



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0053635
 (43) 공개일자 2010년05월20일

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/64 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2010-7005221

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년08월07일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년03월09일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/072489

(87) 국제공개번호 WO 2009/038897

국제공개일자 2009년03월26일

(30) 우선권주장

11/837,291 2007년08월10일 미국(US)

(71) 출원인

더 보드 어브 트러스티스 어브 더 리랜드 스탠포드 주니어 유니버시티

미국 캘리포니아주 팔로 알토 엘 카미노 리얼 1705 (우:94306-1106)

(72) 발명자

쿠이, 이

미국 94086 캘리포니아주 서니베일 라 메사 935 유닛 1

찬, 칸다스, 케이.

미국 95111 캘리포니아주 산 조스 아쉬몬트 드라이브 4862

(74) 대리인

김영, 양영준

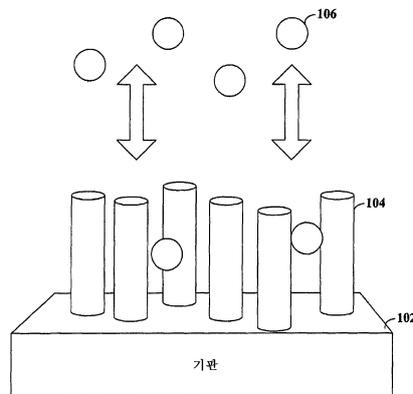
전체 청구항 수 : 총 56 항

(54) 나노와이어 배터리 방법 및 정렬

(57) 요약

배터리와 관련하여 다양한 방법 및 장치가 실시된다. 이러한 하나의 정렬에 따르면, 이온이 이동되는 배터리에 사용하기 위한 장치가 제공된다. 이 장치는 기판 및 다수의 성장-지원하는 나노와이어를 포함한다. 성장-지원하는 나노와이어는 이온과 상호작용하도록 기판으로부터 연장된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

기관, 및

각각 상기 기관으로부터 성장-기원하고, 이온과 상호작용하는 분자를 갖는 외부 표면을 포함하는 다수의 나노와이어

를 포함하는, 이온이 이동되는 배터리에 사용하기 위한 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 집전기 및 제2 집전기를 더 포함하며, 이들 집전기 중 하나는 기관과 나노와이어를 포함하는 것인 장치.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 집전기들 사이에 위치하는 리튬-기반 이온 운반체를 더 포함하는 장치.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 리튬-기반 이온 운반체가 나노와이어 내로의 방사 확산을 위한 리튬 이온을 제공하는 것인 장치.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 나노와이어가 전자를 일차원적으로만 운반하도록 충분히 작은 것인 장치.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 나노와이어가 규소를 포함하는 것인 장치.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 나노와이어가 10 내지 100 나노미터 범위의 평균 외경을 갖는 것인 장치.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 나노와이어가 10 나노미터 이하의 평균 외경을 갖는 것인 장치.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 나노와이어가 100 나노미터 이상의 평균 외경을 갖는 것인 장치.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 나노와이어가 직경 50 나노미터 내지 300 나노미터 범위의 평균 외경을 갖는 것인 장치.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 나노와이어가 100 나노미터 내지 1000 나노미터 범위의 평균 외경을 갖는 것인 장치.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 나노와이어가 약 300nm의 평균 외경을 갖는 것인 장치.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 나노와이어가 결정-상태 구조를 포함하는 것인 장치.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 나노와이어가 비정질-상태 구조를 포함하는 것인 장치.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 나노와이어가 탄소 나노튜브를 포함하지 않는 것인 장치.

청구항 16

제1항에 있어서, 이온 운반체 및 상기 이온 운반체의 양쪽에 위치하는 제1 집전기 및 제2 집전기를 더 포함하며, 상기 집전기 중 하나는 배터리의 애노드의 부분으로서 기능하고 기관 및 나노와이어를 포함하는 것인 장치.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 이온 및 나노와이어가 각각 서로 상이한 제1 재료 및 제2 재료로 구성되고, 상기 나노와이어는 제1 재료 및 제2 재료로 형성되고 배터리의 사이클링 중에 형성되는 합금 구조를 포함하는 것인 장치.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 이온이 리튬 이온을 포함하고, 상기 나노와이어가 규소를 포함하며, 상기 합금 구조가 리튬 및 규소를 포함하는 것인 장치.

청구항 19

이온을 운반하기 위한 이온 운반체,

상기 이온 운반체의 한 측면에 위치하는 제1 집전기, 및

상기 이온 운반체의 다른 측면에 위치하는 제2 집전기

를 포함하며, 상기 제2 집전기는 기관, 및 상기 기관으로부터 성장-기원하고 이온과 상호작용하여 안정적인 에너지 용량을 약 2000 mAh/g보다 크게 설정하는 다수의 솔리드 나노와이어를 포함하는 것인, 안정적인 에너지 용량을 갖는 배터리.

청구항 20

이온을 운반하기 위한 이온 운반체,

상기 이온 운반체의 한 측면에 위치하는 제1 집전기, 및

상기 이온 운반체의 다른 측면에 위치하는 제2 집전기

를 포함하며, 상기 제2 집전기는 기관, 및 상기 기관으로부터 성장-기원하고 이온과 상호작용하여 연이은 배터리 에너지 사이클 사이의 최대 용량 저하를 약 25퍼센트 미만으로 설정하는 다수의 솔리드 나노와이어를 포함하는 것인, 재충전되는 배터리.

청구항 21

제1항, 제19항 및 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노와이어가 직경 50 나노미터 내지 300 나노미터 범위의 평균 외경을 갖는 것인 장치 또는 배터리.

청구항 22

제1항, 제19항 및 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노와이어가 100 나노미터 내지 1000 나노미터 범위의 평균 외경을 갖는 것인 장치 또는 배터리.

청구항 23

제1항, 제19항 및 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 방전 상태에서 상기 나노와이어가 Si 및 다른 재료의 합금을 포함하는 것인 장치 또는 배터리.

청구항 24

제1항, 제19항 및 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 방전 상태에서 상기 나노와이어가 Si인 장치 또는 배터리.

청구항 25

제1항, 제19항 및 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 방전 상태에서 상기 나노와이어가 Ge인 장치 또는 배터리.

청구항 26

제1항, 제19항 및 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 방전 상태에서 상기 나노와이어가 Sn인 장치 또는 배터리.

청구항 27

제19항 또는 제20항에 있어서, 방전 상태에서 상기 솔리드 나노와이어가 Ge 및 다른 재료의 합금을 포함하는 것인 배터리.

청구항 28

제19항 또는 제20항에 있어서, 방전 상태에서 상기 솔리드 나노와이어가 Sn 및 다른 재료의 합금을 포함하는 것인 배터리.

청구항 29

제20항에 있어서, 상기 솔리드 나노와이어가 실질적으로 모두 기관에 직접 연결되는 것인 배터리.

청구항 30

제20항에 있어서, 충전 상태에서 상기 솔리드 나노와이어가 솔리드 나노와이어 및 이온의 조합으로 형성된 합금을 포함하는 비정질 부분을 갖는 것인 배터리.

청구항 31

기관을 갖는 제1 집전기,

제2 집전기,

상기 제1 집전기와 제2 집전기 사이에 위치하고 이온을 제공하는 이온 운반체, 및

나노와이어 층

을 포함하고, 상기 나노와이어 층은 약 하나의 나노와이어의 길이에 해당하는 층 높이를 가지며, 이온 운반체로부터의 이온과 조합되도록 기관으로부터 이온 운반체를 향해 연장되고 배터리의 에너지 용량을 설정하는 나노와이어를 포함하는 것인, 에너지 용량을 갖는 배터리.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 나노와이어가 직경 50 나노미터 내지 300 나노미터 범위의 평균 외경을 갖는 것인 배터리.

