



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월16일  
(11) 등록번호 10-1858760  
(24) 등록일자 2018년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/62 (2006.01) H01G 11/06 (2013.01)  
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)  
H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/58 (2015.01)  
H01M 4/583 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)  
H01M 4/80 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7007855  
(22) 출원일자(국제) 2010년08월24일  
심사청구일자 2015년08월24일  
(85) 번역문제출일자 2012년03월27일  
(65) 공개번호 10-2012-0061932  
(43) 공개일자 2012년06월13일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/002329  
(87) 국제공개번호 WO 2011/031297  
국제공개일자 2011년03월17일  
(30) 우선권주장  
61/237,903 2009년08월28일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020020039823 A\*  
KR1020020092029 A\*  
KR1020030051143 A  
KR1020100136974 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
시온 파워 코퍼레이션  
미국 아리조나주 85756 텍슨 엘비라 로드 2900  
이.  
(72) 발명자  
스코르딜리스-켈리 카리클레아  
미국 애리조나주 85748 투싼 이 와일드파이어 디  
알 10541  
미카일리크 유리 브이  
미국 애리조나주 85748 투싼 이스트 코빙톤 스트  
리트 10255  
(74) 대리인  
(뒷면에 계속)  
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 53 항

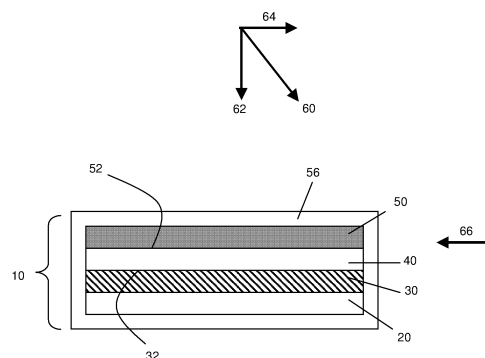
심사관 : 장정아

(54) 발명의 명칭 황을 포함하는 다공성 구조체를 포함하는 전기화학 전지

(57) 요약

본 발명은, 전기화학 전지에서 황을 포함하는 다공성 구조체의 용도에 관한 것이다. 이러한 물질은, 예를 들어 전기화학 전지의 하나 이상의 전극을 제조하는데 유용할 수 있다. 예를 들어, 본원에 기재되는 시스템 및 방법은 전도성 다공성 지지 구조체 및 지지 구조체의 공극 내에 실질적으로 함유되는 황(예컨대, 활성 물질로서)을 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



포함하는 복수개의 입자를 포함하는 전극의 사용을 포함할 수 있다. 본 발명자들은 일부 실시양태에서, 전극의 전기 전도율 및 구조적 일체성을 전지의 효과적인 작동을 가능케 하기에 충분히 높은 수준으로 유지하면서, 전해질과 황 사이의 접촉이 향상되도록, 다공성 지지 구조체 내의 공극의 크기 및/또는 공극 내의 입자의 크기를 조절할 수 있음을 예기치 못하게 발견하였다. 또한, 전극 내에서 기계적 안정성을 유지하면서 황 대 지지체 물질의 임의의 적합한 비를 달성할 수 있도록, 다공성 지지 구조체 내의 공극의 크기 및/또는 공극 내의 입자의 크기를 선택할 수 있다. 본 발명자들은 또한, 특정 물질(예컨대, 니켈 같은 금속)을 포함하는 다공성 지지 구조체의 사용이 전지 성능의 비교적 큰 증가를 야기할 수 있음을 예기치 못하게 발견하였다. 일부 실시양태에서, 다공성 지지 구조체의 공극 내에 황 입자를 제조하는 방법은 입자 크기와 공극 크기 사이의 목적하는 관계를 고려한다. 다공성 지지 구조체 내의 공극의 크기 및/또는 공극 내의 입자의 크기는 또한, 전극의 구조적 일체성을 유지하면서 생성되는 전극이 이방성 힘의 인가를 견딜 수 있도록 조절될 수 있다.

(72) 발명자

**코발레브 이고르**

미국 애리조나주 85641 베일 사우스 메사 웨도우스  
드라이브 17011

**올레쉬코 블라디미르**

미국 애리조나주 85741 투싼 엔 모나 리사 알디  
7300 아파트 15290

**캠벨 크리스토퍼 티 에스**

미국 애리조나주 85701 투싼 에스 세컨드 애비뉴  
717

**애피니토 존 디**

미국 애리조나주 85718 투싼 노쓰 캠벨 애비뉴  
5745

**윌케닝 윌리엄 에프**

미국 애리조나주 85742 투싼 라 크레스타 2470

**번사이드 사반나 브이**

미국 애리조나주 85719 투싼 유닛 2 이 5번 스트리트  
739

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전기화학 전지에 사용하기 위한 전극으로서,  
 복수개의 공극을 포함하는 다공성 지지 구조체, 및  
 상기 다공성 지지 구조체의 공극 내에 실질적으로 함유되는 황을 포함하는 전극 활성 물질을 포함하되,  
 상기 복수개의 공극의 각 공극이 공극 부피를 가지며,  
 상기 복수개의 공극이, 개별적인 공극 부피 각각의 합으로서 정의되는 총 공극 부피를 가지며,  
 상기 총 공극 부피의 50% 이상이,  $0.1\mu$  내지  $10\mu$ 의 단면 직경을 갖는 공극에 의해 점유된, 전극.

#### 청구항 2

전기화학 전지에 사용하기 위한 전극으로서,  
 복수개의 공극을 포함하는 다공성 지지 구조체, 및  
 상기 다공성 지지 구조체의 공극 내에 실질적으로 함유되는 황을 포함하는 전극 활성 물질을 포함하되,  
 상기 다공성 지지 구조체의 복수개의 공극이 함께 총 공극 부피를 한정하고,  
 상기 총 공극 부피의 50% 이상이,  $0.1\mu$  내지  $10\mu$ 의 단면 직경을 갖는 공극에 의해 한정된, 전극.

#### 청구항 3

전기화학 전지에 사용하기 위한 전극으로서,  
 복수개의 공극을 포함하는 다공성 지지 구조체, 및  
 상기 다공성 지지 구조체의 공극 내에 실질적으로 함유되는 황을 포함하는 전극 활성 물질을 포함하는 복수개의 입자를 포함하되,  
 상기 복수개의 입자의 각 입자가 최대 단면 치수를 갖고,  
 상기 복수개의 입자의 각 입자가 입자 부피를 가지며,  
 상기 복수개의 입자가, 개별적인 입자 부피 각각의 합으로서 정의되는 총 입자 부피를 가지며,  
 상기 총 입자 부피의 50% 이상이,  $0.1\mu$  내지  $10\mu$ 의 최대 단면 치수를 갖는 입자에 의해 점유된, 전극.

#### 청구항 4

전기화학 전지에 사용하기 위한 전극으로서,  
 복수개의 공극을 포함하는 다공성 지지 구조체, 및  
 상기 다공성 지지 구조체의 공극 내에 실질적으로 함유되는 황을 포함하는 전극 활성 물질을 포함하는 복수개의 입자를 포함하되,  
 상기 복수개의 입자가 함께 미립자 물질의 총량을 한정하고,

상기 미립자 물질의 총량의 50% 이상이,  $0.1\mu$  내지  $10\mu$ 의 최대 단면 치수를 갖는 입자로 구성된, 전극.

#### 청구항 5

전기화학 전지에 사용하기 위한 전극으로서,

복수개의 공극을 포함하는 다공성 지지 구조체, 및

상기 다공성 지지 구조체의 공극 내에 실질적으로 함유되는 황을 포함하는 전극 활성 물질을 포함하되,

상기 전극을 포함하는 전기화학 전지가  $8\text{kg}_t/\text{cm}^2$  이상의 압력을 한정하는 성분을 갖는, 외부에서 가해지는 이방성 힘 하에 있으면서 최초의 충방전 사이클 후 1회 이상의 충방전 사이클을 통해 상기 전기화학 전지의 총 황의 65% 이상을 활용할 수 있되, 100% 활용은 전극의 황 1g당 1672mAh에 상응하는 것인, 전극.

#### 청구항 6

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 입자의 최대 단면 치수의 표준 편차가 50% 미만인, 전극.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 공극의 단면 직경의 표준 편차가 50% 미만인, 전극.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 지지 구조체가 전기 전도성 물질을 포함하는, 전극.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

전기 전도성 물질이 다공성 지지 구조체 상에 침착된, 전극.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 지지 구조체가 탄소, 금속, 중합체, 세라믹 및 반도체중 하나 이상을 포함하는, 전극.

#### 청구항 11

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 지지 구조체가 탄소를 포함하는, 전극.

#### 청구항 12

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 지지 구조체가 금속을 포함하는, 전극.

#### 청구항 13

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 지지 구조체가 이산화규소를 포함하는, 전극.

#### 청구항 14

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 황이 원소 황, 중합체 황, 무기 설펜아이드, 무기 폴리설펜아이드, 유기 설펜아이드, 유기 폴리설펜아이드, 및 황 유기 화합물중 하나 이상을 포함하는, 전극.

#### 청구항 15

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 황이 원소 황을 포함하는, 전극.

#### 청구항 16

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극이 20중량% 이상의 황을 포함하는, 전극.

#### 청구항 17

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 활성 물질이, 상기 다공성 지지 구조체의 이용가능한 공극 부피(pore volume)의 10% 이상을 점유하는, 전극.

#### 청구항 18

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극이 황 1g당  $1\text{cm}^3$  이상의 기공 부피(void volume)를 갖는, 전극.

#### 청구항 19

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극을 포함하는 전기화학 전지가 최초의 충방전 사이클 후 1회 이상의 충방전 사이클을 통해 상기 전지의 총 황의 65% 이상을 활용할 수 있고, 이 때 100% 활용은 전극의 황 1g당 1672mAh에 상응하는 것인, 전극.

#### 청구항 20

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극을 포함하는 전기화학 전지가 최초의 충방전 사이클 후 10회 이상의 충방전 사이클을 통해 상기 전지의 총 황의 65% 이상을 활용할 수 있고, 이 때 100% 활용은 전극의 황 1g당 1672mAh에 상응하는 것인, 전극.

#### 청구항 21

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극을 포함하는 전기화학 전지가 최초의 충방전 사이클 후 1회 이상의 충방전 사이클 동안 전극의 황 1g당 100mA 이상의 전류 밀도를 달성할 수 있는, 전극.

#### 청구항 22

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극을 포함하는 전기화학 전지가 최초의 충방전 사이클 후 10회 이상의 충방전 사이클 동안 전극의 황 1g당 100mA 이상의 전류 밀도를 달성할 수 있는, 전극.

#### 청구항 23

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 지지 구조체가 다공성 연속 구조체를 포함하는, 전극.

#### 청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 전극 내의 다공성 연속 구조체의 최대 단면 치수가 상기 전극의 최대 단면 치수의 50% 이상인, 전극.

#### 청구항 25

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극이 표면을 갖고,

상기 전극의 표면적의 50% 이상이, 황의 제 1 평균 농도를 갖는 균일한 구역을 한정하고,

상기 전극의 표면의 균일한 구역의 10%를 차지(cover)하는 임의의 연속 구역이, 상기 균일한 구역에 걸쳐 황의 제 1 평균 농도의 25% 미만으로 변하는 황의 제 2 평균 농도를 포함하는, 전극.

#### 청구항 26

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극이 표면을 갖고,

상기 전극의 표면적의 50% 이상이, 본질적으로 균일한 황 분포의 제 1 연속 구역을 한정하고,

상기 제 1 구역이 황의 제 1 평균 농도를 갖고,

상기 전극의 표면의 제 1 연속 구역의 10%를 차지하는 임의의 연속 구역이, 상기 제 1 연속 구역에 걸쳐 황의 제 1 평균 농도의 25% 미만으로 변하는 황의 제 2 평균 농도를 포함하는, 전극.

#### 청구항 27

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극이 두께 및 상기 두께에 실질적으로 수직인 단면을 갖고,

상기 단면의 50% 이상이, 황의 제 1 평균 농도를 갖는 균일한 구역을 한정하고,

상기 단면의 균일한 구역의 10%를 차지하는 임의의 연속 구역이, 상기 균일한 구역에 걸쳐 황의 제 1 평균 농도의 25% 미만으로 변하는 황의 제 2 평균 농도를 포함하는, 전극.

#### 청구항 28

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극이 두께 및 상기 두께에 실질적으로 수직인 단면을 갖고,

상기 단면의 면적의 50% 이상이, 본질적으로 균일한 황 분포의 제 1 연속 구역을 한정하고,

상기 제 1 구역이 황의 제 1 평균 농도를 갖고,

상기 단면의 제 1 연속 구역의 10%를 차지하는 임의의 연속 구역이, 상기 제 1 연속 구역에 걸쳐 황의 제 1 평균 농도의 25% 미만으로 변하는 황의 제 2 평균 농도를 포함하는, 전극.

#### 청구항 29

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극이 20중량% 미만의 결합제를 함유하는, 전극.

#### 청구항 30

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 다공성 지지 구조체 내의 물질 입자의 평균 최대 단면 치수 대 다공성 지지 구조체 내의 공극의 평균 단면 직경의 비가 0.001:1 내지 1:1인, 전극.

### 청구항 31

전기화학 전지에 사용하기 위한 전극을 제조하는 방법으로서,  
 복수개의 공극을 포함하는 금속 다공성 지지 구조체를 제공하는 단계, 및  
 상기 금속 다공성 지지 구조체의 공극 내에 황을 포함하는 전극 활성 물질을 침착시키는 단계  
 를 포함하되,  
 상기 금속 다공성 지지 구조체의 복수개의 공극이 함께 총 공극 부피를 한정하고,  
 상기 총 공극 부피의 50% 이상이,  $0.1\mu$  내지  $10\mu$ 의 단면 직경을 갖는 공극에 의해 한정되는, 방법.

### 청구항 32

제 31 항에 있어서,  
 상기 금속 다공성 지지 구조체가 니켈, 구리, 마그네슘, 알루미늄, 티탄 및 스칸듐중 하나 이상을 포함하는, 방법.

### 청구항 33

전기화학 전지에 사용하기 위한 전극을 제조하는 방법으로서,  
 복수개의 공극을 포함하는 세라믹 다공성 지지 구조체를 제공하는 단계, 및  
 상기 세라믹 다공성 지지 구조체의 공극 내에 황을 포함하는 전극 활성 물질을 침착시키는 단계  
 를 포함하되,  
 상기 세라믹 다공성 지지 구조체의 복수개의 공극이 함께 총 공극 부피를 한정하고,  
 상기 총 공극 부피의 50% 이상이,  $0.1\mu$  내지  $10\mu$ 의 단면 직경을 갖는 공극에 의해 한정되는, 방법.

### 청구항 34

제 33 항에 있어서,  
 상기 세라믹 다공성 지지 구조체가 알루미늄, 규소, 아연, 주석, 바나듐, 지르코늄, 마그네슘 및/또는 인듐의 산화물, 질화물 및/또는 산화질화물중 하나 이상을 포함하는, 방법.

### 청구항 35

제 33 항에 있어서,  
 상기 다공성 지지 구조체가 전기 전도성 세라믹을 포함하는, 방법.

### 청구항 36

제 33 항에 있어서,  
 상기 다공성 지지 구조체가 세라믹 물질 이외에 전기 전도성 물질을 포함하는, 방법.

### 청구항 37

제 33 항에 있어서,  
 상기 다공성 지지 구조체가, 벌크 세라믹 물질에 매립된 전기 전도성 물질을 포함하는, 방법.

### 청구항 38

제 33 항에 있어서,  
 전기 전도성 물질이 다공성 지지 구조체의 공극 내에 침착되는, 방법.

### 청구항 39

제 36 항에 있어서,

상기 전기 전도성 물질이 탄소 및 금속중 하나 이상을 포함하는, 방법.

### 청구항 40

전기화학 전지에 사용하기 위한 전극을 제조하는 방법으로서,

복수개의 공극을 포함하는 중합체 다공성 지지 구조체를 제공하는 단계, 및

상기 중합체 다공성 지지 구조체의 공극 내에 황을 포함하는 전극 활성 물질을 침착시키는 단계를 포함하되,

상기 중합체 다공성 지지 구조체의 복수개의 공극이 함께 총 공극 부피를 한정하고,

상기 총 공극 부피의 50% 이상이,  $0.1\mu$  내지  $10\mu$  의 단면 직경을 갖는 공극에 의해 한정되는, 방법.

### 청구항 41

제 40 항에 있어서,

상기 중합체 다공성 지지 구조체가 폴리비닐 알콜, 페놀계 수지(노볼락/레조르시놀), 리튬 폴리스타이렌설펜에이트(LiPSS), 에폭시, UHMWPE, PTFE, PVDF, PTFE/비닐 공중합체, 및 상기 물질들의 공중합체/블록 공중합체중 하나 이상을 포함하는, 방법.

### 청구항 42

제 40 항에 있어서,

상기 다공성 지지 구조체가 전기 전도성 중합체를 포함하는, 방법.

### 청구항 43

제 40 항에 있어서,

상기 다공성 지지 구조체가 중합체 물질에 더하여 전기 전도성 물질을 포함하는, 방법.

### 청구항 44

제 40 항에 있어서,

상기 다공성 지지 구조체가, 벌크 중합체 물질에 매립된 전기 전도성 물질을 포함하는, 방법.

### 청구항 45

제 40 항에 있어서,

전기 전도성 물질이 다공성 지지 구조체의 공극 내에 침착되는, 방법.

### 청구항 46

제 43 항에 있어서,

상기 전기 전도성 물질이 탄소 및 금속중 하나 이상을 포함하는, 방법.

### 청구항 47

제 31 항 내지 제 46 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 지지 구조체를 제공하는 단계가, 복수개의 개별적인 입자를 제공하고 이 입자를 처리하여 다공성 지지 구조체를 생성시킴을 포함하는, 방법.



**청구항 48**

제 47 항에 있어서,

상기 입자를 처리하여 다공성 지지 구조체를 생성시키는 것이, 입자를 부착시킴을 포함하는, 방법.

**청구항 49**

제 47 항에 있어서,

상기 입자를 처리하여 다공성 지지 구조체를 생성시키는 것이, 입자를 소결시킴을 포함하는, 방법.

**청구항 50**

제 47 항에 있어서,

상기 입자를 처리하여 다공성 지지 구조체를 생성시키는 것이, 입자를 용융시킴을 포함하는, 방법.

**청구항 51**

제 31 항 내지 제 46 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 지지 구조체를 제공하는 단계가, 미리 제조된 다공성 지지 구조체를 제공함을 포함하는, 방법.

**청구항 52**

제 31 항 내지 제 46 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 지지 구조체를 제공하는 단계가, 3-D 인쇄를 이용하여 다공성 지지 구조체를 제조함을 포함하는, 방법.

**청구항 53**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극이  $8\text{kg}_f/\text{cm}^2$  이상의 압력을 한정하는 성분을 갖는, 외부에서 가해지는 이방성 힘 하에 있는, 전극.

**청구항 54**

삭제

**청구항 55**

삭제

**청구항 56**

삭제

**청구항 57**

삭제

**청구항 58**

삭제

**청구항 59**

삭제

**청구항 60**

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

삭제

청구항 114

삭제

청구항 115

삭제

청구항 116

삭제

청구항 117

삭제

청구항 118

삭제

청구항 119

삭제

청구항 120

삭제

청구항 121

삭제

청구항 122

삭제

청구항 123

삭제

청구항 124

삭제

청구항 125

삭제

청구항 126

삭제

청구항 127

삭제

청구항 128

삭제

청구항 129

삭제

청구항 130

삭제

청구항 131

삭제

청구항 132

삭제

청구항 133

삭제

청구항 134

삭제

청구항 135

삭제

청구항 136

삭제

청구항 137

삭제

청구항 138

삭제

청구항 139

삭제

청구항 140

삭제

청구항 141

삭제

청구항 142

삭제

청구항 143

삭제

청구항 144

삭제

청구항 145

삭제

청구항 146

삭제

청구항 147

삭제

청구항 148

삭제

청구항 149

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학 전지, 더욱 구체적으로는 황을 포함하는 다공성 구조체를 포함하는 전기화학 전지를 포함하는 시스템 및 방법에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원

[0003] 본원은, 2009년 8월 28일자로 출원되고 발명의 명칭이 "황을 포함하는 다공성 구조체를 포함하는 전기화학 전지"인 미국 특허 가출원 제 61/237,903 호(이는 본원에 참고로 인용됨)에 대해 미국 특허법 제119(e)조 하에서 우선권을 주장한다.

### 배경 기술

[0004] 전형적인 전기화학 전지는 전기화학 반응에 참여하는 캐소드(cathode) 및 애노드(anode)를 포함한다. 일반적으로, 전기화학 반응은 전해질의 도움을 받는데, 전해질은 유리 이온을 함유할 수 있고 전기 전도성 매질로서 작용할 수 있다. (예를 들면, 다공성 전극을 사용함에 의해) 전극 활성 물질과 전해질 사이의 접촉량을 증가시킴으로써(이는 전지 내에서의 전기화학 반응의 속도를 증가시킬 수 있음) 전기화학 전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 전극 전체 내에서(예컨대, 전극 활성 물질과 이것이 침착되어 있는 지지체 사이에서) 높은 전기 전도도를 유지함으로써 전기화학 전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 따라서, 전극 활성 물질과 전해질 사이의 접촉량을 증가시킬 뿐만 아니라 전극 내에서의 전기 전도율을 증가시키는 시스템 및 방법이 유익하다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

#### 과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명은 전기화학 전지, 더욱 구체적으로는 황을 포함하는 다공성 구조체를 포함하는 전기화학 전지를 포함하는 시스템 및 방법에 관한 것이다. 본 발명의 주제는 일부 경우에 서로 밀접한 관계가 있는 제품, 특정 문제에 대한 다른 해결책 및/또는 하나 이상의 시스템 및/또는 제품의 상이한 복수개의 용도를 포함한다.
- [0006] 하나의 양태에서는, 전극이 기재된다. 일부 실시양태에서, 전극은 복수개의 공극을 포함하는 다공성 지지 구조체; 및 다공성 지지 구조체의 공극 내에 실질적으로 함유되는 황을 포함하는 전극 활성 물질을 포함하는 복수개의 입자를 포함할 수 있으며, 이 때 복수개의 입자의 각각의 입자는 최대 단면 치수를 가지고; 복수개의 입자의 각각의 입자는 입자 부피를 갖고, 복수개의 입자는 개별 입자 부피 각각의 합으로 정의되는 총 입자 부피를 가지며; 총 입자 부피의 약 50% 이상은 약  $0.1\mu$  내지 약  $10\mu$ 의 최대 단면 치수를 갖는 입자에 의해 점유된다.
- [0007] 전극은 일부 경우 복수개의 공극을 포함하는 다공성 지지 구조체; 및 다공성 지지 구조체의 공극 내에 실질적으로 함유되는 황을 포함하는 전극 활성 물질을 포함하는 복수개의 입자를 포함할 수 있으며, 이 때 복수개의 입자는 함께 미립자 물질의 총량을 한정하고, 미립자 물질의 총량의 약 50% 이상은 약  $0.1\mu$  내지 약  $10\mu$ 의 최대 단면 치수를 갖는 입자로 구성된다.
- [0008] 일부 실시양태에서, 전극은 복수개의 공극을 포함하는 다공성 지지 구조체; 및 다공성 지지 구조체의 공극 내에 실질적으로 함유되는 황을 포함하는 전극 활성 물질을 포함할 수 있고, 이 때 복수개의 공극의 각각의 공극은 공극 부피를 갖고, 복수개의 공극은 개별 공극 부피 각각의 합으로 정의되는 총 공극 부피를 가지며; 총 공극 부피의 약 50% 이상은 약  $0.1\mu$  내지 약  $10\mu$ 의 단면 직경을 갖는 공극에 의해 점유된다.
- [0009] 전극은 몇몇 경우에 복수개의 공극을 포함하는 다공성 지지 구조체; 및 다공성 지지 구조체의 공극 내에 실질적으로 함유되는 황을 포함하는 전극 활성 물질을 포함할 수 있고, 이 때 다공성 지지 구조체의 복수개의 공극은 함께 총 공극 부피를 한정하며, 총 공극 부피의 약 50% 이상은 약  $0.1\mu$  내지 약  $10\mu$ 의 단면 직경을 갖는 공극에 의해 한정된다.
- [0010] 일부 경우, 전극은 복수개의 공극을 포함하는 다공성 지지 구조체; 및 다공성 지지 구조체의 공극 내에 실질적으로 함유되는 황을 포함하는 전극 활성 물질을 포함할 수 있고, 이 때 전극을 포함하는 전기화학 전지는 최초의 충방전 사이클 후 1회 이상의 충방전 사이클을 통해 전지 내의 총 황의 약 65% 이상을 활용할 수 있으며, 100% 활용은 전극 내의 황 1g당 1672mAh에 상응한다.
- [0011] 다른 양태에서는, 전기화학 전지에 사용하기 위한 전극을 제조하는 방법이 기재된다. 이 방법은 일부 경우에 복수개의 공극을 포함하는 다공성 지지 구조체를 제공하고; 다공성 지지 구조체의 공극 내에 황을 포함하는 전극 활성 물질을 침착시킴을 포함할 수 있으며, 이 때 상기 다공성 지지 구조체의 복수개의 공극은 함께 총 공극 부피를 한정하고, 총 공극 부피의 약 50% 이상은 약  $0.1\mu$  내지 약  $10\mu$ 의 단면 직경을 갖는 공극에 의해 한정된다.
- [0012] 몇몇 경우에, 금속 다공성 지지 구조체, 중합체 다공성 지지 구조체 또는 세라믹 다공성 지지 구조체를 사용할 수 있다. 세라믹 다공성 지지 구조체를 사용하는 경우, 다공성 지지 구조체는 벌크 세라믹 물질에 매립된 전기 전도성 물질을 포함할 수 있다. 또한, 중합체 다공성 지지 구조체를 사용하는 경우, 다공성 지지 구조체는 벌크 중합체 물질에 매립된 전기 전도성 물질을 포함할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 이점 및 신규 특징은 첨부 도면과 함께 고려할 때 본 발명의 다양하고 비제한적인 실시양태의 하기 상세한 설명으로부터 명백해진다. 본 상세한 설명 및 참고로 인용된 문서가 상충되고/되거나 일치되지 않는 개시내용을 포함하는 경우에는, 본 상세한 설명이 우선된다. 참고로 인용된 둘 이상의 문서가 서로 상충되고/되거나 일치되지 않는 개시내용을 포함하면, 유효일이 더 늦은 문서가 우선된다. 본원에 개시된 모든 특허 및 특허원은 참고로 인용된다.



## 도면의 간단한 설명

[0014]

개략적이고 축척대로 도시하고자 한 것이 아닌 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 비한정적인 실시양태를 예로서 기재한다. 도면에서, 도시된 각각의 동일하거나 거의 동일한 구성요소는 전형적으로 하나의 부호로 표시된다. 명료하게 하기 위하여, 모든 도면의 모든 구성요소에 다 부호를 붙인 것은 아니며, 당 업자가 본 발명을 이해 하도록 하기 위해 도시할 필요가 없는 경우에는 본 발명의 각 실시양태의 모든 구성요소를 다 도시하지 않는다.

도 1은 예시적인 전기화학 전지의 개략도이다.

도 2는 다른 실시양태 세트에 따른 전기화학 전지의 개략도이다.

도 3은 예시적인 전기화학 전지의 개략도이다.

도 4a 및 도 4b는 예시적인 전극의 주사 전자 현미경 사진(SEM)을 포함한다.

도 5a 및 도 5b는 하나의 실시양태 세트에 따른, (5a) 충방전 사이클의 횟수의 함수로서의 비방전용량(specific discharge capacity)의 플롯 및 (5b) 충방전율(C-rate)의 함수로서의 정전용량의 플롯을 포함한다.

