6에 도시되어 있지만, 3개 이상의 부층이 대신 사용될 수도 있다.

[0051] 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 층 두께의 함수로서 성분, 밀도, 또는 기공도의 구배, 또는 이들의 조합을 포함한다. 예를 들어, 연속적인 다공성 리튬 저장 층(107)은 상단 표면(108) 근처보다 금속 산화물 층(105) 근처에서 밀도가 더 높은 비정질 실리콘을 포함할 수 있으며, 그 반대의 경우도 마찬가지이다.

[0052] 추가 리튬 저장 층

[0053] 본 애노드의 일부 실시형태의 일반적으로 평면적인 성질은 본 명세서에 기재된 바와 같은 연속적인 다공성 리튬 저장 층이 아닌 추가 리튬 저장 층의 단순한 코팅을 더 허용한다. 예를 들어, 임의적으로 실리콘 입자를 더 포함할 수 있는 탄소를 기반으로 하는 종래의 리튬 이온 배터리 슬러리는 충전 용량을 더 향상시키기 위해 본 개시의 연속적인 다공성 리튬 저장 층 위에 코팅될 수도 있다. 코팅 방법은 커튼 코팅, 슬롯 코팅, 스펀 코팅, 잉크젯 코팅, 스프레이 코팅 또는 임의의 다른 적절한 방법을 포함할 수도 있다.

[0054] CVD

[0055] CVD는 일반적으로 전구체 가스, 직접 액체 주입 CVD의 관점에서 기화된 액체 또는 가스 및 액체를 코팅될, 통상적으로 가열되는, 하나 이상의 물체를 포함하는 챔버내로 유동시키는 것을 포함한다. 뜨거운 표면 상과 그 근처에서 화학 반응이 일어나, 표면 상에 박막이 성막된다. 이에는 미반응 전구체 가스와 함께 챔버 외부로 배출되는 화학적 부산물의 생성이 동반된다. 성막된 많은 다양한 물질과 광범위한 응용 분야에서 예상되는 바처럼, 리튬 저장 층, 금속 산화물 층, 보충 층(아래 참조) 또는 다른 층을 형성하는 데 사용할 수도 있는 많은 CVD 변형이 있다. 일부 실시형태에서 이것은 열벽 반응기 또는 냉벽 반응기에서, 캐리어 가스의 존재 및 부재하에, 서브토르(sub-torr)의 총 압력 내지 대기압 초과 압력에서, 그리고 통상적으로 100 내지 1600°C 범위의 온도에서 행해질 수도 있다. 플라즈마, 이온, 광자, 레이저, 열 필라멘트 또는 연소 반응을 사용하여 성막율을 높이거나 및/또는 성막 온도를 낮추는 것을 포함하는 다양한 강화 CVD 공정도 있다. 온도, 전구체 물질, 가스 유량, 압력, 기관 전압 바이어스(적용 가능한 경우) 및 플라즈마 에너지(적용 가능한 경우)를 포함하지만 이에 제한되지 않는 다양한 공정 조건이 성막을 제어하는 데 사용될 수도 있다.

[0056] 언급된 바와 같이, 연속적인 다공성 리튬 저장 층, 예를 들어, 실리콘 또는 게르마늄 또는 둘 모두의 층은 플라즈마 강화 화학 기상 증착(PECVD)에 의해 제공될 수도 있다. 종래의 CVD에 비해, PECVD에 의한 성막은 종종 더

낮은 온도와 더 높은 속도로 행해질 수 있으며, 이는 더 높은 제조 처리량에 유리할 수 있다. 일부 실시형태에서, PECVD는 금속 산화물 층 위에 실질적으로 비정질인 실리콘 층(임의적으로 도핑됨)을 성막하는 데 사용된다. 일부 실시형태에서, PECVD는 금속 산화물 층 위에 실질적으로 비정질 연속적인 다공성 실리콘 층을 성막하는 데 사용된다.

- [0057] PECVD
- [0058] PECVD 공정에서, 다양한 구현에 따르면, 플라즈마는 기판이 배치되는 챔버에서 또는 챔버의 상류에서 생성되고 챔버 내로 공급될 수도 있다. 용량 결합 플라즈마, 유도 결합 플라즈마 및 전도성 결합 플라즈마를 포함하지만 이에 제한되지 않는 다양한 유형의 플라즈마가 사용될 수도 있다. DC, AC, RF, VHF, 조합 PECVD를 포함하는 임의의 적절한 플라즈마 소스가 사용될 수도 있고 마이크로파 소스가 사용될 수도 있다. 유용한 PECVD 도구의 일부 비제한적 예에는 중공 음극관 PECVD, 마그네트론 한정 PECVD, 유도 결합 플라즈마 화학 기상 증착(ICP-PECVD, 때로는 HDPECVD, ICP-CVD 또는 HDCVD라고도 함) 및 확장 열 플라즈마 화학 기상 증착(ETP-PECVD)이 포함된다.
- [0059] PECVD 공정 조건(온도, 압력, 전구체 가스, 캐리어 가스, 도펀트 가스, 유량, 에너지 등)은 당업계에 잘 알려진 바처럼, 사용되는 특정 공정 및 도구에 따라 변할 수 있다.
- [0060] 일부 구현에서, PECVD 공정은 팽창 열 플라즈마 화학 기상 증착(ETP-PECVD)공정이다. 이러한 공정에서, 플라즈마 발생 가스는 직류 아크 플라즈마 발생기를 통과하여, 임의적으로 인접한 진공 챔버에 집전체를 포함하는 웹 또는 다른 기판과 함께, 플라즈마를 형성한다. 실리콘 소스 가스가 플라즈마에 주입되며, 라디칼이 발생된다. 플라즈마는 발산 노즐을 통해 확장되고 진공 챔버 내로 그리고 기판을 향해 주입된다. 플라즈마 발생 가스의 예는 아르곤(Ar)이다. 일부 실시형태에서, 플라즈마 내의 이온화된 아르곤 중은 실리콘 소스 분자와 충돌하여 실리콘 소스의 라디칼 종을 형성하여, 결과적으로 집전체 상에 성막된다. DC 플라즈마 소스의 전압 및 전류 범위의 예는 각각 60 내지 80 볼트 및 40 내지 70 암페어이다.
- [0061] 실란(SiH₄), 디클로로실란(H₂SiCl₂), 모노클로로실란(H₃SiCl), 트리클로로실란(HSiCl₃), 사염화규소(SiCl₄), 및 디에틸실란을 포함하는 임의의 적절한 실리콘 소스를 사용하여 실리콘을 성막할 수도 있다. 사용된 가스(들)에 따라, 실리콘 층은 수소 환원에 의한 것과 같은 다른 화합물과의 반응 또는 분해에 의해 형성될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 가스는 실란과 같은 실리콘 소스, 헬륨, 아르곤, 네온 또는 크세논과 같은 희가스, 임의적으로 하나 이상의 도펀트 가스를 포함할 수도 있고, 실질적으로 수소를 함유하지 않을 수도 있다. 일부 실시형태에서, 가스는 아르곤, 실란, 및 수소, 및 임의적으로 일부 도펀트 가스를 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 실란 및 수소를 위한 조합된 가스 흐름에 대한 아르곤의 가스 흐름 비는 적어도 3.0, 대안적으로는 적어도 4.0이다. 일부 실시형태에서, 실란 및 수소를 위한 조합된 가스 흐름에 대한 아르곤의 가스 흐름 비는 3 - 5, 대안적으로 5 - 10, 대안적으로 10 - 15, 대안적으로 15 - 20의 범위, 또는 이들의 인접한 범위의 임의의 조합이다. 일부 실시형태에서, 실란 가스에 대한 수소 가스의 가스 흐름 비는 0 - 0.1, 대안적으로 0.1 - 0.2, 대안적으로 0.2 - 0.5, 대안적으로 0.5 - 1, 대안적으로 1 - 2, 대안적으로 2 - 5의 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합이다. 일부 실시형태에서, 실란과 수소의 조합된 가스 흐름에 대한 실란의 가스 흐름 비가 증가할 때 더 높은 기공도 실리콘이 형성될 수도 있거나 및/또는 실리콘 성막율이 증가될 수도 있다. 일부 실시형태에서 도펀트 가스는 보란 또는 포스핀이며, 이는 임의적으로 캐리어 가스와 혼합될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 실리콘 소스 가스(예를 들어, 실란)에 대한 도펀트 가스(예를 들어, 보란 또는 포스핀)의 가스 흐름 비는 0.0001 - 0.0002, 대안적으로 0.0002 - 0.0005, 대안적으로 0.0005 - 0.001, 대안적으로 0.001 - 0.002, 대안적으로 0.002 - 0.005, 대안적으로 0.005 - 0.01, 대안적으로 0.01 - 0.02, 대안적으로 0.02 - 0.05, 대안적으로 0.05 - 0.10의 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합이다. 위에서 설명된 이러한 가스 흐름 비는, 예를 들어 SCCM(standard cubic centimeter per minute)으로, 상대 가스 흐름을 나타낼 수도 있다. 일부 실시형태에서, PECVD 성막 조건 및 가스는 성막 과정에 걸쳐 변경될 수도 있다.
- [0062] 일부 실시형태에서, PECVD 성막 시간의 적어도 일부 동안 집전체에서의 온도는 100 °C 내지 200 °C, 대안적으로 200 °C 내지 300 °C, 대안적으로 300 °C 내지 400 °C, 대안적으로 400 °C 내지 500 °C, 대안적으로 500 °C 내지 600 °C의 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합이다. 일부 실시형태에서, 온도는 PECVD 성막의 시간 동안 변화될 수도 있다. 예를 들어, PECVD의 초기 시간 동안의 온도는 후기 시간보다 높을 수도 있다. 대안적으로, PECVD의 후기 시간 동안의 온도는 이전 시간보다 더 높을 수도 있다.
- [0063] 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 단위 면적당 두께 또는 질량은 저장 물질, 원하는 충전 용량 및 다른 작업 및 수명 고려 사항에 따라 다르다. 두께를 늘리면 통상적으로 더 많은 용량이 제공된다. 연속적인 다공성 리튬 저

장 층이 너무 두꺼워지면, 전기 저항이 증가할 수도 있고 안정성이 저하될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 애노드는, 활성 실리콘 면적 밀도가 적어도 0.5 mg/cm^2 , 대안적으로 적어도 1.0 mg/cm^2 , 대안적으로 적어도 1.5 mg/cm^2 , 대안적으로 적어도 3 mg/cm^2 , 대안적으로 적어도 5 mg/cm^2 인 것으로 특성화될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 리튬 저장 구조체는 활성 실리콘 면적 밀도가 $0.5 - 1.5 \text{ mg/cm}^2$ 범위, 대안적으로 $1.5 - 2 \text{ mg/cm}^2$, 대안적으로 $2 - 3 \text{ mg/cm}^2$ 범위, 대안적으로 $3 - 5 \text{ mg/cm}^2$ 범위, 대안적으로 $5 - 10 \text{ mg/cm}^2$ 범위, 대안적으로 $10 - 15 \text{ mg/cm}^2$ 범위, 대안적으로 $15 - 20 \text{ mg/cm}^2$ 범위, 또는 이들의 인접 범위의 조합인 것으로 특성화될 수도 있다. "활성 면적 실리콘 밀도"는 예를 들어, 나중에 논의되는 애노드 "전기화학적 형성" 후에 셀 사이클링의 초기에 가역적 리튬 저장에 이용 가능한 집전체와 전기적으로 소통하는 실리콘을 의미한다. 이 용어의 "면적"은 활성 실리콘이 제공되는 도전성 층의 표면적을 나타낸다. 일부 실시형태에서, 모든 실리콘 함량이 활성 실리콘인 것은 아니며, 즉 일부는 비활성 실리사이드의 형태로 묶여 있거나 또는 집전체로부터 전기적으로 절연될 수도 있다.

[0064] 일부 실시형태에서 연속적인 다공성 리튬 저장은 평균 두께가 적어도 $0.5 \mu\text{m}$, 대안적으로 적어도 $1 \mu\text{m}$, 대안적으로 적어도 $3 \mu\text{m}$, 대안적으로 적어도 $7 \mu\text{m}$ 이다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 평균 두께가 약 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 약 $50 \mu\text{m}$ 범위이다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 적어도 85 원자% 비정질 실리콘을 포함하고 두께가 0.5 내지 $1 \mu\text{m}$, 대안적으로 $1 - 2 \mu\text{m}$, 대안적으로 $2 - 4 \mu\text{m}$, 대안적으로 $4 - 7 \mu\text{m}$, 대안적으로 $7 - 10 \mu\text{m}$, 대안적으로 $10 - 15 \mu\text{m}$, 대안적으로 $15 - 20 \mu\text{m}$, 대안적으로 $20 - 25 \mu\text{m}$, 대안적으로 $25 - 30 \mu\text{m}$, 대안적으로 $30 - 40 \mu\text{m}$, 대안적으로 $40 - 50 \mu\text{m}$ 의 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합이다.

[0065] 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 실리콘을 포함하지만 실질적인 양의 결정질 실리사이드를 함유하지 않으며, 즉 실리사이드의 존재는 XRD(X-Ray Diffraction)에 의해 쉽게 검출되지 않는다. 금속 실리사이드, 예를 들어 니켈 실리사이드는, 실리콘이 더 높은 온도에서 금속, 예를 들어 니켈 호일 상에 직접 성막될 때 일반적으로 형성된다. 니켈 실리사이드와 같은 금속 실리사이드는 종종 실리콘 자체보다 리튬 저장 용량이 훨씬 더 낮다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층 내의 실리사이드 형성 금속성 원소의 평균 원자 %는 평균적으로 35% 미만, 대안적으로 20% 미만, 대안적으로 10% 미만, 대안적으로 5% 미만이다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층 내의 실리사이드-형성 금속성 원소의 평균 원자 %는 약 0.01 % 내지 약 10%, 대안적으로는 약 0.05 내지 약 5% 범위이다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층에서 금속성 원소를 형성하는 실리사이드의 원자 %는 집전체로부터 멀어지는 것보다 집전체에 가까울수록 더 높다.

[0066] 다른 애노드 피처

[0067] 일부 실시형태에서, 애노드는 하나 이상의 보충 층을 더 포함할 수도 있다. 도 7a에 도시된 바와 같이, 금속 산화물 층(705) 및 도전성 층(703)을 포함하는 집전체(701)를 덮어씌우는 연속적인 다공성 리튬 저장 층(707)의 표면 위에 보충 층(750)이 제공된다. 일부 실시형태에서, 보충 층은 수명 또는 물리적 내구성을 향상시키기 위한 보호 층이다. 보충 층은 리튬 저장 물질 자체로부터 형성된 산화물 또는 질화물, 예를 들어 실리콘의 경우 이산화규소, 질화규소, 또는 산질화규소일 수도 있다. 보충 층은 예를 들어 ALD, CVD, PECVD, 증발, 스퍼터링, 용액 코팅, 잉크젯 또는 애노드에 적합한 임의의 방법에 의해 성막될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 보충 층이 연속적인 리튬 저장 층과 동일한 CVD 또는 PECVD 디바이스에서 성막된다. 예를 들어, 화학량론적인 이산화규소 또는 질화규소 보충 층은 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 형성하는 데 사용되는 실리콘 전구체 가스와 함께 산소- 또는 질소-함유 가스(또는 둘 다)를 도입함으로써 형성된다. 일부 실시형태에서 보충 층은 질화붕소 또는 탄화규소를 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 보충 층(750)은 후술되는 바와 같은 금속 화합물을 포함할 수도 있다.

[0068] 도 7b에 도시된 바와 같이, 일부 실시형태에서, 애노드는 제1 보충 층(750-1) 및 그 제1 보충 층을 덮어씌우고 제1 보충 층과 상이한 화학적 조성을 갖는 제2 보충 층(750-2)을 포함한다. 일부 실시형태에서, 제1 보충 층(750-1)은 질화규소, 이산화규소, 산질화규소, 또는 제1 금속 화합물을 포함한다. 제2 보충층(750-2)은 제1 보충층 조성과는 상이한 조성을 갖고, 질화규소, 이산화규소, 산질화규소, 또는 제2 금속 화합물을 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 제2 보충 층은 제1 보충 층과 접촉할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 하나 이상의 추가 보충 층이 제2 보충 층 위에 제공될 수도 있다. 2개 이상의 보충 층을 갖는 일부 실시형태에서, 각각의 보충 층은 적어도 하나의 다른 보충 층과 접촉한다.

