



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0125693

(43) 공개일자 2015년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/05 (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/40 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/05 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7026685

(22) 출원일자(국제) 2014년03월05일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2015년09월25일

(86) 국제출원번호 PCT/US2014/020764

(87) 국제공개번호 WO 2014/138242

국제공개일자 2014년09월12일

(30) 우선권주장

61/772,627 2013년03월05일 미국(US)

(71) 출원인

시온 파워 코퍼레이션

미국 아리조나주 85756 텍슨 엘비라 로드 2900
이.

(72) 발명자

미카일리크 유리이 브이

미국 아리조나주 85748 투싼 이스트 코빙톤 스트
리트 10255

폴맨 데이비드 엘

미국 아리조나주 85641 코로나 드 투싼 웨스트 씨
엔 락 159

(74) 대리인

제일특허법인

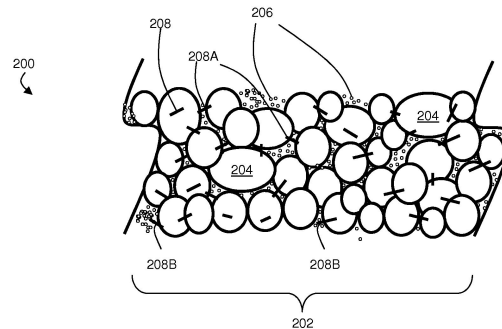
전체 청구항 수 : 총 37 항

(54) 발명의 명칭 피브릴 셀룰로스 물질과 같은 피브릴 물질을 포함하는 전기화학 전지

(57) 요약

전기화학 전지 및 그의 구성요소에서의, 피브릴 셀룰로스 물질 및 기타 유사한 물질과 같은 피브릴 물질의 용도가 일반적으로 기술되어 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/0565 (2013.01)

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/405 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전기화학적 활성 물질;

상기 전기화학적 활성 물질 및/또는 상기 전기화학적 활성 물질을 지지하는 지지체 물질의 적어도 일부와 접촉하는 전기적 비-전도성 및/또는 중합체 피브릴

을 포함하는 전극으로서,

상기 피브릴의 적어도 일부가 약 $1\mu\text{m}$ 미만의 최대 단면 직경 및 적어도 약 10 : 1의 종횡비(aspect ratio)를 갖는, 전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전극이 양극인, 전극.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에서,

상기 전기화학적 활성 물질이 황을 포함하는, 전극.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 전기화학적 활성 물질이 황 원소를 포함하는, 전극.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극이, 전기화학적 활성 물질, 피브릴, 및 여러 개의 전기 전도성 입자를 포함하는 매트릭스를 포함하는, 전극.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 피브릴이 전기 전도성 입자의 적어도 일부를 서로에게 기계적으로 결합시키고/시키거나 상기 전기 전도성 입자의 적어도 일부를 전극 활성 물질에 기계적으로 결합시키는, 전극.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극이 결합제를 포함하는, 전극.

청구항 8

전기화학적 활성 물질;

상기 전기화학적 활성 물질 위의 보호 층; 및

상기 보호 층 내부의 및/또는 상기 보호 층 위 피브릴-함유 층 내부의 피브릴 물질

을 포함하는 전극으로서,

상기 피브릴의 적어도 일부가 전기적 비-전도성 및/또는 중합체이고, 상기 피브릴의 적어도 일부가 약 $1/\mu\text{m}$ 미만의 최대 단면 직경 및 적어도 약 10 : 1의 중형비를 갖는, 전극.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 전극이 음극인, 전극.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 전기화학적 활성 물질이 리튬을 포함하는, 전극.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 전기화학적 활성 물질이 리튬 금속 및/또는 리튬 금속 합금을 포함하는, 전극

청구항 12

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호 층이 다층 보호 구조물의 일부인, 전극.

청구항 13

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호층이 이온 전도성 층인, 전극.

청구항 14

제 8 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피브릴-함유 층이 피브릴이 내부에 분산된 매트릭스를 포함하는, 전극.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 매트릭스 물질이 중합체 물질을 포함하는, 전극.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 매트릭스 물질이 세라믹 물질을 포함하는, 전극.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피브릴이 중합체를 포함하는, 전극.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피브릴이 다당류(polysaccharide)를 포함하는, 전극.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 피브릴이 글루코스를 포함하는, 전극.

청구항 20

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서,

상기 피브릴이 셀룰로스 또는 셀룰로스 유도체를 포함하는, 전극.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피브릴이, 20℃에서의 벌크 전기 저항률(bulk electronic resistivity)이 약 10^6 옴·m 이상인, 전극.

청구항 22

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피브릴의 중형비가 적어도 약 100:1인, 전극.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 피브릴의 중형비가 적어도 약 1000:1인, 전극.

청구항 24

제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피브릴이 약 100nm 미만의 최대 단면 직경을 갖는, 전극.

청구항 25

제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피브릴이 약 10nm 미만의 최대 단면 직경을 갖는, 전극.

청구항 26

음극;

양극; 및

상기 음극 및 양극과 전기화학적으로 연통되는 전해질

을 포함하는 전기화학 전지로서,

상기 전해질이, 약 1 μ m 미만의 최대 단면 직경 및 적어도 약 10:1의 중형비를 갖고 셀룰로스 또는 셀룰로스 유도체를 포함하는 여러 개의 피브릴을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 27

음극;

양극; 및

상기 음극 및 양극과 전기화학적으로 연통되는 전해질

을 포함하는 전기화학 전지로서,

상기 전해질이, 약 10nm 미만의 최대 단면 직경 및 적어도 약 10:1의 중형비를 갖는 여러 개의 중합체 및/또는 전기적 비-전도성 피브릴을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 28

제 26 항 또는 제 27 항에 있어서,

상기 전해질이 고체 물질을 포함하고, 상기 피브릴이 상기 고체 물질에 의해 적어도 부분적으로 둘러싸여 있는, 전기화학 전지.

청구항 29

제 26 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해질이 겔 전해질인, 전기화학 전지.

청구항 30

제 26 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해질이 고체 중합체 전해질인, 전기화학 전지.

청구항 31

액체 담체에 현탁된 입자형 지지체 물질 및 피브릴을 포함하는 현탁액을 제조하는 단계;

상기 현탁액으로 기관의 적어도 일부를 코팅하는 단계; 및

상기 현탁액으로부터 액체 담체의 적어도 일부를 제거하는 단계

를 포함하는 방법으로서,

상기 피브릴의 적어도 일부가 전기적 비-전도성 및/또는 중합체이고, 상기 피브릴의 적어도 일부가 약 1 μ m 미만의 최대 단면 직경 및 적어도 약 10:1의 종횡비를 갖는, 방법.

청구항 32

제 31 항에 있어서,

상기 지지체 물질 및/또는 피브릴과 전극 활성 물질을 혼합하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

상기 혼합 단계가 코팅 단계 이전에 수행되는, 방법.

청구항 34

제 32 항에 있어서,

상기 혼합 단계가 코팅 단계 이후에 수행되는, 방법.

청구항 35

제 34 항에 있어서,

상기 혼합 단계가 제거 단계 이후에 수행되는, 방법.

청구항 36

전기화학적 활성 물질 층 및 상기 전기화학적 활성 물질 층 위의 보호 층을 포함하는 전극을 제공하고,

상기 보호 층에 인접하게 피브릴-함유 층을 배치하는

것을 포함하는 방법.

청구항 37

음극;

양극; 및

상기 음극 및 양극과 전기화학적으로 연통하는 전해질

을 포함하는 전기화학 전지로서,

상기 음극, 양극 및 전해질의 적어도 일부가, 셀룰로스 또는 셀룰로스 유도체를 포함하는 피브릴 물질을 포함하는, 전기화학 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 전기화학 전지 및 그의 구성요소들 중에서 피브릴 물질, 예를 들어 피브릴 셀룰로스 물질 및 기타 유사한 물질의 용도가 일반적으로 개시되어 있다.

배경 기술

[0002] 본원은, 모든 목적을 위한 그 전체를 본원에서 참고문헌으로 인용하는 것으로, 2013년 3월 5일자로 출원되고 "피브릴 셀룰로스 물질과 같은 피브릴 물질을 포함하는 전기화학 전지"를 제목으로 하는, 미국 가특허출원 제 61/772,627 호를 35 U.S.C. 제 19(e) 호 하에서 우선권으로 주장한다.

[0003] 전기화학 전지는 전형적으로, 전기화학 반응에 참여하여 전류를 생성하는, 양극 및 음극을 포함한다. 일반적으로, 전기화학 반응은 전해질에 의해 가능해지는데, 상기 전해질은 유리 이온들을 함유할 수 있고 이온 전도성 매질로서 거동할 수 있다.

[0004] 전기화학 전지의 성능은, 전극 활성 물질과 전해질 사이의 접촉 양을 증가시킴으로써 개선될 수 있고, 이는 전지 내부의 전기화학 반응 속도의 증가를 유도할 수 있다. 추가로, 전기화학 전지의 성능은, 대부분의 전극 내에서 높은 수준의 전기 전도성을 유지함으로써 개선될 수 있다. 일부 이전의 전기화학 전지에서, 이러한 목적들은, 다공성 탄소 입자의 응집체와 같은, 지지체 구조물 위에 또는 지지체 구조물 내부에 배치된 전극 활성 물질을 포함하는 다공성 전극을 사용함으로써 어느 정도 달성될 수 있다.

[0005] 리튬이 전극 활성 물질로서 사용되는 전기화학 전지를 포함하는, 전기화학 전지의 성능은, 전기화학 전지에 이방성 힘을 적용함으로써 추가로 개선될 수 있다.

발명의 내용

[0006] 전기화학 전지 및 그의 구성요소에서의 피브릴 물질, 예를 들어 피브릴 셀룰로스 및 유사한 물질의 사용이 일반적으로 개시되어 있다. 특정 실시양태에서, 피브릴 물질은, 전기화학 전지 또는 전기화학 전지의 구성요소를 기계적으로 강화시키는 작용을 할 수 있다. 본 발명의 청구대상은, 일부 경우에, 상호관련된 제품, 구체적인 문제점에 대한 대안의 해결책, 및/또는 하나 이상의 시스템 및/또는 제품의 여러 가지의 상이한 용도를 동반한다.

[0007] 하나의 양태에서, 전극이 제공된다. 상기 전극은, 특정 실시양태에서, 전기화학적 활성 물질, 상기 전기화학적 활성 물질의 적어도 일부와 접촉 중인 전기적 비-전도성 및/또는 중합체 피브릴, 및/또는 전기화학적 활성 물질을 지지하는 지지체 물질을 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 피브릴의 적어도 일부의 최대 단면 직경은 약 1 μ m 미만이고 그의 종횡비는 적어도 약 10 : 1이다.

[0008] 일부 실시양태에서, 전극은 전기화학적 활성 물질, 상기 전기화학적 활성 물질 위의 보호 층, 및 상기 보호 층 내부의 및/또는 상기 보호 층 위 피브릴-함유 층 내부의 피브릴 물질을 포함한다. 일부 실시양태에서, 피브릴의 적어도 일부는 전기적 비-전도성 및/또는 중합체이고, 피브릴의 적어도 일부는 약 1 μ m 미만의 최대 단면 직경 및 적어도 약 10 : 1의 종횡비를 갖는다.

[0009] 특정 실시양태에서, 전기화학 전지가 제공된다. 상기 전기화학 전지는, 특정 실시양태에서, 음극, 양극, 및 상기 음극 및 양극과 전기화학적으로 연통하는 전해질을 포함하되, 상기 전해질은 약 1 μ m 미만의 최대 단면 직경 및 적어도 약 10:1의 종횡비를 갖고 셀룰로스 또는 셀룰로스 유도체를 포함하는 여러 개의 피브릴을 포함한다.

[0010] 일부 실시양태에서, 전기화학 전지는 음극, 양극, 및 상기 음극 및 양극과 전기화학적으로 연통하는 전해질을 포함하되, 상기 전해질은, 최대 단면 직경이 약 10nm 미만이고 종횡비가 적어도 약 10:1인, 여러 개의 중합체

및/또는 전기적 비-전도성인 피브릴을 포함한다.

[0011] 전기화학 전지는, 일부 실시양태에서, 음극, 양극, 및 상기 음극과 양극과 전기화학적으로 연통하는 전해질을 포함하되, 상기 음극, 양극 및 전해질 중 하나 이상은 셀룰로스 또는 셀룰로스 유도체를 포함하는 피브릴 물질을 포함한다.

[0012] 하나의 양태에서, 방법이 제공된다. 상기 방법은, 특정 실시양태에서, 액체 담체에 현탁된 입자형 지지체 물질 및 피브릴을 포함하는 현탁액을 제조하는 단계, 상기 현탁액으로 기관의 적어도 일부를 코팅하는 단계, 및 현탁액으로부터 액체의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함한다. 일부 실시양태에서, 피브릴의 적어도 일부는 전기적 비-전도성 및/또는 중합체성이고, 피브릴의 적어도 일부는 약 1 μ m 미만의 최대 단면 직경 및 적어도 약 10:1의 종횡비를 갖는다.

[0013] 하나의 세트의 실시양태에서, 상기 방법은, 전기화학적 활성 물질의 층, 및 상기 전기화학적 활성 물질의 층 위의 보호 층을 포함하는 전극을 제공하는 단계, 및 상기 보호층에 인접하게 피브릴-함유 층을 배치하는 단계를 포함한다.

[0014] 본 발명의 또다른 이점 및 신규한 특징부는, 첨부된 도면과 함께 고려할 때, 본 발명의 다양한 비-제한적인 실시양태의 하기 상세한 설명으로부터 보다 명백해질 것이다. 본 발명의 명세서, 및 참고문헌으로 인용되는 문헌들이 모순되고/모순되거나 부합하지 않는 개시내용을 포함하는 경우, 본 발명의 명세서가 제어한다.

도면의 간단한 설명

[0015] 본 발명의 비-제한적인 실시양태는, 첨부된 도면을 참고하여 예로서 설명될 것이되, 상기 도면은 개략적이며 일정 비율로 도시하고자 하지는 않았다. 도면에서, 동일하거나 거의 동일한, 도시된 구성요소는 전형적으로 단일 번호로 표시한다. 명확하게 하기 위해서, 모든 도면에서 모든 구성요소가 라벨화되는 것은 아니고, 도시된 본 발명의 각각의 실시양태의 모든 구성요소가 라벨화되는 것도 아니며, 여기서 도면은 당업계의 숙련자들이 본 발명을 이해하도록 하기 위해서 필수적인 것은 아니다. 도면에서:

도 1은, 특정 실시양태에 따른, 전기화학 전지의 단면 개략도이다;

도 2는, 하나의 세트의 실시양태에 따른, 전극의 단면 개략도이다;

도 3은, 특정 실시양태에 따라, 피브릴-함유 층을 포함하는 전극의 단면 개략도이다;

도 4a 내지 4c는, 일부 실시양태에 따른, 전극의 단면 개략도이다;

도 5는, 하나의 실시양태에 따른, 셀룰로스 피브릴의 스캐닝 전자 현미경(SEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 전기화학 전지 및 전기화학 전지 구성요소에서의 피브릴 물질, 예를 들어 피브릴 셀룰로스 및 유사한 물질의 사용이 일반적으로 기술되어 있다. 피브릴 물질은, 일부 실시양태에서, 전기화학 전지의 하나 이상의 구성요소의 기계적 강화를 제공할 수 있다. 특정 실시양태에서, 전기화학 전지의 다양한 부분에서의 이러한 피브릴 물질의 사용은, 전기화학 전지를 구조적으로 손상시키지 않거나 또는 다르게는 전기화학 전지를 구조적으로 위태롭게 하지 않으면서, 전기화학 전지에 이방성 힘을 제공하는 것을 허용할 수 있다. 피브릴 물질은 전기화학 전지 내부에 전극, 세퍼레이터, 및 또는 전해질 물질(예를 들어, 겔 전해질 물질 및/또는 고체 전해질 물질)에 도입될 수 있다. 일부 실시양태에서, 피브릴 물질은 전기화학 전지의 구성요소에 구조적 지지체를 제공하기 위해 사용되는 결합제를 대체하거나 보충할 수 있다.

[0017] 본원에 기술된 특정 실시양태는, 사용 도중 이방성 힘이 전기화학 전지에 적용되는 전기화학 전지에서 특히 유용할 수 있다. 2009년 8월 4일자로 출원되고 제목이 "전기화학 전지에서의 힘의 적용"인(이는 모든 목적을 위해 그 전체가 본원에서 참고로 인용됨), 스크로딜리스-켈리 등의 미국특허 공개공보 제 2010/0035128 호에는, 개선된 전극 화학, 형태학, 및 개선된 전지 성능의 다른 특징적 표지를 위한 전기화학 전지에서의 힘의 적용을 기술하고 있다. 일부 전기화학 전지(예를 들어, 재충전성 전기화학 전지)는, 전극 표면 상의 금속의 충전 및 반응 직후에, 전극(예를 들어, 음극)의 표면 위에 금속(예를 들어, 리튬 금속 또는 기타 활성 물질)을 침착함을 동반하는 충전/방전 사이클을 경험하되, 여기서 금속은 방전 직후에 음극 표면으로부터 확산된다. 금속이 이러한 전지에 침착되는 균일성은 전지 성능에 영향을 미칠 수도 있다. 하나의 비-제한적인 예로서, 리튬 금속이 음극으로부터 제거되고/제거되거나 재침착되는 경우, 일부 경우에, 이것은 불균일한 표면을 유발하고; 예를 들

어, 재침착할 때, 리튬이 침착되어 거친 표면을 불균일하게 형성할 수도 있다. 거칠어진 표면은 목적하는 화학 반응에 유용한 리튬 금속의 양을 증가시킬 수 있으며, 이는 감소된 사이클링 수명 및/또는 불량한 전지 성능을 유발할 수도 있다. 전기화학 전지 내부에서 전극 활성 물질에 수직인 구성요소를 갖는 이방성 힘의 적용은, 이러한 거동을 줄이고 전지의 사이클링 수명 및/또는 성능을 개선하는 것으로 발견되었다.

[0018]

그러나, 이방성 힘이 비교적 부서지기 쉬운 전극 및/또는 전해질, 전해질 세퍼레이터, 또는 비교적 찢어지거나 인열되거나 또는 다르게 위태롭게 하는 다른 구성요소를 함유하는 전기화학 전지에 적용되는 경우, 전지 성능에 부정적으로 영향을 받을 수 있다. 전기화학 전지가, 비교적 쉽게 변형되고/변형되거나 비교적 용이하게 수득될 수 있는 물질(예를 들어, 전극 내부에서 다공성 입자들을 서로 고정하기 위해 사용되는 특정한 결합제)을 사용하여 서로 고정된 구성요소들을 갖는 전극을 포함하는 경우, 이방성 힘의 적용은 (예를 들어, 전극 물질을 압축하거나 전극 내부에 접착제 물질을 휘어지게(yield) 함으로써) 전극의 다공성을 줄일 수 있어서, 전지 성능의 감소를 유도할 수 있다. 또다른 비-제한적인 예로서, 전기화학 전지가 휘어지거나, 파열되거나, 다르게는 용이하게 변형되는 전해질 및/또는 전해질 세퍼레이터를 포함하는 경우, 이방성 힘의 적용이 전기화학 전지 내부의 단락을 형성할 수 있다. 따라서, 전기화학 전지에 구조적 안정성을 추가하는 물질을 도입하는 것이, 많은 경우에 매우 중요할 수 있다.

[0019]

특정 실시양태에서, 본원에서 기술된 피브릴 물질은, 소량의 피브릴 물질이 사용되는 경우조차, 큰 정도의 구조적 강화를 제공한다. 전기화학 전지에 사용되는 강화 물질의 양을 최소화하는 능력은, 상기 전지의 전기화학적 활성 구성요소에 비해, 강화 물질에 의해 점유되는 전지 내부의 총 체적을 줄임으로써, 비교적 높은 에너지 밀도 및 구체적인 에너지를 갖는 전지를 제조하게 할 수 있다.

[0020]

특정 실시양태에서, 피브릴은 전기적 비-전도성일 수 있다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 피브릴의 벌크 전기 저항률은, 20°C에서 약 10^6 옴-m 이상, 약 10^8 옴-m 이상, 약 10^{10} 옴-m 이상, 약 10^{12} 옴-m 이상, 또는 약 10^{14} 옴-m 이상이다.

[0021]

일부 실시양태에서, 피브릴은 중합체를 포함한다. 피브릴의 전부 또는 일부는, 특정 실시양태에서, 천연적으로 발생된 중합체로 구성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 피브릴이 다당류를 포함한다. 예를 들어, 피브릴은 일부 실시양태에서 글루코스를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 피브릴은 셀룰로스 또는 셀룰로스 유도체를 포함한다. 셀룰로스 유도체는, 알킬, 아릴, 헤테로알킬, 헤테로아릴, 헤테로사이클, 카보닐, 할로, 하이드록실, 니트로, 설폰, 시아노, 알콜 기, 이들의 조합 등을 비롯한, 하나 이상의 유형의 작용기로 치환된 셀룰로스에 중합체를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 셀룰로스 유도체는 카복시알킬 셀룰로스이다. 적합한 셀룰로스 유도체의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 카복시메틸셀룰로스(CMC), 메틸카복시메틸 셀룰로스(MCMC), 하이드록시에틸카복시메틸 셀룰로스(HECMC), 하이드록시에틸메틸카복시 메틸셀룰로스(HEMCMC), 설폰에틸카복시메틸 셀룰로스(SECMC), 하이드록시에틸하이드록시프로필 셀룰로스(HEHPC), 하이드록시에틸에틸 셀룰로스(HEEC), 하이드록시에틸설폰에틸 셀룰로스(HESEC), 하이드록시프로필 메틸셀룰로스(HPMC), 하이드록시에틸 셀룰로스(HEC), 하이드록시프로필셀룰로스(HPC), 하이드록시에틸메틸셀룰로스(HEMC), 하이드록시에틸메틸셀룰로스(HEMC), 메틸-셀룰로스(MC), 또는 이들의 조합을 포함한다. 당업계 숙련자들은 셀룰로스 피브릴 물질을 포함하는 피브릴 물질을 제조하기 위한 기법에 익숙하다. 예를 들어, 다당류(예를 들어, 셀룰로스 및/또는 그의 유도체)를 함유하는 피브릴 물질은, 다당류의 피브릴을 함유하는 식물 물질로부터 수득될 수 있다. 예를 들어, 식물 물질 내부의 셀룰로스 섬유는, (예를 들어, 산 가수분해를 사용하여) 해체되어 셀룰로스 피브릴을 제조할 수 있다. 예를 들어, UPM(필란드 헬싱키 소재) 및 인벤티아(Inventia)(스웨덴 스톡홀름 소재)에서 피브릴 셀룰로스는 대규모로 생산하여 왔다.