청구항 33

제31항에 있어서, 상기 나노와이어가 100 나노미터 내지 1000 나노미터 범위의 평균 외경을 갖는 것인 배터리.

청구항 34

제31항에 있어서, 상기 나노와이어가 기관에 화학적으로 결합되는 재료를 포함하며, 상기 배터리의 에너지 용량은 약 2000 mAh/g를 초과하는 것인 배터리.

청구항 35

제31항에 있어서, 상기 나노와이어가 고체이고, 기관으로부터 성장-기원하며, 탄소 나노튜브가 아닌 것인 배터리.

청구항 36

제31항에 있어서, 방전 상태에서 상기 나노와이어가 Si, Ge 및 Sn 중 하나이며, 상기 나노와이어는 100 나노미터 내지 1000 나노미터 범위의 평균 외경을 갖는 것인 배터리.

청구항 37

제31항에 있어서, 방전 상태에서 상기 나노와이어가 Si, Ge 및 Sn 중 하나인 배터리.

청구항 38

제31항에 있어서, 방전 상태에서 상기 나노와이어가 Si, Ge 또는 Sn 중 하나 및 다른 재료의 합금을 포함하는 것인 배터리.

청구항 39

제31항에 있어서, 상기 제1 집전기가 애노드 집전기이고, 상기 제2 집전기가 캐소드 집전기인 배터리.

청구항 40

제39항에 있어서, 상기 배터리의 에너지 용량이 약 2000 mAh/g 미만인 배터리.

청구항 41

제31항에 있어서, 상기 나노와이어가 실질적으로 모두 기판에 직접 연결되는 것인 배터리.

청구항 42

제31항에 있어서, 상기 나노와이어의 대다수가 기판 상에 위치한 단부 및 제2 단부로부터 약 60도를 초과하는 각도를 가지며, 상기 각도는 제1 단부가 위치하는 기판의 표면에 수직일 때 90도가 되는 것인 배터리.

청구항 43

제31항에 있어서, 상기 나노와이어가 금속 산화물 및 금속 질화물 중 하나를 포함하는 것인 배터리.

청구항 44

제1 집전기,

제2 집전기,

상기 제1 집전기와 제2 집전기 사이에 위치하는 이온 운반체, 및

공칭 에너지 용량을 규정하기 위해 상기 이온 운반체에 의해 제공되는 이온과 조합되는 솔리드 나노와이어를 포함하고, 상기 집전기들 중 하나는 기판을 포함하며,

상기 솔리드 나노와이어의 대다수는 기판 상에 위치하고 한쪽 단부가 기판 상에 위치하는 것인, 배터리.

청구항 45

제44항에 있어서, 상기 나노와이어가 50 나노미터 내지 300 나노미터 범위의 평균 외경을 갖는 것인 배터리.

청구항 46

제44항에 있어서, 상기 나노와이어가 100 나노미터 내지 1000 나노미터 범위의 평균 외경을 갖는 것인 배터리.

청구항 47

제44항에 있어서, 상기 나노와이어가 100 나노미터 내지 1000 나노미터 범위의 평균 외경을 가지며, 방전 상태에서 상기 나노와이어는 Si, Ge 또는 Sn 중 하나 및 다른 재료의 합금을 포함하는 것인 배터리.

청구항 48

제44항에 있어서, 이온 운반체에 의해 제공되는 이온과 조합되는 솔리드 나노와이어 및 상기 솔리드 나노와이어가 기관에 전력을 공급하는 능력의 함수로서 정의되는 공칭 에너지 용량을 갖는 배터리.

청구항 49

제44항에 있어서, 상기 솔리드 나노와이어가 약 2000 mAh/g를 초과하는 평균 에너지 용량을 제공하는 배터리.

청구항 50

제44항에 있어서, 상기 솔리드 나노와이어의 대다수가 기관 상에 위치한 단부 및 제2 단부로부터 약 60도를 초과하는 각도를 가지며, 상기 각도는 제1 단부가 위치하는 기관의 표면에 수직일 때 90도가 되는 것인 배터리.

청구항 51

성장-기원 솔리드 나노와이어를 갖는 기관을 집전기에 부착하는 단계,
 기관과 집전기 및 다른 집전기 사이에 위치하는 이온 운반체를 갖는 집전기 조립체를 형성하는 단계, 및
 상기 집전기 조립체를 하우징 내에 배치하는 단계
 를 포함하는, 배터리에 사용하기 위한 전극 정렬을 조립하는 방법.

청구항 52

제51항에 있어서, 상기 나노와이어가 직경 50 나노미터 내지 300 나노미터 범위의 평균 외경을 갖는 것인 방법.

청구항 53

제51항에 있어서, 상기 나노와이어가 100 나노미터 내지 1000 나노미터 범위의 평균 외경을 갖는 것인 방법.

청구항 54

제51항에 있어서, 기체-액체-고체 성장법과 기체-고체 성장법 중 하나를 사용하여 솔리드 나노와이어를 성장시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 55

제51항에 있어서, 상기 솔리드 나노와이어가 규소를 포함하는 것인 방법.

청구항 56

제51항에 있어서, 다수의 위치에서 기관 상에 다수의 촉매를 증착하는 단계를 더 포함하며, 상기 솔리드 나노와이어는 상기 다수의 위치에서 성장되는 것인 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 이온 배터리 정렬 및 방법에 관한 것이며, 특히 나노와이어-기반 전극 정렬 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 높은 에너지 용량, 낮은 중량 및 긴 수명을 갖는 배터리에 대한 수요는 휴대용 전자 기기, 전기 차량, 및 식립 가능한 의료 기기에 관한 다양한 분야 및 산업에서 점차 중요해지고 있다. 예를 들어, 에너지 용량, 중량 및 수명 특징은 보통 배터리가 사용되는 특정 기기의 기능을 향상시키는데 있어서 유용하다. 휴대용 전자 기기 및 식립가능한 의료 기기에 있어서, 상기 및 기타 관련 태양은 파워 증가(예를 들면, 추가 처리 파워에 의해) 및/또는 기기 크기 감소를 가능하게 하는데 유용하다. 전기 차량에서, 이러한 태양은 보통 전기 차량의 속도, 파워 및 작동 범위에 있어서 제한적인 요인들이다.

[0003] 배터리의 다양한 상업적 실시양태는, 화학적 산화 환원 반응으로부터의 화학 에너지를 이용가능한 전기적 형태로 저장 및 변환하는 전기화학 전지로서 기능한다. 화학 반응은 배터리의 두 전극으로 구성되는 재료에서 발생

하는 바, 예를 들어 캐소드(cathode)에서 환원이 발생하고 애노드(anode)에서 산화가 발생한다. 이들 반응은 부분적으로, 애노드와 캐소드로 구성되는 재료들 사이의 전기화학적 전위 차이에 기인한다. 많은 이온-기반 배터리에, 두 재료 전극은 전해질이거나 아니면 전기 절연성인 이온 전도체에 의해 분리된다. 각각의 전극 재료는, 가끔 집전기로 지칭되는 전자 전도성이고 금속이 바람직한 재료에 전기 접속된다. 집전기들은 이후 그 사이에서의 전자 전달을 가능하게 하는 외부 회로를 사용하여 상호 접속될 수 있다. 전위차를 동등하게 하기 위해, 애노드는 전자가 외부 회로를 통해서 흐를 수 있을 때 (예를 들면, 이온을 형성하도록 산화됨으로써) 이온을 방출한다. 전자의 흐름은 전해질을 통한 이온 흐름에 의해 평형화된다. 이온은 이후 캐소드의 화학적 반응 재료와 반응한다. 재료가 수용할 수 있는 이온의 개수는 그 재료의 비용량(specific capacity)으로 알려져 있다. 배터리 전극 재료는 보통 단위 중량당 에너지 용량 단위로, 예를 들면 mAh/g로 한정된다. 많은 연구가 고용량 배터리를 위한 고에너지 밀도 전극 재료를 생성 및 개발하는데 몰두되었다.