- [0069] 일부 실시형태에서, 제1 보충 층(750-1) 및 임의적인 제2 또는 추가 보충 층은 계면을 열화시킬 수 있는 용매 또는 전해질과의 직접적인 전기화학 반응에 대한 장벽을 제공함으로써 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 안정화시키는 것을 도울 수도 있다. 보충 층은 리튬 이온에 대해 상당히 전도성이 있어야 하고 리튬 이온으로 하여금 충전 및 방전 동안 연속적인 다공성 리튬 저장 층 안팎으로 이동할 수 있게 해야 한다. 일부 실시형태에서, 보충 층의 리튬 이온 전도성은 적어도 10^{-9} S/cm, 대안적으로 적어도 10^{-8} S/cm, 대안적으로 적어도 10^{-7} S/cm, 대안적으로 적어도 10^{-6} S/cm이다. 일부 실시형태에서, 보충 층은 고체 상태 전해질로서 작용한다. 일부 실시형태에서, 보충 층(들)은 리튬 저장 구조체보다 도전성이 낮아서 리튬 이온의 리튬 금속으로의 전기화학적 환원이 보충 층/전해질 계면에서 거의 또는 전혀 발생하지 않는다. 전기화학적 반응으로부터의 보호를 제공하는 것 외에도, 다수의 보충 층 구조 실시형태는 우수한 구조적 지지를 제공할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 보충 층이 리튬화 동안 연속적인 다공성 리튬 저장 층이 팽창할 때 구부러질 수 있고 균열을 형성할 수 있지만, 균열 전파는 층 사이에 분포되어 리튬 저장 구조체가 벌크 전해질에 직접 노출되는 것을 감소시킬 수 있다. 예를 들어, 제2 보충 층에서의 균열은 제1 보충 층에서의 균열과 정렬되지 않을 수도 있다. 이러한 장점은 하나의 두꺼운 보충 층만 사용되는 경우에는 발생하지 않을 수도 있다. 실시형태에서, 제2 보충 층은 제1 보충 층보다 더 높은 가요성을 갖는 물질로 형성될 수도 있다.
- [0070] 일부 실시형태에서, 보충 층(제1 보충 층, 제2 보충 층, 또는 임의의 추가 보충 층(들))은 질화규소, 예를 들어 질소 대 실리콘의 비가 1.33 내지 1.25의 범위인 실질적으로 화학량론적인 질화규소를 포함할 수도 있다. 질화규소를 포함하는 보충 층은 평균 두께가 약 0.5 nm 내지 1 nm, 대안적으로 1 nm 내지 2 nm, 대안적으로 2 nm 내지 10 nm, 대안적으로 10 nm 내지 20 nm, 대안적으로 20 nm 내지 30 nm, 대안적으로 30 nm 내지 40 nm, 대안적으로 40 nm 내지 50 nm 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합일 수도 있다. 질화규소는 원자층 증착(ALD) 공정 또는 CVD 공정에 의해 성막될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 전술한 바와 같은 일부 유형의 CVD 공정에 의해 성막된 실리콘을 포함하고, 마지막에 질소 가스 소스가 실리콘 소스와 함께 CVD 성막 챔버에 추가된다.
- [0071] 일부 실시형태에서, 보충 층(제1 보충 층, 제2 보충 층, 또는 임의의 추가 보충 층(들))은 이산화규소, 예를 들어 산소 대 실리콘의 비가 2.0 내지 1.9의 범위인 실질적으로 화학량론적인 이산화규소를 포함할 수도 있다. 이산화규소를 포함하는 보충 층은 평균 두께가 약 2 nm 내지 10 nm, 대안적으로 10 nm 내지 30 nm, 대안적으로 30 nm 내지 50 nm, 대안적으로 50 nm 내지 70 nm, 대안적으로 70 nm 내지 100 nm, 대안적으로 100 nm 내지 150 nm, 대안적으로 150 nm 내지 200 nm 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합일 수도 있다. 이산화규소는 원자층 증착(ALD) 공정 또는 CVD 공정에 의해 성막될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 전술한 바와 같은 일부 유형의 CVD 공정에 의해 성막된 실리콘을 포함하고, 마지막에 산소 함유 가스 소스가 실리콘 소스와 함께 CVD 성막 챔버에 추가된다.
- [0072] 일부 실시형태에서, 보충 층(제1 보충 층, 제2 보충 층, 또는 임의의 추가 보충 층(들))은 산질화규소, 예를 들어 $0.5x$ 과 $0.75y$ 의 합이 1.00 내지 0.95의 범위인 실질적으로 화학량론적인 실리콘의 산질화물(SiO_xN_y)을 포함할 수도 있다. 질화규소를 포함하는 보충 층은 평균 두께가 약 0.5 nm 내지 1 nm, 대안적으로 1 nm 내지 2 nm, 대안적으로 2 nm 내지 10 nm, 대안적으로 10 nm 내지 20 nm, 대안적으로 20 nm 내지 30 nm, 대안적으로 30 nm 내지 40 nm, 대안적으로 40 nm 내지 50 nm, 대안적으로 50 nm 내지 70 nm, 대안적으로 70 nm 내지 100 nm, 대안적으로 100 nm 내지 150 nm 의 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합일 수도 있다. 일부 실시형태에서, 산질화규소는 PECVD 공정을 포함하지만 이에 제한되지 않는 CVD 공정에 의해 제공된다. 산소 및 질소는 연속적인 다공성 리튬 저장 층 내에 균일하게 제공될 수 있거나, 또는 대안적으로 산소 또는 질소 함량은 저장 층 내에서 위치(예를 들어, 높이)의 함수로서 변화될 수도 있다.
- [0073] 일부 실시형태에서, 질화규소, 이산화규소, 또는 산질화규소는 원자층 증착(ALD) 공정 또는 CVD 공정에 의해 성막될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 전술한 바와 같은 일부 유형의 CVD 공정에 의해 성막된 실리콘을 포함하고, 마지막에 질소- 및 산소-함유 가스 소스가 실리콘 소스와 함께 CVD 성막 챔버에 추가된다.
- [0074] 일부 실시형태에서, 보충 층(제1 보충 층, 제2 보충 층, 또는 임의의 추가 보충 층(들))은 금속 산화물, 금속 질화물, 또는 금속 산질화물, 예를 들어 알루미늄, 티타늄, 바나듐, 지르코늄, 또는 주석, 또는 이들의 혼합물을 함유하는 것들을 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물, 금속 질화물, 또는 금속 산질화물을 포함하는 보충 층은 평균 두께가 약 100 nm 미만, 예를 들어, 약 0.5 nm 내지 약 1 nm, 대안적으로 약 1 nm 내지 약 2 nm, 대안적으로 2 nm 내지 10 nm, 대안적으로 10 nm 내지 20 nm, 대안적으로 20 nm 내지 30 nm, 대안

적으로 30 nm 내지 40 nm, 대안적으로 40 nm 내지 50 nm 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합일 수도 있다. 금속 산화물, 금속 질화물 또는 금속 산질화물은 전이 금속, 인 또는 실리콘과 같은 다른 성분 또는 도펀트를 포함할 수도 있다.

[0075] 일부 실시형태에서, 금속 화합물은 리튬 인 산질화물(LIPON), 리튬 포스페이트, 리튬 알루미늄 산화물, 또는 리튬 란타늄 티타네이트와 같은 리튬 함유 물질을 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 리튬 함유 물질을 포함하는 보충 층의 두께가 0.5 nm 내지 200 nm, 대안적으로 1 nm 내지 10 nm, 대안적으로 10 nm 내지 20 nm, 대안적으로 20 nm 내지 30 nm, 대안적으로 30 nm 내지 40 nm, 대안적으로 40 nm 내지 50 nm, 대안적으로 50 nm 내지 100 nm, 대안적으로 100 내지 200 nm 의 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합일 수도 있다.

[0076] 일부 실시형태에서 금속 화합물은 ALD, 열 증발, 스퍼터링, 또는 e-빔 증발을 포함하는 공정에 의해 성막될 수도 있다. ALD는 통상적으로 기상 화학 공정의 순차적 사용을 기반으로 하는 박막 성막 기술이다. 대부분의 ALD 반응은 통상적으로 전구체라고 하는 적어도 두 가지의 화학물질을 사용한다. 이들 전구체는 순차적이고 자기 제한적인 방식으로 한 번에 하나씩 물질의 표면과 반응한다. 별도의 전구체에 대한 반복적인 노출을 통해 박막이 종종 등각 방식으로 성막된다. 종래의 ALD 시스템에 더하여, 예를 들어, 미국 특허 제7,413,982호에 기술된 바와 같이, 소위 공간 ALD(SALD) 방법 및 물질이 사용될 수 있으며, 그의 전체 내용은 모든 목적을 위해 참조에 의해 본 명세서에 원용된다. 특정 실시형태에서, SALD는 주변 조건 및 압력 하에 수행될 수 있고 종래의 ALD 시스템보다 더 높은 처리량을 가질 수 있다.

[0077] 일부 실시형태에서, 금속 화합물을 성막하는 공정은 무전해 성막, 용액과의 접촉, 반응성 가스와의 접촉, 또는 전기화학적 방법을 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 금속 화합물은 금속성 층을 성막(열 증발, CVD, 스퍼터링, e-빔 증발, 전기화학 성막 또는 무전해 성막을 포함하지만 이에 제한되지 않음)한 후 금속을 금속 화합물로 전환시키는 처리(반응성 용액과의 접촉, 산화제와의 접촉, 반응성 가스와의 접촉 또는 열처리를 포함하지만 이에 제한되지 않음)에 의해 형성될 수도 있다.

[0078] 보충 층은 금속 산화물 및 브릿징(bridging) 유기 물질의 교번 층을 갖는 무기-유기 하이브리드 구조체를 포함할 수도 있다. 이러한 무기-유기 하이브리드 구조체를 때때로 "메탈콘"(metalcone)이라고 한다. 이러한 구조체는 금속 화합물을 적용하기 위한 원자층 증착과 유기물을 적용하기 위한 분자층 증착(MLD)의 조합을 사용하여 만들어질 수 있다. 유기 브릿지는 통상적으로 다수의 작용기를 갖는 분자이다. 하나의 기는 금속 화합물을 포함하는 층과 반응할 수 있고 다른 하나의 기는 새로운 금속을 결합하기 위해 후속 ALD 단계에서 반응에 이용될 수 있다. 히드록시, 카르복실산, 아민, 산 염화물 및 무수물을 포함하지만 이에 제한되지 않는 광범위한 반응성 유기 작용기가 사용될 수 있다. ALD 성막에 적합한 거의 모든 금속 화합물이 사용될 수 있다. 일부 비제한적인 예에는 알루미늄을 위한 ALD 화합물(예: 트리메틸 알루미늄), 티타늄을 위한 ALD 화합물(예: 사염화티타늄), 아연을 위한 ALD 화합물(예: 디에틸 아연) 및 지르코늄을 위한 ALD 화합물(트리스(디메틸아미노)시클로펜타디에닐 지르코늄)이 포함된다. 본 개시의 목적을 위해, 금속 산화물/브릿징 유기물의 이러한 교번 부층 구조체는 메탈콘의 단일 보충 층으로 고려된다. 금속 화합물이 알루미늄을 포함하는 경우, 이러한 구조체는 알루콘(alucone)으로 지칭될 수도 있다. 유사하게, 금속 화합물이 지르코늄을 포함하는 경우, 이러한 구조체는 지르콘(zircon)으로 지칭될 수도 있다. 보충 층으로 적합할 수도 있는 무기-유기 하이브리드 구조체의 추가 예는 미국 특허 9,376,455, 미국 특허 공개 2019/0044151 및 2015/0072119에서 찾을 수 있으며, 이들의 전체 내용은 참조에 의해 본 명세서에 원용된다.

[0079] 일부 실시형태에서, 메탈콘을 갖는 보충 층은 두께가 0.5 nm 내지 200 nm, 대안적으로 1 nm 내지 10 nm, 대안적으로 10 nm 내지 20 nm, 대안적으로 20 nm 내지 30 nm, 대안적으로 30 nm 내지 40 nm, 대안적으로 40 nm 내지 50 nm, 대안적으로 50 nm 내지 100 nm, 대안적으로 100 내지 200 nm 의 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합일 수도 있다.

[0080] 일부 실시형태에서, 보충 층(제1, 제2, 또는 추가 보충 층)은 질화붕소 또는 탄화규소를 포함할 수도 있고 평균 두께가 약 100 nm 미만, 예를 들어, 약 0.5 nm 내지 약 1 nm, 대안적으로 약 1 nm 내지 약 2 nm, 대안적으로 2 nm 내지 10 nm, 대안적으로 10 nm 내지 20 nm, 대안적으로 20 nm 내지 30 nm, 대안적으로 30 nm 내지 40 nm, 대안적으로 40 nm 내지 50 nm 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합일 수도 있다.

[0081] 일부 실시형태에서, 애노드는 적어도 부분적으로 사전 리튬화되며, 즉, 연속적인 다공성 리튬 저장 층 및/또는 금속 산화물 층은 배터리 조립 전에, 즉 배터리 셀에서 애노드를 캐소드와 조합하기 전에, 일부 리튬을 포함한다.

- [0082] 일부 실시형태에서, 리튬 금속(또는 기타 리튬화 물질)은 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 성막하기 전에 금속 산화물 층 상에 성막된다. 리튬은 예를 들어 증발, e-빔 또는 스퍼터링에 의해 성막될 수도 있다. 리튬의 일부는 산화리튬을 형성할 수도 있다. 금속 산화물 층이 전이 금속, 예를 들어, 구리 또는 니켈의 산화물을 포함하는 실시형태에서, 혼합 금속 산화물이 형성될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물 위에 리튬 층의 성막은 애노드의 전기화학적 형성(아래에서 논의됨) 동안 리튬에서 제1 사이클 손실을 감소시킬 수 있다.
- [0083] 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층에서 산소 원자에 대한 성막된 리튬 금속 원자의 비는 적어도 0.02, 대안적으로는 0.05 내지 1.0 의 범위이다. 일부 경우에, 성막된 리튬 금속의 양은 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 최대 리튬 면적 용량의 적어도 1%, 대안적으로 2% 내지 10%, 대안적으로 10% 내지 30%, 대안적으로 30% 내지 50% 의 범위 또는 이들 범위의 임의의 조합에 대응한다.
- [0084] 일부 실시형태에서, 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 배터리 조립 후 제1 전기화학적 사이클 전에, 또는 대안적으로 배터리 조립 전에 적어도 부분적으로 사전 리튬화될 수도 있다. 즉, 일부 리튬은 연속적인 다공성 리튬 저장 층 내에 혼입되어 제1 배터리 사이클 전에도 리튬화 저장 층을 형성할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 리튬화 저장 층은 전기화학적 활성을 유지하고 리튬을 가역적으로 저장하는 것을 계속하는 소판(platelet)을 포함하지만 이에 제한되지 않는 더 작은 구조체로 나누어질 수도 있다. "리튬화 저장 층"은 단순히 리튬 저장 층의 잠재적인 저장 용량의 적어도 일부가 채워져 있지만 반드시 전부는 아니라는 것을 의미한다는 것에 유의한다. 일부 실시형태에서, 리튬화 저장 층은 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 이론 리튬 저장 용량의 1% 내지 10%, 대안적으로 10% 내지 20%, 대안적으로 20% 내지 30%, 대안적으로, 30% 내지 40%, 대안적으로 40% 내지 50%, 대안적으로 50% 내지 60%, 대안적으로 60% 내지 70%, 대안적으로 70% 내지 80%, 대안적으로 80% 내지 90%, 대안적으로 90% 내지 100% 의 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합의 리튬을 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 금속 산화물 층은 리튬의 일부를 포획할 수도 있고, 리튬화 저장 층에서 원하는 리튬 범위를 달성하기 위해 그러한 포획을 고려할 필요가 있을 수도 있다.
- [0085] 일부 실시형태에서 사전 리튬화는 연속적인 다공성 리튬 저장 층 위에, 대안적으로 하나 이상의 리튬 저장 부층 사이에, 또는 둘 다에, 예를 들어 증발, e-빔 또는 스퍼터링에 의해 리튬 금속을 성막하는 것을 포함할 수도 있다. 대안적으로, 사전 리튬화는 애노드를 환원성 리튬 유기 화합물, 예를 들어 리튬 나프탈렌, n-부틸리튬 등과 접촉시키는 것을 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 사전 리튬화는 사전 리튬화 용액에서 리튬 이온의 전기화학적 환원에 의해 리튬을 혼입하는 것을 포함할 수도 있다.
- [0086] 일부 실시형태에서, 사전 리튬화 전에 연속적인 다공성 리튬 저장 층 상에 (위에 기재된) 하나 이상의 보충 층이 형성될 수도 있다. 보충 층(들)은 리튬 혼입율을 제어하는 데 사용될 수도 있다. 보충 층 물질의 비제한적인 예는 질화규소, 금속 산화물, 금속 질화물, 또는 금속 산질화물을 포함한다.
- [0087] 일부 실시형태에서, 사전 리튬화는 연속적인 다공성 리튬 저장 층과 리튬화 물질의 물리적 접촉을 포함한다. 리튬화 물질은 환원성 리튬 화합물, 리튬 금속 또는 안정화된 리튬 금속 분말을 포함할 수도 있으며, 이들 중 어느 것도 리튬 전달 기관 상의 코팅으로서 임의적으로 제공될 수도 있다. 리튬 전달 기관은 금속(예를 들어, 호일로서), 중합체, 세라믹, 또는 이러한 물질의 일부 조합을, 임의적으로 다층 형식으로 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 이러한 리튬화 물질은 애노드를 향하는 전류 세퍼레이터의 적어도 일측면에 제공될 수도 있으며, 즉 전류 세퍼레이터는 또한 리튬 전달 기관으로서 작용한다. 안정화된 리튬 금속 분말("SLMP")은 통상적으로 예를 들어 미국 특허 8,377,236, 6,911,280, 5,567,474, 5,776,369 및 5,976,403에 기술된 바와 같이 리튬 금속 입자 위에 포스페이트, 카보네이트 또는 다른 코팅을 가지며, 이들의 전체 내용은 참조에 의해 본 명세서에 인용된다. 일부 실시형태에서 SLMP는 코팅을 깨고 리튬을 연속적인 다공성 리튬 저장 층 내에 혼입할 수 있게 하기 위해 물리적 압력을 필요로 할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 임의적으로 하나 이상의 보충 층을 통해, 연속적인 리튬 저장 층으로의 리튬 전달을 촉진하기 위해 다른 리튬화 물질이 압력 및/또는 열과 함께 적용될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 애노드와 리튬화 물질 사이에 가해지는 압력은 적어도 200kPa, 대안적으로는 적어도 1000kPa, 대안적으로는 적어도 5000kPa일 수도 있다. 압력은 예를 들어 캘린더링(calendering), 가압 플레이트(pressurized plate)에 의해, 또는 전류 세퍼레이터 상의 리튬화 물질 코팅의 경우에, 한정 또는 다른 가압 피치를 갖는 배터리로의 조립에 의해, 가해질 수도 있다.
- [0088] 일부 실시형태에서, 사전 리튬화는 리튬 혼입 동안, 리튬 혼입 후, 또는 그 동안과 후 둘 다에서 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 열처리하는 것을 포함한다. 열처리는 예를 들어 리튬 확산을 촉진함으로써 연속적인 다공성 리튬 저장 층으로 리튬의 혼입을 보조할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 열처리는 애노드를 50°C 내지 100°C, 대안적으로 100°C 내지 150°C, 대안적으로 150°C 내지 200°C, 대안적으로 200°C 내지 250°C, 대안적으로 250°C