도 6a 내지 도 6f는 하나의 실시양태 세트에 따른 (6a) 황-탄소 복합체의 2차 전자 이미지, (6b 및 6c) 도 6a의 복합체의 X-선 스펙트럼 이미지, (6d) 황-탄소 복합체의 단면의 2차 전자 이미지, 및 (6e 및 6f) 도 6d의 복합체의 X-선 스펙트럼 이미지를 포함한다.

도 7은 하나의 실시양태 세트에 따른 충방전 사이클의 횟수의 함수로서의 비방전용량의 플롯을 포함한다.

도 8a 및 도 8b는 하나의 실시양태 세트에 따른 전극의 2차 전자 이미지를 포함한다.

도 9a 내지 도 9f는 하나의 실시양태 세트에 따른 (9a) 복합체 캐소드중 황, (9b) 복합체 캐소드중 탄소, (9c) 복합체 캐소드중 알루미늄, (9d) 기계적으로 혼합된 캐소드중 황, (9e) 기계적으로 혼합된 캐소드중 탄소, 및 (9f) 기계적으로 혼합된 캐소드중 알루미늄의 분포를 개략적으로 나타내는 X-선 스펙트럼 이미지를 포함한다.

도 10은 예시적인 전기화학 전지의 충방전 사이클의 횟수의 함수로서의 비방전용량의 플롯을 포함한다.

도 11은 하나의 실시양태 세트에 따른 충방전율의 함수로서의 % 용량의 예시적인 플롯을 포함한다.

도 12는 하나의 실시양태 세트에 따른 가해진 압력의 함수로서의 캐소드의 두께의 플롯을 포함한다.

도 13은 일부 실시양태에 따른 사이클 횟수의 함수로서의 비방전용량의 예시적인 플롯을 포함한다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015]

본 발명은 전기화학 전지에서의 황을 포함하는 다공성 구조체의 용도에 관한 것이다. 이러한 물질은 예를 들어 전기화학 전지의 하나 이상의 전극을 제조하는데 유용할 수 있다. 예를 들면, 본원에 기재되는 시스템 및 방법은 전도성 다공성 지지 구조체 및 지지 구조체의 공극 내에 실질적으로 함유되는 황(예컨대, 활성 물질로서)을 포함하는 복수개의 입자를 포함하는 전극의 사용을 포함할 수 있다. 본 발명자들은 일부 실시양태에서, 전극의 전기 전도율 및 구조적 일체성을 전지의 효과적인 작동을 가능케 하기에 충분히 높은 수준으로 유지하면서, 전해질과 황 사이의 접촉이 향상되도록, 다공성 지지 구조체 내의 공극의 크기 및/또는 공극 내의 입자의 크기를 조절할 수 있음을 예기치 못하게 발견하였다. 또한, 전극 내에서 기계적 안정성을 유지하면서 황 대 지지체 물질의 임의의 적합한 비를 달성할 수 있도록, 다공성 지지 구조체 내의 공극의 크기 및/또는 공극 내의 입자의 크기를 선택할 수 있다. 본 발명자들은 또한 특정 물질(예컨대, 니켈 같은 금속)을 포함하는 다공성 지지 구조체의 사용이 전지 성능의 비교적 큰 증가를 야기할 수 있음을 예기치 못하게 발견하였다. 일부 실시양태에서, 다공성 지지 구조체의 공극 내에 전극 활성 물질(예컨대, 황 포함)을 포함하는 입자를 제조하는 방법은 입자 크기와 공극 크기 사이의 목적하는 관계를 고려한다. 다공성 지지 구조체 내의 공극의 크기 및/또는 공극 내의 입자의 크기는 또한 전극의 구조적 일체성을 유지하면서 생성되는 전극이 이방성 힘의 인가를 견딜 수 있도록 조절될 수 있다.

[0016]

본원에 기재되는 시스템 및 방법을 개발함에 있어서, 본 발명자들은 황을 포함하는 전극을 생성시키는데 수반되는 몇 가지 문제를 인지하였다. 첫째, 황은 비교적 낮은 전기 전도율(예를 들어, 원소 황의 경우 약  $5.0 \times 10^{-14} \text{ Scm}^{-1}$ )을 갖는데, 이는 전극의 전기 전도율 및 따라서 전지 성능을 억제할 수 있다. 또한, 균일한 두께 및 높은 표면적의 전극을 생성시키는데 유용할 수 있는 소립자 황은 전통적인 기계적 밀링을 이용하여 생성시키기가

곤란할 수 있는데, 생성되는 입자가 급속하게 재응집될 수 있기 때문이다. 뿐만 아니라, 비교적 높은 비용량 및 사이클 수명을 수득할 수 있는 고표면적 탄소는 높은 흡수 강성도를 가져서 고품분 함량이 비교적 낮은 슬러리를 생성시키기 때문에 전통적인 슬러리로서 가공하기가 어려울 수 있다. 마지막으로, 황-함유 전극 물질의 전통적인 슬러리 가공은 슬러리 성분의 재분배를 야기할 수 있으며, 이는 캐소드 내에서의 불균일한 공극율 및 감소된 애노드 사용 효율을 생성시킬 수 있다. 본 발명자들은 황을 포함하는 입자를 지지 물질의 공극 내에 배치하여 비교적 균일한 공극율, 입자 크기 및 성분 분포를 포함하는 전극을 생성시킴으로써 이러한 전통적인 단점을 극복할 수 있음을 예기치 못하게 발견하였다.

[0017] 전기 자동차, 부하 평준화 장치(예를 들어, 태양광 에너지 또는 풍력 에너지 플랫폼용), 휴대용 전자 장치 등과 같은 다양한 장치용 전기화학 전지에 본원에 기재되는 다공성 구조체를 사용할 수 있다. 몇몇 경우에, 본원에 기재되는 다공성 구조체는 리튬-황(L-S) 배터리 같은 2차 배터리(즉, 재충전가능한 배터리)에서 전극으로서 특히 유용할 수 있다.

[0018] 하나의 양태에서는, 전기화학 전지에 사용하기 위한 전극이 기재된다. 전극은 복수개의 공극을 포함하는 다공성 지지 구조체를 포함할 수 있다. 본원에 사용되는 "공극"은 ASTM 표준 시험 D4284-07을 이용하여 측정되는 공극을 일컬으며, 일반적으로 매질 내에 잔류하면서 그의 일부가 매질(여기에서는 공극 둘레에 연속 루프가 생길 수 있도록 공극이 생성됨)에 의해 둘러싸이는 도관, 틈 또는 통로를 나타낸다. 일반적으로, 물질에 의해 완전히 둘러싸이는 물질 내의 틈(따라서, 물질의 외부로부터 접근할 수 없음, 예컨대 독립 기포)은 본 발명에서 공극으로 간주되지 않는다. 제품이 입자의 응집체를 포함하는 경우, 공극은 입자간 공극(즉, 함께 압착될 때 입자 사이에 한정되는 공극, 예컨대 간극) 및 입자내 공극(즉, 개별 입자의 외피 내에 위치하는 공극) 둘 다를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 공극은 예를 들어 원형, 타원형, 다각형(예를 들어, 직사각형, 삼각형 등), 불규칙형 등과 같은 임의의 적합한 단면 형상을 포함할 수 있다.

[0019] 다공성 지지 구조체는 임의의 적합한 형태를 포함할 수 있다. 일부 경우, 다공성 지지 구조체는 개별 입자의 다공성 응집체(이의 내에서 입자는 다공성 또는 비-다공성일 수 있음)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 다공성 또는 비-다공성 입자를 결합제와 혼합하여 다공성 응집체를 형성함으로써, 다공성 지지 구조체를 제조한다. 전극 활성 물질을 입자 사이의 간극 및/또는 입자 내의 공극 내에(다공성 입자가 사용되는 경우) 위치시켜 본원에 기재되는 본 발명의 전극을 제조한다.

[0020] 일부 실시양태에서, 다공성 지지 구조체는 "다공성 연속" 구조체일 수 있다. 본원에 사용되는 다공성 연속 구조체는 공극을 한정하는 고체 영역 사이에 비교적 연속적인 표면을 갖는, 내부에 공극을 함유하는 연속적인 고체 구조체를 가리킨다. 다공성 연속 구조체의 예는 예를 들어 그의 부피 내에 공극을 포함하는 한 조각의 물질(예를 들어, 다공성 탄소 입자, 금속 발포체 등)을 포함한다. 당 업자는 예컨대 두 구조체의 SEM 이미지를 비교함으로써, 다공성 연속 구조체와 예컨대 다공성 연속 구조체가 아니고 개별 입자의 다공성 응집체인 구조체(여기에서는, 간극 및/또는 개별 입자 사이의 다른 틈이 공극으로 간주됨)를 구별할 수 있을 것이다.

[0021] 다공성 지지 구조체는 임의의 적합한 형상 또는 크기를 가질 수 있다. 예를 들면, 지지 구조체는 임의의 적합한 최대 단면 치수(예를 들어, 약 10mm 미만, 약 1mm 미만, 약 500  $\mu$  미만 등)를 갖는 다공성 연속 입자일 수 있다. 몇몇 경우, 다공성 지지 구조체(다공성 연속이거나 다른 것이거나)는 비교적 큰 최대 단면 치수(예를 들어, 약 500  $\mu$  이상, 약 1mm 이상, 약 10mm 이상, 약 10cm 이상, 약 1mm 내지 약 50cm, 약 10mm 내지 약 50cm 또는 약 10mm 내지 약 10cm)를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 전극 내의 다공성 지지 구조체의 최대 단면 치수는 다공성 연속 구조체를 사용하여 제조되는 전극의 최대 단면 치수의 약 50% 이상, 약 75% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 98% 이상, 또는 약 99% 이상일 수 있다.

[0022] 일부 실시양태에서, 지지 구조체는 다른 두 치수에 비해 비교적 얇은 하나의 치수를 갖는 제품(예를 들어, 필름)일 수 있다. 예를 들어, 지지 구조체는 약 1mm 미만, 약 500  $\mu$  미만, 약 100  $\mu$  미만, 약 1  $\mu$  내지 약 5mm, 약 1  $\mu$  내지 약 1mm, 약 10  $\mu$  내지 약 5mm 또는 약 10  $\mu$  내지 약 1mm의 두께, 및 약 100배 이상, 약 1000배 이상, 또는 약 10,000배 이상 더 큰 폭 및/또는 길이를 갖는 제품일 수 있다. 본원에 사용되는 제품(예컨대, 다공성 지지 구조체)의 "최대 단면 치수"는 측정될 수 있는 제품의 두 대향 경계면 사이의 최대 거리를 말한다. 본원에 기재되는 다공성 지지 구조체는 또한 임의의 적합한 형상을 가질 수 있다. 예를 들어, 지지 구조체는 구형, 원통형 또는 각기둥형(예컨대, 삼각 기둥, 사각 기둥 등)일 수 있다. 일부 경우, 지지 구조체가 예컨대 전기화학 전지에 사용하기 위한 전극으로 비교적 용이하게 일체화될 수 있도록 지지 구조체의 형태를 선택할 수 있다. 예를 들어, 지지 구조체는 전기화학 전지의 추가적인 구성요소(예컨대, 전해질, 다른 전극 등)가 그 위에 형성될 수 있는 박막을 포함할 수 있다.

- [0023] 일부 경우에는, 다공성 입자를 다공성 연속 구조체로서 사용할 수 있다. 이러한 몇몇 실시양태에서는, 입자의 공극 내에 물질(예컨대, 전극 활성 물질)을 침착시킬 수 있으며, 입자를 사용하여 전극을 제조할 수 있다. 예를 들어, 공극 내에 전극 활성 물질을 함유하는 다공성 입자를 함께 결합시켜(예컨대, 결합제 또는 다른 첨가제를 사용하여) 복합체 전극을 제조한다. 이러한 복합체 전극을 제조하는 예시적인 방법은 예를 들어 2006년 1월 13일자로 출원된 미국 특허 공개 제 2006/0115579 호에 기재되어 있다(발명의 명칭: "신규의 복합체 캐소드, 신규 복합체 캐소드를 포함하는 전기화학 전지, 및 이를 제조하는 방법")(본원에 참고로 인용됨).
- [0024] 일부 실시양태에서, 다공성 지지 구조체는 상기 기재된 다공성 입자와는 달리 전극으로서 작용하도록 하는 크기 및 형상을 갖는 비교적 큰 규모의 다공성 연속 구조체를 포함한다. 예를 들어, 금속(예컨대, 금속 발포체), 세라믹 및 중합체 같은 다양한 물질로 이러한 구조체를 제조할 수 있다. 이러한 물질의 예는 아래에 더욱 상세하게 기재된다. 일부 실시양태에서, 전극 내의 다공성 연속 구조체의 최대 단면 치수는 다공성 연속 구조체를 사용하여 제조되는 전극의 최대 단면 치수의 약 50% 이상, 약 75% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 98% 이상, 또는 약 99% 이상일 수 있다.
- [0025] 몇몇 실시양태에서, 이러한 비교적 큰 다공성 연속 구조체의 사용은 다공성 지지 구조체를 제조하기 위하여 작은 입자를 함께 유지시키는데 결합제가 필요하지 않기 때문에 전극 내에 결합제가 거의 또는 전혀 위치되지 않도록 보장할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전극은 약 20중량% 미만, 약 10중량% 미만, 약 5중량% 미만, 약 2중량% 미만, 약 1중량% 미만 또는 약 0.1중량% 미만의 결합제를 포함할 수 있다. 이와 관련하여, "결합제"는 전극 활성 물질이 아니고 전극을 위한 전기 전도성 통로를 제공하기 위해 포함되는 것이 아닌 물질을 가리킨다. 예를 들어, 전극은 캐소드 내의 내부 응집을 용이하게 하기 위하여 결합제를 함유한다.
- [0026] 다공성 지지 구조체는 임의의 적합한 물질을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서는, 전극 내의 전기 전도체로서(예를 들어, 전해질에 접근 가능한 전도성 물질로서) 다공성 지지 구조체를 사용할 수 있다. 따라서, 다공성 지지 구조체는 전기 전도성 물질을 포함할 수 있다. 사용하기 적합할 수 있는 전기 전도성 물질의 예는 금속(예를 들어, 니켈, 구리, 알루미늄, 철, 또는 임의의 다른 적합한 금속 또는 순수한 형태 또는 합금 형태의 조합), 탄소(예를 들어, 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 중공 탄소 튜브, 그래핀, 탄소 필라멘트 등), 전기 전도성 중합체 또는 임의의 다른 적합한 전기 전도성 물질을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 일부 실시양태에서는, 전기 전도성 물질로부터 다공성 지지 구조체의 대부분을 제조할 수 있다. 일부 경우, 다공성 지지 구조체는 전도성 물질로 적어도 부분적으로 코팅된(예를 들어, 용액계 침착, 증발 침착, 또는 임의의 다른 적합한 기법을 통해) 전기 비-전도성 물질을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 다공성 지지 구조체는 유리(예컨대, 이산화규소, 비정질 실리카 등), 세라믹(예를 들어, 산화알루미늄, 산화주석, 산화바나듐 및 아래에 기재되는 기타 물질), 반도체(예컨대, 실리콘, 게르마늄, 비소화갈륨 등), 비-전도성 중합체 등을 포함할 수 있다.
- [0027] 다공성 지지 구조체는 전기화학 전지의 성능을 향상시키도록 선택되는 크기 분포를 갖는 공극을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 다공성 지지 구조체는 나노미터 미만의 규모 및 한 자리 나노미터 규모의 공극(이들은 너무 작아서 예컨대 모세관력 때문에 전해질(예컨대, 액체 전해질)이 전극의 공극 내로 통과하지 못하도록 함)보다 큰 공극을 포함할 수 있다. 또한, 몇몇 경우에, 공극은 밀리미터 규모의 공극(이들은 너무 커서 전극을 기계적으로 불안정하게 만들 수 있음)보다 작을 수 있다. 일부 실시양태에서, 다공성 지지 구조체는 복수개의 공극을 포함할 수 있으며, 이 때 복수개의 공극의 각각의 공극은 공극 부피를 갖고, 복수개의 공극은 개별 공극 부피 각각의 합으로 정의되는 총 공극 부피를 갖는다. 몇몇 실시양태에서, 총 공극 부피의 약 50% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 99% 이상 또는 실질적으로 모두는 약 0.1 $\mu$  내지 약 10  $\mu$ 의 단면 직경을 갖는 공극에 의해 점유된다. 일부 실시양태에서, 총 공극 부피의 약 50% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 99% 이상 또는 실질적으로 모두는 약 0.1 $\mu$  내지 약 20  $\mu$ , 약 1 $\mu$  내지 약 10  $\mu$ , 또는 약 1 $\mu$  내지 약 3 $\mu$ 의 단면 직경을 갖는 공극에 의해 점유된다. 달리 말하자면, 몇몇 실시양태에서, 다공성 지지 구조체의 복수개의 공극은 함께 총 공극 부피를 한정하며, 총 공극 부피의 약 50% 이상(또는 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 99% 이상 또는 실질적으로 모두)은 약 0.1 $\mu$  내지 약 10  $\mu$ (또는 약 0.1 $\mu$  내지 약 20  $\mu$ , 약 1 $\mu$  내지 약 10  $\mu$ , 또는 약 1 $\mu$  내지 약 3 $\mu$ )의 단면 직경을 갖는 공극에 의해 한정된다.
- [0028] 일부 실시양태에서는, 복수개의 공극이 지정된 범위 내의 평균 단면 직경을 갖는 다공성 물질을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 경우, 다공성 지지체 물질은 복수개의 공극의 평균 단면 직경이 약 0.1 $\mu$  내지 약 10  $\mu$ , 약 1 $\mu$  내지 약 10  $\mu$ , 또는 약 1 $\mu$  내지 약 3 $\mu$ 인 복수개의 공극을 포함할 수 있다.

[0029] 아래 기재되는 바와 같이, 일부 경우에 이방성 힘(예를 들어, 약  $4.9\text{N}/\text{cm}^2$  내지 약  $198\text{N}/\text{cm}^2$ , 또는 아래에 개략적으로 기재되는 임의의 범위의 압력을 한정함)을 전기화학 전지에 가하면서 본원에 기재되는 공극 분포를 달성할 수 있다. 가해지는 하중하에 공극물을 유지할 수 있는 물질(예컨대, 금속, 세라믹, 중합체 등)로부터 다공성 지지 구조체를 제조함으로써 이를 달성할 수 있다. 가해지는 하중하에 변형에 저항하는 물질로부터 전극을 제조함으로써, 전극이 가압하에 그의 침투성을 유지하도록 할 수 있고, 캐소드가 본원에 기재되는 향상된 충방전을 용량을 유지하도록 한다. 일부 실시양태에서, 다공성 지지 구조체(및 다공성 지지 구조체로부터 제조되는 전극)의 항복 강도는 약  $200\text{N}/\text{cm}^2$  이상, 약  $350\text{N}/\text{cm}^2$  이상, 또는 약  $500\text{N}/\text{cm}^2$  이상일 수 있다. 이러한 구조체를 제조하는 방법은 아래에 더욱 상세하게 기재된다.

[0030] 본원에 기재되는 공극의 "단면 직경"은 ASTM 표준 시험 D4284-07을 이용하여 측정되는 단면 직경을 말한다. 단면 직경은 공극의 단면의 최소 직경을 가리킬 수 있다. 복수개의 공극의 "평균 단면 직경"은 복수개의 공극 각각의 단면 직경의 수평균을 일컫는다.

[0031] 당 업자는 본원에 참고로 인용된 ASTM 표준 D4284-92에 기재되어 있는 수은 침투 공극률 측정법을 이용하여 다공성 구조체 내의 공극의 단면 직경의 분포 및 평균 단면 직경을 계산할 수 있다. 예를 들어, ASTM 표준 D4284-92에 기재되어 있는 방법을 이용하여 공극 직경의 함수로서의, 누적 침투 공극 부피로서 플롯팅된 공극 크기의 분포를 생성시킬 수 있다. 소정의 공극 직경 범위 내의 공극에 의해 점유되는 샘플 내의 총 공극 부피의 백분율을 계산하기 위하여, (1) x-축 상에서 소정 범위에 걸친 곡선 아래의 면적을 계산하고, (2) 곡선 아래의 총 면적으로 단계 (1)에서 계산된 면적을 나누고, (3) 100%를 곱한다. 임의적으로는, 제품이 ASTM 표준 D4284-92를 이용하여 정확하게 측정될 수 있는 공극 크기 범위 바깥에 놓이는 공극 크기를 포함하는 경우, 예를 들어 브루노이어(S. Brunauer), 에멧(P.H. Emmett) 및 텔러(E. Teller)의 문헌[J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309](본원에 참고로 인용됨)에 기재되어 있는 BET 표면 분석법을 이용하여 공극률 측정치를 보충할 수 있다.

[0032] 일부 실시양태에서, 다공성 물질은 비교적 균일한 단면 직경을 갖는 공극을 포함할 수 있다. 임의의 이론에 얽매이고자 하지 않으면서, 이러한 균일성은 다공성 물질 전체에 걸쳐 비교적 균일한 구조적 안정성을 유지하는데 유용할 수 있다. 또한, 공극 크기를 비교적 좁은 범위로 제어하는 능력 덕분에, 다공성 물질의 구조적 안정성을 보존하기에 충분히 작은 공극을 유지하면서 유체 침투(예를 들어, 전해질 침투)를 허용하기에 충분히 큰 다수개의 공극을 혼입할 수 있다. 일부 실시양태에서, 다공성 물질 내의 공극의 단면 직경의 분포는 복수개의 공극의 평균 단면 직경의 약 50% 미만, 약 25% 미만, 약 10% 미만, 약 5% 미만, 약 2% 미만 또는 약 1% 미만의 표준 편차를 가질 수 있다. 표준 편차( $\sigma$ )는 당 업계에서의 그의 통상적인 의미를 가지며, 다음과 같이 계산될 수 있다:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - D_{avg})^2}{n-1}}$$

[0033]

[0034] 상기 식에서,  $D_i$ 는 공극  $i$ 의 단면 직경이고,  $D_{avg}$ 는 복수개의 공극의 단면 직경의 평균이며,  $n$ 은 공극의 수이다.

[0035] 표준 편차를 평균으로 나누고 100%를 곱함으로써, 상기 개략적으로 기재된 공극의 표준 편차와 평균 단면 직경 사이의 비교 백분율을 수득할 수 있다.

[0036] 본원에 기재된 전극은 또한 다공성 지지 구조체의 공극 내에 실질적으로 함유되는 물질을 포함할 수 있다. 공극 내에 "실질적으로 함유된다"고 말해지는 물질은 공극의 외부 경계면에 의해 한정되는 가상 부피 내에 적어도 부분적으로 놓이는 물질이다. 예를 들어, 공극 내에 실질적으로 함유되는 물질은 공극 내에 완전히 함유될 수 있거나, 또는 부피의 일부만이 공극 내에 함유될 수 있으나 물질의 상당 부분이 전체적으로 공극 내에 함유된다. 하나의 실시양태 세트에서는, 30질량% 이상이 다공성 지지 구조체의 공극 내에 함유되는 물질(예컨대, 황을 포함하는 물질)이 제공된다. 다른 실시양태에서는, 물질의 50질량% 이상, 70질량% 이상, 80질량% 이상, 85질량% 이상, 90질량% 이상 또는 95질량% 이상이 지지 구조체의 공극 내에 함유된다.

[0037] 지지 구조체 내의 물질은 일부 경우에 실질적으로 속이 꽉 차거나 다공성일 수 있는 입자를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 공극 내에 실질적으로 함유되는 물질은 단리된 입자 또는 응집된 입자를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 물질은 지지 구조체 내의 공극의 적어도 일부 상의 필름(실질적으로 속이 꽉 차거나 다공성



일 수 있음)을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 물질은 공극 부분의 형상 및/또는 크기를 나타내도록 지지 구조체 내의 공극의 적어도 일부를 실질적으로 채울 수 있다.

[0038] 지지 구조체 내의 물질은 일부 경우에 전극 활성 물질을 포함할 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "전극 활성 물질"은 전극에 관련되는 임의의 전기화학적 활성 물질을 가리킨다. 예를 들어, 캐소드 활성 물질은 캐소드에 관련되는 임의의 전기화학적 활성 물질을 말하는 한편, 애노드 활성 물질은 애노드에 관련되는 임의의 전기화학적 활성 물질을 일컫는다.

[0039] 일부 실시양태에서, 본 발명의 전극은 다공성 지지체의 공극 내에 전극 활성 물질을 포함하는 비교적 다량의 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 전극(예컨대, 캐소드)은 본원에 기재되는 전기 활성 황-함유 물질 같은 전극 활성 물질을 구성하는 물질 약 20중량% 이상, 약 35중량% 이상, 약 50중량% 이상, 약 65중량% 이상, 또는 약 75중량% 이상을 포함할 수 있다.

[0040] 다공성 지지 구조체의 공극 내의 물질은 다양한 조성물을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 공극 내의 물질은 황을 포함할 수 있다. 예를 들어, 공극 내의 물질은 전기 활성 황-함유 물질을 포함할 수 있다. 본원에 사용되는 "전기 활성 황-함유 물질"은 원소 황을 임의의 형태로 포함하는 전극 활성 물질을 일컫으며, 이 때 전기화학적 활성은 황 원자 또는 잔기의 산화 또는 환원을 내포한다. 예로서, 전기 활성 황-함유 물질은 원소 황(예컨대, S<sub>8</sub>)을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 전기 활성 황-함유 물질은 원소 황과 황-함유 중합체의 혼합물을 포함한다. 따라서, 적합한 전기 활성 황-함유 물질은 원소 황, 유기 또는 무기일 수 있는 (예컨대, 알칼리금속의) 설퍼이드 또는 폴리설퍼이드, 및 중합체일 수 있거나 아닐 수 있는 황 원자 및 탄소 원자를 포함하는 유기 물질을 포함할 수 있으나, 이들로 국한되지는 않는다. 적합한 유기 물질은 헥세로원자, 전도성 중합체 분질, 복합체 및 전도성 중합체를 추가로 포함하는 물질을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.

[0041] 일부 실시양태에서, 캐소드 활성 층의 전기 활성 황-함유 물질은 약 40중량% 이상의 황을 포함한다. 일부 경우, 전기 활성 황-함유 물질은 약 50중량% 이상, 약 75중량% 이상, 또는 약 90중량% 이상의 황을 포함한다.

[0042] 황-함유 중합체의 예는 스코타임(Skothem) 등의 미국 특허 제 5,601,947 호 및 제 5,690,702 호; 스코타임 등의 미국 특허 제 5,529,860 호 및 제 6,117,590 호; 공동 양수인인 고르코벤코(Gorkovenko) 등에게 2001년 3월 13일자로 허여된 미국 특허 제 6,201,100 호, 및 PCT 공개 WO 99/33130 호에 기재되어 있는 것을 포함한다. 폴리설퍼이드 결합을 포함하는 다른 적합한 전기 활성 황-함유 물질은 스코타임 등의 미국 특허 제 5,441,831 호; 페리초드(Perichaud) 등의 미국 특허 제 4,664,991 호, 및 나오이(Naoi) 등의 미국 특허 제 5,723,230 호, 제 5,783,330 호, 제 5,792,575 호 및 제 5,882,819 호에 기재되어 있다. 전기 활성 황-함유 물질의 다른 예는 예컨대 아만드(Armand) 등의 미국 특허 제 4,739,018 호; 드 중기(De Jonghe) 등의 미국 특허 제 4,833,048 호 및 제 4,917,974 호; 비스코(Visco) 등의 미국 특허 제 5,162,175 호 및 제 5,516,598 호; 및 오야마(Oyama) 등의 미국 특허 제 5,324,599 호에 기재되어 있는 다이설퍼이드기를 포함하는 것을 포함한다.

