(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-529937
(P2024-529937A)
(43)公表日　令和6年8月14日(2024.8.14)

| (51)国際特許分類 | | FI | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| *H01M* | *4/62 (2006.01)* | H01M | 4/62 | Z | 4G146 |
| *H01M* | *4/38 (2006.01)* | H01M | 4/38 | Z | 5H029 |
| *H01M* | *4/134(2010.01)* | H01M | 4/134 | | 5H050 |
| *H01M* | *10/052(2010.01)* | H01M | 10/052 | | |
| *H01M* | *4/13 (2010.01)* | H01M | 4/13 | | |

審査請求　未請求　予備審査請求　有　（全70頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2024-503870(P2024-503870)
(86)(22)出願日　令和4年7月21日(2022.7.21)
(85)翻訳文提出日　令和6年3月21日(2024.3.21)
(86)国際出願番号　PCT/US2022/037905
(87)国際公開番号　WO2023/004060
(87)国際公開日　令和5年1月26日(2023.1.26)
(31)優先権主張番号　17/383,735
(32)優先日　令和3年7月23日(2021.7.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号　17/383,744
(32)優先日　令和3年7月23日(2021.7.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号　17/383,756
最終頁に続く

(71)出願人　520424560
ライテン・インコーポレイテッド
アメリカ合衆国、カリフォルニア州　９５１３４－２３０３、サンノゼ、ベイテク・ドライブ　１４５
(74)代理人　110003708
弁理士法人鈴榮特許綜合事務所
(72)発明者　ラニング，ブルース
アメリカ合衆国、９５１３４－２３０３　カリフォルニア州、サン・ノゼ、ベイテック・ドライヴ、１４５
(72)発明者　ストウェル，マイケル・ダブリュ
アメリカ合衆国、９５１３４－２３０３　カリフォルニア州、サン・ノゼ、ベイテック・ドライヴ、１４５
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　複数の炭素質領域から形成されたリチウム硫黄バッテリカソード

(57)【要約】
バッテリ電極に組み込むのに好適な物質の組成物が開示される。いくつかの実施態様では、物質の組成物は、いくつかの炭素質粒子によってサイズまたは形状を画定することができる細孔を含むことができる。粒子の各々は、隣接する領域が細孔のうちのいくつかによって互いに分離されるように、複数の領域を有することができる。例えば、複数の隣接する粒子の合体に適応させるために、粒子の各々の周囲の全体にわたって、変形可能な領域を分布させることができる。物質の組成物はまた、複数の集合体及び複数の凝集体を含むことができ、ここで、各集合体は、ともに連結された多数の粒子を含み、各凝集体は、ともに連結された多数の集合体を含む。
【選択図】図２２

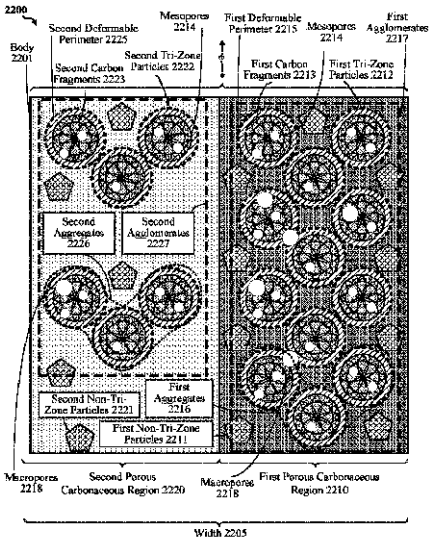



*Figure 22*

【特許請求の範囲】
【請求項１】
複数の細孔を含む物質の組成物であって、前記物質の組成物は、
複数の粒子であって、前記粒子の各々は、
複数の第１の細孔を含む第１のゾーンであって、前記複数の第１の細孔は、均一な細孔サイズを有する、前記第１のゾーンと、
複数の第２の細孔を含む第２のゾーンであって、前記第２のゾーンは、前記第１のゾーンに対して同心円状に位置付けられ、かつ前記複数の第１の細孔のうちの少なくともいくつかによって、前記第１のゾーンから分離されており、前記複数の第２の細孔は、前記粒子の中心から前記粒子の境界までの半径方向に沿って徐々に減少する細孔サイズを有する、前記第２のゾーンと、を含む、
前記複数の粒子と、
複数の集合体であって、各々が、ともに連結された多数の前記粒子を含む、前記複数の集合体と、
複数の凝集体であって、各々が、ともに連結された多数の前記集合体を含む、前記複数の凝集体と、
を含む、前記物質の組成物。
【請求項２】
前記粒子の各々は、２０ナノメートル（ｎｍ）～１５０ｎｍのおおよその範囲内の主要寸法を有する、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項３】
前記集合体の各々は、１０ナノメートル（ｎｍ）～１０マイクロメートル（μｍ）のおおよその範囲内の主要寸法を有する、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項４】
前記凝集体の各々は、０．１マイクロメートル（μｍ）～１，０００μｍのおおよその範囲内の主要寸法を有する、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項５】
前記細孔の各々は、０ナノメートル（ｎｍ）～１００ｎｍのおおよその範囲内の主要寸法を有する、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項６】
前記第１のゾーンは、第１の多孔性を有し、前記第２のゾーンは、前記第１の多孔性とは異なる第２の多孔性を有する、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項７】
前記第１のゾーンは、第１の密度を有し、前記第２のゾーンは、前記第１の密度とは異なる第２の密度を有する、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項８】
前記第１のゾーンは、０．０立方センチメートル（ｃｃ）／ｇ～２．０ｃｃ／ｇの第１の細孔密度を有する、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項９】
前記第２のゾーンは、１．５立方センチメートル（ｃｃ）／ｇ～５．０ｃｃ／ｇの第２の細孔密度を有する、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項１０】
前記物質の組成物は、平方インチ当たり（ｐｓｉ）１２，０００ポンドの圧力で、１００ジーメンス（Ｓ）／ｍ～２０，０００Ｓ／ｍのおおよその範囲内の導電率を有する、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項１１】
前記凝集体のうちの少なくともいくつかは、１つ以上のポリマー系結合剤で互いに接続されている、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項１２】
前記複数の細孔のうちの少なくともいくつかの内部に分散された１つ以上の導電性添加

剤をさらに含む、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項１３】
前記粒子の各々は、平坦なグラフェン、しわ状グラフェン、複数のカーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、または複数のカーボンナノオニオン（ＣＮＯ）のうちの１つ以上を含む、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項１４】
前記粒子の各々は、前記第２のゾーン上に前記それぞれの粒子の前記中心に対して同心円状に配設され、かつ前記複数の細孔のうちの少なくともいくつかによって前記第２のゾーンから分離された第３のゾーンをさらに含み、前記第３のゾーンは、複数の第３の細孔を含む、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項１５】
前記複数の第１の細孔は、マクロ細孔であり、前記複数の第２の細孔は、メソ細孔であり、前記複数の第３の細孔は、マイクロ細孔である、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項１６】
前記粒子の各々は、前記第２のゾーン上に前記それぞれの粒子の前記中心に対して同心円状に配設された１つ以上の追加のゾーンをさらに含み、前記１つ以上の追加のゾーンの各々は、前記複数の細孔のうちの少なくともいくつかによって、直接隣接するゾーンから分離されている、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項１７】
前記複数の第２の細孔のうちの細孔の前記細孔サイズは、前記半径方向に沿って徐々に減少する、請求項１に記載の物質の組成物。
【請求項１８】
バッテリであって、
前記バッテリのサイクル中に複数のアルカリイオンを放出するように構成されたアルカリ金属を含むアノードと、
前記アノードの１つ以上の露出した表面上に堆積されたポリマーネットワークであって、前記ポリマーネットワークは、互いに架橋された複数のフッ素化ポリマー鎖でグラフトされた炭素質材料を含み、前記複数のフッ素化ポリマー鎖は、前記バッテリの動作サイクルに応答して、アルカリ金属フッ化物を生成するように構成され、前記アルカリ金属フッ化物は、前記アノードからのアルカリ金属樹枝状結晶の形成を抑制するように構成され、前記炭素質材料は、平坦なグラフェン、しわ状グラフェン、複数のカーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、または複数のカーボンナノオニオン（ＣＮＯ）のうちの１つ以上を含む、前記ポリマーネットワークと、
前記アノードとは反対に位置付けられたカソードと、
前記カソードの全体にわたって少なくとも部分的に分散され、かつ前記アノードと接触する電解質であって、前記電解質は、前記カソードと前記アノードとの間で前記複数のアルカリイオンを輸送するように構成されている、前記電解質と、
前記アノードと前記カソードとの間に位置付けられたセパレータと、
を備える、前記バッテリ。
【請求項１９】
前記複数のフッ素化ポリマー鎖は、複数のモノマーを含み、１つ以上のモノマーは、２，２，３，３，４，４，５，５，６，６，７，７－ドデカフルオロヘプチルアクリレート（ＤＦＨＡ）、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート（ＨＤＦＤＭＡ）、２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロペンチルメタクリレート（ＯＦＰＭＡ）、テトラフルオロプロピルメタクリレート（ＴＦＰＭ）、３－［３，３，３－トリフルオロ－２－ヒドロキシ－２－（トリフルオロメチル）プロピル］ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イルメタクリレート（ＨＦＡモノマー）、または２，３，４，５，６－ペンタフルオロスチレン（ＰＦＳｔ）を含むビニル系モノマーを含む、請求項１８に記載のバッテリ。
【請求項２０】

前記ポリマーネットワークは、約０．００１μｍ～５μｍの厚さを有する、請求項１８に記載のバッテリ。
【請求項２１】
前記複数のフッ素化ポリマー鎖は、前記炭素質材料の表面にグラフトされている、請求項１８に記載のバッテリ。
【請求項２２】
前記グラフト化は、過酸化ベンゾイル（ＢＰＯ）またはアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）のうちの少なくとも１つを含む１つ以上のラジカル開始剤に基づく、請求項２１に記載のバッテリ。
【請求項２３】
前記アノードは、アルカリ金属イオン（ＡＩＢＮ）を介在するように構成された少なくともいくつかの隣接するグラフェンシートを含む、請求項２１に記載のバッテリ。
【請求項２４】
前記複数のフッ素化ポリマー鎖は、ウルツ反応を介して、少なくともいくつかのアルカリ金属イオンと化学的に相互作用するように構成されている、請求項１８に記載のバッテリ。
【請求項２５】
前記ウルツ反応は、前記アルカリ金属フッ化物の生成に関連付けられる、請求項２４に記載のバッテリ。
【請求項２６】
前記ポリマーネットワークの全体にわたって分散された複数のグラフェンナノプレートレットをさらに含み、前記グラフェンナノプレートレットは、前記ポリマーネットワーク内で互いに隔離されている、請求項１８に記載のバッテリ。
【請求項２７】
前記グラフェンナノプレートレットの分散は、１つ以上の異なる濃度レベルを含む、請求項２６に記載のバッテリ。
【請求項２８】
前記グラフェンナノプレートレットの分散は、前記複数のフッ素化ポリマー鎖のうちの少なくともいくつかで官能化された前記炭素質材料のうちの少なくともいくつかをさらに含む、請求項２７に記載のバッテリ。
【請求項２９】
前記ポリマーネットワークは、約０．００１重量％～２重量％の前記フッ素化ポリマー鎖を含む、請求項１８に記載のバッテリ。
【請求項３０】
前記ポリマーネットワークは、
前記アノードと接触する界面層と、
前記界面層の上部に配設された保護層と、をさらに含む、請求項１８に記載のバッテリ。
【請求項３１】
前記界面層は、メタクリレート（ＭＡ）、アクリレート、ビニル官能基、またはエポキシとアミン官能基との組み合わせを含む、複数の架橋可能なモノマーのうちの１つ以上を含む、請求項３０に記載のバッテリ。
【請求項３２】
前記保護層は、密度勾配によって特徴付けられている、請求項３１に記載のバッテリ。
【請求項３３】
前記密度勾配は、前記保護層の１つ以上の自己回復特性に関連付けられている、請求項３２に記載のバッテリ。
【請求項３４】
前記密度勾配は、前記ポリマーネットワークを強化するように構成されている、請求項３２に記載のバッテリ。

【請求項３５】
前記ポリマーネットワークは、前記アノードからの樹枝状成長を抑制するように構成されている、請求項３２に記載のバッテリ。
【請求項３６】
前記アノードは、アルカリ金属層である、請求項１８に記載のバッテリ。
【請求項３７】
前記カソード上に配設されたフィルムをさらに含み、前記フィルムは、互いに化学結合された三官能性エポキシ化合物及びジアミンオリゴマー化合物を含む、格子を含み、前記フィルムは、前記バッテリのサイクル中に生成されたアルカリ金属含有ポリ硫化物中間体の化学結合に関連付けられる、請求項１８に記載のバッテリ。
【請求項３８】
前記ポリマーネットワークは、前記フッ素化ポリマー鎖でグラフトされた約５重量％～１００重量％の前記複数の炭素質材料と、フッ素化ポリマー、１つ以上の非フッ素化ポリマー、１つ以上の架橋可能なモノマー、またはそれらの任意の組み合わせの残部と、を含む、請求項１８に記載のバッテリ。
【請求項３９】
前記フッ素化ポリマー鎖でグラフトされた前記複数の炭素質材料は、５重量％～５０重量％の前記フッ素化ポリマー鎖と、残部の炭素質材料と、を含む、請求項１８に記載のバッテリ。
【請求項４０】
バッテリであって、
格子中に架橋された複数のフッ素化ポリマー鎖でグラフトされた炭素質材料を含むポリマーネットワークを含むアノードであって、前記アノードは、前記バッテリの動作サイクル中に複数のアルカリイオンを出力するように構成されている、前記アノードと、
前記アノードとは反対に位置付けられたカソードと、
前記カソード上に配設された保護シースであって、前記保護シースは、互いに化学反応するように構成された三官能性エポキシ化合物及びジアミンオリゴマー系化合物を含む、前記保護シースと、
前記カソードの全体にわたって少なくとも部分的に分散され、かつ前記アノードと接触する電解質であって、前記電解質は、前記カソードと前記アノードとの間で前記複数のアルカリイオンを輸送するように構成されている、前記電解質と、
前記アノードと前記カソードとの間に位置付けられたセパレータと、
を備える、前記バッテリ。
【請求項４１】
前記格子は、前記バッテリの動作サイクルに応答して、アルカリ金属フッ化物を生成するように構成されており、前記アルカリ金属フッ化物は、前記アノードからのアルカリ金属樹枝状結晶の形成を抑制するように構成されている、請求項４０に記載のバッテリ。
【請求項４２】
前記ポリマーネットワークは、前記アノードの１つ以上の露出した表面上に堆積される、請求項４０に記載のバッテリ。
【請求項４３】
前記炭素質材料は、平坦なグラフェン、しわ状グラフェン、複数のカーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、または複数のカーボンナノオニオン（ＣＮＯ）のうちの１つ以上を含む、請求項４０に記載のバッテリ。
【請求項４４】
前記複数のフッ素化ポリマー鎖は、複数のモノマーを含み、１つ以上のモノマーは、２，２，３，３，４，４，５，５，６，６，７，７－ドデカフルオロヘプチルアクリレート（ＤＦＨＡ）、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート（ＨＤＦＤＭＡ）、２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロペンチルメタクリレート（ＯＦＰＭＡ）、テトラフルオ