내지 300 °C, 또는 대안적으로 300 °C 내지 350 °C 범위의 온도에 노출시키는 것을 포함한다. 일부 실시형태에서, 열처리하는 산소, 질소, 물 또는 다른 반응성 가스와의 원치 않는 반응을 피하기 위해 제어된 분위기 하에, 예를 들어 진공 또는 아르곤 분위기 하에 행해질 수도 있다.

[0089] 일부 실시형태에서, 사전 리튬화는 예를 들어 리튬-실리콘 합금의 형성으로 인해 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 연화시킬 수도 있다. 이러한 연화는 일부 공정, 예를 들어 볼투를 공정에서 문제를 일으킬 수 있으며, 이에 따라 연화된 리튬 저장 층이 권취 중에 풀리 또는 자체에 달라붙기 시작한다. 사전 리튬화 전에 또는 사전 리튬화 후에 하나 이상의 보충 층을 제공하는 일부 실시형태에서, 애노드의 구조적 무결성 및 가공성이 실질적으로 개선될 수 있다. 일부 실시형태에서, 보충 층(들)은 연화된 리튬 저장 물질과 이러한 표면의 접촉을 방지하거나 감소시키기 위해 다른 표면과의 더 단단한 계면으로서 작용할 수 있다.

[0090] 일부 실시형태에서, 리튬 금속은 연속적인 다공성 리튬 저장 층 위에 성막된 후 리튬 이온 전도성 층의 성막이 뒤따를 수도 있다. 애노드는 리튬 이온 전도성 층의 성막 전에, 리튬 이온 전도성 층의 성막 후에, 또는 양자 모두에서 열처리될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 리튬 금속은 연속적인 다공성 리튬 저장 층 상에 직접 성막된다. 일부 실시형태에서, 보충 층, 예를 들어, 질화규소가 리튬 금속의 성막 전에 연속적인 다공성 리튬 저장 층 상에 성막된다. 일부 실시형태에서, 리튬 이온 전도성 층은 리튬 함유 물질, 금속 산화물, 또는 메탈콘을 포함할 수도 있다. 리튬 이온 전도성 층 물질의 일부 비제한적인 예는 리튬 인 산질화물(LIPON), 리튬 포스페이트, 리튬 알루미늄 산화물, 리튬 탄타늄 티타네이트, 및 알루미늄을 포함한다. 리튬 이온 전도성 층은 예를 들어, 위의 목록으로부터 선택된, 상이한 물질의 다수의 부층을 포함할 수도 있다.

[0091] 일부 실시형태에서, 애노드는 최종 배터리 조립 전에 환원제로 처리될 수도 있다. 환원제는 금속 산화물 층의 적어도 일부를 환원시키기에 충분한 전기화학적 전위를 가질 수도 있다. 환원제는 무기 수소화물, 치환 또는 비치환된 수소화붕소, 아민-보란 또는 음이온성 유기 방향족 화합물을 포함할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 환원제는 환원제에 의해 그 자체가 환원되지 않고 낮은 산소 및 수분을 갖는 제어된 조건 하에 적용되는 비수성 용매에 제공될 수도 있다.

[0092] 열처리하는 사전 리튬화 및 금속 산화물 전구체와 관련하여 위에서 논의되었지만, 일부 실시형태에서 애노드는 사전 리튬화 단계가 있거나 없이 배터리 조립 전에(연속적인 다공성 리튬 저장 층의 성막이 완료된 후, 그러나 애노드가 배터리 셀에서 캐소드와 조합되기 전에) 열처리될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 애노드를 열처리하는 것은, 예를 들어, 집전체(즉, 금속 산화물 층 또는 하지 도전성 금속 층)로부터 금속 또는 임의적인 보충 층으로부터 연속적인 다공성 리튬 저장 층으로의 원자의 이동을 유도함으로써, 다양한 층의 접촉 또는 도전성을 개선할 수 있다. 일부 실시형태에서, 애노드를 열처리하는 것은 제어된 환경에서, 예를 들어, 낮은 산소 및 물 함량(예를 들어, 열화를 방지하기 위해 100ppm 미만 또는 분압이 10Torr 미만, 대안적으로 1 Torr 미만, 대안적으로 0.1 Torr 미만)을 갖는 진공, 아르곤 또는 질소 하에, 행해질 수도 있다. 여기에서 "진공 하"는 일반적으로 (예: 진공 오븐 내) 모든 가스의 총 압력이 10 Torr 미만인 감압 조건을 의미한다. 장비 제한으로 인해, 진공 압력은 통상적으로 약 10^{-8} Torr보다 크다. 일부 실시형태에서, 애노드 열처리하는 오븐, 관로, 적외선 가열 요소, 뜨거운 표면(예: 핫 플레이트)과의 접촉, 또는 플래시 램프에의 노출을 사용하여 수행될 수도 있다. 애노드 열처리 온도와 시간은 애노드의 물질에 따라 다르다. 일부 실시형태에서, 애노드 열처리하는 애노드를 적어도 50 °C, 임의적으로 50 °C 내지 600 °C, 대안적으로 100 °C 내지 250 °C, 대안적으로 250 °C 내지 350 °C, 대안적으로 350 °C 내지 450 °C, 대안적으로 450 °C 내지 600 °C, 대안적으로 600 °C 내지 700 °C, 대안적으로 700 °C 내지 800 °C 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합의 온도로 가열하는 것을 포함한다. 일부 실시형태에서, 애노드 열처리하는, 약 0.1 분 내지 약 1 분의 범위, 대안적으로 약 1 분 내지 약 5 분, 대안적으로 약 5 분 내지 약 10 분, 대안적으로 약 10 분 내지 약 30 분, 대안적으로 약 30 분 내지 약 60 분, 대안적으로 약 60 분 내지 약 90 분, 대안적으로 약 90 분 내지 약 120 분의 범위, 또는 이들의 인접 범위의 임의의 조합일 수도 있다.

[0093] 도 8에 예시된 바와 같이, 본 개시의 애노드를 포함하는 배터리를 제조하기 위한 수많은 공정 흐름 옵션이 있다. 도 8의 모든 단계는 위에서 보다 상세하게 논의되었고, 도 8은 모든 가능성을 망라한 목록은 아니다. 일부 실시형태에서, 적어도 단계(801, 805 및 817)가 뒤따른다. 단계(801)에서, 금속 산화물 층이 도전성 층, 예를 들어, 금속 호일 또는 금속 메쉬와 같은 도전성 금속 층 상에 형성된다. 단계(805)에서, 하나 이상의 연속적인 다공성 리튬 저장 층이 금속 산화물 층 위에 또는 상에 성막된다. 대안적인 실시형태에서, 단계(805)전에, 단계(803)에 도시된 바와 같이 리튬 금속(또는 기타 리튬화 물질)이 금속 산화물 층 상에 성막될 수도 있다. 일부 경우에, 단계(805)에서 형성된 애노드는 배터리로 조립할 준비가 될 수도 있다(단계(817)).

- [0094] 일부 실시형태에서, 단계(805)후에, 사전 리튬화 단계, 예를 들어, 리튬 금속이 연속적인 다공성 리튬 저장 층(들) 상에 성막될 수도 있는 단계(807)가 포함될 수도 있다. 일부 경우에, 단계(807)로부터의 애노드는 배터리로 조립될 준비가 될 수도 있다(단계(817)). 단계(811)에 도시된 바와 같은 다른 실시형태에서, 하나 이상의 리튬 이온 전도성 층(들)은 배터리 조립 단계(817)전에 단계(807)의 제품 상에 성막될 수도 있다.
- [0095] 일부 실시형태에서, 단계(805)후에, 단계(809)에 도시된 바와 같이, 하나 이상의 보충 층이 연속적인 다공성 리튬 저장 층(들) 상에 성막될 수도 있다. 일부 경우에, 단계(809)로부터의 애노드는 배터리로 조립할 준비가 될 수도 있다(단계(817)). 다른 실시형태에서, 예를 들어, 리튬 금속이 보충 층(들) 위에 또는 상에 성막될 수도 있는 단계(813)에 도시된 바와 같이, 사전 리튬화 단계가 포함될 수도 있다. 일부 경우에, 단계(813)로부터의 애노드는 배터리로 조립할 준비가 될 수도 있다(단계(817)). 다른 실시형태에서, 하나 이상의 리튬 이온 전도성 층(들)은 배터리 조립 단계(817)전에 단계(813)의 제품 상에 성막될 수도 있다.
- [0096] 도 8에 도시된 명시적 단계 이외에, 열처리 또는 다른 처리가 단계들 중 어느 것 사이에 수행될 수도 있다. 또한, 언급된 바와 같이, 연속적인 다공성 리튬 저장 층이 아닌 추가 리튬 저장 층이 단계(805)후에 코팅될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 도전성 층이 몰형 막, 예를 들어 금속 호일의 몰 형태인 몰투몰 코팅 방법을 사용하여 하나 이상의 단계가 수행될 수도 있다.
- [0097] 일부 경우에, 개략적인 도 9a에 도시된 바와 같이, 몰투몰 가공은 특정 단계 내에서 수행될 수도 있고 여기서 이러한 단계를 위한 장치(901)는 가공될 막(906)의 물을 유지하기 위한 로딩 도구(905), 및 단계가 완료된 후 가공된 막(908)을 말아올리기 위한 권취 도구(907)와 함께, 예를 들어 층을 성막, 형성 또는 처리하기 위해 필요한 가공 하드웨어(903)를 포함한다. 다음 단계를 수행하기 위해, 가공된 물은 자체 가공 하드웨어(913), 로딩 도구(915), 및 권취 도구(917)를 갖는 가공 장치(911)로 전달될 수도 있다. 전달 동안, 물은 단계에 따라, 제어된 환경, 예를 들어, 낮은 산소 또는 수분에서 유지될 수도 있다.
- [0098] 일부 경우에, 몰투몰 가공은 도 9b에 개략적으로 도시된 바와 같이 한 단계로 가공된 막을 다음 단계 또는 장치로 직접 전달하는 것을 포함할 수도 있다. 가공 장치(921)는 장치(901)와 유사하지만, 권취 도구가 없다. 장치(921)는 가공될 막(926)의 물을 유지하기 위한 로딩 도구(925) 및 예를 들어 층을 성막, 형성 또는 처리하기 위한 적절한 가공 하드웨어(923)를 포함한다. 제1 단계로부터의 가공된 막(928)은 다른 공정 단계를 받기 위해 가공 장치(931)로 이동한다. 장치(931)는 예를 들어 층을 성막, 형성 또는 처리하기 위한 적절한 가공 하드웨어(933), 및 다음 단계가 완료된 후에 가공된 막(938)을 말아올리기 위한 권취 도구(937)를 포함한다. 도시되지 않았지만, 가공된 막(938)은 대신에 권취 없이 또 다른 가공 장치로 이동할 수도 있다. 또한, 별개의 유닛으로 도시되어 있지만, 일부 실시형태에서 장치(921) 및 장치(931)는 공통 챔버를 공유할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 하나의 공정이 다른 것으로 오염되는 것을 방지하거나 하나의 공정이 다른 것보다 더 적은 시간을 요구하는 경우 막 수송 속도 버퍼로서 작용하도록 설계된 장치(921 및 931) 사이에 챔버 또는 구역이 제공될 수도 있다.
- [0099] 위의 실시형태들의 다양한 조합이 다른 것과 인터페이스하는 하나의 장치의 호환성에 따라 함께 사용될 수도 있다. 제조 장비는 슬리팅 스테이션을 더 포함할 수도 있다.
- [0100] 배터리 피쳐
- [0101] 앞의 설명은 주로 리튬 이온 배터리(LIB)의 애노드(부극)에 관한 것이다. LIB는 통상적으로 캐소드(정극), 전해질 및 세퍼레이터(고체 상태 전해질을 사용하지 않는 경우)를 포함한다. 잘 알려진 바와 같이, 배터리는 세퍼레이터가 개재되는 애노드와 캐소드의 다층 스택으로 형성될 수 있다. 대안적으로, 단일 애노드/캐소드 스택은 소위 젤리롤로 형성될 수 있다. 이러한 구조체는 원하는 전기 접촉을 갖는 적절한 하우징에 제공된다.
- [0102] 일부 실시형태에서, 배터리는, 예를 들어, 미국 공개 출원 2018/0145367 및 2018/0166735에 기재된 바와 같이 배터리의 팽창을 제한하기 위해 한정 피쳐(confinement feature)로 구성될 수 있으며, 이들의 전체 내용은 모든 목적을 위해 참조에 의해 본 명세서에 인용된다. 일부 실시형태에서, 예를 들어, 인장 스프링 또는 클립, 압축성 막 등을 사용하여 애노드와 캐소드 사이에 물리적 압력이 가해진다. 한정, 압력 또는 한정과 압력 둘 다는, 애노드가, 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 팽창 및 수축을 유발할 수도 있는, 형성 및 사이클링 동안 집전체와 활성 접촉 상태를 유지하도록 보장하는 데 도움이 될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 금속성 또는 다른 경성 원통형 하우징을 사용하는 젤리롤 배터리 설계는 효과적인 한정, 압력, 또는 한정과 압력 둘 다를 제공할 수도 있다.
- [0103] 도 10은 본 개시의 일부 실시형태에 따른 배터리의 개략 단면도이다. 배터리(790)는 상단 플레이트(760), 하단

플레이트(762), 애노드 측면 플레이트(764) 및 캐소드 측면 플레이트(766)를 포함하며, 이들은 애노드(700), 캐소드(740) 및 개재 세퍼레이터(730)의 스택을 위한 하우징의 일부를 형성한다. 애노드는 애노드 측면 플레이트(764)를 통해 연장되는 애노드 리드(722)에 연결된 애노드 버스(720)에 부착된다. 캐소드는 캐소드 측면 플레이트(766)를 통해 연장되는 캐소드 리드(752)에 연결된 캐소드 버스(750)에 부착된다. 배터리(790)는 공간을 채우고 세퍼레이터(730)를 포화시키는 전해질(780)을 더 포함한다. 상단 압축 부재(770) 및 하부 압축 부재(772)는 애노드와 캐소드 사이에 물리적 압력(화살표)을 가한다. 압축 부재는 예를 들어 다공성 중합체 또는 규소 수지(silicone)로 만들어진 압축성 막일 수도 있다. 대안적으로, 압축 부재는 예를 들어 다공성 중합체 또는 규소 수지로 만들어진 압축성 피처의 어레이를 포함할 수도 있다. 대안적으로, 압축 부재는 스프링 또는 스프링 어레이를 포함할 수도 있다. 대안적으로, 압축 부재는 압축 클립 또는 클램프의 두 측면에 대응할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 세퍼레이터는 압축성 막으로서 작용할 수도 있다. 일부 실시형태에서 상단 및 하단 플레이트는 한 재료로 형성될 수도 있거나 및/또는 변형에 저항하여 배터리 팽창을 한정하도록 구조화될 수도 있다.