[0004] 특정 형태의 배터리는 리튬-이온 배터리 또는 리튬-이온 배터리이다. 리튬-이온 배터리는 전극 사이에서 Li 이온을 수송하여 배터리에서의 충전 및 방전 상태를 가져온다. 한가지 형태의 전극은 애노드로서 흑연을 사용한다. 흑연 애노드는 372 mAh/g 정도의 가역(재충전가능) 용량을 갖는다. 흑연 애노드는 층상 구조 사이에 Li 이온이 삽입됨으로써 기능한다. 일부 흑연 애노드에서의 제한은 Li가 흑연 중에서 LiC_6 이론공연비로 포화되는 것이다. 따라서 고용량 Li 배터리 애노드로서 사용하기 위해서는 다량의 Li 삽입을 허용할 수 있는 재료가 매력적이다.

[0005] 흑연 애노드의 특정 대안은 층상-구조 재료 사이로의 Li 이온 삽입을 포함하지 않는 저장 메커니즘을 이용한다. 예를 들어, 일부 전이 금속 산화물은 700 mAh/g의 비교적 고에너지의 애노드를 제공할 수 있는 변환 메커니즘을 이용한다. 다른 대안은 Li 내지 Li 삽입체와 합금을 형성하는 Si, Sn, Bi 및 Al과 같은 원소를 포함한다. 이들 원소의 일부는 비교적 큰 이론적 에너지 용량을 제공한다. 이러한 원소는 종종 Li 삽입 중에 체적 변화를 겪는다. 예를 들어, 순수 Si는 $Li_{4.4}Si$ 에 대해 4200 mAh/g의 이론 용량을 갖지만, Li 삽입(합금화) 중에 400% 정도의 체적 변화를 초래하는 것으로 나타났다. 필름 및 마이크론-크기 입자에서, 이러한 체적 변화는 Si를 분쇄시켜 집전기와의 접촉을 상실하게 만들어서, 결국 용량 저하 및 배터리 수명 단축을 초래할 수 있다. 얇은 비정질 Si로 만들어진 전극은 여러 사이클에 걸쳐서 용량 안정성이 향상될 수 있지만, 이러한 필름은 실행가능한 배터리를 위한 충분히 활성적인 재료를 거의 갖지않는다. 전도성 탄소 첨가물을 사용하여 전도성을 증가시키려는 시도는 이러한 문제를 완전히 해결하지 못하는바, 그 이유는 탈합금(탈리튬화)시에 입자가 수축하여 탄소와의 접촉이 상실되기 때문이다. Si 애노드는 입자들을 함께 보유하려고 시도하기 위해 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF)와 같은 폴리머 결합제와 함께 준비되었지만, PVDF의 탄성 특성은 큰 Si 체적 변화에 대해 충분치 않을 수도 있으며 빈약한 전도성을 완전히 경감시키지 못한다. 이 결과 낮은 쿨롱 효율 및 빈약한 순환성(cyclability)이 초래된다. 예를 들어, 카본 블랙 및 PVDF와 혼합된 10 μ m 크기의 Si 입자의 사용은 결과적으로 3260 mAh/g의 제1 방전 용량을 초래하는 것으로 나타났지만, 충전 용량은 1170 mAh/g에 불과하며, 이는 단지 35%의 빈약한 쿨롱 효율을 나타낸다. 10회의 사이클 이후에, 용량 또한 94%로 저하되었다. 더욱이, 전도성 첨가물과 결합제는 전극의 무게를 추가하여, 배터리의 전체 중력 용량 및 체적 용량을 저하시킨다.

[0006] 상기 및 기타 특징은 Li-배터리 애노드에서의 Li-합금 재료의 설계, 제조 및 사용에 있어서 시련이 되어왔다. 해결책은 나노구조 배터리 전극 재료를 사용하는 것이었다. 나노재료에는 나노와이어, 나노입자 및 나노튜브가 포함되는 바, 이들은 모두 적어도 일차원이 나노미터 치수를 갖는다. 나노재료는 Li 배터리에서의 사용을 위해 관심 대상이 되고 있는 바, 그 이유는 나노재료가 용력을 잘 수용하고, 전해질과의 계면 접촉 면적이 넓으며, 전자 수송을 위한 경로 길이가 짧기 때문이다. 이들 특징은 향상된 순환성, 높은 정격 파워 및 용량 향상을 초래할 수 있다. 그러나 현재 노력은 개선의 여지가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] <발명의 요약>

[0008] 본 발명은 전술한 문제점과, 전술한 적용 및 기타 적용 형태에 관한 다른 문제점을 해결하기 위한 것이다. 본 발명의 상기 및 기타 태양은 다수의 도시된 실시양태 및 적용예에 예시되며, 그 중 일부는 도면에 도시되고 후술하는 청구범위에서 특징지어진다.