ロプロピルメタクリレート（ＴＦＰＭ）、３－［３，３，３－トリフルオロ－２－ヒドロキシ－２－（トリフルオロメチル）プロピル］ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イルメタクリレート（ＨＦＡモノマー）、または２，３，４，５，６－ペンタフルオロスチレン（ＰＦＳｔ）を含むビニル系モノマーを含む、請求項４０に記載のバッテリ。

【請求項４５】

前記ポリマーネットワークは、約０．００１μｍ～５μｍの厚さを有する、請求項４０に記載のバッテリ。

【請求項４６】

前記複数のフッ素化ポリマー鎖のうちの少なくともいくつかは、前記炭素質材料のうちのそれぞれの１つの表面にグラフトされている、請求項４０に記載のバッテリ。

【請求項４７】

前記複数のフッ素化ポリマー鎖は、ウルツ反応を介して、前記アノードの前記アルカリ金属の前記１つ以上の表面と化学的に相互作用するように構成されている、請求項４０に記載のバッテリ。

【請求項４８】

前記炭素質材料は、前記ポリマーネットワークの全体にわたって分散された複数のグラフェンナノプレートレットを含み、前記グラフェンナノプレートレットは、前記ポリマーネットワーク内で互いに隔離されている、請求項４０に記載のバッテリ。

【請求項４９】

前記ポリマーネットワークの全体にわたる前記複数のグラフェンナノプレートレットの分散は、１つ以上の異なる濃度レベルを含む、請求項４８に記載のバッテリ。

【請求項５０】

前記複数のグラフェンナノプレートレットのうちの少なくともいくつかは、前記複数のフッ素化ポリマー鎖のうちの少なくともいくつかで官能化されている、請求項４８に記載のバッテリ。

【請求項５１】

前記ポリマーネットワークは、約０．００１重量％～２重量％の前記フッ素化ポリマー鎖を含む、請求項４０に記載のバッテリ。

【請求項５２】

前記ポリマーネットワークは、

前記アノードと接触する相間領域と、

前記相間領域の上部に配設された保護領域と、をさらに含む、請求項４０に記載のバッテリ。

【請求項５３】

前記相間領域は、前記アノードと前記ポリマーネットワークとの間の界面におけるウルツ反応に基づく、請求項５２に記載のバッテリ。

【請求項５４】

前記相間領域は、メタクリレート（ＭＡ）、アクリレート、ビニル官能基、またはエポキシと１つ以上のアミン官能基との組み合わせを含む、複数の架橋可能なモノマーのうちの１つ以上を含む、請求項５２に記載のバッテリ。

【請求項５５】

前記保護領域は、密度勾配によって特徴付けられている、請求項５２に記載のバッテリ。

【請求項５６】

前記密度勾配は、前記保護領域の１つ以上の自己回復特性に関連付けられている、請求項５５に記載のバッテリ。

【請求項５７】

前記密度勾配は、前記ポリマーネットワークを強化するように構成されている、請求項５５に記載のバッテリ。

【請求項５８】

前記ポリマーネットワークは、前記アノードからの樹枝状成長を抑制するように構成されている、請求項４０に記載のバッテリ。
【請求項５９】
前記アノードは、１つ以上の露出した表面をさらに含み、各露出した表面は、１つ以上のアルカリ金属含有ナノ構造またはマイクロ構造を含む、請求項４０に記載のバッテリ。
【請求項６０】
前記１つ以上のアルカリ金属含有ナノ構造またはマイクロ構造の各々は、前記炭素質材料のうちの少なくともいくつかを含む、請求項５９に記載のバッテリ。
【請求項６１】
前記アノードは、三次元（３Ｄ）構造を含む、請求項４０に記載のバッテリ。
【請求項６２】
バッテリであって、
格子構成で配置され、かつ１つ以上の炭素質材料を含むアノードと、
前記アノードとは反対に位置付けられたカソードと、
前記アノードと前記カソードとの間に配設されたセパレータと、
前記カソード上に配設された保護シースであって、前記保護シースは、互いに化学反応するように構成された三官能性エポキシ化合物及びジアミンオリゴマー系化合物を含む、前記保護シースと、
前記カソード内に少なくとも部分的に分散され、かつ前記アノードと接触する電解質と、
を備える、前記バッテリ。
【請求項６３】
前記アノードの１つ以上の露出した表面上に堆積されたポリマーネットワークをさらに含み、前記ポリマーネットワークは、前記１つ以上の炭素質材料でグラフトされ、かつ互いに架橋された複数のフッ素化ポリマー鎖を含む、請求項６２に記載のバッテリ。
【請求項６４】
前記ポリマーネットワークは、前記アノードに関連付けられたアルカリ金属樹枝状結晶の形成を抑制するように構成されたアルカリ金属フッ化物をさらに含む、請求項６３に記載のバッテリ。
【請求項６５】
前記保護シースは、前記保護シースと、１つ以上のリチウム含有ポリ硫化物中間体との間の化学結合に基づいて、前記バッテリ内のポリ硫化物マイグレーションを防止するように構成されている、請求項６２に記載のバッテリ。
【請求項６６】
前記カソード中に延在する１つ以上の亀裂をさらに含み、前記保護シースは、前記１つ以上の亀裂の全体にわたって分散される、請求項６２に記載のバッテリ。
【請求項６７】
前記保護シースは、破裂に対する前記カソードの感受性を低減するように構成されている、請求項６２に記載のバッテリ。
【請求項６８】
前記保護シースは、前記三官能性エポキシ化合物及び前記ジアミンオリゴマー系化合物に基づく架橋三次元構造を有する、請求項６２に記載のバッテリ。
【請求項６９】
前記三官能性エポキシ化合物は、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（ＴＭＰＴＥ）、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、またはトリス（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレートのうちの１つ以上である、請求項６８に記載のバッテリ。
【請求項７０】
前記ジアミンオリゴマー系化合物は、ジヒドラジドスルホキシド（ＤＨＳＯ）またはＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ－２３０ポリエーテルアミンのうちの１つ以上である、

請求項６９に記載のバッテリ。
【請求項７１】
前記保護シースは、トリメチロールプロパントリス［ポリ（プロピレングリコール）］及びアミン末端エーテルを含む、請求項６２に記載のバッテリ。
【請求項７２】
前記炭素質材料は、平坦なグラフェン、しわ状グラフェン、複数のカーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、または複数のカーボンナノオニオン（ＣＮＯ）のうちの１つ以上を含む、請求項６２に記載のバッテリ。
【請求項７３】
前記カソードは、平坦なグラフェン、しわ状グラフェン、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、またはカーボンナノオニオン（ＣＮＯ）のうちの１つ以上を含むホスト構造を含み、前記アノードは、固体リチウム金属層を含む、請求項６２に記載のバッテリ。
【請求項７４】
前記アノード上に配設されたフッ化錫層と、
前記フッ化錫層と前記アノードとの間に形成されたフッ化リチウム層であって、前記フッ化リチウム層は、フッ素イオンとリチウムイオンとの間の反応に関連付けられている、前記フッ化リチウム層と、をさらに含む、請求項６２に記載のバッテリ。
【請求項７５】
前記フッ化リチウム層は、前記アノードからの樹枝状成長を阻害するように構成されている、請求項７４に記載のバッテリ。
【請求項７６】
前記アノード上に配設された固体電解質相間層をさらに含み、前記固体電解質相間層は、錫、マンガン、モリブデン、フッ素化合物、フッ化錫、フッ化マンガン、窒化ケイ素、窒化リチウム、硝酸リチウム、リン酸リチウム、酸化マンガン、またはリチウムランタン酸化ジルコニウム（ＬＬＺＯ）のうちの１つ以上を含む、請求項６２に記載のバッテリ。
【請求項７７】
バッテリであって、
前記バッテリのサイクル中に複数のリチウムイオンを出力するように構成されたアノードと、
前記アノード上に配設された勾配層であって、前記勾配層は、ポリマーネットワークを含有し、前記ポリマーネットワークは、前記ポリマーネットワークの全体にわたって分散され、かつ前記ポリマーネットワーク内で互いに隔離されたグラフェンナノプレートレットに関連付けられたしわ状グラフェンで形成された密度勾配を含み、少なくともいくつかのしわ状グラフェンは、１つ以上の屈曲点に沿って体積が膨張し、かつ前記バッテリのサイクル中に生成されたポリ硫化物を保持するように構成されており、前記ポリマーネットワークは、
少なくともいくつかのしわ状グラフェンの１つ以上の屈曲点上にグラフトされた複数のフッ素化ポリ（メタ）アクリレートと、
前記ポリマーネットワーク内の複数の炭素－フッ素（Ｃ－Ｆ）結合であって、前記複数の炭素－フッ素（Ｃ－Ｆ）結合のうちの少なくともいくつかが、ウルツ反応によって、前記複数のリチウムイオンのうちの少なくともいくつかと化学反応し、かつフッ素イオン（$F^-$）を置換することによって、炭素－リチウム（Ｃ－Ｌｉ）結合に変換するように構成されている、前記複数の炭素－フッ素（Ｃ－Ｆ）結合と、
前記ウルツ反応中に、フッ素イオン（$F^-$）の置換中に形成された複数の炭素－炭素（Ｃ－Ｃ）結合であって、炭素－炭素（Ｃ－Ｃ）結合の形成は、前記ポリマーネットワークの架橋に関連付けられている、前記複数の炭素－炭素（Ｃ－Ｃ）結合と、
フッ素イオン（$F^-$）の置換に応答して形成されたフッ化リチウム（ＬｉＦ）であって、前記複数のリチウムイオンのうちの少なくともいくつかの消費に関連付けられている、前記フッ化リチウム（ＬｉＦ）と、
を含む、前記勾配層と、

前記アノードとは反対に位置付けられたカソードと、
前記カソードの全体にわたって分散され、かつ前記アノードの前記全体にわたって分散された電解質と、
前記アノードと前記カソードとの間に位置付けられたセパレータと、
を備える、前記バッテリ。
【請求項７８】
前記バッテリのサイクル中に、前記電解質に露出した前記アノードの表面に形成された固体電解質相間をさらに含む、請求項７７に記載のバッテリ。
【請求項７９】
前記勾配層は、前記バッテリのサイクル中に、前記固体電解質相間を成長させるように構成されている、請求項７８に記載のバッテリ。
【請求項８０】
前記勾配層は、原子層堆積（ＡＬＤ）、化学気相堆積（ＣＶＤ）、または物理的気相堆積（ＰＶＤ）のうちの１つ以上によって前記アノード上に堆積される、請求項７７に記載のバッテリ。
【請求項８１】
バッテリであって、
前記バッテリのサイクル中に複数のリチウムイオンを出力するように構成されたアノードと、
前記アノード上に配設された勾配層であって、前記勾配層は、ポリマーネットワークを含み、前記ポリマーネットワークは、前記ポリマーネットワークの全体にわたって分散され、かつ前記ポリマーネットワーク内で互いに隔離されたグラフェンナノプレートレットに関連付けられたしわ状グラフェンで形成された密度勾配を含み、少なくともいくつかのしわ状グラフェンは、１つ以上の屈曲点に沿って体積が膨張し、かつ前記バッテリのサイクル中に生成されたポリ硫化物を保持するように構成されており、前記ポリマーネットワークは、
少なくともいくつかのしわ状グラフェンの１つ以上の屈曲点上にグラフトされた複数のフッ素化ポリ（メタ）アクリレートと、
前記ポリマーネットワーク内の複数の炭素－フッ素（Ｃ－Ｆ）結合であって、前記複数の炭素－フッ素（Ｃ－Ｆ）結合のうちの少なくともいくつかが、ウルツ反応によって、前記複数のリチウムイオンのうちの少なくともいくつかと化学反応し、かつフッ素イオン（$F^-$）を置換することによって、炭素－リチウム（Ｃ－Ｌｉ）結合に変換するように構成されている、前記複数の炭素－フッ素（Ｃ－Ｆ）結合と、
前記ウルツ反応中に、フッ素イオン（$F^-$）の置換中に形成された複数の炭素－炭素（Ｃ－Ｃ）結合であって、炭素－炭素（Ｃ－Ｃ）結合の形成は、前記ポリマーネットワークの架橋に関連付けられている、前記複数の炭素－炭素（Ｃ－Ｃ）結合と、
前記複数の炭素－炭素（Ｃ－Ｃ）結合のうちの少なくともいくつかの形成に応答して形成されたフッ化リチウム（ＬｉＦ）であって、前記複数のリチウムイオンのうちの少なくともいくつかの消費に関連付けられている、前記フッ化リチウム（ＬｉＦ）と、
を含む、前記勾配層と、
前記アノードとは反対に位置付けられ、かつ複数の細孔を含有するカソードであって、前記カソードは、
複数の非トリゾーン粒子と、
複数のトリゾーン粒子であって、各トリゾーン粒子は、
互いに絡み合い、かつメソ細孔によって互いに分離された複数の炭素断片と、
１つ以上の隣接する非トリゾーン粒子またはトリゾーン粒子と合体するように構成された変形可能な周囲と、を含む、
前記複数のトリゾーン粒子と、
複数の集合体であって、各集合体は、ともに連結された多数の前記トリゾーン粒子を含む、前記複数の集合体と、