[0104] 캐소드

[0105] 정극(캐소드) 물질은 리튬 금속 산화물 또는 화합물(예: LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, $\text{LiFe}_2(\text{SO}_4)_3$, 또는 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$), 탄소 불화물, 금속 불화물, 예컨대 철 불화물(FeF_3), 금속 산화물, 황, 셀레늄, 황-셀레늄 및 이들의 조합을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 캐소드 활물질은 통상적으로 도전성 캐소드 집전체 상에 또는 이와 전기적으로 소통하게 제공된다.

[0106] 일부 실시형태에서, 본 개시의 사전 리튬화된 애노드는 황, 셀레늄, 또는 황과 셀레늄 양자 모두를 포함하는 캐소드(본 명세서에서 "칼코젠 캐소드"로 총칭됨)와 함께 사용된다. 일부 실시형태에서, 본 개시의 사전 리튬화된 애노드는 활물질 층을 갖는 칼코젠 캐소드와 쌍을 이룰 수도 있으며, 여기서 활물질 층은 탄소 물질, 및 Se , Se_yS_x , Te_yS_x , $\text{Te}_z\text{Se}_y\text{S}_x$, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 포함할 수도 있고, 여기서 x , y 및 z 는 0과 1 사이의 임의의 값이고, y 와 x 의 합은 1이고, z , y 및 x 의 합은 1이고, 그 화합물은, 미국 공개출원 2019/0097275에 기재된 바와 같이, 탄소 물질에 함침되고, 이는 모든 목적을 위해 본 명세서에 참조에 의해 인용된다. 화합물은 활물질층 총 중량을 기준으로 9 내지 90 중량%의 양으로 존재할 수도 있다. 상기 칼코젠 캐소드 활물질 층은 전체적인 전도성 및 물리적 내구성을 향상시키기 위해 전도성 탄소 나노튜브를 더 포함하고 보다 빠른 충전 및 방전을 가능하게 할 수도 있다. 탄소 나노튜브의 존재는 더 큰 가요성을 갖는 더 두꺼운 코팅을 추가로 가능하게 하여 더 높은 용량을 가능하게 할 수 있다.

[0107] 칼코젠 캐소드는 일반적으로 리튬 금속 애노드와 쌍을 이룬다. 그러나, 리튬 금속 애노드는 다루기 어렵고, 열화되기 쉬우며, 또한 파괴적인 쇼트를 유발할 수 있는 위험한 수치상 리튬의 형성을 허용할 수도 있다. 일부 실시형태에서, 본 개시의 사전 리튬화된 애노드는 순수한 리튬 애노드의 동등한 에너지 저장 용량을 달성할 수 있지만, 다루기가 훨씬 더 쉽고 수치상 리튬을 형성하는 경향이 적어서, 칼코젠 캐소드와 더 상용성이 되게 한다.

[0108] 전류 세퍼레이터

[0109] 전류 세퍼레이터는 애노드와 캐소드 사이에서 이온이 흐를 수 있게 하지만 직접적인 전기 접촉을 방지한다. 이러한 세퍼레이터는 통상적으로 다공성 시트이다. 비수성 리튬 이온 세퍼레이터는 특히 소형 배터리용으로 통상적으로 폴리올레핀으로 만들어진 단층 또는 다층 중합체 시트이다. 가장 일반적으로, 이들은 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌을 기반으로 하지만, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)도 사용될 수 있다. 예를 들어, 세퍼레이터는 >30% 기공도, 낮은 이온 저항률, ~10 내지 $50\mu\text{m}$ 의 두께 및 높은 벌크 천공 강도를 가질 수 있다. 세퍼레이터는 대안적으로, 예를 들어 더 높은 기계적 및 열적 안정성을 제공하기 위해, 유리 물질, 세라믹 물질, 중합체에 임베딩된 세라믹 물질, 세라믹으로 코팅된 중합체, 또는 기타 복합재 또는 다층 구조체를 포함할 수도 있다. 언급된 바와 같이, 세퍼레이터는 리튬 금속과 같은 리튬화 물질, 환원성 리튬 화합물, 또는 적어도 애노드를 향하는 측면에 코팅된 SLMP 물질을 포함할 수도 있다.

[0110] 전해질

[0111] 리튬 이온 셀 내 전해질은 액체, 고체 또는 겔일 수도 있다. 통상적인 액체 전해질은 하나 이상의 용매 및 하나 이상의 염을 포함하며, 이 중 적어도 하나는 리튬을 포함한다. 처음 몇 번의 충전 사이클(때로는 형성 사이클이라고도 함) 동안, 유기 용매 및/또는 전해질은 부극 표면에서 부분적으로 분해되어 SEI(Solid-Electrolyte-Interphase) 층을 형성할 수도 있다. SEI는 일반적으로 전기적으로 절연성이지만 이온적으로 전도성이 있어, 리튬 이온이 통과될 수 있게 한다. SEI는 나중의 충전 사이클에서 전해질의 분해를 줄일 수도 있다.

- [0112] 일부 리튬 이온 셀에 적합한 비수성 용매의 일부 비제한적 예는 하기: 환형 카보네이트(예: 에틸렌 카보네이트(EC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 및 비닐에틸렌 카보네이트(VEC)), 비닐렌 카보네이트(VC), 락톤(예: 감마-부티로락톤(GBL), 감마-발레로락톤(GVL) 및 알파-안젤리카 락톤(AGL)), 선형 카보네이트(예: 디메틸 카보네이트(DMC)), 메틸 에틸 카보네이트(MEC, 또한 일반적으로 EMC로 약칭됨), 디에틸 카보네이트(DEC), 메틸 프로필 카보네이트(MPC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸 부틸 카보네이트(NBC) 및 디부틸 카보네이트(DBC)), 에테르(예: 테트라히드로푸란(THF), 2-메틸테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄(DME), 1,2-디에톡시에탄 및 1,2-디부톡시에탄), 니트릴(예: 아세토니트릴 및 아디포니트릴) 선형 에스테르(예: 메틸 프로피오네이트, 메틸 피발레이트, 부틸 피발레이트 및 옥틸 피발레이트), 아마이드(예: 디메틸 포름아미드), 유기 포스페이트(예: 트리메틸 포스페이트 및 트리옥틸 포스페이트), S=O 기를 함유하는 유기 화합물(예: 디메틸 술폰 및 디비닐 술폰), 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0113] 비수성 액체 용매는 조합하여 사용될 수 있다. 이들 조합의 예는 환형 카보네이트-선형 카보네이트, 환형 카보네이트-락톤, 환형 카보네이트-락톤-선형 카보네이트, 환형 카보네이트-선형 카보네이트-락톤, 환형 카보네이트-선형 카보네이트-에테르, 및 환형 카보네이트-선형 카보네이트-선형 에스테르의 조합을 포함한다. 일부 실시형태에서, 환형 카보네이트는 선형 에스테르와 조합될 수도 있다. 또한, 환형 카보네이트는 락톤 및 선형 에스테르와 조합될 수도 있다. 일부 실시형태에서, 환형 카보네이트 대 선형 에스테르의 중량비, 또는 대안적으로 부피비는 1:9 내지 10:1, 대안적으로 2:8 내지 7:3의 범위이다.
- [0114] 액체 전해질용 염은 하기 비제한적인 예 중 하나 이상을 포함할 수도 있다: LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$, 환형 알킬 기를 갖는 리튬 염(예: $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_{2x}\text{Li}$ 및 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_{2x}\text{Li}$), 및 이들의 조합. 일반적인 조합은 하기를 포함한다: LiPF_6 과 LiBF_4 ; LiPF_6 과 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$; 및 LiBF_4 과 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.
- [0115] 일부 실시형태에서, 액체 비수성 용매(또는 용매의 조합) 중 염의 총 농도는 적어도 0.3M, 대안적으로 적어도 0.7M이다. 농도 상한은 용해도 한계 및 작업 온도 범위에 의해 조종될 수 있습니다. 일부 실시형태에서, 염의 농도는 약 2.5M 이하, 대안적으로 약 1.5M 이하이다.
- [0116] 일부 실시형태에서, 배터리 전해질은 비수성 이온성 액체 및 리튬 염을 포함한다.
- [0117] 고체 전해질은 세퍼레이터 자체의 역할을 하기 때문에 세퍼레이터 없이 사용될 수도 있다. 이는 전기적으로 절연성이 있고, 이온적으로 전도성이 있고 전기화학적으로 안정하다. 고체 전해질 구성에서, 전술한 액체 전해질 셀을 위한 것과 동일할 수 있는 리튬 함유 염이 사용되지만 유기 용매에 용해되기 보다는, 고체 중합체 복합체에 유지된다. 고체 중합체 전해질의 예는 전해질 염의 리튬 이온이 전도 동안 부착 및 이동하는 데 이용 가능한 고립 전자 쌍을 갖는 원자를 함유하는 단량체로부터 제조된 이온 전도성 중합체, 이를테면 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 또는 염화물 또는 이들 유도체의 공중합체, 폴리(클로로트리플루오로에틸렌), 폴리(에틸렌-클로로트리플루오로-에틸렌), 또는 폴리(플루오르화 에틸렌-프로필렌), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 및 옥시메틸렌 결합 PEO, 삼관능성 우레탄으로 가교된 PEO-PPO-PEO, 폴리(비스(메톡시-에톡시-에톡사이드))-포스파젠(MEEP), 이관능성 우레탄으로 가교된 트리올형 PEO, 폴리((올리고)옥시에틸렌)메타크릴레이트-코-알칼리 금속 메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리메틸아크릴로니트릴(PMAN), 폴리실록산 및 이들의 공중합체 및 유도체, 아크릴레이트계 중합체, 다른 유사한 무용매 중합체, 축합되거나 가교되어 상이한 중합체를 형성하는 전술한 중합체의 조합, 및 전술한 중합체의 임의의 중합체의 물리적 혼합물일 수도 있다. 얇은 라미네이트의 강도를 향상시키기 위해 위의 중합체와 조합하여 사용될 수도 있는 다른 덜 전도성인 중합체는 폴리에스테르(PET), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리카보네이트(PC), 폴리페닐렌 술파이드(PPS) 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 포함한다. 이러한 고체 중합체 전해질은 위에 열거한 소량의 유기 용매를 더 포함할 수도 있다. 중합체 전해질은 이온성 액체 중합체일 수도 있다. 이러한 중합체계 전해질은 커튼 코팅, 슬롯 코팅, 스핀 코팅, 잉크젯 코팅, 스프레이 코팅 또는 다른 적절한 방법과 같은 임의의 수의 중래의 방법을 사용하여 코팅될 수 있다.
- [0118] 다양한 기능을 제공하기 위해 첨가제가 전해질에 포함될 수도 있다. 예를 들어, 불포화 이중 결합을 갖는 중합성 화합물과 같은 첨가제를 첨가하여 SEI를 안정화 또는 개질할 수도 있다. 특정 아민 또는 봉산염 화합물은 캐소드 보호제로 작용할 수 있다. 루이스 산을 첨가하여 PF_6^- 과 같은 불소 함유 음이온을 안정화할 수 있다. 안전성 보호제는 과충전을 보호하기 위한 것(예: 아니솔) 또는 난연제로 작용하는 것(예: 알킬 포스페이트)을 포함

한다.

- [0119] 일부 실시형태에서, 고체 상태 전해질은 증착되거나, 용액 코팅되거나, 용융 코팅되거나, 또는 이들의 조합일 수도 있다. 용액 또는 용융물로부터 증착되거나 코팅되든지 간에, 본 개시의 실시형태는 나노구조화 디바이스에 비해 유리하다. 증착된 고체 상태 전해질의 경우, 본 개시의 애노드는 나노- 또는 마이크로-구조화 디바이스가 갖는 물리적 "음영"(shadowing) 문제를 갖지 않는다. 음영은 전해질의 불균일한 성막을 일으킬 것이다. 본 명세서에 개시된 애노드는 일반적으로 전술한 바와 같이 고 종횡비 구조체를 갖지 않아, 음영 효과가 전혀 없거나 또는 작다. 증착된 고체 전해질은 느린 원자층 또는 다른 등각 코팅 방법에 의존하지 않고 본 개시의 애노드 위에 균일하고 신속하게 성막될 수 있다. 용액 또는 용융-성막된 고체 상태 전해질의 경우, 본 개시의 애노드는 코팅 작업에 의해 야기되는 응력 및 전단력에 더 강건할 수 있다. 고 종횡비의 나노- 또는 마이크로-구조체는 이러한 힘으로 인해 파손되기 쉽다.
- [0120] 일부 실시형태에서, 원래의 사이클되지 않은 애노드는, 예를 들어 정상적인 배터리 사용으로부터 또는 이전의 "전기화학적 형성 단계"로부터 전기화학적 충전/방전 동안 구조적 또는 화학적 변화를 겪을 수도 있다. 당업계에 알려진 바와 같이, 전기화학적 형성 단계는 초기 SEI 층을 형성하기 위해 일반적으로 사용되며 낮은 전류 및 제한된 전압의 비교적 온화한 조건을 포함한다. 이러한 전기화학적 충전/방전 사이클로부터 부분적으로 제조된 개질된 애노드는 원래의 사이클되지 않은 애노드에 비해 이러한 구조적 및/또는 화학적 변화에도 불구하고 여전히 우수한 성능 특성을 가질 수 있다.
- [0121] 예
- [0122] 애노드 1 - 10를 위해, 도전성 금속층(니켈) 위에 금속 산화물 층(산화니켈)이 있는 집전체는 머플로(가열 공기)에 니켈 호일을 놓고 호일을 700 °C에서 30분 동안 유지한 다음 실온으로 냉각하여 제조되었다. 금속 산화물 두께는 대략 0.7 내지 1.2 마이크론이었다.
- [0123] 애노드 1(보충 층 없음)
- [0124] 집전체는 실리콘의 소스로 실란 가스 및 아르곤 캐리어 가스를 사용하는 고밀도 플라즈마 강화 화학 기상 증착 도구(HDPECVD)에 배치되었다. 니켈 호일의 일 측면 상에 약 0.8mg/cm²의 총 로딩으로 비정질 실리콘을 성막하여 약 4µm 두께를 갖는 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 형성하였다.
- [0125] 애노드 2(Si₃N₄ 보충 층)
- [0126] 애노드 2는 애노드 1과 동일한 방식으로 제조되었지만 HDPECVD 도구로부터 제거하기 전에, 질소 소스를 실란/Ar 가스 혼합물에 첨가하고 30nm의 실질적으로 화학량론적인 질화규소를 성막하여 연속적인 다공성 리튬 저장 층(a-Si)위에 보충 층을 형성했다.
- [0127] 애노드 3(Si₃N₄ / TiO₂ 보충 층)
- [0128] 애노드 3은 애노드 1과 동일한 방식으로 제조되었지만 HDPECVD 도구로부터 제거하기 전에, 질소 소스를 실란/Ar 가스 혼합물에 첨가하고 15 nm의 실질적으로 화학량론적인 질화규소를 성막하여 연속적인 다공성 리튬 저장 층(a-Si)위에 제1 보충 층을 형성했다. 애노드를 ALD 도구로 옹기고 6 nm 이상화티타늄을 제1 보충 층 위에 성막하여 제2 보충 층을 형성했다.
- [0129] 하프 셀
- [0130] 각 애노드의 1.27cm 직경 펀치를 사용하여 하프 셀을 제작했다. 리튬 금속은 Celgard™ 세퍼레이터를 사용하여 테스트 애노드에서 분리된 상대 전극의 역할을 했다. 전해질 용액은 a) 3:7 EC:EMC(중량비)중의 88 중량%의 1.0 M LiPF₆; b) 10 wt.% FEC; 및 c) 2 wt.% VC를 포함했다. 애노드는 먼저 전기화학적 형성 단계를 받았다. 당업계에 공지된 바와 같이, 전기화학적 형성 단계는 초기 SEI 층을 형성하기 위해 사용된다. 애노드가 과도하게 응력을 받지 않도록 보장하기 위해 낮은 전류 및/또는 제한된 전압의 비교적 온화한 조건이 사용될 수도 있다. 예를 들어, 전기화학적 형성은 C/20 내지 C/5 범위의 낮은 C 레이트에서 여러 사이클을 포함할 수도 있다. 실리콘은 리튬 이온 배터리에 사용될 때 약 3600mAh/g의 이론적인 충전 용량을 갖지만, 전체 용량의 일부만 사용하면 사이클 수명이 크게 향상되는 것으로 밝혀졌다. 달리 명시되지 않는 한, 성능 사이클링은 총 용량의 약 1/3, 즉 약 1200mAh/g("정격 용량")을 사용하도록 설정되었다. 달리 언급하지 않는 한, 성능 사이클링 프로토콜은 일반적으로 3C 충전 및 대략 20% 충전 상태로의 C/3 방전을 포함하였다. 충전과 방전 사이클 사이에 10분의 휴지

(rest)가 제공되었다.