과제의 해결 수단

- [0009] 일 실시양태에 따르면, 배터리에 사용하기 위한 장치가 제공된다. 이 장치는 이온과 합금화되는 나노와이어의 신규 사용을 통해서 높은 에너지 용량을 제공한다. 이 장치의 특징 예는 배터리의 충전 상태 중에 Li^+ 이온과 합금 형성하고 방전 상태 중에 Li^+ 이온을 방출하기 위해 탄소 이외의 재료로 구성되는 나노와이어를 채용한다. 집전기에 연결되는 기판(substrate)으로부터 직접 나노와이어가 세심하게 성장하게 되면, 거의 모두 기판에 직접 연결되고 그로부터 연장되는 나노와이어를 갖는 장치를 제공할 수 있다.
- [0010] 다른 실시양태에 따르면, 이온이 이동하는 배터리에 사용하기 위한 장치가 제공된다. 이 장치는 기판과 다수의 나노와이어를 포함하며, 각각의 나노와이어는 기판으로부터 성장-기원(growth-rooted)하고 각각의 나노와이어는 이온과 상호작용하는 분자를 갖는 외부 표면을 갖는다.
- [0011] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 안정적인 에너지 용량을 갖는 배터리가 제공된다. 이 배터리는 이온을 운반하기 위한 이온 운반체, 상기 이온 운반체의 한 측면에 위치하는 제1 집전기, 및 상기 이온 운반체의 다른 측면에 위치하는 제2 집전기를 포함한다. 상기 제2 집전기는 기판, 및 상기 기판으로부터 성장-기원하고 이온과 상호작용하여 안정적인 에너지 용량을 약 2000 mAh/g보다 크게 설정하는 다수의 솔리드 나노와이어를 포함한다.
- [0012] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 재충전되는 배터리가 제공된다. 이 배터리는 이온을 운반하기 위한 이온 운반체, 상기 이온 운반체의 한 측면에 위치하는 제1 집전기, 및 상기 이온 운반체의 다른 측면에 위치하고 기판과 다수의 솔리드 나노와이어를 포함하는 제2 집전기를 포함한다. 상기 솔리드 나노와이어는 기판으로부터 성장-기원하고, 이온과 상호작용하여 연이은 에너지 충전 사이의 최대 용량 저하를 약 25퍼센트 미만으로 설정한다.
- [0013] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 에너지 용량을 갖는 배터리가 제공된다. 이 배터리는 기판을 갖는 제1 집전기, 제2 집전기, 상기 제1 집전기와 제2 집전기 사이에 위치하고 이온을 제공하는 이온 운반체, 및 나노와이어 층을 포함한다. 나노와이어 층은 약 하나의 나노와이어의 길이에 해당하는 층 높이를 갖는다. 나노와이어 층은 또한, 이온 운반체로부터의 이온과 조합되도록 기판으로부터 이온 운반체를 향해 연장되고 배터리의 에너지 용량을 설정하는 나노와이어를 포함한다.
- [0014] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 배터리가 제공된다. 이 배터리는 제1 집전기, 제2 집전기, 상기 제1 집전기와 제2 집전기 사이에 위치하는 이온 운반체, 및 공칭 에너지 용량을 규정하기 위해 상기 이온 운반체에 의해 제공되는 이온과 조합되기 위한 솔리드 나노와이어를 포함하며, 상기 집전기들 중 하나는 기판을 포함한다. 상기 솔리드 나노와이어의 대다수는 기판 상에 위치하고, 한쪽 단부가 기판 상에 위치된다.
- [0015] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 집전기에 연결하기 위한 기판을 갖는 전극 정렬 방법이 실시된다. 전극 정렬은 배터리에 사용하기 위해 설계된다. 이 방법은 기판으로부터 솔리드 나노와이어를 성장시키는 단계를 포함한다.
- [0016] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 배터리에 사용하기 위한 전극 정렬을 조립하기 위한 방법이 실시된다. 이 방법은 성장-기원 솔리드 나노와이어를 갖는 기판을 집전기에 부착하는 단계, 기판과 집전기 및 다른 집전기 사이에 위치하는 이온 운반체를 갖는 집전기 조립체를 형성하는 단계, 및 상기 집전기 조립체를 하우징 내에 배치하는 단계를 포함한다.
- [0017] 상기 개요는 본 발명의 각각의 도시된 실시양태 또는 모든 실시양태를 설명하도록 의도된 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 본 발명은 첨부도면과 더불어 후술하는 본 발명의 다양한 실시양태의 상세한 설명을 고려할 때 보다 완전하게 이해될 수 있다.
- 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른, 이온이 이동되는 배터리에 사용하기 위한 장치의 도시도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시양태에 따른, 나노와이어를 갖는 배터리 셀의 도시도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시양태에 따른, 집전기 애노드 상에 나노와이어를 갖는 리튬-이온 배터리 셀의 기능성의 도시도이다.
- 도 4a, 도 4b 및 도 4c는 본 발명의 일 실시양태에 따른, 이온-배터리에 사용하기 위한 구조물의 제조에 있어서의 다양한 단계의 도시도이다.

도 5a, 도 5b, 도 5c 및 도 5d는 본 발명의 일 실시양태에 따른, 실험적 배터리 정렬의 결과의 도시도이다.

본 발명은 다양한 수정에 및 대체예를 받아들일 수 있지만, 그 예는 도면에 예로서 도시되어 있으며 상세히 설명될 것이다. 그러나, 본 발명은 도시 및/또는 설명된 특정 실시양태에 한정되지 않음을 알아야 한다. 반대로, 본 발명은 본 발명의 취지 및 범위에 포함되는 모든 수정에, 균등에, 및 대체예를 망라하도록 의도된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명은 여러가지 상이한 형태의 이온 배터리, 및 나노와이어 전극을 포함하는 장치와 정렬에 적용될 수 있을 것으로 믿어진다. 본 발명이 반드시 그렇게 제한되는 것은 아니지만, 본 발명의 각종 태양은 명세서 내용을 이용한 예에 대한 설명을 통해서 알 수 있을 것이다.
- [0020] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 배터리는 애노드, 캐소드, 상기 애노드 및 캐소드와 접촉하는 집전기, 및 전해질을 포함하여 실시된다. 음극 또는 애노드는 기관으로부터 연장되는 다수의 나노와이어로 구성된다. 나노와이어는 이온과 상호작용하는 다수의 분자가 포함된 외부 표면을 갖는다. 나노와이어가 그로부터 연장되어 나오는 기관은 집전기에 부착된다. 집전기를 구성하는 재료로는 스테인레스 스틸, 구리, 니켈, 알루미늄, 및 기타 바람직하게는 Li에 대해 비활성적인 금속 재료가 포함될 수 있지만 이것에 제한되지는 않는다. 집전기는 또한, 전자 전도성으로 만들기 위해 구리나 니켈과 같은 금속 층이 코팅된 플라스틱과 같은 가요성 재료로 구성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 나노와이어는 그 한쪽 단부가 기관과 직접 접촉하고 그 타 단부가 기관으로부터 멀리 연장되는 나노와이어가 형성되는 식으로 기관으로부터 성장된다.
- [0021] 본 발명의 다른 실시양태와 관련하여, 배터리에 사용하기 위한 정렬이 수행된다. 이 정렬은 기관으로부터 성장 기원하는 솔리드 나노와이어를 포함한다. 기관은 집전기에 부착된다. 이런 식으로, 상기 정렬은 배터리에서 전극으로서 사용될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 실시양태와 관련하여, 안정적인 에너지 용량을 갖는 배터리가 실시된다. 전해질과 같은 이온 운반체는, 이온이 이온 운반체의 양쪽에 위치한 전극들 사이에서 이동할 수 있게 해준다. 전극들 중 하나에는 기관이 포함된다. 이 기관으로부터 다수의 나노와이어가 성장-기원한다. 이들 나노와이어는 이온과 상호작용하여 안정적인 에너지 용량을 약 2000 mAh/g보다 크게 설정한다. 따라서, 배터리는 여러 번의 충전 및 재충전 사이클을 통해서 에너지 용량을 유지한다. 이들 나노와이어는 나노와이어 내로의 이온 확산을 가능하게 하는 비-풀러렌(non-fullerene) 타입 나노와이어이다.
- [0023] 본 발명의 다른 실시양태와 관련하여, 배터리는 기관으로부터 연장되고 2000 mAh/g 미만일 수 있는 안정적인 에너지 용량을 제공하는 나노와이어를 사용하여 실시된다.
- [0024] 특정 예에서, 나노와이어 내로의 이온 확산은 결과적으로, 나노와이어가 일시적으로, 확산된 이온과 기저 나노와이어 재료의 합금으로 구성되게 만든다. 이러한 합금의 특정 예는 Si 나노와이어 내로의 Li이온의 확산에 의해 형성된 $Li_{4.4}Si$ 이다. 잠재적인 나노와이어 재료의 다른 예로는 Ge 및 Sn뿐 아니라, SnO_2 , TiO_2 , Co_3O_4 , $Li_{2.6}Co_{0.4}N$, Li_3N , $LiMnN$, FeP_2 , CuP , CoP_3 및 MnP_4 와 같은 각종 금속 산화물, 질화물 및 인화물이 포함된다. 또한, 나노와이어는 이들 재료와 예를 들어 Si-Ge 합금 또는 Si-Sn 합금과 같은 다른 재료의 합금을 함유하도록 구성될 수도 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 배터리 정렬을 형성하는 방법이 실시된다. 나노와이어는 집전기 기관 상에서 직접 성장하며, 따라서 나노와이어와 집전기 사이에 직접적인 전자 접촉이 이루어진다. 이렇게 할 수 있는 몇 안되는 방법은 기체-액체-고체(vapor-liquid-solid: VLS) 성장법 또는 기체-고체(vapor-solid: VS) 성장법을 사용하는 것을 포함한다.
- [0026] 특정 예에서, Si 나노와이어는 SiH_4 분해를 이용하여 합성된다. 성장용 기관은 금속 재료 또는 보다 구체적으로 스테인레스 스틸 304 호일과 같은 적절한 전도체일 수 있다. 콜로이드 용액에 의해 제공되거나 전자빔 증착 또는 스퍼터링을 이용한 Au 박막 증착에 의해 제공되는 집전기 기관 상에는 금과 같은 촉매가 증착된다. 대안적으로, 용액-액체-고체(solution-liquid-solid: SLS) 성장, 용매열(solvothermal), 수열(hydrothermal), 졸-겔, 및 초임계 유체-액체-고체(supercritical fluid-liquid-solid: SFLS)를 포함하지만 이것에 한정되지는 않는 무템플릿 용액상(template-free solution phase) 방법을 사용하여 나노와이어가 기관 상에서 성장할 수 있다.