[0043] 활성 전극 물질로서 황이 주로 기재되지만, 본원에서 활성 전극 물질로서 황이 기재되는 모든 경우 임의의 적합한 전극 활성 물질이 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 당 업자는 이를 인지할 것이며, 이러한 용도를 위해 (예컨대, 아래에 기재되는 목록으로부터) 물질을 선택할 수 있을 것이다.

[0044] 공극 내의 물질이 입자(예를 들어, 전극 활성 물질의 입자)를 포함하는 실시양태에서, 입자는 임의의 적합한 형상을 가질 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 입자는 실질적으로 구형일 수 있다. 일부 경우에, 입자는 그가 점유하는 공극의 형상(예컨대, 원통형, 각기둥형 등)과 유사할 수 있다.

[0045] 다공성 지지 구조체의 공극 내의 입자(예컨대, 전극 활성 물질의 입자)의 크기는 전기화학 전지의 성능을 향상 시키도록 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 다공성 지지 구조체의 공극 내의 복수개의 입자의 각 입자는 입자 부피를 갖고, 복수개의 입자는 개별 입자 부피 각각의 합으로서 정의되는 총 입자 부피를 갖는다. 또한, 일부 실시양태에서, 다공성 지지 구조체의 공극 내의 복수개의 입자의 각 입자는 최대 단면 치수를 갖는다. 일부 예에서는, 다공성 지지 구조체의 공극 내의 총 입자 부피의 약 50% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 99% 이상, 또는 실질적으로 모두가 약 0.1 $\mu$  내지 약 10 $\mu$ 의 최대 단면 치수를 갖는 입자에 의해 점유된다. 일부 실시양태에서는, 다공성 지지 구조체의 공극 내의 총 입자 부피의 약 50% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 99% 이상, 또는 실질적으로 모두가 약 1 $\mu$  내지 약 10 $\mu$ , 또는 약 1 $\mu$  내지 약 3 $\mu$ 의 최대 단면 치수를 갖는 입자에 의해 점유된다. 달리 말하자면, 일부 실시양태에서, 복수개의 입자는 함께 미립자 물질의 총량을 한정하며, 미립자 물질의 총량의 약 50% 이상(또는 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 99% 이상, 또는 실질적으로 모두)은 약 0.1 $\mu$  내지 약 10 $\mu$

(또는 약  $1\mu$  내지 약  $10\mu$ , 또는 약  $1\mu$  내지 약  $3\mu$ )의 최대 단면 치수를 갖는 입자로 구성된다.

- [0046] 본원에 사용되는 입자의 "최대 단면 치수"는 측정될 수 있는 개별 입자의 두 대향 경계면 사이의 최대 거리를 말한다. 복수개의 입자의 "평균 최대 단면 치수"는 복수개의 입자의 최대 단면 치수의 수평균을 일컫는다.
- [0047] 당 업자는 예를 들어 입자의 주사 전자 현미경 사진(SEM)을 분석함으로써, 입자의 최대 단면 치수를 측정할 수 있다. 응집된 입자를 포함하는 실시양태에서는, 최대 단면 치수를 결정할 때 입자를 별도로 생각해야 한다. 응집된 각 입자 사이에 가상 경계면을 확립하고 이러한 경계면을 확립함으로써 생성되는 가상의 개별화된 입자의 최대 단면 치수를 측정함으로써, 측정을 수행할 수 있다. 최대 단면 치수의 분포 및 입자 부피는 SEM 분석을 이용하여 당 업자가 결정할 수 있다. ASTM 표준 시험 D4284-07(임의적으로 BET 표면 분석법과 함께)에 따른 수는 침투 공극률 분석법을 이용하여 입자를 공극 내에 배치하기 전후에 공극 내의 부피를 측정함으로써 당 업자가 공극 내의 입자의 총 입자 부피를 결정할 수 있다. 지지 구조체의 공극 내부의 물질이 그 자체로 다공성인 경우에는, SEM 현미경 사진의 육안 분석으로 수는 침투 공극률 측정법(임의적인 BET 표면 분석법과 함께)을 보충하여 공극 내의 물질(예컨대, 입자)에 의해 점유되는 부피를 결정할 수 있다.
- [0048] 일부 실시양태에서, 다공성 지지 구조체 내의 물질(예컨대, 전극 활성 물질)의 입자는 지정된 범위 내의 평균 최대 단면 치수를 가질 수 있다. 예를 들어, 일부 경우에, 다공성 지지 구조체 내의 물질(예를 들어, 전극 활성 물질)의 입자는 약  $0.1\mu$  내지 약  $10\mu$ , 약  $1\mu$  내지 약  $10\mu$ , 또는 약  $1\mu$  내지 약  $3\mu$ 의 평균 최대 단면 치수를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 다공성 지지 구조체 내의 물질의 입자의 평균 최대 단면 치수 대 다공성 지지 구조체 내의 공극의 평균 단면 직경의 비는 약 0.001:1 내지 약 1:1, 약 0.01:1 내지 약 1:1, 또는 약 0.1:1일 수 있다.
- [0049] 일부 실시양태에서, 다공성 지지 구조체의 공극 내의 입자는 비교적 균일한 최대 단면 치수를 가질 수 있다. 임의의 특정 이론에 얽매이고자 하지 않으면서, 이러한 균일성은 전극 활성 물질 입자를 포함하는 전극의 표면을 따라 비교적 균일한 성능을 생성시키는데 유용할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 다공성 물질 내의 공극의 단면 치수의 분포는 복수개의 공극의 평균 단면 직경의 약 50% 미만, 약 25% 미만, 약 10% 미만, 약 5% 미만, 약 2% 미만 또는 약 1% 미만의 표준 편차를 가질 수 있다. 표준 편차(소문자 시그마)는 당 업계에서 그의 통상적인 의미를 갖고, 상기 기재된 바와 같이 평균에 대한 백분율로서 계산 및 표현될 수 있다.
- [0050] 일부 실시양태에서, 다공성 지지 구조체의 공극 내의 물질(예를 들어, 입자)은 공극 부피의 비교적 큰 백분율을 차지할 수 있다. 예를 들면, 일부 실시양태에서, 다공성 지지 구조체 내의 물질(예컨대, 전극 활성 물질을 포함하는 입자)은 다공성 지지 구조체의 이용가능한 공극 부피의 약 10% 이상, 약 20% 이상, 약 35% 이상, 약 50% 이상, 약 70% 이상을 점유할 수 있다. 본원에 사용되는 "이용가능한 공극 부피"는 공극의 상기 정의와 일치되며, 다공성 제품을 형성하는 물질에 의해 완전히 둘러싸이는 공극 부피와는 반대로 다공성 제품을 둘러싸는 외부 환경에 노출되는 공극 부피의 백분율을 말한다. 공극 내의 물질에 의해 점유되는 부피는 공극 내의 물질(예를 들어, 입자)의 외부 경계면을 둘러싸는 가상의 부피(공극 내의 물질이 그 자체로 다공성인 경우 물질(예컨대, 입자)의 기공 부피를 포함할 수 있음)을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 당 업자는 예를 들어 임의적으로 BET 표면 분석에 의해 보충되는 ASTM 표준 시험 D4284-07에 따른 수는 침투 공극률 측정법을 이용하여 이용가능한 공극 부피의 백분율을 계산할 수 있다. 예를 들면, 입자를 공극 내에 위치시키기 전후에 다공성 입자의 수는 침투 공극률 측정법을 수행함으로써(임의적으로는 BET 표면 분석과 함께) 입자에 의해 점유되는 다공성 제품 내의 이용가능한 공극 부피의 백분율을 계산할 수 있다. 지지 구조체의 공극 내부의 물질이 그 자체로 다공성인 경우에는, SEM 현미경 사진의 육안 분석으로, 수는 침투 공극률 측정법(임의적인 BET 표면 분석과 함께)을 보충하여 공극 내의 물질(예컨대, 입자)에 의해 점유되는 부피를 결정할 수 있다.
- [0051] 다공성 지지 구조체를 포함하는 전극은 일부 경우 비교적 높은 백분율의 전극 활성 물질(예를 들어, 황)을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 다공성 지지 구조체를 포함하는 전극은 예를 들어 약 20중량% 이상, 약 30중량% 이상, 약 40중량% 이상의 전극 활성 물질을 포함할 수 있다. 전극 내의 전극 활성 물질의 양을 계산하기 위하여, 전극 활성 물질의 중량만을 계량함을 알아야 한다. 예를 들어, 폴리설퍼이드 또는 황을 포함하는 유기 물질 같은 전기 활성 황-함유 물질의 경우, 전극 내의 전극 활성 물질의 백분율을 결정함에 있어서 전기 활성 황-함유 물질의 황 함량만 계량한다. 일부 실시양태에서, 다공성 지지 구조체를 포함하는 전극은 약 20중량% 이상, 약 30중량% 이상, 약 40중량% 이상의 황을 포함할 수 있다.
- [0052] 본원에 기재되는 전극은 임의의 적합한 중량비의 전극 활성 물질 및 지지체 물질(예를 들어, 임의의 적합한 비의 황 대 탄소)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 전극은 약 1:1 이상, 약 2:1 이상, 약 3:1 이상, 약 4:1 이상, 약 5:1 이상, 또는 약 6:1 이상의 황 대 탄소의 중량비를 포함할 수 있다. 일부 실시양태

에서, 전극은 약 6:1 미만, 약 5:1 미만, 약 4:1 미만, 약 3:1 미만, 약 2:1 미만 또는 약 1:1 미만의 황 대 탄소의 중량비를 포함할 수 있다.

[0053] 일부 경우에, 전극 활성 물질(예를 들어, 캐소드 내의 황)의 농도는 전극의 하나 이상의 표면에 걸쳐 또는 전극의 임의의 단면에 걸쳐 비교적 균일할 수 있다. 몇몇 실시양태에서는, 전극(예를 들어, 캐소드)의 표면적의 약 50% 이상, 약 75% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 또는 약 98% 이상이 전극 활성 물질(예컨대, 황)의 균일한 분포를 포함하는 균일한 구역을 한정한다. 일부 실시양태에서는, 전극(예를 들어, 캐소드)의 두께에 실질적으로 수직인 단면의 표면적중 약 50% 이상, 약 75% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 또는 약 98% 이상이 전극 활성 물질(예컨대, 황)의 균일한 분포를 포함하는 균일한 구역을 한정한다.

[0054] 이와 관련하여, "전극의 표면"은 당 업자가 전극의 외부 경계면을 한정하는 표면, 예를 들면 거시적인 측정 도구(예컨대, 자)에 의해 측정될 수 있고 내부 표면적(예를 들어, 발포체 같은 다공성 물질의 공극 내의 면적, 또는 메쉬 내에 함유되고 외부 경계면을 한정하지 않는 메쉬의 섬유의 표면적 등)을 포함하지 않는 면적을 가리키는 것으로 이해하는 전극의 기하학적 표면을 일컫는다. 또한, "전극의 단면"은 전극을 (실제로 또는 이론적으로) 절단하여 분석하고자 하는 부분을 노출시킴으로써 보여지는 대략적인 평면을 나타낸다. 전극을 절단하여 단면을 관찰한 후, "전극의 단면의 표면"은 노출된 기하학적 표면에 상응한다. 달리 말하자면, "전극의 표면" 및 "전극의 단면의 표면"은 각각 전극의 기하학적 표면 및 전극의 단면의 기하학적 표면을 말한다.

[0055] 일부 실시양태에서, 균일한 구역(이전 단락에 기재된)의 약 10%, 약 5%, 약 2% 또는 약 1%를 차지하는 임의의 연속 구역이 균일한 구역 전체를 가로지르는 전극 활성 물질(예컨대, 황)의 평균 농도와 비교하여 약 25% 미만, 약 10% 미만, 약 5% 미만, 약 2% 미만, 또는 약 1% 미만으로 변하는 전극 활성 물질(예컨대, 황)의 평균 농도를 포함하는 경우, 활성 전극 물질(예컨대, 황)은 균일하게 분포된다. 이와 관련하여, 전극 활성 물질의 "평균 농도"는 전극에 실질적으로 수직인 각도로 전극을 볼 때 전극 활성 물질에 의해 점유되는 전극의 표면적(예컨대, 노출된 표면적, 전극의 단면의 표면적)의 백분율을 말한다.

[0056] 당 업자는 예를 들어 전극 표면 또는 단면의 X-선 스펙트럼 이미지를 분석함으로써, 전극의 표면 또는 단면 내의 평균 전극 활성 물질 농도 및 농도의 분산을 계산할 수 있다. 예를 들어, 도 6a 내지 도 6c에 도시된 이미지 같은, 전극 표면 또는 단면(예컨대, 전극을 물리적으로 슬라이스하여 단면을 생성시킴으로써)의 x-선 스펙트럼 이미지를 취득할 수 있다. 이러한 이미지의 소정 구역에 걸쳐 황의 평균 농도를 계산하기 위하여, 이 구역에 걸쳐 황에 상응하는 색상에 의해 점유되는 이미지의 백분율을 결정한다. 소구역 내의 평균 농도가 보다 큰 구역 내에서의 평균 농도에 대해 X%보다 많이 변하는지의 여부를 결정하기 위하여, 하기 수학적식을 사용한다:

$$\text{분산}(\%) = \left| \frac{C_L - C_{sub}}{C_L} \right| \cdot 100\%$$

[0057]

[0058] 상기 식에서,  $C_L$ 은 보다 큰 구역 내의 평균 농도(%로 표현됨)이고,  $C_{sub}$ 는 소구역 내의 평균 농도(%로 표현됨)이다.

[0059] 구체적인 예로서, 소구역 내의 전극 활성 물질의 평균 농도가 12%이고, 보다 큰 구역 내의 전극 활성 물질의 평균 농도가 20%인 경우, 분산은 40%이다.

[0060] 달리 말하면, 일부 실시양태에서는, 전극의 표면적의 약 50% 이상(또는 약 75% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 또는 약 98% 이상)이 본질적으로 균일한 황 분포의 제 1 연속 구역을 한정하며, 상기 제 1 구역은 황의 제 1 평균 농도를 갖는다. 몇몇 경우에, 전극의 표면(또는 전극의 단면)의 제 1 연속 구역의 약 10%(또는 약 5%, 약 2%, 또는 약 1%)를 차지하는 임의의 연속 구역은 제 1 연속 구역을 가로지르는 황의 제 1 평균 농도의 약 25% 미만(또는 약 10% 미만, 약 5% 미만, 약 2% 미만, 또는 약 1% 미만)만큼 변화되는 황의 제 2 평균 농도를 포함한다.

[0061] 다른 양태에서는, 전기화학 전지에 사용하기 위한 전극의 제조 방법이 기재된다. 이 방법은 일부 실시양태에서 실질적으로 다공성 지지 구조체의 공극 내에 물질(예컨대, 입자)을 침착시킴을 포함할 수 있다. 다공성 지지 구조체의 공극에 침착된 물질은 예를 들어 황 같은 전극 활성 물질을 포함할 수 있다. 다공성 지지 구조체 및 물질은 본원에 기재되는 특징(예컨대, 물질, 크기, 공극률 등)중 임의의 것을 가질 수 있다.

[0062] 다양한 방법을 이용하여 다공성 지지 구조체(및 생성되는 전극)를 제조할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서는, 입자를 유체에 현탁시킬 수 있고, 이어 유체를 제거하여(예를 들어, 가열 건조, 진공 건조, 여과 등을

통해) 입자가 서로 부착된 다공성 지지 구조체를 생성시킬 수 있다. 상기 언급된 바와 같이, 일부 경우에는 결합체를 사용하여 입자를 부착시킴으로써 복합체 다공성 지지 구조체를 제조할 수 있다.

[0063] 일부 실시양태에서는, 입자가 변화되어 다공성 지지 구조체(예컨대, 다공성 연속 구조체)를 형성할 때까지 물질의 개별 입자를 가열함으로써 다공성 지지 구조체를 제조할 수 있다. 일부 실시양태에서는, 입자(예를 들어, 금속 입자, 세라믹 입자, 유리 입자 등)가 서로 접촉하도록(입자 사이에 간극이 위치되도록 하면서) 이들 입자를 배열할 수 있다. 이어, 입자를 소결시켜 입자 사이의 간극이 소결된 구조체의 공극을 구성하는 융합된 구조체를 생성시킬 수 있다. 본원에 사용되는 "소결"은 당 업계에서 통상적인 의미를 가지며, 입자가 서로 부착될 때까지 입자를 융점 미만으로 가열함으로써 입자로부터 물체를 제조하는 방법을 가리키는데 사용된다. 적절한 입자 크기 및 형상을 선택하고, 소결하기 전에 목적하는 압착 밀도를 형성하도록 이들을 배열하고, 적절한 소결 조건(예를 들어, 가열 시간, 온도 등)을 선택함으로써 최종 구조체의 총 공극률, 공극의 크기 및 다른 특성을 제어할 수 있다.

[0064] 일부 경우에, 입자(예를 들어, 중합체 입자, 금속 입자, 유리 입자, 세라믹 입자 등)가 서로 접촉하도록 배열된 입자를 입자가 용융되도록 가열하여 다공성 연속 구조체를 제조할 수 있다. 일부 이러한 실시양태에서 원래 구조체의 간극은 다공성 연속 구조체의 공극을 형성할 수 있다. 적절한 입자 크기 및 형상을 선택하고, 가열하기 전에 목적하는 압착 밀도를 형성하도록 이들을 배열하며, 적절한 가열 조건(예를 들어, 가열 시간, 온도 등)을 선택함으로써, 최종 구조체의 총 공극률, 공극 크기 및 다른 특성을 제어할 수 있다.

[0065] 일부 실시양태에서는, 용융 또는 소결 전에 입자를 제어가능하게 배열할 수 있다. 예를 들어, 입자를 사용하여 다공성 층을 형성하는 일부 경우에, 입자가 비교적 균일하게 또한 기관에 대해 비교적 편평하게 분포되도록 입자를 배열하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어 휘발성인(예컨대, 실온에서) 용매에 입자를 현탁시키고, 다공성 구조체가 형성되어야 하는 기관 상으로 용매를 부음으로써 이를 달성할 수 있다. 입자 용매를 침착시킨 후, 휘발성 용매를 증발시켜 비교적 잘 정돈된 입자 어레이를 남길 수 있다.

[0066] 일부 경우에는 본원에 기재된 소결 및/또는 용융 공정을 제어된 대기 중에서 수행할 수 있다. 예를 들어, 일부 경우에는 용융 또는 소결이 수행되는 부피를 비교적 불활성인 기체(예컨대, 질소, 아르곤, 헬륨 등)로 채울 수 있다. 몇몇 경우에는, 산소의 실질적인 부재하에서 용융 및/또는 소결을 수행할 수 있으며, 이는 다공성 지지 구조체를 제조하는데 사용되는 물질의 산화 및/또는 연소를 감소시키거나 없앨 수 있다. 일부 실시양태에서는, 환원성 대기(예를 들어, 나머지 질소 및/또는 아르곤, 수소 등을 갖는 포밍(forming) 기체)를 이용하여 소결되고/되거나 용융된 제품의 최종 산소 함량을 감소시킬 수 있다.

[0067] 다공성 지지 구조체를 제조하는데 사용되는 물질에 기초하여 소결 및/또는 용융 온도를 선택할 수 있다. 예를 들면, 입자를 용융시켜 다공성 지지 구조체를 제조하는 경우, 가열 온도가 입자가 제조되는 물질의 융점보다 높도록 가열 온도를 선택할 수 있다. 당 업자는 소결되는 물질의 유형에 기초하여 적절한 소결 온도를 선택할 수 있다. 예를 들어, 니켈에 적합한 소결 온도는 약 700°C 내지 약 950°C이다.

[0068] 상기 언급된 바와 같이, 다공성 지지 구조체를 제조하는데 사용되는 입자의 크기 및 형상을 선택하여 목적하는 공극률을 달성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 입자는 실질적으로 구형일 수 있으나, 다른 단면 형상(예를 들어, 타원형, 다각형(예컨대, 직사각형, 삼각형, 사각형 등), 불규칙형 등)을 갖는 입자도 사용할 수 있다. 입자는 일부 실시양태에서 비교적 작을 수 있다(예컨대, 분말 형태). 예를 들어, 일부 경우, 입자의 약 50% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 99% 이상 또는 실질적으로 모두가 약 0.5  $\mu$  내지 약 20  $\mu$  또는 약 3  $\mu$  내지 약 5  $\mu$ 의 최대 단면 치수를 갖는다. 이러한 입자 크기는 본원의 다른 곳에 기재되는 유리한 공극률 특성을 갖는 다공성 지지 구조체를 제조하는데 유용할 수 있다.

[0069] 일부 실시양태에서는, 제 1 물질을 제 2 물질과 합치고, 혼합물로부터 물질중 하나를 제거하여 지지 구조체의 공극을 형성함으로써 다공성 지지 구조체를 제조할 수 있다. 혼합물로부터 물질중 하나를 제거하면 궁극적으로 다공성 지지 구조체의 공극을 형성하는 틈을 남길 수 있다. 일부 경우에는, 혼합물 내의 하나 이상의 물질을 제거하면서 제거되지 않은 물질의 구조를 실질적으로 유지할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 경우에는, 지지 구조체 물질(예를 들어, 용융되는 금속, 세라믹, 유리, 중합체 등) 또는 지지 구조체 물질의 전구체(예를 들어, 반응(예컨대, 중합, 침전 등)을 통해 전환되어 다공성 지지 구조체의 물질을 형성함)를 복수개의 주형 물질과 혼합할 수 있다. 지지 구조체 물질 또는 전구체 내에 상호연결된 망상조직을 형성하도록 주형 물질을 배열할 수 있다. 지지 구조체 물질 내에 주형 물질을 배열한 후, 이들을 지지 구조체 물질로부터 제거하여 공극을 남길 수 있다. 주형 물질을 제거하기 전 및/또는 주형 물질을 제거하는 동안, 지지 구조체 물질을 경화시킬 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "경화되다"는 물질의 점도를 실질적으로 증가시키는 공정을 나타내는데 사용되며, 반드시



물질을 응고시키는 것으로 한정되지는 않는다(하나의 실시양태 세트에서는 다공성 지지 구조체 물질을 고체로 전환시킴으로써 이 물질을 경화시키지만). 예를 들어 액상을 겔화시킴으로써 물질을 경화시킬 수 있다. 몇몇 경우에는, 중합(예컨대, IR- 또는 UV-유도되는 중합)을 이용하여 물질을 경화시킬 수 있다. 일부 경우, 경화될 수 있는 물질은 상 변화를 거칠 수 있다(예를 들어, 물질의 온도를 그의 동결점 미만으로 또는 그의 유리전이온도 미만으로 감소시킴). 또한, 용액으로부터 용매를 제거하여, 예를 들어 용매 상을 증발시켜 고상 물질을 남김으로써 물질을 경화시킬 수 있다.

- [0070] 주형 물질은 임의의 적합한 상일 수 있다. 일부 경우에, 주형 물질은 고체 입자일 수 있다. 예를 들어, 주형 물질은 실리카 입자를 포함하는데, 이 실리카 입자는 예컨대 플루오르화수소산을 사용하여 다공성 구조체로부터 용해시켜 낼 수 있다. 다른 예로서, 주형 물질은 중탄산암모늄을 포함하며, 이를 물에 용해시킴으로써 이를 제거할 수 있다. 일부 실시양태에서, 주형 물질은 유체(예를 들어, 액체 및/또는 기체) 기포를 포함할 수 있다.
- [0071] 주형 물질은 또한 구형, 정육면체, 각뿔형 또는 이들 및/또는 다른 형상의 혼합물을 포함하는(이들로 한정되지는 않음) 규칙적이거나 불규칙적인 임의의 적합한 형상을 가질 수 있다. 주형 물질은 또한 각각 임의의 적합한 크기로 제조될 수 있다. 일부 실시양태에서, 주형 물질은 다공성 지지 구조체 내의 목적하는 공극의 크기와 대략 동일한 평균 최대 단면 치수를 가질 수 있다.
- [0072] 구체적인 예로서, 금속 사출 성형을 이용하여 금속 다공성 지지 구조체를 제조할 수 있다. 예시적인 공정에서는, 사출 성형을 통해 "미가공(green)" 금속 입자, 결합제 및 주형 물질을 적합한 구조체(예컨대, 비교적 얇은 시트)로 제조할 수 있다. 미가공 금속 입자를 가열함에 따라, 금속 입자는 용융되거나 함께 소결될 수 있는 반면 결합제 및 주형 물질은 연소해버릴 수 있어, 일련의 공극을 남길 수 있다.
- [0073] 템플레이팅(templating) 방법을 이용하여 다공성 세라믹 구조체도 제조할 수 있다. 예를 들면, 일부 경우에, 폴리아프론(polyaphron) 용액(즉, 2액 발포체) 내에 세라믹 입자 및 주형 물질을 포함시킴으로써 세라믹 발포체를 제조할 수 있다. 생성되는 혼합물을 졸 겔 용액에 사용할 수 있으며, 이 졸 겔 용액은 예컨대 적절한 계면활성제를 사용하여 안정한 유화액을 형성할 수 있다. 겔이 경화되면, 열 처리에 의해 주형 물질을 제거할 수 있다. 2액 발포체중 계면활성제의 유형 및 양을 변화시킴으로써, 폴리아프론의 크기를 제어할 수 있다.
- [0074] 다공성 중합체 구조체를 제조하는 데에도 템플레이팅 방법을 또한 이용할 수 있다. 예를 들어, 복수개의 고체 입자를 단량체 용액 내에 분산시킨다. 단량체를 중합시켜 중합체를 형성시킨 후, 고체 입자를 혼합물로부터 선택적으로 용해시켜 내어, 나머지 중합체 구조체 내에 일련의 공극을 남길 수 있다.
- [0075] 본원에 기재되어 있는 다공성 지지 구조체를 제조하는데 이용되는 다른 방법은 3D 인쇄를 포함한다. 3D 인쇄는 당 업자에게 공지되어 있으며, 서로의 상부에 부착되어 최종 물체를 형성하는 연속적인 층을 성형함으로써 3차원 물체를 생성시키는 공정을 말한다. 금속, 중합체, 세라믹 등을 비롯한 다양한 물질로 3D 인쇄를 이용할 수 있다.
- [0076] 다양한 물질(예컨대, 입자 형태로, 용융물 형태로, 또는 본원에 언급되는 다른 형태로)을 사용하여 다공성 지지 구조체를 제조할 수 있다. 다공성 지지 구조체의 전부 또는 일부를 형성시키는데 사용되는 물질은 일부 실시양태에서 금속 또는 금속 합금을 포함할 수 있다. 적합한 금속은 니켈, 구리, 마그네슘, 알루미늄, 티탄, 스칸듐, 및 이들의 합금 및/또는 조합을 포함하지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 몇몇 실시양태에서, 입자를 제조하는 금속 또는 금속 합금은 약  $9\text{g/cm}^3$  미만 또는 약  $4.5\text{g/cm}^3$  미만의 밀도를 가질 수 있다.
- [0077] 일부 실시양태에서는, 중합체 물질을 사용하여 다공성 지지 구조체 전부 또는 일부를 제조할 수 있다. 다공성 지지 구조체를 제조하는데 사용하기 적합한 중합체는 폴리비닐 알콜(PVA), 페놀계 수지(노블락/레조르시놀), 리튬 폴리스타이렌설포네이트(LiPSS), 에폭시, UHMWPE, PTFE, PVDF, PTFE/비닐 공중합체, 상기 및 다른 중합체의 공중합체/블록 공중합체를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 일부 실시양태에서는, 각각의 독특한 기능을 위해 두 중합체를 사용할 수 있다(예를 들어, 접착성을 위한 PVA와 강성을 위한 LiPSS, 또는 강성을 위한 레조르시놀과 가요성/인성을 위한 엘라스토머). 다공성 지지 구조체를 제조하는데 사용되는 물질은 예를 들어 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)(PEDOT), 폴리(메틸렌다이옥시티오펜)(PMDOT), 다른 티오펜, 폴리아닐린(PANI), 폴리피롤(PPy) 같은 하나 이상의 전도성 중합체를 포함한다. 당 업자는 전도성 중합체 시스템의 대이온을 선택할 수 있는데, 이 대이온은 PEDOT에 대한 PSS, 다른 널리 공지되어 있는 전도성 중합체 및 상기의 공중합체 및 블록 공중합체 같은 다양한 화합물로부터 선택될 수 있다.
- [0078] 몇몇 경우에는, 다공성 지지 구조체 전부 또는 일부를 제조하는데 세라믹 물질을 사용한다. 적합한 세라믹은 알루미늄, 규소, 아연, 주석, 바나듐, 지르코늄, 마그네슘, 인듐 및 이들의 합금의 산화물, 질화물 및/또는 산

화질화물을 포함하지만 이들로 국한되지는 않는다. 일부 경우에, 다공성 지지 구조체는 전기 전도율 같은 목적하는 특성을 부여하기 위하여 도핑된 상기 산화물, 질화물 및/또는 산화질화물중 임의의 것을 포함할 수 있으며; 이러한 도핑된 물질의 구체적인 예는 인듐으로 도핑된 산화주석 및 알루미늄으로 도핑된 산화아연을 포함한다. 다공성 지지 구조체를 제조하는데 사용되는 물질은 일부 실시양태에서 유리(예를 들어, 석영, 비정질 실리카, 칼코게나이드 및/또는 다른 전도성 유리)를 포함할 수 있다. 다공성 지지 구조체는 일부 경우에 상기 물질중 임의의 것의 에어로겔 및/또는 제로겔(xero gel)을 포함할 수 있다. 몇몇 경우, 다공성 지지 구조체는 유리질 세라믹을 포함할 수 있다.