- [0131] 사이클 수(#)의 함수로서 방전 용량의 플롯이 도 11에 도시되어 있다. 모든 애노드는 이들 공격적인 충전 조건 (3C)하에서도 양호한 사이클 수명을 갖는다. 애노드 1은 쇠퇴(decay)의 징후를 보이기까지 약 300주기 동안 지속되었다. 보충 층을 추가하면, 전체 시작 용량의 작은 손실(약 10%)만으로, 쇠퇴 징후까지 애노드 2의 사이클 수명이 약 400 사이클로 연장되었다(~30% 증가). 또한, 나타나는 경우, 애노드 1보다 쇠퇴율이 상당히 낮았다. 제1 및 제2 보충 층을 추가하면 전체 용량의 훨씬 더 작은 손실(약 5%)로 쇠퇴 징후까지 애노드 3의 사이클 수명이 거의 500 사이클로 연장되었다(애노드 1에 비해 ~60% 증가). 또한, 나타나는 경우, 애노드 1보다 쇠퇴율이 상당히 낮았다. 애노드 1 - 3에 대한 초기 충전 용량의 80%까지의 사이클 측면에서 사이클 수명은 다른 애노드와 함께 아래 표 1에 표로 만들어져 있다.
- [0132] 위에서 설명한 것과 유사한 방식으로 추가 애노드를 준비하고 하프 셀에서 테스트했다.
- [0133] 애노드 4(보충 층 없음)
- [0134] 애노드 4는 애노드 1과 실질적으로 동일했다. 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 두께가 약 4 μ m이고 밀도가 약 1.8 내지 2.0g/cm³ 범위인 비정질 실리콘을 포함하였다.
- [0135] 애노드 5(Si₃N₄ / Al₂O₃ 보충 층)
- [0136] 애노드 5은 애노드 4과 실질적으로 동일했지만 HDPECVD 도구로부터 제거하기 전에, 질소 소스를 실란/Ar 가스 혼합물에 첨가하고 15 nm 의 실질적으로 화학량론적인 질화규소를 성막하여 연속적인 다공성 리튬 저장 층(a-Si) 위에 제1 보충 층을 형성했다. 애노드를 ALD 도구로 옹기고 6nm의 산화알루미늄을 질화규소 위에 성막했다. 아래의 후속 테스트에서, 이 셀은 전기화학적 형성 단계를 견뎌내지 못했다. 따라서, 일부 실시형태에서, 질화규소의 제1 보충 층을 사용할 때, 산화알루미늄을 제2 보충층으로 사용하지 않는 것이 바람직할 수 있다. 놀랍게도, 산화알루미늄은 성능이 좋지 않으며 이 경우 이산화티타늄이 더 나은 제2 보충 층으로 나타난다.
- [0137] 애노드 6(TiO₂ / Al₂O₃ 보충 층)
- [0138] 애노드 6은 ALD에 의해 다수의 보충 층이 성막되었다는 점을 제외하고는 애노드 4와 유사했다. 제1 보충 층은 10 nm 이산화티타늄을 포함하였고 제2 보충 층은 4 nm 산화알루미늄을 포함하였다. 아래 표 1에서 볼 수 있듯이, 사이클 수명은 보충 층이 없는 애노드 4에 비해 상당히 개선된다.
- [0139] 애노드 7(Al₂O₃ / TiO₂ 보충 층)
- [0140] 애노드 6은 ALD에 의해 다수의 보충 층이 성막되었다는 점을 제외하고는 애노드 4와 유사했다. 제1 보충 층은 10 nm 산화알루미늄을 포함하였고 제2 보충 층은 4 nm 이산화티타늄을 포함하였다. 표 1에 나타난 바와 같이, 사이클 수명은 받아들일 수 있었지만, 보충 층이 없는 애노드 4만큼 좋지 않았고 역 보충 층 구조체를 갖는 애노드 5보다 훨씬 낮았다. 애노드 7의 구조체를 사용하는 다른 이유가 있을 수 있지만, 일부 실시형태에서, 다수의 금속 산화물 보충 층을 사용할 때, 산화알루미늄을 제1 보충 층으로 사용하지 않는 것이 바람직할 수도 있다. 놀랍게도, 산화알루미늄은 성능이 좋지 않으며 이 경우 이산화티타늄이 더 나은 제1 보충 층으로 나타난다.
- [0141] 애노드 8(60 nm SiO₂ 보충 층)
- [0142] 애노드 8은 애노드 4와 유사했지만, HDPECVD 도구로부터 제거하기 전에, 산소 가스를 실란/Ar 가스 혼합물에 첨가하고 60 nm 의 실질적으로 화학량론적인 이산화규소를 성막하여 연속적인 다공성 리튬 저장 층(a-Si) 위에 보충 층을 형성했다. 표 1에서 보는 바와 같이, 이산화규소는 면적 전하 용량의 감소를 유발하지만, 사이클 수명은 상당히 개선될 수 있다. 정격 용량을 1600mAh/g으로 증가시킴으로써, 애노드 4와 유사하게 면적 전하 용량을 회복할 수 있으며 사이클 수명이 여전히 연장된다.
- [0143] 애노드 9(120 nm SiO₂ 보충 층)
- [0144] 애노드 9는 120 nm의 실질적으로 화학량론적인 이산화규소가 성막된 점을 제외하고는 애노드 8과 유사하였다. 표 1에서 보는 바와 같이 이산화규소는 면적 전하 용량의 감소를 일으키지만, 사이클 수명이 상당히 향상될 수 있다. 정격 용량을 1600mAh/g으로 증가시킴으로써, 애노드 4와 유사하게 면적 전하 용량을 회복할 수 있으며 사이클 수명이 여전히 연장된다.

[0145] 애노드 10(SiO_x 리튬 저장 부층)

[0146] 애노드 10은 애노드 4와 유사했지만, HDPECVD 도구로부터 제거하기 전에, 산소 가스를 가스 혼합물에 첨가하고 약 250 nm 의 아화학량론적인 산화규소를 성막하여 비정질 실리콘 위에 리튬 저장 부층을 형성했다. SiO_x 부층의 화학량론은 확실하게 알려져 있지 않지만, 산소 가스 유량은 실질적으로 화학량론적인 이산화규소를 만드는 데 사용되는 유량의 약 12%만으로 설정되었다. a-Si 및 SiO_x의 조합된 부층의 전체 두께 및 밀도는 각각 약 4.5 μm 및 2.1g/cm³ 이었다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 애노드 10은 SiO_x 부층이 없는 애노드 4에 비해 개선된 사이클 수명을 갖는다. 표 1의 사이클 수명은 2회 반복의 평균이다.

표 1

[0147] 표 1. 모두 3C 충전 C/3 방전에서, 애노드 1 - 10의 다양한 성능 파라미터

| 애노드 # | 파라미터 | | |
|-------|---------------|---------------------------------|---------------------|
| | 정격 용량 (mAh/g) | 초기 충전 용량 (mAh/cm ²) | 초기 충전 용량의 80%로의 사이클 |
| 1 | 1197 | 0.83 | 347 |
| 2 | 1202 | 0.77 | 472 |
| 3 | 1201 | 0.79 | 580 |
| 4 | 1237 | 0.83 | 354 |
| 5 | 전기화학적 형성 실패 | | |
| 6 | 1214 | 0.76 | 498 |
| 7 | 1214 | 0.76 | 273 |
| 8 | 1228 | 0.65 | 689 |
| 8 | 1573 | 0.83 | 583 |
| 9 | 1204 | 0.57 | 977 |
| 9 | 1584 | 0.76 | 616 |
| 10 | 1123 | 0.76 | 576 |

[0148] 애노드 11

[0149] 애노드 11을 위해 상이한 집전체를 준비했다. 구체적으로, 50 nm TiO₂(금속 산화물) 층이 ALD에 의해 도전성 상용 구리 호일 상에 성막되었다. 약 225 W 의 RF 전력에서 50분 동안 작동되는 약 300 °C 의 Oxford Plasmalabs System 100 PECVD 도구를 사용하여 TiO₂ 위에 실리콘을 성막했다. 성막 가스는 붕소 함유 도펀트 가스와 함께 각각 약 1 대 11의 가스 유량비를 갖는 실란 및 아르곤의 혼합물이었다. 수소 가스는 사용되지 않았다. 약 1.7 g/cm³ 의 밀도를 갖는 약 14μm 두께의 접착성 붕소 도핑된 비정질 실리콘 막이 성막되었다.

[0150] 애노드 11A - 11E

[0151] 실리콘 성막 후, 애노드 11의 샘플을 아르곤 하의 관로로 옮기고 다양한 시간과 온도로 열처리하여 아래 표 2에 나타낸 바와 같이 애노드 11A - 11E를 형성했다.

[0152] 애노드 11 및 11A - 11E는 더 큰 충전 용량으로 인해 셀 펀치 크기가 감소되었다는 점을 제외하고는 이전에 설명한 대로 하프 셀에서 테스트되었다. 형성 사이클의 종료시, 전체 면적 전하 용량은 최종 형성 사이클 전류 효율과 함께 전기화학적으로 측정되었다. 이들 데이터는 표 2에도 나와있다.

표 2

[0153] 표 2 - 애노드 열처리 시간 및 온도

| 애노드 | 시간 (분) | 온도 (°C) | 전체 면적 충전 용량 (mAh/cm ²) | 쿨럼 효율 최종 형성 사이클 (%) |
|-----|--------|---------|------------------------------------|---------------------|
| 11 | n/a | n/a | 6.0 | 99 |
| 11A | 60 | 475 | 6.5 | 99 |
| 11B | 15 | 475 | 6.7 | 99 |
| 11C | 120 | 475 | 6.9 | 99 |
| 11D | 15 | 375 | 6.0 | 99 |

| | | | | |
|-----|----|-----|-----|----|
| 11E | 15 | 575 | 6.5 | 99 |
|-----|----|-----|-----|----|

- [0154] 모든 애노드는 매우 높은 면적 전하 용량을 갖지만, 표 2의 데이터는 애노드 열처리가 475 °C 또는 575 °C에서 처리될 때 일부 추가 충전 용량을 드러내는 것으로 보임을 보여준다(열처리 없는 애노드 11보다 약 8% ~ 15% 높음). 이러한 개선은 리튬 이온 배터리에서 상업적으로 중요하며; 셀의 충전 용량을 증가시키거나; 셀 충전 용량을 유지하면서 셀의 중량 및/또는 부피를 감소시키거나; 전체 셀 충전 용량을 유지하면서 정격 용량을 낮추어 사이클 수명을 늘리거나; 또는 일부 조합에 사용될 수 있다. 사이클링 조건에서 애노드 11 및 11A - 11E의 성능은 이전에 설명한 대로, 그러나 C/3, 1C 및 3.2C 충전(모두 C/3 방전을 가짐) 테스트되었다. 애노드는 약 1100 mAh/g로 정격 용량화되었다. C/3 및 1C 충전 스케줄에 대해, 셀을 2.0 mAh/cm²의 타겟 초기 면적 충전 용량으로 사이클링되었다. 높은 충전을 3.2C 테스트는 3.2C의 충전 전류로 완료되었으며, 총 시간 제한은 15분이었다. 이것은 업계에서 수행되는 일반적인 급속 충전 테스트이다(“Battery Test Manual for Electric Vehicles”, Jon P. Christophersen, June 2015, INL/EXT-15-34184 Revision 3, page 5 참조). 셀이 정전류 방식으로 그의 충전을 모두 완료하면, 그의 정격 용량의 3.2*0.25 또는 80%를 달성할 것이고, 이 경우 이것은 1.6 mAh/cm²이다. 15분 전에 충전 전압 제한에 도달한 셀은 정전류 방식 및 전위차 방식 모두로 충전할 것이다. 후자의 충전 부분은 셀이 그 정격 용량의 80% 미만을 달성하게 할 것이다. 이들 애노드 중 어느 것도 사이클링을 완료하지 않았거나 초기 충전 용량의 80%에 도달하지 않았지만(약 400 사이클에서 그렇게 한 애노드 11A는 제외), 플롯들이 도 12(C/3 충전), 도 13(1C) 및 도 14(3.2C)에 도시되어 있다. 테스트 셀은 모두 동시에 시작되는 것은 아니었으므로, 다양한 사이클링 단계에 있다.
- [0155] 도 12를 검토하면 C/3 충전에서 애노드 사이에 아직 어떠한 실질적인 차이도 없음이 나타난다.
- [0156] 도 13은 다른 모든 애노드에 비해 사이클 25-60에서 애노드 11 성능의 하락(dip)을 나타낸다. 또한 애노드 11은 약 사이클 225에서 시작하는 일부 사이클 페이딩을 보여주고 있는 것으로 보인다. 이 글에서 적어도 230 사이클(11A @ 276 사이클 및 11B @ 237 사이클)에 도달한 두 개의 열처리된 애노드 중에서, 그러한 페이딩은 관찰되지 않았다. 따라서, C/3보다 빠른 충전율에서, 열처리된 애노드는 개선된 사이클 수명을 나타내는 것으로 보인다.
- [0157] 도 14는 열처리되지 않은 애노드 11이 3.2C에서 80% 충전 상태에 결코 도달하지 않으며, 즉 1.6 mAh/cm² 대신에, 애노드 11은 약 1.25 mAh/cm²에만 도달한다는 것을 보여준다. 그의 더 저항성 특성으로 인해, 그것은 15분의 정전류 방식 충전을 완료하지 못한다. 대조적으로, 열처리된 애노드는 적어도 몇 사이클 동안 80% 충전 상태에 도달한다; 그의 용량이 1.6 mAh/cm² 제한 용량에 더 가깝다는 사실은 그의 충전의 대부분이 정전류 방식을 유지한다는 것을 나타낸다. (애노드 1 - 10에 비해) 고용량 실리콘 애노드와 함께 3.2C의 매우 빠른 충전을 조합하면, 전자 흐름 또는 리튬 확산에 약간의 저항이 발생할 수 있는 것으로 상정된다. 그러나, 열처리된 모든 샘플, 애노드 11A - 11E는 열처리를 하지 않은 애노드 11보다 타겟 전하 용량에 훨씬 더 가까웠음에 유의한다. 따라서, 애노드의 급속 충전 특성을 개선하기 위해 애노드 열처리가 사용될 수 있는 것으로 보인다.
- [0158] 마이크로- 또는 나노구조화 실리콘 또는 다른 리튬 저장 물질에 대한 산업의 지지에도 불구하고, 본 개시에서 이러한 피쳐 없이도 매우 효과적인 애노드가 형성될 수 있음이 밝혀졌다. 본 애노드는 배터리와 관련하여 논의되었지만, 일부 실시형태에서 본 애노드는 하이브리드 커패시터 디바이스에 사용될 수도 있다. 비슷한 마이크로- 또는 나노구조화 애노드에 비해, 본 개시의 애노드는 적어도 다음의 예상하지 못한 이점 중 하나 이상을 가질 수 있다: 공격적인 ≥1C 충전율에서 비슷하거나 개선된 안정성; 더 높은 전체 면적 전하 용량; 더 높은 중량 측정의 전하 용량; 더 높은 체적 측정의 충전 용량; 개선된 물리적 내구성; 단순화된 제조 공정; 및/또는 더 재현 가능한 제조 공정.
- [0159] 본 애노드가 배터리와 관련하여 논의되었지만, 일부 실시형태에서 본 애노드는 하이브리드 리튬 이온 커패시터 디바이스에 사용될 수도 있다. 일부 비제한적인 대표적인 실시형태가 아래에 나열되어 있다.
- [0160] 1. 에너지 저장 디바이스용 애노드로서,
- [0161] 금속 산화물 층을 포함하는 집전체; 및
- [0162] 상기 금속 산화물 층을 덮어씌우는 연속적인 다공성 리튬 저장 층
- [0163] 을 포함하는, 애노드.
- [0164] 2. 실시형태 1에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 덮어씌우는 제1 보충 층을 더 포함하고, 상기

제1 보충층은 질화규소, 이산화규소, 산질화규소, 또는 제1 금속 화합물을 포함하는, 애노드.