- [0027] 결과적으로 생성되는 나노와이어는 일정 범위의 크기를 갖고 용도에 특정 맞춤형 직경을 가질 수 있다. 직경의 신중한 선택은 여러가지 요인을 비교검토함으로써 이루어질 수 있다. 예를 들어, 적절한 작은 직경을 갖는 나노와이어는 이온-삽입(또는 삽입해제) 스트레인(strain)으로 인한 기관으로부터의 해리에 덜 민감할 수 있다. 이러한 스트레인은 (예를 들면, 재료의 분체로 인해) 집전기로부터 나노와이어의 해리를 초래할 수 있으며, 결국 에너지 용량이 감소된다. 큰 직경은 기관 상에서의 나노와이어 재료의 전체 체적을 증가시킬 수 있지만, 이온이 나노와이어의 중심으로 완전히 확산되지 못할 수 있다. 이러한 완전 확산의 실패는 나노와이어의 일부가 사용되지 않기 때문에 나노와이어의 단위 그램당 에너지 용량을 저하시킬 수 있다. 상기 및 기타 요인들은 최적 나노와이어 크기를 결정하기 위해 사용될 수 있다.
- [0028] 본 명세서에서 논의되는 다양한 나노와이어 정렬 및 방법의 일부는 금속성 집전기와 거의 모두 직접 연결되는 나노와이어를 제공하는데 있어서 특히 유용할 수 있다. 이렇게 연결된 나노와이어는 중간 개재되는 전도성 재료의 사용 없이도 용량에 직접적으로 기여한다. 이들 연결된 나노와이어는 또한 배터리의 사이클링 중에 나타나는 체적 변화를 견뎌내도록 구성될 수도 있다. 따라서, 일부 정렬 및 성장 방법은, 필요 이상의 중량을 추가하여 배터리의 전체 성능을 저하시킬 수 있는, 결합제나 전도성 첨가물의 사용을 방지하는데 유용할 수 있다. 더욱이, 일부 나노와이어는 와이어의 길이를 따라서 집전기로의 직접적인(1차원) 전자 경로를 허용한다. 이는 집전기로의 효율적인 전하 운반에 특히 유용할 수 있다. 일 실시양태에서, 이 전극은 배터리의 애노드 또는 음극으로서 사용된다.
- [0029] 본 발명의 특정 실시양태에서, 양극 또는 캐소드는 집전기 기관으로부터 연장되는 다수의 나노와이어를 갖는다는 점에서 애노드와 유사한 전극을 포함할 수 있다. 이들 나노와이어는 기체상 방법 및 전술한 무템플릿 용액상 방법을 사용하여 성장될 수 있다. 대안적으로, 캐소드는 Li-이온 배터리에 현재 사용되는 분말 복합 재료로 구성될 수 있다. 본 발명이 이러한 예에 한정되는 것은 아니지만, 시판되는 캐소드 재료의 몇몇 예로는 LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 및 LiNiO_2 가 있다. 두 전극 사이에는, 전극 사이에서의 이온 운반을 촉진하는 전해질을 포함하는 이온 전도성 및 전자 절연성 구역이 존재한다. 이 구역은 전해질에 담가지는 멤브레인 분리기를 포함하며, 전해질은 유기 용제에 용해된 Li염이고, 예를 들면 1:1 w/w 에틸렌 카보네이트: 디에틸 카보네이트에서의 1 M LiPF_6 이다. 대안적으로, 전해질은 폴리머나 무기 재료와 같은 솔리드 이온 전도성 재료와 혼합된 Li염일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다양한 실시양태에 따르면, 나노와이어 장치는 약 2000 mAh/g보다 큰 안정적인 에너지 용량을 제공한다. 특정 예에서, 기관으로부터 성장된 나노와이어는 초기에 결정 구조를 나타낸다. 제1 충전 및 제1 방전 사이클 이후, 나노와이어의 일부(또는 전부)는 비정질 상태로 변형될 수 있다. 이는 나노와이어의 분자 구조에 이온이 삽입되어 나노와이어의 결정 구조를 파괴하기 때문인 것으로 믿어진다. 충전 사이클은 또한 나노와이어의 크기 증대를 초래할 수 있다. 예를 들어 Si로 형성된 결정 구조는 Si-Li 합금의 형성 이후 400%의 크기 증가를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 충분히 작은 나노와이어의 성장은 특히 파열 없이 큰 체적 변화를 양호하게 수용하고 스트레인을 적절히 경감시키는데 유용할 수 있다. 나노와이어는 또한 비교적 짧은 이온(예를 들면, Li) 확산 경로를 갖도록 성장될 수 있다. 일부 예에서는, 나노와이어를 집전기 기관 상에서 직접 성장시켜 각각의 나노와이어를 전기적으로 어드레스하고 각각의 나노와이어의 길이 아래로의 연속적인 전자 운반 경로를 허용함으로써 1차원 전자 경로가 개발된다.
- [0031] 이제 도면을 살펴보면, 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른, 이온이 이동되는 배터리에 사용하기 위한 장치를 도시한다. 나노와이어(104)는 기관(102)으로부터 연장되고, 배터리의 충전 및 방전 중에 이온(106)과 상호작용하도록 구성된다.
- [0032] 일 예에서, 나노와이어(104)는 기관(102)으로부터 성장 기원하는 비-풀러렌 나노 와이어이다. 탄소로 만들어진 단일벽 나노튜브(SWNT: single-walled nanotubes) 및 다중벽 나노튜브(MWNT: multi-walled nanotubes)와 같은 층상 재료 내로의 삽입을 사용하는 대신에, 비-풀러렌 나노와이어는 이온과 상호작용하기 위한 합금화 메커니즘을 사용한다. 이는 고에너지 용량 배터리를 제공하는데 있어서 특히 유용할 수 있다.
- [0033] 나노와이어(104)는 이온(106)과 적절하게 상호작용하는(예를 들어, 충전 중에는 이온을 저장하고 방전 중에는 이온을 방출하는) 각종 재료로 구성될 수 있다.
- [0034] 도 2는 본 발명의 일 실시양태에 따른, 나노와이어를 갖는 배터리 셀의 도시도이다. 배터리(200)는 로드/충전 회로(204)에 연결된다. 방전 모드로 작동할 때, 배터리(200)는 회로(204)에 전류를 제공한다. 충전 모드로 작동할 때, 회로(204)로부터의 전류는 배터리(200)를 충전하는데 사용된다. 집전기(206, 212)는 애노드 및 캐소

드에 대한 전자 접촉을 수행하는 전도체이다. 특정 실시양태에서, 집전기는 금속이며 Li에 대해 반응하지 않는다.