[0022]

특정 실시양태에서, 피브릴은 비교적 작은 최대 단면 직경을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 피브릴의 적어도 일부의 최대 단면 직경은, 약 $1\mu\text{m}$ 미만, 약 100nm 미만, 약 10nm 미만, 또는 약 1nm 미만이다(및/또는, 특정 실시양태에서, 약 0.01nm 이하, 또는 더 작다). 일부 실시양태에서, 피브릴 물질에 의해 점유되는 총 체적의, 약 10% 이상, 약 25% 이상, 약 50% 이상, 약 75% 이상, 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상이, 약 $1\mu\text{m}$ 미만, 약 100nm 미만, 약 10nm 미만, 또는 약 1nm 미만(및/또는, 특정 실시양태에서, 약 0.01nm까지, 또는 더 작다)의 최대 단면 직경을 갖는다.

[0023]

피브릴은, 특정 실시양태에서, 가늘고 길 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 피브릴의 종횡비는, 적어도 약 10:1, 적어도 약 100:1, 또는 적어도 약 1000:1 (및/또는, 특정 실시양태에서, 약 10,000:1까지, 또는 그 이상)이다. 일부 실시양태에서, 피브릴 물질로 점유된 총 체적의 약 10% 이상, 약 25% 이상, 약 50% 이상, 약 75% 이상, 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상은, 종횡비가 적어도 약 10:1, 적어도 약 100:1, 또는 적어도 약

1000:1(및/또는, 특정 실시양태에서, 약 10,000:1까지, 또는 그 이상)인 피브릴로 구성된다.

[0024] 특정 실시양태는, 피브릴 물질을 포함하는 전기화학 전지에 관한 것이다. 특정 실시양태에서, 전기화학 전지의 하나 이상의 구성요소는 피브릴 물질을 포함하며, 이는, 예를 들어 전기화학 전지의 구성요소들을 구조적으로 강화하기 위해서 사용될 수 있다. "전기화학 전지"라는 용어는 1차 및 2차 전기화학 전지를 포함한다. 따라서, 본원에 기술된 본 발명의 전기화학 전지의 배열 및 물질은, 수회 충전 및 방전할 수 있는 (1차 배터리 및 2차 배터리를 포함하는) 1차 전지 및/또는 2차 전지에 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 본원에 기술된 물질, 시스템, 및 방법은 리튬계 전기화학 전지 및 그의 배터리와 함께 사용될 수 있다. 특정 실시양태에서, 본원에 기술된 다공성 지지체 구조물 및/또는 전극은 리튬-황 배터리에 사용될 수 있다.

[0025] 본 발명은 폭넓게 다양한 전기화학 전지에서의 용도를 발견할 수 있고, 이러한 장치의 예는, 단지 예시하기 위해서 도 1에 제공된다. 도 1은, 양극(110) 및 음극(112)을 포함하는 전기화학 전지(100)의 개략도이다. 추가로, 전기화학 전지는 전해질(114)을 포함한다. 전해질은 양극 및 음극과 전기화학적으로 연통하는 하나 이상의 구성요소를 포함할 수 있다. 도 1의 음극, 양극, 및 전해질이 평면 배치를 갖는 것으로 도시되어 있지만, 다른 실시양태는 비-평면 배치(예를 들어, 원통형, 구불구불한 형태 등)를 포함할 수도 있다. 도 1에서, 전기화학 전지(100)는 하우징 구조물(116)을 포함한다.

[0026] 물론, 구성요소들의 배향이 변할 수 있고, 층들의 배향이 변하는 다른 실시양태가 존재할 수 있다는 점도 이해 되어야만 한다. 추가로, 비-평면 배열, 도시된 것과 상이한 물질의 비율을 갖는 배열, 및 다른 대안의 배열도 본 발명과 관련하여 유용하다. 전형적인 전기화학 전지는 또한, 물론 전류 수집기, 외부 회로 등을 포함할 것이다. 당업계의 숙련자라면, 도면에 도시되고 본원에서 설명하는 바와 같이, 일반적인 개략적인 배열과 함께 사용될 수 있는 많은 배열을 잘 알 것이다.

[0027] 특정 실시양태는, 예를 들어 전극을 기계적으로 강화하기 위해 피브릴 물질이 도입된 전극에 관한 것이다. 이러한 전극은 (예를 들어, 전술한 바와 같이), 전기화학 전지에 및/또는 전극이 사용되는 다른 장치에 사용될 수 있다. 피브릴 물질을 포함하는 전극은, 하기에서 보다 상세하게 설명하는 바와 같이, 음극 및/또는 양극으로서 사용될 수 있다. 피브릴 물질은 전극 내부의 전기화학적 활성 물질 및/또는 전기화학적 활성이 없는 물질, 예를 들어 지지체 물질(예를 들어, 결합제, 전극에 전기 전도성을 부여하는 물질(예를 들어, 금속 입자, 탄소 입자 등, 다공성 또는 그렇지 않은 것들)) 및/또는 전극 내부의 임의의 다른 물질과 접촉할 수 있고/있거나, 이들로 적어도 부분적으로 둘러싸일 수 있다.

[0028] 일부 실시양태에서, 피브릴 물질은 다공성 전극에 도입될 수 있다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 전극은 지지체 물질 및 상기 지지체 물질과 혼합된 전기화학적 활성 물질을 포함한다. 지지체 물질은, 특정 실시양태에서, 전기화학적 활성 물질을 지지할 수 있다. 이러한 특정 실시양태에서, 피브릴은 전기화학적 활성 물질의 적어도 일부 및/또는 지지체 물질과 접촉하고 있고/있거나 적어도 부분적으로 둘러싸여 있다.

[0029] 일부 실시양태에서, 전극은, 전기화학적 활성 물질, 피브릴, 및 하나 이상의 지지체 물질(예를 들어, 여러 개의 입자들(이는 전기전도성일 수 있음) 및/또는 결합제)을 포함하는 매트릭스를 포함한다. 도 2는, 특정 실시양태에 따라, 하나의 이러한 전극(200)의 단면도이다. 도 2에서, 전극(200)은 지지체 물질(202)을 포함한다. 지지체 물질은 지지체 물질(202)을 형성하는, 여러 개의 입자들, 예를 들어 입자(204)를 포함할 수 있다. 입자(204)는, 하기에서 보다 상세하게 기술하는 바와 같이, 탄소, 금속, 및 세라믹 물질을 비롯한 여러 개의 적합한 물질로 구성될 수 있다. 전극(200)은 전기화학적 활성 물질(206)을 포함할 수도 있다. 전기화학적 활성 물질은, 입자들 사이에 형성된 공극(즉, 입자 간 공극)에, 입자 내부에 형성된 공극(즉, 입자 내 공극)에, 또는 둘다에 위치할 수 있다. 특정 실시양태에서, 전극(200)은 또한, 명확하게 하기 위해서 도 2에 도시되지 않은 결합제를 포함한다.

[0030] 전극(200)은 지지체 물질(202) 및/또는 전기화학적 활성 물질(206)의 적어도 일부와 접촉하는 여러 개의 피브릴(208)을 추가로 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 피브릴은 지지체 물질 입자(예를 들어, 전기전도성 지지체 물질 입자)의 적어도 일부를 서로 기계적으로 결합시킨다. 예를 들어, 도 2에서, 피브릴(208A)은 지지체 물질 입자를 서로 기계적으로 결합시킨다. 일부 실시양태에서, 피브릴은 전기전도성 입자의 적어도 일부를 전극 활성 물질에 결합시킨다. 예를 들어, 도 2에서, 피브릴(208B)은 전기화학적 활성 물질에 지지체 물질 입자를 기계적으로 결합시킨다. 피브릴은 또한 지지체 물질 내부에 존재할 수도 있다. 예를 들어, 피브릴은 전극 내부의 결합제 또는 다른 지지체 물질에 의해 적어도 부분적으로 둘러싸일 수도 있다. 일부 이러한 실시양태에서, 피브릴의 존재는 지지체 물질을 기계적으로 강화하여, 예를 들어 지지체 물질, 예를 들어 결합제의 휘어짐 및/또는 변형에 대한 내성을 제공한다.

- [0031] 피브릴 물질을 포함하는 다공성 전극은, 임의의 적합한 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 특정 실시양태에서, 전극은, 액체 담체에 현탁된 피브릴 물질 및 지지체 물질을 포함하는 현탁액을 준비함으로써 제조된다. 그다음, 상기 현탁액을 사용하여 기관의 적어도 일부, 예를 들어 전류 수집기를 코팅할 수 있다. 현탁액이 코팅된 후, 액체 담체의 적어도 일부가 제거될 수 있다.
- [0032] 특정 실시양태에서, 전극 활성 물질은 지지체 물질 및/또는 피브릴과 혼합될 수 있다. 일부 이러한 실시양태에서, 전극 활성 물질은, 현탁액을 코팅하기 이전에, 지지체 물질 및 피브릴과 함께 혼합될 수 있다(예를 들어, 전극 활성 물질은 현탁액의 구성요소일 수 있음). 일부 실시양태에서, 전극 활성 물질은, 현탁액이 코팅된 이후에, 지지체 물질 및 피브릴과 혼합될 수 있다. 일부 이러한 실시양태에서, 전극 활성 물질은, 적어도 일부의 액체 담체를 제거하기 위해서 현탁액을 건조하기 이전에, 지지체 물질 및 피브릴과 혼합된다. 전극 활성 물질은, 일부 실시양태에서, 적어도 일부(또는 실질적으로 전부의) 액체 담체가 제거된 이후에, 지지체 물질 및 피브릴과 혼합될 수 있다.
- [0033] 지지체 물질은, 예를 들어, 도 2의 입자형 물질(204)과 같은 입자형 물질을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 지지체 물질의 입자의 최대 단면 직경은, 약 5mm 미만, 약 1mm 미만, 또는 약 500 μ m 미만일 수 있다. 입자형 물질은 다공성 또는 비-다공성일 수 있고, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 탄소, 하나 이상의 금속, 하나 이상의 세라믹 등을 비롯한 다양한 물질로 제조될 수 있다.
- [0034] 특정 실시양태에서, 지지체 물질은 결합체를 포함한다. "결합체 물질"이란, 전극 내부에 존재하는 경우, 전극의 구성요소들의 접착 및 응집력을 개선할 수도 있는, 임의의 물질을 지칭한다. 적합한 결합체 물질은, 이들이, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 양극, 음극 및 전해질을 비롯한 전지의 다른 구성요소들과 양립가능하도록(예를 들어, 상기 구성요소들에 대해 불활성이라도) 선택될 수도 있다. 예를 들어, 전기화학 전지는 폴리설파이드를 포함할 수도 있고, 결합체 물질은, 이것이 작동 동안 전지 내의 폴리설파이드와 반응할 수도 있고 실질적으로 비가역적으로 형성된 부산물로 전지를 오염시킬 수도 있는 특정 작용기, 예를 들어 카보닐 기(예를 들어, 에스터, 케톤, 알데하이드 등)를 함유하도록 선택될 수도 있다. 결합체 물질은, 지지체 물질(예를 들어, 다공성 탄소 물질)에 우수한 접착력을 나타내도록 선택될 수도 있고/있거나 가공 동안 또는 전지 작업 동안 깨지지 않거나 탈착되지 않도록 선택될 수도 있다. 일부 경우에, 결합체 물질은, 전해질에 대해 실질적으로 불용성이라도, 즉 결합체 물질이 전해질에 의해 용해되지 않을 수도 있고/있도록, 및/또는 액체 담체에 대해 적절하게 가용성이라도 선택될 수도 있다. 결합체 물질은, 결합체 물질이 실질적으로 가용성인 용매에 제공될 수도 있다. 일부 경우에, 결합체 물질은 비-수성 액체 담체에 실질적으로 가용성일 수도 있다. 일부 경우에, 결합체 물질은 수성 액체 담체에 실질적으로 가용성일 수도 있다.
- [0035] 일부 실시양태에서, 결합체 물질은 중합체 물질일 수도 있다. 중합체 결합체의 예는, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)계 중합체, 예를 들어 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF), 및 그의 헥사플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 클로로트라이플루오로에틸렌과의 공중합체와 삼원중합체, 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리테트라에틸렌(PTFE), 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리부타다이엔, 시아노에틸 셀룰로스, 카복시메틸 셀룰로스 및 그의 스티렌-부타다이엔 고무와의 블렌드, 폴리아크릴로니트릴, 에틸렌 프로필렌 다이엔 3원중합체, 스티렌-부타다이엔 고무(SBR), 폴리이미드 또는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체를 포함한다. 일부 경우에, 결합체 물질은 수성 액체 담체에서 실질적으로 가용성일 수도 있고, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 셀룰로스 유도체, 전형적으로 메틸셀룰로스(MC), 카복시 메틸셀룰로스(CMC) 및 하이드록시프로필 메틸셀룰로스(HPMC), 폴리비닐 알콜(PVA), 폴리아크릴산 염, 폴리아크릴 아마이드(PA), 폴리비닐 피롤리돈(PVP) 또는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)를 포함할 수도 있다. 하나의 세트의 실시양태에서, 결합체 물질은 폴리설파이드를 비롯하여, 전지 구성요소에 대해 화학적인 중성일 수도 있는(예를 들어, 비활성일 수도 있는) 폴리(에틸렌-코-프로필렌-코-5-메틸렌-2-노르보넨)(EPMN)이다.
- [0036] 일부 실시양태에서, 다공성 전극 내부의 피브릴 물질의 사용은 결합체 물질을 위한 요구를 줄일 수 있다. 특정 실시양태에서, 다공성 전극은, 약 10중량% 미만 미만, 약 5중량% 미만, 약 2중량% 미만, 또는 약 1중량% 미만의 양으로 결합체가 존재하는, 다공성 지지체 구조물(즉, 전극 활성 물질이 없는 전극 구조물)을 포함한다. 특정 실시양태에서, 비교적 소량의 결합체를 사용하여 전극을 제조하는 능력은, 전기화학 전지에서 효과적이라도 충분한 다공성을 유지하는 비교적 두꺼운 전극을 제조하는 것을 허용할 수도 있다. 따라서, 특정 실시양태에서, 전극의 두께는, 약 10 μ m 이상, 약 100 μ m 이상, 약 500 μ m 이상, 약 1mm 이상, 또는 그 이상으로 두꺼울 수 있다(및/또는 특정 실시양태에서, 약 10mm까지 또는 그 이상으로 두꺼울 수 있다).
- [0037] 특정 실시양태에서, 피브릴 물질(예를 들어, 셀룰로스 또는 셀룰로스 유도체를 포함하는 피브릴)의 사용은, 균

열을 최소화하면서, 매우 부드러운 노출된 표면을 갖는 다공성 캐소드의 제조를 허용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기화학 전지가 충전 및 방전의 반복되는 사이클(예를 들어, 여기서 이방성 힘이 적용됨)에 적용됨에 따라 휘어짐 강도는 증가할 수 있다. 임의의 구체적인 이론으로 한정하고자 하는 것은 아니지만, 이러한 피브릴은 반복되는 응력 하중 하에서 전극의 망상 구조를 재배향할 수 있고, 이는, 예를 들어 압력 하에서 작동하고/작동하거나 충전-방전 사이클 동안 실질적인 전극 체적 변화를 나타내는 전기화학 전지의 경우에 유리할 수 있다.

[0038]

일부 실시양태에서, 다공성 전극을 형성하기 위해 사용되는 현탁액은 액체 담체를 포함한다. 액체 담체는, 활성 전극 종들이, 특정 실시양태에서, 액체 담체와 관련하여 적절하게 혼화성이거나 가용성이지 않도록, 선택될 수 있다. 이것은, 다공성 물질 상의 특정 위치에 전극 물질을 선택적으로 배열하는데 유리할 수도 있다. 일부 실시양태에서, 전극의 형성 동안 사용되는 액체 담체는, 이것이 지지체 물질 및/또는 전극 활성 물질이 분해될 수도 있는 온도 미만의 온도에서 높은 증발 속도를 나타내도록 선택될 수도 있다. 본원에 기술된 전극 형성 방법에 사용될 수도 있는 액체 담체의 예는, 용매, 예를 들어 벤젠, p-크레졸, 톨루엔, 자일렌, 다이메틸 에터, 글리콜 모노메틸 또는 다이메틸 에터, 석유 에터, 헵탄, 헥산, 펜탄, 사이클로헥산, 메틸렌 클로라이드, 클로로폼, 카본 테트라클로라이드, 다이옥산, 테트라하이드로푸란(THF), 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 다이메틸 설포사이드, 다이메틸폼아마이드, 헥사메틸-포스포릭 트리아마이드, 물, 에틸 아세테이트, 아세톤, 피리딘, 트라이에틸아민, 피콜린, 이들의 혼합물 등을 포함한다. 당업계의 숙련자라면, 구체적인 적용례에 사용하기에 적합한 적절한 액체 담체를 선택할 수 있다. 예를 들어, 액체 담체는, 그의 휘발성(예를 들어, 비점), 다른 물질에 의한 용해도 또는 그와의 혼화성 등에 기초하여 선택될 수 있다.

[0039]

본원에 기술된 다공성 전극을 형성하기 위해 사용되는 입자형 물질(예를 들어, 도 2의 입자(204)를 포함함)은, 다양한 적합한 물질로 형성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 입자형 물질은 전극 내부의 전자 전도체로서(예를 들어, 전해질-접근가능한 전도성 물질로서) 사용될 수 있다. 따라서, 입자형 물질은 전자 전도성 물질을 포함할 수도 있다. 사용하기에 적합할 수도 있는 전기 전도성 물질의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 금속(예를 들어, 니켈, 구리, 알루미늄, 철, 또는 순수하거나 합금된 형태의 임의의 기타 적합한 금속 또는 그의 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 기타 적합한 전기 전도성 물질을 포함한다. 일부 실시양태에서, 입자형 물질은 전자적-전도성 물질에 의해(예를 들어, 용액-기반 침착, 증발 침착, 또는 임의의 다른 적합한 기법을 통해) 적어도 부분적으로 코팅된 전기적 비-전도성 물질을 포함할 수도 있다. 일부 실시양태에서, 대량의 입자형 물질은, 유리(예를 들어, 이산화규소, 무정형 실리카 등), 세라믹(예를 들어, 알루미늄 옥사이드, 주석 옥사이드, 바나듐 옥사이드, 및 하기에 기술된 기타), 반도체(예를 들어, 실리콘, 게르마늄, 갈륨 아르세나이드 등), 비-전도성 중합체 등을 포함할 수도 있고, 전술한 바와 같이, 이들은, 특정 실시양태에서, 전극에 전자 전도성을 부여하도록, 전자적-전도성 물질로 적어도 부분적으로 코팅될 수 있다.

[0040]

다공성 전극(예를 들어, 전극 활성 물질로서, 예를 들어 황을 함유하는 다공성 양극)에서의 피브릴 물질의 사용은, 총 공극 체적 및 다공성 전극의 공극 크기 분포를 비롯한, 다공성 전극의 공극 특성을 유지하는데 유리할 수 있다. 본원에 사용되는 경우, "공극"이란, ASTM 표준 테스트 D4284-07을 사용하여 측정된 공극을 지칭하되, 일반적으로, 그의 적어도 일부가 공극이 형성된 매체에 의해 둘러싸인 도관, 공동, 또는 경로를 지칭한다. 일반적으로, 물질로 완전히 둘러싸인 물질 내부의 공동(따라서, 상기 물질의 밖으로부터 접근가능하지 않음, 예를 들어 폐쇄형 전지)은, 본 발명의 문맥에서 공극으로 고려되지 않는다. 공극은 불규칙 형태 및 규칙 형태(예를 들어, 실질적으로 원형 형태, 실질적으로 타원형 형태, 실질적으로 다각형 형태 등)를 포함하는 임의의 적합한 단면 형태를 포함할 수도 있다.

[0041]

특정 실시양태에서, 본원에 기술된 다공성 전극은, 비교적 높은 총 공극율%를 갖는 다공성 지지체 구조(즉, 전극 활성 물질을 지지하는 공극을 포함하는 구조)를 가질 수 있다. 본원에 사용되는 경우, 다공성 전극의 다공성 지지체 구조물의 총 공극율%는, (전극 내부의 전극 활성 물질의 부재에서) 다공성 지지체 구조물의 공동(void) 체적을, 다공성 지지체 구조물의 외부 기하학적 표면에 의해 정의되는 체적으로 나눔으로써 정의된다(%로 표현됨). 다공성 지지체 구조물의 공동 체적은, 전극의 외부로부터의 유체에 의해 접근가능한 공극의 체적을 포함하지만, 완전히 밀폐되어 전극 외부로부터의 유체에 의해 접근가능하지 않는 공극은 포함하지 않는다. 당업계의 숙련자라면, 예를 들어, 수은 침투 공극율 측정법을 사용하여 소정의 다공성 지지체 구조물의 공동 체적을 측정할 수 있다. 높은 총 공극율%를 갖는 다공성 지지체 구조물을 포함하는 전극은, 비교적 작은 체적 안에서 전해질이 전극 활성물질과 상호작용할 수 있는 비교적 큰 면적을 제공할 수 있어서, 에너지 밀도 및 비 에너지 측면에서의 증가를 유도할 수 있다. 특정 실시양태에서, 본원에 기술된 다공성 전극 내부의 다공성 지지

체 구조물의 총 공극율%는, 약 30% 이상, 약 45% 이상, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 또는 약 90% 이상(및/또는, 특정 실시양태에서, 약 95% 이하, 약 97% 이하, 약 99% 이하, 또는 그 이상)일 수 있다.