- [0165] 3. 실시형태 2에 있어서, 상기 제1 보충 층은 약 2 nm 내지 약 50 nm 범위의 두께를 갖는 질화규소를 포함하는, 애노드.
- [0166] 4. 실시형태 2에 있어서, 상기 제1 보충 층은 이산화규소를 포함하고 약 10 nm 내지 약 150 nm 범위의 두께를 갖는, 애노드.
- [0167] 5. 실시형태 2에 있어서, 상기 제1 보충 층은 금속 산화물, 금속 질화물, 및 금속 산질화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1 금속 화합물을 포함하고, 약 2 nm 내지 약 50 nm의 두께를 갖는, 애노드.
- [0168] 6. 실시형태 5에 있어서, 상기 제1 금속 화합물은 전이 금속 산화물인, 애노드.
- [0169] 7. 실시형태 5에 있어서, 상기 제1 금속 화합물은 이산화티타늄인, 애노드.
- [0170] 8. 실시형태 2 내지 7 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 제1 보충 층 조성과는 상이한 조성을 특징으로 하고, 이산화규소, 질화규소, 산질화규소, 또는 제2 금속 화합물을 포함하는 제2 보충층을 더 포함하는, 애노드.
- [0171] 9. 실시형태 8에 있어서, 상기 제2 금속 화합물은 금속 산화물, 금속 질화물, 또는 금속 산질화물을 포함하고, 상기 제2 보충 층은 약 2 nm 내지 약 50 nm 범위의 두께를 갖는, 애노드.
- [0172] 10. 실시형태 9에 있어서, 상기 제1 보충 층은 질화규소를 포함하고 상기 제2 보충층은 이산화티타늄을 포함하는, 애노드.
- [0173] 11. 실시형태 10에 있어서,
- [0174] (i) 상기 제1 보충층은 실질적으로 화학양론적인 질화규소를 포함하고 약 2 nm 내지 약 50 nm 범위의 두께를 갖고;
- [0175] (ii) 상기 제2 보충 층은 이산화티타늄을 포함하고 약 2 nm 내지 약 20 nm 범위의 두께를 갖는, 애노드.
- [0176] 12. 실시형태 8에 있어서, 상기 제1 보충 층은 이산화티타늄을 포함하고 약 2 nm 내지 약 20 nm의 두께를 갖는, 애노드.
- [0177] 13. 실시형태 12에 있어서, 상기 제2 보충 층은 약 2 nm 내지 약 20 nm의 두께를 갖는 산화알루미늄을 포함하는, 애노드.
- [0178] 14. 실시형태 8에 있어서,
- [0179] (i) 상기 제1 보충층은 산화알루미늄을 포함하지 않고;
- [0180] (ii) 상기 제1 보충 층이 실질적으로 화학량론적인 질화규소를 포함할 때 상기 제2 보충 층은 산화알루미늄을 포함하지 않는, 애노드.
- [0181] 15. 실시형태 8에 있어서, 상기 제2 금속 화합물은 리튬 함유 물질인, 애노드.
- [0182] 16. 실시형태 15에 있어서, 상기 리튬 함유 물질은 리튬 인 산질화물, 리튬 포스페이트, 리튬 알루미늄 산화물, 또는 리튬 란타늄 티타네이트를 포함하는, 애노드.
- [0183] 17. 실시형태 8에 있어서, 상기 제2 보충층은 메탈콘을 포함하는, 애노드.
- [0184] 18. 실시형태 15 내지 17 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 제2 보충 층은 약 5 nm 내지 약 150 nm 범위의 두께를 갖는, 애노드.
- [0185] 19. 실시형태 8 내지 18 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 제1 및 제2 보충 층을 덮어씌우는 하나 이상의 추가 보충 층을 더 포함하고, 상기 추가 층 중 적어도 하나는 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 산질화물, 리튬 함유 물질, 또는 메탈콘을 포함하는, 애노드.
- [0186] 20. 실시형태 1 내지 19 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 상기 금속 산화물 층을 덮어씌우는 제1 리튬 저장 부층 및 상기 제1 리튬 저장 부층을 덮어씌우는 제2 리튬 저장 부층을 포함하고, 상기 제1 리튬 저장 부층은 상기 제2 리튬 저장 부층과는 상이한 조성을 특징으로 하는 애노드.
- [0187] 21. 실시형태 20에 있어서, 각각의 리튬 저장 부층은 규소, 게르마늄, 또는 이들의 조합을 포함하는 조성을 갖

는, 애노드.

- [0188] 22. 실시형태 20 또는 21에 있어서, 상기 제1 또는 제2 리튬 저장 부층은 규소 및 산소를 포함하고, 상기 규소에 대한 산소의 비는 0.02 내지 0.95의 범위인, 애노드.
- [0189] 23. 실시형태 20 또는 21에 있어서, i) 제2 리튬 저장 부층은 규소 및 산소를 포함하고, 규소에 대한 산소의 비는 0.02 내지 0.95 범위이고, ii) 상기 제1 리튬 저장 부층은 상기 제2 리튬 저장 부층보다 더 높은 규소 원자% 및 더 낮은 산소 원자%를 포함하고, iii) 상기 제2 리튬 저장 부층 두께는 제1 리튬 저장 부층 두께보다 작은, 애노드.
- [0190] 24. 실시형태 20 내지 22 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 제1 또는 제2 리튬 저장 부층은 규소 및 질소를 포함하고, 규소에 대한 질소의 비는 0.02 내지 0.95의 범위인, 애노드.
- [0191] 25. 실시형태 20 내지 22 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 제1 또는 제2 리튬 저장 부층은 규소, 산소, 및 질소를 포함하고, 규소에 대한 총 산소 및 질소 원자의 비는 0.02 내지 0.95의 범위인, 애노드.
- [0192] 26. 실시형태 1 내지 19 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은
- [0193] i) 규소 및 산소(여기서 규소 원자에 대한 산소 원자의 비는 0.02 내지 0.95의 범위임);
- [0194] ii) 규소 및 질소(여기서 규소 원자에 대한 질소 원자의 비는 0.02 내지 0.95 범위임); 또는
- [0195] iii) 규소, 산소, 및 질소(여기서 규소에 대한 총 산소 및 질소 원자의 비는 0.02 내지 0.95의 범위임)를 포함하는, 애노드.
- [0196] 27. 실시형태 1 내지 26 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 산화물을 포함하는, 애노드.
- [0197] 28. 실시형태 27에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 리튬의 산화물을 포함하는, 애노드.
- [0198] 29. 실시형태 1 내지 28 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 전이 금속의 산화물을 포함하는, 애노드.
- [0199] 30. 실시형태 29에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 니켈의 산화물 또는 티타늄의 산화물을 포함하는, 애노드.
- [0200] 31. 실시형태 1 내지 30 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 금속 수산화물을 더 포함하는, 애노드.
- [0201] 32. 실시형태 31에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 산화물에 대한 수산화물 형태의 산소 원자의 비가 0.25 미만인, 애노드.
- [0202] 33. 실시형태 1 내지 32 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 약 0.010 μm 내지 약 1.0 μm 범위의 평균 두께를 갖는, 애노드.
- [0203] 34. 실시형태 1 내지 33 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 규소, 게르마늄, 또는 이들의 조합의 총 함량이 적어도 40 원자% 인, 애노드.
- [0204] 35. 실시형태 1 내지 34 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 밀도가 약 1.1 g/cm^3 내지 2.2 g/cm^3 범위인 적어도 85 원자% 비정질 실리콘을 포함하는, 애노드.
- [0205] 36. 실시형태 1 내지 35 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 두께가 적어도 3 μm 인, 애노드.
- [0206] 37. 실시형태 1 내지 37 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 두께가 약 7 μm 내지 약 30 μm 범위인, 애노드.
- [0207] 38. 실시형태 1 내지 37 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 나노구조체가 실질적으로 없는, 애노드.
- [0208] 39. 실시형태 1 내지 38 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 1 중량% 미만의 탄소계 결합제를 포함하는, 애노드.
- [0209] 40. 실시형태 1 내지 39 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 애노드는 상기 애노드의 상단 표면에서 550 nm로

측정되는 적어도 10%의 전반사율을 갖는, 애노드.

- [0210] 41. 실시형태 1 내지 40 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 상기 금속 산화물 층으로부터 금속을 약 0.05% 내지 약 5%의 원자% 범위로 포함하는, 애노드.
- [0211] 42. 실시형태 1 내지 41 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 집전체는 도전성 층을 더 포함하고, 상기 금속 산화물 층은 상기 도전성 층과 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층 사이에 개재되는, 애노드.
- [0212] 43. 실시형태 42에 있어서, 상기 도전성 층은 스테인리스 강, 티타늄, 니켈, 구리, 전도성 탄소, 또는 이들의 조합을 포함하는, 애노드.
- [0213] 44. 실시형태 43에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 상기 도전성 층으로부터 금속을 약 0.05% 내지 약 5%의 원자% 범위로 포함하는, 애노드.
- [0214] 45. 실시형태 1 내지 44 중 어느 한 실시형태에 따른 애노드 및 캐소드를 포함하는 배터리.
- [0215] 46. 실시형태 45에 있어서, 상기 캐소드를 향하는 방향으로 상기 애노드에 압력을 가하도록 구성되거나, 또는 상기 애노드를 향하는 방향으로 상기 캐소드에 압력을 가하도록 구성되거나, 또는 양자 모두로 구성되는 하나 이상의 압축 부재를 더 포함하는, 배터리.
- [0216] 47. 실시형태 45 또는 46의 리튬 이온 배터리로서, 상기 애노드는 사전 리튬화되고 상기 캐소드는 황, 셀레늄, 또는 황과 셀레늄 둘 다를 포함하는, 리튬 이온 배터리.
- [0217] 48. 실시형태 47에 있어서, 상기 캐소드는 제1 탄소 물질을 더 포함하는, 리튬 이온 배터리.
- [0218] 49. 실시형태 48에 있어서, 상기 캐소드는 탄소 나노튜브를 더 포함하는, 리튬 이온 배터리.
- [0219] 50. 에너지 저장 디바이스에서 사용하기 위한 애노드의 제조 방법으로서,
- [0220] 도전성 층 및 상기 도전성 층을 덮어씌우는 금속 산화물 층을 포함하는 집전체를 제공하는 단계로서, 상기 금속 산화물 층은 평균 두께가 적어도 0.01 μ m인, 상기 집전체를 제공하는 단계; 및
- [0221] CVD 공정에 의해 상기 금속 산화물 층 상에 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 성막하는 단계
- [0222] 를 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0223] 51. 실시형태 50에 있어서, 상기 집전체를 제공하는 단계는
- [0224] i) 금속 산화물 전구체 조성물을 상기 도전성 층 위에 성막하여 성막된 금속 산화물 전구체 조성물을 형성하는 단계; 및
- [0225] ii) 상기 성막된 금속 산화물 전구체 조성물을 사용하여 상기 금속 산화물 층을 형성하는 단계를 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0226] 52. 실시형태 51에 있어서, 상기 금속 산화물 전구체 조성물은 졸-겔, 금속 카보네이트, 금속 아세테이트, 금속 유기 아세테이트, 금속 수산화물, 금속 산화물 분산물, 또는 이들의 조합을 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0227] 53. 실시형태 52에 있어서, 상기 금속 산화물 층을 형성하는 단계는 상기 성막된 금속 산화물 전구체 조성물을 열처리하는 단계를 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0228] 54. 실시형태 53에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 상기 성막된 금속 산화물 전구체 조성물을 50 $^{\circ}$ C 내지 250 $^{\circ}$ C 범위의 온도에, 임의적으로 0.1 내지 120분 범위의 기간 동안, 노출시키는 단계를 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0229] 55. 실시형태 51 내지 54 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 금속 산화물 층을 형성하는 단계는 상기 성막된 금속 산화물 전구체 조성물을 0.1 내지 100 torr 범위의 압력에, 임의적으로 0.1 내지 120분 범위의 기간 동안, 노출시키는 단계를 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0230] 56. 실시형태 51에 있어서, 상기 금속 산화물 전구체 조성물은 금속 함유 입자를 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0231] 57. 실시형태 56에 있어서, 상기 금속 산화물 층을 형성하는 단계는 상기 금속 함유 입자를 산화시키는 단계를 포함하는, 애노드의 제조 방법.

- [0232] 58. 실시형태 57에 있어서, 상기 산화시키는 단계는 금속 입자를 산소 함유 기체 또는 화학적 산화제를 포함하는 용액에 노출시키는 단계를 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0233] 59. 실시형태 50 내지 58 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 성막하기 전에 상기 금속 산화물 층 상에 리튬 금속을 성막하는 단계를 더 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0234] 60. 실시형태 59에 있어서, 상기 리튬 금속은 증발, e-빔 또는 스퍼터링에 의해 성막되는, 애노드의 제조 방법.
- [0235] 61. 실시형태 59 또는 60에 있어서, 상기 금속 산화물 층에서 산소 원자에 대한 성막된 리튬 금속 원자의 비는 0.05 내지 1.0 의 범위인, 애노드의 제조 방법.
- [0236] 62. 실시형태 59 내지 61 중 어느 한 실시형태에 있어서, 성막된 리튬 금속의 양이 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 최대 리튬 면적 용량의 2% 내지 50% 범위인, 애노드의 제조 방법.
- [0237] 63. 실시형태 1 내지 62 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 애노드가 상기 에너지 저장 디바이스에 조립될 때 제1 전기화학적 사이클 전에 리튬을 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층 내에 혼입하는 것에 의해 리튬화 저장 층을 형성하는 단계를 더 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0238] 64. 실시형태 63에 있어서, 리튬은 상기 에너지 저장 디바이스의 조립 전에 혼입되는, 애노드의 제조 방법.
- [0239] 65. 실시형태 63 또는 64에 있어서, 리튬을 혼입하는 것은 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층 위에 리튬화 물질을 성막하는 것을 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0240] 66. 실시형태 65에 있어서, 상기 리튬화 물질은 환원성 리튬 화합물, 리튬 금속, 또는 안정화 리튬 금속 분말을 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0241] 67. 실시형태 65 또는 66에 있어서, 상기 리튬화 물질의 성막 동안 또는 성막 후에 열 또는 압력을 상기 애노드에 가하는 단계를 더 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0242] 68. 실시형태 63 또는 64에 있어서, 리튬을 혼입하는 것은 리튬 전달 기관 상의 코팅으로서 제공된 리튬화 물질과 상기 애노드의 접촉을 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0243] 69. 실시형태 68에 있어서, 상기 리튬화 물질은 환원성 리튬 화합물, 리튬 금속, 또는 안정화 리튬 금속 분말을 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0244] 70. 실시형태 68 또는 69에 있어서, 상기 접촉 동안 또는 후에 열 또는 압력을 상기 애노드에 가하는 단계를 더 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0245] 71. 실시형태 68 내지 70 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 리튬 전달 기관이 조립된 배터리에서 전류 세퍼레이터로 기능하는, 애노드의 제조 방법.
- [0246] 72. 실시형태 63 또는 64에 있어서, 리튬을 혼입하는 것은 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 환원성 리튬 유기 화합물을 포함하는 용액과 접촉시키는 것을 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0247] 73. 실시형태 63 또는 64에 있어서, 상기 리튬은 전기화학적으로 혼입되는, 애노드의 제조 방법.
- [0248] 74. 실시형태 63 내지 73 중 어느 한 실시형태에 있어서, 리튬화 저장 층을 형성하기 전에 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층 위에 보충 층을 형성하는 단계를 더 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0249] 75. 실시형태 74에 있어서, 상기 보충 층은 규소 질화물, 금속 산화물, 금속 질화물, 또는 금속 산질화물을 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0250] 76. 실시형태 63 내지 75 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 혼입 동안, 상기 혼입 후, 또는 상기 혼입 동안과 후 둘 다에서 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 열처리하는 단계를 더 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0251] 77. 실시형태 64에 있어서, 상기 리튬화 저장 층을 형성하는 단계는
- [0252] (a) 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층 위에 리튬 금속 층을 성막하는 단계; 및
- [0253] (b) 상기 리튬 금속 층을 성막한 후 리튬 이온 전도성 층을 성막하는 단계를 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0254] 78. 제77항에 있어서, i) 단계(a)와 (b) 사이, ii) 단계(b) 후에, 또는 iii) (i)와 (ii) 모두에서 상기 애노드에 열을 가하는 단계를 더 포함하는, 애노드의 제조 방법.