前記複数の集合体の全体にわたって散在する複数のメソ細孔と、
複数の凝集体であって、各凝集体は、互いに連結された多数の前記集合体を含む、前記複数の凝集体と、
前記複数の集合体の全体にわたって散在する複数のマクロ細孔と、
をさらに含む、前記カソードと、
前記カソード及び前記アノードの全体にわたって分散された電解質と、
前記アノードと前記カソードとの間に位置付けられたセパレータと、
を備える、前記バッテリ。
【請求項８２】
各集合体は、１０ナノメートル（ｎｍ）～１０マイクロメートル（μｍ）の範囲内の主要寸法を有する、請求項８１に記載のバッテリ。
【請求項８３】
各メソ細孔は、３．３ナノメートル（ｎｍ）～１９．３ｎｍの主要寸法を有する、請求項８１に記載のバッテリ。
【請求項８４】
各凝集体は、０．１μｍ～１，０００μｍのおおよその範囲内の主要寸法を有する、請求項８１に記載のバッテリ。
【請求項８５】
各凝集体は、０．１μｍ～１，０００μｍのおおよその範囲内の主要寸法を有する、請求項７７に記載のバッテリ。
【請求項８６】
カソードであって、
第１の濃度レベルの炭素質材料で形成された第１の多孔性炭素質領域であって、前記第１の多孔性炭素質領域は、
第１の複数の非トリゾーン粒子と、
第１の複数のトリゾーン粒子であって、各トリゾーン粒子は、
互いに絡み合い、かつメソ細孔によって互いに分離された第１の複数の炭素断片と、
１つ以上の隣接する非トリゾーン粒子またはトリゾーン粒子と合体するように構成された第１の変形可能な周囲と、を含む、前記第１の複数のトリゾーン粒子と、
第１の複数の集合体であって、各集合体は、ともに連結された多数の前記トリゾーン粒子を含み、各集合体は、１０ナノメートル（ｎｍ）～１０マイクロメートル（μｍ）の範囲内の主要寸法を有する、前記第１の複数の集合体と、
前記第１の複数の集合体の全体にわたって散在する第１の複数のメソ細孔であって、各メソ細孔は、３．３ナノメートル（ｎｍ）～１９．３ｎｍの主要寸法を有する、前記第１の複数のメソ細孔と、
第１の複数の凝集体であって、各凝集体は、互いに連結された多数の前記集合体を含み、各凝集体は、０．１μｍ～１，０００μｍのおおよその範囲内の主要寸法を有する、前記第１の複数の凝集体と、
前記第１の複数の集合体の全体にわたって散在する第１の複数のマクロ細孔であって、各マクロ細孔は、０．１μｍ～１，０００μｍの主要寸法を有する、前記第１の複数のマクロ細孔と、を含む、前記第１の多孔性炭素質領域と、
前記第１の多孔性炭素質領域に隣接して位置付けられた第２の多孔性炭素質領域であって、前記第２の多孔性炭素質領域は、前記第１の濃度レベルの炭素質材料とは異なる第２の濃度レベルの炭素質材料で形成され、前記第２の多孔性炭素質領域は、
第２の複数の非トリゾーン粒子と、
第２の複数のトリゾーン粒子であって、各トリゾーン粒子は、
互いに絡み合い、かつメソ細孔によって互いに分離された第２の複数の炭素断片と、
１つ以上の隣接する非トリゾーン粒子またはトリゾーン粒子と合体するように構成

された第２の変形可能な周囲と、を含む、前記第２の複数のトリゾーン粒子と、
　第２の複数の集合体であって、各集合体は、ともに連結された多数の前記トリゾーン粒子を含み、各集合体は、１０ナノメートル（ｎｍ）～１０マイクロメートル（μｍ）の範囲内の主要寸法を有する、前記第２の複数の集合体と、
　前記第２の複数の集合体の全体にわたって散在する第２の複数のメソ細孔であって、各メソ細孔は、３．３ナノメートル（ｎｍ）～１９．３ｎｍの主要寸法を有する、前記第２の複数のメソ細孔と、
　第２の複数の凝集体であって、各凝集体は、互いに連結された多数の前記集合体を含み、各凝集体は、０．１μｍ～１，０００μｍのおおよその範囲内の主要寸法を有する、前記第２の複数の凝集体と、
　前記第２の複数の集合体の全体にわたって散在する第２の複数のマクロ細孔であって、各マクロ細孔は、０．１μｍ～１，０００μｍの主要寸法を有する、前記第２の複数のマクロ細孔と、を含む、前記第２の多孔性炭素質領域と、を備える、前記カソード。
【請求項８７】
　前記第１の多孔性炭素質領域または前記第２の多孔性炭素質領域のうちの１つ以上は、それぞれ、前記第１の多孔性炭素質領域または前記第２の多孔性炭素質領域上に、分離された液相を形成するように構成された選択的に透過性のある殻をさらに含む、請求項８６に記載のカソード。
【請求項８８】
　前記第１の多孔性炭素質領域または前記第２の多孔性炭素質領域のうちの１つ以上の内部に分散された電解質をさらに含む、請求項８６に記載のカソード。
【請求項８９】
　前記第１の多孔性炭素質領域は、平方インチ当たり（ｐｓｉ）１２，０００ポンドの圧力で、５００Ｓ／ｍ～２０，０００Ｓ／ｍのおおよその範囲内の導電率を有する、請求項８６に記載のカソード。
【請求項９０】
　前記第２の多孔性炭素質領域は、平方インチ当たり（ｐｓｉ）１２，０００ポンドの圧力で、０Ｓ／ｍ～５００Ｓ／ｍのおおよその範囲内の導電率を有する、請求項８６に記載のカソード。
【請求項９１】
　前記第１の複数の凝集体または第２の複数の凝集体のうちの１つ以上は、１つ以上のポリマー系結合剤で互いに接続された集合体を含む、請求項８６に記載のカソード。
【請求項９２】
　前記トリゾーン粒子の各々は、
　前記トリゾーン粒子の各々の中心の周りに位置する第１の多孔性領域であって、前記第１の多孔性領域は、第１の細孔を含む、前記第１の多孔性領域と、
　前記第１の多孔性領域を取り囲む第２の多孔性領域であって、前記第２の多孔性領域は、第２の細孔を含む、前記第２の多孔性領域と、を含む、請求項８６に記載のカソード。
【請求項９３】
　前記第１の細孔は、第１の細孔密度を画定し、前記第２の細孔は、前記第１の細孔密度とは異なる第２の細孔密度を画定する、請求項８６に記載のカソード。
【請求項９４】
　１つ以上の追加の多孔性炭素質領域をさらに含み、少なくとも１つの追加の多孔性炭素質領域は、前記第２の多孔性炭素質領域と結合されている、請求項８６に記載のカソード。
【請求項９５】
　１つ以上の追加の多孔性炭素質領域は、前記第１の多孔性炭素質領域から離れて炭素質材料の濃度レベルを段階的に減少させるように配置されている、請求項９４に記載のカソード。
【請求項９６】

前記第１の複数のメソ細孔は、第１のメソ細孔密度を有し、前記第２の複数のメソ細孔は、前記第１のメソ細孔密度とは異なる第２のメソ細孔密度を有する、請求項８６に記載のカソード。
【請求項９７】
前記第１の複数のマクロ細孔は、第１の細孔密度を有し、前記第２の複数のマクロ細孔は、前記第１の細孔密度とは異なる第２の細孔密度を有する、請求項８６に記載のカソード。
【請求項９８】
前記第１の多孔性炭素質領域または前記第２の多孔性炭素質領域のうちの１つ以上は、硫黄を核形成するように構成されている、請求項８６に記載のカソード。
【請求項９９】
前記カソードは、約１：５～１０：１の硫黄対炭素重量比を有する、請求項８６に記載のカソード。
【請求項１００】
前記第１の多孔性炭素質領域または前記第２の多孔性炭素質領域のうちの１つ以上の内部に分散された１つ以上の導電性添加剤をさらに含む、請求項８６に記載のカソード。
【請求項１０１】
前記カソード上に配設された保護シースをさらに含む、請求項８６に記載のカソード。
【請求項１０２】
前記保護シースは、
三官能性エポキシ化合物と、
ジアミンオリゴマー系化合物と、を含み、それらの両方は、互いに化学反応するように構成されている、請求項１０１に記載のカソード。
【請求項１０３】
前記カソードは、リチウム硫黄バッテリに組み込まれている、請求項１０２に記載のカソード。
【請求項１０４】
前記三官能性エポキシ化合物は、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（ＴＭＰＴＥ）、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、またはトリス（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレートのうちの１つ以上である、請求項１０３に記載のカソード。
【請求項１０５】
前記保護シースは、前記保護シースと、前記リチウム硫黄バッテリの動作放電充電サイクル中に生成された１つ以上のリチウム含有ポリ硫化物中間体との間の化学結合に基づいて、前記リチウム硫黄バッテリ内のポリ硫化物マイグレーションを防止するように構成されている、請求項１０３に記載のカソード。
【請求項１０６】
複数の細孔を含む物質の組成物であって、前記物質の組成物は、
複数の非トリゾーン粒子と、
複数のトリゾーン粒子であって、各トリゾーン粒子は、
互いに絡み合い、かつメソ細孔によって互いに分離された複数の炭素断片と、
１つ以上の隣接する非トリゾーン粒子またはトリゾーン粒子と合体するように構成された変形可能な周囲と、を含む、前記複数のトリゾーン粒子と、
複数の集合体であって、各集合体は、ともに連結された多数の前記トリゾーン粒子を含み、各集合体は、１０ナノメートル（ｎｍ）～１０マイクロメートル（μｍ）の範囲内の主要寸法を有する、前記複数の集合体と、
前記複数の集合体の全体にわたって散在する複数のメソ細孔であって、各メソ細孔は、３．３ナノメートル（ｎｍ）～１９．３ｎｍの主要寸法を有する、前記複数のメソ細孔と、
複数の凝集体であって、各凝集体は、互いに連結された多数の前記集合体を含み、各凝

集体は、０．１μｍ～１，０００μｍのおおよその範囲内の主要寸法を有する、前記複数の凝集体と、
前記複数の凝集体の全体にわたって散在する複数のマクロ細孔であって、各マクロ細孔は、０．１μｍ～１，０００μｍの主要寸法を有する、前記複数のマクロ細孔と、を含む、前記物質の組成物。
【請求項１０７】
前記物質の組成物の１つ以上の露出した表面上に、分離された液相を形成するように構成された選択的に透過性のある殻をさらに含む、請求項１０６に記載の物質の組成物。
【請求項１０８】
前記物質の組成物内に分散された電解質をさらに含む、請求項１０６に記載の物質の組成物。
【請求項１０９】
前記細孔の各々は、０ナノメートル（ｎｍ）～３２．３ｎｍのおおよその範囲内の主要寸法を有する、請求項１０６に記載の物質の組成物。
【請求項１１０】
前記物質の組成物は、平方インチ当たり（ｐｓｉ）１２，０００ポンドの圧力で、１００Ｓ／ｍ～２０，０００Ｓ／ｍのおおよその範囲内の導電率を有する、請求項１０６に記載の物質の組成物。
【請求項１１１】
少なくともいくつかの凝集体は、１つ以上のポリマー系結合剤で互いに接続されている、請求項１０６に記載の物質の組成物。
【請求項１１２】
前記トリゾーン粒子の各々は、
前記トリゾーン粒子の各々の中心の周りに位置する第１の多孔性領域であって、前記第１の多孔性領域は、第１の細孔を含む、前記第１の多孔性領域と、
前記第１の多孔性領域を取り囲む第２の多孔性領域であって、前記第２の多孔性領域は、第２の細孔を含む、前記第２の多孔性領域と、を含む、請求項１０６に記載の物質の組成物。
【請求項１１３】
前記第１の細孔は、第１の細孔密度を画定し、前記第２の細孔は、前記第１の細孔密度とは異なる第２の細孔密度を画定する、請求項１１２に記載の物質の組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願の相互参照
本特許出願は、２０２１年１２月２８日に出願された「ＬＩＴＨＩＵＭ－ＳＵＬＦＵＲ ＢＡＴＴＥＲＹ ＣＡＴＨＯＤＥ ＦＯＲＭＥＤ ＦＲＯＭ ＭＵＬＴＩＰＬＥ ＣＡＲＢＯＮＡＣＥＯＵＳ ＲＥＧＩＯＮＳ」と題する米国特許出願第１７／５６３，１８３号に対する優先権を主張し、これは、２０２１年７月２３日に出願された「ＣＡＲＢＯＮＡＣＥＯＵＳ ＭＡＴＥＲＩＡＬＳ ＦＯＲ ＬＩＴＨＩＵＭ－ＳＵＬＦＵＲ ＢＡＴＴＥＲＩＥＳ」と題する米国特許出願第１７／３８３，８０３号に対する優先権を主張する一部継続出願であり、それらの全ては、本願の譲受人に譲渡される。本特許出願はまた、２０２１年７月２３日に出願された「ＰＯＷＤＥＲＥＤ ＭＡＴＥＲＩＡＬＳ ＩＮＣＬＵＤＩＮＧ ＣＡＲＢＯＮＡＣＥＯＵＳ ＳＴＲＵＣＴＵＲＥＳ ＦＯＲ ＬＩＴＨＩＵＭ－ＳＵＬＦＵＲ ＢＡＴＴＥＲＹ ＣＡＴＨＯＤＥＳ」と題する米国特許出願第１７／３８３，７３５号、２０２１年７月２３日に出願された「ＰＲＯＴＥＣＴＩＶＥ ＰＯＬＹＭＥＲＩＣ ＬＡＴＴＩＣＥＳ ＦＯＲ ＬＩＴＨＩＵＭ ＡＮＯＤＥＳ ＩＮ ＬＩＴＨＩＵＭ－ＳＵＬＦＵＲ ＢＡＴＴＥＲＩＥＳ」と題する米国特許出願第１７／３８３，７４４号、２０２１年７月２３日に出願された「ＢＡＴＴＥＲＹ ＩＮＣＬＵＤＩＮＧ ＭＵＬＴＩＰＬＥ ＰＲＯＴＥＣＴＩＶＥ ＬＡＹＥＲＳ」と題する米国特許出願第１７

／３８３，７５６号、２０２１年７月２３日に出願された「ＣＡＲＢＯＮ－ＳＣＡＦＦＯＬＤＥＤ ＬＩＴＨＩＵＭ－ＳＵＬＦＵＲ ＢＡＴＴＥＲＹ ＣＡＴＨＯＤＥＳ ＦＥＡＴＵＲＩＮＧ Ａ ＰＯＬＹＭＥＲＩＣ ＰＲＯＴＥＣＴＩＶＥ ＬＡＹＥＲ」と題する米国特許出願第１７／３８３，７６９号、及び２０２１年７月２３日に出願された「ＰＲＯＴＥＣＴＩＶＥ ＬＡＹＥＲ ＩＮＣＬＵＤＩＮＧ ＴＩＮ ＦＬＵＯＲＩＤＥ ＤＩＳＰＯＳＥＤ ＯＮ Ａ ＬＩＴＨＩＵＭ ＡＮＯＤＥ ＩＮ Ａ ＬＩＴＨＩＵＭ－ＳＵＬＦＵＲ ＢＡＴＴＥＲＹ」と題する米国特許出願第１７／３８３，７９３号に対する優先権も主張し、それらの全ては、本願の譲受人に譲渡される。先行の出願の開示は、それらのそれぞれの全体において、本特許出願の一部とみなされ、本特許出願において参照により組み込まれる。