[0079] 다공성 지지 구조체의 대부분이 실질적으로 전기 비-전도성인 물질로 구성되는 일부 실시양태에서, 전기 전도성 물질을 지지 구조체의 공극 내에 침착시켜 전기 전도성을 부여할 수 있다. 예를 들어, 다공성 지지 구조체의 대부분은 세라믹(예컨대, 유리) 또는 전기 비-전도성 중합체를 포함하고, 금속을 지지 구조체의 공극 내에 침착시킨다. 예를 들어, 전기화학적 침착, 화학적 증착 또는 물리적 증착을 통해, 전기 전도성 물질을 침착시킬 수 있다. 몇몇 경우에는, 전기 전도성 물질을 침착시킨 후, 다공성 지지 구조체의 공극 내에 전극 활성 물질을 침착시킬 수 있다. 전기 전도성을 부여하기 위하여 다공성 지지 구조체의 공극 내에 위치시키기에 적합한 물질은 탄소 및 금속(예컨대, 니켈 및 구리), 및 이들의 조합을 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다.

[0080] 일부 실시양태에서는 하나 이상의 전기 전도성 물질을 다공성 지지 구조체 물질 전체에 혼입시킴으로써 다공성 지지 구조체 전체를 전기 전도성으로 만들 수 있다. 예를 들어, 탄소(예컨대, 카본 블랙, 흑연 또는 그래핀, 탄소 섬유 등), 금속 입자 또는 다른 전기 전도성 물질을, 중합체 다공성 지지 구조체를 제조하는데 사용되는 용융물(예컨대, 비-전도성 중합체 용융물, 유리 용융물 등) 내로 혼입하여, 다공성 지지 구조체에 전기 전도성을 부여한다. 용융물이 경화된 후, 전기 전도성 물질을 다공성 지지 구조체 전체 내에 포함시킬 수 있다.

[0081] 다공성 지지 구조체를 구조적으로 보강하는 물질을 전체 다공성 지지 구조체 내로 혼입함으로써, 다공성 지지 구조체의 기계적 특성을 또한 향상시킬 수 있다. 예를 들면, 탄소 섬유 및/또는 미립자 충전제를 경화되어 다공성 지지 구조체를 형성하는 용융물(예를 들어, 금속 용융물, 유리 용융물, 중합체 용융물 등) 중으로 혼입시킬 수 있다. 몇몇 경우에는, 다공성 지지 구조체가 형성되는 용액 중으로(예를 들어, 다공성 지지 구조체가 중합체를 포함하는 일부 경우) 탄소 섬유 및/또는 미립자 충전제를 혼입시킬 수 있다.

[0082] 몇몇 실시양태에서는, 예를 들어 다공성 지지 구조체의 표면으로의 물질의 부착을 향상시키기 위하여, 물질을 침착시키기 전에 다공성 지지 구조체 상의 또는 내의 표면을 활성화 또는 개질시킬 수 있다. 다공성 물질을 반응성 또는 비반응성 기체 또는 증기에 노출시킴으로써 다공성 지지 구조체를 활성화 또는 개질시킬 수 있다. 일부 실시양태에서는, 승온(예를 들어, 약 50℃ 이상, 약 100℃ 이상, 약 250℃ 이상, 약 500℃ 이상, 약 750℃ 이상) 및/또는 대기압 미만의 압력(예를 들어, 약 760토르 미만, 약 250토르 미만, 약 100토르 미만, 약 10토르 미만, 약 1토르 미만, 약 0.1토르 미만, 약 0.01토르 미만)에서 활성화 또는 개질 단계를 수행할 수 있다.

[0083] 다양한 방법을 통해 전극 활성 물질(예를 들어, 입자, 필름 또는 전극 활성 물질을 포함하는 다른 형태)을 다공성 지지 구조체의 공극 내에 침착시킬 수 있다. 몇몇 실시양태에서는, 입자 전구체(예를 들어, 전구체 염, 원소 황 같은 원소 전구체 물질 등)를 용매에 현탁 또는 용해시키고 다공성 지지 구조체를 현탁액 또는 용액에 노출시킴으로써(예를 들어, 다공성 지지 구조체를 용매 중으로 침지시킴에 의해, 용매를 다공성 지지 구조체의 공극 내로 분무함에 의해, 등등) 전극 활성 물질을 침착시킨다. 이어, 입자 전구체는 지지 구조체의 공극 내에서 입자를 형성할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 경우에, 전구체는 지지 구조체의 공극 내에서 결정을 형성할 수 있다. 수성 액체, 비-수성 액체 및 이들의 혼합물을 비롯한 이러한 기법과 함께 임의의 적합한 용매 또는 현탁 매질을 사용할 수 있다. 적합한 용매 또는 현탁 매질의 예는 물, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 프로판올, 뷰탄올, 테트라하이드로퓨란, 다이메톡시에테인, 아세톤, 톨루엔, 자일렌, 아세토나이트릴, 사이클로헥세인 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 물론, 다른 적합한 용매 또는 현탁 매질도 필요에 따라 사용할 수 있다.

[0084] 몇몇 경우에는, 물질을 그의 용점 또는 비점보다 높게 가열함으로써(임의적으로는 예컨대 증발을 돕기 위하여 주변 압력을 조정함으로써) 지지 구조체의 공극 내에 전극 활성 물질을 또한 침착시킬 수 있다. 이어, 미립자 침착물 또는 다른 고체가 형성되도록, 가열된 물질을 지지 물질의 공극 내로 유동시키거나 기화시킬 수 있다. 구체적인 예로서, 원소 황 분말을 다공성 지지 물질 뒤에 위치시키고, 황이 물질의 공극 내로 유동하도록(예컨대, 승화를 통해, 액체 유동을 통해) 황의 용점보다 높게 가열할 수 있다. 이어, 황이 공극 내에 침착되도록 복합체를 냉각시킬 수 있다.

[0085] 일부 실시양태에서는, 전기화학적 침착, 화학적 증착 또는 물리적 증착을 통해 전극 활성 물질을 지지 구조체의

공극 내에 침착시킬 수 있다. 예를 들어, 알루미늄, 니켈, 철, 티탄 등과 같은 금속을 다공성 지지 구조체의 공극 내에 전기화학적으로 침착시킬 수 있다. 다르게는, 예를 들어 전자 빔 침착 같은 물리적 증착 기법을 이용하여 이러한 물질을 침착시킬 수 있다.

[0086] 몇몇 실시양태에서는, 전극 활성 물질에 더하여 촉매를 지지 구조체의 공극 내에 침착시킬 수 있다(예를 들어, 전극 활성 물질을 침착시키기 전에 또는 침착시키는 동안). 일부 경우에, 촉매는 전극 활성 물질의 전기화학적 전환(예를 들어, 황의  $\text{Li}_2\text{S}$ 로의 전환 및/또는  $\text{Li}_2\text{S}$ 의 황으로의 전환)을 촉진할 수 있다. 적합한 촉매는 예를 들어 코발트 프탈로사이아닌 및 전이금속 염, 착체 및 산화물(예컨대,  $\text{Mg}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$ )을 포함할 수 있다.

[0087] 본원에 기재되는 전극은 하나 이상의 유리한 특성을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전극은 비교적 높은 공극률을 나타낼 수 있다. 일부 경우, 전극의 공극률은 약 30% 이상, 약 40% 이상, 약 50% 이상, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 또는 약 90% 이상일 수 있다. 몇몇 경우에는, 이방성 힘(예컨대, 약  $4.9\text{N}/\text{cm}^2$  내지 약  $198\text{N}/\text{cm}^2$  또는 아래에 개략적으로 기재되는 임의의 범위의 압력을 한정함)을 전기화학 전지에 가하면서, 이러한 공극률(및 본원에 기재되는 임의의 공극 분포)을 달성할 수 있다. 본원에 사용되는 전극(예를 들어, 캐소드)의 % 공극률은 전극의 외부 경계면 내의 부피로 나눈 전극의 기공 부피(%로서 표현됨)로서 정의된다. "기공 부피"는 전극 활성 물질(예컨대, 황), 전도성 물질(예를 들어, 탄소, 금속 등), 결합제 또는 구조적 지지를 제공하는 다른 물질에 의해 점유되지 않은 전극 부분을 가리키는데 사용된다. 전극 내의 기공 부피는 전극의 공극뿐만 아니라 전극 물질의 응집체 사이의 간극도 포함할 수 있다. 기공 부피는 전해질, 기체 또는 다른 비-전극 물질에 의해 점유될 수 있다. 일부 실시양태에서, 전극의 기공 부피는 전극의 전극 활성 물질(예컨대, 황) 1g당 약  $1\text{cm}^3$  이상, 약  $2\text{cm}^3$  이상, 약  $4\text{cm}^3$  이상 또는 약  $8\text{cm}^3$  이상일 수 있다.

[0088] 몇몇 실시양태에서, 전극은 비교적 큰, 전해질 접근가능한 전도성 물질 면적을 포함할 수 있다. 본원에 사용되는 "전해질 접근가능한 전도성 물질 면적"은 전해질에 의해 접촉될 수 있는 전극 내의 전도성 물질(예컨대, 탄소)의 총 표면적을 가리키는데 사용된다. 예를 들어, 전해질 접근가능한 전도성 물질 면적은 전극의 공극 내의 전도성 물질 표면적, 전극의 외표면 상의 전도성 물질 표면적 등을 포함할 수 있다. 일부 경우, 전해질 접근가능한 전도성 물질 면적은 결합제 또는 다른 물질에 의해 차단되지 않는다. 또한, 일부 실시양태에서, 전해질 접근가능한 전도성 물질 면적은 표면 장력 효과 때문에 전해질 유동을 제한하는 공극 내에 존재하는 전도성 물질 부분을 포함하지 않는다. 일부 경우에, 전극은 전극의 전극 활성 물질(예를 들어, 황) 1g당 약  $1\text{m}^2$  이상, 약  $5\text{m}^2$  이상, 약  $10\text{m}^2$  이상, 약  $20\text{m}^2$  이상, 약  $50\text{m}^2$  이상, 또는 약  $100\text{m}^2$  이상의 전해질 접근가능한 전도성 물질 면적(예를 들어, 전해질 접근가능한 탄소 면적, 전해질 접근가능한 금속 면적)을 포함한다. 일부 경우, 이방성 힘(예를 들어, 약  $4.9\text{N}/\text{cm}^2$  내지 약  $198\text{N}/\text{cm}^2$  또는 아래에 개략적으로 기재되는 임의의 범위의 압력을 한정함)을 전기화학 전지에 가하면서, 상기 기재된 비교적 큰 전해질 접근가능한 전도성 물질 면적을 달성할 수 있다.

[0089] 본원에 기재되는 전극을 다양한 전기화학 장치에 사용할 수 있으나, 예시하기 위하여 이러한 장치의 일례를 도 1에 제공한다. 전기화학 전지의 보편적인 실시양태는 캐소드, 애노드, 및 캐소드 및 애노드와 전기화학적으로 연통되는 전해질 층을 포함할 수 있다. 몇몇 경우에, 전지는 또한 용기 구조체도 포함할 수 있다. 일부 경우, 적층된 구성에서 전해질이 캐소드와 애노드 사이에 위치하도록 구성요소를 조립할 수 있다. 도 1은 본 발명의 전기화학 전지를 도시한다. 도시된 실시양태에서, 전지(10)는 기관(20)의 실질적인 평면 표면 상에 형성될 수 있는 캐소드(30)를 포함한다. 도 1의 캐소드와 기관이 평면 형태를 갖는 것으로 도시되어 있으나, 다른 실시양태는 이후 더욱 상세하게 논의되는 바와 같이 평면이 아닌 형태를 포함할 수 있다. 상기 나타난 바와 같이, 캐소드 및/또는 애노드는 전극 활성 물질이 함유되는 다공성 지지 구조체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 리튬-황 배터리에서, 캐소드는 전기 활성 황-함유 물질이 함유되는 다공성 지지 구조체를 포함할 수 있다.

[0090] 캐소드는 다양한 캐소드 활성 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 캐소드는 황-함유 물질(여기에서는, 황이 캐소드 활성 물질임)을 포함할 수 있다. 캐소드 활성 물질의 다른 예는 아래에 더욱 상세하게 기재된다. 일부 실시양태에서, 캐소드(30)는 하나 이상의 활성 표면(예를 들어, 표면(32))을 포함한다. 본원에 사용되는 용어 "활성 표면"은 전해질과 물리적으로 접촉하고 전기화학적 반응이 일어날 수 있는 전극 표면을 기재하는데 사용된다.

[0091] 전해질(40)(예를 들어, 다공성 분리막 물질을 포함함)은 캐소드(30)에 인접하여 형성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 전해질(40)은 다공성 분리막을 혼입할 수 있거나 혼입할 수 없는 비-고체 전해질을 포함할 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "비-고체"는 정전단력을 견딜 수 없는 물질을 나타낼 때 사용되며, 전단 응력이 가해질



때 비-고체는 지속적인 영구적인 변형을 겪는다. 비-고체의 예는 예를 들어 액체, 변형가능한 겔 등을 포함한다.

[0092] 본원에 기재되는 전기화학 전지는 일부 실시양태에서 캐소드 활성 물질 또는 애노드 활성 물질의 질량에 비해 비교적 낮은 질량의 전해질을 사용할 수 있다. 예를 들면, 몇몇 경우에, 전기화학 전지 내의 전해질 대 캐소드 활성 물질(예컨대, 황) 또는 애노드 활성 물질의 질량 기준 비는 약 6:1 미만, 약 5:1 미만, 약 4:1 미만, 약 3:1 미만, 또는 약 2:1 미만이다.

[0093] 애노드 층(50)은 전해질(40)에 인접하여 형성될 수 있으며, 캐소드(30)와 전기적으로 연통될 수 있다. 애노드는 다양한 애노드 활성 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 애노드는 리튬-함유 물질(여기에서는, 리튬이 애노드 활성 물질임)을 포함할 수 있다. 애노드 활성 물질의 다른 예는 아래에 더욱 상세하게 기재된다. 일부 실시양태에서, 애노드(50)는 하나 이상의 활성 표면(예컨대, 표면(52))을 포함한다. 애노드(50)는 또한 캐소드(30) 상에 위치한 전해질 층, 예컨대 전해질(40) 상에 형성될 수 있다. 물론, 구성요소의 배향은 변할 수 있으며, 예컨대 애노드 층 또는 전해질 층이 기판 상에 최초로 형성되도록 층의 배향이 변화된 다른 실시양태가 존재함을 알아야 한다.

[0094] 임의적으로, 전지는 또한 일부 실시양태에서 용기 구조체(56)도 포함할 수 있다. 또한, 본원에 참고로 인용되는 미국 특허원 제 11/400,781 호(출원일: 2006년 4월 6일, 발명의 명칭: "재충전가능한 리튬/물, 리튬/공기 배터리", 출원인: 아피니토(Affinito) 등)에 더욱 상세하게 기재되어 있는 바와 같이, 전지는 또한 임의적으로 전기 활성 물질(예컨대, 전극)을 전해질로부터 보호하는 다층 구조체 같은 추가적인 층(도시되지 않음)을 포함할 수 있다. 또한, 본 발명과 관련하여 비-평면 배열, 도시된 것과는 상이한 물질 비율을 갖는 배열 및 다른 대체 배열이 유용하다. 전형적인 전기화학 전지는 또한 물론 집전 장치, 외부 회로, 하우징 구조체 등도 포함한다. 당 업자는 도면에 도시되고 본원에 기재되는 보편적이고 개략적인 배열과 함께 이용될 수 있는 다수의 배열을 잘 알고 있다.

[0095] 도 1이 적층된 형태로 배열된 전기화학 전지를 도시하고 있으나, 본 발명의 원리를 이용하여 임의의 형태로 임의의 전기화학 전지 배열을 구축할 수 있음을 알아야 한다. 예를 들어, 도 2는 원통형으로 배열된 전기화학 전지의 단면도를 도시한다. 도 2에 도시된 실시양태에서, 전지(100)는 전극(130), 전해질(140) 및 전극(150)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 전극(130)은 애노드를 포함할 수 있는 한편 전극(150)은 캐소드를 포함할 수 있고, 한편 다른 실시양태에서는 이들의 순서가 바뀔 수 있다. 임의적으로, 전지는 코어(170)를 함유할 수 있는데, 이 코어는 속이 짝 차거나, 속이 비거나, 또는 채널 또는 채널들을 함유할 수 있다. 전지(100)는 또한 활성 표면(132, 152)을 포함한다. 임의적으로, 전지는 또한 일부 실시양태에서 용기 구조체(156)를 포함할 수 있다. 도 2에 도시되어 있는 바와 같이, 전극(130)은 코어(170) 상에 형성되고, 전해질(140)은 전극(130) 상에 형성되며, 전극(150)은 전해질(140) 상에 형성된다. 그러나, 몇몇 실시양태에서, 전극(130)은 코어(170)에 가장 가까울 수 있고/있거나, 전해질(140)은 전극(130)에 가장 가까울 수 있고/있거나, 전극(150)은 전해질(140)에 가장 가까울 수 있으며, 임의적으로 구성요소 사이에 하나 이상의 물질의 개입부(intervening section)를 포함한다. 하나의 실시양태 세트에서, 전극(130)은 코어(170)를 적어도 부분적으로 둘러쌀 수 있고/있거나, 전해질(140)은 전극(130)을 적어도 부분적으로 둘러쌀 수 있고/있거나, 전극(150)은 전해질(140)을 적어도 부분적으로 둘러쌀 수 있다. 본원에 사용되는 바와 같이, 두번째 물질을 통해서만 첫번째 물질 둘레에 폐쇄 루프가 생길 수 있으면 첫번째 물질이 두번째 물질에 의해 "적어도 부분적으로 둘러싸이며", 첫번째 물질이 두번째 물질에 의해 반드시 완전히 에워싸지는 것을 암시하지는 않는다.

[0096] 도 3에 도시된 다른 실시양태 세트에서, 전기화학 전지는 절첩된 적층체의 형상이다. 도 3에 도시된 전지(200)는 애노드(230)와 캐소드(250)를 분리하는 전해질(240)을 포함한다. 도 3의 전기화학 전지는 화살표(260)와 평행한 3개의 절첩된 평면을 포함하는 전해질을 포함한다. 다른 실시양태에서, 전기화학 전지는 화살표(260)와 평행한 임의의 수의 절첩된 평면을 포함하는 전해질을 포함할 수 있다. 임의적으로, 전지는 또한 일부 실시양태에서 용기 구조체(256)를 포함할 수 있다. 도 1 내지 도 3에 도시된 형상에 더하여, 본원에 기재되는 전기화학 전지는 각기동형(예를 들어, 삼각기동, 직사각기동 등), 롤케이크형("Swiss-roll"), 비-평면 적층체 등을 비롯한(이들로 한정되지는 않음) 임의의 다른 형상일 수 있다. 추가적인 구성은 본원에 참고로 인용되는 아피니토 등의 미국 특허원 제 11/400,025 호(출원일: 2006년 4월 6일, 발명의 명칭: "재충전가능한 리튬 배터리를 비롯한 수성 및 비-수성 전기화학 전지의 전극 보호")에 기재되어 있다.

[0097] 본원에 기재되는 전극을 사용하는 전기화학 전지는 향상된 성능을 달성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기화학 전지는 높은 전극 활성 물질 활용도를 나타낼 수 있다. 본원에 사용되는 "활용도"는 전지 내의 전극 활성

물질(예를 들어, 캐소드 활성 물질로서의 황)이 반응하여 목적하는 반응 생성물을 형성함으로써 전기화학적 성능(방전 용량에 의해 측정됨)이 향상되도록 하는 정도를 말한다. 예를 들어, 전지 내의 모든 황이 완벽하게 목적하는 반응 생성물(예를 들어, 활성 캐소드 물질로서의 황의 경우  $S^{2-}$ )로 전환되어 전지의 총 황 1g당 1672mAh의 이론적인 방전 용량을 제공하는 경우, 전지의 총 황의 100%를 활용하는 것으로 일컬어진다. "황"이 예시적인 전극 활성 물질(예컨대, 캐소드 활성 물질)로서 사용될 때마다 본 발명에 사용하기 적합한 임의의 다른 전극 활성 물질을 대체할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 하기 수학식에 의해 임의의 전극 활성 물질의 이론적인 용량을 계산할 수 있다:

$$Q = \frac{nF}{3600M}$$

[0098]

상기 식에서, Q는 이론적인 용량(Ah/g, 암페어 시간/g)이고; n은 목적하는 전기화학적 반응에 연관되는 전자의 수이고; F는 패러데이 상수(96485 C/eau)이며; M은 전극 활성 물질의 분자 질량(g)이고; 3600은 1시간의 초의 수이다.

[0099]

당 업자는 활성 물질의 이론적인 용량을 계산하고 이를 특정 물질의 실험적인 활성 물질 용량과 비교하여, 실험 용량이 이론적인 용량의 몇%(예를 들어, 60%) 이상인지의 여부를 결정할 수 있다. 예를 들면, 원소 황(S)이 캐소드 활성 물질로서 사용되고  $S^{2-}$ 가 목적하는 반응 생성물인 경우, 이론적인 용량은 1672mAh/g이다. 즉, 전지가 전지의 총 황 1g당 1672mAh를 생성시키는 경우에는 전지의 총 황의 100%, 전지의 총 황 1g당 1504.8mAh를 생성시키는 경우에는 전지의 총 황의 90%, 전지의 총 황 1g당 1003.2mAh를 생성시키는 경우에는 전지의 총 황의 60%, 전지의 총 황 1g당 836mAh를 생성시키는 경우에는 전지의 총 황의 50%를 활용하는 것으로 언급된다.

[0100]

일부 실시양태에서는, 캐소드와 애노드에 의해 에워싸인 영역의 황(또는 다른 활성 물질)의 양("이용가능한" 황)이 전지의 총 황의 양 미만일 수 있다. 몇몇 경우에, 전해질은 애노드와 캐소드에 의해 에워싸인 영역 및 캐소드와 애노드에 의해 에워싸이지 않은 영역 둘 다에 위치할 수 있다. 예를 들어, 가압하에서의 충방전 사이클 동안, 애노드 및 캐소드에 의해 에워싸인 영역의 미반응 물질은 확산에 의해 또는 전해질의 이동에 의해 빠져나올 수 있다. 이 "이용가능한" 전극 활성 물질에 기초하여 표현되는 활용도는 캐소드 및 애노드 사이에서 에워싸인 영역의 전극 활성 물질의 목적하는 반응 생성물(예컨대, 활성 캐소드 물질로서의 황의 경우  $S^{2-}$ )로의 전환을 촉진하는 캐소드 구조체의 능력의 척도이다. 예를 들면, 캐소드 및 애노드 사이에서 에워싸인 영역의 이용가능한 모든 황이 완전히 목적하는 반응 생성물로 전환되면, 전지는 이용가능한 황의 100%를 활용하는 것으로 언급되며, 이용가능한 황 1g당 1672mAh를 생성시키게 된다.

[0101]

일부 실시양태에서는, 전해질이 애노드 및 캐소드에 의해 에워싸인 영역 사이에 위치되거나 또는 에워싸인 영역으로부터 외부로의 미반응 물질의 수송이 완전히 제거되도록 하는 방식으로 전기화학 전지를 디자인할 수 있다. 이러한 실시양태의 경우, 이용가능한 황 1g당 mAh로 표현되는 활용도는 전지의 총 황 1g당 mAh로 표현되는 활용도와 동일하다.

[0102]

전극 활성 물질(예컨대, 황) 활용도는 특히 전지에 인가되는 방전 전류에 따라 변할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 낮은 방전율에서의 전극 활성 물질 활용도는 높은 방전율에서의 전극 활성 물질 활용도보다 높을 수 있다. 일부 실시양태에서, 전지는 1회 이상의 충방전 사이클에 걸쳐 전지의 총 전극 활성 물질(예컨대, 황)의 약 60% 이상, 약 65% 이상, 약 70% 이상, 약 75% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상 또는 약 92% 이상을 활용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전지는 1회 이상의 충방전 사이클에 걸쳐 이용가능한 전극 활성 물질(예컨대, 황)의 약 60% 이상, 약 65% 이상, 약 70% 이상, 약 75% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 또는 약 92% 이상을 활용할 수 있다.

[0103]

몇몇 경우에, 본원에 기재되는 전기화학 전지의 활용도는 비교적 다수의 충방전 사이클 내내 비교적 높게 유지될 수 있다. 본원에 사용되는 "충방전 사이클"은 전지가 0%로부터 100% 전하 상태(SOC)로 충전되고 100%에서 다시 0% SOC로 방전되는 과정을 가리킨다. 일부 실시양태에서, 전기화학 전지는 적어도 최초의 충방전 사이클 및 최초의 충방전 사이클 후 약 1회 이상, 약 2회 이상, 약 10회 이상, 약 20회 이상, 약 30회 이상, 약 50회 이상, 약 75회 이상, 약 100회 이상, 약 125회 이상 또는 약 135회 이상의 충방전 사이클 내내 황(예를 들어, 전지의 총 황, 이용가능한 황) 또는 다른 전극 활성 물질의 약 60% 이상, 약 65% 이상, 약 70% 이상, 약 75% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 또는 약 90% 이상을 활용할 수 있다. 특정 실시양태에서, 본 발명의 전기화학 전지로 최초의 충방전 사이클 후 1회 이상, 2회 이상, 10회 이상, 20회 이상, 30회 이상, 50회 이상, 75회

[0104]

이상, 100회 이상, 125회 이상 또는 135회 이상 사이클을 수행하였으며, 이 때 각 사이클은 황 1g당 약 100mA 이상의 적당하게 높은 방전 전류(예를 들어, 100 내지 200mA/g, 200 내지 300mA/g, 300 내지 400mA/g, 400 내지 500mA/g 또는 100 내지 500mA/g의 방전 전류)에서 방전될 때 적어도 약 40% 내지 50%, 적어도 약 50% 내지 60%, 적어도 약 40% 내지 60%, 적어도 약 40% 내지 80%, 적어도 약 60% 내지 70%, 적어도 약 70%, 적어도 약 70% 내지 80%, 적어도 약 80%, 적어도 약 80% 내지 90%, 또는 적어도 약 90%의 황 활용도[사이클의 방전 주기 동안 황(예컨대, 전지의 총 황, 이용가능한 황) 1g당 1672mAh 산출치의 분율로서 측정됨] 또는 다른 전극 활성 물질 활용도를 갖는다.