- [0255] 79. 실시형태 77 또는 78에 있어서, 상기 리튬 이온 전도성 층은 리튬 함유 물질, 금속 산화물 또는 메탈콘 중 적어도 하나를 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0256] 80. 실시형태 77 내지 79 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 리튬 이온 전도성 층은 리튬 인 산질화물, 리튬 포스페이트, 리튬 알루미늄 산화물, 리튬 탄타늄 티타네이트, 알루미늄 또는 지르콘 중 적어도 하나를 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0257] 81. 실시형태 50 내지 80 중 어느 한 실시형태에 있어서, 배터리 조립 전에 환원제로 상기 애노드를 처리하는 단계를 더 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0258] 82. 실시형태 81에 있어서, 상기 환원제는 상기 금속 산화물 층의 적어도 일부를 환원시키기 위해 충분한 전기화학 적 전위를 갖는, 애노드의 제조 방법.
- [0259] 83. 실시형태 81 또는 82에 있어서, 상기 환원제는 무기 수소화물, 치환 또는 비치환된 수소화붕소, 아민-보란 또는 음이온성 유기 방향족 화합물을 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0260] 84. 실시형태 81 내지 83 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 환원제로 상기 애노드를 처리하는 단계는 상기 환원제를 포함하는 비수성 용매로 상기 애노드를 처리하는 단계를 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0261] 85. 실시형태 50 내지 84 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 성막한 후 그리고 배터리 조립 전에 상기 애노드를 열처리하는 단계를 더 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0262] 86. 실시형태 85에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 0.1분 내지 120분 범위의 기간 동안 50 °C 내지 600 °C 범위의 온도로 상기 애노드를 가열하는 단계를 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0263] 87. 실시형태 85 또는 86에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 산소 및 물의 분압이 각각 1 Torr 미만인 환경에서 수행되는, 애노드의 제조 방법.
- [0264] 88. 실시형태 85 또는 86에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 산소 및 물의 분압이 각각 0.1 Torr 미만인 환경에서 수행되는, 애노드의 제조 방법.
- [0265] 89. 실시형태 85 내지 88 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 0.1분 내지 30분 범위의 기간 동안 350 °C 내지 600 °C 범위의 온도로 상기 애노드를 가열하는 단계를 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0266] 90. 실시형태 85 내지 89 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 니켈의 산화물 또는 티타늄의 산화물을 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0267] 91. 실시형태 85 내지 89 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 도전성 층은 구리를 포함하고 상기 금속 산화물 층은 0.01 μm 내지 0.20 μm 범위의 두께를 갖는 티타늄의 산화물을 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0268] 92. 실시형태 85 내지 91 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 상기 애노드를 오븐으로 옮기는 것, 상기 애노드를 IR 방사선 소스에 노출시키는 것, 또는 상기 애노드와 가열된 표면을 접촉시키는 것을 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0269] 93. 실시형태 85 내지 92 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 도전성을 증가시키는, 애노드의 제조 방법.
- [0270] 94. 실시형태 85 내지 93 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 상기 집전체에 대한 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 접착을 증가시키는, 애노드의 제조 방법.
- [0271] 95. 실시형태 85 내지 94 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 상기 열처리하는 단계를 받지 않은 동등한 애노드보다 리튬 이온 배터리 셀에서 더 높은 충전 용량을 갖는 애노드를 형성하는, 애노드의 제조 방법.
- [0272] 96. 실시형태 85 내지 95 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 상기 열처리하는 단계를 받지 않은 동등한 애노드보다 리튬 이온 배터리 셀에서 더 빠른 충전이 가능한 애노드를 형성하는, 애노드의 제조 방법.
- [0273] 97. 실시형태 45 내지 96 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 CVD 공정은 PECVD 공정인, 애노드의 제조 방법.
- [0274] 98. 실시형태 97에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 실리콘, 게르마늄, 또는 이들의 조합의 총 합

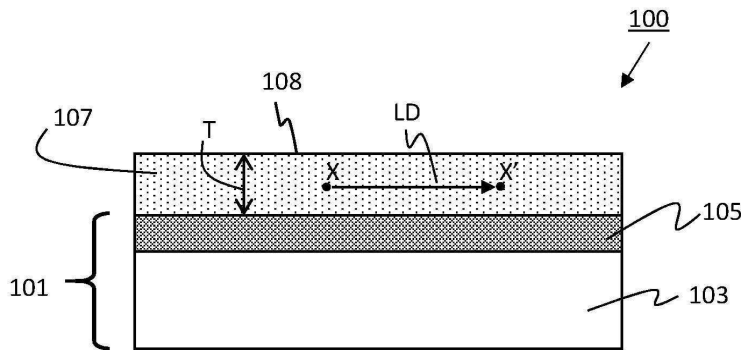
량이 적어도 40 원자% 인, 애노드의 제조 방법.

- [0275] 99. 실시형태 97 또는 98에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 밀도가 약 1.1 g/cm^3 내지 2.2 g/cm^3 범위인 적어도 85 원자% 비정질 실리콘을 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0276] 100. 실시형태 50 내지 99 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 두께가 적어도 $3 \mu\text{m}$ 인, 애노드의 제조 방법.
- [0277] 101. 실시형태 50 내지 100 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층은 두께가 약 $7 \mu\text{m}$ 내지 약 $30 \mu\text{m}$ 범위인, 애노드의 제조 방법.
- [0278] 102. 실시형태 50 내지 101 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 PECVD 공정은 실란 가스 및 임의적으로 수소 가스를 사용하는 것을 포함하고, 실란 가스 흐름에 대한 수소 가스 흐름의 비는 0 내지 2의 범위인, 애노드의 제조 방법.
- [0279] 103. 실시형태 50 내지 102 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 PECVD 공정은 도핑 가스를 사용하여 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층을 도핑하는 단계를 더 포함하고, 실란 가스 흐름에 대한 도핑 가스 흐름의 비는 0.001 내지 0.05의 범위인, 애노드의 제조 방법.
- [0280] 104. 실시형태 103에 있어서, 상기 도핑 가스는 보란 또는 포스핀인, 애노드의 제조 방법.
- [0281] 105. 실시형태 97 내지 104 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 PECVD 공정은 팽창 열 플라즈마 PECVD 공정 또는 중공 음극관 PECVD 공정인, 애노드의 제조 방법.
- [0282] 106. 실시형태 97 내지 105 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 PECVD 공정은 상기 공정의 적어도 일부 동안 상기 집전체를 200°C 내지 600°C 범위의 온도로 가열하는 단계를 더 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0283] 107. 실시형태 97 내지 106 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 적어도 50%를 성막한 후에 산소 소스, 질소 소스, 또는 양자 모두를 실란 가스에 첨가하여 리튬 저장 부층 또는 질화규소, 산화규소, 또는 산질화규소를 포함하는 보충 층을 형성하는 단계를 더 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0284] 108. 실시형태 107에 있어서, 약 10 nm 내지 약 150 nm 범위의 두께를 갖는 이산화규소를 포함하는 보충 층이 형성되는, 애노드의 제조 방법.
- [0285] 109. 실시형태 107에 있어서, 약 2 nm 내지 약 50 nm 범위의 두께를 갖는 실질적으로 화학양론적인 질화규소를 포함하는 보충 층이 형성되는, 애노드의 제조 방법.
- [0286] 110. 실시형태 50 내지 109 중 어느 한 실시형태에 있어서, 독립적으로 선택된 금속 화합물을 각각 포함하는 하나 이상의 보충 층을 성막하는 단계를 더 포함하는, 애노드의 제조 방법.
- [0287] 111. 실시형태 110에 있어서, 상기 금속 화합물은 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 산질화물, 리튬 함유 물질, 또는 메탈콘인, 애노드의 제조 방법.
- [0288] 112. 실시형태 50 내지 111 중 어느 한 실시형태에 있어서, 상기 하나 이상의 성막 또는 열처리 단계가 몰투몰 제조 방법을 사용하여 수행되는, 애노드의 제조 방법.
- [0289] 113. 실시형태 50 내지 112 중 어느 한 실시형태에 따라 제조된 애노드 및 캐소드를 포함하는 리튬 이온 배터리.
- [0290] 114. 실시형태 113에 있어서, 상기 애노드는 리튬화 저장 층을 포함하고 상기 캐소드는 황, 셀레늄, 또는 황과 셀레늄 둘 다를 포함하는, 리튬 이온 배터리.
- [0291] 115 실시형태 114에 있어서, 상기 캐소드는 탄소 나노튜브를 더 포함하는, 리튬 이온 배터리.
- [0292] 116. 실시형태 114 또는 115에 있어서, 상기 리튬화 저장 층은 상기 연속적인 다공성 리튬 저장 층의 이론 리튬 저장 용량의 50% 내지 100% 범위의 리튬을 포함하는, 리튬 이온 배터리.
- [0293] 117. 애노드 및 캐소드를 포함하는 리튬 이온 배터리로서, 상기 애노드는 부분적으로, 비-사이클링된 애노드에 적어도 하나의 전기화학적 충전/방전 사이클을 적용함으로써 제조되고, 상기 비-사이클링된 애노드는 i) 실시형태 1 내지 41 중 어느 한 실시형태에 따른 애노드, 또는 실시형태 50 내지 112 중 어느 한 실시형태에 따라 제조된 애노드를 포함하는, 리튬 이온 배터리.

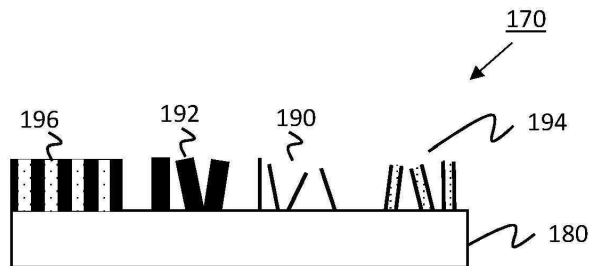
- [0294] 이전의 설명에서, 설명의 목적으로, 본 기술의 다양한 실시형태의 이해를 제공하기 위해 많은 세부사항이 제시되었다. 그러나, 특정 실시형태는 이들 세부사항 중 일부 없이 또는 추가 세부사항과 함께 실시될 수도 있다는 것이 당업자에게 명백할 것이다.
- [0295] 여러 실시형태를 설명했지만, 본 발명의 사상을 벗어남이 없이 다양한 수정, 대안적 구성 및 균등물이 사용될 수도 있다는 것이 당업자에 의해 인식될 것이다. 또한, 본 발명을 불필요하게 모호하게 하는 것을 피하기 위해 다수의 잘 알려진 공정 및 요소는 설명되지 않았다. 추가로, 임의의 특정 실시형태의 세부사항은 항상 그 실시형태의 변형에 존재하는 것은 아닐 수 있거나 또는 다른 실시형태에 추가될 수도 있다.
- [0296] 값의 범위가 제공되는 경우, 문맥에서 명확하게 달리 지시하지 않는 한, 해당 범위의 상한과 하한 사이에서, 하한 단위의 10분의 1로, 각 개재 값이 구체적으로 개시되는 것으로 이해된다. 임의의 언급된 값 또는 언급된 범위에 있는 개재 값과 임의의 다른 언급된 또는 그 언급된 범위에 있는 개재 값 사이의 각각의 더 작은 범위가 포함된다. 이러한 더 작은 범위의 상한 및 하한은 독립적으로 범위에 포함되거나 제외될 수 있으며, 언급된 범위에서 임의의 구체적 제외된 한계를 조건으로, 더 작은 범위에 어느 하나의 한계가 포함되거나, 어느 한계도 포함되지 않거나, 또는 둘 모두의 한계가 포함되는 각각의 범위도 본 발명 내에 포함된다. 언급된 범위가 한계 중 하나 또는 둘 다를 포함하는 경우, 그러한 포함된 한계 중 하나 또는 둘 다를 제외한 범위도 포함된다.
- [0297] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용된 바와 같이, 단수형("a", "an" 및 "the")는 문맥이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시 대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어, "방법"(a method)에 대한 언급은 복수의 이러한 방법을 포함하고 "층"(the layer)에 대한 언급은 당업자에게 알려진 하나 이상의 층 및 그의 등가물에 대한 언급을 포함하는 등이다. 이제 명확성과 이해를 위해 본 발명이 상세하게 설명되었다. 그러나, 특정 변경 및 수정이 첨부된 청구범위 내에서 실시될 수도 있음을 이해할 것이다.
- [0298] 본 명세서에 인용된 모든 간행물, 특허 및 특허 출원은 모든 목적을 위해 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 인용된다. 어느 것도 선행 기술로 인정되지 않는다.