【０００２】

本開示は、概して、バッテリに関し、より具体的には、動作サイクル損失を補償することができるリチウムイオンバッテリに関する。

【背景技術】

【０００３】

バッテリにおける最近の開発により、消費者が多くの新しい分野において電子デバイスを使用することが可能になる。しかしながら、バッテリ技術のさらなる改善が望ましい。

【発明の概要】

【０００４】

本発明の概要は、以下の発明を実施するための形態にさらに説明されている概念の一部を簡略化された形式で紹介するために提供されている。本発明の概要は、特許請求される主題の重要な特徴または本質的な特徴を特定することを意図するものではなく、特許請求される主題の範囲を限定することを意図するものでもない。

【０００５】

本開示に記載される主題の１つの革新的な態様は、複数の細孔を含む物質の組成物として実装することができる。物質の組成物は、バッテリ電極に組み込むのに好適であり得、複数の粒子を含み、その粒子の各々は、均一な細孔サイズを有する複数の第１の細孔を含む第１のゾーンと、複数の第２の細孔を含む第２のゾーンと、を含む。第２のゾーンは、第１のゾーンに対して同心円状に位置付けられ得、かつ複数の第１の細孔のうちの少なくともいくつかによって、第１のゾーンから分離され得、そこでは、複数の第２の細孔は、粒子の中心から粒子の境界までの半径方向に沿って徐々に減少する細孔サイズを有する。物質の組成物はまた、各々がともに連結された多数の粒子を含む複数の集合体と、各々がともに連結された多数の集合体を含む複数の凝集体と、を含み得る。

【０００６】

いくつかの実施態様では、粒子の各々は、２０ナノメートル（ｎｍ）～１５０ｎｍの主要寸法を有し得る。集合体の各々は、１０ナノメートル（ｎｍ）～１０マイクロメートル（μｍ）の主要寸法を有し得る。凝集体の各々は、０．１μｍ～１，０００μｍの主要寸法を有し得る。細孔のうちの少なくともいくつかは、粒子または集合体のうちの１つ以上の全体にわたって分散され得、ここで、細孔の各々は、０ｎｍ～１００ｎｍの主要寸法を有し得る。

【０００７】

一実施態様では、粒子の各々は、第１の多孔性領域、及びその第１の多孔性領域に隣接して位置付けられる第２の多孔性領域を含み得る。第１の多孔性領域は、第１のタイプの細孔を有し得、第２の多孔性領域は、第１の多孔性領域が第２の多孔性領域とは異なる多孔性を有するように、第２のタイプの細孔を有し得る。このように、第１のタイプの細孔は、第１の細孔密度を有し得、第２のタイプの細孔は、第２の細孔密度を有し得る。例えば、第１の多孔性領域は、０．０立方センチメートル（ｃｃ）／ｇ～２．０ｃｃ／ｇの第１の細孔密度を有し得、第２の多孔性領域は、１．５～５．０ｃｃ／ｇの第２の細孔密度を有し得る。いくつかの態様では、第２の多孔性領域は、第１の多孔性領域によって少なくとも部分的に封入され得る。

【０００８】
いくつかの実施態様では、細孔のうちのいくつかは、凝集体の全体にわたって散在し得、ここで、細孔のうちの少なくともいくつかは、１．３ｎｍ～３２．３ｎｍの主要寸法を有する。導電性添加剤は、細孔のうちの少なくともいくつかの内部に分散され得る。いくつかの態様では、物質の組成物は、１０ｍ$^2$／ｇ～３，０００ｍ$^2$／ｇの表面積、及び／または１０ｍ$^2$／ｇ～３，０００ｍ$^2$／ｇの複合表面積（例えば、細孔内に微小に閉じ込められた硫黄を伴う）を有する露出した炭素表面を有し得る。一実施態様では、物質の組成物は、平方インチ当たり（ｐｓｉ）１２，０００ポンドの圧力で、１００Ｓ／ｍ～２０，０００Ｓ／ｍの導電率を有し得る。一実施態様では、粒子、集合体、及び／または凝集体は、硫黄の核形成を支援し得る露出した炭素表面を含み得、そのため、物質の組成物は、約１：５～１０：１の硫黄対炭素重量比を有する。いくつかの態様では、凝集体のうちのいくつかは、１つ以上のポリマー系結合剤で互いに接続されている。

【０００９】
本開示に記載される主題の別の革新的な態様は、バッテリとして実装され得る。いくつかの実施態様では、バッテリは、アノード、そのアノードの１つ以上の露出した表面上に配設されたポリマーネットワーク、アノードとは反対に位置付けられたカソード、カソードの全体にわたって少なくとも部分的に分散され、かつアノードと接触する電解質、カソードとアノードとの間で複数のアルカリイオンを輸送するように構成された電解質、及びセパレータを含み得る。いくつかの実施態様では、アノードは、バッテリの動作放電充電サイクル中にアルカリイオンを放出することができるアルカリ金属を含み得る。ポリマーネットワークは、互いに架橋されたフッ素化ポリマー鎖でグラフトされた炭素質材料を含み得る。フッ素化ポリマー鎖は、バッテリの動作サイクルに応答して、アルカリ金属含有フッ化物を生成し得る。一実施態様では、アルカリ金属含有フッ化物の形成は、例えば、リチウムがリチウム含有樹枝状結晶の構造を形成するのではなく、フッ化リチウムを形成するよう消費されるように、アノードからのアルカリ金属樹枝状結晶の形成を抑制し得る。電解質は、カソードの全体にわたって少なくとも部分的に分散され、かつアノードと接触し得、カソードとアノードとの間でアルカリイオンの輸送を支援し得る。セパレータは、アノードとカソードとの間に位置付けられ得る。

【００１０】
一実施態様では、炭素質材料は、平坦なグラフェン、しわ状グラフェン、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、及び／またはカーボンナノオニオン（ＣＮＯ）を含み得る。フッ素化ポリマー鎖は、２，２，３，３，４，４，５，５，６，６，７，７－ドデカフルオロヘプチルアクリレート（ＤＦＨＡ）、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート（ＨＤＦＤＭＡ）、２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロペンチルメタクリレート（ＯＦＰＭＡ）、テトラフルオロプロピルメタクリレート（ＴＦＰＭ）、３－［３，３，３－トリフルオロ－２－ヒドロキシ－２－（トリフルオロメチル）プロピル］ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イルメタクリレート（ＨＦＡモノマー）を含むモノマー、及び／または２，３，４，５，６－ペンタフルオロスチレン（ＰＦＳｔ）を含むビニル系モノマーを含み得る。ポリマーネットワークは、約０．００１μｍ～５μｍの厚さを有し得る。

【００１１】
いくつかの態様では、フッ素化ポリマー鎖は、炭素質材料の表面にグラフトされ得、すなわち、グラフト化は、過酸化ベンゾイル（ＢＰＯ）またはアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）のうちの少なくとも１つを含むラジカル開始剤に基づき得る。フッ素化ポリマー鎖は、ウルツ反応を介して、アルカリ金属イオンと化学反応することができ、これは、アルカリ金属フッ化物の生成に関連付けられ得る。グラフェンナノプレートレットは、ポリマーネットワークの全体にわたって分散され得、ここで、グラフェンナノプレートレットは、ポリマーネットワーク内で互いに隔離される。グラフェンナノプレートレットの分散は、（グラフェンナノプレートレットの）異なる濃度レベルを含み得る。いくつかの態様では、グラフェンナノプレートレットの分散は、少なくともいくつかのフッ素化ポリ

マー鎖で官能化された炭素質材料を含み得る。

【００１２】

一実施態様では、ポリマーネットワークは、約０．００１重量％～２重量％のフッ素化ポリマー鎖を含む。いくつかの態様では、ポリマーネットワークは、アノードと接触する相間層と、相間層の上部に配設された保護層と、を含む。相間層は、アノードとポリマーネットワークとの間の界面におけるウルツ反応に基づき得る。いくつかの態様では、架橋されたポリマーネットワークは、フッ素化ポリマー、非フッ素化ポリマー、もしくは架橋可能なモノマー、またはそれらの組み合わせの残部とともに、フッ素化ポリマー鎖でグラフトされた約５重量％～１００重量％の炭素質材料を含み得る。一実施態様では、フッ素化ポリマー鎖でグラフトされた炭素質材料は、５重量％～５０重量％のフッ素化ポリマー鎖と、残部の炭素質材料と、を含み得る。

【００１３】

いくつかの態様では、ポリマーネットワークは、相間層及び／または保護層の自己回復特性に関連付けられた密度勾配をさらに画定し得、ポリマーネットワークを強化し得、これは、アノードからの樹枝状成長を抑制し得る。一実施態様では、アノードは、アルカリ金属層であり得、及び／または電解質に露出した表面を含み得、ここで、各露出した表面は、アルカリ金属含有ナノ構造またはマイクロ構造を含み得る。いくつかの態様では、アルカリ金属含有ナノ構造またはマイクロ構造は、炭素質粒子、各々が炭素質粒子を含む多数の集合体、または各々がいくつかの集合体を含む多数の凝集体を含み得る。

【００１４】

一実施態様では、炭素質粒子の各々は、第１の細孔密度を有する第１の多孔性領域、及び第２の細孔密度を有する第２の多孔性領域を有する。第２の多孔性領域は、第１の多孔性領域によって少なくとも部分的に封入され得、第２の密度は、第１の密度よりも下回り得る。いくつかの態様では、第２の多孔性領域は、バッテリの動作放電充電サイクルに関連付けられ得るときに、少なくとも一時的に元素硫黄を微小に閉じ込め得る。

【００１５】

いくつかの実施態様では、アノードは、構造上、三次元（３Ｄ）の足場及び／または構造によって画定され得、これには、少なくともアルカリ金属を介在し得る隣接するグラフェンシートが含まれ得る。例えば、アノードは、アルカリ金属電着及び／または中間層のための露出した表面を有する隣接するグラフェンシートを有する格子として形成され得る。一実施態様では、フィルムが、カソード上に配設され得、互いに化学結合された三官能性エポキシ化合物及びジアミンオリゴマー化合物を有する格子を含み得る。フィルムは、バッテリの動作放電充電サイクル中に生成されたアルカリ金属含有ポリ硫化物中間体と結合し得、アノード上に配設されたポリマーシースを補完し得る。

【００１６】

本開示に記載される主題の別の革新的な態様は、アノード、アノードとは反対に位置付けられたカソード、カソード上に配設された保護シース、電解質、及びセパレータを含む、バッテリとして実装され得る。ポリマーネットワークは、アノード上に配設され得、格子内に架橋された複数のフッ素化ポリマー鎖でグラフトされた炭素質材料を含み得る。いくつかの態様では、格子は、バッテリの動作サイクルに応答して、アルカリ金属フッ化物を生成し得る。アルカリ金属フッ化物は、アノードからのアルカリ金属樹枝状結晶の形成を抑制するように構成され得る。追加的に、アノードは、バッテリの動作サイクル中にアルカリイオンを出力し得る。カソード上に配設された保護シースは、三官能性エポキシ化合物及びジアミンオリゴマー系化合物を含み得、それらの両方は、互いに化学反応し得る。電解質は、カソード全体にわたって分散し得、アノードと接触し得る。セパレータは、アノードとカソードとの間に位置付けられ得る。

【００１７】

いくつかの実施態様では、ポリマーネットワークは、アノードの１つ以上の露出した表面上に堆積され得る。炭素質材料は、平坦なグラフェン、しわ状グラフェン、複数のカーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、または複数のカーボンナノオニオン（ＣＮＯ）のうちの１

つ以上を含み得る。フッ素化ポリマー鎖は、複数のモノマーを含み得、１つ以上のモノマーは、２，２，３，３，４，４，５，５，６，６，７，７－ドデカフルオロヘプチルアクリレート（ＤＦＨＡ）、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート（ＨＤＦＤＭＡ）、２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロペンチルメタクリレート（ＯＦＰＭＡ）、テトラフルオロプロピルメタクリレート（ＴＦＰＭ）、３－［３，３，３－トリフルオロ－２－ヒドロキシ－２－（トリフルオロメチル）プロピル］ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イルメタクリレート（ＨＦＡモノマー）、または２，３，４，５，６－ペンタフルオロスチレン（ＰＦＳｔ）を含むビニル系モノマーを含み得る。ポリマーネットワークは、約０．００１μｍ～５μｍの厚さを有し得る。フッ素化ポリマー鎖は、炭素質材料のうちのそれぞれの１つの表面にグラフトされ得る。

【００１８】

様々な実施態様では、フッ素化ポリマー鎖は、ウルツ反応を介して、アノードのアルカリ金属の１つ以上の表面と化学的に相互作用し得る。いくつかの態様では、炭素質材料は、ポリマーネットワークの全体にわたって分散されたグラフェンナノプレートレットを含み得る。グラフェンナノプレートレットは、ポリマーネットワーク内で互いに隔離され得る。ポリマーネットワークの全体にわたる複数のグラフェンナノプレートレットの分散は、異なる濃度レベルを有し得る。グラフェンナノプレートレットは、フッ素化ポリマー鎖で官能化され得る。

【００１９】

いくつかの実施態様では、ポリマーネットワークは、約０．００１重量％～２重量％のフッ素化ポリマー鎖を含む。一実施態様では、ポリマーネットワークは、アノードと接触する相間領域と、相間領域の上部に配設された保護領域と、を含み得る。相間領域は、アノードとポリマーネットワークとの間の界面におけるウルツ反応に基づき得る。相間領域は、メタクリレート（ＭＡ）、アクリレート、ビニル官能基、またはエポキシとアミン官能基との組み合わせを含む、複数の架橋可能なモノマーのうちの１つ以上を含み得る。保護領域は、密度勾配によって特徴付けられ得、その密度勾配は、保護領域の自己回復特性に関連付けられ得る。密度勾配は、ポリマーネットワークを強化し得る。このようにして、ポリマーネットワークは、アノードからの樹枝状成長を抑制し得る。