[0042]

특정 실시양태에서, 다공성 전극 내부의 다공성 지지체 구조물의 공극 크기 분포는, 유리한 특성을 부여하기 위해서 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 다공성 지지체 구조물은, 다공성 지지체 구조물의 공극으로의 전해질(예를 들어, 액체 전해질)의 통과를 허용하기에 너무 작을 수 있고/있거나 막힐 수 있는, 나노미터 미만 크기 및 단일 나노미터 크기의 공극보다 클 수 있는 단면 직경을 갖는 공극을 포함하도록 구성될 수 있다. 하나의 구체적인 예로서, 다공성 지지체 구조물이 리튬 황 배터리의 전극에 사용되도록 구성된 일부 경우에, 다공성 지지체 구조물 내부의 공극이 너무 작으면, 이들은 리튬-황 화학의 부산물로서 형성될 수 있는, Li_2S 로 막힐 수도 있다. 특정 실시양태에서, 다공성 지지체 구조물은, 전극을 기계적으로 불안정하게 만들 정도로 클 수도 있는, mm 규모의 공극보다는 작은 단면 직경을 갖는 공극을 포함하도록 구성될 수 있다.

[0043]

소정의 다공성 지지체 구조물 내부의 공극의 단면 직경의 분포는, 전기화학 전지의 성능을 개선하도록 선택될 수 있다. 본원에 사용되는 경우, 공극의 "단면 직경"은, 본원에서 그 전체를 참고로 인용하는 것으로서, ASTM 표준 테스트 D4284-07를 사용하여 측정된 단면 직경으로 지칭된다. 여러 개의 공극의 "평균 단면 직경"은 여러 개의 공극 각각의 단면 직경의 수 평균으로 지칭된다. 당업계의 숙련자들이라면, ASTM 표준 테스트 D4284-07에 기술된 것과 같은 수는 침투 공극율 측정법을 사용하여 다공성 구조물 내부의 공극의 평균 단면 직경 및 단면 직경의 분포를 계산할 수 있다. 예를 들어, ASTM 표준 테스트 D4284-07에 기술된 방법은, 공극 직경의 함수로서, 누적 침입 공극 체적으로서 플롯한 공극 크기의 분포를 만드는데 사용될 수 있다. 소정의 범위의 공극 직경에서 공극으로 구성된 샘플 내부의 총 공극 체적의 %를 계산하기 위해서, (1) x-축 위의 소정의 범위에 걸친 곡선 밑의 면적을 계산하고, (2) 단계 (1)에서 계산된 면적을, 상기 곡선 밑의 총 면적으로 나누고, (3) 100%를 곱한다. 선택적으로, 다공성 지지체 구조물이 ASTM 표준 테스트 D4284-07를 사용하여 정확하게 측정될 수 있는 공극 크기 범위 밖에 놓인 공극 크기를 포함하는 경우, 공극을 측정은, 예를 들어 문헌[S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309.]에서 기술한 바와 같이, 브루нау어-에메트-텔러 (BET) 표면 분석법을 사용하여 보충될 수 있다.

[0044]

일부 실시양태에서, 다공성 지지체 구조물은, 여러 개의 공극을 포함하되, 상기 여러 개의 공극 각각의 공극이 공극 체적을 갖고 여러 개의 공극이 개별적인 공극 체적 각각의 합으로써 정의된 총 공극 체적을 갖는 것으로 말할 수 있다. 특정 실시양태에서, 다공성 지지체 구조물 내 총 공극 체적의 약 50% 이상, 약 75% 이상, 약 90% 이상, 약 99% 이상, 또는 실질적으로 전부는, 단면 직경이 약 $10\mu\text{m}$ 이하, 약 $5\mu\text{m}$ 이하, 또는 약 $3\mu\text{m}$ 이하인, 공극으로 정의된다. 특정 실시양태에서, 다공성 지지체 구조물 내 총 공극 체적의 약 50% 이상, 약 75% 이상, 약 90% 이상, 약 99% 이상, 또는 실질적으로 전부는, 약 $0.1\mu\text{m}$ 이상, $0.5\mu\text{m}$ 이상, 또는 $1\mu\text{m}$ 이상(예를 들어, 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$, 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $3\mu\text{m}$, 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$, 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $3\mu\text{m}$, 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $3\mu\text{m}$)인 단면 직경의 공극으로 정의된다. 일반적으로, 다공성 지지체 구조물의 공극율은, 다공성 지지체 구조물의 공극 내부에서의 전극 활성 물질의 부재에서 측정된다. 이것은, 예를 들어 소규모의 다공성 지지체 구조물의 공극으로부터 전극 활성 물질을 제거하고 후속적으로 수은 침투 공극율 측정법을 수행하는 단계에 의해 및/또는 전극 활성 물질이 다공성 지지체 구조물에 첨가되기 이전에 다공성 측정법을 수행함으로써 달성될 수 있다.

[0045]

일부 실시양태에서, 다공성 전극은, 비교적 균일한 단면 직경을 갖는 공극을 포함하는 다공성 지지체 구조물을 포함할 수도 있다. 임의의 이론으로 한정하고자 하는 것은 아니지만, 이러한 균일성은 다공성 지지체 구조물로부터 제작되는 다공성 전극 또는 다공성 지지체 구조물의 대부분을 관통하여 비교적 일정한 구조적 안정성을 유지하는데 유용할 수도 있다. 추가로, 비교적 좁은 범위 이내로 공극 크기를 제어하는 능력은, 구조적 안정성을 보존하도록 충분히 작은 공극을 유지하면서, 유체 침투(예를 들어, 전극 침투)를 허용하기에 충분한 정도로 큰 여러 개의 공극을 도입할 수 있다. 일부 실시양태에서, 다공성 지지체 구조물 또는 조립된 전극 내부의 공극의 단면 직경의 분포는, 그 표준 편차가, 여러 개의 공극의 평균 단면 직경의 약 50% 미만, 약 25% 미만, 약 10% 미만, 약 5% 미만, 약 2% 미만, 또는 약 1% 미만일 수 있다. 표준 편차(약어로, 시그마)는 그의 당업계의 일반적인 의미로 제공되고, 하기 수학적 1과 같이 계산될 수 있다:

[0046] [수학식 1]

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

[0047]

[0048] 상기 식에서, D_i 는 공극 i 의 단면 직경이고, D_{avg} 는 여러 개의 공극의 단면 직경의 평균이고, n 은 공극의 갯수이다. 앞에서 개요를 서술한, 공극의 표준 편차와 평균 단면 직경 사이의 %비교는, 표준 편차를, 평균으로 나누고 100%를 곱함으로써 취득될 수 있다.

[0049] 본원에 기술된 다공성 전극에서의 피브릴 물질의 사용의 또다른 이점은, 다공성 지지체 구조물이 높은 총 공극율을 포함하는 경우조차, 피브릴 물질이 기계적으로 튼튼한 다공성 지지체 구조물을 형성하기 위해 사용될 수 있다는 점이다. 이러한 다공성 지지체 구조물은, 예를 들어 충전 및/또는 방전 동안 이방성 힘의 적용을 견딜 수 있도록 고안된 전기화학 전지에 유용할 수 있다. 고도로 다공성이지만 기계적으로 튼튼한 전극을 사용함으로써, 전해질이 전극 활성 물질에 비교적 용이하게 접근할 수 있고(따라서, 에너지 밀도 및 비 에너지를 개선할 수 있고) 전극은 적용된 압력 하에서 붕괴하지 않거나 다르게는 변형되지 않을 것이다(목적하는 공극 분포를 유지한다). 특정 실시양태에서, 본원에 기술된 다공성 지지체 구조물의 휨 강도는 약 0.1MPa 이상, 약 1MPa 이상, 또는 약 10MPa 이상일 수 있다(및/또는 특정 실시양태에서, 약 20MPa 까지, 또는 그 이상일 수 있다).

[0050] 본원에 기술된 시스템 및 방법은, 특정 실시양태에서, 비다공성일 수 있는(다른 실시양태에서는, 다공성일 수도 있는), 적층된 전극을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 특정 실시양태에서, 적층된 전극은 전기화학적 활성 물질 및 상기 전기화학적 활성 물질 위의 보호 층을 포함한다. 일부 이러한 실시양태에서, 피브릴 물질은 보호 층 위의 피브릴-함유 층 내부 및/또는 보호 층 내부에 함유된다. 도 3은, 하나의 세트의 실시양태에 따라서, 적층된 전극(300)의 단면 개략도이다. 전극(300)은 전기화학적 활성 물질을 포함하는 층(302) 및 상기 층(302) 위의 보호층(304)을 포함한다. 보호층(304)은, 특정 실시양태에서, 피브릴(예를 들어, 셀룰로스 피브릴)을 포함할 수 있다. 보호층(304)이 도 3에서 단일층으로서 도시된 경우, 보호층(304)은, 일부 실시양태에서, 여러 개의 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 보호 층(304)은, 하기에서 보다 상세하게 설명하는 바와 같이, 다층 보호 구조물을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 보호 층(304)은 이온 전도성 층(예를 들어, 단일-이온 전도성 층)이다.

[0051] 특정 실시양태에서, 피브릴-함유 층은 보호 층 위에 존재할 수 있다(예를 들어, 그 위에 형성될 수 있다). 예를 들어, 전극은, 전기화학적 활성 물질의 층 및 상기 전기화학적 활성 물질의 층 위에 보호 층을 제공하고 상기 보호 층에 인접하게 피브릴-함유 층을 배치함으로써 제조될 수 있다.

[0052] 일부(예를 들어, 층, 구조물, 영역)가 또다른 일부의 "위"에 있거나, "인접하거나", "위쪽"에 있거나, 또다른 일부 "너머" 있거나, "위에 가로놓이거나", 또다른 일부에 의해 "지지되는" 경우, 이것은 상기 일부 바로 위에 있을 수 있거나 사이에 낀 부분(예를 들어, 층, 구조물, 영역)도 존재할 수도 있는 것으로 이해되어야 한다. 유사하게, 일부가 또다른 부분의 "밑"에 있거나, "바로 밑"에 있는 경우, 이것은 상기 일부의 바로 밑일 수 있거나, 사이에 낀 부분(예를 들어, 층, 구조물, 영역)이 존재할 수도 있는 것으로 이해되어야 한다. 또다른 일부에 의해 "바로 위에", "직접적으로 인접하여", "접촉하는" 또는 "직접 지지되는" 일부는, 어떠한 사이에 낀 부분도 존재하지 않음을 의미한다. 일부가 또다른 일부의 "위"에 있거나, "위쪽"에 있거나, "인접하거나", 또는 "너머" 있거나, "위에 가로놓이거나", "접촉하거나", "밑"에 있거나, 또다른 일부에 의해 "지지되는 경우", 이것은 상기 일부의 전체 부분 또는 일부분을 덮을 수도 있다.

[0053] 일반적으로, "보호 층"은, 비-전기화학 화학 반응 또는 전기화학 전지 내부의 종들과의 또다른 비선호 상호작용으로부터 전극 내부의 전극 활성 물질을 보호하는 물질의 층이다. 예를 들어, 보호 층은, 전해질 내부의 종과 전극 활성 물질 사이, 및/또는 전기화학 전지 내부에서의 전기화학 반응의 부산물(예를 들어, 리튬-황 전기화학 전지의 경우의 폴리설파이드)과 전극 활성 물질의, 화학 반응 또는 기타 비선호 상호작용을 방지하도록 구성될 수 있다.

[0054] 전극(300)은, 특정 실시양태에서, 보호 층(304) 위의 선택적 피브릴-함유 층(306)을 포함할 수 있다. 피브릴-함유 층(피브릴을 함유할 수도 있는 임의의 보호 층을 동반함)은, 임의의 적합한 방법을 통해 형성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 피브릴-함유 층은, 피브릴을 침착하여 응집된 피브릴의 층을 형성하도록 할 수 있다. 일부 실시양태에서, 피브릴-함유 층은, 그 내부에 분산된 피브릴을 갖는 매트릭스 물질을 포함한다. 매트릭스 물질

은, 예를 들어, 중합체 물질, 세라믹 물질, 또는 이들 및/또는 다른 물질들의 조합을 포함할 수 있다.

[0055]

피브릴은 임의의 적합한 방법을 사용하여 세라믹 층으로 도입될 수 있다. 예를 들어, 피브릴은 담체 액체 내부의 세라믹 물질과 함께 현탁될 수 있다. 그다음, 상기 현탁액이 후속적으로 침착될 수 있고, 담체 액체가 제거될 수 있다(예를 들어, 증발되거나 또는 다르게는 제거될 수 있다). 일부 실시양태에서, 피브릴은, 피브릴을 포함하는 다공성 층을 제조하고 상기 다공성 피브릴 층에 세라믹을 도입함으로써 세라믹 층에 도입될 수 있다. 세라믹 물질은, 예를 들어 진공 침착 기법, 예를 들어 화학적 증착, 물리적 증착 등에 의해 다공성 피브릴 층에 도입될 수 있다. 특정 실시양태에서, 세라믹 전구체의 현탁액을 다공성 피브릴 층에 도입하고, 상기 현탁액의 액체 구성요소를 증발시키고, 증가된 온도(예를 들어, 세라믹이 용융하는 온도보다 높고 피브릴이 분해하는 온도보다 낮은 온도)에서 상기 세라믹을 합성함으로써, 세라믹이 다공성 피브릴 층에 도입될 수 있다.

[0056]

피브릴은, 임의의 적합한 방법을 사용하여, 중합체 물질(예를 들어, 중합체 보호 층 또는 개별적인, 피브릴-함유 중합체 층)에 도입될 수 있다. 예를 들어, 피브릴은, 중합체를 침착 및 고화하기 이전에, 중합체 층을 형성하기 위해 사용된 중합체 물질과 혼합하여, 최종-형성된 중합체와 혼합된 피브릴 물질을 만들 수 있다. 중합체 물질은, 예를 들어, 진공 침착 기법, 예를 들어 화학 증착, 물질적 증착 등에 의해 다공성 피브릴 층에 도입될 수 있다. 특정 실시양태에서, 중합체 물질은, 예를 들어, 세라믹 전구체의 현탁액을 다공성 피브릴 층에 도입하고, 상기 현탁액의 액체 구성요소를 증발시키고, 증가된 온도(예를 들어, 중합체가 용융하는 온도보다 높고 피브릴이 분해되는 온도보다는 낮은 온도)에서 중합체를 용융함으로써, 다공성 피브릴 층에 도입될 수 있다.

[0057]

특정 실시양태에서, 피브릴은 보호 층 및/또는 또다른 피브릴-함유 층 내에서 균일하게 실질적으로 분산될 수 있다.

[0058]

전극 활성 물질, 보호 층, 및 선택적 피브릴-함유 층은, 여러 가지의 방식으로 정렬될 수 있다. 예를 들어, 도 4a는, 도 1에 도시된 전기화학 전지와 같은 전기화학 전지에 포함될 수 있는, 다층 보호 구조물(이는 피브릴을 함유할 수 있음)을 포함하는 전극(예를 들어, 음극)의 하나의 예를 도시한다(예를 들어, 도 1의 음극(112)은 도 4a에 도시된 전극(410)의 형태일 수도 있다). 도 4a에 도시된 실시양태에서, 전극(410)은 전기활성 물질 층(420)(즉, 전기활성 물질, 예를 들어 리튬을 포함하는 층) 및 다층 보호 구조물(422)을 포함한다. 일반적으로, 임의의 보호 층 및/또는 피브릴-함유 층과 함께 전극 활성 물질은, 전체적으로 "전극"으로 지칭된다. 모든 이러한 설명은 본 발명의 일부를 형성하는 것으로 이해되어야 한다. 이러한 구체적인 실시양태에서, 다층 보호 구조물(422)은 이온-전도 층(예를 들어, 단일-이온 전도 물질을 포함함), 전극 활성 물질 층과 이온-전도 층 사이에 배치된 중합체 층(440), 및 상기 전극 활성 층과 중합체 층 사이에 배치된 분리 층(430)(예를 들어, 전극의 플라스마 처리로부터 생성된 층)을 포함한다. 다층 구조물은, 전기화학 이온(예를 들어, 리튬 이온)의 통과를 허용할 수 있고, 다르게는 전극(예를 들어, 음극)을 손상시킬 수도 있는 다른 구성요소들의 통과를 방해할 수도 있다. 유리하게, 다층 구조물은, 하기에서 보다 상세하게 논의하는 바와 같이, 결함의 갯수를 줄일 수 있고 이로써 전극 활성 물질 층의 실질적인 양이 전류 전도에 참여하도록 만들고/만들거나, 높은 전류-유도 표면 손상을 지연시키고/지연시키거나, 특정 중(예를 들어, 전해질 및/또는 폴리설파이드)으로부터 전극을 보호하기 위한 효과적인 배리어로서 작용할 수 있다.

[0059]

도 4a에 도시된 것 및 본원에서 기술된 다른 실시양태에서와 같은, 전극(예를 들어, 음극)은 다층 구조물(422)의 일부로서 이온 전도성 층(450)(예를 들어, 특정 실시양태에서 피브릴을 함유할 수 있는 단일-이온 전도성 물질을 포함함)을 포함할 수도 있다. 일부 실시양태에서, 이온 전도성 층은 비-중합체이다. 특정 실시양태에서, 이온 전도성 층은, 부분적으로 또는 전체적으로 금속 이온(예를 들어, 리튬 금속 이온)에 대해 고도로 전도성이고 전자에 대해 최소로 전도성인, 금속 층으로 정의된다. 다시 말해서, 이온 전도성 층은, 금속 이온들(예를 들어, 리튬 이온)을 허용하지만, 전자 또는 다른 이온들이 층을 가로질러 통과하는 것을 지연시키기 위한 것일 수도 있다. 일부 실시양태에서, 이온 전도성 층은, 부분적으로 또는 전체적으로, 금속 이온(예를 들어, 리튬 금속 이온)에 대해 고도로 전도성이고 전자에 대해 고도로 전도성인(예를 들어, 특정 실시양태에서, 이온보다 전자에 대해 보다 고도로 전도성임) 금속 층으로 정의된다. 금속 층은, 특히 예를 들어 리튬 전극이 사용되는 경우에, 금속 합금 층, 예를 들어 리튬화 금속 층을 포함할 수도 있다. 금속 합금 층의 리튬 함량은, 예를 들어 금속의 구체적인 선택, 목적하는 리튬 이온 전도도, 및 금속 합금 층의 목적하는 가요성에 기초하여, 약 0.5 중량%로부터 약 20중량%까지 변할 수 있다. 이온 전도성 층에서의 사용을 위한(예를 들어, 단일-이온 전도 물질을 포함하는) 적합한 금속은, 예를 들어, 이로서 한정하는 것은 아니지만, Al, Zn, Mg, Ag, Pb, Cd, Bi, Ga, In, Ge, Sb, As, 및 Sn을 포함한다. 종종, 앞에서 열거된 것과 같은, 금속들의 조합이 이온 전도성 층에 사용될 수도 있다.