[0105] 본원에 기재되는 전기화학 전지중 일부는 비교적 다수의 충방전 사이클에 걸쳐 용량을 유지할 수 있다. 예를 들면, 일부 경우에, 전기화학 전지 용량은 최초의 충방전 사이클 후 약 2회 이상, 약 10회 이상, 약 20회 이상, 약 30회 이상, 약 50회 이상, 약 75회 이상, 약 100회 이상, 약 125회 이상 또는 약 135회 이상의 사이클에 걸쳐 충방전 사이클 1회당 약 0.2% 미만만큼 감소된다.

[0106] 일부 실시양태에서, 본원에 기재되는 전기화학 전지는 전지의 반복되는 사이클 후 비교적 높은 용량을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서는, 전지를 3회 번갈아가며 방전 및 충전시킨 후, 전지는 제 3 사이클 후 전지의 최초 용량의 약 50% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상 또는 약 95% 이상을 나타낸다. 일부 경우에, 전지를 10회 번갈아가며 방전 및 충전시킨 후, 전지는 제 10 사이클 후 전지의 최초 용량의 약 50% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상 또는 약 95% 이상을 나타낸다. 또 다른 경우에, 전지를 25회 번갈아가며 방전 및 충전시킨 후, 전지는 제 25 사이클 후 전지의 최초 용량의 약 50% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상 또는 약 95% 이상을 나타낸다.

[0107] 일부 실시양태에서, 본원에 기재되는 전기화학 전지는 다수의 사이클에 걸쳐 비교적 높은 충전 효율을 달성할 수 있다. 본원에 사용되는 N번째 사이클의 "충전 효율"은 N번째 사이클(여기에서, N은 정수임)의 충전 용량으로 나눈 (N+1)번째 사이클의 방전 용량으로서 계산되며, %로 표시된다. 몇몇 경우에, 전기화학 전지는 최초 사이클의 경우 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 97% 이상, 약 98% 이상, 약 99% 이상, 약 99.5% 이상 또는 약 99.9% 이상의 충전 효율을 달성할 수 있다. 일부 실시양태에서는, 최초의 충방전 사이클 후 10번째, 20번째, 30번째, 50번째, 75번째, 100번째, 125번째 또는 135번째 사이클의 경우에 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 97% 이상, 약 98% 이상, 약 99% 이상, 약 99.5% 이상, 또는 약 99.9% 이상의 충전 효율을 달성할 수 있다.

[0108] 일부 경우에는 비교적 높은 방전 전류 밀도를 사용하여 본원에 기재되는 전기화학 전지를 작동시킬 수 있다. 본원에 사용되는 "방전 전류 밀도"는 전류 방향에 대해 수직인 방향에서 측정되는, 방전이 일어나는 전극의 면적으로 나눈 전극 사이의 방전 전류를 일컫는다. 방전 전류 밀도에 있어서, 전극의 면적은 전극의 노출된 총 표면적을 포함하는 것이 아니라, 전류 방향에 대해 수직인 전극 표면을 따라 그리는 가상 평면을 말한다. 일부 실시양태에서는, 캐소드 표면 1cm<sup>2</sup>당 약 0.1mA 이상, 약 0.2mA/cm<sup>2</sup> 이상, 약 0.4mA/cm<sup>2</sup> 이상의 방전 전류 밀도에서 전기화학 전지를 작동시킬 수 있다. 일부 경우에는, 활성 물질 단위 질량당 높은 방전 전류에서 본원에 기재되는 전지를 또한 작동시킬 수 있다. 예를 들어, 방전 전류는 전극의 활성 물질(예컨대, 캐소드의 황) 1g당 약 100mA 이상, 약 200mA 이상, 약 300mA 이상, 약 400mA 이상, 또는 약 500mA 이상일 수 있다.

[0109] 몇몇 실시양태는 힘을 가하여 장치의 성능을 향상시키는 전기화학 장치를 포함할 수 있다. 예를 들면, 힘은 전극의 전도성 물질(예컨대, 캐소드의 탄소) 사이에 개선된 전기 전도율을 제공할 수 있다. 일부 경우에는, 전기화학 전지에 힘을 가하면 전지의 사이클 수명 및 성능을 개선할 수 있는 하나 이상의 전극의 하나 이상의 표면의 조도(amount of roughening)를 감소시킬 수 있다. 이방성 힘을 전기화학 전지에 가하면서(예컨대, 전지의 충전 및/또는 방전 동안) 상기 개략적으로 기재된 임의의 전극 특성(예컨대, 공극률, 공극 크기 분포 등) 및/또는 성능 척도를 단독으로 또는 조합하여 달성할 수 있다. 이방성 힘의 크기는 아래 언급되는 임의의 범위 내에 속할 수 있다.

[0110] 일부 실시양태에서는, 힘을 가하여 장치의 성능을 향상시킬 수 있다. 일부 실시양태에서, 힘은 애노드의 활성 표면에 수직인 성분을 갖는 이방성 힘을 포함한다. 평면 표면의 경우, 힘은 힘이 가해지는 지점의 표면에 대해 수직인 성분을 갖는 이방성 힘을 포함할 수 있다. 예를 들어, 도 1을 보면, 화살표(60)의 방향으로 힘을 가할 수 있다. 화살표(62)는 애노드(50)의 활성 표면(52)에 대해 수직인 힘의 성분을 도시한다. 구부러진 표면, 예컨대 오목 표면 또는 볼록 표면의 경우, 힘은 힘이 가해지는 지점에서 구부러진 표면에 접하는 표면에 대해 수직인 성분을 갖는 이방성 힘을 포함할 수 있다. 도 2에 도시된 원통형 전지를 참조하면, 예를 들어 화살표(180) 방향에서 전지의 외부 표면에 힘을 가할 수 있다. 일부 실시양태에서는, 예컨대 화살표(182)의 방향으로

원통형 전지의 내부로부터 힘을 가할 수 있다. 일부 실시양태에서는, 전기화학 전지의 충전 및/또는 방전 동안의 하나 이상의 기간 동안 애노드의 활성 표면에 수직인 성분을 갖는 이방성 힘을 가한다. 몇몇 실시양태에서는, 하나의 기간에 걸쳐, 또는 지속기간 및/또는 빈도 면에서 변화할 수 있는 다수의 기간에 걸쳐 연속적으로 힘을 가할 수 있다. 몇몇 경우에는, 임의적으로 애노드의 활성 표면에 걸쳐 분포되는 하나 이상의 소정 위치에서 이방성 힘을 가할 수 있다. 일부 실시양태에서는, 애노드의 활성 표면에 걸쳐 균일하게 이방성 힘을 가한다.

[0111] "이방성 힘"은 당 업계에서 통상적인 의미를 갖고, 모든 방향에서 동일하지 않은 힘을 의미한다. 모든 방향에서 동일한 힘은 예를 들어 물체의 내부 기압 같은 유체 또는 물질 내의 유체 또는 물질의 내압이다. 모든 방향에서 동일하지 않은 힘의 예는 중력을 통해 테이블 상의 물체에 의해 가해지는 테이블 상의 힘 같은 특정 방향으로 향하는 힘을 포함한다. 이방성 힘의 다른 예는 물체의 경계면을 따라 배열되는 밴드에 의해 가해지는 힘을 포함한다. 예를 들어, 고무 밴드 또는 컵쇠(turnbuckle)는 그가 둘러싸는 물체의 경계면 둘레에 힘을 가할 수 있다. 그러나, 밴드는 밴드와 접촉하지 않는 물체의 외표면의 임의의 부분 상에 임의의 직접 외력(direct force)을 가할 수 없다. 또한, 밴드가 제 2 축보다 더 큰 정도로 제 1 축을 따라 확장되는 경우, 밴드는 제 2 축에 평행하게 가해지는 힘보다 제 1 축에 평행한 방향으로 더 큰 힘을 가할 수 있다.

[0112] 표면, 예를 들어 애노드의 활성 표면에 "수직인 성분"을 갖는 힘은 당 업자가 이해하는 그의 통상적인 의미를 가지며, 예를 들어 표면에 실질적으로 수직인 방향으로 적어도 부분적으로 그 자신을 가하는 힘을 포함한다. 예를 들면, 테이블 위에 놓고 중력에 의해서만 영향을 받는 물체를 갖는 수평 테이블의 경우, 물체는 테이블의 표면에 필수적으로 완전히 수직인 힘을 가한다. 물체가 수평 테이블 표면을 가로질러 측방향으로 움직이는 경우, 이는 수평 표면에 완전히 수직은 아니지만 테이블 표면에 수직인 성분을 포함하는 힘을 테이블 상에 가한다. 당 업자는 특히 본원의 기재내용에 적용되는 이들 용어의 다른 예를 알 수 있다.

[0113] 일부 실시양태에서는, 힘의 크기가 전기화학 전지의 단면을 한정하는 평면 내의 모든 방향에서 실질적으로 동일하도록 이방성 힘을 가할 수 있으나, 평면 이탈 방향에서의 힘의 크기는 평면 내 힘의 크기와 실질적으로 동일하지 않다. 예를 들어, 도 2를 참조하면, 전지의 중심 축(점(190))으로 표시되고, 단면 개략도의 표면 내로 및 밖으로 연장됨을 향해 배향되는 힘(예를 들어, 힘(180))을 전지에 가하도록, 원통형 밴드를 전지(100)의 외부 둘레에 위치시킬 수 있다. 일부 실시양태에서, 전지의 중심축을 향해 배향되는 힘의 크기는 평면에서 이탈하는 방향(예를 들어, 중심축(190)에 평행함)으로 가해지는 힘의 크기와 상이하다(예를 들면, 더 크다).

[0114] 하나의 실시양태 세트에서는, 전지의 충전 및/또는 방전 동안의 하나 이상의 기간 동안 애노드의 활성 표면에 수직인 성분을 갖는 이방성 힘을 가하도록 본 발명의 전지를 구성 및 배열한다. 당 업자는 이의 의미를 알 것이다. 이러한 배열에서, 전지는 전지의 조립 동안 또는 조립 후에 가해지거나 또는 전지 자체의 하나 이상의 부분의 팽창 및/또는 수축의 결과 전지의 사용 동안 가해지는 "하중"에 의해 이러한 힘을 가하는 용기의 일부로서 제조될 수 있다.

[0115] 가해지는 힘의 크기는 일부 실시양태에서 전기화학 전지의 성능을 향상시키기에 충분히 크다. 몇몇 경우에는 이방성 힘이 애노드 활성 표면의 표면 형태에 영향을 끼쳐 충전 및 방전 내내 애노드 활성 표면적의 증가를 억제하도록 애노드 활성 표면 및 이방성 힘을 함께 선택할 수 있으며, 또한 다른 면에서는 본질적으로 동일한 조건하에서 이방성 힘의 부재하에서는 애노드 활성 표면적이 충방전 사이클 내내 더 큰 한도까지 증가한다. 이와 관련하여 "본질적으로 동일한 조건"이란 힘의 적용 및/또는 힘의 크기 외에는 유사하거나 동일한 조건을 의미한다. 예를 들어, 다른 면에서 동일한 조건은, 동일하지만 해당 전지에 이방성 힘을 가하도록 구성되지 않은(예를 들어, 브래킷 또는 다른 연결부에 의해) 전지를 의미할 수 있다.

[0116] 당 업자는 본원에 기재되는 결과를 달성하기 위하여 전극 물질 또는 구조체 및 이방성 힘을 함께 선택할 수 있다. 예를 들어, 전극(들)이 비교적 연질이면, 활성 애노드 표면에 수직인 힘의 성분이 더 낮도록 이 힘을 선택할 수 있다. 전극(들)이 더욱 경질이면, 활성 표면에 수직인 힘의 성분이 더 클 수 있다. 당 업자는 공지의 특성 또는 예측가능한 특성을 갖는 전극 물질, 합금, 혼합물 등을 용이하게 선택할 수 있거나, 또는 이러한 표면의 경성 또는 연성을 용이하게 시험하고 본원에 기재되는 바를 달성하기에 적절한 힘을 제공하는 전지 제조 기법 및 배열을 용이하게 선택할 수 있다. 예를 들어 각각 활성 표면에 수직으로 가해지는 일련의 힘(또는 활성 표면에 수직인 성분)을 갖는 일련의 활성 성분을 배열하여 전지 사이클 없이(전지 사이클 동안 선택되는 조합을 예측하기 위해) 또는 전지로 사이클을 수행하면서 표면 상의 힘의 형태상의 효과를 결정함으로써(선택에 관련된 결과를 관찰하면서), 간단한 시험을 수행할 수 있다.

[0117] 일부 실시양태에서는, 전지의 충전 및/또는 방전 동안의 하나 이상의 기간 동안 이방성 힘이 존재하지 않는 표



면적의 증가에 비해 애노드 활성 표면의 표면적 증가를 억제하는데 효과적인 한도까지 애노드의 활성 표면에 수직인 성분을 갖는 이방성 힘을 가한다. 애노드 활성 표면에 수직인 이방성 힘의 성분은 예를 들어 약  $4.9\text{N}/\text{cm}^2$  이상, 약  $9.8\text{N}/\text{cm}^2$  이상, 약  $24.5\text{N}/\text{cm}^2$  이상, 약  $49\text{N}/\text{cm}^2$  이상, 약  $78\text{N}/\text{cm}^2$  이상, 약  $98\text{N}/\text{cm}^2$  이상, 약  $117.6\text{N}/\text{cm}^2$  이상, 약  $147\text{N}/\text{cm}^2$  이상, 약  $175\text{N}/\text{cm}^2$  이상, 약  $200\text{N}/\text{cm}^2$  이상, 약  $225\text{N}/\text{cm}^2$  이상, 또는 약  $250\text{N}/\text{cm}^2$  이상의 압력을 한정할 수 있다. 일부 실시양태에서, 애노드 활성 표면에 대해 수직인 이방성 힘의 성분은 예를 들어 약  $250\text{N}/\text{cm}^2$  미만, 약  $225\text{N}/\text{cm}^2$  미만, 약  $196\text{N}/\text{cm}^2$  미만, 약  $147\text{N}/\text{cm}^2$  미만, 약  $117.6\text{N}/\text{cm}^2$  미만, 약  $98\text{N}/\text{cm}^2$  미만, 약  $49\text{N}/\text{cm}^2$  미만, 약  $24.5\text{N}/\text{cm}^2$  미만 또는 약  $9.8\text{N}/\text{cm}^2$  미만의 압력을 한정할 수 있다. 일부 경우에, 애노드 활성 표면에 수직인 이방성 힘의 성분은 약  $4.9\text{N}/\text{cm}^2$  내지 약  $147\text{N}/\text{cm}^2$ , 약  $49\text{N}/\text{cm}^2$  내지 약  $117.6\text{N}/\text{cm}^2$ , 약  $68.6\text{N}/\text{cm}^2$  내지 약  $98\text{N}/\text{cm}^2$ , 약  $78\text{N}/\text{cm}^2$  내지 약  $108\text{N}/\text{cm}^2$ , 약  $4.9\text{N}/\text{cm}^2$  내지 약  $250\text{N}/\text{cm}^2$ , 약  $49\text{N}/\text{cm}^2$  내지 약  $250\text{N}/\text{cm}^2$ , 약  $80\text{N}/\text{cm}^2$  내지 약  $250\text{N}/\text{cm}^2$ , 약  $90\text{N}/\text{cm}^2$  내지 약  $250\text{N}/\text{cm}^2$ , 또는 약  $100\text{N}/\text{cm}^2$  내지 약  $250\text{N}/\text{cm}^2$ 의 압력을 한정할 수 있다. 본원에서는 힘 및 압력을 통상 각각 N 및 N/단위 면적의 단위로 기재하지만, 힘 및 압력은 또한 각각 kg-힘 및 kg-힘/단위 면적의 단위로 표현될 수도 있다. 당 업자는 kg-힘-계 단위에 정통하며, 1kg-힘(kgf)이 약 9.8N과 동등함을 알 것이다.

[0118] 몇몇 실시양태에서는, 외부에서 가해지는(일부 실시양태에서는, 1축) 압력을 인가함으로써 사이클 동안 전극 층의 표면을 향상시킬 수 있다(예를 들어, 리튬의 경우, 리튬의 이끼 같은 또는 거친 표면의 발생이 감소되거나 없어질 수 있다). 외부에서 가해지는 압력은 일부 실시양태에서 전극 물질 층을 구성하는 물질의 항복 응력보다 더 크도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 리튬을 포함하는 전극 물질의 경우, 전지는 약  $8\text{kgf}/\text{cm}^2$  이상, 약  $9\text{kgf}/\text{cm}^2$  이상, 또는 약  $10\text{kgf}/\text{cm}^2$  이상의 압력을 한정하는 성분을 갖는 외부에서 가해지는 이방성 힘 하에 있을 수 있다. 이는 리튬의 항복 응력이 약 7 내지  $8\text{kgf}/\text{cm}^2$ 이기 때문이다. 따라서, 이 값보다 큰 압력(예컨대, 1축 압력)에서는, 이끼 같은 Li 또는 임의의 표면 조도가 감소되거나 억제될 수 있다. 리튬 표면 조도는 그에 대하여 가압하는 표면을 모방할 수 있다. 따라서, 약  $8\text{kgf}/\text{cm}^2$  이상, 약  $9\text{kgf}/\text{cm}^2$  이상, 또는 약  $10\text{kgf}/\text{cm}^2$  이상의 외부에서 가해지는 압력하에 사이클을 수행하는 경우, 리튬 표면은 가압 표면이 매끈할 때 사이클시 더 매끈해질 수 있다. 본원에 기재되는 바와 같이, 애노드와 캐소드 사이에 위치되는 적절한 물질(들)을 선택함으로써 가압 표면을 변형시킬 수 있다. 예를 들면, 일부 경우에 본원에 기재되는 전기적으로 비-전도성인 물질 층을 사용함으로써, 압력 인가 동안 리튬 표면(또는 다른 활성 전극 물질의 표면)의 매끈함이 증가될 수 있다.

[0119] 몇몇 경우에, 전지에 가해지는 하나 이상의 힘은 애노드의 활성 표면에 대해 수직이 아닌 성분을 갖는다. 예를 들어, 도 1에서, 힘(60)은 애노드 활성 표면(52)에 대해 수직이 아니고, 힘(60)은 애노드 활성 표면(52)에 실질적으로 평행한 성분(64)을 포함한다. 또한, 일부 경우에는 애노드 활성 표면(52)에 실질적으로 평행한 힘(66)을 전지에 가할 수 있다. 하나의 실시양태 세트에서, 애노드 활성 표면에 수직인 방향으로 가해지는 모든 이방성 힘의 성분의 합은 애노드 활성 표면에 수직이 아닌 방향의 성분의 임의의 합보다 더 크다. 일부 실시양태에서, 애노드 활성 표면에 수직인 방향으로 가해지는 모든 이방성 힘의 성분의 합은 애노드 활성 표면에 평행한 방향의 성분의 임의의 합보다 약 5% 이상, 약 10% 이상, 약 20% 이상, 약 35% 이상, 약 50% 이상, 약 75% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 99% 이상, 또는 약 99.9% 이상 더 크다.

[0120] 일부 실시양태에서, 캐소드와 애노드는 항복 응력을 갖고, 이 때 애노드의 활성 표면 및 캐소드의 활성 표면중 하나의 표면에 수직으로 가해지는 이방성 힘이 캐소드 및 애노드중 하나의 표면 형태에 영향을 끼치도록, 캐소드 및 애노드중 하나의 유효 항복 응력이 다른 하나의 항복 응력보다 더 크다. 일부 실시양태에서, 활성 애노드 표면에 수직인 이방성 힘의 성분은 애노드 물질의 항복 응력의 약 20% 내지 약 200%, 애노드 물질의 항복 응력의 약 50% 내지 약 120%, 애노드 물질의 항복 응력의 약 80% 내지 약 120%, 애노드 물질의 항복 응력의 약 80% 내지 약 100%, 애노드 물질의 항복 응력의 약 100% 내지 약 300%, 애노드 물질의 항복 응력의 약 100% 내지 약 200%, 또는 애노드 물질의 항복 응력의 약 100% 내지 약 120%이다.

[0121] 당 업계에 공지되어 있는 임의의 방법을 이용하여, 본원에 기재되는 이방성 힘을 가할 수 있다. 일부 실시양태에서는, 압축 스프링을 사용하여 힘을 가할 수 있다. 특히 벨빌(Belleville) 워셔, 기계 나사, 공기압 장치 및/또는 분동을 비롯한(이들로 한정되지는 않음) 다른 소자(용기 구조체 내부 또는 외부)를 사용하여 힘을 가할



수 있다. 몇몇 경우에는, 전지를 용기 구조체 내로 삽입하기 전에 전지를 미리 압축할 수 있으며, 용기 구조체 내로 삽입될 때 전지를 팽창시켜 전지에 궁극적인 힘을 생성시킬 수 있다. 이러한 힘을 가하는데 적합한 방법은 예를 들어 스콜딜리스-켈리(Scordilis-Kelley) 등의 미국 특허 가출원 제 61/086,329 호(출원일: 2008년 8월 5일, 발명의 명칭: "전기화학 전지에서의 힘 가하기") 및 스콜딜리스-켈리 등의 미국 특허원 제 12/535,328 호(출원일: 2009년 8월 4일, 발명의 명칭: "전기화학 전지에서의 힘 가하기")에 상세하게 기재되어 있으며, 이들 특허원은 본원에 참고로 인용된다.

[0122] 일부 실시양태에서, 본원에 기재되는 바와 같이 힘을 가하면, 힘이 가해지지 않은 본질적으로 동일한 전지에서 사용되는 양에 비해, 전기화학 전지 내의 애노드 활성 물질(예컨대, 리튬) 및/또는 전해질을 더욱 소량으로 사용할 수 있다. 본원에 기재되는 가해진 힘이 없는 전지에서, 활성 애노드 물질(예를 들어, 리튬 금속)은 일부 경우에 전지의 충방전 사이클 동안 애노드 상에 불균일하게 재침착되어 거친 표면을 형성할 수 있다. 몇몇 경우, 이는 애노드 금속을 내포하는 하나 이상의 바람직하지 못한 반응 속도를 증가시킬 수 있다. 이들 바람직하지 못한 반응은 다수의 충방전 사이클 후, 추가적인 활성 애노드 물질이 실질적으로 고갈되지 않고 전지가 잔류하는 활성 물질을 사용하여 기능할 수 있도록, 안정화되고/되거나 자가-억제되기 시작할 수 있다. 본원에 기재되는 바와 같이 가해지는 힘이 없는 전지의 경우에는, 종종 상당량의 애노드 활성 물질이 소비되고 전지 성능이 열화된 후에야 이 "안정화"에 도달한다. 따라서, 본원에 기재되는 바와 같은 힘이 가해지지 않은 몇몇 경우에는, 전지 성능을 보존하기 위하여, 종종 비교적 다량의 애노드 활성 물질 및/또는 전해질을 전지에 혼입시켜, 활성 물질의 소비 동안 물질 손실을 조정한다.

[0123] 따라서, 본원에 기재되는 바와 같이 힘을 가하면, 전기화학 전지 내에 다량의 애노드 활성 물질 및/또는 전해질을 포함시킬 필요가 없을 수 있도록, 활성 물질의 고갈을 감소시키고/시키거나 방지할 수 있다. 예를 들어, 전지의 충전 또는 방전 동안 활성 물질이 거의 또는 실질적으로 전혀 고갈되지 않을 수 있도록, 전지 사용 전에 또는 전지 수명의 초기 단계에(예를 들어, 5회 미만의 충방전 사이클) 전지에 힘을 가할 수 있다. 전지의 충전-방전 동안 활성 물질 손실을 조정할 필요를 감소시키고/시키거나 없앴으로써, 비교적 소량의 애노드 활성 물질을 사용하여 본원에 기재되는 전지 및 장치를 제조할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 본 발명은 수명 내에서 5회 미만으로 충전 및 방전된 전기화학 전지를 포함하는 장치에 관한 것으로, 이 때 전지는 애노드, 캐소드 및 전해질을 포함하고, 애노드는 전지의 전체 방전 사이클 1회 동안 이온화될 수 있는 애노드 활성 물질의 양의 5배 이하를 포함한다. 일부 경우에, 애노드는 전지의 전체 방전 사이클 1회 동안 이온화될 수 있는 리튬의 양의 4배 이하, 3배 이하, 2배 이하 또는 1.5배 이하를 포함한다.

[0124] 몇몇 경우에, 본원에 기재되는 장치는 전기화학 전지를 포함할 수 있으며, 이 때 전지는 애노드 활성 물질, 캐소드 활성 물질 및 전해질을 포함하며, 애노드중 애노드 활성 물질의 양 대 캐소드중 캐소드 활성 물질의 양의 비는 몰 기준으로 약 5:1 미만, 약 3:1 미만, 약 2:1 미만, 또는 약 1.5:1 미만이다. 예를 들어, 전지는 활성 애노드 물질로서 리튬을, 또한 활성 캐소드 물질로서 황을 포함할 수 있으며, 이 때 Li:S의 몰비는 약 5:1 미만이다. 몇몇 경우, 리튬 대 황의 몰비, 즉 Li:S는 약 3:1 미만, 약 2:1 미만, 또는 약 1.5:1 미만이다. 몇몇 실시양태에서, 중량을 기준으로 한 애노드 활성 물질(예컨대, 리튬) 대 캐소드 활성 물질의 비는 약 2:1 미만, 약 1.5:1 미만, 약 1.25:1 미만, 또는 약 1.1:1 미만일 수 있다. 예를 들어, 전지는 활성 애노드 물질로서 리튬을, 또한 활성 캐소드 물질로서 황을 포함할 수 있으며, 이 때 Li:S의 중량비는 약 2:1 미만, 약 1.5:1 미만, 약 1.25:1 미만 또는 약 1.1:1 미만이다.

[0125] 활성 애노드 물질 및/또는 전해질 물질을 더욱 소량으로 사용하면, 유리하게도 전기화학 전지 또는 그의 일부의 두께를 감소시킬 수 있다. 일부 실시양태에서, 애노드 층과 전해질 층은 함께 약 500  $\mu$ 의 최대 두께를 갖는다. 몇몇 경우에, 애노드 층과 전해질 층은 함께 약 400  $\mu$ , 약 300  $\mu$ , 약 200  $\mu$ , 약 100  $\mu$ , 약 50  $\mu$  또는 일부 경우 약 20  $\mu$ 의 최대 두께를 갖는다.

[0126] 본원에 기재되는 애노드는 다양한 전기 활성 물질을 포함할 수 있다. 본원에 기재되는 전기화학 전지의 애노드 중 애노드 활성 물질로서 사용하기에 적합한 전기 활성 물질은 리튬 호일 및 전도성 기관 상에 침착된 리튬 같은 리튬 금속, 및 리튬 합금(예컨대, 리튬-알루미늄 합금 및 리튬-주석 합금)을 포함하지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 이들이 바람직한 음극 물질이기는 하지만, 다른 전지 화학을 갖는 집전 장치도 이용할 수 있다. 일부 실시양태에서는, 애노드가 하나 이상의 결합체 물질(예컨대, 중합체 등)을 포함할 수 있다.