도면

도면1

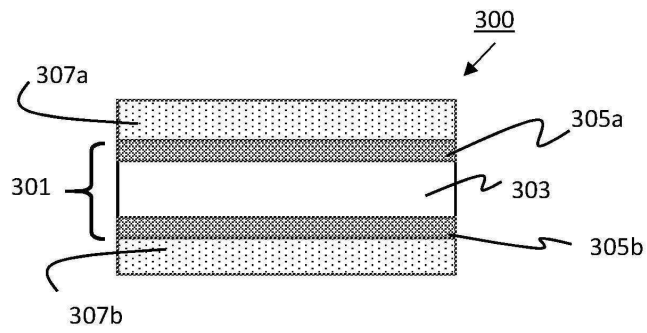


도면2

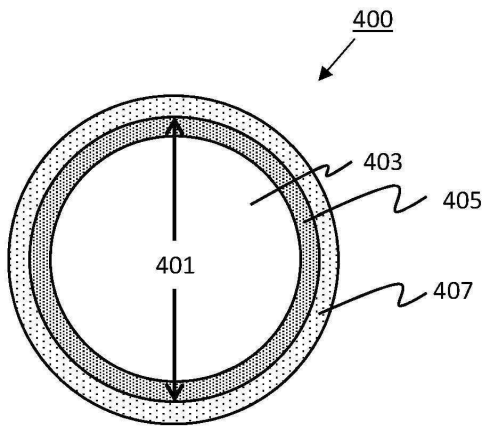


종래 기술

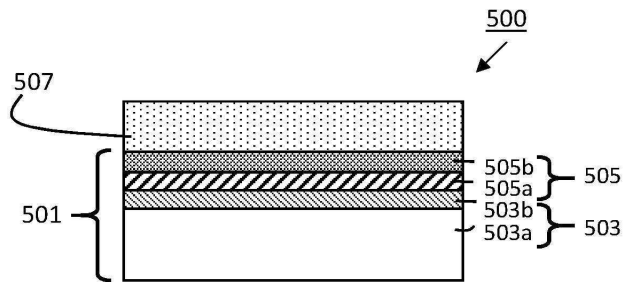
도면3



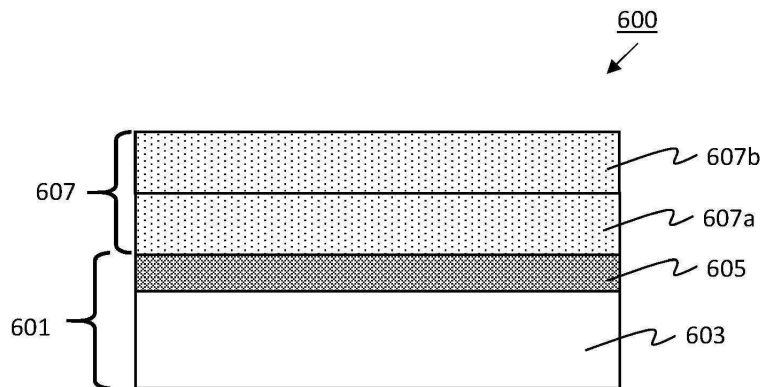
도면4



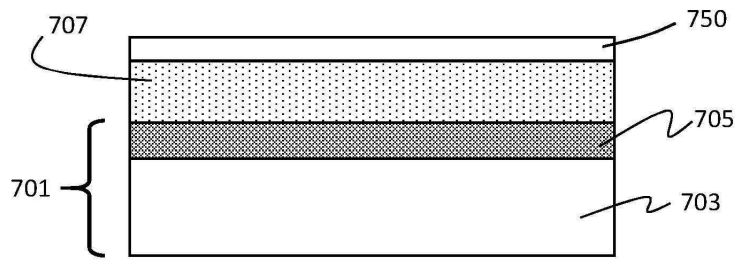
도면5



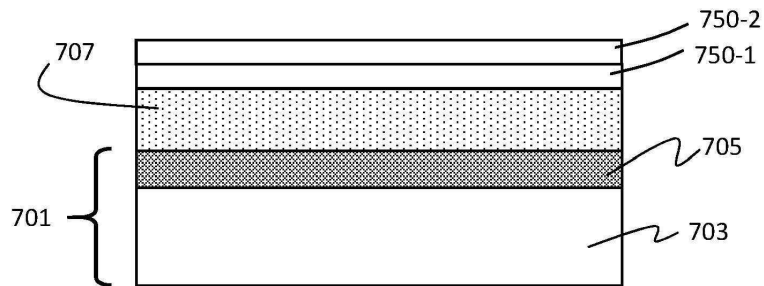
도면6



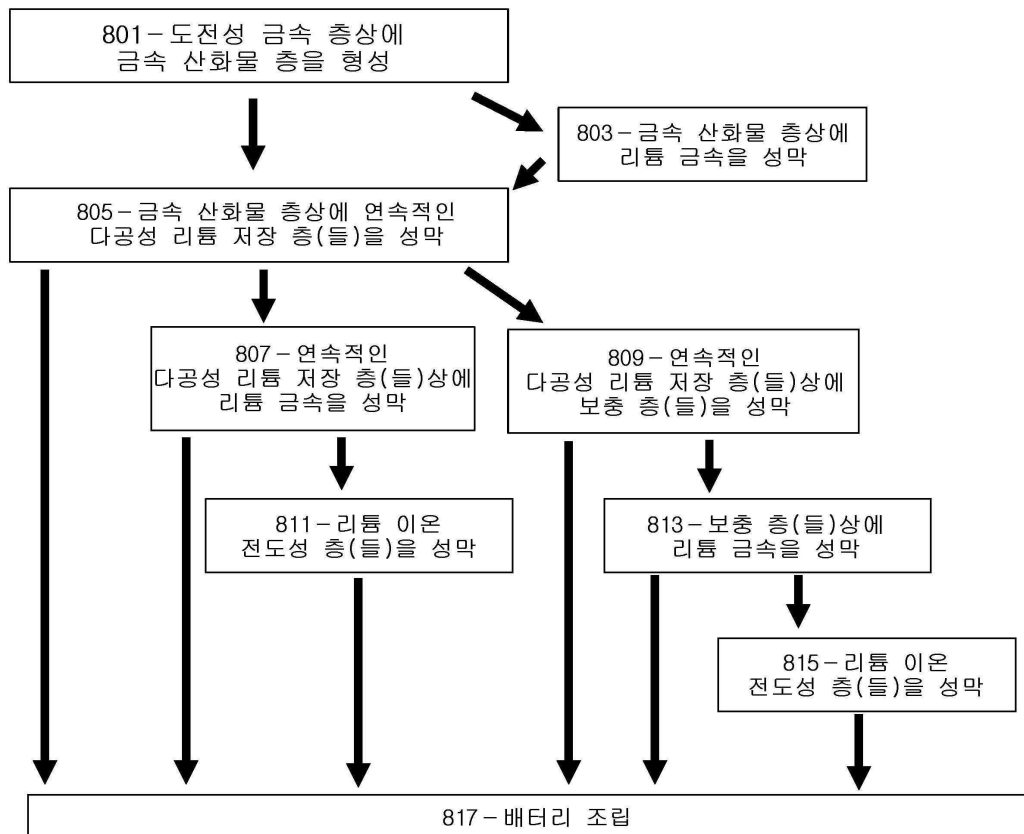
도면7a



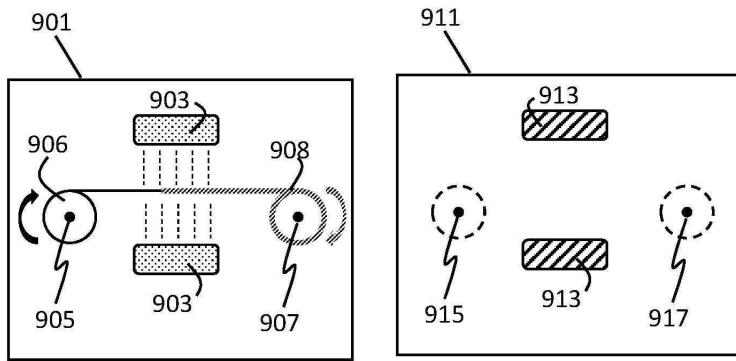
도면7b



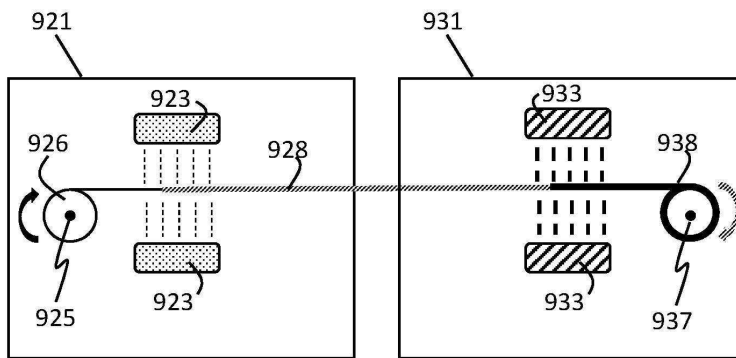
도면8



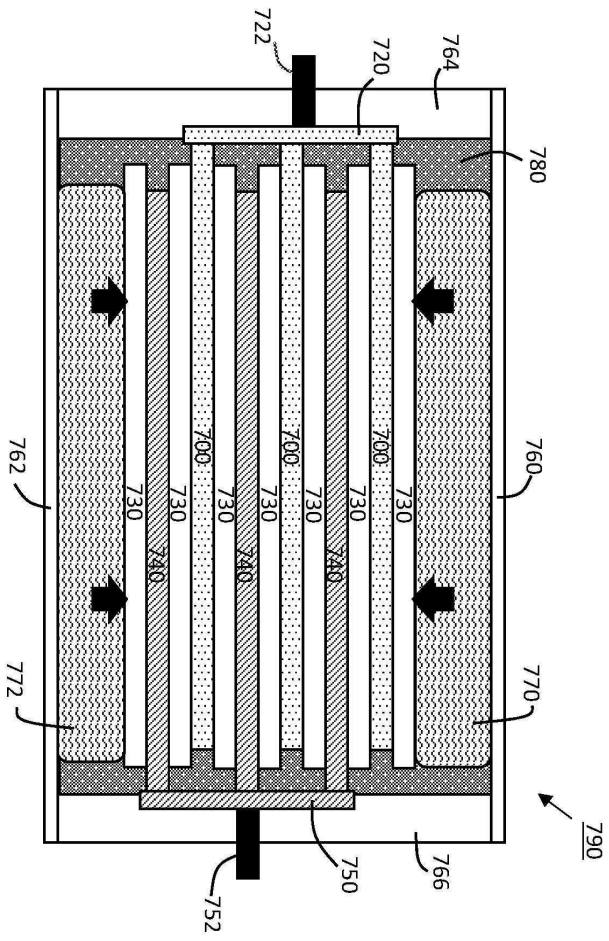
도면9a



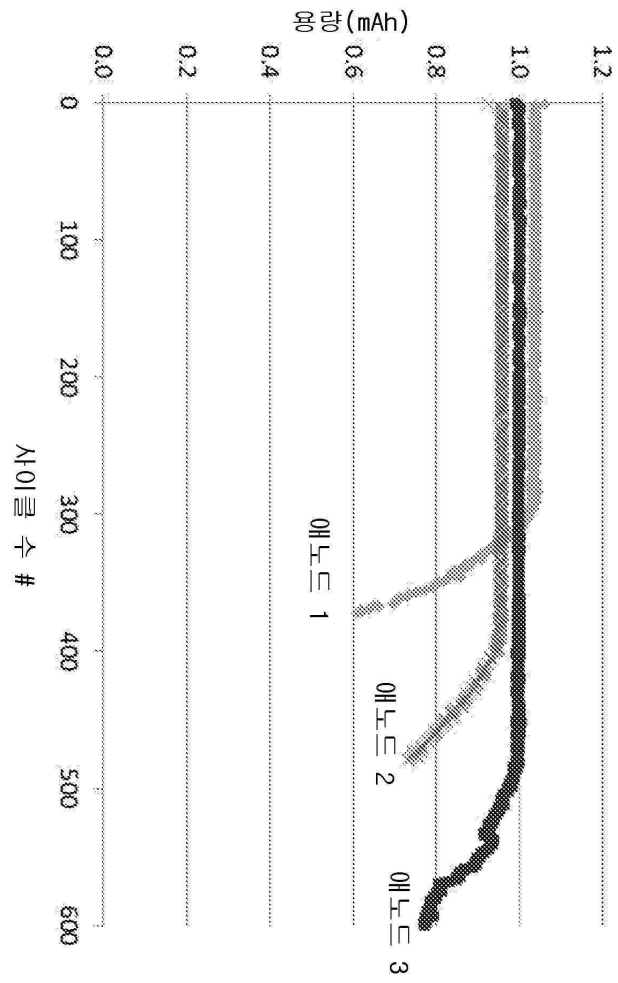
도면9b



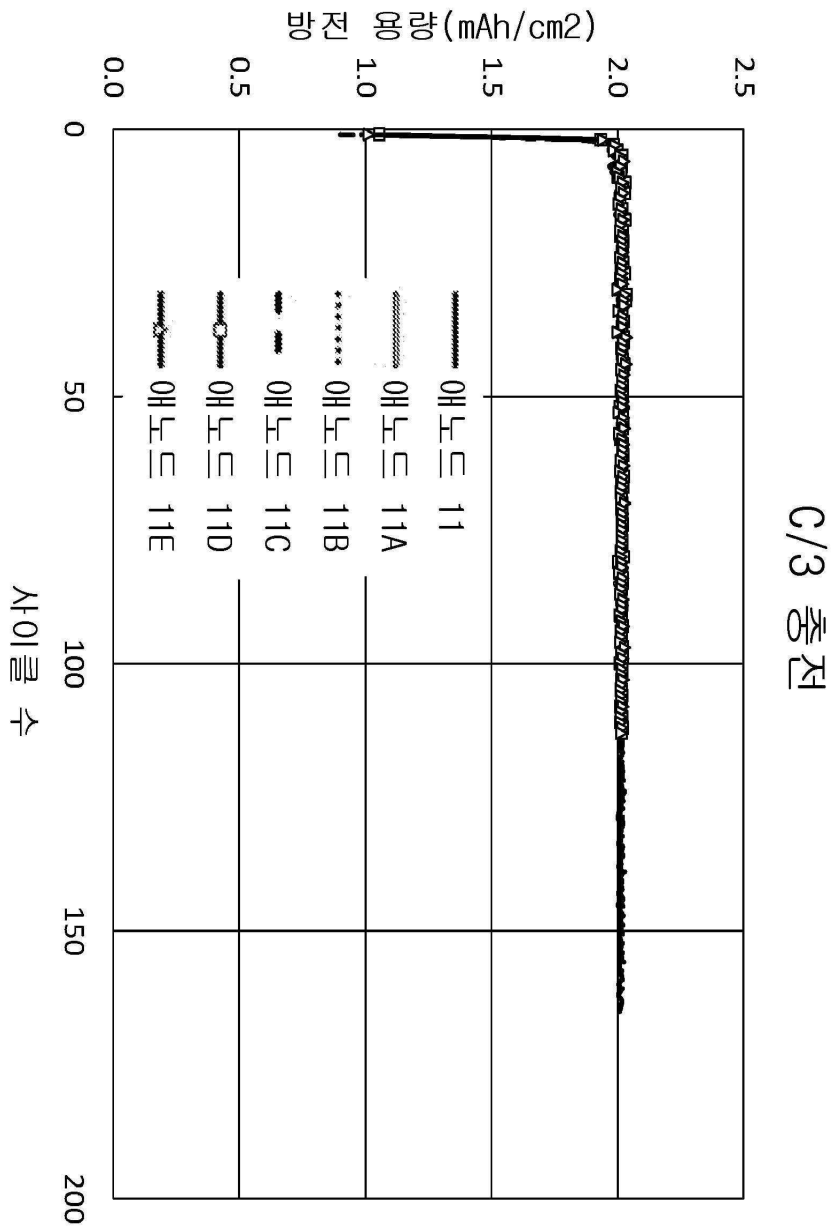
도면10



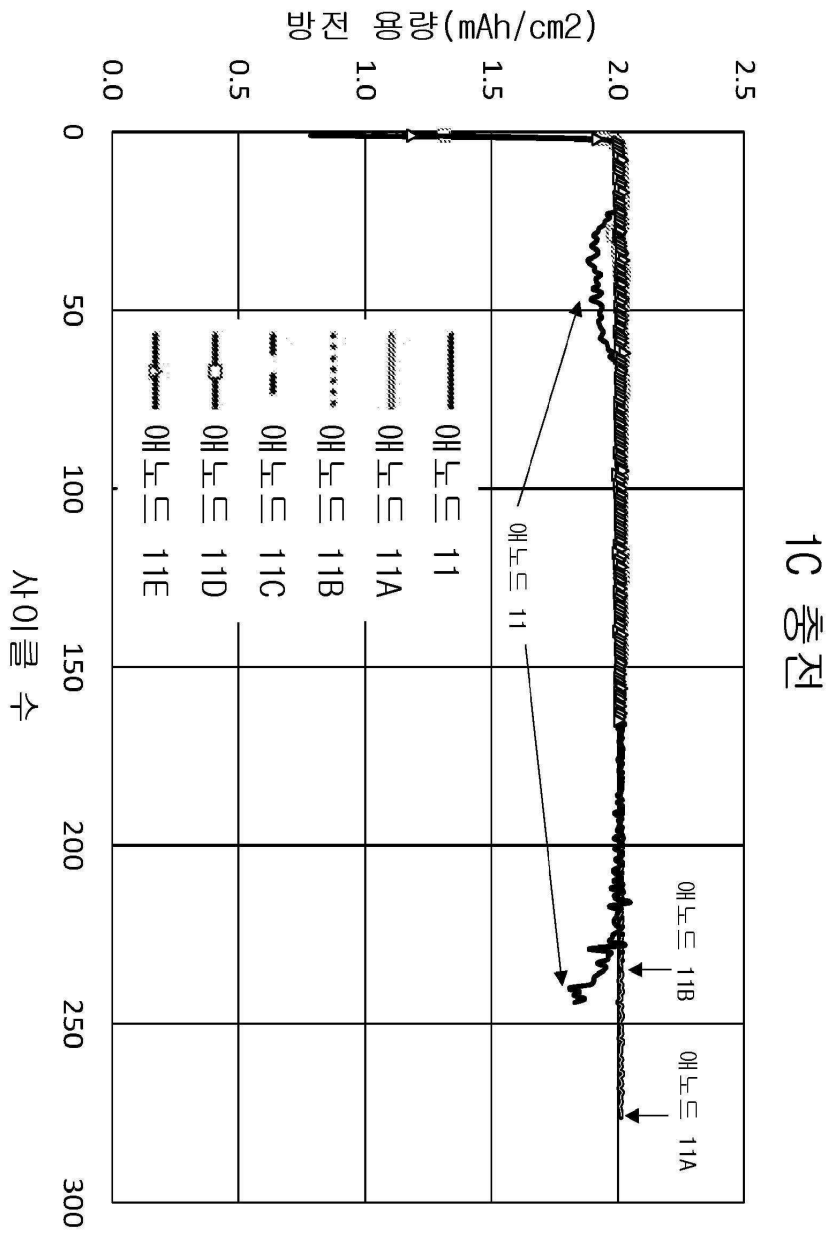
도면11



도면12



도면13



도면14