[0035] 나노와이어(202)는 집전기(212)에 연결된다. 특정 실시양태에서, 집전기(212)는 배터리(200)의 애노드의 일부이다. 나노와이어는 이온 소스(208)로부터의 이온과 상호작용한다. 이온 소스(208)는 리튬을 함유하는 LiCoO_2 와 같은 재료를 포함할 수 있다. 이온 소스(208)로부터의 이온을 통과시키는 한편으로 이온 소스(208)와 나노와이어(202) 사이를 물리적으로 분리시키기 위해 경우에 따라 분리기(210)가 사용될 수도 있다. 이는 각종 다공성 재료의 사용에 의해 달성될 수 있다. 다른 예에서, 이온 소스(208)는 Li 호일과 같은 고체상 이온 소스를 포함할 수 있다. 또 다른 예에서, 이온 소스(208)는 집전기(206)에 연결된 캐소드 재료로 구성되는 나노와이어를 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 집전기는 이온 소스에 의해 분리되는 평행한 시트로서 정렬된다.

[0037] 다른 실시양태에서 집전기는 다양한 방위로 정렬될 수 있다. 예를 들어, 집전기는 동심 원통형으로 정렬될 수 있다. 이는 C, AA, AAA 셀-사이즈 배터리와 같은, 현재 배터리 기술과 유사한 형상 인자(form factor)를 갖는 배터리를 생성하는데 특히 유용할 수 있다. 다른 예에서는, 소정의 용량 및 전압 특징을 갖는 단일 배터리를 형성하기 위해 각각 애노드, 캐소드 및 이온 소스를 갖는 다수의 배터리 셀이 직렬 및/또는 병렬 구조로 정렬될 수 있다.

[0038] 도 3은 본 발명의 일 실시양태에 따른, 집전기 애노드 상에 나노와이어를 갖는 리튬-이온 배터리 셀의 가능성을 도시한다. 집전기(304, 308)는 로드(310)로부터 애노드 나노와이어(302) 및 캐소드 부분(306)으로의 접점을 제공한다. 특정 실시양태에서, 캐소드 부분(306)은 나노구조로 구성될 수 있지만, 본 발명은 이러한 실시양태에 한정되지 않는다. 애노드 나노와이어(302)는 충전 상태 중에 Li^+ 이온을 예를 들면 흡수하여 의해 수용 및 허용한다. 이러한 충전 상태는 집전기(304, 308)에 적절한 전압을 인가함으로써 달성된다. 인가된 전압으로부터의 에너지는 예를 들어 나노와이어-Li 합금 형태로 저장된다. 캐소드 부분(306)은 충전 상태 중에 Li^+ 이온을 방출한다. 특정 예에서, 캐소드는 충전 상태 중에 그 산화 전하를 변화시키는 금속 산화물(예를 들면, LiCoO_2)이다. 예를 들어, LiCoO_2 의 경우에, 충전 상태는 방전 상태보다 높은 산화 상태에 있는 바, Co^{3+} 는 Co^{4+} 로 산화하여 Li^+ 이온을 전해질로 방출한다. 따라서, 충전 상태 중에 보다 많은 이온이 애노드 나노와이어와 반응할 수 있다.

[0039] 도 3에 도시하듯이, Li^+ 이온은 애노드와 캐소드 사이의 영역에 위치하는 전해질의 일부일 수 있다. 이는 충전 상태 또는 방전 상태 중에 Li^+ 이온이 애노드와 캐소드 사이에서 자유롭게 이동할 수 있게 한다. 일 예에서는, 애노드와 캐소드 사이에서 Li^+ 이온의 이동을 여전히 허용하면서 애노드와 캐소드 사이의 구조적 지지를 제공하기 위해 다공성 분리기 층이 사용된다. 본 발명의 특정 실시양태는 유기 용체에 용해된 Li 염을 갖는 전해질을 사용하는 배터리를 실시한다. 특정 예는 1:1 w/w 에틸렌 카보네이트: 디에틸 카보네이트의 1.0 M LiPF_6 이다. 이 전해질은 또한 폴리머 또는 무기 재료에 의해 용해된 Li 염일 수 있다.

[0040] 도 3의 구조물은 애노드와 캐소드의 집전체 사이에 위치하는 이온 운반체를 갖는 전극 정렬을 형성함으로써 조립될 수 있다. 애노드와 캐소드 중 하나는 그로부터 성장되는 솔리드 나노와이어를 갖는 기판을 포함한다. 이 구조물은 이후 적어도 두 개의 전도성 단자를 갖는 절연 재료와 같은 적절한 하우징에 의해 둘러싸일 수 있다. 하나의 단자는 구조물의 애노드 부분에 전기 접속되는데 사용되고, 다른 단자는 구조물의 캐소드 부분에 전기 접속된다. 특정 예에서, 상기 구조물은 시판되는 배터리의 형상 인자에 합치되도록 형성될 수 있다.

[0041] 도 4a 내지 도 4c는 본 발명의 일 실시양태에 따른, VLS(vapor-liquid-solid 성장)를 사용함으로써 이온 배터리에 나노와이어로서 사용하기 위한 구조물을 생성하는데 있어서의 다양한 단계를 도시한다. 도 4a에서는, 촉매(404)가 기판(402) 상에 직접 증착된다. 기판(402)은 금속 재료, 보다 구체적으로는 스테인레스 스틸 호일과 같은 적절한 전도체로 만들어진다. 적절한 전도체의 다른 예로는 구리, 니켈, 알루미늄, 또는 금속으로 코팅된 플라스틱과 같은 가요성 재료가 포함된다. 금과 같은 촉매(404)는 콜로이드 용액으로부터 제공되거나, 또는 전자빔 증착 또는 스퍼터링을 이용한 Au 박막의 증착에 의해 제공된다. 다른 적절한 촉매는 관심가는 특정 나노와이어 재료 시스템에 의해 결정된다. 대안적으로, 집전기 표면 상에서 직접 나노와이어를 성장시키기 위해 무템플릿 용액상 방법을 사용할 때는 촉매가 전혀 필요치 않을 수도 있다.