[0127] 일부 실시양태에서, 애노드 활성 층의 전기 활성 리튬-함유 물질은 50중량%보다 많은 리튬을 포함한다. 일부 경우, 애노드 활성 층의 전기 활성 리튬-함유 물질은 75중량%보다 많은 리튬을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 애노드 활성 층의 전기 활성 리튬-함유 물질은 90중량%보다 많은 리튬을 포함한다.

- [0128] 양극 및/또는 음극은, 본원에 참고로 인용되는 미카일릭(Mikhaylik) 등의 미국 특허원 제 12/312,764 호(출원일: 2009년 5월 26일, 발명의 명칭: "전해질의 분리")에 기재되어 있는 것과 같은, 적합한 전해질과 우호적으로 상호작용하는 하나 이상의 층을 임의적으로 포함할 수 있다.
- [0129] 전기화학 전지 또는 배터리 전지에 사용되는 전해질은 이온의 저장 및 수송을 위한 매질로서의 기능을 할 수 있으며, 고체 전해질 및 겔 전해질의 특수한 경우에 이들 물질은 애노드와 캐소드 사이의 분리막으로서 추가로 작용할 수 있다. 물질이 애노드와 캐소드 사이에서 이온(예컨대, 리튬 이온)의 수송을 용이하게 하는 한, 이온을 저장 및 수송할 수 있는 임의의 액체, 고체 또는 겔 물질을 사용할 수 있다. 전해질은 전기 비-전도성이어서 애노드와 캐소드 사이에서의 단락을 방지한다. 일부 실시양태에서, 전해질은 비-고체 전해질을 포함할 수 있다.
- [0130] 일부 실시양태에서, 전해질은 제조 공정의 임의의 시점에서 첨가될 수 있는 유체를 포함한다. 일부 경우에는, 캐소드와 애노드를 제공하고, 애노드의 활성 표면에 수직인 이방성 힘 성분을 가한 다음, 전해질이 캐소드 및 애노드와 전기화학적으로 연통하도록 유체 전해질을 첨가함으로써, 전기화학 전지를 제조할 수 있다. 다른 경우에는, 이방성 힘 성분을 가하기 전 또는 가함과 동시에 유체 전해질을 전기 화학 전지에 첨가할 수 있으며, 그 후 전해질은 캐소드 및 애노드와 전기화학적으로 연통된다.
- [0131] 전해질은 이온 전도를 제공하기 위하여 하나 이상의 이온성 전해질 염 및 하나 이상의 액체 전해질 용매, 겔 중합체 물질 또는 중합체 물질을 포함할 수 있다. 적합한 비-수성 전해질은 액체 전해질, 겔 중합체 전해질 및 고체 중합체 전해질로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하는 유기 전해질을 포함할 수 있다. 리튬 배터리용 비-수성 전해질의 예는 도니니(Dorniney)의 문헌[Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives, 제4장, pp. 137-165, Elsevier, 암스테르담 (1994)]에 기재되어 있다. 겔 중합체 전해질 및 고체 중합체 전해질의 예는 알람기르(Alamgir) 등의 문헌[Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives, 제3장, pp. 93-136, Elsevier, 암스테르담 (1994)]에 기재되어 있다. 본원에 기재되는 배터리에 사용될 수 있는 불균질 전해질 조성물은 본원에 참고로 인용되는 미카일릭 등의 미국 특허원 제 12/312,764 호(출원일: 2009년 5월 26일, 발명의 명칭: "전해질의 분리")에 기재되어 있다.
- [0132] 유용한 비-수성 액체 전해질 용매의 예는 예컨대 N-메틸 아세트아마이드, 아세토나이트릴, 아세탈, 케탈, 에스터, 카보에이트, 설펜, 설파이트, 설펜올레인, 지방족 에터, 환상 에터, 글라임, 폴리에터, 포스페이트 에스터, 실록세인, 다이옥솔레인, N-알킬피롤리돈, 상기 화합물의 치환된 형태 및 이들의 블렌드 같은 비-수성 유기 용매를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 상기 화합물의 플루오르화된 유도체도 액체 전해질 용매로서 유용하다.
- [0133] 일부 경우, 수성 용매를 전해질로서 예컨대 리튬 전지에 사용할 수 있다. 수성 용매는 물을 포함할 수 있고, 물은 이온성 염 같은 다른 성분을 함유할 수 있다. 상기 나타낸 바와 같이, 일부 실시양태에서, 전해질은 전해질중 수소 이온의 농도를 감소시키기 위하여 수산화리튬, 또는 전해질을 염기성으로 만드는 물질 같은 물질을 포함할 수 있다.
- [0134] 액체 전해질 용매는 또한 겔 중합체 전해질, 즉 반-고체 망상조직을 형성하는 하나 이상의 중합체를 포함하는 전해질의 가소화제로서 유용하다. 유용한 겔 중합체 전해질의 예는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리실록세인, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리에터, 설펜화된 폴리이미드, 과플루오르화된 막[나피온(NAFION) 수지], 폴리다이비닐 폴리에틸렌 글라이콜, 폴리에틸렌 글라이콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 다이메타크릴레이트, 폴리설펜, 폴리에터설펜, 상기 화합물의 유도체, 상기 화합물의 공중합체, 상기 화합물의 가교결합된 망상조직 구조체, 및 상기 화합물의 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 중합체 및 임의적으로 하나 이상의 가소화제를 포함하는 전해질을 포함하지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 일부 실시양태에서, 겔 중합체 전해질은 불균질 전해질의 10 내지 20부피%, 20 내지 40부피%, 60 내지 70부피%, 70 내지 80부피%, 80 내지 90부피% 또는 90 내지 95부피%를 차지한다.
- [0135] 일부 실시양태에서는, 하나 이상의 고체 중합체를 사용하여 전해질을 형성할 수 있다. 유용한 고체 중합체 전해질의 예는 폴리에터, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리실록세인, 상기 화합물의 유도체, 상기 화합물의 공중합체, 상기 화합물의 가교결합된 망상조직 구조체, 및 상기 화합물의 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 중합체를 포함하는 전해질을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.
- [0136] 전해질을 형성하는 것으로 당 업계에 공지되어 있는 전해질 용매, 겔화제 및 중합체에 더하여, 전해질은 당 업

계에 마찬가지로 공지되어 있는 하나 이상의 이온성 전해질 염을 추가로 포함하여 이온 전도율을 증가시킬 수 있다.

[0137] 본 발명의 전해질에 사용하기 위한 이온성 전해질 염의 예는  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB(Ph)}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiC(SO}_2\text{CF}_3)_3$  및  $\text{LiN(SO}_2\text{CF}_3)_2$ 를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 유용할 수 있는 다른 전해질 염은 리튬 폴리설파이드 ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ) 및 유기 폴리설파이드의 리튬 염 ( $\text{LiS}_x\text{R}$ ) (여기에서,  $x$ 는 1 내지 20의 정수이고,  $n$ 은 1 내지 3의 정수이며,  $R$ 은 유기 기임), 및 리(Lee) 등의 미국 특허 제 5,538,812 호에 개시되어 있는 것을 포함한다.

[0138] 일부 실시양태에서, 전기화학 전지는 캐소드와 애노드 사이에 삽입된 분리막을 추가로 포함할 수 있다. 분리막은 애노드와 캐소드를 서로 분리 또는 절연시켜 단락을 방지하고, 애노드와 캐소드 사이에서의 이온 수송을 허용하는 고체 비-전도성 또는 절연성 물질일 수 있다. 일부 실시양태에서, 다공성 분리막은 전해질에 대해 투과성일 수 있다.

[0139] 분리막의 공극은 부분적으로 또는 실질적으로 전해질로 채워질 수 있다. 분리막은 전지의 제조 동안 애노드와 캐소드 사이에 끼워지는 다공성의 자유 직립형 필름으로서 공급될 수 있다. 다르게는, 예를 들어 칼슨(Carlson) 등의 PCT 특허 공개 WO 99/33125 호 및 베이글리(Bagley) 등의 미국 특허 제 5,194,341 호에 기재되어 있는 바와 같이, 다공성 분리막 층을 전극중 하나의 표면에 직접 적용시킬 수 있다.

[0140] 다양한 분리막 물질이 당 업계에 공지되어 있다. 적합한 고체 다공성 분리막 물질의 예는 예컨대 폴리에틸렌 [예를 들어, 토넨 케미칼 코포레이션(Tonen Chemical Corp)에서 제조한 세텔라(SETELA)<sup>TM</sup>] 및 폴리프로필렌 같은 폴리올레핀, 유리 섬유 여과지 및 세라믹 물질을 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 예를 들어, 일부 실시양태에서 분리막은 미세다공성 폴리에틸렌 필름을 포함한다. 본 발명에 사용하기 적합한 분리막 및 분리막 물질의 다른 예는 미세다공성 제로겔 층, 예를 들어 미세다공성 슈도-비마이트 층을 포함하는 것으로, 이는 자유 직립형 필름으로서 제공될 수 있거나 또는 공동 양수인인 칼슨 등의 미국 특허 제 6,153,337 호 및 제 6,306,545 호에 기재되어 있는 바와 같이 전극중 하나에 직접 코팅함으로써 제공될 수 있다. 고체 전해질 및 겔 전해질도 이들의 전해질 기능에 더하여 분리막으로서의 기능도 할 수 있다.

[0141] 하기 문서가 본원에 참고로 인용된다: 미국 특허 가출원 제 61/237,903 호(출원일: 2009년 8월 28일, 발명의 명칭: "황을 포함하는 다공성 구조체를 포함하는 전기화학 전지"); 미국 특허 제 7,247,408 호(출원일: 2001년 5월 23일, 발명의 명칭: "전기화학 전지용 리튬 애노드"); 미국 특허 제 5,648,187 호(출원일: 1996년 3월 19일, 발명의 명칭: "리튬-중합체 배터리용의 안정화된 애노드"); 미국 특허 제 5,961,672 호(출원일: 1997년 7월 7일, 발명의 명칭: "리튬-중합체 배터리용의 안정화된 애노드"); 미국 특허 제 5,919,587 호(출원일: 1997년 5월 21일, 발명의 명칭: "신규 복합체 캐소드, 신규 복합체 캐소드를 포함하는 전기화학 전지 및 이를 제조하는 방법"); 미국 특허원 제 11/400,781 호(출원일: 2006년 4월 6일, 발명의 명칭: "재충전가능한 리튬/물, 리튬/공기 배터리"); 국제 특허원 PCT/US2008/009158 호(출원일: 2008년 7월 29일, 발명의 명칭: "리튬 배터리에서의 팽윤 억제"); 미국 특허원 제 12/312,764 호(출원일: 2009년 5월 26일, 발명의 명칭: "전해질의 분리"); 국제 특허원 PCT/US2008/012042 호(출원일: 2008년 10월 23일, 발명의 명칭: "배터리 전극용 프라이머"); 미국 특허원 제 12/069,335 호(출원일: 2008년 2월 8일, 발명의 명칭: "에너지-저장 장치용 보호 회로"); 미국 특허원 제 11/400,025 호(출원일: 2006년 4월 6일, 발명의 명칭: "재충전가능한 리튬 배터리를 비롯한 수성 및 비-수성 전기화학 전지에서의 전극 보호"); 미국 특허원 제 11/821,576 호(출원일: 2007년 6월 22일, 발명의 명칭: "리튬 합금/황 배터리"); 미국 특허원 제 11/111,262 호(출원일: 2005년 4월 20일, 발명의 명칭: "리튬 황 재충전가능한 배터리 연료 게이지 시스템 및 방법"); 미국 특허원 제 11/728,197 호(출원일: 2007년 3월 23일, 발명의 명칭: "중합성 단량체 및 비-중합성 담체 용매/염 혼합물/용액의 동시-플래시 증발"); 국제 특허원 PCT/US2008/010894 호(출원일: 2008년 9월 19일, 발명의 명칭: "리튬 배터리용 전해질 첨가제 및 관련 방법"); 국제 특허원 PCT/US2009/000090 호(출원일: 2009년 1월 8일, 발명의 명칭: "다공성 전극 및 관련 방법"); 미국 특허원 제 12/535,328 호(출원일: 2009년 8월 4일, 발명의 명칭: "전기화학 전지에서의 힘 가하기"); 미국 특허원 제 12/727,862 호(출원일: 2010년 3월 19일, 발명의 명칭: "리튬 배터리용 캐소드"); 미국 특허원 제 12/471,095 호(출원일: 2009년 5월 22일, 발명의 명칭: "밀폐형 샘플 홀더 및 제어된 대기 환경하에서 미량 분석을 수행하는 방법"); 본원과 동일자로 출원된 미국 특허원(발명의 명칭: "전기화학 전지용 방출 시스템") (2009년 8월 24일자로 출원되고 발명의 명칭이 "전기화학 전지용 방출 시스템"인 미국 특허 가출원 제 61/236,322 호에 기초한 우선권을 주장함); 본원과 동일자로 출원된 미국 특허 가출원(발명의 명칭: "전기화학 전지용 분리막"); 본원과 동일자로 출원된 미국 특허원(발명의 명칭: "전기화학 전지"); 및 본원과 동일자로 출



원된 3개의 미국 특허원(발명의 명칭: "황을 포함하는 다공성 구조체를 포함하는 전기화학 전지").

[0142] 하기 실시예는 본 발명의 특정 실시양태를 예시하고자 하며, 본 발명의 전체 영역을 예시하지는 않는다.

[0143] **실시예 1**

[0144] 본 실시예는 황을 포함하는 입자가 침착된 다공성 지지 구조체를 포함하는 캐소드의 제조 및 시험을 기재한다. 원소 황[위스콘신주 밀워키에 소재하는 알드리치 케미칼 캄파니(Aldrich Chemical Company)에서 구입함] 100g을 응축기가 설치된 둥근 바닥 플라스크에서 103℃의 톨루엔(알드리치) 1200mL에 용해시켰다. 프린텍스(Printex)<sup>®</sup> XE-2[오하이오주 애크론에 소재하는 데구싸 코포레이션(Degussa Corporation)에서 구입한 탄소 안료] 전도성 탄소(표면적 800 내지 1000m<sup>2</sup>/g, 흡수 강성도 350 내지 410mL 다이뷰틸 프탈레이트(DBP)/100g XE-2)를 용액에 첨가하였다. 용액이 탄소에 의해 급속하게 흡수되었다. 2시간동안 교반한 후, 혼합물을 실온으로 냉각시켰으며, 이 때 황은 톨루엔에서 더 낮은 용해도를 가졌다(84mM). 냉각 후, 황은 탄소 공극에서 결정화되었으며, 과량의 톨루엔을 여과해내었다.

[0145] 황이 채워진 탄소 물질을 건조시키고, 아이소프로판올과 물의 1:1 중량비 혼합물에 용해된 적절한 양의 폴리비닐 알콜 결합제[셀라니즈 코포레이션(Celanese Corporation)의 셀볼(Celvol) 425]와 혼합하였다. 캐소드 슬러리를 전도성 탄소로 코팅된 알루미늄 호일 기관[올 호일즈(All Foils)로부터의 7μm 두께] 상으로 코팅하였다. 건조 후, 코팅된 캐소드 활성 층의 두께는 약 110μm이었다. 생성된 캐소드는 도 4a에 도시된 바와 같이, 코팅하기가 용이하였고, 작은 입자 크기의 황의 균질한 분포를 포함하였으며, 균일한 공극률을 가졌다.

[0146] 시험하기 위하여, 캐소드를 포함하는 전기화학 전지를 조립하였다. 애노드로는 리튬 금속(>99.9% Li, 노쓰 캐롤라이나주 킹스 마운틴 소재의 켐탈-풋 코포레이션(Chemetall-Foote Corp.)으로부터의 2mil 두께 호일)을 사용하였다. 전해질은 1,3-다이옥솔레인과 다이메톡시에테인의 1:1 중량비의 혼합물 중에 리튬 비스(트라이플루오로메테인 설펜올)이미드[미네소타주 세인트 폴 소재의 3엠 코포레이션(3M Corporation)에서 구입가능한 리튬 이미드] 8부, 질산리튬(위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니에서 구입할 수 있음) 3.8부, 질산구아니딘(또한 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니에서 구입할 수 있음) 1부, 및 질산피리딘(피리딘 및 질산으로부터 자사에서 합성함) 0.4부를 포함하였다. 전해질은 50ppm 미만의 물 함량을 가졌다. 9μm 세텔라[일본 동경 소재의 토넨 케미칼 캄파니, 및 뉴욕주 피즈포드 소재의 모빌 케미칼 캄파니(Mobil Chemical Company), 필름즈 디비전(Films Division)에서 구입가능한 폴리올레핀 분리막]를 포함하는 다공성 분리막을 애노드와 캐소드 사이에 포함시켰다. 애노드, 캐소드, 분리막 및 전해질을 6×(캐소드/분리막/애노드)의 층상 구조체로 적층하고, 이를 2개의 평행한 판 사이에서 196N/cm<sup>2</sup>(약 20kg-힘/cm<sup>2</sup>)의 압력으로 압축하였다. 액체 전해질이 분리막과 캐소드의 빈 구역을 채워 약 100cm<sup>2</sup>의 전극 면적을 갖는 각기동형 전지를 제조하였다. 밀봉 후, 전지를 24시간동안 저장하였다. 충방전 사이클을 각각 40mA 및 25mA에서 수행하였다. 방전 컷오프(cutoff) 전압은 1.7V였고, 충전 컷오프 전압은 2.5V였다. 도 5a는 사이클의 수의 함수로서의 복합체 전극의 비방전용량의 플롯(\*로 표시함)을 포함한다. 도 5b는 충방전율의 함수로서의, 최초 최대치에 대한 백분율로서 표현된 전지의 용량의 플롯(\*로 표시됨)을 포함한다. 비방전용량은 다수회의 사이클에 걸쳐 비교적 높게 유지되었다. 또한, 전지는 비교적 높은 충방전율에서 비교적 높은 용량을 유지하였다.

[0147] 본 실시예는 황과 탄소의 기계적 혼합물을 포함하는 캐소드의 제조 및 시험을 기재한다. 첫번째 시도는 혼합물 중 1:1의 탄소-대-황 비를 포함하였다. 그러나, 1:1 혼합물은 코팅기 상에서 효과적으로 침착될 수 없었다. 후속 실험에서는, 원소 황(위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니) 55부, 전도성 탄소 안료 프린텍스<sup>®</sup> XE-2 40부 및 폴리비닐 알콜 결합제 5부를 포함하는 혼합물을 제조함으로써 캐소드를 제조하였다. 혼합물을 아이소프로판올과 물의 1:1 중량비의 혼합물에 용해시켰다. 용액을 7μm 두께의 전도성 탄소 코팅된 알루미늄 호일 기관 상에 코팅하였다. 건조 후, 코팅된 캐소드 활성 층 두께는 약 90μm이었다. 생성된 캐소드는 도 4b에 도시된 바와 같이 큰 황 입자 및 탄소 응집체를 가져 매우 불균질하였다.

[0148] 실시예 1에 기재되어 있는 방법에 따라, 시험하기 위해 캐소드를 포함하는 전기화학 전지를 조립하였다. 도 5a는 사이클의 수의 함수로서의, 기계적으로 혼합된 캐소드를 포함하는 전지의 비방전용량의 플롯(◇로 표시됨)을 포함한다. 도 5b는 충방전율의 함수로서의, 최초 최대치에 대한 백분율로서 표시되는 기계적으로 혼합된 캐소드를 포함하는 전지의 용량의 플롯(◇로 표시됨)을 포함한다. 기계적으로 혼합된 캐소드를 포함하는 전지의 비방전용량은 시험된 사이클 횟수에 걸쳐 비교적 낮았다. 또한, 기계적으로 혼합된 캐소드를 포함하는 전지는 더 높은 충방전율에서 용량의 훨씬 더 큰 감소를 나타내었다.

[0149] 실시예 2

[0150] 본 실시예는 전도성 탄소를 포함하는 다공성 지지체 물질에 황을 침착시키기 위한 열 가공 계획의 용도를 기재한다. 하기 전도성 탄소를 시험하였다: 프린텍스® XE-2, 볼칸(Vulcan) XC72R[텍사스주 탬파 소재의 캐봇 코포레이션(Cabot Corporation)] 및 SAB[서위니건(Shawinigan) 아세틸렌 블랙, 원래는 텍사스주 더 우들랜즈 소재의 셰브론 필립스(Chevron Phillips)에서 구입할 수 있었음]. 황과 혼합하기 전에 배기되는 둥근 바닥 플라스크에서 전도성 탄소를 300 내지 450℃에서 5 내지 6시간동안 가열하였다. 황 분말[매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 애서 코포레이션(Alfa Aesar Corporation)]과 전도성 탄소를 불활성 Ar 대기하에 함께 혼합하였다.

[0151] 혼합물을 진공하에 5 내지 6시간동안 황의 용점을 지나 160℃까지 가열하여, S<sub>8</sub>을 포함하는 황색의 저점도 유체를 생성시켰다. 황의 용점을 지나 혼합물을 가열하면, 용매를 사용하지 않고도 탄소 입자의 공극에 액체 황을 침착시켰다. 이어, 온도를 감압하에 4 내지 6시간동안 250 내지 300℃로 높여, 흡착된 황의 중합을 수행하였다. 또한, 가열은 균일한 표면 분포를 생성시키는데 도움이 되었다. 중합 단계 후, 복합체를 신속하게 냉각시켜 중합체 황 및 탄소를 포함하는 복합체를 생성시켰다.

[0152] 다양한 유형의 탄소를 사용하여, 이용가능한 공극 부피 및 탄소의 표면적에 따라, 6:1 내지 1:1의 S:C 비로 황이 채워진 탄소 복합체를 제조하였다. 도 6a는 황-탄소 복합체 입자의 외부 표면의 2차 전자 이미지를 포함한다. 도 6b 및 도 6c는 도 6a에 도시된 복합체 입자의 외부 표면 상의 (6b) 황 및 (6c) 탄소 분포를 개략적으로 나타내는 X-선 스펙트럼 이미지를 포함한다. 도 6b 및 도 6c의 이미지는 황과 탄소가 복합체 입자의 외부 표면에 걸쳐 균일하게 분포되었음을 나타낸다. 도 6d는 황-탄소 복합체 입자의 내부 표면의 2차 전자 이미지를 포함한다. 도 6e 및 도 6f는 도 6d에 도시된 복합체 입자의 내부 표면 상의 (6e) 황 및 (6f) 탄소의 분포를 개략적으로 보여주는 X-선 스펙트럼 이미지를 포함한다. 도 6e 및 도 6f의 이미지는 황 및 탄소가 복합체 입자의 내부 표면에 걸쳐 균일하게 분포되었음을 나타낸다.

[0153] 황-탄소 복합체를 적절한 양의 폴리비닐 알콜 결합제 또는 젤라틴 B[위스콘신주 밀워키에 소재하는 시그마-알드리치 케미칼 캄파니(Sigma-Aldrich Chemical Company)]와 혼합하고, 아이소-프로판올과 물의 1:1 중량비의 혼합물에 용해시켰다. 애노드 슬러리를 실시예 1에 기재된 것과 유사한 방식으로 전도성의 탄소-코팅된 알루미늄 호일 기판(두께 7 μ) 상에 코팅하였다.

[0154] 생성된 복합체 캐소드 물질은 비교적 높은 밀도, 균일한 공극률 및 균질한 황 분포를 가졌다. 황-탄소 복합체는 구조 및 전도율을 촉진하는데 유용할 수 있는 확장되고 깨끗한 황-탄소 간극을 함유하였다. 또한, 이 공정은 폐기물을 거의 내지 전혀 생성시키지 않으며 기계적 밀링을 필요로 하지 않았다. 또한, 임의의 가공 단계에서 열-진공 활성화 동안 다양한 기체 또는 증기 처리에 의해 탄소 및 복합체를 용이하게 개질시켜, 융통성 있는 기능화 수단을 제공하였다(예를 들어, 금속, 산화물 분말, 황화물 분말, 나노튜브, 중합체 거대분자 등을 통해). 복합체 캐소드는 또한 비교적 코팅하기가 용이하였고, 사이클 동안 비교적 안정하고 조성 면에서 일정하였다.

[0155] 시험하기 위하여, 캐소드를 포함하는 전기화학 전지를 조립하였다. 리튬 금속(>99.9% Li, 2밀 두께의 호일)을 애노드로서 사용하였다. 전해질은 1,3-다이옥솔레인과 다이메톡시에테인의 1:1 중량비 혼합물 중에 리튬 비스(트라이플루오로메테인 설폰일)이미드 8부, 질산리튬 3.8부, 질산구아니딘 1부 및 질산피리딘(피리딘과 질산으로부터 자사에서 합성함) 0.4부를 포함하였다. 전해질은 50ppm 미만의 물 함량을 가졌다. 9 μ 세텔라 다공성 분리막도 사용하였다.

[0156] 상기 구성요소를 캐소드/분리막/애노드의 층상 구조체로 조립하였으며, 이를 반으로 절첩하여 이중 전지(bicell)를 제조하였다. 이중 전지를 액체 전해질 약 0.4g을 갖는 호일 파우치에 넣었다. 24시간동안 저장한 후, 압축하지 않고 전지를 시험하였다. 도 7은 사이클의 수의 함수로서의, 복합체 캐소드를 포함하는 전지의 비방전용량의 플롯(\*로 표시됨)을 포함한다. 복합체 캐소드를 포함하는 전지는 기계적으로 혼합된 캐소드를 포함하는 전지에 비해 비교적 높은 방전 용량을 나타내었다.

[0157] 대조예 2

[0158] 본 실시예는 황과 탄소의 1:1 비의 기계적 혼합물을 포함하는 캐소드의 제조 및 시험을 기재한다. 대조예 1에서 보았던 바와 같이, 1:1 탄소-대-황 배합물은 코팅기에서 생성시키기가 극히 곤란하였다. 본 실시예에서는, 손으로 칠한 코팅을 제조하였다. 이 방법에 의해 제조된 전극은 실시예 2에 기재된 복합 구조체에서 관찰되는 것에 비해 2차수 이상 더 낮은 크기의 분산도를 나타내었다. 또한, 손으로 칠한 코팅은 코팅하기가 더욱 어려

웠고, 실시예 2에 기재된 복합체에 비해 사이클 동안 비교적 높은 조성 불안정성을 나타내었다.

[0159] 도 8a 및 도 8b는 각각 84:16의 S:XE2 비를 갖는, 원래의 복합체 캐소드(실시예 2에 기재됨) 및 기계적으로 혼합된 캐소드의 2차 전자 이미지를 포함한다. 도 9a 내지 도 9c는 복합체 캐소드(실시예 2)중 (9a) 황, (9b) 탄소 및 (9c) 알루미늄의 분포를 개략적으로 나타내는 X-선 스펙트럼 이미지를 포함한다. 또한, 도 9d 내지 도 9f는 기계적으로 혼합된 캐소드에서의 (9d) 황, (9e) 탄소 및 (9f) 알루미늄의 분포를 개략적으로 보여주는 X-선 스펙트럼 이미지를 포함한다. 복합체 캐소드는 기계적으로 혼합된 캐소드에 비해 3개 성분 모두의 비교적 균일한 분포를 포함한다. 또한, 실시예 2에 기재된 복합체 캐소드의 도메인 구조가 발생되지 않았다. 복합체 캐소드에서의 균열의 굵기는 기계적으로 혼합된 캐소드보다 2배 더 작았으며, 복합체 캐소드의 균열 밀도는 기계적으로 혼합된 캐소드에서 관찰된 것보다 상당히 더 낮았다.