【００２０】

様々な実施態様では、アノードは、露出した表面を含み得、ここで、各露出した表面は、アルカリ金属含有ナノ構造及び／またはマイクロ構造を有し、それらの各々は、炭素質材料を含み得る。一実施態様では、アノードは、三次元（３Ｄ）構造を有し得、ここで、いくつかの隣接するグラフェンシートは、アルカリ金属イオンを介在させ得る。

【００２１】

本開示に記載される主題の別の革新的な態様は、アノード、カソード、カソード上に配設された保護シース、セパレータ、及び電解質を含む、バッテリとして実装され得る。アノードは、格子構成で配置され得、炭素質材料を含み得る。カソードは、アノードとは反対に位置付けられ得る。セパレータは、アノードとカソードとの間に配設され得る。カソード上に配設された保護シースは、三官能性エポキシ化合物及びジアミンオリゴマー系化合物を含み得、それらの両方は、互いに化学反応し得る。このようにして、保護シースは、保護シースと、１つ以上のリチウム含有ポリ硫化物中間体との間の化学結合に基づいて、バッテリ内のポリ硫化物マイグレーションを防止し得る。電解質は、カソード内に分散し得、アノードに接触し得る。

【００２２】

一実施態様では、ポリマーネットワークは、アノードの１つ以上の露出した表面上に堆積され得る。ポリマーネットワークは、炭素質材料でグラフトされたフッ素化ポリマー鎖を有し、互いに架橋され得る。このようにして、ポリマーネットワークは、アルカリ金属含有フッ化物を保持し得、それは、今度は、アノードに関連付けられたアルカリ金属樹枝状結晶の形成を抑制し得る。

【００２３】
様々な実施態様では、亀裂は、カソード中に延在し得、ここで、保護シースは、１つ以上の亀裂全体にわたって分散し得る。このようにして、保護シースは、配置されて、破裂に対するカソードの感受性を低減し得る。一実施態様では、保護シースは、三官能性エポキシ化合物及びジアミンオリゴマー系化合物に基づく架橋された三次元構造を有する。いくつかの例では、三官能性エポキシ化合物は、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（ＴＭＰＴＥ）、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、またはトリス（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレートのうちの１つ以上であり、ジアミンオリゴマー系化合物は、ジヒドラジドスルホキシド（ＤＨＳＯ）またはＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ－２３０ポリエーテルアミンのうちの１つ以上である。加えて、または代替において、保護シースは、トリメチロールプロパントリス［ポリ（プロピレングリコール）］及びアミン末端エーテルを含み得る。

【００２４】
いくつかの実施態様では、炭素質材料は、平坦なグラフェン、しわ状グラフェン、複数のカーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、及び／または複数のカーボンナノオニオン（ＣＮＯ）を含み得る。一実施態様では、カソードは、平坦なグラフェン、しわ状グラフェン、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、またはカーボンナノオニオン（ＣＮＯ）のうちの１つ以上を有するホスト構造を含み得、ここで、アノードは、固体リチウム金属層を含む。

【００２５】
一実施態様では、フッ化錫層は、アノード上に配設され得、フッ化リチウム層は、フッ化錫層とアノードとの間に形成され得る。フッ化リチウム層は、フッ素イオンとリチウムイオンとの間の化学反応に関連付けられ得る。このようにして、フッ化リチウム層は、アノードからのリチウム含有樹枝状成長を阻害し得る。いくつかの態様では、固体電解質相間は、アノード上に配設され得る。固体電解質相間は、錫、マンガン、モリブデン、フッ素化合物、フッ化錫、フッ化マンガン、窒化ケイ素、窒化リチウム、硝酸リチウム、リン酸リチウム、酸化マンガン、及び／またはリチウムランタン酸化ジルコニウム（ＬＬＺＯ）を含み得る。

【００２６】
本開示に記載される主題の別の革新的な態様は、バッテリとして実装され得る。様々な実施態様では、バッテリは、バッテリのサイクル中に複数のリチウムイオンを出力するように構成されたアノード、アノード上に配設された勾配層、アノードとは反対に位置付けられたカソード、カソード及びアノードの全体にわたって分散された電解質、ならびにアノードとカソードとの間に位置付けられたセパレータを含み得る。いくつかの実施態様では、勾配層は、ポリマーネットワークを含み得、そのポリマーネットワークは、ポリマーネットワーク全体にわたって分散され、かつポリマーネットワーク内で互いに隔離されたグラフェンナノプレートレットに関連付けられたしわ状グラフェンで形成された密度勾配を含み得、少なくともいくつかのしわ状グラフェンは、１つ以上の屈曲点に沿って体積が膨張し、かつバッテリのサイクル中に生成されたポリ硫化物を保持するように構成され得る。いくつかの事例では、ポリマーネットワークは、少なくともいくつかのしわ状グラフェンの１つ以上の屈曲点上にグラフトされた複数のフッ素化ポリ（メタ）アクリレートと、ポリマーネットワーク内の複数の炭素－フッ素（Ｃ－Ｆ）結合であって、複数の炭素－フッ素（Ｃ－Ｆ）結合のうちの少なくともいくつかが、ウルツ反応によって、複数のリチウムイオンのうちの少なくともいくつかと化学反応し、かつフッ素イオン（$F^-$）を置換することによって、炭素－リチウム（Ｃ－Ｌｉ）結合に変換するように構成されている、複数の炭素－フッ素（Ｃ－Ｆ）結合と、ウルツ反応中のフッ素イオン（$F^-$）の置換中に形成された複数の炭素－炭素（Ｃ－Ｃ）結合であって、炭素－炭素（Ｃ－Ｃ）結合の形成が、ポリマーネットワークの架橋に関連付けられている、複数の炭素－炭素（Ｃ－Ｃ）結合と、フッ素イオン（$F^-$）の置換に応答して形成されたフッ化リチウム（ＬｉＦ）であって、フッ化リチウム（ＬｉＦ）は、複数のリチウムイオンのうちの少なくともいくつかの消費に関連付けられている、フッ化リチウム（ＬｉＦ）と、を含み得る。

【００２７】
いくつかの事例では、バッテリはまた、バッテリのサイクル中に、電解質に露出したアノードの表面に形成された固体電解質相間も含み得る。他の事例では、勾配層は、バッテリのサイクル中に、固体電解質相間を成長させるように構成され得る。いくつかの態様では、勾配層は、原子層堆積（ＡＬＤ）、化学気相堆積（ＣＶＤ）、または物理的気相堆積（ＰＶＤ）のうちの１つ以上によって、アノード上に堆積され得る。
【００２８】
本開示に記載される主題の別の革新的な態様は、バッテリとして実装され得る。様々な実施態様では、バッテリは、バッテリのサイクル中に複数のリチウムイオンを出力するように構成されたアノード、アノード上に配設された勾配層、アノードとは反対に位置付けられたカソード、カソード及びアノードの全体にわたって分散された電解質、ならびにアノードとカソードとの間に位置付けられたセパレータを含み得る。いくつかの実施態様では、勾配層は、ポリマーネットワークを含み得、そのポリマーネットワークは、ポリマーネットワーク全体にわたって分散され、かつポリマーネットワーク内で互いに隔離されたグラフェンナノプレートレットに関連付けられたしわ状グラフェンで形成された密度勾配を含み得、少なくともいくつかのしわ状グラフェンは、１つ以上の屈曲点に沿って体積が膨張し、かつバッテリのサイクル中に生成されたポリ硫化物を保持するように構成され得る。いくつかの事例では、ポリマーネットワークは、少なくともいくつかのしわ状グラフェンの１つ以上の屈曲点上にグラフトされた複数のフッ素化ポリ（メタ）アクリレートと、ポリマーネットワーク内の複数の炭素－フッ素（Ｃ－Ｆ）結合であって、複数の炭素－フッ素（Ｃ－Ｆ）結合のうちの少なくともいくつかが、複数のリチウムイオンのうちの少なくともいくつかと化学反応し、かつフッ素イオン（Ｆ－）を置換することによって、炭素－リチウム（Ｃ－Ｌｉ）結合に変換するように構成されている、複数の炭素－フッ素（Ｃ－Ｆ）結合と、ウルツ反応中のフッ素イオン（$F^-$）の置換中に形成された複数の炭素－炭素（Ｃ－Ｃ）結合と、複数の炭素－炭素（Ｃ－Ｃ）結合のうちの少なくともいくつかの形成に応答して形成されたフッ化リチウム（ＬｉＦ）であって、フッ化リチウム（ＬｉＦ）は、複数のリチウムイオンのうちの少なくともいくつかの消費に関連付けられ得る、フッ化リチウム（ＬｉＦ）と、を含み得る。
【００２９】
いくつかの態様では、第１の複数のメソ細孔は、第１のメソ細孔密度を有し、第２の複数のメソ細孔は、第１のメソ細孔密度とは異なる第２のメソ細孔密度を有する。他の態様では、第１の複数のマクロ細孔は、第１の細孔密度を有し、第２の複数のマクロ細孔は、第１の細孔密度とは異なる第２の細孔密度を有する。いくつかの他の態様では、第１の多孔性炭素質領域または第２の多孔性炭素質領域のうちの１つ以上は、硫黄を核形成するように構成され得る。
【００３０】
いくつかの実施態様では、カソードは、複数の細孔を含み、複数の非トリゾーン粒子、複数のトリゾーン粒子、各々がともに連結された多数のトリゾーン粒子を含む複数の集合体、複数の集合体の全体にわたって散在される複数のメソ細孔、各々が互いに連結された多数の集合体を含む複数の凝集体、及び複数の集合体全体にわたって散在される複数のマクロ細孔を含み得る。いくつかの事例では、各トリゾーン粒子は、互いに絡み合い、かつメソ細孔によって互いに分離された複数の炭素断片と、１つ以上の隣接する非トリゾーン粒子またはトリゾーン粒子と合体するように構成された変形可能な周囲と、を含み得る。いくつかの態様では、各集合体は、１０ナノメートル（ｎｍ）～１０マイクロメートル（μｍ）の範囲内の主要寸法を有し得、各メソ細孔は、３．３ナノメートル（ｎｍ）～１９．３ｎｍの主要寸法を有し得、各凝集体は、０．１μｍ～１，０００μｍのおおよその範囲内の主要寸法を有し得、各マクロ細孔は、０．１μｍ～１，０００μｍの主要寸法を有し得る。
【００３１】
いくつかの事例では、第１の多孔性炭素質領域または第２の多孔性炭素質領域のうちの

１つ以上はまた、それぞれ、第１の多孔性炭素質領域または第２の多孔性炭素質領域上に、分離された液相を形成するように構成された選択的に透過性のある殻も含み得る。いくつかの態様では、第１の多孔性炭素質領域は、平方インチ当たり（ｐｓｉ）１２，０００ポンドの圧力で、５００Ｓ／ｍ～２０，０００Ｓ／ｍのおおよその範囲内の導電率を有する。他の態様では、第２の多孔性炭素質領域は、平方インチ当たり（ｐｓｉ）１２，０００ポンドの圧力で、０Ｓ／ｍ～５００Ｓ／ｍのおおよその範囲内の導電率を有する。いくつかの他の態様では、第１の複数の凝集体または第２の複数の凝集体のうちの１つ以上は、１つ以上のポリマー系結合剤で互いに接続された集合体を含み得る。

【００３２】

いくつかの実施態様では、トリゾーン粒子の各々は、トリゾーン粒子の各々の中心の周りに位置する第１の多孔性領域であって、第１の多孔性領域は、第１の細孔を含む、第１の多孔性領域と、第１の多孔性領域を取り囲む第２の多孔性領域であって、第２の多孔性領域は、第２の細孔を含む、第２の多孔性領域と、を含み得る。いくつかの事例では、第１の細孔は、第１の細孔密度を画定し、第２の細孔は、第１の細孔密度とは異なる第２の細孔密度を画定する。他の実施態様では、カソードはまた、１つ以上の追加の多孔性炭素質領域も含み得、少なくとも１つの追加の多孔性炭素質領域は、第２の多孔性炭素質領域と結合される。いくつかの事例では、１つ以上の追加の多孔性炭素質領域は、第１の多孔性炭素質領域から離れて炭素質材料の濃度レベルを段階的に減少させるように配置される。

【００３３】

本開示に記載される主題の別の革新的な態様は、複数の細孔を含む物質の組成物として実装され得る。様々な実施態様では、物質の組成物は、複数の非トリゾーン粒子と、複数の集合体であって、各集合体は、ともに連結された多数のトリゾーン粒子を含み、各集合体は、１０ナノメートル（ｎｍ）～１０マイクロメートル（μｍ）の範囲内の主要寸法を有する、複数の集合体と、複数の集合体の全体にわたって散在する複数のメソ細孔であって、各メソ細孔は、３．３ナノメートル（ｎｍ）～１９．３ｎｍの主要寸法を有する、複数のメソ細孔と、複数の凝集体であって、各凝集体は、互いに連結された多数の集合体を含み、各凝集体は、０．１μｍ～１，０００μｍのおおよその範囲内の主要寸法を有する、複数の凝集体と、複数の集合体の全体にわたって散在する複数のマクロ細孔であって、各マクロ細孔は、０．１μｍ～１，０００μｍの主要寸法を有する、複数のマクロ細孔と、を含み得る。いくつかの実施態様では、各トリゾーン粒子は、互いに絡み合い、かつメソ細孔によって互いに分離された複数の炭素断片と、１つ以上の隣接する非トリゾーン粒子またはトリゾーン粒子と合体するように構成された変形可能な周囲と、を含み得、いくつかの態様では、細孔の各々は、０ナノメートル（ｎｍ）～３２．３ｎｍのおおよその範囲内の主要寸法を有する。他の態様では、物質の組成物は、平方インチ当たり（ｐｓｉ）１２，０００ポンドの圧力で、１００Ｓ／ｍ～２０，０００Ｓ／ｍのおおよその範囲内の導電率を有する。

【００３４】

様々な実施態様では、物質の組成物はまた、物質の組成物の１つ以上の露出した表面上に、分離された液相を形成するように構成された選択的に透過性のある殻も含み得る。他の実施態様では、物質の組成物はまた、物質の組成物内に分散された電解質も含み得る。いくつかの事例では、少なくともいくつかの凝集体は、１つ以上のポリマー系結合剤で互いに接続される。