- [0060] 다른 실시양태에서, 이온 전도성 층은 세라믹 층, 예를 들어 금속 이온(예를 들어, 리튬 이온)에 대해 전도성인 이온 전도성 유리(예를 들어, 단일-이온 전도성 유리)를 포함할 수도 있다. 적합한 유리는, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 당업계에 공지된 것과 같은 "개질제" 부분 및 "망상" 부분을 함유하는 것으로 특징화되는 것을 포함한다. 개질제는, 유리에서 전도성인 금속 이온의 금속 옥사이드를 포함할 수도 있다. 망상 부분은 금속 칼코게나이드, 예를 들어 금속 옥사이드 또는 설파이드를 포함할 수도 있다. 이온 전도성 층(예를 들어, 단일-이온 전도성 층)은, 리튬 니트라이드, 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 알루미늄네이트, 리튬 포스페이트, 리튬 인 옥시니트라이드, 리튬 실리코설파이드, 리튬 게르마노설파이드, 리튬 옥사이드(예를 들어, Li_2O , LiO , LiO_2 , LiRO_2 , 여기서 R은 희토류 금속이다), 리튬 란탄 옥사이드, 리튬 티탄 옥사이드, 리튬 보로설파이드, 리튬 알루미늄설파이드, 및 리튬 포스포설파이드, 및 이들의 조합으로 구성된 군 중에서 선택된 유리 물질을 포함하는 유리 층을 포함할 수도 있다. 하나의 실시양태에서, 이온 전도성 층은 전해질 형태로 리튬 인 옥시니트라이드를 포함한다.
- [0061] 이온 전도성 층(예를 들어, 다층 구조물 내부의 것과 같은, 단일-이온 전도성 물질 층)의 두께는, 특정 실시양태에서, 약 1nm 내지 약 $10\mu\text{m}$ 로 변할 수도 있다. 예를 들어, 이온 전도성 층의 두께는, 1 내지 10nm의 두께, 10 내지 100nm의 두께, 100 내지 1000nm의 두께, 1 내지 $5\mu\text{m}$ 의 두께, 또는 5 내지 $10\mu\text{m}$ 의 두께일 수 있다. 일부 실시양태에서, 이온 전도성 층의 두께는, 예를 들어 $10\mu\text{m}$ 두께 이하, $5\mu\text{m}$ 두께 이하, 1000nm 두께 이하, 500nm 두께 이하, 250nm 두께 이하, 100nm 두께 이하, 50nm 두께 이하, 25nm 두께 이하, 또는 10nm 두께 이하일 수도 있다. 일부 경우에, 이온 전도성 층은 다층 구조물에서의 중합체 층과 같은 두께를 갖는다.
- [0062] 이온 전도성 층은, 스퍼터링, 전자 빔 증발, 진공 열 증발, 레이저 어블레이션, 화학 증착(CVD), 열 증발, 플라즈마 강화 화학 증착(PECVD), 레이저 강화 화학 증착, 및 제트 증착에 의해 침착될 수도 있다. 사용된 기법은, 침착되는 물질의 형태, 층의 두께 등에 좌우될 수도 있다.
- [0063] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 층(예를 들어, 단일-이온 전도성 층)은 중합체 또는 기타 물질(이는 피브릴을 함유할 수 있음)로 처리되어서, 이온 전도성 층의 편향 및/또는 나노공극이 상기 중합체로 충전될 수도 있다. 이러한 복합 구조물은, 예를 들어 거리, 및 비틀림(이를 통해, 종들이, 음극에 도달하기 위해 전체 다층 배열에 침투하기 위해서 통과할 필요가 있음)을 증가시킴으로써, 음극을 향해 특정 중(예를 들어, 전해질 및/또는 폴리설파이드)의 확산을 방해할 수 있다.
- [0064] 하나의 실시양태에서, 이온 전도성 층(예를 들어, 단일 이온 전도성 층)에는 수송-억제 물질의 단량체 전구체가 침투하여, 다공성 구조물이 상기 단량체로 효과적으로 충전되되, 단일-이온 전도성 층의 내부 표면 위에 존재하는 고 표면 에너지에 의해 상기 단량체가 다공성 단일-이온 전도성 층의 나노 다공성 영역으로 몰아넣어진다. 이온 전도성 층은, 단량체로 처리되기 이전에 활성 공정으로 처리되어서, 물질 내부의 표면 에너지는 일반적인 분위기 공정에서 달성가능한 것에 비해, 일반적으로 높게 된다.
- [0065] 일부 예에서, 단량체 증기는, 이온 전도성 층(예를 들어, 단일-이온 전도성 물질 층)으로 전도되어서, 이로써 그다음, 이러한 입수가 가능한 구불구불한 침투 우회 경로의 전부 또는 일부의 유용한 부분이 단량체로 충전될 때까지, 이온 전도성 층의 내면을 따라 흡상할 수 있다. 그다음, 후속적인 경화 단계, 즉 광-개시 기법, 플라즈마 처리, 또는 전자 빔이, 침투된 단량체의 중합을 위해 도입될 수 있다. 사용된 구체적인 경화 방법은, 다른 변수들보다, 물질의 구체적인 선택 및 층 두께에 좌우될 것이다.
- [0066] 수송-억제 물질로서 사용된 적합한 물질은, 물질을 통한 구체적인 원치않는 종의 수송을 전체적으로 또는 부분적으로 억제하는 것으로 공지된(또는, 이들을 단순히 차단함으로써 억제하는 것으로 결정된) 물질을 포함한다. 전술한 바와 같이, 조합되는 전체 물질에 가요성 및/또는 강도를 부여하는 특성을 비롯한, 물리적 특성에 따라, 물질들이 선택될 수도 있다. 물질의 구체적인 예는, 언급된 바와 같이, 다층 구조물에서 층으로서 사용하기 위해 본원에서 기술된 중합체, 및/또는 다른 중합체 또는 다른 종을 포함한다. 소수성이 전체 정렬에 바람직하게 첨가되는 경우, 이렇게 하는 하나의 방식은, 일부 정도의 소수성 특성을 갖는 잠입 수송-억제 물질을 사용하는 것이다.
- [0067] 복합 이온 전도성 층 구조물(예를 들어, 단일-이온 전도성 구조물)을 형성하는 것은, 다양한 수단에 의해 달성될 수도 있다; 그러나, 일부 실시양태에서, 상기 구조물은 이전의 제조 방법에서 용이하게 입수가 가능한 진공 증착 방법 및 장치에 의해 형성된다. 따라서, 복합 구조물은, 스퍼터링, 증발, 전자-빔 증발, 화학 증착(CVD), 플라즈마-보조 CVD 등과 같은 당업계의 다양한 증기 공급원을 사용하여 형성될 수 있다. 단량체 증기 공급원은, 유사하게, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 플래쉬 증발, 보트 증발, 진공 단량체 기법(VMT), 중합체 다층(PML)

기법, 투과성 멤브레인으로부터의 증발, 또는 단량체 증기를 제조하는데 효과적인 것으로 발견된 임의의 다른 공급원을 비롯한, 당업계의 임의의 적합한 단량체 증기 공급원일 수도 있다. 예를 들어, 단량체 증기는, 이전에 단량체 침착의 분야에서, 다양한 침투성 금속 프리즈로부터 형성될 수도 있다. 이러한 방법은, 다른 무엇보다도, 미국특허 제 5,536,323 호(키를린) 및 미국특허 제 5,711,816 호(키를린)에 교시되어 있다.

[0068] 다층 구조물(422)은 하나 이상의 중합체 층을 포함할 수 있다. 중합체 층의 두께(예를 들어, 다층 구조물 내부)는, 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$ 의 범위로 변할 수 있다. 예를 들어, 중합체 층의 두께는, 0.1 내지 $1\mu\text{m}$ 의 두께, 1 내지 $5\mu\text{m}$ 의 두께, 또는 5 내지 $10\mu\text{m}$ 의 두께이다. 중합체 층의 두께는, 예를 들어, $10\mu\text{m}$ 이하의 두께, $5\mu\text{m}$ 이하의 두께, $2.5\mu\text{m}$ 이하의 두께, $1\mu\text{m}$ 이하의 두께, $0.5\mu\text{m}$ 이하의 두께, 또는 $0.1\mu\text{m}$ 이하의 두께일 수도 있다. 특정 실시양태에서, 중합체 층은 피브릴 물질, 예를 들어 셀룰로스에 피브릴 물질 또는 기타 유사한 물질을 포함한다.

[0069] 하나 초과와 중합체 층을 갖는 다층 구조물을 포함하는 일부 실시양태에서, 중합체 층의 두께는 구조물 내부에서 변할 수 있다. 예를 들어, 일부 경우에, 베이스 전극 물질 층(예를 들어, Li 저장소)에 가장 근접한 중합체 층은, 구조물의 다른 중합체 층보다 두껍다. 이러한 실시양태는, 예를 들어, 충전 동안 음극의 표면을 가로질러 리튬 이온을 보다 균일하게 도금함을 허용함으로써 음극을 안정화할 수 있다.

[0070] 일부 실시양태에서, 중합체 층은, 단일 이온에 대해 전도성이고 실질적으로 전기 전도성인 중합체를 포함한다. 이러한 물질의 예는, 리튬 염(예를 들어, LiSCN, LiBr, LiI, LiClO₄, LiAsF₆, LiSO₃CF₃, LiSO₃CH₃, LiBF₄, LiB(Ph)₄, LiPF₆, LiC(SO₂CF₃)₃, 및 LiN(SO₂CF₃)₂)으로 도핑된 전기 전도성 중합체(또한, 전자 중합체 또는 전도성 중합체로도 공지됨)를 포함한다. 전도성 중합체는 당업계에 공지되어 있고, 이러한 중합체의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 폴리(아세틸렌), 폴리(피롤), 폴리(티오펜), 폴리(아닐린), 폴리(플루오렌), 폴리나트랄렌, 폴리(p-페닐렌 설파이드), 및 폴리(파라-페닐렌 비닐렌)을 포함한다. 전기-전도성 첨가제는 중합체에 첨가되어 전기전도성 중합체를 형성할 수도 있다. 특정한 전기 전도성 물질의 전도도는, 예를 들어, 10^{-2} S/cm 초과, 10^{-1} S/cm 초과, 1 S/cm 초과, 10^1 S/cm 초과, 10^2 S/cm 초과, 10^3 S/cm 초과, 10^4 S/cm 초과, 또는 10^5 S/cm 초과일 수도 있다.

[0071] 일부 실시양태에서, 중합체 층은 하나 이상의 유형의 이온에 대해 전도성이지만, 실질적으로 전기적 비-전도성이다. 실질적으로 전기적 비-전도성인 이온-전도성 층의 예는, 리튬 염으로 도핑된 전기적 비-전도성인 물질(예를 들어, 전기적으로 절연성인 물질)을 포함한다. 예를 들어, 아크릴레이트, 폴리에틸렌옥사이드, 실리콘, 폴리비닐클로라이드, 및 리튬 염으로 도핑된 다른 절연체 중합체가, 이온 전도성이지만 실질적으로 전기적 비-전도성일 수 있다.

[0072] 일부 실시양태에서, 단일 이온 전도성 물질을 비롯한 이온 전도성 물질은, 또한 비-중합체 물질을 포함할 수 있다. 특정한 비-전기적 전도성 물질의 저항은, 예를 들어, 10^3 옴-cm 초과, 10^4 옴-cm 초과, 10^5 옴-cm 초과, 10^6 옴-cm 초과, 10^7 옴-cm 초과, 또는 10^8 옴-cm 초과일 수도 있다.

[0073] 일부 실시양태에서, 다층 구조물에 사용하기 위한 적합한 중합체 층은, 리튬에 대해 고도로 전도성이며 전자에 대해 최소로 전도성인 중합체를 포함한다. 이러한 중합체의 예는, 이온 전도성 중합체, 설폰화 중합체, 및 탄화수소 중합체를 포함한다. 중합체의 선택은, 전지에 사용되는 양극 및 전해질의 특성을 비롯한 여러 개의 인자들에 좌우될 것이다. 적합한 이온 전도성 중합체는, 예를 들어 폴리에틸렌 옥사이드와 같이, 리튬 전기화학 전지를 위한 겔 중합체 전해질 및 고체 중합체 전해질에 유용한 것으로 공지된 이온 전도성 중합체를 포함할 수도 있다. 적합한 설폰화 중합체는, 예를 들어 설폰화 실록산 중합체, 설폰화 폴리스티렌-에틸렌-부틸렌 중합체, 및 설폰화 폴리스티렌 중합체를 포함할 수도 있다. 적합한 탄화수소 중합체는, 예를 들어, 에틸렌-프로필렌 중합체, 폴리스티렌 중합체 등을 포함할 수도 있다.

[0074] 다층 구조물의 중합체 층은 또한 알킬 아크릴레이트, 글리콜 아크릴레이트, 폴리글리콜 아크릴레이트, 폴리글리콜 비닐 에터, 폴리글리콜 다이비닐 에터와 같은 단량체의 중합으로부터 형성된 가교결합된 중합체 물질, 및 세퍼레이터 층에 대한 보호 코팅 층에 대한 공동 양수인인 Ying(Ying) 등의 미국특허 제 6,183,901 호에 기술된 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 이러한 가교결합된 중합체 물질은 폴리다이비닐 폴리(에틸렌 글리콜)이다. 가교결합된 중합체 물질은, 이온 전도도를 강화하기 위해서, 추가로 염, 예를 들어 리튬 염을 포함할 수도 있다. 하나의 실시양태에서, 다층 구조물의 중합체 층은 가교결합된 중합체를 포함한다.

- [0075] 중합체 층에서의 사용에 적합할 수도 있는 다른 부류의 중합체는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 폴리아민(예를 들어, 폴리(에틸렌 이민) 및 폴리프로필렌 이민(PPI)); 폴리아마이드(예를 들어, 폴리아마이드(나일론), 폴리(ϵ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아마이드)(나일론 66)), 폴리아미드(예를 들어, 폴리아미드, 폴리니트릴, 및 폴리(피로멜리트이미드-1,4-다이페닐 에터)(카프톤(Kapton))); 비닐 중합체(예를 들어, 폴리아크릴아마이드, 폴리(2-비닐 피리딘), 폴리(N-비닐피롤리돈), 폴리(메틸시아노아크릴레이트), 폴리(에틸시아노아크릴레이트), 폴리(부틸시아노아크릴레이트), 폴리(아이소부틸시아노아크릴레이트), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알콜), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(2-비닐 피리딘), 비닐 중합체, 폴리클로로트라이플루오로 에틸렌, 및 폴리(아이소헥실시아노아크릴레이트)); 폴리아세탈; 폴리올레핀(예를 들어, 폴리(부텐-1), 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌); 폴리에스터(예를 들어, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리하이드록시부티레이트); 폴리에터(폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리(프로필렌 옥사이드)(PPO), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)(PTMO)); 비닐리덴 중합체(예를 들어, 폴리아이소부틸렌, 폴리(메틸 스티렌), 폴리(메틸메타아크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)); 폴리아르아마이드(예를 들어, 폴리(이미노-1,3-페닐렌 이미노아이소프탈로일) 및 폴리(이미노-1,4-페닐렌 이미노테레프탈로일)); 폴리헤테로방향족 화합물(예를 들어, 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리벤조비스옥사졸(PBO) 및 폴리벤조비스티아졸(PBT)); 폴리헤테로사이클릭 화합물(예를 들어, 폴리피롤); 폴리우레탄; 페놀계 중합체(예를 들어, 페놀-폼알데하이드); 폴리알킨(예를 들어, 폴리아세틸렌); 폴리리덴(예를 들어, 1,2-폴리부타다이엔, 시스 또는 트랜스-1,4-폴리부타다이엔); 폴리실록산(예를 들어, 폴리(다이메틸실록산)(PDMS), 폴리(다이에틸실록산)(PDPS), 폴리다이페닐실록산(PDPS), 및 폴리메틸페닐실록산(PMPS)); 및 무기 중합체(예를 들어, 폴리포스파젠, 폴리포스포네이트, 폴리실란, 폴리실라잔)를 포함한다.
- [0076] 앞에서 열거되고 본원에 설명된 중합체 물질은, 이온 전도도를 개선하기 위해서, 추가로 염, 예를 들어, 리튬 염(예를 들어, LiSCN, LiBr, LiI, LiClO₄, LiAsF₆, LiSO₃CF₃, LiSO₃CH₃, LiBF₄, LiB(Ph)₄, LiPF₆, LiC(SO₂CF₃)₃, 및 LiN(SO₂CF₃)₂)을 포함할 수 있다.
- [0077] 중합체 층은, 전자 빔 증발, 진공 열 증발, 레이저 어블레이션, 화학 증착, 열 증발, 플라스마 보조된 화학 증착, 레이저 개선된 화학 증착, 제트 증착 및 압출과 같은 방법에 의해 침착될 수도 있다. 중합체 층은 또한 스펀-코팅 기법에 의해 침착될 수도 있다. 가교결합된 중합체 층을 침착하기 위한 방법은, 예를 들어 이아리시스(Yializis)의 미국특허 제 4,954,371 호에서 기술한 바와 같은, 플래쉬 증발 방법을 포함한다. 리튬 염을 포함하는 가교결합된 중합체 층을 침착하기 위한 방법은, 예를 들어 아피니토(Affinito) 등의 미국특허 제 5,681,615 호에서 기술한 바와 같은 플래쉬 증발 방법을 포함할 수도 있다. 중합체 층을 침착하기 위해 사용되는 기법은, 침착되는 물질의 유형, 층의 두께 등에 좌우될 수도 있다.
- [0078] 도 4a와 관련된 설명에서 언급된 바와 같이, 하나의 구체적인 실시양태에서, 전해질(460)로부터 전극 활성 물질 층(420)을 분리하는 보호 구조물은, 전극 활성 물질 층 또는 분리 층(430)에 인접한 중합체 층을 포함한다. 다른 정렬에서, 중합체 층은 베이스 전극 물질 층 또는 분리 층에 인접한 제 1 층이 아닐 수 있다. 베이스 전극 물질 층에 인접한 제 1 층이 중합체일 수 있거나 중합체가 아닐 수 있는 다양한 다층 구조물을 비롯한 다양한 정렬의 층들이 하기에 기술되어 있다. 임의의 특정한 정렬의 층들이 도시된 모든 정렬에서, 층들의 하나 거르는 배치도 본 발명의 범주에 속하는 것으로 이해된다. 이것에도 불구하고, 본 발명의 하나의 양태는, 전극 활성 물질 층 또는 분리 층에 바로 인접한 비-취성 중합체에 의해 실현되는 구체적인 장점을 포함한다.
- [0079] 일부 실시양태에서, 다층 구조물은, 구조물 내에 포함된 임의의 개별적인 층보다 전극 활성 물질을 잘 보호한다. 예를 들어, 다층 구조물(예를 들어, 이온 전도성 층(예를 들어, 단일-이온 전도성 층), 중합체 층 및/또는 분리 층)의 각각 층은 바람직한 특성을 보유할 수도 있지만, 동시에, 상이한 특성을 갖는 다른 구성요소들에 의해 보완되는 경우, 가장 효과적일 수도 있다. 예를 들어, 이온 전도성 층(예를 들어, 단일-이온 전도성 층), 특히 진공 침착된 이온 전도성 층(예를 들어, 진공 침착된 단일-이온 전도성 층)은 박막과 같이 가요성일 수도 있지만, 보다 두꺼운 층으로 침착되는 경우, 휨 및/또는 거칠기와 같은 결함을 가질 수도 있고 취급되는 경우 균열이 생길 수도 있다. 중합체 층, 및 특히 가교결합된 중합체 층은, 예를 들어 보다 평활한 표면을 제공할 수 있고, 강도 및 가요성을 부여할 수도 있고, 전기 절연일 수도 있지만, 특정 용매 및/또는 액체 전해질을 통과시킬 수도 있다. 따라서, 이것은 전체 개선된 보호 구조물에서 서로 보완할 수 있는 층들의 예이다.
- [0080] 다층 전극 보호 구조물은, 전극 활성 물질 층으로의 종들(예를 들어, 전해질 및 폴리설파이드 종)의 직접적인 유동을 감소시킴으로써, 우수한 투과 배리어로서 작용할 수 있는데, 그 이유는 이러한 종들이 층들 내 결함 또

는 개방된 공간을 통해 확산하는 경향을 갖기 때문이다. 결과적으로, 덴드라이트 형성, 자가 방전, 및 사이클 수명의 손실이 감소될 수 있다.

[0081]

다층 구조물의 또다른 장점은, 구조물의 기계적 특성을 포함한다. 이온 전도성 층(예를 들어, 단일-이온 전도성 층)에 인접한 중합체 층(선택적으로 피브릴을 함유함)의 배치는, 이온 전도성 층의 균열 경향을 감소시킬 수 있고, 구조물의 배리어 특성을 감소시킬 수 있다. 따라서, 이러한 적층물들은, 사이에 긴 중합체 층 없이 구조물보다 제조 공정 동안의 취급으로 인한 응력에 대해 보다 튼튼할 수도 있다. 추가로, 다층 구조물은, 전지의 충전 및 방전의 사이클 동안, 베이스 전극 물질 층으로부터 리튬을 앞뒤로 이동시킴을 동반하는 체적 변화의 증가된 내성을 가질 수 있다.

[0082]

전극 활성 물질 층을 손상시킬 수 있는 특정 종(예를 들어, 전해질 및/또는 폴리설파이드)의 전극 활성 물질 층에 도달하는 능력은, 또한 다층 구조물 내의 이온 전도성 층(예를 들어, 단일-이온 전도성 층) 및 중합체 층(선택적으로 피브릴 함유)의 반복되는 층을 제공함으로써, 감소될 수 있다. 종들이 이온 전도성 층의 결합-부재 부분을 만나면, 전극 활성 물질 층으로의 종들의 수송은, 상기 종들이 매우 얇은 중합체 층을 통과하여 측면으로 확산되어 제 2의 이온 전도성 층(예를 들어, 단일-이온 전도성 층) 내의 결합을 만나는 경우, 가능하다. 이온 전도성/중합체 층 쌍의 갯수가 증가함에 따라, 초-박막 층을 통한 측면 확산이 매우 느리기 때문에, 종들의 확산 속도는 극도로 작아진다(예를 들어, 층을 통한 침투 양이 감소된다). 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 중합체/이온 전도성/중합체인 3층 구조물을 통한 종의 침투는, (예를 들어, 층들이 단독으로 불량한 배리어 특성을 가질 수 있는 경우조차) 단일 이온 전도성 층 단독보다 3 자릿수(order) 감소될 수 있다. 또다른 실시양태에서, 중합체/이온 전도성/중합체/이온 전도성/중합체인 5층 구조물은, 단일 이온 전도성 층에서보다 종들의 침투의 5 초과 자릿수 감소를 가질 수도 있다. 대조적으로, 이중-두께 이온 전도성 층을 통한 동일한 종들의 침투가 실제로 증가할 수도 있다. 개별적인 층들의 두께가 감소해도, 층의 갯수가 증가할 수록, 전자 보호 층을 통한 파괴 종들의 침투에서의 유의한 감소가, 증가할 수 있다. 즉, 구체적인 전체 두께의 중합체 층 및 이온 전도성 층의 2층 구조물에 비해, 전체 두께가 동일한, 교대하는 이온 전도성 층 및 중합체 층의 10층 구조물은, 층들을 통한 원치않는 종의 침투를 유의적으로 줄일 수 있다. 본원에 기술된 전극 안정화 보호 구조물에 의해 실현되는 유의적인 장점 때문에, 당업계의 숙련자들에 비해, 전체적으로 보다 적은 양의 물질이, 특정한 보호 구조물에 사용될 수 있다. 따라서, 특정한 배터리 배열에 필요한 전극 보호의 구체적인 수준에서, 유의적으로 보다 작은 양의 전체 전극 안정화 물질이 사용될 수 있고, 이는 전체 배터리 중량을 유의적으로 감소시킬 수 있다.