[0160] 기계적으로 혼합된 캐소드를 포함하는 전기화학 전지를, 실시예 2에 기재된 방법에 따라 시험하기 위하여 조립하였다. 도 7은 사이클의 수의 함수로서의, 기계적으로 혼합된 캐소드를 포함하는 전지의 비방전용량의 플롯(□로 표시됨)을 포함한다. 기계적으로 혼합된 캐소드를 포함하는 전지는 복합체 캐소드를 포함하는 전지에 비해 비교적 낮은 방전 용량을 나타내었다.

### [0161] 실시예 3

[0162] 본 실시예에는 니켈 발포체를 사용하여 제조되는 캐소드의 제조 및 시험을 기재한다. 아이소프로판올과 물의 1:1 중량비의 혼합물에 용해된 원소 황 75부, 프린텍스® XE-2 20부, 흑연 분말(위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니) 4부 및 폴리비닐 알콜(셀라니즈 코포레이션의 셀볼 425) 1부의 혼합물로 니켈 발포체[노바멧(Novamet)에서 공급되는 인코포움(Incofoam), 450  $\mu$  공극, 320g/cm<sup>2</sup>의 밀도]의 공극을 채움으로써 캐소드를 제조하였다. 혼합물을 첨가할 때, 니켈 발포체의 공극 내에 직경 10  $\mu$  미만의 공극이 형성되었으며, 여기에 황이 침착되었다.

[0163] 시험하기 위하여, 캐소드를 포함하는 전기화학 전지를 조립하였다. 리튬 금속(>99.9% Li, 2밀 두께의 호일)을 애노드로서 사용하였다. 전해질은 1,3-다이옥솔레인과 다이메톡시에테인의 1:1 중량비의 혼합물 중에 리튬 비스(트라이플루오로메테인 설폰일)이미드 14부 및 질산리튬 4부를 포함하였다. 전해질은 50ppm 미만의 물 함량을 가졌다. 9  $\mu$  세텔라 다공성 분리막도 사용하였다.

[0164] 상기 구성요소를 캐소드/분리막/애노드의 층상 구조체로 조립하고, 이를 반으로 절첩하여 이중 전지를 제조하였다. 액체 전해질 약 0.4g을 갖는 호일 파우치에 이중 전지를 넣었다. 24시간동안 저장한 후, 전지의 반을 압축하지 않고 시험하였으며, 나머지 반을 2개의 평행한 판 사이에서 98N/cm<sup>2</sup>(약 10kg-힘/cm<sup>2</sup>)의 압력으로 압축하였다. 액체 전해질이 분리막과 캐소드의 빈 구역을 채워 약 33cm<sup>2</sup>의 전극 면적을 갖는 각기동형 전지를 생성시켰다. 각각 13.7mA 및 7.8mA에서 방전-충전 사이클을 수행하였다. 방전 컷오프 전압은 1.7V였고 충전 컷오프 전압은 2.5V였다. 도 10은 본 실시예에서 제조된 캐소드를 포함하는 전기화학 전지의 충방전 사이클의 수의 함수로서의 비방전용량의 플롯을 포함한다. 니켈 발포체 전극은 40회의 충방전 사이클 후에도 비교적 높은 방전 용량을 지속적으로 나타내었다. 전지에 98N/cm<sup>2</sup>(약 10kg-힘/cm<sup>2</sup>)의 압력을 가함으로써, 약 30회의 사이클 후에 더욱 균일한 사이클 성능을 나타내었다. 니켈 발포체를 사용하고 압력을 가함으로써, 감소된 페이드 속도(fade rate) 및 연장된 사이클 수명을 달성하였다. 또한, 분극 속도 증가는 니켈 발포체 전지의 경우, 특히 압력이 가해졌을 때 훨씬 더 느려졌다.

### [0165] 대조예 3

[0166] 본 실시예에서는, 아이소프로판올과 물의 1:1 중량비의 혼합물에 용해된 원소 황 75부, 프린텍스® XE-2 20부, 흑연 분말 4부 및 폴리비닐 알콜 1부의 혼합물을 두께 7  $\mu$ 의 전도성 탄소 코팅된 알루미늄 호일 기판 상으로 코팅함으로써, 캐소드를 제조하였다. 건조 후, 코팅된 캐소드 활성 층의 두께는 약 90  $\mu$ 이었다. 실시예 3에 개략적으로 기재된 바와 같이 전지를 조립 및 시험하였다. 사이클 결과는 도 10에 요약된다. 알루미늄 호일 기판 상에 침착된 캐소드를 포함하는 전지는 니켈 발포체 캐소드를 포함하는 전지에 비해 비교적 더 낮은 비방전 용량을 나타내었다.

### [0167] 실시예 4

[0168] 본 실시예에는 소결된 니켈 캐소드를 포함하는 전기화학 전지의 제조 및 시험을 기재한다. 인코(Inco) 섬유상 니

켈 분말 유형 255[인코 스페셜 프로덕츠(Inco Special Products)]를 사용하여 소결된 니켈 캐소드를 갖는 전지를 제조하였다. 니켈 입자는 0.5 내지  $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 의 겉보기 밀도를 가졌다. 또한, 입자는 약  $1\mu$  내지 약  $100\mu$ 의 직경 및 약  $20\mu$ 의 중간 직경을 가졌다. 니켈 분말과 현탁 유체를 격렬하게 혼합하여 슬러리를 생성시킴으로써, 비교적 휘발성 액체인 아세톤에 니켈 분말을 현탁시켰다. 슬러리를 도가니에 부어넣고, 슬러리를 매끈하게 하여, 도가니 바닥 표면에 걸쳐 니켈 분말을 균일하고 편평하게 분포시켰다. 이어, 휘발성 현탁 유체를 실온에서 증발시켜, 니켈 입자의 비교적 정돈된 어레이를 남겼다.

[0169] 이 시점에서, 니켈 분말을 즉시 소결시켰다. 질소 95%와 수소 5%를 포함하는 환원성 대기에서 소결 공정을 수행하였다. 온도를  $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로  $800^\circ\text{C}$ 까지 급속하게 높이고 10분간 유지한 다음 가열 소자를 끄으로써 샘플을 로에서 냉각시킴에 의해, 니켈 분말을 소결시켰다. 소결된 최종 구조체는 약  $250\mu$ 의 두께, 및 약  $15\mu$ 에 중심을 둔 공극 크기 분포를 가졌다.

[0170] 이어, 소결된 니켈 다공성 지지 구조체에 황을 첨가하였다. 황을 혼입시키기 위하여, 오일 욕을 제조하고  $85^\circ\text{C}$ 로 가열하였다. 황으로 포화된 톨루엔을 함유하는 비커를 욕에 넣고 평형상태가 되도록 하였다. 확실히 포화 용액이 되도록 하기 위하여, 황을 필요에 따라 톨루엔에 첨가함으로써 소량의 황을 비커에서 제 2 상으로서 고체 형태로 유지시켰다. 톨루엔을 비커에 필요에 따라 첨가하여, 비커 내에서 거의 동일한 부피의 톨루엔을 항상 유지시켰다. 상당량의 시약(황 또는 톨루엔)을 첨가할 때마다 시스템을 평형 상태가 되도록 하였다. 니켈 전극을 황으로 포화된 톨루엔이 있는 비커에 침지시키고, 아르곤 스트림으로 건조시켰다. 배취의 모든 전극을 침지시킨 후, 이들을  $80^\circ\text{C}$ 의 진공 오븐에서 수시간동안(1시간 내지 하룻밤동안(약 14시간), 3 내지 4시간이 가장 통상적임, 오븐을 열었을 때 톨루엔 냄새가 존재하지 않는 한 아무런 효과가 없는 것으로 보임) 소성시켰다. 전극의 중량을 측정하고, 침지 전 중량과 비교하여 존재하는 황의 양을 결정하였다. 황의 양이 목적하는 양 미만이면 침지를 반복하였다. 황의 양이 목적하는 양보다 높으면 전극을 순수한 톨루엔에 재빨리 침지시킨 후 이전 절차에 따라 소성시켰다. 모든 전극에  $1.5$  내지  $2\text{mg S}_8/\text{cm}^2$ 가 로딩되었다. 최종 구조체의 공극률은 황을 용해시킨 후 니켈과 실질적으로 동일하였다.

[0171] 캐소드를 포함하는 전기화학 전지를 시험하기 위해 조립하였다. 애노드는 두께  $26\mu$ 의 증착된 리튬 필름을 포함하였다. 전해질은 1,3-다이옥솔레인과 다이메톡시에테인의 1:1 중량비의 혼합물 중에 리튬 비스(트라이플루오로메테인 설폰일)이미드 8부 및 질산리튬 4부를 포함하였다. 전해질은 50ppm 미만의 물 함량을 가졌다.  $16\mu$  세텔라 다공성 분리막을 또한 사용하였다. 상기 구성요소를 단면 애노드/분리막/ $2\times$ (2면 캐소드/분리막/ $2\times$  병렬 애노드/분리막)/2면 캐소드/분리막 단면 애노드의 층상 구조체로 조립하였다. 액체 전해질 약  $0.62\text{g}$ 을 갖는 호일 파우치에 이 편평한 전지를 넣었다. 24시간동안 저장한 후, 전지를 두 평행한 판 사이에서  $98\text{N}/\text{cm}^2$ (약  $10\text{kg}-\text{힘}/\text{cm}^2$ )의 압력으로 압축하였다. 액체 전해질이 분리막과 캐소드의 빈 구역을 채워, 약  $99.441\text{cm}^2$ 의 전극 면적을 갖는 편평한 전지를 제조하였다. 각각  $40\text{mA}$  및  $25\text{mA}$ 에서 방전-충전 사이클을 수행하였다. 방전 컷오프 전압은  $1.7\text{V}$ 였고, 충전 컷오프 전압은  $2.5\text{V}$ 였다.

[0172] 도 11은 충방전율의 함수로서의, 시험된 전지의 % 용량의 플롯을 포함한다. 전지는 표준 속도 시험이 종결되었을 때 15번째 방전까지도 정상적으로 사이클을 수행하였다.

[0173] 비교하기 위하여 기준(milestone) 캐소드를 사용하여 전기화학 전지를 제조하였다. 이 경우에는 캐소드가 황/XE-2/불칸 XC72R/PVOH의 55/20/20/4 혼합물을 포함한 것을 제외하고는 대조예 1에 기재된 바와 본질적으로 동일하게 기준 캐소드를 제조하였다. 도 11에서 볼 수 있는 바와 같이, 소결된 니켈 캐소드를 포함하는 전지는 기준 캐소드를 갖는 전지에 비해 더 높은 충방전율에서 더 높은 % 용량을 나타내었다.

#### [0174] 실시예 5

[0175] 본 실시예는 중합체 다공성 지지 구조체를 사용하여 제조되는 캐소드를 포함하는 전기화학 전지의 제조 및 시험을 기재한다. 발포제로서의 중탄산암모늄과 폴리비닐 알콜(PVA) 용액을 합함으로써 중합체 다공성 지지 구조체를 제조하였고, 불칸 탄소, 팀칼(TIMCAL) Ks6 흑연 및 탄소 섬유를 PVA 용액에 첨가하여 전기 전도율을 증가시켰으며, 보강제로서 작용하여 PVA 매트릭스의 기계적 특성을 개선시켰다.

[0176] 중탄산암모늄을 어트리터 밀(attritor mill)에서 미리 분쇄하여 입자 크기를 1 내지  $2\mu$  범위로 감소시켰다. 아이소프로필 알콜(IPA)을 이 밀링 동안 담체 용매로서 사용하였고, 밀링된 중탄산암모늄으로부터 진공 여과하였다. IPA의 마지막 양까지 제거하기 위하여, 중탄산암모늄을 개방된 팬에서 하룻밤동안 건조시켰다. 이 하룻



밤 동안의 건조 동안 중탄산암모늄의 약 20%를 승화로 손실하였다.

- [0177] 최종 슬러리를 제조하기 위하여, 불칸 XC72R 탄소 및 텅칼 KS6 흑연(직경  $6\mu$ 의 소판)을 함유하는 용액을 물, IPA 및 2-(2-에톡시에톡시)에탄올[즉, 도와놀(dowanol); 다우 케미칼(Dow Chemical)] 용매중 PVOH의 가용성 결합제 용액과 함께 분쇄하였다. 이 분쇄된 용액을 VKC2라고 한다.
- [0178] 제 2 분쇄 단계에서는, 폴리그래프(Polygraph) PR-24 탄소 섬유[파이로그래프 프로덕츠, 인코포레이티드(Pyrograf Products, Inc.),  $8\mu$  직경, 100 내지  $150\mu$  길이] 및 소량의 추가적인 물과 함께 어트리터 밀에서 20분동안 VKC2 용액을 분쇄하였다. 발포된 프라이머의 알루미늄 기관(실시에 1에 기재되어 있는 알루미늄 호일 기관과 동일한 유형)으로의 접착을 개선하기 위하여 물을 첨가하였다. 이어, 미리 분쇄된 중탄산암모늄을 중탄산암모늄 8중량부 대 원래의 프라이머 고체 1중량부의 비로 첨가하였다. 이 최종 혼합물을 10분간 분쇄한 다음 어트리터 밀로부터 방출하였다.
- [0179] 중탄산암모늄에 의해 형성되는 최종 공극 크기를 추가로 감소시키기 위하여, VKC2/섬유/중탄산암모늄 혼합물을 마이크로-플루이다이어(Micro-fluidizer)를 통해 통과시켰다. 하나의  $400\mu$  챔버를 사용하였고, 방출 압력은 5kpsi로 설정하였다.
- [0180] 제조된 날과 같은 날, 슬러리를 슬롯 다이를 이용하여 알루미늄 기관 상으로 코팅하였다. 코팅을 4대역 공기 대류 오븐[위스콘신주 드페레 소재의 맥텍 시스템즈(MEGTEC Systems)]에서 건조시켰다. 각 대역의 온도를  $25^{\circ}\text{C}$  내지 약  $85^{\circ}\text{C}$ 로 제어하여, 최종 캐소드 구조체에 공극을 형성하고 캐스트 슬러리의 취성/접착성을 제어하였다.
- [0181] 압축하기 전의 건조된 다공성 중합체 매트릭스의 두께는 약  $216.7\mu$ 이었다. 약  $98\text{N}/\text{cm}^2$ (약  $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ )의 힘을 가할 때, 중합체 매트릭스 두께는 약  $112.1\mu$ 이었다. 중합체 매트릭스의 중량은 약  $1.064\text{mg}/\text{cm}^2$ 이었다. 과량의 다이뷰틸 프탈레이트(DBP)를 갖는 백에 중량을 측정된 샘플을 넣어 샘플을 포화시키고 생성된 포화된 샘플의 중량을 다시 측정함으로써 다이뷰틸 프탈레이트(DBP) 이용가능한 빈 공간을 측정하였다. DBP 이용가능한 빈 공간은 한 면당 약  $0.0038\text{cm}^3/\text{cm}^2$ 이었으며, 이는  $1.85\text{mg S}_8/\text{cm}^2$ 에 대해 요구되는  $0.0015\text{cm}^3/\text{cm}^2$ 보다 상당히 더 컸다.
- [0182] 중합체 매트릭스의 BET 표면적 측정은 이용가능한 표면적이 약  $39\text{m}^2/\text{g}$ 임을 나타내었다.
- [0183] 도 12는 가해진 압력( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ , 이는 약 9.8을 곱함으로써  $\text{N}/\text{cm}^2$ 으로 전환될 수 있음)의 함수로서의 중합체 매트릭스 두께의 플롯을 포함한다. 3개의 샘플을 시험하였다. 샘플 1개당 총 4회의 사이클에 대해 가해지는 힘을  $0\text{kgf}/\text{cm}^2$ 에서  $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ 으로 증가시켰다(도 12에서 #1, #2, #3 및 #4로 라벨링됨). 힘이 가해질 때, 샘플의 두께를 측정하였다. 최초 사이클 후, 각 샘플의 두께는 그의 원래 두께의 약 45%까지 회복되었다. 샘플이 힘에 노출될 때, 발포체의 DBP 흡수는 최초 압축 전후에 크게 달라지지 않았다. 본 실시예에서 보고된 데이터는 최초 압축 후에 취한 것이었다.
- [0184] 전도성 중합체 매트릭스를 생성시킨 후, 중합체 매트릭스를 황으로 포화된 뜨거운 톨루엔 욕에 침지시킴으로써 황을 첨가하였다. 시험하기 위하여 캐소드를 포함하는 전기화학 전지를 조립하였다. 리튬 금속(>99.9% Li, 노쓰 캐롤라이나주 킹스 마운틴 소재의 캠틀-풋 코포레이션으로부터의 2밀 두께의 호일)을 애노드로 사용하였다. 전해질은 1,3-다이옥솔레인과 다이메톡시에테인의 1:1 중량비의 혼합물중에 리튬 비스(트라이플루오로메테인 설펜일)이미드(미네소타주 세인트 폴 소재의 3엠 코포레이션에서 입수가 가능한 리튬 이미드) 8부, 질산리튬(위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니에서 입수가 가능함) 3.8부, 질산구아니딘(위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니에서 입수가 가능함) 1부 및 질산피리딘(피리딘과 질산으로부터 자사에서 합성함) 0.4부를 포함하였다. 전해질은 50ppm 미만의 물 함량을 가졌다.  $9\mu\text{m}$  세텔라(일본 도쿄 소재의 토넨 케미칼 코포레이션 및 뉴욕주 피츠포드 소재의 모빌 케미칼 캄파니, 필름즈 디비전에서 입수할 수 있는 폴리올레핀 분리막)를 포함하는 다공성 분리막을 애노드와 캐소드 사이에 포함시켰다. 양면 캐소드를 분리막 및 애노드 호일로 둘러싼 다음, 호일 파우치에 넣었다. 이어, 액체 전해질 0.42g을 호일 파우치에 첨가한다. 액체 전해질이 분리막 및 캐소드의 빈 구역을 채워, 약  $31.8\text{cm}^2$ 의 전극 면적을 갖는 각기동형 전지를 형성한다. 밀봉 후, 전지를 24시간동안 저장하였다. 시험하기 전에, 전지를 두 개의 평행한 판 사이에서  $98\text{N}/\text{cm}^2$ (약  $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ )의 압력으로 압축한다. 각각 13.7mA 및 7.8mA에서 충방전 사이클을 수행하였다. 방전 컷오프 전압은 1.7V였고 충전 컷오프 전압



은 2.5V였다. 전기화학 전지를  $10\text{kgf}/\text{cm}^2$  (약  $98\text{N}/\text{cm}^2$ )의 압축력에 노출시켰다. 도 13은 충방전 사이클의 합수로서의 전지의 비방전용량의 플롯을 포함한다. 전지는 20회의 사이클을 통해 상당한 성능을 나타내었다.

[0185] 본원에서는 본 발명의 몇 가지 실시양태를 기재 및 예시하였지만, 당 업자는 본원에 기재된 기능을 수행하고/하거나 본원에 기재된 결과 및/또는 하나 이상의 이점을 획득하기 위하여 다양한 다른 수단 및/또는 구조를 용이하게 계획할 것이며, 이러한 변화 및/또는 변형은 각각 본 발명의 영역 내에 속하는 것으로 간주된다. 더욱 보편적으로, 당 업자는 본원에 기재된 모든 매개변수, 치수, 물질 및 구성이 예시적인 의미이고 실제 매개변수, 치수, 물질 및/또는 구성은 본 발명의 교시내용이 이용되는 특수한 용도 또는 용도들에 따라 달라짐을 용이하게 인지할 것이다. 당 업자는 통상적일 뿐인 실험을 이용하여 본원에 기재된 본 발명의 특정 실시양태에 대한 다수의 등가물을 인지하거나 확인할 수 있을 것이다. 따라서, 상기 실시양태는 단지 예시일 뿐이며, 첨부된 특허 청구범위 및 그의 등가물의 영역 내에서 구체적으로 기재되고 특허청구된 것 이외로 본 발명을 실행할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명은 본원에 기재된 각각의 개별적인 특징, 시스템, 제품, 물질, 키트 및/또는 방법에 관한 것이다. 또한, 이러한 특징, 시스템, 제품, 물질, 키트 및/또는 방법이 서로 불일치되지 않는다면, 둘 이상의 이러한 특징, 시스템, 제품, 물질, 키트 및/또는 방법의 임의의 조합은 본 발명의 영역 내에 포함된다.

[0186] 상세한 설명 및 특허청구범위에 사용되는 부정사 "하나"는 명백하게 달리 표시되지 않는 한 "하나 이상"을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0187] 상세한 설명 및 특허청구범위에 사용되는 구 "및/또는"은 이렇게 합쳐지는 요소(즉, 어떤 경우에는 합쳐져서 존재하고 다른 경우에는 분리되어 존재하는 요소)중 "어느 하나 또는 둘 다"를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 명백하게 달리 표시되지 않는 한, 구체적으로 인지되는 요소와 관련되는지 관련되지 않는지의 여부와는 관계없이, "및/또는" 절에 의해 구체적으로 인지되는 요소 외의 다른 요소가 임의적으로 존재할 수 있다. 따라서, 비한정적인 예로서, "포함하는" 같은 개방형(open-ended) 단어와 함께 사용될 때 "A 및/또는 B"의 인용은 하나의 실시양태에서는 B 없이 A(B 외의 요소를 임의적으로 포함함); 다른 실시양태에서는 A 없이 B(A 외의 요소를 임의적으로 포함함); 또 다른 실시양태에서는 A 및 B 둘 다(다른 요소를 임의적으로 포함함) 등을 일컬을 수 있다.

[0188] 상세한 설명 및 특허청구범위에 사용되는 "또는"은 상기 정의된 "및/또는"에서와 같은 의미를 갖는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 목록에서 품목을 분리하는 경우, "또는" 또는 "및/또는"은 포괄적인 것으로 해석된다. 즉, 다수의 요소 또는 요소의 목록중 하나 이상을 포함할 뿐만 아니라 하나보다 많은 것을 포함한다(임의적으로는 나열되지 않은 추가적인 품목을 포함함). "중 하나만" 또는 "중 정확히 하나" 같은 명백히 달리 표시되는 "만"이라는 용어 또는 특허청구범위에 사용될 때 "로 이루어진"은 다수의 요소 또는 요소의 목록중 정확하게 한 요소를 포함함을 가리킨다. 일반적으로, 본원에 사용되는 용어 "또는"은 "어느 하나의", "중 하나", "중 하나만" 또는 "중 정확히 하나" 같은 배타적인 용어가 앞에 사용될 때 배타적인 선택사항(즉, "하나 또는 다른 하나 또는 둘 다")으로서만 해석된다. 특허청구범위에 사용될 때 "로 본질적으로 이루어진"은 특허법 분야에서 사용되는 그의 통상적인 의미를 갖는다.

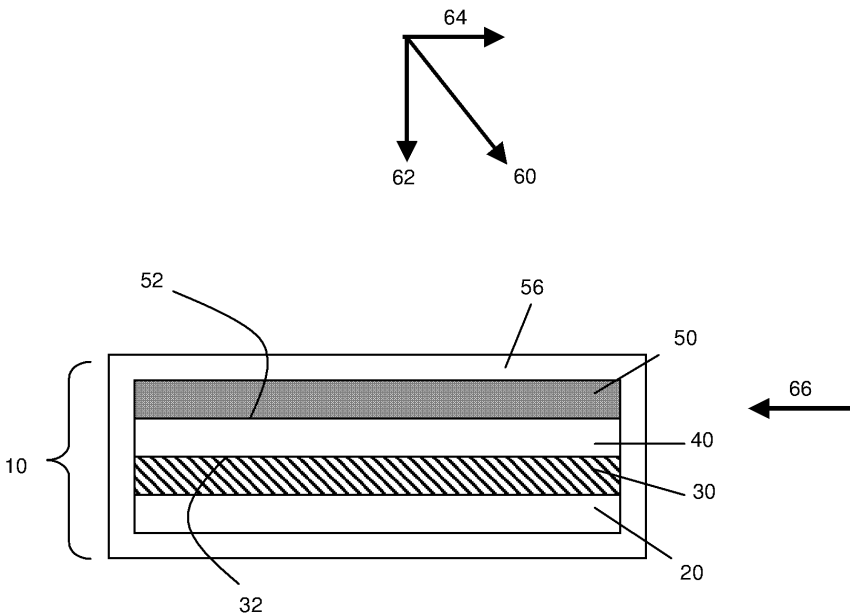
[0189] 상세한 설명 및 특허청구범위에 사용되는, 하나 이상의 요소의 목록에 관한 구 "하나 이상"은 요소의 목록에 있는 요소중 임의의 하나 이상으로부터 선택되지만 요소의 목록 내에 구체적으로 나열된 각각의 모든 요소중 하나 이상을 반드시 포함하지 않으며 요소의 목록에 있는 요소의 임의의 조합을 배제하지 않는 하나 이상의 요소를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 이 정의에 따르면, 구체적으로 확인된 요소에 관련되는지 관련되지 않는지에 관계없이, 구 "하나 이상"이 가리키는 요소의 목록 내에서 구체적으로 확인된 요소 외의 요소가 임의적으로 존재할 수 있다. 따라서, 비한정적인 예로서, "A 및 B중 하나 이상"(또는 마찬가지로 "A 또는 B중 하나 이상", 또는 마찬가지로 "A 및/또는 B중 하나 이상")은 한 실시양태에서 B 없이 하나 이상의(임의적으로는 하나보다 많음을 포함함) A(B 외의 요소를 임의적으로 포함함); 다른 실시양태에서 A 없이 하나 이상의(임의적으로는 하나보다 많음을 포함함) B(A 외의 요소를 임의적으로 포함함); 또 다른 실시양태에서 하나 이상의(임의적으로는 하나보다 많음을 포함함) A 및 하나 이상의(임의적으로는 하나보다 많음을 포함함) B(다른 요소를 임의적으로 포함함) 등을 가리킬 수 있다.

[0190] 상기 상세한 설명뿐만 아니라 특허청구범위에서, "포함하는", "포함하다", "가지는", "갖는", "함유하는", "내포하는", "유지하는" 등과 같은 모든 연결구는 개방형인 것으로, 즉 포함하지만 한정되지는 않는 것으로 이해되어야 한다. 연결구 "이루어진" 및 "본질적으로 이루어진"은 미국 특허청 특허심사지침서, 섹션 2111.03에 기재

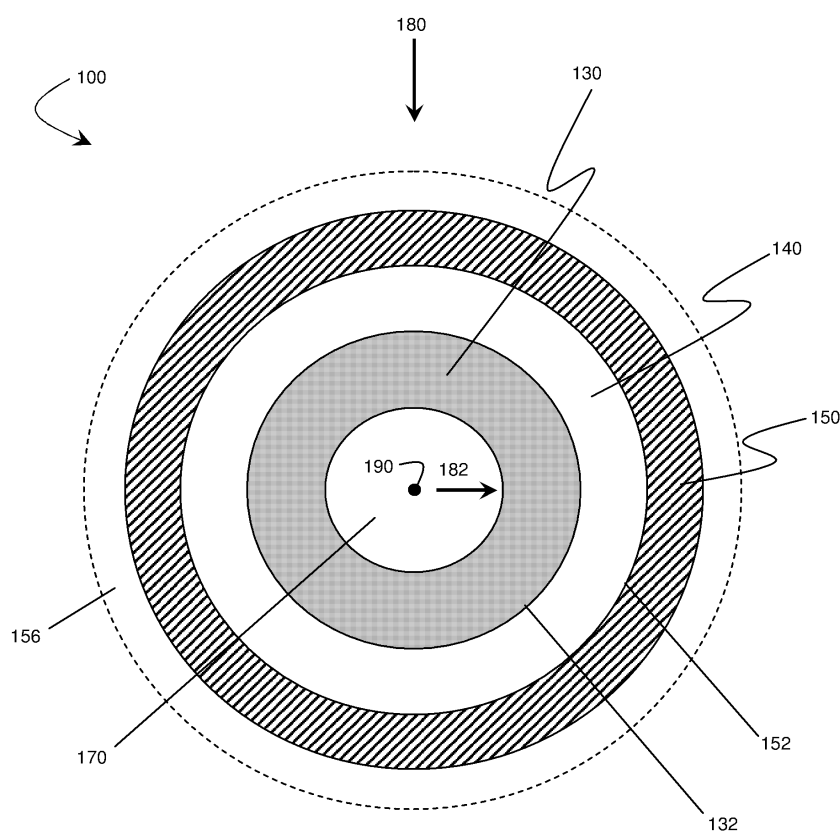
되어 있는 바와 같이 각각 폐쇄형 또는 반-폐쇄형 연결구이다.