【００３５】

本開示に記載されている主題の１つ以上の実施態様の詳細は、添付の図面、及び以下の説明に記載されている。他の特徴、態様、及び利点は、明細書、図面、及び特許請求の範囲から明らかになるであろう。以下の図の相対的な寸法は、縮尺通りには描かれていない場合があることに留意されたい。

【図面の簡単な説明】

【００３６】

【図１】いくつかの実施態様による、例示的なバッテリを描写する略図を示す。
【図２】いくつかの実施態様による、別の例示的なバッテリを描写する略図を示す。
【図３】いくつかの実施態様による、バッテリの例示的な電極の略図を示す。
【図４】いくつかの実施態様による、保護格子を含む例示的なバッテリの一部分の略図を示す。
【図５】いくつかの実施態様による、フッ化錫（$SnF_2$）層を含むアノード構造の略図を示す。
【図６】いくつかの実施態様による、図５のアノード構造の拡大部分の略図を示す。
【図７】いくつかの実施態様による、バッテリのポリマーネットワークの略図を示す。
【図８Ａ】いくつかの実施態様による、勾配多孔性を有する例示的な炭素質粒子の略図を示す。
【図８Ｂ】いくつかの実施態様による、トリゾーン粒子の例の略図を示す。
【図８Ｃ】いくつかの実施態様による、図８Ｂのトリゾーン粒子を表す例示的なステップ機能を示す。
【図８Ｄ】いくつかの実施態様による、例示的な炭素質粒子の細孔体積対細孔幅の例示的な分布を描写するグラフを示す。
【図９】Ａ及びＢは、いくつかの実施態様による、図８Ａ及び／または図８Ｂに描写された例示的な炭素質粒子、集合体、及び／または凝集体の電子顕微鏡写真を示す。
【図１０】Ａ及びＢは、いくつかの実施態様による、二酸化炭素（$CO_2$）で処理された炭素質粒子の透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）画像を示す。
【図１１】いくつかの実施態様による、本開示のアノード及び／またはカソードで広く使用されている炭素多孔性タイプを描写する略図を示す。
【図１２】いくつかの実施態様による、バッテリのアノードまたはカソード全体にわたって分散されたマイクロ細孔及びメソ細孔についての累積細孔体積対細孔幅を描写するグラフを示す。
【図１３】いくつかの実施態様による、サイクル数毎のバッテリ性能を描写するグラフを示す。
【図１４】いくつかの実施態様による、サイクル数毎の容量を描写する棒グラフを示す。
【図１５】いくつかの実施態様による、サイクル数毎のバッテリ性能を描写するグラフを示す。
【図１６】いくつかの実施態様による、サイクル数毎のバッテリ放電容量を描写するグラフを示す。
【図１７】いくつかの実施態様による、サイクル数毎のバッテリ放電容量を描写するグラフを示す。
【図１８】いくつかの実施態様による、様々なＴＢＴ含有電解質混合物についてのバッテリ比放電容量を描写するグラフを示す。
【図１９】いくつかの実施態様による、図１のバッテリについての、サイクル数毎のバッテリ比放電容量を描写するグラフを示す。
【図２０】他の実施態様による、図２のバッテリについての、サイクル数毎のバッテリ比放電容量及び放電容量保持を描写するグラフを示す。
【図２１】いくつかの他の実施態様による、図２のバッテリについての、サイクル数毎のバッテリ比放電容量及び放電容量保持を描写するグラフを示す。
【図２２】いくつかの実施態様による、バッテリの例示的なカソードの略図を示す。
【００３７】
様々な図面における同様の参照番号及び参照記号は同様の要素を示す。
【発明を実施するための形態】
【００３８】
以下の説明は、本開示の革新的な態様を説明する目的のために、いくつかの例示的な実施態様を対象とする。しかしながら、当業者は、本明細書内の教示が多数の異なる方法で適用され得ることを容易に認識するであろう。記載される実施態様は、任意のタイプの電

気化学セル、バッテリ、またはバッテリパックで実装され得、様々な性能関連の不足を補償するために使用され得る。したがって、開示される実施態様は、本明細書で提供される例によって限定されるべきではなく、むしろ、添付された特許請求の範囲によって意図される全ての実施態様を包含するものである。追加的に、本開示の既知の要素については、本開示の関連する詳細を不明瞭にしないために記載しないか、または省略することになる。

【００３９】

バッテリは、典型的には、互いに接続されて、携帯電話、ラップトップ、電気自動車（ＥＶ）、工場、及びビルなど（ただし、これらに限定されない）の多種多様なデバイスに電力を提供することができる、いくつかの電気化学セルを含む。リチウムイオンバッテリまたはリチウム硫黄バッテリなどの特定のタイプのバッテリは、使用される電解質のタイプによって、または制御されていないバッテリの副反応によって、性能が制限され得る。結果として、電解質の最適化により、それぞれのバッテリのサイクル能力、比放電容量、放電容量保持、安全性、及び寿命を改善し得る。例えば、未使用または「新規」のバッテリにおいて、リチウムイオンは、起動時に、その後、初期及び後続の放電サイクル中に、アノードからカソードに自由に輸送される。次いで、バッテリの充電サイクル中に、リチウムイオンは、カソード内のそれらの電気化学的に好ましい位置からアノードに強制的に戻され得、それらは、その後の使用のために貯蔵される。充電式バッテリに関連するこの周期的な放電充電プロセスにより、結果として、バッテリのそれぞれの放電及び充電中に、カソードとの間のリチウムイオンの輸送を妨害し得る望ましくない化学種の生成がもたらされ得る。具体的には、リチウム含有ポリ硫化物中間種（本明細書では、「ポリ硫化物」と称される）は、リチウムイオンがカソード内に存在する元素硫黄（または、いくつかの構成では、硫化リチウム、$Li_2S$）と相互作用するときに、生成される。これらのポリ硫化物は、電解質中で可溶性であり、結果として、動作サイクル中にバッテリ全体にわたって拡散し、それによって、カソードからの活性材料の損失をもたらす。ポリ硫化物の過度の濃度レベルの生成は、動作サイクル中に、好ましくないバッテリ容量減衰及びセル故障をもたらす場合があり、潜在的に、電気自動車（ＥＶ）の走行範囲を低減させ、そのようなＥＶが再充電を必要とする頻度を増加させる可能性がある。

【００４０】

いくつかの場合では、ポリ硫化物は、バッテリ内に提供される固体電解質相間（ＳＥＩ）における無機物層の形成に関与する。一例では、アノードは、電解質中に形成され、かつ０．０２０Ｍの$Li_2S_5$（０．１０Ｍ硫黄）及び５．０重量％の$LiNO_3$を含有する安定した無機物層によって、保護され得る。フッ化リチウム及びポリ硫化物（ＬｉＦ－$Li_2S_x$）を有するアノードは、Ｌｉ－Ｃｕハーフセルについて、２３３サイクル後にＳＥＩを濃縮して、９５％の安定したクーロン効率をもたらしながら、同時に、アノードからカソードに延在して故障または破裂したセルをもたらし得る、リチウム樹枝状結晶または他の制御されていないリチウム成長の形成を防止し得る。しかしながら、ポリ硫化物が特定の濃度（０．５０Ｍよりも大きい硫黄など）で生成されたときに、ＳＥＩの形成は、妨げられ得る。結果として、アノードからのリチウム金属は、好ましくなくエッチングされ得、電解質に露出した粗くて不完全な表面を作り出す可能性がある。相対的に高い濃度のポリ硫化物に起因するこのアノードの好ましくない劣化（エッチング）は、ポリ硫化物の溶解及び拡散がバッテリ性能を制限している可能性があることを示し得る。

【００４１】

いくつかの実施態様では、炭素質カソードの多孔性を調整して、エネルギー密度を最大化することと、バッテリの電解質への、及び／またはバッテリの電解質全体にわたるポリ硫化物のマイグレーションを阻害することとの間の所望のバランスを達成し得る。本明細書で使用される場合、炭素質という用語は、１つ以上の種類または構成の炭素を含有するか、またはその炭素で形成される材料を指し得る。例えば、カソードの多孔性は、硫黄及び炭素複合カソードでは、従来のリチウムイオンバッテリ電極におけるよりも高くあり得る。相対的に低い多孔性を有するより密度の高い電極は、電解質摂取量、寄生重量、及び

コストを最小化し得る。硫黄の利用は、ポリ硫化物の溶解度、及びそれらのポリ硫化物から硫化リチウム（$Li_2S$）への変換によって制限され得る。ポリ硫化物の硫化リチウムへの変換は、カソードのアクセス可能な表面積に基づき得る。本開示の態様は、カソード多孔性が電解質構成材料に基づいて調整されて、バッテリ体積エネルギー密度を最大化し得ることを認識する。加えて、または代替において、１つ以上の保護層または保護領域を、電解質に露出したカソード及び／またはアノードの表面に追加して、カソード多孔性レベルを調整することができる。いくつかの態様では、これらの保護層または保護領域は、バッテリ全体にわたってポリ硫化物の望ましくないマイグレーションを阻害することができる。

【００４２】

本明細書に開示される主題の様々な態様は、液相電解質を含むリチウム硫黄バッテリを対象としており、それは、三元溶媒パッケージ及び１つ以上の添加剤を含み得る。いくつかの実施態様では、リチウム硫黄バッテリは、カソード、カソードとは反対に位置付けられたアノード、及び電解質を含み得る。カソードは、いくつかの領域を含み得、各領域は、互いに隣接及び接触する２つ以上の炭素質構造によって画定され得る。いくつかの事例では、電解質は、カソード全体にわたって散在され得、かつアノードに接触し得る。いくつかの態様では、電解質は、三元溶媒パッケージ及び４，４’－チオビスベンゼンチオール（ＴＢＴ）を含み得る。他の事例では、電解質は、三元溶媒パッケージ及び２－メルカプトベンゾチアゾール（ＭＢＴ）を含み得る。

【００４３】

様々な実施態様では、三元溶媒パッケージは、１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）、１，３－ジオキソラン（ＤＯＬ）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（ＴＥＧＤＭＥ）、及び１つ以上の添加剤を含み得、その添加剤には、硝酸リチウム（$LiNO_3$）が含まれ得、これらは、全て液相状態であり得る。いくつかの実施態様では、三元溶媒パッケージは、約５，８００マイクロリットル（μＬ）のＤＭＥ、２，９００マイクロリットル（μＬ）のＤＯＬ、及び１，３００マイクロリットル（μＬ）のＴＥＧＤＭＥを互いに混合して混合物を作り出すことによって調製され得る。約０．０１モルのリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ＬｉＴＦＳＩ）を三元溶媒パッケージに溶解して、約２重量パーセント（重量％）の硝酸リチウムを含む、２：１：１の体積比で、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ中の約１ＭのＬｉＴＦＳＩの希釈レベルを生成し得る。他の実施態様では、三元溶媒パッケージは、２，０００マイクロリットル（μＬ）のＤＭＥ、８，０００マイクロリットル（μＬ）のＤＯＬ、及び２，０００マイクロリットル（μＬ）のＴＥＧＤＭＥを用いて調製され得、約０．０１モルの溶解リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ＬｉＴＦＳＩ）を含み得る。いくつかの態様では、三元溶媒パッケージは、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥの混合物中に、１モル濃度（Ｍ）ＬｉＴＦＳＩの第１の近似希釈レベルで調製され得る。他の事例では、三元溶媒パッケージは、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ中の約１ＭのＬｉＴＦＳＩの第２の近似希釈レベルで、１：４：１の近似体積比で調製され得、５ＭのＴＢＴ溶液の添加、もしくは５ＭのＭＢＴ溶液の添加か、または他の添加剤及び／または化学物質の添加のいずれかを含み得る。

【００４４】

様々な実施態様では、各炭素質構造は、相対的に高密度の外殻領域、及び相対的に低密度のコア領域を含み得る。いくつかの態様では、コア領域は、外殻領域の内側部分の内部に形成され得る。外殻領域は、約１．０グラム毎立方センチメートル（ｇ／ｃｃ）～３．５ｇ／ｃｃの炭素密度を有し得る。コア領域は、約０．０ｇ／ｃｃ～１．０ｇ／ｃｃの炭素密度、または第１の炭素密度よりも低いいくつかの他の範囲の炭素密度を有し得る。他の実施態様では、各炭素質構造は、例えば、炭素質構造が勾配多孔性を含まないように、同じまたは同様の密度を有する外殻領域及びコア領域を含み得る。

【００４５】

カソードの様々な領域は、外殻領域からコア領域に延在する多孔性ネットワークを形成するように、互いに相互接続されたマイクロ多孔性チャネル、メソ多孔性チャネル、及び

マクロ多孔性チャネルを含み得る。例えば、いくつかの態様では、多孔性ネットワークは、各々が約１．５ｎｍの主要寸法を有する細孔を含み得る。

【００４６】

いくつかの実施態様では、多孔性ネットワークの１つ以上の部分は、カソード内の元素硫黄（これに限定されない）などの電気活性材料を一時的に微小に閉じ込め得、これは、リチウムイオンと複合化することによって、バッテリ比容量を増加させ得る。いくつかの態様では、三元溶媒パッケージは、調整可能な極性、調整可能な溶解度を有し得、リチウムイオンを輸送することを可能にすることができる。追加的に、三元溶媒パッケージは、バッテリの充電放電サイクル中に、ポリ硫化物（ＰＳ）を少なくとも一時的に懸濁し得る。

【００４７】

本開示に記載される主題の特定の実施態様は、１つ以上の潜在的な利点を実現するために実装され得る。いくつかの実施態様では、カソード内のマイクロ多孔性チャネル、メソ多孔性チャネル、及びマクロ多孔性チャネルの相互接続によって形成された多孔性ネットワークは、多数の異なる細孔サイズを有する複数の細孔を有し得る。いくつかの実施態様では、複数の細孔は、約２ｎｍ未満の細孔サイズを有するマイクロ細孔を含み得、約５～５０ｎｍの細孔サイズを有するメソ細孔を含み得、約５０ｎｍよりも大きい細孔サイズを有するマクロ細孔を含み得る。マイクロ細孔、メソ細孔、及びマクロ細孔は、電解質全体にわたってポリ硫化物の望ましくないマイグレーションまたは拡散を集合的に軽減し得る。ポリ硫化物シャトル効果は、カソードからの活性材料の損失をもたらし得るため、ポリ硫化物シャトル効果を軽減または低減する能力は、バッテリ性能を増加させることができる。