[0083]

다층 구조물은, 요구되는 바와 같이 다양한 갯수의 중합체/이온 전도성(예를 들어, 단일-이온 전도성) 쌍을 포함할 수 있다. 일반적으로, 다층 구조물은 n 개의 중합체/이온 전도성 쌍을 가질 수 있고, 여기서 n 은 전지를 위한 구체적인 성능 기준에 기초하여 결정될 수 있다. 예를 들어, n 은 1 이상, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상, 10 이상, 15 이상, 20 이상, 40 이상, 60 이상, 100 이상, 또는 1000 이상 등의 정수일 수 있다. 일부 실시양태에서, 다층 구조물은, 4 초과, 10 초과, 25 초과, 50 초과, 100 초과, 200 초과, 500 초과, 1000 초과, 2000 초과, 3000 초과, 5000 초과, 또는 8000 초과의 중합체/이온 전도성 쌍일 수 있다. 예를 들어, 하나의 구체적인 실시양태에서, 10,000 초과의 중합체/이온 전도성 쌍이 제작되었다.

[0084]

도 4b는, 다층 중합체 및 이온 전도성(예를 들어, 단일-이온 전도성) 층(다시, 이 중 임의의 것은 피브릴을 함유할 수도 있음) 층을 포함하는 다층 전극 보호 구조물의 예를 도시한다. 도 4b에 도시된 실시양태에서, 음극(411)은 전극 활성 물질 층(420)(예를 들어, 전기활성 물질, 예를 들어 리튬을 포함함), 및 상기 전지의 전해질(460) 및 베이스 전극 물질 층 사이에 배치된 다층 구조물(424)을 포함한다. 다층 구조물은, 각각 이온 전도성 층(예를 들어, 단일-이온 전도성 물질 층)인 2개 이상의 제 1 층, 및 각각 중합체 물질(이는, 특정 실시양태에서, 피브릴-함유 층일 수 있음)의 2개 이상의 제 2 층을 포함한다. 예를 들어, 다층 구조물(424)은 중합체 층(440 및 420)(이는 피브릴 함유 층일 수 있음) 및 이온 전도성 층(450 및 452)을 포함한다. 도 4b에서 도시된 바와 같이, 중합체 물질의 2개의 층, 및 이온 전도성 물질의 2개의 층이 서로 교대하는 순서로 배열되어 있다. 음극(411)은 베이스 전극 물질 층과 중합체 층(도 4b에 도시되지 않음, 도 4a에 도시됨)의 사이의 분리 층(예를 들어, 플라스마 처리된 층)을 선택적으로 포함할 수도 있다.

[0085]

음극(411)은 또한 중합체 층(444 및 446)(이는 피브릴-함유 층일 수 있음) 및 이온 전도성 층(454 및 456)(이는 또한 일부 실시양태에서 피브릴-함유 층일 수 있음)을 포함하는, 다층 구조물(426)과 같은 부가적인 다층 구조물을 포함할 수 있다. 다층 구조물(424 및 426)은 조합되어서 단일 다층 구조물을 형성할 수 있도록 조합될 수 있거나, 각각 이온 전도성 물질인 4개의 층 및 각각 중합체 물질인 층을 비롯한, 하나의 일체형 다층 구조물로서 구성될 수 있다. 다른 실시양태에서, 구조물은 다른 갯수의 교대하는 이온 전도성 층 및 중합체 층들을 포

할 수 있다. 예를 들어, 다층 구조물은 이온 전도성 물질인 n 개의 제 1 층, 및 각각 중합체 물질인 n 개의 제 2 층을 교대하는 배열로 포함할 수 있되, 여기서 n 은 2 이상이다. 예를 들어, n 은 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상, 10 이상, 15 이상, 20 이상, 40 이상, 60 이상, 100 이상 동일 수도 있다.

[0086]

다른 실시양태에서, 다층 구조물은 이온 전도성 층(예를 들어, 단일-이온 전도성 층)보다 많은 갯수의 중합체 층(이들 중 하나는 피브릴을 함유함)을 포함할 수 있거나, 중합체 층보다 많은 갯수의 이온 전도성 층(예를 들어, 단일-이온 전도성 층)을 포함할 수도 있다. 예를 들어, 다층 구조물은 n 개의 중합체 층 및 $n+1$ 개의 이온 전도성 층을 포함할 수 있거나, n 개의 이온 전도성 층 및 $n+1$ 개의 중합체 층을 포함할 수 있되, 여기서 n 은 2 이상이다. 예를 들어, n 은 2, 3, 4, 5, 6, 또는 7 동일 수 있다. 그러나, 전술한 바와 같이, 이것은 하나 이상의 중합체 층에 바로 인접하며, 상기 이온 전도성 층의 50% 이상, 70% 이상, 90% 이상, 또는 95% 이상에서, 이러한 층들은 양쪽 중 하나에서 중합체 층에 바로 인접한다.

[0087]

언급한 바와 같이, 다층 전극 보호 구조물은, 상기 구조물을 정의하는 물질의 구체적인 양이 얇은 형태로 보다 많은 갯수로 정렬되는 경우, 유의한 이점을 제공할 수 있다. 일부 실시양태에서, 다층 구조물의 각각의 층의 최대 두께는, 100 μ m 미만, 50 μ m 미만, 25 μ m 미만, 10 μ m 미만, 1 μ m 미만, 100nm 미만, 10nm 미만, 또는 1nm 미만이다. 종종, 단일 유형의 층의 두께는, 다층 구조물에서와 동일할 수도 있다. 예를 들어, 도 4b의 중합체 층(440 및 442)는 다층 구조물(424)에서 동일한 두께를 가질 수도 있다. 다른 실시양태에서, 단일 유형의 층의 두께는, 다층 구조물에서 상이할 수도 있으며, 예를 들어, 중합체 층(440 및 442)은 다층 구조물(424)에서 상이한 두께를 가질 수도 있다. 다층 구조물에서의 상이한 유형의 층의 두께는 일부 경우에 동일할 수 있거나 다른 경우에 상이할 수도 있다. 예를 들어, 중합체 층(440 및 442)의 두께는 이온 전도성 층(450 및 452)의 두께와는 상이할 수도 있다. 당업계의 숙련자들이라면, 본원에서의 설명을 사용하여 층들의 두께 및 적절한 물질을 선택할 수 있다.

[0088]

다층 구조물은, 예를 들어 전해질, 반대 전극, 또는 전기화학 전지의 구체적인 용도에 좌우될 수 있는 다양한 전체 두께를 가질 수도 있다. 일부 경우에, 다층 구조물의 총 두께는, 1cm 이하, 5mm 이하, 1mm 이하, 700 μ m 미만, 300 μ m 이하, 250 μ m 이하, 200 μ m 이하, 150 μ m 이하, 100 μ m 이하, 75 μ m 이하, 또는 50 μ m 이하일 수 있다. 특정한 갯수의 중합체/이온 전도성 물질 쌍과 함께 특정한 두께를 갖는 다층 구조물을 갖는 것이 바람직할 수도 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 다층 구조물의 두께는 1mm 미만일 수 있고, 10개의 중합체/이온 전도성 물질 쌍보다 클 수도 있다. 다른 실시양태에서, 다층 구조물의 두께는 0.5mm 미만일 수도 있고, 50개 초과 중합체/이온 전도성 물질 쌍을 가질 수 있다. 각각 본원에서 기술한 바와 같이, 각각 전체 전극 안정화 두께, 개별적인 층들의 두께, 개별적인 층들의 갯수 등을 포함하는, 다양한 실시양태가 제공될 수도 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0089]

또다른 세트의 실시양태에서, 매립된 층(예를 들어 이온 전도성 층(예를 들어, 단일-이온 전도성 물질 층)과 같은 보호 층)이 전극 활성 물질의 2개의 층들 사이에 배치된다. 이것은 "라마노드" 구조로 지칭된다. 도 4c는, 전극 활성 물질 층인 제 1 층(420)(예를 들어, Li 저장소로도 지칭되는, 리튬), 매립형 층(470), 및 층(420)과 동일한 전극 활성 물질을 포함하는 제 2 층(423)(예를 들어, 작업 Li 층)을 포함하는 예시적인 음극(412)을 도시한다. 도 4c에 도시된 실시양태에서 설명한 바와 같이, 제 2 층은 전극 활성 물질 층(420)과 전해질(460) 사이에 배치된다. 제 2 층은 전해질과 직접 접촉되거나, 표면 층(예를 들어, 본원에서 기술한 것과 같은, 전극 안정화 또는 다층 구조물)의 일부 형태를 통해 전해질과 간접적으로 접촉될 수도 있다. 매립형 층(470)에 의해 분리된 각각 베이스 전극 활성 물질 층을 갖는, 이중층 전극 구조물의 기능은, 하기 설명으로부터 보다 명백해질 것이다. 이 명세서에서 층(470)이 도시되고 "매립형"으로 기술되고 있지만, 상기 층이 부분적으로 또는 전체적으로 매립될 필요는 없음이 주목되어야 한다. 많은 경우에 또는 대부분의 경우에, 층(470)은 베이스 전극 활성 물질로 각각의 측에 코팅되어 있지만, 그의 가장자리에서는 베이스 전극 활성 물질로 도포되지 않은, 실질적으로 얇은 양측 구조물이다.

[0090]

일반적으로 도 4c에 도시된 정렬의 작동시, 전극의 제 2 층(423)의 일부 또는 전부는, 방전시(이것이 리튬 이온으로 전환되어 전해질로 이동할 때), 전극으로부터 "손실"된다. 충전시, 리튬 이온이 음극 위에 리튬 금속으로서 도금될 때, 이것은 층(470) 위에 일부분(423)(또는 제 2 층(423)의 적어도 일부)으로서 도금된다. 당업계의 숙련자들이라면, 본원에서 기술된 것과 같은 전기화학 전지에서, 전지의 충전/방전 사이클 각각에서 전체 리튬의 손실이 소량 존재함을 알 것이다. 도 4c에 도시된 정렬에서, 층(423)(또는 층(423)의 덩어리)의 두께는, 층(423)의 대부분 또는 전부가 전지의 완전한 방전시(반대 전극의 완전한 "충족"; 당업계의 숙련자들에 의해 이해되는 것과 같은 한계로 인하여 반대 전극이 충전 공정에 더 이상 참여할 수 없는 시점), 손실되도록 선택될 수

있다.

[0091] 특정 실시양태에서, 층(470)은 금속 이온(예를 들어, 리튬 이온)에 전도성인 것이 되도록 선택된다. 제 1 사이클의 높은 금속 이온(예를 들어, Li^+ 이온) 플럭스가 상부 전극 활성 물질 층 표면을 손상시킴에 따라, 매립형 층은 바닥의 전극 활성 물질 층(예를 들어, 리튬 층)을 손상으로부터 막을 수 있다. 따라서, 일단 모든 층(423)이 특정한 방전 사이클에서 소비되면, 추가의 방전이, 층(420)으로부터의 전극 활성 물질(예를 들어, 리튬)의 산화, 층(470)을 통한 금속 이온(예를 들어, 리튬 이온)의 통과, 및 전해질로의 금속 이온(예를 들어, 리튬 이온)의 방출을 유발한다. 물론, 층(423)은, 그의 전부 또는 거의 전부가 제 1 방전에서 소비되도록, 구체적인 질량(mass)일 필요는 없다. 전극 활성 물질(예를 들어, 리튬)을 층(420)으로부터 층(470)을 통과하여 전해질로 당길 필요를 유발하기 위해서, 몇몇의 충전/방전 사이클, 및 각각의 사이클을 통한 내재하는 소량의 리튬 손실을 취할 수도 있다. 일단 발생하면, 각각의 후속적인 충전/방전 사이클은 일반적으로 하기와 같이 진행할 것이다.

[0092] 특정 실시양태에서, 대부분의 방전 사이클을 통해, 전극 활성 물질(예를 들어, 리튬)은 층(423)으로부터 제거될 것이고, 방전 사이클의 최말단에서, 소량의 전극 활성 물질(예를 들어, 리튬)이, 가장 최근의 충전/방전 사이클에서 손실된 전극 활성 물질의 양을 회복하기 위해서 층(470)을 통해 섹션(420)으로부터 당겨질 것이 요구될 수도 있다. 충전시, 전극 활성 물질(예를 들어, 리튬)은, 방전 동안 음극으로부터 제거되는 것보다 매우 약간 적은 양으로 물질(423)로서 층(470)에 도금될 수도 있다. 전극 보호 층일 수도 있는 매립형 층은, 본원에서 기술된 기능과 관련하여, 당업계의 숙련자들에 의해 선택된 임의의 적합한 물질로 제조될 수 있다. 일반적으로, 층(470)은 이온 전도성(예를 들어, 단일-이온 전도성)이지만, 전극 활성 물질(예를 들어, 리튬 금속) 자체를 통과하는 것을 허용하지 않는 물질로 구성될 것이다. 일부 실시양태에서, 상기 물질은 하기에서 기술된 이유 때문에 전기적 비-전도성이다.

[0093] 전극 활성 물질의 제 1 및 제 2 층들(예를 들어, 도 4c에서 층(420 및 423))은, 예를 들어 제 1 방전의 요구되는 "방전 깊이"(소비되는 전기 활성 물질의 양)에 기초하여 계산될 수 있다. 예를 들어, 상기 비는 0.2 내지 0.4의 범위일 수 있다. 음극 층(420)의 두께는, 예를 들어, 100 μm 미만, 50 μm 미만, 25 μm 미만, 또는 10 μm 미만일 수 있다. 일부 실시양태에서, 음극(20)의 두께는 10 내지 30 μm 일 수 있다.

[0094] 일부 실시양태에서, 매립형 층(470)의 두께는 0.01 내지 1 μm 일 수 있고, 예를 들어 매립형 층을 형성하는 물질의 유형 및/또는 물질의 침착 방법에 따라 좌우될 수 있다. 예를 들어, 매립형 층의 두께는, 0.01 내지 0.1 μm , 0.1 내지 0.5 μm 또는 0.5 내지 1 μm 일 수 있다. 다른 실시양태에서, 보다 두꺼운 매립형 층이 포함된다. 예를 들어, 매립형 층의 두께는 1 내지 10 μm , 10 내지 50 μm , 또는 50 내지 100 μm 일 수 있다. 일부 경우에, 매립된 물질은, 예를 들어 리튬 이온 전도성인, 앞에서 열거한 것을 비롯한, 중합체로 형성될 수 있다. 중합체 필름은, 진공계 PML, VMT 또는 PECVD 기법과 같은 기법을 사용하여 침착될 수 있다. 다른 경우에, 매립형 층은 금속 또는 반도체 물질을 포함할 수 있다. 금속 및 반도체는, 예를 들어 스퍼터링될 수 있다. 당업계의 숙련자들은, 본원의 개시내용과 함께 일상적인 실험에 기초하여, 적합한 물질, 두께, 및 매립형 층의 침착 방법을 선택할 수 있다.

[0095] 하나의 실시양태에서, 층(470)은 본원에서 기술한 것과 같은 다층 형태의 음극 보호 구조물이다.

[0096] 전극 활성 물질의 제 2 층(423)은, 매립형 층(470) 위로 얇은 (예를 들어, Li) 층에 전류 밀도-유도 표면 손상을 제한함으로써, 전극 활성 물질 층(420)(예를 들어, Li 층)을 보호하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 층(423)은, 전극 활성 물질 층(420)이 반대 전극의 리튬화(lithiate)를 유발하는 것 대신에, 예를 들어 극히 높은 Li^+ 플럭스에서, 제 1 사이클 동안 반대 전극(리튬 이온의 형태로 전극(412)으로부터 제거됨)을 리튬화하여, 전극 활성 물질 층(420)을 보호할 수 있다. 각각의 충전/방전 사이클(층(423)에 존재하는 것보다 많은 리튬이 방전 동안 음극으로부터 제거되는 지점 이후에)에서, 단지 소량의 리튬이 섹션(420)으로부터 제거될 수 있고, 일부 실시양태에서, 어떠한 리튬도 층(420)에 재도금되지 않는다. 이것은 양극 리튬화(lithiation) 동안 베이스 전극 물질 층(420)에 의해 형성된 결함, 균열, 핀홀 및/또는 덴드라이트의 갯수를 제거하거나 줄일 수 있다. 전극(412)은 하기에서 보다 상세하게 설명한 바와 같이, Li의 제 2 층 및/또는 매립형 층 없이 음극을 포함하는 전지에 비해, 전지의 사이클 수명이 개선될 수 있다.

[0097] 전술한 바와 같이, 층(470)은 전기화학적 활성 이온(예를 들어, 리튬 이온)을 통과시켜야만 한다. 이것은, 전기화학적 활성 이온에 전도성인, 세라믹, 유리 또는 중합체 층(또는, 하기에서 설명하는 바와 같은, 다층 구조물)을 포함하는 물질로 구성될 수 있고, 일부 실시양태에서, 이것은 상기 층을 가로지르는 전자의 통과를 방해

한다. 이러한 문맥에서 "실질적으로 방해한다"란, 이러한 실시양태에서, 물질이 전자 통과보다 10배 이상 높게 전기화학적 활성 이온 플럭스(예를 들어, 리튬 이온 플럭스)를 가능하게 함을 의미한다. 언급한 바와 같이, 다른 실시양태에서, 물질은 전자 전도성일 수 있다.

[0098]

여러 가지의 물질 및 정렬은, 본원에서 설명되고 예시된 개별적인 조립체에, 또는 모든 조립체에 사용될 수 있다. 구체적인 구성요소 또는 정렬이 하나의 실시양태 또는 도면과 관련하여 기술되는 경우, 상기 구성요소 또는 정렬은 임의의 다른 것과 관련되어 사용될 수도 있음이 이해되어야만 한다. 이러한 구조물의 하나의 예는, 전극 활성 물질 층과 중합체 층 또는 다층 구조물 사이에 배치된, 분리 층, 예를 들어 일시적 보호 물질 층 또는 플라즈마 CO₂ 처리 층이다. 예를 들어, 도 4a에 도시된 실시양태에서, 층(430)은 분리 층이다. 분리 층(430)이 사용되는 경우, 전극 활성 물질 층의 반대편의 분리층에 인접한 제 1 층은, 가끔 베이스 전극 물질 층에 인접한 것으로 본원에서 기술됨이 이해되어야 한다. 이것은, 분리 층이 선택사항이기 때문이다. 층이 인접한 것으로 기술되거나 전극(예를 들어, 도 4a의 중합체 층(440))에 매우 인접한 것으로 기술되는 모든 예에서, 사이에 낀 분리 층이 사용될 수 있지만 사용될 필요가 있는 것은 아니다. 분리 층은, 베이스 전극 활성 물질 층의 상부에 침착된 층들과, 베이스 전극 활성 물질 층(예를 들어, 리튬)의 양립가능성을 개선시킬 수도 있다. 예를 들어, 이온 전도성 층(예를 들어, 단일-이온 전도성 층)이 리튬 표면에서 요구되는 경우, 특정 실시양태에서, 리튬 표면에 이것을 직접 침착하는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 이러한 계면 층의 전구체 또는 구성요소는, 리튬과 반응하여, 층들의 형태 측면에서 원치않는 변화를 유발하거나 원치않은 부산물을 생성할 수도 있다. 다층 구조물(424)(도 4b)과 같은 계면 층을 침착하기 이전에 리튬 표면 위에 분리 층을 침착함으로써, 리튬 표면에서의 부작용이 제거되거나 유의적으로 감소될 수 있다. 예를 들어, 베이트 등의 미국특허 제 5,314,765 호에 기술된 바와 같이, 리튬 포스포러스 옥시니트라이드의 계면 필름이, 리튬 표면 위에 Li₃PO₄를 스퍼터링함으로써 질소 분위기에서 침착되는 경우, 질소 가스는 리튬과 반응하여 음극 표면에 리튬 니트라이드(LiN₃)를 형성할 수도 있다. "일시적"일 수 있는 보호 물질의 층, 예를 들어 구리를 리튬 표면 위에 침착함으로써, 리튬 니트라이드의 형성 없이 계면 층이 형성될 수도 있다. "일시적인" 보호 층은, 예를 들어 상기 장치를 일부 기간 사용한 이후와 같이, 장치의 축조 이후에 몇몇 시간 이후에 존재하거나 확인가능하지 않는 것이다. 예를 들어, 리튬 베이스 전극 활성 물질 층(420) 위에 배치된 분리 층(430)으로서의 구리의 얇은 층은, 장치의 구체적인 시간 및/또는 사용 이후에, 베이스 전극 물질 층(420)이 주로 리튬이지만 미량의 구리가 있을 때까지, 리튬 베이스 전극 물질을 포함하는 합금으로 확산될 수도 있지만 상기 층(430)은 더 이상 존재하지 않거나 확인가능하지 않을 것이다.

[0099]

일시적인 보호 물질 층은, 전극 활성 물질을 포함하는 합금을 형성할 수 있는 물질(예를 들어, 리튬 금속)을 포함하거나, 예를 들어, 전지의 전기화학 사이클 동안 및/또는 전지의 전기화학 사이클 이전에, 전극 활성 물질(예를 들어, 리튬 금속)로 확산되거나/되고, 여기에 용해되거나/되고, 혼합될 수 있다. 일시적인 보호 물질 층은, 다른 층들을 침착하는 동안, 예를 들어 베이스 전극 활성 물질 층의 상면에 다층 구조물을 침착하는 동안, 리튬 표면을 보호하기 위한 배리어 층으로서 작용할 수 있다. 추가로, 일시적인 보호 층은, 베이스 전극 물질 층 위에 층들을 용매 코팅하기 위해서 또는 전지의 조립체 동안 리튬 표면에서 발생하는 원치않는 반응 없이 하나의 가공 스테이션으로부터 그다음까지, 리튬 필름의 수송을 허용할 수도 있다.