- [0042] 도 4b는 기판(402) 상에서의 나노와이어(406)의 성장을 도시한다. 이후 기판에 연결되어 그로부터 연장되는 나노와이어를 생산하기 위해 VLS(vapor-liquid-solid) 또는 VS(vapor-solid) 성장법이 사용된다. 이러한 기술의 예가 [A.M. Morales and C.M. Lieber, *Science* 279, 208 (1998)]; [M.H. Huang, et al. *Adv. Mater.* 13, 113-116 (2001)]; [Dick, K. A. et al. *Adv. Funct. Mater.* 15, 1603-1610 (2005)]; [Pan, Z. W., et. al. *Science* 291, 1947-1949 (2001)]에 보다 상세히 기재되어 있는 바, 이들의 각각은 그 전체가 본 명세서에 인용된다. 특정 예에서, Si 나노와이어는 SiH_4 분해를 사용하여 합성된다.
- [0043] 진술했듯이, 본 발명에 따라 실시되는 각종 실시양태는 일부는 비교적 크고 일부는 비교적 작은 상이한 외경을 갖는 나노와이어를 실현한다. 특정 실시양태에서, 예를 들어, 본 발명에 따라 실시되는 나노와이어는 10 내지 100 나노미터 범위의 평균 외경을 갖는다. 다른 실시양태에서, 이러한 나노와이어는 100 나노미터 초과와 평균 외경을 가지며, 특정 실시양태에서 일부 나노와이어는 1000 나노미터의 큰 평균 외경을 갖는다.
- [0044] 특정 실시양태에서, 나노와이어는 충전-방전 상태 이전에 수십 마이크로 정도의 길이와 50nm 내지 300nm 정도의 길이를 갖는다. 이러한 임의의 치수로 도시되어 있지는 않지만, 도 4c는 기판(402)으로부터 성장된 나노와이어(406)의 완료를 도시한다. 성장 과정으로 인해, 대다수의 나노와이어는 기판으로부터 거의 수직한 성장을 나타낼 수 있다. 이는 대다수의 나노와이어가 각도 X로 도시하듯이 기판으로부터 약 50도보다 큰 각도를 갖는 특정 예에서 특징지어질 수 있다.
- [0045] 본 발명의 특정 실시양태에 따르면, Si 나노와이어(SiNW)는 Au 촉매를 사용하여 기판으로부터 성장된다. 단결정 SiNW는 기체-액체-고체 성장법을 사용하여 튜브 노 내부에서 성장된다. 스테인레스 스틸 304[0.002"(0.0508mm) 두께] 호일 기판은 0.1% w/v 수성 폴리-L-리신 용액에 의해 관능화되어 50nm 직경의 Au 콜로이드 용액에 침지됨으로써, 또는 전자 빔 증착을 이용하여 75nm Au 증착하고 성장 직전에 530°C에서 30분간 어닐링함으로써, Au 촉매로 장식된다. 상기 기판은 530°C로 가열되었으며, 실란(SiH_4 , Ar 중에서 2%)은 30 Torr의 전체 챔버 압력에서 80sccm으로 유동하였다.
- [0046] 이 예에서, SiNW 전극의 전기화학적 특성은 순환 전압전류법을 사용하여 평가되었다. 규산화리튬 화합물 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 의 형성과 연관된 충전 회로는 약 330mV에서 시작되고, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 의 형성에 대응하는 25mV에서 피크를 나타낸다. 370 및 620mV에서의 충전 피크는 탈리튬화를 나타내는 바, 이는 미세구조의 규소 애노드에 대한 이전 연구와 일치한다. 이들 특징 전류 피크는 사이클링에 의해 증가되는 바, 사이클링에 의해 스캔 레이트(rate)가 빠르고 더 많은 SiNW가 활성화되기 때문이다. Au 촉매 역시 전기화학적으로 활성적인 바, 약 150mV에서 리튬화가 시작된다. SiNW 샘플에서는 약 180mV에서 탈리튬화 피크를 볼 수 있었다. 스테인레스 스틸 상에 75nm Au 필름을 갖는 제어 샘플에 대한 순환 전압전류 및 정전류 측정에 의하면 Li와의 Au 합금화 및 탈합금화와 연관된 전류는 SiNW에 대한 것에 비해 낮은 것으로 나타났으며, 20 mAh/g의 초기 방전 용량은 10회 사이클 이후 <10 mAh/g로 쇠퇴하였다. 따라서, Au로부터의 용량 기여는 SiNW 전극에서 무시할 수 있는 것으로 간주될 수 있다. 다른 실시양태에서, 촉매는 이러한 기여를 방지하도록 제거될 수 있다.
- [0047] 도 5a 내지 도 5d는 본 발명의 일 실시양태에 따른, 하나의 전극으로서 스테인레스스틸 기판과 다른 전극으로서 리튬 호일 상에서 성장하는 다수의 Si 나노와이어(SiNW)로 구성된 하프 셀(half-cell)에 대한 실험에서 얻어진 결과를 도시한다. 전기화학 특성은 용제로서 1:1 w/w 에틸렌 카보네이트: 디에틸 카보네이트의 1.0 M LiPF_6 을 갖는 유리 셀에서 수행되었다. SiNW 내로의 Li 삽입은 비교적 높은 에너지를 발휘하는 것으로 밝혀졌다.
- [0048] 도 5a는 1mV/s의 스캔 레이트에서의 2.0 내지 0.01 V 대 Li/Li^+ 의 범위에 걸쳐 측정된 순환 전압전류도이다. Li-Si 합금의 형성과 연관된 전하 전류는 약 330mV에서 시작되었으며, 100mV의 상당한 아래가 되었다. 방전 시에, 전류 피크는 약 370mV 및 620mV에서 나타났다. 도 5b는 C/20 레이트에서의 제1 및 제2 사이클의 결과를 나타낸다. 관측된 전압 프로파일은 Si 애노드에 대한 이전 연구와 일치하며, 그 도중에 결정성 Si로부터 비정질 Li_xSi 가 형성되는 제1 충전 중에 길고 평탄한 정체를 갖는다. 이어지는 방전 및 충전 사이클은 다른 전압 프로파일과 비정질 규소 특징을 갖는다. 제1 충전 작업 중에 관측된 용량은 4277 mAh/g이었으며, 이는 본질적으로 이론 용량과 동일하다(즉, 실험 오차 이내에 든다). 제1 방전 용량은 3124 mAh/g이었으며, 이는 73%의 쿨롱 효율을 나타낸다. 제2 충전은 3541 mAh/g로 17% 감소했지만, 제2 방전 용량은 3193 mAh/g로 약간 증가했으며, 이는 90%의 쿨롱 효율을 나타낸다. 도 5d는 후속 사이클 동안 충전 및 방전 용량이 거의 일정하게 유지되고 10회 사이클까지 거의 저하되지 않음을 나타낸다. 도 5d는 또한 리튬 배터리 애노드에 현재 사용되는 리튬화된 흑연에 대한 이론 용량(372 mAh/g)과 더불어 충전 및 방전 데이터와, 12nm Si 나노결정(NC: nanocrystals)을 함유하는 박막에 대한 충전 데이터를 도시한다. SiNW는 또한 높은 전류에서 높은 용량을 표시

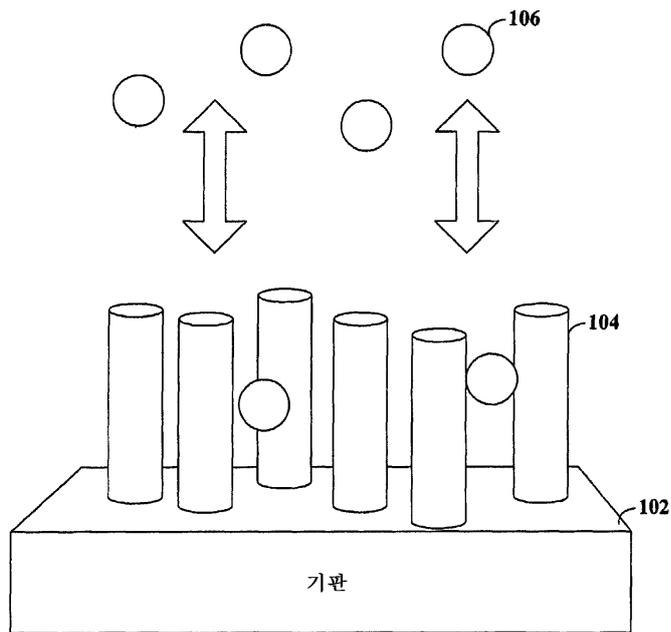
하였다. 도 5c는 C/10, C/5, C/2 및 1C 레이트에서 관측된 충전 및 방전 곡선을 나타낸다. 1C 레이트에서도, 용량은 >2100 mAh/g로 유지되었다.