【００４８】

一実施態様では、マイクロ細孔は、カソード内に予め詰め込まれた元素硫黄（$S_8$、または例えば、$S_2$、$S_4$、もしくは$S_6$の形態で、硫黄のより小さい鎖／断片）を微小に閉じ込めるように選択された約１．５ｎｍの細孔サイズを有し得る。カソード内の元素硫黄の微小閉じ込めは、バッテリサイクル中に生成されたＴＢＴまたはＭＢＴ複合体が、カソードのメソ細孔内の長鎖ポリ硫化物のマイグレーションを阻害することを可能にし得る。カソードのメソ細孔内のこれらの長鎖ポリ硫化物の蓄積は、カソードを体積膨張させてポリ硫化物を保持させ、それによって、ポリ硫化物シャトル効果を低減させ得る。したがって、リチウムイオンは、ポリ硫化物によってブロックまたは妨害されることなく、電解質を介してアノードとカソードとの間を自由に輸送し続け得る。ポリ硫化物による干渉なしに、電解質全体にわたってリチウムイオンが自由に移動することにより、バッテリ性能を増加させることができる。

【００４９】

加えて、または代替において、１つ以上の保護層、シース、フィルム、及び／または領域（本明細書では、総称して「保護層」と称される）は、アノード及び／またはカソード、及び／またはセパレータ上に配設され得、かつ電解質に接触し得る。保護層は、ポリ硫化物と結合して、ポリ硫化物のマイグレーションを妨げ、リチウム樹枝状結晶の形成を防止することが可能である材料を含み得る。いくつかの態様では、保護層は、異なる構成で配置され得、本明細書に開示される電解質化学物質及び／または組成物のいずれかとともに使用され得、今度は、バッテリの完全な調整可能性をもたらし得る。

【００５０】

一実施態様では、炭素質材料は、フッ素化ポリマー鎖でグラフトされ得、アノードの１つ以上の露出した表面上に堆積され得る。フッ素化ポリマー鎖は、ウルツ反応を介して、アノード表面からのリチウム金属と接触すると、ポリマーネットワークに架橋され得る。架橋されたポリマーネットワークの形成は、今度は、アノードに関連付けられたリチウム金属樹枝状結晶の形成を抑制し得、また、フッ化リチウムを生成し得る。ポリマーネットワーク内のフッ素化ポリマーは、バッテリ動作サイクル中に化学反応に関与して、フッ化リチウムを生成し得る。フッ化リチウムの形成は、電解質からのリチウムイオンとフッ素

イオンとの化学結合を必要とし得る。

【００５１】

加えて、または代替において、ポリマーネットワークは、本明細書に開示される電解質の化学物質及び／または組成物のいずれか、及び／またはカソード上に配設された保護シースと組み合わされ得る。一実施態様では、保護シースは、二官能性、またはより高次の官能性のエポキシ化合物及びアミン化合物またはアミド化合物を含有する化合物を組み合わせることによって形成することができる。それらの分子間架橋は、電解質中の溶解に対する高い耐薬品性を有する３Ｄネットワークの形成をもたらすことになる。組成物は、例えば、三官能性エポキシ化合物及びジアミンオリゴマー系化合物を含み得、これらは、互いに反応して、カソード内に生成されたポリ硫化物に結合し、かつ電解質へのそれらのマイグレーションまたは拡散を防止することができる、保護格子を生成し得る。追加的に、保護格子は、バッテリサイクルに起因してカソード内に形成し得る１つ以上の亀裂を通って拡散し得る。保護格子は、カソード内に形成されたそのような亀裂全体にわたって拡散されるときに、カソードの構造的完全性を増加させ得、体積膨張に関連するカソードの潜在的な破裂を低減し得る。

【００５２】

様々な実施態様では、開示されたバッテリ構成要素のうちの１つ以上は、電解質に露出したアノードの縁端部または表面上に配設された共形的なコーティング材と組み合わされ得る。いくつかの実施態様では、共形的なコーティング材は、ポリマーネットワークを置き換え得る勾配界面層を含み得る。いくつかの態様では、勾配界面層は、フッ化錫層と、フッ化錫層とアノードとの間に形成された錫リチウム合金領域と、を含み得る。錫リチウム合金領域は、バッテリの動作サイクルに応答して、アノードとフッ化錫層との間に均一に分散されたフッ化リチウム層を形成し得る。

【００５３】

様々な実施態様では、本開示の様々な態様を使用するリチウム硫黄バッテリは、外部資源、例えば、地下資源及び／または地球外地下資源から取り出された電気活性材料を含み得る。そのような実施態様では、カソードは、電気活性材料をカソード内に微小に閉じ込め得る機能的な細孔を含む、硫黄のないカソードとして調製され得る。いくつかの態様では、カソードは、ともに連結された多数の炭素質粒子を含む集合体を含み得、ともに連結された多数の集合体を含む凝集体を含み得る。一実施態様では、カソード（及び／またはアノード）を形成するために使用される炭素質材料を調整して、固有の細孔サイズ、サイズ範囲、及び体積を画定し得る。いくつかの実施態様では、炭素質粒子は、トリゾーン粒子の有無にかかわらず、非トリゾーン粒子を含み得る。他の実施態様では、炭素質粒子は、トリゾーン粒子を含まない場合がある。各トリゾーン粒子は、マイクロ細孔、メソ細孔、及びマクロ細孔を含み得、非トリゾーン及びトリゾーン粒子の両方は、各々、２０ｎｍ～３００ｎｍのおおよその範囲内の主要寸法を有し得る。炭素質粒子の各々は、互いに入れ子になり、メソ細孔によって直接隣接する炭素質断片から分離された炭素質断片を含み得る。いくつかの態様では、炭素質粒子の各々は、形状が変化し、かつ隣接する材料と合体する、変形可能な周囲を有し得る。

【００５４】

細孔のうちのいくつかは、複数の炭素質断片、及び／または炭素質粒子の変形可能な周囲の全体にわたって分布し得る。様々な実施態様では、メソ細孔は、集合体全体にわたって散在され得、マクロ細孔は、複数の凝集体全体にわたって散在され得る。一実施態様では、各メソ細孔は、３．３ナノメートル（ｎｍ）～１９．３ｎｍの主要寸法を有し得、各集合体は、１０ｎｍ～１０マイクロメートル（μｍ）のおおよその範囲内の主要寸法を有し得、各凝集体は、０．１μｍ～１，０００μｍのおおよその範囲内の主要寸法を有し得る。以下にさらに説明されるように、固有の電解質配合物及び保護層に適合する細孔サイズの特定の組み合わせを使用して、好ましくないポリ硫化物拡散の有害な影響を低減または軽減することができ、これは、バッテリ性能をさらに増加させ得る。

【００５５】

図１は、いくつかの実施態様による例示的なバッテリ１００を示している。このバッテリ１００は、リチウム硫黄電気化学セル、リチウムイオンバッテリ、またはリチウム硫黄バッテリであり得る。バッテリ１００は、第１の基材１０１、第２の基材１０２、カソード１１０、カソード１１０とは反対に位置付けられたアノード１２０、及び電解質１３０を含む、本体１０５を有し得る。いくつかの態様では、第１の基材１０１は、アノード１２０のための集電体として機能し得、第２の基材１０２は、カソード１１０のための集電体として機能し得る。カソード１１０は、第２の基材１０２上に堆積された第１の薄膜１１１を含み得、第１の薄膜１１１上に堆積された第２の薄膜１１２を含み得る。いくつかの実施態様では、電解質１３０は、硝酸リチウム、フッ化錫、ヨウ化リチウム、ビス（シュウ酸）ホウ酸リチウム（ＬｉＢＯＢ）、硝酸セシウム、フッ化セシウム、イオン液体、フッ化リチウム、フッ化エーテル、ＴＢＴ、ＭＢＴ、ＤＰＴなどの１つ以上の添加剤を含む、液相電解質であり得る。これらの例示的な添加剤のための好適な溶媒パッケージは、１，３－ジオキソラン（ＤＯＬ）、１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（ＴＥＧＤＭＥ）などの１：１：１を含む様々な希釈比を含み得る。

【００５６】

単純にするために示されていないが、一実施態様では、リチウム層が、アノード１２０の１つ以上の露出した炭素表面上に電着され得る。いくつかの事例では、リチウム層は、リチウムの現場以外での電着によって、アノード１２０の露出した表面上に設けられた元素リチウムを含み得る。いくつかの態様では、リチウム層は、リチウム、カルシウム、カリウム、マグネシウム、ナトリウム、及び／またはセシウムを含み得、ここで、各金属は、アノード１２０の露出した炭素表面上に、現場以外で堆積され得る。リチウム層は、バッテリ１００の動作サイクル中に、カソード１１０との間を輸送するために利用可能なリチウムイオンを提供し得る。結果として、バッテリ１００は、動作のための追加のリチウム源を必要としない場合がある。硫化リチウムを使用する代わりに、元素硫黄（$S_8$）が、カソード１１０内に形成された様々な細孔または多孔性ネットワーク内に予め詰め込まれ得る。バッテリの動作サイクル中に、元素硫黄は、従来のカソード設計よりも多くの量のリチウムを（少なくとも一時的に）微小に閉じ込めることができるリチウム硫黄錯体を形成し得る。結果として、バッテリ１００は、そのような従来のカソード設計に依存するバッテリよりも性能が上であり得る。

【００５７】

様々な実施態様では、リチウム層は、バッテリ１００の放電サイクル中に、リチウムイオン１２５及び電子１７４に解離及び／または分離し得る。リチウムイオン１２５は、図１の例に描写されているように、アノード１２０から電解質１３０を通ってカソード１１０に向かい、カソード１１０内のそれらの電気化学的に好ましい位置にマイグレーションし得る。リチウムイオン１２５が電解質１３０を通って移動するときに、電子１７４は、リチウムイオン１２５から放出され、電荷を運ぶことができるようになり、したがって、アノード１２０とカソード１１０との間に電流を伝える。結果として、電子１７４は、外部回路を通ってアノード１２０からカソード１１０に移動して、負荷１７２に電力供給し得る。負荷１７２は、白熱電球、家電、または電気自動車（ＥＶ）（ただし、これらに限定されない）などの任意の好適な回路、デバイス、またはシステムであり得る。

【００５８】

いくつかの実施態様では、バッテリ１００は、固体電解質相間層１４０を含み得る。この固体電解質相間層１４０は、いくつかの事例では、バッテリ１００の動作サイクル中に、アノード１２０上に人工的に形成され得る。そのような事例では、固体電解質相間層１４０はまた、人工固体電解質相間またはＡ－ＳＥＩとも称され得る。固体電解質相間層１４０は、Ａ－ＳＥＩとして形成されるときに、錫、マンガン、モリブデン、及び／またはフッ素化合物を含み得る。具体的には、モリブデンは、陽イオンを提供し得、フッ素化合物は、陰イオンを提供し得る。陽イオン及び陰イオンは、互いに相互作用して、フッ化錫、フッ化マンガン、窒化ケイ素、窒化リチウム、硝酸リチウム、リン酸リチウム、酸化マ

ンガン、酸化ランタンジルコニウムリチウム（ＬＬＺＯ、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$）などの塩を生成し得る。いくつかの事例では、Ａ－ＳＥＩは、リチウムイオン１２５が電解質１３０に露出することに応答して形成され得、その電解質は、錫及び／またはフッ素を含む溶媒ベースの溶液を含み得る。

【００５９】

様々な実施態様では、固体電解質相間層１４０は、バッテリ１００の活性化の前に、アノード１２０上に人工的に設けられ得る。代替的に、一実施態様では、固体電解質相間層１４０は、例えば、バッテリ１００の動作サイクル中に、アノード１２０上に自然に形成し得る。いくつかの事例では、固体電解質相間層１４０は、マイクロコーティング材としてアノード１２０に適用することができる遮蔽材の外層を含み得る。このようにして、電解質１３０に面するアノード１２０の一部分上に固体電解質相間層１４０を形成することは、電解質１３０の電気化学的還元をもたらし得、これは、今度は、アノード１２０の制御されていない分解を低減し得る。

【００６０】

いくつかの実施態様では、例えば、図１に示されるように、バッテリ１００は、固体電解質相間層１４０の側面を守るバリア層１４２を含み得る。このバリア層１４２は、アノード１２０上にコーティング及び／または堆積された機械的強度増強材１４４を含み得る。いくつかの態様では、機械的強度増強材１４４は、バッテリ１００のための構造的支持を提供し得、アノード１２０からのリチウム樹枝状結晶の形成を防止し得、及び／またはバッテリ１００全体にわたってリチウム樹枝状結晶の突起を防止し得る。いくつかの実施態様では、機械的強度増強材１４４は、アノード１２０上の保護コーティング材として形成され得、１つ以上の炭素同素体、カーボンナノオニオン（ＣＮＯ）、ナノチューブ（ＣＮＴ）、還元された酸化グラフェン、酸化グラフェン（ＧＯ）、及び／またはカーボンナノダイヤモンドを含み得る。いくつかの事例では、固体電解質相間層１４０は、機械的強度増強材１４４内に形成され得る。

【００６１】

いくつかの実施態様では、第１の基材１０１及び／または第２の基材１０２は、固体銅金属箔であり得、バッテリ１００のエネルギー容量、速度能力、寿命、及び長期安定性に影響を及ぼし得る。例えば、バッテリ１００のエネルギー容量及び他の性能属性を制御するために、第１の基材１０１及び／または第２の基材１０２は、バッテリ１００の電気化学的安定性及び／または導電率を増加させるように、エッチング、炭素コーティング材、または他の好適な処理に供され得る。他の実施態様では、第１の基材１０１及び／または第２の基材１０２は、バッテリ１００の最終使用用途及び／または性能要件に応じて、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼、及び／または炭素質材料の選択を含み得るか、またはその選択から形成され得る。例えば、第１の基材１０１及び／または第２の基材１０２は、バッテリ１００が１つ以上の性能要件または測定項目を満たすように、別々に調整または適応され得る。

【００６２】

いくつかの態様では、第１の基材１０１及び／または第２の基材１０２は、少なくとも部分的に発泡体ベースまたは発泡体由来のものであり得、金属発泡体、金属箔、金属ふるい、多孔金属、またはシートベースの三次元（３Ｄ）構造のうちの任意の１つ以上から選択することができる。他の態様では、第１の基材１０１及び／または第２の基材１０２は、金属繊維マット、金属ナノワイヤマット、導電性ポリマーナノ繊維マット、導電性ポリマー発泡体、導電性ポリマーコーティング繊維発泡体、炭素発泡体、グラファイト発泡体、または炭素エアロゲルであり得る。いくつかの他の態様では、第１の基材１０１及び／または第２の基材１０２は、炭素キセロゲル、グラフェン発泡体、酸化グラフェン発泡体、還元された酸化グラフェン発泡体、炭素繊維発泡体、グラファイト繊維発泡体、剥離グラファイト発泡体、またはそれらの任意の組み合わせであり得る。