[0100]

일시적 보호 물질 층의 두께는, 예를 들어 전지의 층들 또는 기타 음극을 침착시키는 후속적인 처리 동안, 리튬을 포함하는 층에 필수적인 보호를 제공하도록 선택된다. 일부 실시양태에서, 전지에 과량의 비-활성 물질을 첨가하지 않도록 목적하는 정도의 보호를 제공하면서 가능한 한 얇게 층 두께를 유지하는 것이 바람직한데, 이것은 전지의 중량을 증가시키고 그의 에너지 밀도를 줄일 수 있다. 하나의 실시양태에서, 일시적 보호 층의 두께는, 5 내지 500nm, 예를 들어, 20 내지 200nm, 50 내지 200nm, 또는 100 내지 150nm이다.

[0101]

일시적 보호 물질 층으로서 사용될 수도 있는 적합한 물질은, 구리, 마그네슘, 알루미늄, 은, 금, 납, 카드뮴, 비스무쓰, 인듐, 갈륨, 게르마늄, 아연, 주석, 및 백금과 같은 금속을 포함한다.

[0102]

일부 경우에, 보호 층(430)은 플라즈마 처리된 층, 예를 들어 CO₂ 또는 SO₂ 유도 층을 포함할 수 있다. 플라즈마 처리된 층은 베이스 전극 활성 물질 층의 거의 전체 표면적이 전류 수송 공정에 참여하는 것을 허용할 수도 있다. 다시 말해서, 플라즈마 처리된 층은 표면을 가로질러 균일한 전류 밀도를 허용할 수도 있고 표면 상의 점식의 양을 감소시킬 수도 있다. 일부 경우에, 이러한 처리는 단독으로 사이클 수명을 15% 내지 35% 증가시키는데, 그 이유는 보다 많은 전극 활성 물질(예를 들어, 리튬)이 방전 동안 사용하기에 유용하기 때문이다. 플라즈마 표면 처리는, 형태상 실질적으로 균일한 표면을 만듦으로써 보다 많은 전극 활성 물질(예를 들어, 리

틈)이 사이클되기 유용하게 만들 수 있다.

- [0103] 일부 실시양태에서, 본원에 기술된 전극은 외부층, 예를 들어 전지의 전해질과 접촉하는 층을 포함한다. 이러한 외부층은, 도면에서 도시한 바와 같이, 층(422, 424, 426) 등과 같은 층일 수 있거나, 전해질을 직접 방해하도록 특정하게 선택된 보조 외부층일 수 있다. 외부층은, 특성들, 예를 들어 Li-이온 전도, 전자 전도, 전해질에 존재하는 구성요소에 대해 불안정할 수도 있는 하부 층의 보호를 위해 선택될 수도 있고, 전해질 용매에 의한 침투를 예방하기 위한 비다공성이고 하부 층 및 전해질과 상용성이고, 충전 및 방전 동안 관찰되는 층 내부의 체적 변화를 수용하기에 충분히 가요성일 수도 있다. 외부 층은 추가로 안정해야만 하고 바람직하게는 전해질에 불용성이어야만 한다.
- [0104] 특정 실시양태에서, 외부 층(들)은 피브릴 물질, 예를 들어 셀룰로스 피브릴 물질을 포함한다. 외부 층(들)에 (단독으로 또는 피브릴 물질과 함께) 사용하기에 적합한 다른 물질들의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 유기 또는 무기 고체 중합체 전해질, 전기- 및 이온-전도성 중합체, 및 특정 리튬 용해 특성을 갖는 물질을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 외부 층의 중합체는, 전기 전도성 중합체, 이온 전도성 중합체, 설폰화 중합체, 및 탄화수소 중합체로 구성된 군 중에서 선택된다. 본원에 기술된 전극의 외부 층에 사용하기에 적합한 중합체의 추가 예는, 잉(Ying) 등의 미국 특허 제 6,183,901 호에 기술된 것이다.
- [0105] 피브릴 물질이 전극에 도입된 실시양태에서, 전극은 양극(일반적으로 방전 동안 캐소드로 지칭됨) 또는 음극(일반적으로 방전 동안 애노드로 지칭됨)일 수 있다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 도 2의 전극(200)은 양극이다. 일부 이러한 실시양태에서, 전기화학적 활성 물질(206)은 황, 예를 들어 황 원소 또는 하기에서 보다 상세하게 기술된 다른 유형의 황을 포함한다. 일부 실시양태에서, 도 3의 전극(300)은 음극이다. 일부 이러한 실시양태에서, 전기화학적 활성 물질(302)은 리튬, 예를 들어 리튬 금속(예를 들어, 리튬 호일 및/또는 리튬 박막) 또는 리튬 금속 합금(예를 들어, 리튬-알루미늄 합금 및/또는 리튬-알루미늄 합금)을 포함한다. 이러한 전극은 예를 들어 리튬-황 전기화학 전지에 사용하기에 적합할 수 있다.
- [0106] 본원에 기술된 전극 및 전지는 추가로, 당업계에 공지된 바와 같이, 다층 구조물(존재하는 경우)의 반대편의 베이스 전극 활성 물질 층의 표면 위 또는 이에 인접하게, 기판을 추가로 포함할 수도 있다. 기판은, 베이스 전극 물질이 침착되는 지지체로서 유용하고, 전지 제작 동안 얇은(예를 들어, 리튬) 필름 음극의 취급 동안 부가적인 안정성을 제공할 수도 있다. 추가로, 전도성 기판의 경우에, 기판은 음극 전반에 걸쳐서 발생하는 전류를 효율적으로 수집하는 측면에서, 및 외부 회로로 유도되는 전기 접점의 부착을 위해 효율적인 표면을 제공하는 측면에서, 유용한 전류 수집기로서의 작용을 할 수도 있다. 넓은 범위의 기판이 전극 업계에 공지되어 있다. 적합한 기판은, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 금속 호일, 중합체 필름, 금속화 중합체 필름, 전기 전도성 중합체 필름, 전기 전도성 코팅을 갖는 중합체 필름, 전기 전도성 금속 코팅을 갖는 전기 전도성 중합체 필름, 및 본원에 분산된 전도성 입자를 갖는 중합체 필름으로 구성된 군 중에서 선택된 것을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 기판은 금속화 중합체 필름이다. 다른 실시양태에서, 기판은 전기적 비-전도성 물질로부터 선택될 수도 있다.
- [0107] 전극의 층들은, 당업계에 일반적으로 공지된 임의의 다양한 방법, 예를 들어 물리적 또는 화학적 증착 방법, 압출 및 전기도금에 의해 침착될 수도 있다. 적합한 물리적 또는 화학적 증착 방법의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 열 증발(이로서 한정하는 것은 아니지만, 저항, 전도, 방사선, 및 전자 빔 가열을 포함함), 스퍼터링(이로서 한정하는 것은 아니지만, 다이오드, DC 마그네트론, RF, RF 마그네트론, 펄스화, 이중 마그네트론, AC, MF, 및 반응성 스퍼터링을 포함함), 화학적 증착, 플라즈마 강화된 화학적 증착, 레이저 강화된 화학적 증착, 이온 도금, 양이온성 아크, 제트 증착, 및 레이저 어블레이션을 포함한다. 층의 침착은, 불순물을 층들에 도입하거나 층들의 목적하는 형태학에 영향을 미칠 수도 있는 부반응을 최소화하기 위해서 진공 또는 불활성 분위기에서 수행될 수 있다. 일부 실시양태에서, 전극 활성 층 및 다층 구조물의 층은 다단계 침착 장치에서 연속적인 양식으로 침착된다.
- [0108] 구체적으로, 기판에 리튬과 같은 전기활성 물질을 침착하기 위한 방법은, 열 증발, 스퍼터링, 제트 증착, 및 레이저 어블레이션과 같은 방법을 포함한다. 대안으로, 전극이 리튬 호일, 또는 리튬 호일과 기판을 포함하는 경우, 이들은 당업계 공지된 바와 같은 적층 공정에 의해 서로 적층되어 음극 층을 형성할 수 있다.
- [0109] 특정 실시양태에서, 전기화학 전지는, 도 1의 전해질(114)와 같이, 음극 및 양극과 전기화학적으로 연통하는 전해질을 포함한다. 전해질은, 특정 실시양태에서, 여러 개의 피브릴을 포함한다. 일부 실시양태에서, 전해질은 고체 물질을 포함하고, 피브릴은 적어도 부분적으로 고체 물질로 둘러싸여 있다. 예를 들어, 피브릴은 전기적으로 절연성인 세퍼레이터, 겔 전해질, 및/또는 이온 전도성 고체 중합체 전해질에 의해 적어도 부분적으로 둘

러싸일 수 있다.

[0110] 피브릴 물질을 적어도 부분적으로 둘러싸는 전해질 내부의 고체 물질은, 특정 실시양태에서, 그 자체로 이온 전도성일 수 있다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 전해질은, 적어도 부분적으로 피브릴을 둘러싸는 이온 전도성 고체 물질(예를 들어, 이온 전도성 고체 중합체 물질)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 전해질은 피브릴을 적어도 부분적으로 둘러싸는 이온 전도성 겔을 포함한다. 일부 실시양태에서, 피브릴 물질을 적어도 부분적으로 둘러싸는 전해질 내부의 고체 물질이, 그 자체로 이온 비-전도성일 수 있다. 예를 들어, 적어도 부분적으로 피브릴 물질을 둘러싸는 고체 물질은, 이온-(및 전기-) 비-전도성 세퍼레이터, 예를 들어 절연 다공성 세퍼레이터를 포함할 수 있다. 일부 이러한 실시양태에서, 전해질은, 전해질이 기능하도록 충분한 이온 전도성을 부여하기 위해서 이온 비-전도성인 세퍼레이터의 공극을 충전하는 이온 전도성 액체를 포함할 수 있다.

[0111] 피브릴은 임의의 적합한 방법을 사용하여 전해질 물질에 도입될 수 있다. 예를 들어, 피브릴은 중합체의 고체화 이전에, 전해질(예를 들어, 고체 중합체 전해질 또는 겔 전해질) 또는 그의 일부(예를 들어, 세퍼레이터)를 형성하기 위해 사용된 중합체 물질과 혼합되어, 최종-형성된 중합체와 혼합된 피브릴 물질을 유발할 수 있다. 하나의 구체적인 예로서, 중합체의 고체화 이전에, 고체 중합체 전해질을 형성하기 위해 사용되는 중합체 물질과 피브릴이 혼합될 수 있고, 중합체가 고체화된 이후에, 상기 피브릴은 고체 중합체에 의해 적어도 부분적으로 둘러싸일 수 있다. 또다른 예로서, 피브릴은 고체화 이전에 겔 물질 전구체와 혼합될 수 있고, (예를 들어, 중합 및/또는 가교결합을 통한) 겔의 형성 이후에, 피브릴이 겔에 의해 적어도 부분적으로 둘러싸일 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 피브릴은 전해질의 고체 부분을 통해 실질적으로 균일하게 분산될 수 있다. 특정 실시양태에서, 피브릴은 전해질의 고체 부분에 의해 실질적으로 완전히 둘러싸일 수 있다.

[0112] 특정 실시양태에서, 본원에서 기술된 전기화학 전지(및/또는 본원에서 기술된 전극 또는 기타 구성요소)는, 이방성 힘이 전기화학 전지에 적용될 때, 작동하도록 구성될 수 있다. 따라서, 특정 실시양태에서, 본원에 기술된 전기화학 전지 및 전지 구성요소는, 그의 구조적 일체성, 공동 체적, 공극 크기, 전기 및/또는 이온 절연 특성, 또는 본원에 기술된 임의의 다른 특성들을 유지하면서, 적용된 이방성 힘(예를 들어, 전극의 형태를 개선하기 위해 적용된 힘)을 견디도록 배치될 수 있다.

[0113] 특정 실시양태에서, 본원에 기술된 전극 및/또는 다른 전지 구성요소는, 전지의 충전 및/또는 방전 동안의 시간 중 적어도 일부 동안, 전기화학 전지 내부의 전극(예를 들어, 리튬 금속 및/또는 리튬 합금을 포함하는 음극)의 활성면에 수직인 구성요소를 갖는 이방성 힘이 적용되도록 축조되고 배열되어 있는 전기화학 전지의 일부분일 수 있다(또는 그의 일부분이도록 구성될 수 있다). 하나의 세트의 실시양태에서, 적용된 힘은 전극(예를 들어, 양극, 예를 들어 리튬 금속 및/또는 합금 음극)의 형태를 개선하도록 선택될 수 있고, 다른 전극(예를 들어, 양극)이 다공성일 수 있다. 일부 이러한 실시양태에서, 전지의 하나 이상의 전극, 전해질, 또는 임의의 다른 구성요소는 여러 개의 피브릴을 함유할 수 있다. 상기 피브릴은, 특정 실시양태에서, 하나 이상의 구조적 특성을 손실하지 않은 채, 전극, 전해질, 및/또는 다른 구성요소가 이방성 힘의 적용을 받을 수 있는 정도를 개선하도록 구성될 수 있다.

[0114] "이방성 힘"은 당업계에서 그의 일상적인 의미가 제공되며 모든 방향에서 동일하지 않은 힘을 의미한다. 모든 방향에서 동일한 힘은, 예를 들어, 유체 또는 물질 내부의 유체 또는 물질의 내부 압력, 예를 들어 물체의 내부 가스압이다. 모든 방향에서 동일하지 않은 힘의 예는, 구체적인 방향으로 향하는 힘, 예를 들어, 중력을 통해 테이블 위의 물체에 의해 적용되는 테이블 위의 힘을 포함한다. 이방성 힘의 또다른 예는, 물체의 둘레 주변에 배열된 밴드에 의해 적용된 특정한 힘을 포함한다. 예를 들어, 고무 밴드 또는 턴버클이 이것이 주변을 감싸고 있는 물체의 주변부의 둘레에 힘을 가할 수 있다. 그러나, 상기 밴드는 밴드와 접촉하지 않은 물체의 외면의 임의의 일부 위에는 어떠한 직접적인 힘도 적용하지 않을 수도 있다. 추가로, 밴드가 제 1 축을 따라 제 2 축보다 큰 정도로 연장되는 경우, 상기 밴드는 제 2 축에 평행하게 적용된 힘보다, 제 1 축에 평행한 방향으로 보다 큰 힘이 적용될 수 있다.

[0115] 특정 실시양태에서, 이방성 힘은 전기화학 전지 내부에 전극의 활성면에 대해 수직인 구성요소를 포함한다. 본원에 사용되는 바와 같이, "활성면"이란, 전기화학 반응이 수행될 수도 있고 전해질과 물리적으로 접촉하는 전극의 표면을 기술하기 위해 사용된다. 예를 들어, 다시 도 1을 보면, 양극(110)은 양극 활성면(118)을 포함할 수 있고/있거나 음극(112)은 음극 활성면(120)을 포함할 수 있다. 당업계가 숙련자들이라면, 음극의 활성면이 전극의 기하학적 표면을 지칭하는 것으로 이해되며, 이것은 당업계의 숙련자들에 의해 전극의 외부 가장자리에 의해 정의되는 표면, 예를 들어 거시적 측정 도구(예를 들어, 자)에 의해 측정될 수 있는 영역으로 이해될 것이며, 내부 표면적(예를 들어, 다공성 전극의 공극 내부의 영역)은 포함하지 않는다.

[0116]

표면에 "수직인 구성요소를 갖는" 힘은, 당업계의 숙련자들에 의해 이해되는 것과 같은 일상적인 그의 의미를 제공하며, 예를 들어 표면에 실질적으로 직각인 방향으로 적어도 부분적으로 그 자체에 가하는 힘을 포함한다. 예를 들어, 단지 중력에 의해서만 영향을 받고 테이블 위에 놓인 물체를 갖는 수평 테이블의 경우에, 물체는 상기 테이블의 표면에 본질적으로 완전히 수직인 힘을 발휘한다. 상기 물체가 수평 테이블 표면을 가로질러 측방향으로 재촉되는 경우, 이것은, 수평한 표면에 완전히 직각이 아니면서, 테이블 표면에 수직인 구성요소를 포함하는, 테이블 위의 힘을 발휘한다. 당업계의 숙련자들이라면, 특히 이러한 문헌의 설명에서 적용되는 바와 같이, 이러한 용어들의 다른 예를 이해할 수 있다. 전극의 활성면에 수직인 구성요소를 갖는 적용된 힘이 도 1에 도시되어 있다. 도 1에서, 이방성 힘이 화살표(150) 방향으로 적용될 수도 있다. 화살표(151)는 음극(112)의 활성면(120)에 수직인(또한, 이러한 경우에, 양극(110)의 활성면(118)에 수직인) 힘(150)의 구성요소를 도시한다. 곡선화 표면(예를 들어, 오목형 표면 또는 볼록형 표면)의 경우, 전극의 활성면에 수직인 이방성 힘의 구성요소는, 이방성 힘이 적용되는 지점에서 곡선화 표면에 탄젠트인 면에 수직인 구성요소에 해당될 수도 있다. 일부 경우에, 이방성 힘이, 전극(예를 들어, 음극)의 활성면 위에 선택적으로 분포된, 하나 이상의 예정된 위치에 적용될 수도 있다. 일부 실시양태에서, 이방성 힘은, 전극(예를 들어, 음극)의 활성면 위로 균일하게 적용된다.

[0117]

이방성 힘이 (예를 들어, 전지의 충전 및/또는 방전 동안) 전기화학 전지에 적용될 때, 본원에 기술된 임의의 전극 특성(예를 들어, 다공성, 공극 크기 분포 등) 및/또는 성능 매트릭스는 단독으로 또는 다른 것들과 함께 달성될 수도 있다. 특정 실시양태에서, (예를 들어, 전지의 충전 및/또는 방전 동안 하나 이상의 기간의 시간 동안) 전극 및/또는 전극을 함유하는 전기화학 전지에 적용된 이방성 힘은, 전극(예를 들어, 음극, 예를 들어 리튬 금속 및/또는 전기화학 전지 내부의 리튬 합금 전극 및/또는 다중 다공성 지지체 구조물을 포함하는 다공성 전극)의 활성 표면에 수직인 구성요소를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 전극의 활성면에 수직인 이방성 힘의 구성요소는, 목적하는 전극 특성들이 존재하는 경우, 약 20 N/cm² 이상, 약 25 N/cm² 이상, 약 35 N/cm² 이상, 약 40 N/cm² 이상, 약 50 N/cm² 이상, 약 75 N/cm² 이상, 약 90 N/cm² 이상, 약 100 N/cm² 이상, 약 125 N/cm² 이상, 또는 약 150 N/cm² 이상이다. 특정한 실시양태에서, 활성면에 수직인 이방성 힘의 구성요소는, 목적하는 전극 특성이 존재하는 경우, 예를 들어 약 200 N/cm² 미만, 약 190 N/cm² 미만, 약 175 N/cm² 미만, 약 150 N/cm² 미만, 약 125 N/cm² 미만, 약 115 N/cm² 미만, 또는 약 110 N/cm² 미만의 압력을 정의할 수도 있다. 힘 및 압력은 본원에서 일반적으로 N 및 N/cm² 단위로 각각 기술되지만, 힘 및 압력은, 각각 킬로그램-힘 및 킬로그램-힘/단위면적의 단위로 표현될 수 있다. 당업계의 숙련자들 중 하나는, 킬로그램-힘 기반 단위에 익숙할 것이지만, 1킬로그램-힘은 약 9.8뉴턴과 동등함을 이해할 것이다.

[0118]

본원에 기술된 이방성 힘은, 당업계에 공지된 임의의 방법을 사용하여 적용될 수도 있다. 일부 실시양태에서, 상기 힘은 압축 스프링을 사용하여 적용될 수도 있다. 상기 힘은, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 다른 무엇보다도 (봉쇄 구조물의 내부 또는 외부에) 접시스프링 와셔(Belleville washer), 기계 스크류, 공기압 장치, 및/또는 추를 포함하는 다른 구성요소를 사용하여 적용될 수 있다. 일부 경우에, 전지들은, 이들이 봉쇄 구조물 내로 삽입되기 이전에, 전지들이 미리-가압될 수도 있고, 봉쇄 구조물로 삽입될 때, 이들은 전지 위에 알짜 힘을 생성하도록 팽창될 수도 있다. 이러한 힘을 적용하기 위한 적합한 방법은, 예를 들어, 그 전체를 본원에서 참고문헌으로 인용하는 것으로, 스코르딜리스-켈리(Scordilis-Kelley) 등의, "전기화학 전지에서의 힘의 적용"을 제목으로 하고, 2009년 8월 4일자로 출원된 미국특허출원 제 12/535,328 호에 보다 상세하게 설명되어 있다.

[0119]

본원에 기술된 전극은 임의의 적합한 전극 활성 물질을 포함할 수 있다. 본원에 사용되는 경우, "전극 활성 물질"이라는 용어는 전극과 관련된 임의의 전기화학적 활성 종을 지칭한다. 예를 들어, "양극 활성 물질"이란, 양극과 관련된 임의의 전기화학적 활성 종을 지칭하며, "음극 활성 물질"이란, 음극과 관련된 임의의 전기화학적 활성 종을 지칭한다.