[0049]

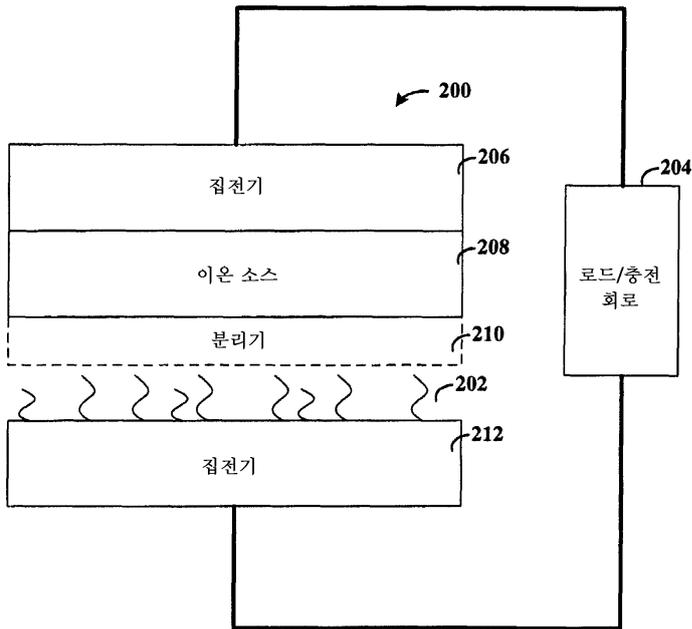
이상에서 그리고 후술하는 청구범위에서 본 발명을 설명하지만, 당업자는 본 발명의 취지 및 범위 내에서 그에 대한 여러가지 변경이 이루어질 수 있음을 알 것이다. 이러한 변경에는 예를 들어, 나노와이어에 대한 다수의 상이한 합금 조합의 사용이 포함될 수도 있다. 또한, 배터리는 그 각각이 이온과 상호작용하기 위한 나노와이어를 갖는 집전기를 포함하는 다수의 셀을 사용하여 구성될 수도 있다. 고려되는 하기 청구범위에 기재된 상기 및 기타 접근법은 본 발명의 태양을 특징짓는다.

도면

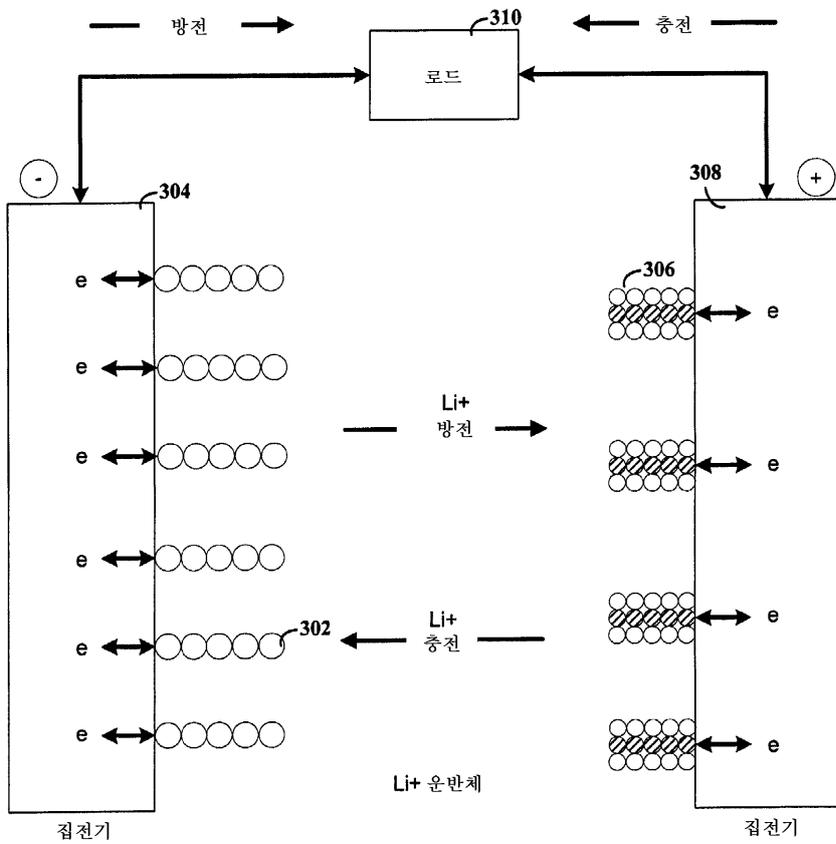
도면1



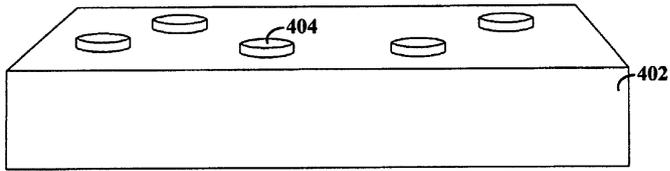
도면2



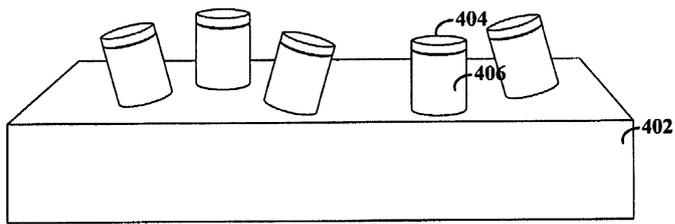
도면3



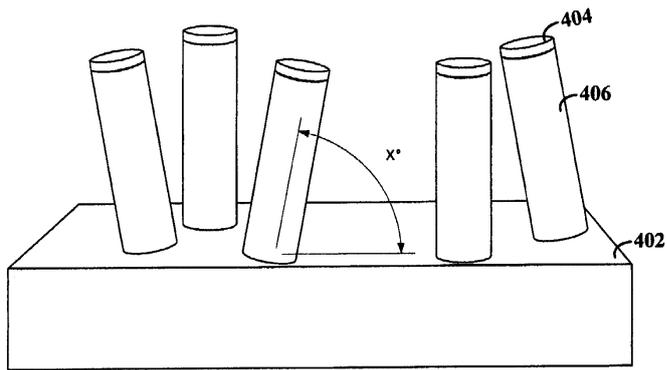
도면4a



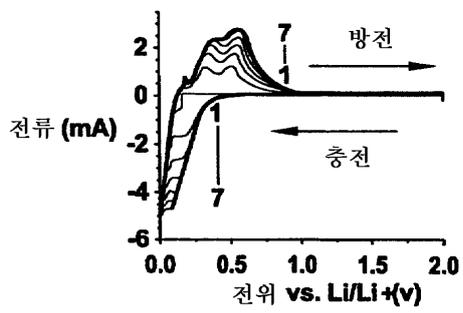
도면4b



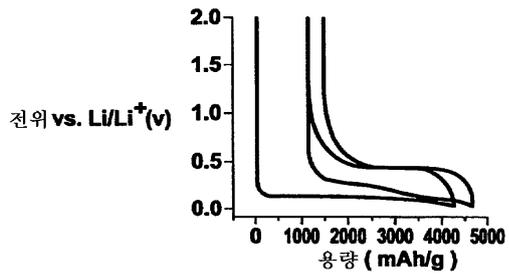
도면4c



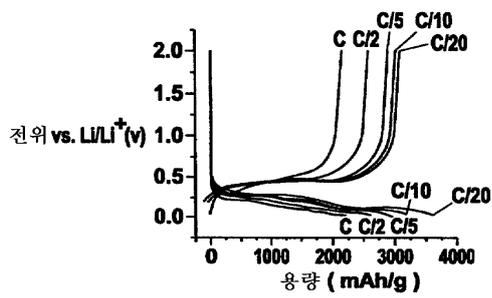
도면5a



도면5b



도면5c



도면5d