도면

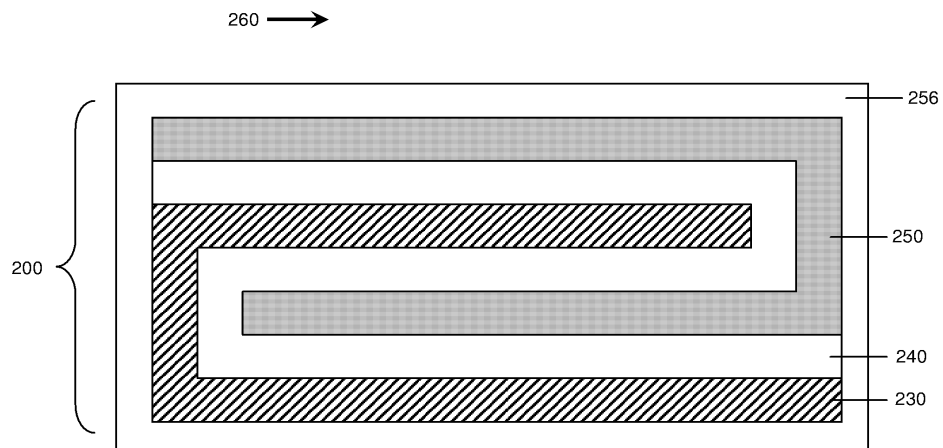
도면1



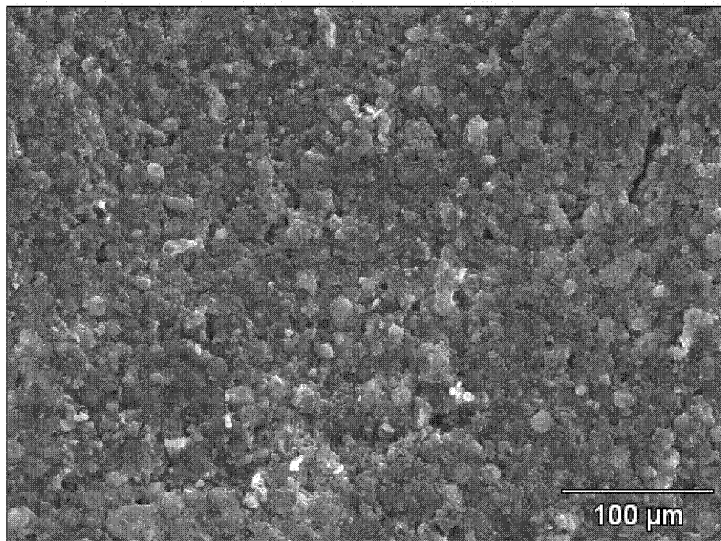
도면2



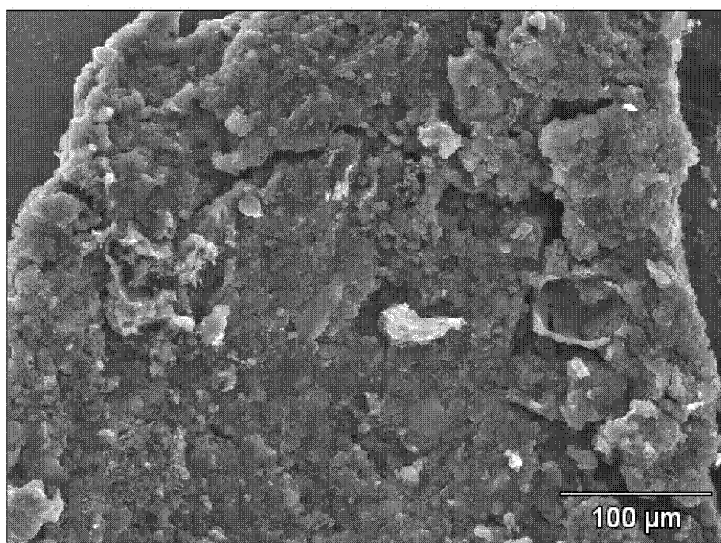
도면3



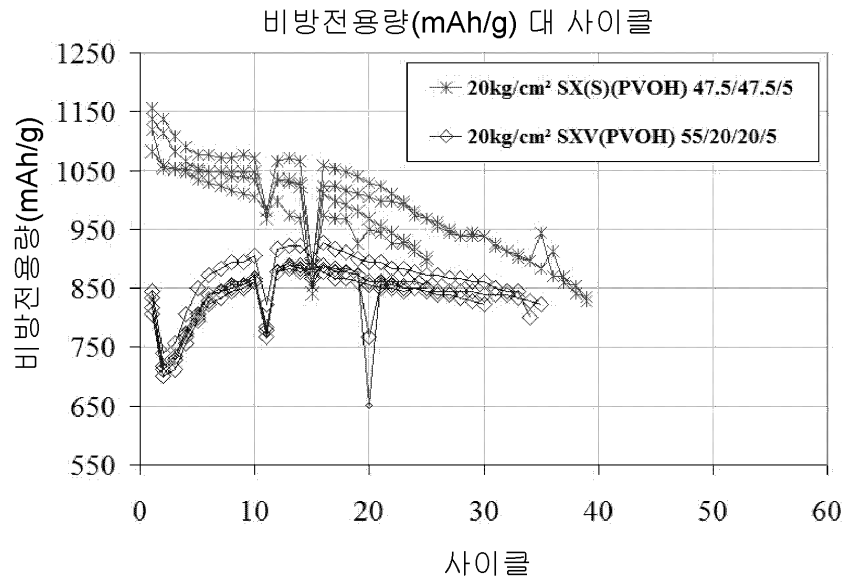
도면4a



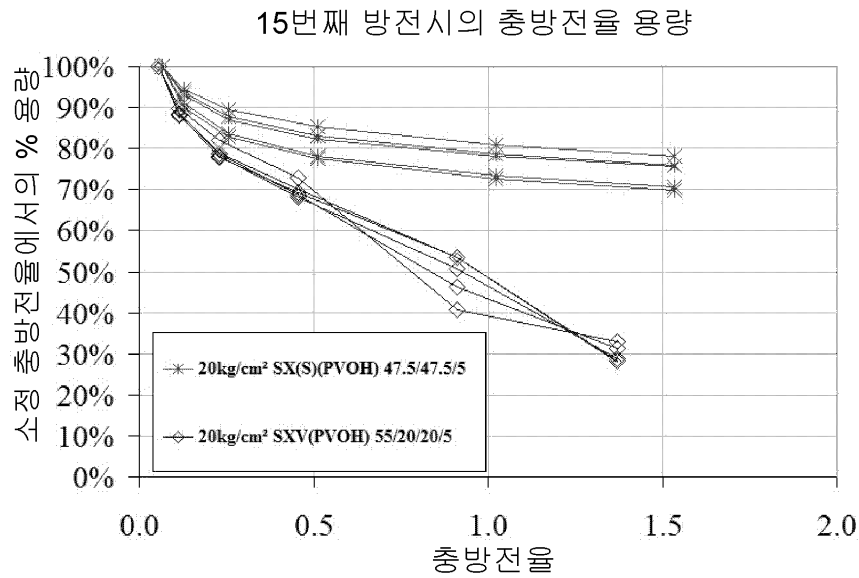
도면4b



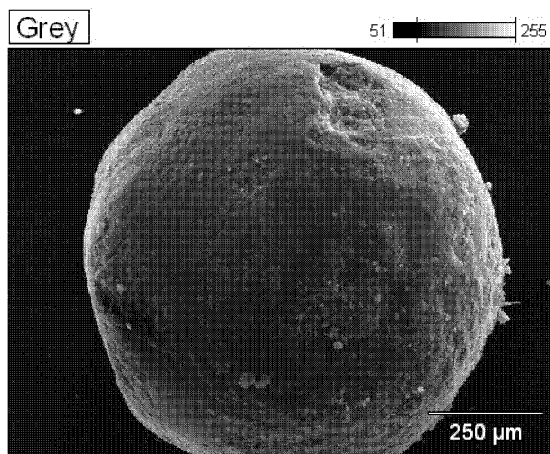
도면5a



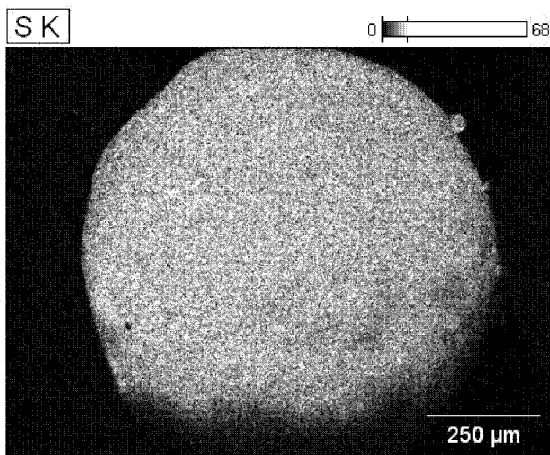
도면5b



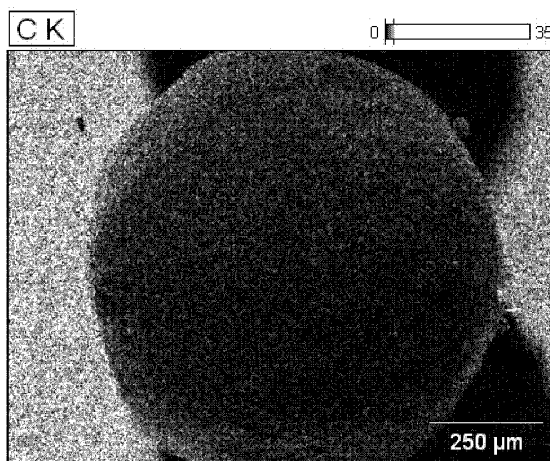
도면6a



도면6b

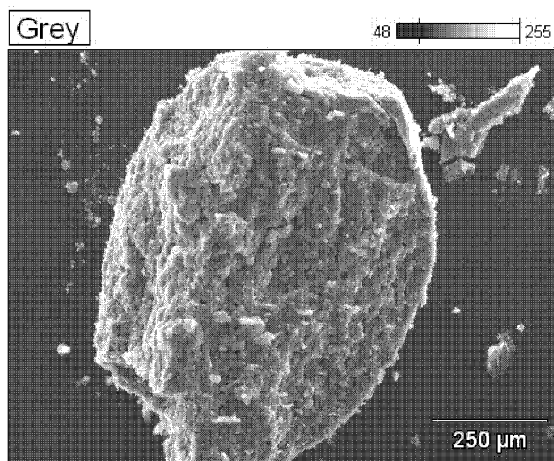


도면6c

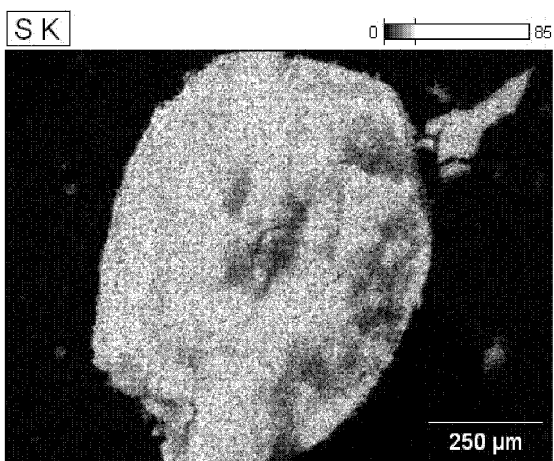




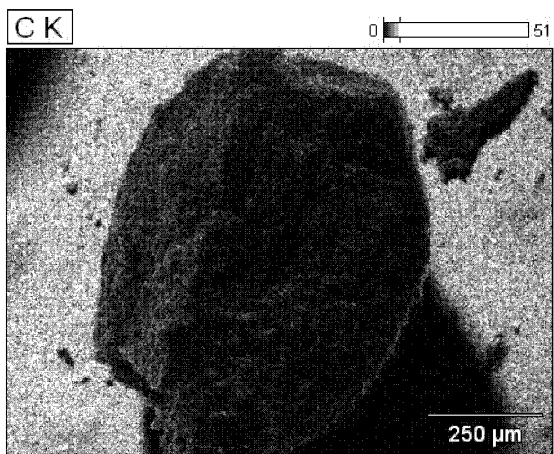
도면6d



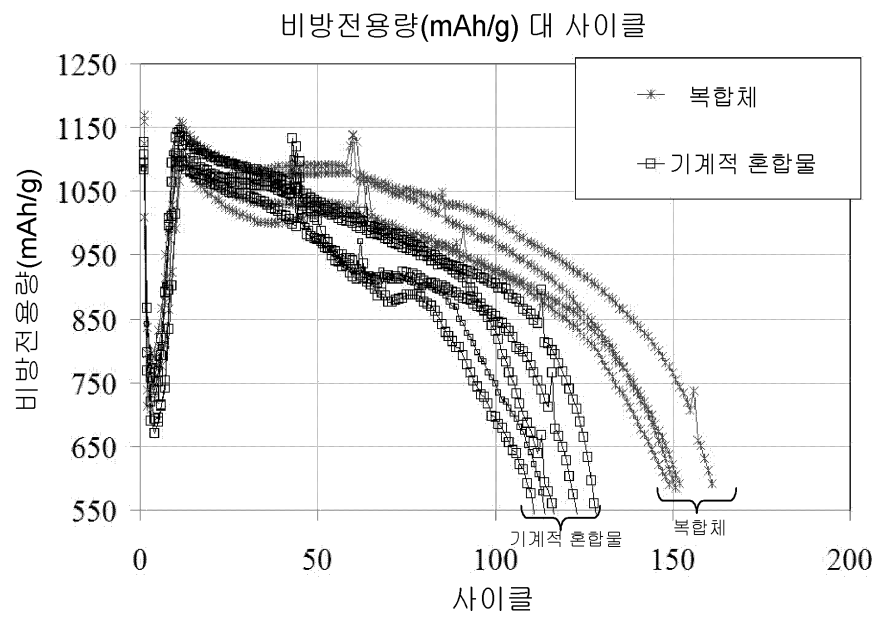
도면6e



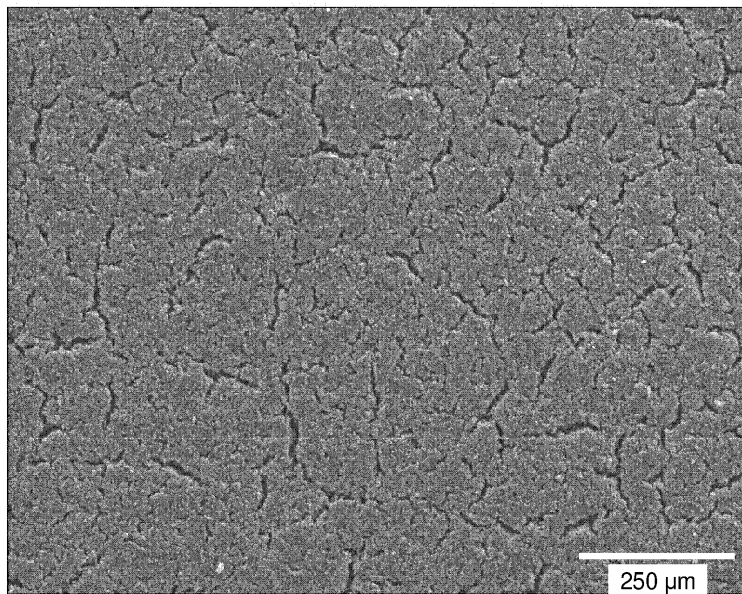
도면6f



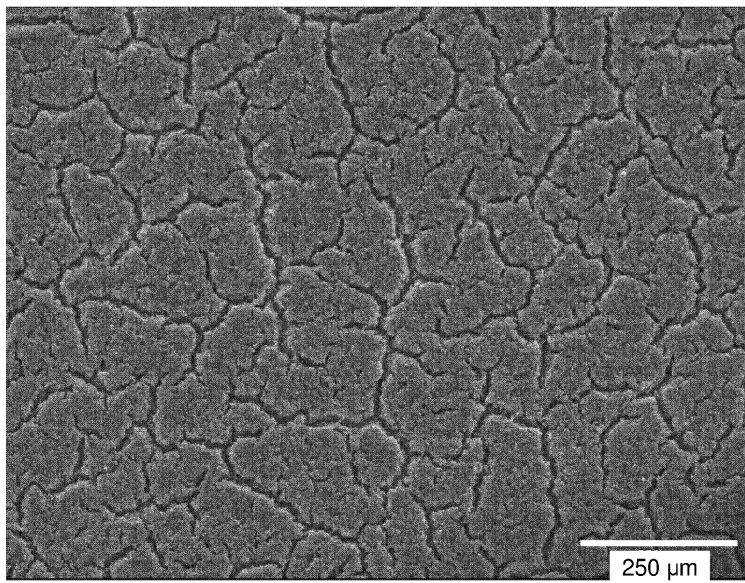
도면7



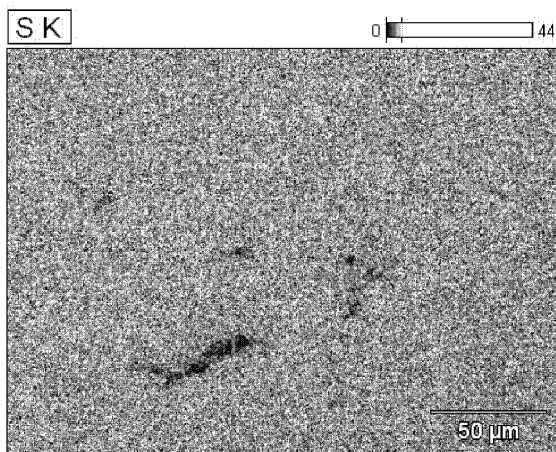
도면8a



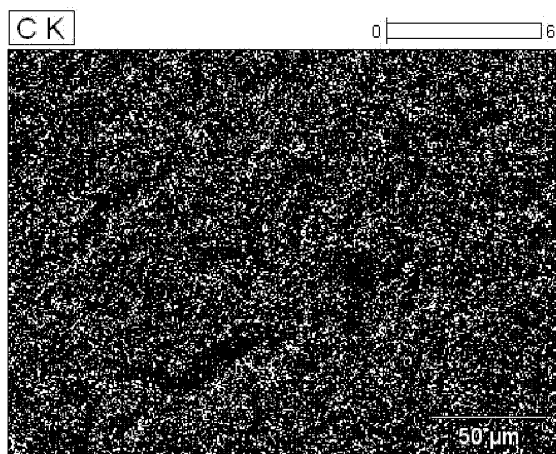
도면8b



도면9a

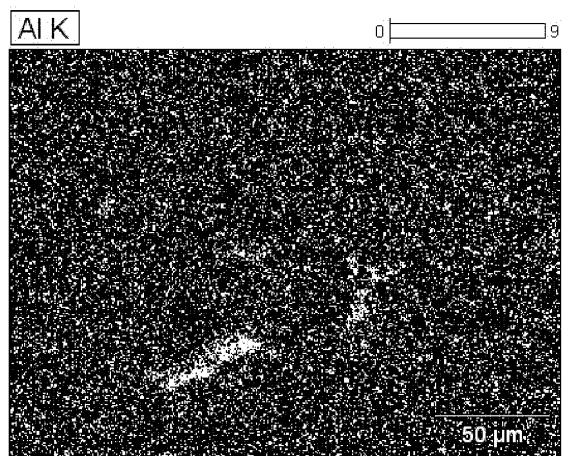


도면9b

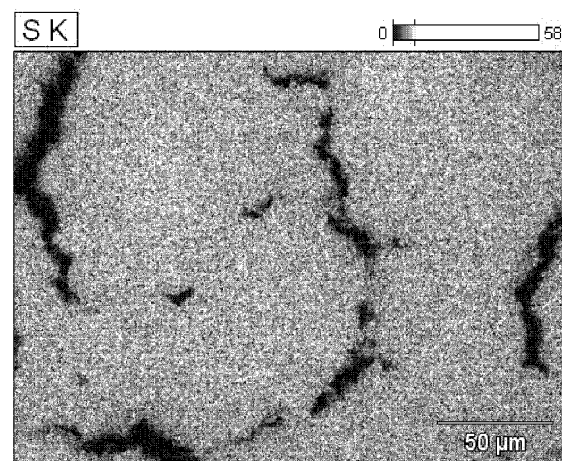




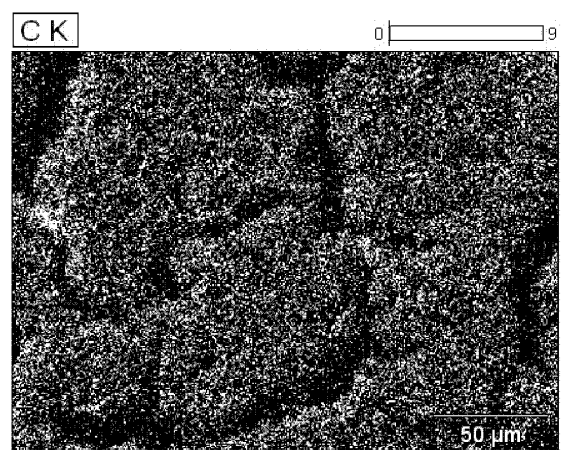
도면9c



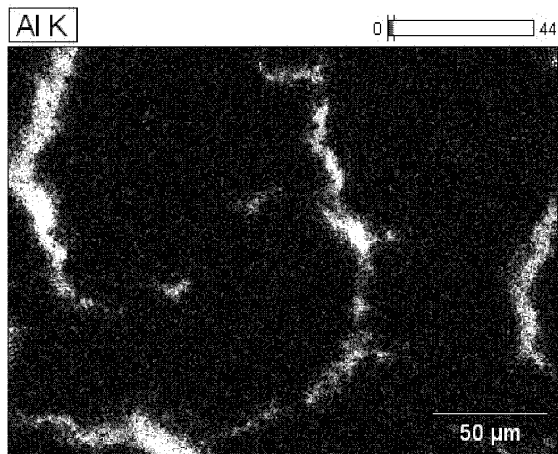
도면9d



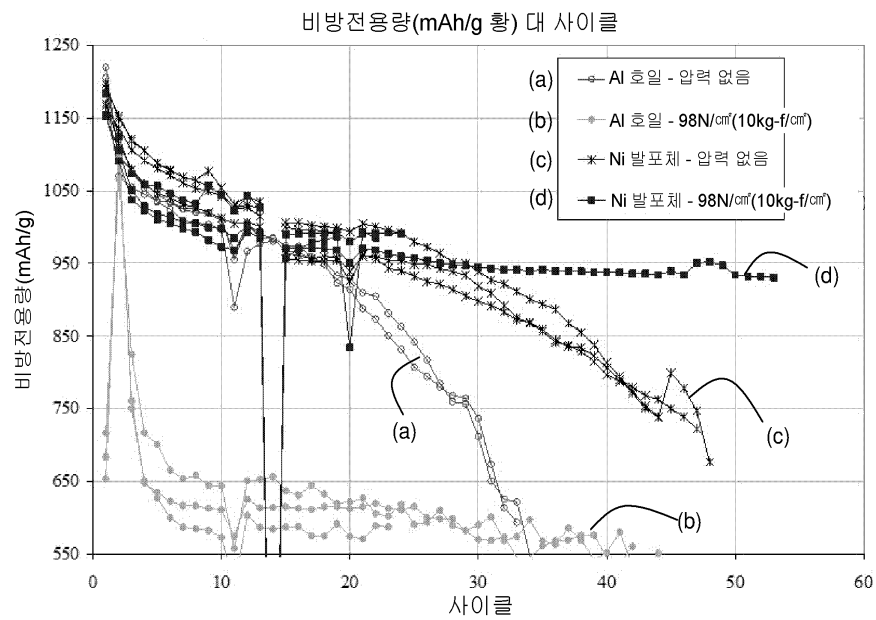
도면9e



도면9f

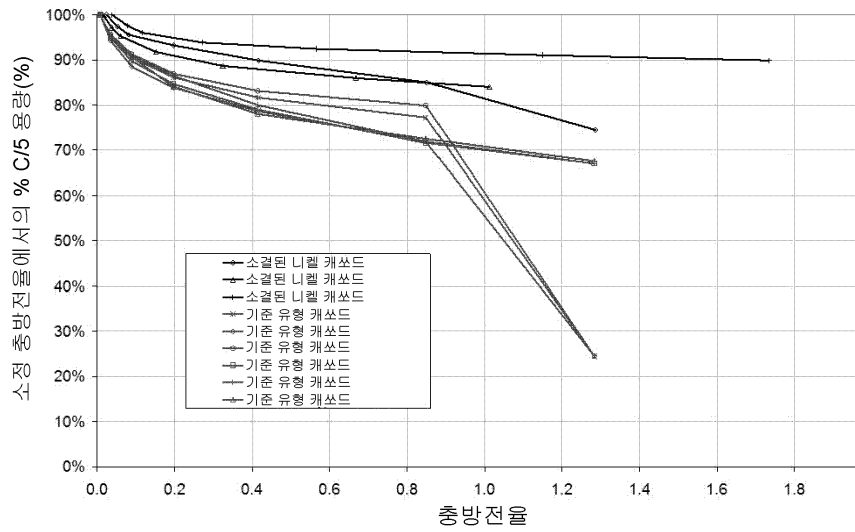


도면10

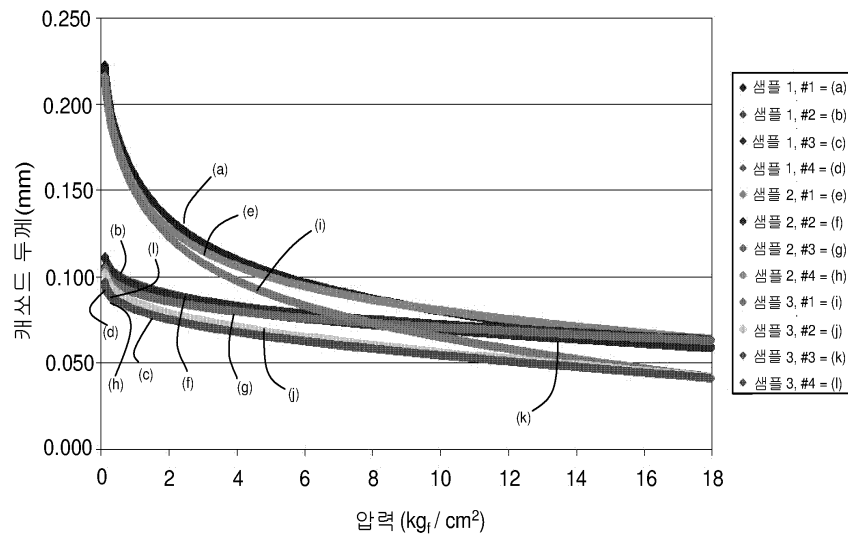


도면11

15번째 방전 사이클에서의 총방전을 용량



도면12



도면13