[0120]

특정 실시양태에서, 전극 내부(예를 들어, 양극 내부)의 전극 활성 물질이 황을 포함할 수 있다. 예를 들어, 다공성 전극 내부의 전극 활성 물질(예를 들어, 도 2의 전극 활성 물질)은 전기활성 황-함유 물질을 포함할 수 있다. 본원에 사용된 "전기활성 황-함유 물질"이란, 임의의 형태의 황 원소를 포함하는 전극 활성 물질을 지칭하되, 여기서 전기화학 활성은 황 원자 또는 잔기의 산화 또는 환원을 동반한다. 예를 들어, 전기활성 황-함유 물질은 황 원소(예를 들어, S₈)를 포함할 수도 있다. 일부 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 황 원소 및 황-함유 중합체의 혼합물을 포함한다. 따라서, 적합한 전기활성 황-함유 물질은, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 황 원소, 유기 또는 무기일 수도 있는 (예를 들어, 알칼리 금속의) 설파이드나 폴리설파이드, 중합체일 수 있거나 중합체가 아닐 수도 있는, 황 원자 및 탄소 원자를 포함하는 유기 물질을 포함할 수도 있다. 적합한 유기 물질은, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 헥세로원자, 전도성 중합체 분질, 복합체 및 전도성 중합체를 추가

로 포함하는 것을 포함한다. 일부 실시양태에서, 전극(예를 들어, 양극) 내부의 전기활성 황-함유 물질은 약 40중량% 이상의 황을 포함한다. 일부 경우에, 전기활성 황-함유 물질은, 약 50중량% 이상, 약 75중량% 이상, 또는 약 90중량% 이상의 황을 포함한다.

[0121] 황-함유 중합체의 예는, 스코타임(Skothem) 등의 미국특허 제 5,601,947 호 및 제 5,690,702 호; 스코타임 등의 미국특허 제 5,529,860 호 및 제 6,117,590 호; 고르코벤코(Gorkovenko) 등에게 2001년 3월 13일자로 허여된 미국특허 제 6,201,100 호; 및 PCT 공개공보 제 WO 99/33130 호에 기술된 것을 포함한다. 폴리설파이드 연결을 포함하는 다른 적합한 전기활성 황-함유 물질은, 스코타임 등의 미국특허 제 5,441,831 호; 페리샤우드(Perichaud) 등의 미국특허 제 4,664,991 호, 및 나오이 등의 미국특허 제 5,723,230 호, 제 5,783,330 호, 제 5,792,575 호 및 제 5,882,819 호에 설명되어 있다. 전기화학 황-함유 물질의 여전히 추가의 예는, 기술된 바와 같이 다이설파이드 기를 포함하는 것, 예를 들어 아르만드(Armand) 등의 미국특허 제 4,739,018 호; 드 종히 등의 미국특허 제 4,833,048 호와 제 4,917,974 호; 비스코(Visco) 등의 미국특허 제 5,162,175 호 및 제 5,516,598 호; 및 오야마 등의 미국특허 제 5,324,599 호를 포함한다.

[0122] 다공성 전극(예를 들어, 다공성 양극)에서의 전극 활성 종으로서의 황이 주로 기술되고 있지만, 본원에서 다공성 전극 내부의 전극 활성 물질의 구성요소로서 황이 기술된 곳 어디에도, 임의의 적합한 전극 활성 종이 사용될 수도 있음이 이해되어야만 한다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 다공성 전극(예를 들어, 다공성 양극) 내부의 전극 활성 종은, 수소-흡수 합금, 예를 들어 니켈 금속 하이드라이드 배터리에 일반적으로 사용되는 것을 포함할 수 있다. 당업계의 숙련자들 중 하나라면, 본원의 개시내용을 고려해 볼 때, 본원에 기술된 아이디어들을, 다공성 전극(예를 들어, 양극 또는 음극 다공성 전극) 내부에 다른 활성 물질을 포함하는 전극을 포함하는 전기화학 전지로 확장할 수 있을 것이다.

[0123] 특정한 실시양태에서, 전극(예를 들어, 음극) 내부의 전극 활성 물질은 리튬을 포함한다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 전극 활성 물질 층(302) 및/또는 전극 활성 물질 층(420)은 리튬을 포함할 수 있다. 리튬을 포함하는 적합한 전극 활성 물질은, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 리튬 금속, 예를 들어 리튬 호일과 전도성 기판에 침착된 리튬, 및 리튬 금속 합금(예를 들어, 리튬-알루미늄 합금 및 리튬-주석 합금)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 전극 활성 층의 전극 활성 리튬-함유 물질은 50중량% 초과 리튬을 포함한다. 일부 경우에, 전극 활성 층의 전극 활성 리튬-함유 물질은 75중량% 초과 리튬을 포함한다. 여전히 다른 실시양태에서, 전극 활성 물질 층의 전극 활성 리튬-함유 물질은, 90중량% 초과 리튬을 포함한다. (예를 들어, 음극에) 사용될 수 있는 전극 활성 물질의 다른 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 다른 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 프랑슘), 알칼리 토금속(예를 들어, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐) 등을 포함한다.

[0124] 본원에 기술된 전해질은, 양극과 음극 사이에 이온의 수송을 허용하도록 만들어지고 정렬되면서, 단락을 예방하기 위해 서로 양극 및 음극을 분리하거나 절연할 수 있는 임의의 물질을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전해질의 일부 또는 전부는, 벌크 전기 저항률이 약 10^4 옴-미터 이상, 약 10^5 옴-미터 이상, 약 10^{10} 옴-미터 이상, 약 10^{15} 옴-미터 이상, 또는 약 10^{20} 옴-미터 이상인 물질로 구성될 수 있다.

[0125] 다른 곳에서 언급된 바와 같이, 특정 실시양태에서, 피브릴을 함유하지 않는 전해질도 사용될 수 있지만(예를 들어, 피브릴이 전기화학 전지의 어디인가에, 예를 들어 음극 또는 양극에 함유되어 있는 실시양태에서), 전해질은, 특정 실시양태에서, 피브릴을 함유할 수도 있다.

[0126] 전해질은, 일부 실시양태에서, 선택적으로 피브릴을 함유하는, 고체 전해질일 수 있다. 양극으로부터 음극을 전기적으로 절연하는 것 이외에, 고체 전해질은 이온 전도성이어서, 음극과 양극 사이의 이온의 이동을 허용할 수 있다. 유용한 고체 중합체 전극의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 폴리에터, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 전술한 것들의 유도체, 전술한 것들의 공중합체, 전술한 것들의 가교결합 및 망상 구조물, 및 전술한 것들의 블렌드로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 것을 포함한다.

[0127] 일부 실시양태에서, 전해질의 전부 또는 일부는, 선택적으로 피브릴을 함유하는 겔로 형성될 수 있다. 본원에 사용되는 바와 같이, "겔"이라는 용어는 액체 및 결합체 구성요소를 포함하는 3차원 망상을 지칭하되, 여기서 상기 액체는 결합체에 의해 비말포획되어 결합체를 통해 이동하는 것이 허용되지 않는다. 겔은, 액체를 고체 망상에 도포하면, 고체의 3차원 망상 내부에 액체가 비말동반되면서, 형성될 수 있다. 이러한 경우에, 겔 내부의 3차원 망상은 중합체(예를 들어, 가교결합 중합체) 내부에 비말동반된 액체를 포함할 수 있다. 당업계의 숙

런자라면, 예를 들어, 다이부틸 프탈레이트(DBP) 업테이크 테스트를 통해 겔의 흡수 강성을 측정함으로써, 겔과, 고체 및 유체의 다른 조합(예를 들어, 다공성 세퍼레이터와 액체 용매) 사이의 차이를 측정할 수 있다. 일반적으로 겔의 결합체 구성요소를 액체에 노출하면, 다공성 세퍼레이터의 중량이 실질적으로 증가하지는 않지만, 겔의 중량은 증가할 것이다. 일부 실시양태에서, 겔의 결합체 구성요소는, 약 10 μ m 초과 또는 약 1 μ m 초과 의 공극의 실질적인 부재하에서 액체를 취할 수 있다. 겔의 결합체 구성요소에는 일부 경우에 실질적으로 공극 이 없을 수 있다. 전해질에 사용하기 위한 유용한 겔 중합체의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 폴리이리나이드, 폴리포스파젠, 폴리에터, 설펜화 폴리이미드, 퍼플루오르화 막(NAFION 수지), 폴리다이비닐 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 전술한 것들의 유도체, 전술한 것들의 공중합체, 전술한 것들의 가교결합 구조물 및 망상 구조물, 및 전술한 것들과 선택적으로 하나 이상의 가소화제의 블렌드로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 것을 포함할 수 있다.

[0128]

일부 실시양태에서, 전해질은, 액체 전해질로 부분적으로 또는 실질적으로 충전되고 있는 고체 전기적 비-전도성 세퍼레이터 물질을 포함하되, 상기 고체 물질은 선택적으로 피브릴을 함유한다. 상기 고체 전기적 비-전도성 물질은, 일부 실시양태에서, 실질적으로 이온적 비-전도성일 수 있다. 다른 경우에, 고체 전기적 비-전도성은 이온 전도성일 수도 있고, 액체 전해질은, (조합물의 고체 부분의 것보다) 강화된 이온 전도성을 갖는 조합된 구조물을 생성하기 위해서 사용될 수 있다.

[0129]

다양한 고체 전기적 비-전도성 세퍼레이터 물질이 당업계에 공지되어 있다. 적합한 고체 다공성 세퍼레이터 물질의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 폴리에틸렌, 예를 들어 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 유리 섬유 필터 페이퍼, 및 세라믹 물질을 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적합한 세퍼레이터 및 세퍼레이터 물질의 추가의 예는, 공동 양수인인 칼슨(Carlson) 등의 미국특허출원 제 08/995,089 호 및 제 09/215,112 호에 기술된 것과 같이, 유리 직립형 필름으로서 또는 전극 중 하나 위의 직접적 코팅 도포에 의해 제공될 수도 있는, 마이크로다공성 제로젤 층, 예를 들어, 마이크로다공성 슈도-보헤마이트 층을 포함하는 것이다. 고체 전해질 및 겔 전해질은 또한 이들의 전해질 기능 이외에 세퍼레이터로서 작용할 수도 있다.

[0130]

앞에서 언급한 바와 같이, 액체는 이온 전도성을 개선하기 위해서 전해질에 도입될 수 있다. 일부 실시양태에서, 액체 전해질은 이온 전도도를 증가시키기 위해서 하나 이상의 이온 전해질 염을 포함할 수 있다. 본원에 기술된 전해질에 사용하기 위한 이온 전해질 염의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, LiSCN, LiBr, LiI, LiClO₄, LiAsF₆, LiSO₃CF₃, LiSO₃CH₃, LiBF₄, LiB(Ph)₄, LiPF₆, LiC(SO₂CF₃)₃, 및 LiN(SO₂CF₃)₂를 포함한다. 유용할 수도 있는 다른 전해질 염은, 리튬 폴리설파이드(Li₂S_x), 및 유기 이온성 폴리설파이드의 리튬 염(LiS_xR)_n(여기서, x는 1 내지 20의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이고, R은 유기 기이다), 및 리 등의 미국특허 제 5,538,812 호에 개시된 것을 포함한다. 용매 내 이온성 리튬 염의 농도의 범위는 예를 들어 약 0.2 m 내지 약 2.0 m(m은 몰/용매의 kg)일 수도 있다. 일부 실시양태에서, 약 0.5 m 내지 약 1.5 m의 농도가 사용된다. Li/S 전지의 방전시, 형성된 리튬 설파이드 또는 폴리설파이드가 전형적으로 전해질에 이온 전도성을 제공하고, 이것이 이온성 리튬 염의 추가를 불필요하게 만들 수도 있다는 측면에서, 용매에 이온성 리튬 염을 첨가하는 것은 선택사항이다. 게다가, 이온성 N-O 첨가제, 예를 들어 무기 니트레이트, 유기 니트레이트, 또는 무기 니트라이드가 사용되는 경우, 어떠한 부가적인 이온 리튬 전해질 염이 필요하지 않을 수도 있는 경우, 이것은 이온성 전도성을 전해질에 제공할 수도 있다.

[0131]

하나의 세트의 실시양태에서, 비-수성계 전해질이 사용되고, 다른 세트의 실시양태에서, 수성계 전해질이 사용된다. 유용한 비-수성 액체 전해질 용매의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 비-수성 유기 용매, 예를 들어 N-메틸 아세트아마이드, 아세토니트릴, 아세탈, 케탈, 에스터, 카보네이트, 설펜, 설파이트, 설펜란, 지방족 에터, 아크릴계 에터, 사이클릭 에터, 글라임, 폴리에터, 포스페이트 에스터, 실록산, 다이옥솔란, N-알킬피롤리돈, 전술한 것의 치환된 형태, 및 이들의 블렌드를 포함한다. 사용될 수도 있는 비환형 에터의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 다이메틸 에터, 다이프로필 에터, 다이부틸 에터, 다이메톡시메탄, 트라이메톡시메탄, 다이메톡시메탄, 다이메톡시메탄, 1,2-다이메톡시프로판, 및 1,3-다이메톡시프로판을 포함한다. 사용될 수도 있는 환형 에터의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 1,4-다이옥산, 1,3-다이옥솔란 및 트라이옥산을 포함한다. 사용할 수도 있는 폴리에터의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 다이메틸렌 글리콜 다이메틸 에터(다이글라임), 트라이메틸렌 글리콜 다이메틸 에터(트라이글라임), 테트라메틸렌 글리콜 다이메틸 에터(테트라글라임), 고급 글라임, 에틸렌 글리콜 다이비닐에터, 다이메틸렌 글리콜 다이비닐에터, 트라이메틸렌 글리콜 다이비닐에터, 다이프로필렌 글리콜 다이메틸 에터, 및 부틸렌 글리콜 에터를 포함한다. 사용될 수도 있는 설펜의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만

만, 설펜란, 3-메틸 설펜란, 및 3-설펜렌을 포함한다. 전술한 것들의 플루오르화 유도체도 액체 전해질 용매로서 유용하다. 본원에 기술된 용매의 혼합물도 사용될 수 있다.

[0132]

일부 실시양태에서, 리튬 음극에 대해 선호가능할 수도 있는(예를 들어 리튬에 대한 비교적 낮은 반응성, 우수한 리튬 이온 전도성, 및/또는 비교적 낮은 폴리설펜라이드 용해도) 구체적인 액체 전해질 용매는, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 1,1-다이메톡시에탄(1,1-DME), 1,1-다이에톡시에탄, 1,2-다이에톡시에탄, 다이에톡시메탄, 다이부틸 에터, 안니솔 또는 메톡시벤젠, 베라트롤 또는 1,2-다이메톡시벤젠, 1,3-다이메톡시벤젠, t-부톡시에톡시에탄, 2,5-다이메톡시테트라하이드로푸란, 사이클로펜타는 에틸렌 케탈, 및 이들의 조합을 포함한다. 양극에 대해 선호가능할 수도 있는(예를 들어, 비교적 높은 폴리설펜라이드 용해도를 갖고/갖거나, 높은 비율의 용량 및/또는 높은 항 이용률을 가질 수 있음) 구체적인 액체 전해질 용매는, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 다이메톡시에탄(DME, 1,2-다이메톡시에탄) 또는 글라임, 다이글라임, 트라이글라임, 테트라글라임, 폴리글라임, 설펜란, 1,3-다이옥솔란(DOL), 테트라하이드로푸란(THF), 아세토니트릴, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0133]

용매의 구체적인 혼합물은, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 1,3-다이옥솔란과 다이메톡시에탄, 1,3-다이옥솔란과 다이에틸렌글리콜 다이메틸 에터, 1,3-다이옥솔란과 트라이에틸렌글리콜 다이메틸 에터, 및 1,3-다이옥솔란과 설펜란을 포함한다. 혼합물에서의 2종의 용매의 중량비는, 약 5 - 95 내지 95 - 5로 변할 수도 있다. 일부 실시양태에서, 용매 혼합물은 다이옥솔란(예를 들어, 40중량% 초과와 다이옥솔란)을 포함한다.

[0134]

일부 경우에, 수성 용매는 리튬 전지를 위한 전해질로서 사용될 수 있다. 수성 용매는 물을 포함할 수 있고, 이것은 이온성 염과 같은 다른 구성요소를 함유할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전해질은 중, 예를 들어 수산화리튬, 또는 전해질을 중성으로 만드는 기타 종들을 포함할 수 있어서, 전해질에서의 수소 이온의 농도를 줄일 수 있다.

[0135]

일부 경우에, 음극 및 양극 사이에 배치된 전기적 비-전도성 물질 층은 적용된 힘 또는 압력하에서 임의의 양극 거칠기로부터 음극(예를 들어, 음극의 베이스 전극 층)을 차단하는 작용을 할 수 있어서, 힘 또는 압력 하에서 음극 표면을 부드럽게 유지하고, 베이스 음극 층과 부드러운 중합체 층 사이에 가압된 다층을 유지함으로써 음극(예를 들어, 세라믹 중합체 다층)의 임의의 다층 구조물을 안정화한다. 일부 이러한 실시양태에서, 중합체 층은 순응하고 부드러운 표면을 갖도록 선택될 수도 있다. 특정한 실시양태에서, 피브릴 물질(예를 들어 셀룰로스 또는 셀룰로스 유도체를 포함하는 피브릴 물질)의 추가는, 캐소드와 애노드 사이에 매우 부드러운 층(예를 들어, 세퍼레이터, 고체 전해질 등)을 만드는 것을 허용할 수 있다.

[0136]

전기화학 전지, 전극, 및 본원에 기술된 기타 구성요소들과 장치는, 다양한 장치들, 예를 들어 전기 비허클, 부하-조정 장치(예를 들어, 태양-기반 또는 풍력-기반 에너지 플랫폼), 휴대용 전자 장치 등에 사용될 수 있다.

[0137]

하기 문헌들은, 모든 목적을 위해 그 전체가 참고로 본원에서 인용된다: "전기화학 전지를 위한 리튬 애노드"를 제목으로 하고, 2001년 5월 23일자로 출원된 미국특허 제 7,247,408호; "리튬 중합체 배터리용 안정화된 애노드"를 제목으로 하고 1996년 3월 19일자로 출원된 미국특허 제 5,648,187 호; "리튬-중합체 배터리용 안정화된 애노드"를 제목으로 하고 1997년 7월 7일자로 출원된 미국특허 제 5,961,672 호; "신규한 복합 캐소드, 신규한 복합 캐소드를 포함하는 전기화학 전지, 및 이들의 제작 방법"을 제목으로 하고, 1997년 5월 21일자로 출원된 미국특허 제 5,919,587 호; "재충전가능한 리튬/물, 리튬/공기 배터리"를 제목으로 하고 2006년 4월 6일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2007-0221265 호로 공개된 미국특허출원 제 11/400,781 호; "리튬 배터리 내 팽윤 방지"를 제목으로 하고 2008년 7월 29일자로 출원되고 국제특허 공개공보 제 WO/2009017726 호로 공개된 국제특허출원 제 PCT/US2008/009158 호; "전해질의 분리"를 제목으로 하고 2009년 5월 26일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2010-0129699 호로 공개된 미국특허출원 제 12/312,764호; "배터리 전극을 위한 프라이머"를 제목으로 하고 2008년 10월 23일자로 출원되고 국제특허공개공보 제 WO/2009054987 호로 공개된 국제특허공개공보 제 PCT/US2008/012042 호; "에너지 저장 장치를 위한 보호 회로"를 제목으로 하고 2008년 2월 8일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2009-0200986 호로 공개된 미국특허출원 제 12/069,335 호; "재충전성 리튬 배터리를 비롯한 수성 및 비-수성 전기화학 전지에서의 전극 보호"를 제목으로 하고 2006년 4월 6일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2007-0224502 호로 공개된 미국특허출원 제 11/400,025 호; "리튬 합금/황 배터리"를 제목으로 하고 2007년 6월 22일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2008/0318128 호로 공개된 미국특허출원 제 11/821,576 호; "리튬 황 재충전성 배터리 연료 게이지 시스템 및 방법"을 제목으로 하고 2005년 4월 20일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2006-0238203 호로 공개된 미국특허출원 제 11/111,262 호; "중합성 단량체 및 비-중합성 담체 용매/염 혼합물/용액의 코-플레이쉬"를 제목으로 하고 2007년 3월 23일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2008-0187663 호로 공개된 미국특허출원 제 11/728,197 호; "리튬 배터리를 위한 전해질 첨가제 및

관련 방법"를 제목으로 하고 2008년 9월 19일자로 출원되고 국제특허공개공보 제 WO/2009042071 호로 공개된 국제특허출원 제 PCT/US2008/010894 호; "다공성 전극 및 관련 방법"을 제목으로 하고 2009년 1월 8일자로 출원되고 국제특허 공개공보 제 WO/2009/089018 호로 공개된 국제특허출원 제 PCT/US2009/000090 호; "전기화학 전지의 힘의 적용"을 제목으로 하고 2009년 8월 4일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2010/0035128 호로 공개된 미국특허출원 제 12/535,328 호; "리튬 배터리를 위한 캐소드"를 제목으로 하고 2010년 3월 19일자로 출원된 미국특허출원 제 12/727,862 호; "밀폐형 샘플 홀더 및 제어된 분위기 환경 하에서 마이크로분석을 수행하기 위한 방법"을 제목으로 하고 2009년 5월 22일자로 출원되고 현재 미국특허 제 8,087,309 호인 미국특허출원 제 12,471,095 호; "전기화학 전지를 위한 방출 시스템"을 제목으로 하고 2010년 8월 24일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2011/0068001 호로 공개된 미국특허출원 제 12/862,513 호(이는 "전기화학 전지를 위한 방출 시스템"을 제목으로 하는 2009년 8월 24일자 미국특허출원 제 61/236,322 호를 우선권으로 주장한다); "전기화학 전지를 위한 전기적 비-전도성 물질"을 제목으로 하고 2011년 8월 24일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2012/0048729 호로 공개된 미국특허출원 제 13/216,559 호; "전기화학 전지"를 제목으로 하고 2010년 8월 24일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2011/0177398 호로 공개된 미국특허출원 제 12/862,528 호; "황을 포함하는 다공성 구조물을 포함하는 전기화학 전지"를 제목으로 하고 2010년 8월 24일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2011/0070494 호로 공개된 미국특허출원 제 12/862,563호[변호인 서류 번호 S1583.70029US00]; "황을 포함하는 다공성 구조물을 포함하는 전기화학 전지"를 제목으로 하고 2010년 8월 24일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2011/0070491 호로 공개된 미국특허출원 제 12/862,551호[변호인 서류 번호 S1583.70030US00]; "황을 포함하는 다공성 구조물을 포함하는 전기화학 전지"를 제목으로 하고 2010년 8월 24일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2011/0059361 호로 공개된 미국특허출원 제 12/862,576호[변호인 서류 번호 S1583.70031US00]; "황을 포함하는 다공성 구조물을 포함하는 전기화학 전지"를 제목으로 하고 2010년 8월 24일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2011/0076560 호로 공개된 미국특허출원 제 12/862,581 호[변호인 서류 번호 S1583.70024US01]; "낮은 전해질 전기화학 전지"를 제목으로 하고 2011년 9월 22일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2012/0070746 호로 공개된 미국특허출원 제 13/240,113 호[변호인 서류 번호 S1583.70033US00]; 및 "에너지 저장 장치를 위한 다공성 구조물"을 제목으로 하고 2011년 2월 23일자로 출원되고 미국특허 공개공보 제 2011/0206992 호로 공개된 미국특허출원 제 13/033,419 호[변호인 서류 번호 S1583.70034US00]. "피브릴 물질, 예를 들어 피브릴 셀룰로스 물질을 포함하는 전기화학 전지"를 제목으로 하는, 2013년 3월 5일자 출원된 미국특허출원 제 61/772,627 호도 모든 목적을 위해 그 전체가 본원에서 참고로 인용된다. 본원에 개시된 모든 다른 특허 및 특허출원은 또한 모든 목적을 위해 그 전체가 참고로 인용된다.

[0138] 하기 실시예는, 본 발명의 특정 실시양태를 설명하고자 하는 것이지만 본 발명의 범주를 완전히 예시하는 것은 아니다.

[0139] 실시예 1

[0140] 본 실시예는, 셀룰로스 피브릴을 전기화학 전지에 도입하는 것의 이점을 설명한다. 본 실시예에 사용된(물을 제거하기 위해서, 알루미늄 호일 위에 코팅하고 건조된다) 셀룰로스 피브릴의 주사 전자 현미경 사진이 도 5에 도시되어 있다. 도 5에 도시된 바와 같이, 피브릴의 최대 단면 직경은 1 μ m 미만이거나 중형비는 10 이상:1이다.

[0141] 셀룰로스 피브릴은, 하기 "무수" 배합물을 갖는 캐소드를 제조하기 위해서 사용되었다: 55중량%의 황, 30중량%의 불칸(Vulcan) 카본 블랙, 15중량%의 셀룰로스 피브릴. 캐소드 슬러리는, 물 내 황 원소, 카본 블랙, 및 셀룰로스 피브릴을 포함하는 현탁액을 밀링함으로써 제조되었다. 슬러리 내 총 고체 함량은 7중량%였다. 상기 슬러리를 준비된 알루미늄 호일 기판에 코팅하고 건조시켜 물을 제거하였다. 무수 캐소드 활성 황 담지량은 1.9 mg/cm²였다. 이러한 캐소드는 하기 "피브릴" 캐소드로서 지칭된다.

[0142] 비교하기 위해서, 폴리비닐 알콜(PVOH) 결합제를 포함하는 캐소드가 제조되었다. PVOH계 캐소드를 제조하기 위해서, 55중량%의 황, 40중량%의 불칸 카본 블랙, 및 5중량% PVOH의 혼합물이 제조되었다. 상기 혼합물은 수용액에서 밀링되었다. 생성된 슬러리를 준비된 Al 호일 기판 위에 코팅하고 건조시켜 물을 제거하였다. 무수 캐소드 활성 황 담지량은 1.9 mg/cm²였다. 이 캐소드는, 하기에서 "PVOH" 캐소드로 지칭된다.

[0143] "피브릴" 캐소드는 실질적으로 머드 균열이 없는 표면을 가졌다. 다른 한편, "PVOH" 캐소드는 가시적인 머드 균열을 가졌다.

[0144] "피브릴" 캐소드 및 "PVOH" 캐소드 둘 다는 파우치 전지로 조립되고 전기화학적으로 시험되었다. 각각의 캐소드의 활성 전극 표면적은 약 16 cm²였다. 두께가 25 μ m인 진공 증착된 리튬 필름은, 전기화학 전지에서 애노드로

서 사용되었다. 셀가드 2325 세퍼레이터가, 전기화학 전지에서 캐소드와 애노드 사이에 적용되었다. 상기 전지는 전해질로 충전되고 방재 함침되었다. 주로 1,2-다이메톡시에탄, 1,3-다이옥솔란, 및 LiTFSI(나머지는 LiNO_3 및 구아니딘 니트레이트이다)를 포함하는 전해질이 파우치 전지에 첨가되었다. 파우치 전지는, 0.06 mA/cm^2 의 전류 밀도에서 방전되되, 방전 전압의 마지막은 1.7 V 였다.

[0145] "피브릴" 캐소드를 포함하는 전기화학 전지는, 1309 mAh/황의 g 의 비전하용량(specific charge capacity)을 수송하였다. "PVOH"를 포함하는 전기화학 전지는, 1253 mAh/황의 g 의 비방전용량을 수송하였다.

[0146] 실시예 2

[0147] 본 실시예는, 셀룰로스 피브릴을, 캐소드에서 황 함량이 높은 전기화학 전지의 황 캐소드에 도입하는 장점을 설명한다. 이러한 실시예에서, 전기화학 전지는, 전기화학 전지의 충전 및 방전 동안 이방성 힘에 적용되었다.

[0148] 셀룰로스 피브릴은, 하기 "무수" 배합물을 갖는 캐소드를 제조하기 위해서 사용되었다: 70중량%의 황, 20중량%이 불칸 카본 블랙, 및 10중량%의 셀룰로스 피브릴. 캐소드 슬러리는, 물 내 황 원소, 카본 블랙, 및 셀룰로스 피브릴을 포함하는 현탁액을 밀링함으로써 제조되었다. 슬러리 내 총 고체 함량은 7.6중량%였다. 상기 슬러리를 준비된 호일 기판에 코팅하고 건조시켜 물을 제거하였다. 무수 캐소드 활성 황 담지량은 2.05 mg/cm^2 였다. 이러한 캐소드는 하기 "피브릴" 캐소드로서 지칭된다.

[0149] 비교하기 위해서, 폴리비닐 알콜(PVOH) 결합제를 포함하는 캐소드가 제조되었다. PVOH계 캐소드를 제조하기 위해서, 70중량%의 황, 25중량%의 불칸 카본 블랙, 및 5중량% PVOH의 혼합물이 제조되었다. 상기 혼합물은 수용액에서 밀링되었다. 생성된 슬러리를 준비된 Al 호일 기판 위에 코팅하고 건조시켜 물을 제거하였다. 무수 캐소드 활성 황 담지량은 1.85 mg/cm^2 였다. 이 캐소드는, 하기에서 "PVOH" 캐소드로 지칭된다.

[0150] "피브릴" 캐소드 및 "PVOH" 캐소드 둘 다는 파우치 전지로 조립되고 전기화학적으로 시험되었다. 각각의 캐소드의 활성 전극 표면적은 약 16 cm^2 였다. 두께가 $25\mu\text{m}$ 인 진공 증착된 리튬이, 전기화학 전지에서 애노드로서 사용되었다. 셀가드 2325 세퍼레이터가, 각각 전기화학 전지에서 캐소드와 애노드 사이에 적용되었다. 상기 전지는 전해질로 충전되고 방재 함침되었다. 주로 1,2-다이메톡시에탄, 1,3-다이옥솔란, 및 LiTFSI(나머지는 LiNO_3 및 구아니딘 니트레이트이다)를 포함하는 전해질은 파우치 전지에 첨가되었다. 10kgf/cm^2 (약 98N/cm^2)의 압력을 정의하는 이방성 힘이 상기 전지에 적용되고, 상기 전지는 0.06 mA/cm^2 의 전류 밀도에서 가압하에 방전되되, 방전 전압의 마지막은 1.7 V 였다.

[0151] "피브릴" 캐소드를 포함하는 전기화학 전지는, 0.6mA/cm^2 의 전류 밀도에서 724 mAh/황의 g 의 비전하용량을 수송하였다. "PVOH" 캐소드를 포함하는 전기화학 전지는, 237 mAh/황의 g 의 비방전용량을 수송하였다.

[0152] 본 발명의 몇몇의 실시양태는 본원에서 기술되고 설명하고 있으며, 당분야의 숙련자들이라면, 상기 기능을 수행하고/수행하거나 본원에서 기술된 결과 및/또는 장점들 중 하나 이상을 획득하기 위한 다양한 다른 수단 및/또는 구조물을 용이하게 그릴 수 있을 것이고, 이러한 변형 및/또는 개조 각각은 본 발명의 범주에 속하는 것으로 여겨진다. 보다 일반적으로, 당업계의 숙련자들이라면, 본원에서 기술된 모든 파라미터, 치수, 물질, 및 배치는 예시적인 것을 의미한다는 점, 및 실제 파라미터, 치수, 물질 및/또는 배치는, 본 발명의 교시가 사용되는 구체적인 적용례 또는 적용례들에 좌우될 것이라는 점을 용이하게 인식할 것이다. 당업계의 숙련자라면, 단지 일상적인 실험을 사용하여, 본원에서 기술된 발명의 구체적인 실시양태의 많은 동등물을 인식하거나 예상할 수 있을 것이다. 따라서, 전술한 실시양태는 단지 예로서 제시했다는 점, 및 첨부된 특허청구범위 및 그의 동등물의 범주에서, 본 발명은 구체적으로 기술되고 청구된 것과 다르게 실행될 수도 있음이 이해되어야만 한다. 본 발명은, 각각 개별적인 특징부, 시스템, 제품, 물질, 및/또는 본원에 기술된 방법에 관한 것이다. 추가로, 2개 이상의 이러한 특징부, 시스템, 제품, 물질, 및/또는 방법들의 임의의 조합은, 이러한 특징부, 시스템, 제품, 물질, 및/또는 방법이 상호적으로 모순되지 않는 한, 본 발명의 범주에 포함된다.

[0153] 명세서 및 특허청구범위에서 본원에 사용된 단수형 부정관사는, 반대로 명백하게 언급되지 않는한, "하나 이상"을 의미하는 것으로 이해되어야만 한다.

[0154] 명세서 및 특허청구범위에서 본원에 사용된 "및/또는"이라는 어구는, 서로 연결된 구성요소들의 "양쪽 중 하나 또는 둘 다", 즉 일부 경우에 공동으로 존재하고 다른 경우에는 분리적으로 존재하는 구성요소를 의미하는 것으로 이해되어야만 한다. 반대로 명백하게 언급하지 않는 한, 구체적으로 확인된 구성요소와 관련되거나 관련된

지 않거나, "및/또는" 어구에 의해 구체적으로 확인된 구성요소 이외의 다른 구성요소들이 선택적으로 존재할 수도 있다. 따라서, 비-제한적인 예로서, 하나의 실시양태에서, "포함하는"과 같은 개방형 언어와 함께 사용되는 경우, "A 및/또는 B"는, B 없이 A(B 이외의 구성요소를 선택적으로 포함함), 다른 실시양태에서는, A 없이 B(A 이외의 구성요소를 선택적으로 포함함), 심지어 또다른 실시양태에서는, A 및 B 둘 다(선택적으로 다른 구성요소들을 포함함) 등을 지칭할 수 있다.

[0155]

명세서 및 특허청구범위에서 본원에 사용되는 경우, "또는"이란, 앞에서 정의한 바와 같은 "및/또는"과 동일한 의미를 갖는 것으로 이해되어야만 한다. 예를 들어, 목록에서 용품들이 분리되는 경우, "또는" 또는 "및/또는"는, 포괄적인 것으로 해석될 수 있다. 즉, 여러 개의 또는 목록의 구성요소들 중 하나 이상을 포함하지만, 여러 개의 또는 목록의 구성요소 중 하나 초과 및 선택적으로 열거되지 않은 부가적인 물품까지 포함할 수 있는 것으로 해석될 것이다. 대조적으로 명백하게 언급하는 유일한 용어, 예를 들어 "중 단지 하나", "중 정확하게 하나", 또는 특허청구범위에 사용되는 경우, "으로 구성된"이란, 여러 개의 또는 목록의 구성요소들 중 정확하게 하나의 구성요소를 포함함을 지칭할 것이다. 일반적으로, 본원에 사용되는 "또는"이라는 용어가, 예를 들어 "둘 중 하나", "중 하나", "중 단지 하나", 또는 "중 정확하게 하나"와 같은 배타적인 용어 앞에 사용되는 경우, 배타적인 대안을 의미하는 것으로만 해석될 것이다(즉, 하나 또는 다른 하나, 그러나 둘 다는 안됨). 특허청구범위에 사용되는 경우, "~으로 필수적으로 구성된다"는 특허법의 분야에 사용되는 것과 같은 일상적인 의미를 갖는다.

[0156]

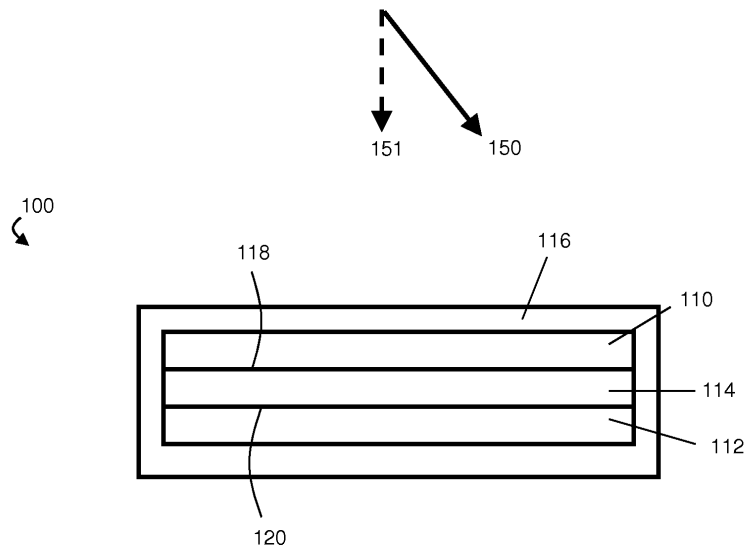
명세서 및 특허청구범위에서 본원에 사용될 때, 하나 이상의 구성요소들의 목록과 관련하여 "하나 이상"이라는 어구는, 구성요소의 목록에서 구성요소들 중 하나 이상으로부터 선택된 하나 이상의 구성요소를 의미하지만, 구성요소의 목록 중 구성요소의 임의의 조합을 배제하지 않고 구성요소들의 목록 중에 구체적으로 열거된 모든 구성요소 및 각각의 구성요소 들 중 하나 이상을 필수적으로 나타내는 것으로 이해되어야 한다. 상기 정의는 또한, 구체적으로 확인된 구성요소들과 관련되거나 관련되지 않거나, "하나 이상"이라는 어구가 지칭하는 구성요소의 목록 내부에서 구체적으로 확인되는 구성요소 이외에 구성요소들이 선택적으로 존재할 수도 있음을 허용한다. 따라서, 비-제한적인 예로서, "A 및 B 중 하나 이상"(또는 동등하게, "A 또는 B 중 하나 이상", 또는 동등하게, "A 및/또는 B 중 하나 ")은, 하나의 실시양태에서, 어떠한 B도 존재하지 않으면서(선택적으로 B 이외의 구성요소를 포함함), 하나 초과를 선택적으로 포함하는, 하나 이상의 A를 지칭하거나; 또다른 실시양태에서, 어떠한 A도 존재하지 않으면서(선택적으로 A 이외의 구성요소를 포함함), 하나 초과를 선택적으로 포함하는, 하나 이상의 B를 지칭하거나; 또다른 실시양태에서, 하나 초과를 선택적으로 포함하는, 하나 이상의 A 및 하나 초과를 선택적으로 포함하는 하나 이상의 B(선택적으로, 다른 구성요소를 포함함)를 지칭할 수 있다.

[0157]

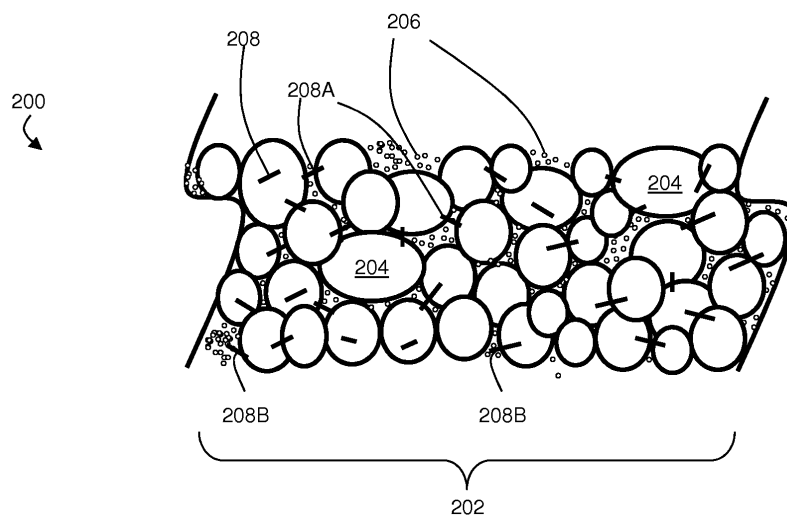
특허청구범위에서, 뿐만 아니라 전술한 명세서에서, "포함하는", "비롯한", "수송하는", "갖는", "함유하는", "동반하는", "고정하는" 등의 모든 전환 어구(transitional phrase)는, 개방형으로, 즉 이로서 한정하는 것이 아니라 ~를 포함하는 것으로 이해되어야만 한다. "으로 구성된" 및 "으로 필수적으로 구성된다"와 같은 전환 어구만, 미국특허청의 특허심사 지침서 섹션 2111.03.에서 설명하는 바와 같이, 각각 폐쇄형 또는 세미-폐쇄형 어구일 수 있다.

도면

도면1

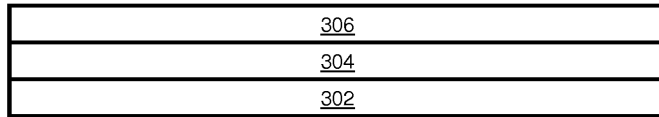


도면2

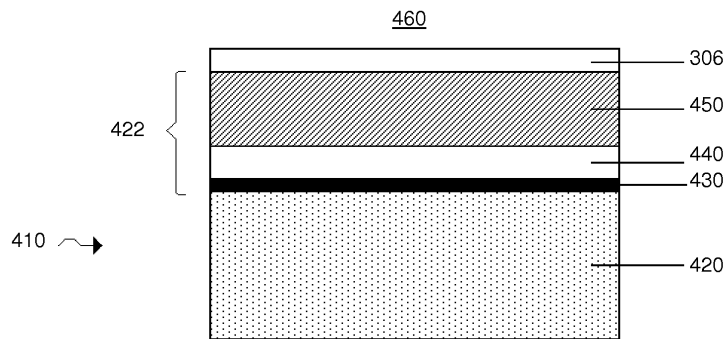


도면3

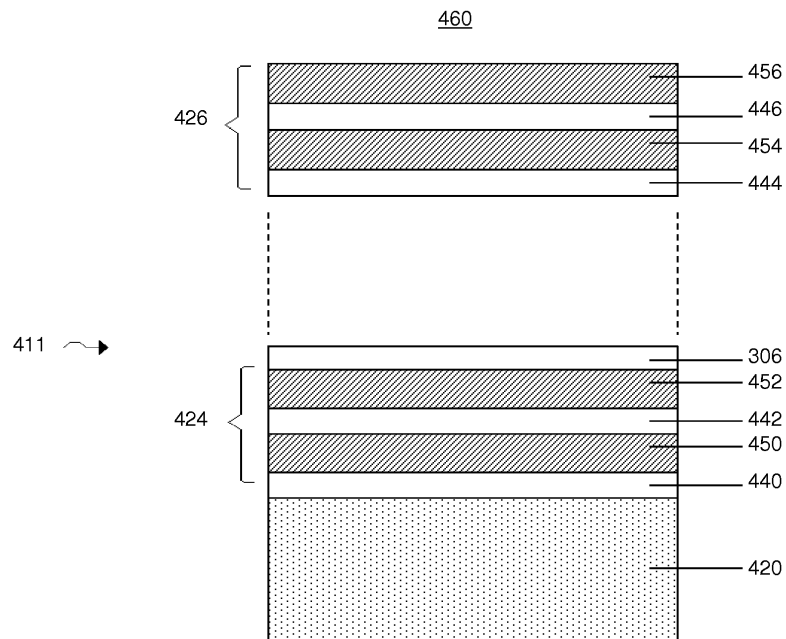
300
↙



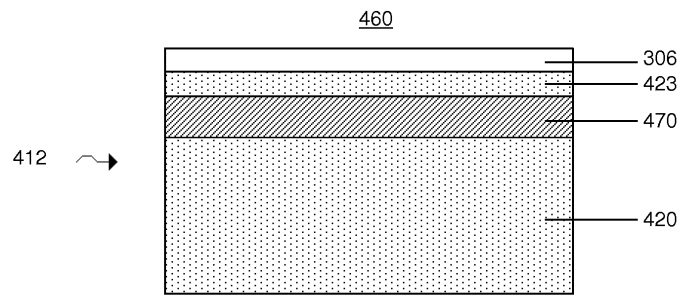
도면4a



도면4b



도면4c



도면5

MFC(12)