【００６３】

図２は、いくつかの実施態様による、別の例示的なバッテリ２００を示している。バッ

テリ２００は、多くの点で、図１のバッテリ１００と同様であり得、このため、同様の要素の説明は、本明細書では繰り返さない。いくつかの実施態様では、バッテリ２００は、リチウム金属バッテリ、及び／または固体電解質を特徴とする固体バッテリなどの次世代バッテリであり得る。他の実施態様では、バッテリ２００は、液相電解質２３０を含み得、したがって、本明細書に開示された保護層及び／または電解質の化学物質または組成物のいずれかを含み得る。

【００６４】

いくつかの他の実施態様では、電解質２３０は、固体または実質的に固体であり得る。例えば、いくつかの事例では、電解質２３０は、ゲル相で始まり、次いでその後、バッテリ２００の活性化時に固体化し得る。バッテリ２００は、従来の炭素足場アノードを、初期に空の空洞に堆積されたリチウムの単一の固体金属層で置き換えることによって、ポリ硫化物シャトル効果に関連する特定の容量またはエネルギー損失を低減し得る。例えば、図１のバッテリ１００のアノード１２０は、炭素足場を含み得るが、図２のバッテリ２００のアノード２２０は、任意の炭素材料を欠いているリチウム金属アノードであり得る。一実施態様では、リチウム金属アノードは、単一の固体リチウム金属層として形成され得、「リチウム金属アノード」と称され得る。

【００６５】

様々なカソード材料に関連するエネルギー密度利得は、リチウム金属がカソード２１０中に予め詰め込まれているか、及び／または電解質２３０内に広く行きわたっているかどうかに基づき得る。カソード２１０及び／または電解質２３０のいずれかは、アノード２２０のリチウム化に利用可能なリチウムを提供し得る。例えば、大容量カソードを有するバッテリは、大容量カソードによる使用のために必要とされる増加した量のリチウムを供給するために、より厚いまたはよりエネルギッシュに高密度のアノードを必要し得る。いくつかの実施態様では、アノード２２０は、その中に堆積されるリチウムで段階的に充填されることができる足場付き炭素質構造を含み得る。これらの炭素質構造は、従来のグラファイトアノードと比較して、より多く量のリチウムをアノード２２０内に保持することが可能であり得、これは、交互構造のグラフェン層の間に介在されたリチウムを単独でホスティングすることが制限され得るか、またはリチウムで電気めっきされ得る。例えば、従来のグラファイトアノードは、６つの炭素原子を使用して、単一のリチウム原子を保持し得る。対照的に、アノード２２０などの純粋なリチウム金属アノードを使用することによって、本明細書に開示されたバッテリは、アノード２２０における炭素の使用を低減し得るか、さらには排除し得、これにより、アノード２２０が、従来のグラファイトアノードよりも相対的に小さい体積で、より多くの量のリチウムを貯蔵することが可能になり得る。このようにして、バッテリ２００のエネルギー密度は、同様のサイズの従来のバッテリよりも大きくあり得る。

【００６６】

アノード２２０などのリチウム金属アノードは、アノードからのリチウム樹枝状結晶の形成及び成長を阻害するように設計された固体電解質で機能するように調製され得る。いくつかの態様では、セパレータ２５０は樹枝状結晶の形成及び成長をさらに制限し得る。セパレータ２５０は、図１の電解質１３０と同様のイオン伝導率を有し得るが、依然として、リチウム樹枝状結晶の形成を低減する。いくつかの態様では、セパレータ２５０は、セラミック含有材料から形成され得、結果として、金属リチウムと化学結合することができない。結果として、セパレータ２５０は、電解質２３０を通る電子の流れまたは通過を妨げることによって短絡を同時に防止しながら、セパレータ２５０を横切って分散された細孔を通るリチウムイオン輸送を制御するために使用され得る。

【００６７】

一実施態様では、空隙空間（単純にするため、図示せず）は、アノード２２０内またはその近くで、バッテリ２００内に形成され得る。この実施態様におけるバッテリ２００の動作サイクルは、空隙空間へのリチウムの堆積をもたらし得る。結果として、空隙空間は、リチウム含有領域（固体リチウム金属層など）になるか、またはリチウム含有領域に変

換し、アノード２２０として機能し得る。いくつかの態様では、空隙空間は、バッテリ２００の金属含有電気不活性成分とグラフェン含有成分との間の化学反応に応答して作り出され得る。具体的には、グラフェン含有成分は、動作サイクル中に、空隙空間中に堆積されたリチウムと化学反応し、リチウム化グラファイト（$LiC_6$）またはパターン化リチウム金属を生成し得る。化学反応によって生成されたリチウム化グラファイトは、バッテリ２００の放電サイクル中に、アノード２２０とカソード２１０との間で電荷または「電流」を運ぶために使用することができる、リチウムイオン及び／または電子の生成及び／または放出を生成または誘導し得る。

【００６８】

そして、アノード２２０が固体リチウム金属層である実施態様では、バッテリ２００は、（足場付き炭素及び／または介在されたリチウム化グラファイトアノードを有するバッテリと比較して）単位体積当たりのより多くの電気活性材料及び／またはリチウムを保持することが可能であり得る。いくつかの態様では、アノード２２０は、固体リチウム金属層として調製されたときに、足場付き炭素及び／または介在されたリチウム化グラファイトアノードを有するバッテリよりも高いエネルギー密度及び／または比容量を有するバッテリ２００をもたらし得、それによって、より長い放電サイクル時間、及び単位時間当たりの追加のパワー出力をもたらす。固体電解質が所望されないか、または最適でない事例では、図２のバッテリ２００の電解質２３０は、本明細書に開示された液相電解質の化学物質及び／または組成物のいずれかを用いて調製され得る。加えて、または代替において、電解質２３０は、それぞれ、放電サイクル中及び充電サイクル中に、アノード２２０からカソード２１０に、及びその逆も同様に、周期的な輸送に利用可能なリチウム及び／またはリチウムイオンを含み得る。

【００６９】

カソード２１０内に予め詰め込まれた元素硫黄２８１から電解質２３０中に生成されたポリ硫化物２８２のマイグレーションを低減するために、バッテリ２００は、１つ以上の固有のポリ硫化物保持特徴を含み得る。例えば、ポリ硫化物が電解質２３０中で可溶であると仮定すると、いくつかのポリ硫化物は、電気化学的電位、化学的勾配、及び／または他の現象の相違に起因して、カソード２１０からアノード２２０に向かってドリフトまたはマイグレーションすることが予想され得る。ポリ硫化物２８２、特に長鎖型ポリ硫化物のマイグレーションは、アノード２２０からカソード２１０へのリチウムイオンの輸送を妨げる可能性があり、それは、今度は、電気自動車（ＥＶ）などの負荷２７２に電力供給することができる電流を生成するのに利用可能な電子の数を低減させる可能性がある。いくつかの態様では、リチウムイオン２２５は、図２の例に描写されているように、輸送経路に沿って、アノード２２０内またはその近くの１つ以上の開始位置２２６から、カソード２１０内またはその近くの１つ以上の終了位置２２７に、輸送され得る。

【００７０】

いくつかの実施態様では、ポリマーネットワーク２８５は、アノード２２０上に配設されて、アノード２２０からカソード２１０へのポリ硫化物２８２の制御されていないマイグレーションを低減し得る。ポリマーネットワーク２８５は、リチウムアノード表面への露出時に、ウルツ反応を介して互いに架橋されたフッ素化ポリマー鎖でグラフトされた炭素質材料のうちの１つ以上の層を含み得る。ポリマーネットワーク２８５内の炭素質材料は、グラフェン、少数層グラフェン、ＦＬＧ、多数層グラフェン、及びＭＬＧ（ただし、これらに限定されない）を含み得、炭素－フッ素（Ｃ－Ｆ）結合を含有するフッ素化ポリマー鎖で化学的にグラフトされ得る。これらのＣ－Ｆ結合は、アノード２２０の表面からのリチウム金属と化学反応して、イオン性の高い炭素－リチウム結合（Ｃ－Ｌｉ）を生成し得る。そして次に、これらの形成されたＣ－Ｌｉ結合は、ポリマー鎖のＣ－Ｆ結合と反応して、ポリマー鎖をポリマーネットワークに架橋し（かつそれによって形成し）、フッ化リチウム（ＬｉＦ）を生成することができる、新しい炭素－炭素結合を形成し得る。

【００７１】

結果として得られたフッ化リチウムは、ポリマーネットワーク２８５の周囲全体に沿っ

て均一に分布され得、そのため、リチウムイオンは、一様に消費されて、バッテリサイクル中にフッ化リチウムを形成し得るか、または別様に含み得る、界面層２８３を生成する。界面層２８３は、図２に示されるように、カソード２１０に面するアノード２２０の表面または一部に沿って延在し得る。結果として、リチウムイオン２２５は、互いに結合及び／または反応する可能性がより低く、ポリマーネットワーク２８５内のフッ素化ポリマー鎖によって利用可能になるフッ素原子と結合及び／または反応する可能性がより高い。結果として生じたリチウム－リチウム化学反応の還元は、望ましくないリチウム金属樹枝状結晶の形成の原因となるリチウム－リチウム結合を減少させる。追加的に、いくつかの実施態様では、ポリマーネットワーク２８５は、アノード２２０と電解質２３０との間で自然にまたは人工的に作り出す相間層２４０を置き換え得る。

【００７２】

一実施態様では、ポリマーネットワーク２８５の界面層２８３は、アノード２２０に接触しており、保護層２８４は、界面層２８３の上部（界面層２８３と相間層２４０との間など）に配設される。いくつかの態様では、界面層２８３及び保護層２８４は、例えば、図７を参照して説明されるように、様々な程度の密度の架橋されたフッ化ポリマー鎖の勾配を集合的に画定し得る。

【００７３】

いくつかの他の実施態様では、バッテリ２００は、カソード２１０上に配設された保護格子２８０を含み得る。保護格子２８０は、互いに化学反応して窒素原子及び酸素原子を生成し得る三官能性エポキシ化合物及びジアミンオリゴマー系化合物を含み得る。保護格子２８０によって利用可能になった窒素原子及び酸素原子は、ポリ硫化物２８２と結合することができ、それによって、ポリ硫化物２８２をカソード２１０及び／または保護格子２８０内に閉じ込める。カソード２１０及び／または保護格子２８０のいずれかは、バッテリ２００の動作サイクル中に、屈曲及び／または体積膨張することができる炭素－炭素結合及び／または領域を含み得、これは、動作サイクル中に生成されたポリ硫化物２８２をカソード２１０に閉じ込め得る。

【００７４】

図１の電解質１３０及び図２の電解質２３０は、本明細書に開示された１つ以上のレシピに従って調製され得る。例えば、電解質１３０及び／または電解質２３０で使用される三元溶媒パッケージは、ＤＭＥ、ＤＯＬ、及びＴＥＧＤＭＥを含み得る。一実施態様では、溶媒混合物は、５８００μＬのＤＭＥ、２９００μＬのＤＯＬ、及び１３００μＬのＴＥＧＤＭＥを混合し、室温（７７°Ｆまたは２５℃）で撹拌することによって調製され得る。次に、０．０１モル（２，８５０．７５ｍｇ）のＬｉＴＦＳＩを計量し得る。その後、０．０１モルのＬｉＴＦＳＩを、室温で撹拌することによって溶媒混合物に溶解し、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ（体積：体積：体積１：４：１）中の約１０ｍＬの１ＭのＬｉＴＦＳＩを調製し得る。最後に、約２２３ｍｇの$LiNO_3$を１０ｍＬの溶液に添加して、約２重量％の$LiNO_3$のＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ（体積：体積：体積＝５８：２９：１３）中の１０ｍＬの１ＭのＬｉＴＦＳＩを生成し得る。

【００７５】

加えて、または代替において、電解質１３０及び／または電解質２３０で使用される三元溶媒パッケージは、ＤＭＥ、ＤＯＬ、ＴＥＧＤＭＥ、及びＴＢＴまたはＭＢＴを含み得る。２，０００μＬのＤＭＥ、８，０００μＬのＤＯＬ、及び２，０００μＬのＴＥＧＤＭＥを混合して、室温（６８°Ｆまたは２５℃）で撹拌することによって、溶媒混合物を調製し得る。次に、０．０１モル（２，８５０．７５ｍｇ）のＬｉＴＦＳＩを計量し、室温で撹拌することによって、約３ｍＬの溶媒混合物に溶解させ得る。次に、溶解したＬｉＴＦＳＩ及び添加した溶媒混合物（約８，０５６ｍｇ）を、１０ｍＬのメスフラスコ中で混合して、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ（体積：体積：体積１：４：１）中の約１ＭのＬｉＴＦＳＩを生成し得る。最後に、約０．０５ｍモル（約１２．５ｍｇ）のＴＢＴまたはＭＢＴを１０ｍＬ溶液に添加して、１０ｍＬの５ＭのＴＢＴまたはＭＢＴ溶液を生成し得る。

【００７６】
図３は、いくつかの実施態様による、例示的な電極３００を示している。様々な実施態様では、電極３００は、図１のバッテリ１００のカソード１１０及び／またはアノード１２０の一例であり得る。いくつかの他の実施態様では、電極３００は、図２のバッテリ２００のカソード２１０の一例であり得る。電極３００がカソード（図１のバッテリ１００のカソード１１０など）として実装されるとき、電極３００は、元素硫黄などの電気活性材料を一時的に微小に閉じ込め得、これにより、リチウムと反応してポリ硫化物を生成するのに利用可能な硫黄の量を減少させ得る。いくつかの態様では、電極３００は、リチウム系バッテリに関連する最初のサイクルの動作損失を補償することができる、リチウム及び／またはリチウムイオンの過剰供給を提供し得る。

【００７７】
いくつかの実施態様では、電極３００は、多孔性であり得、図１の電解質１３０などの液相電解質を容易に受け入れ得る。電解質１３０中に懸濁されたリチウムイオン１２５などの電気活性種は、電極３００の細孔に予め詰め込まれている元素硫黄と化学反応してポリ硫化物を生成し得、これは、今度は、バッテリサイクル中に電極３００に捕捉され得る。いくつかの態様では、電極３００は、１つ以上の屈曲点に沿って体積膨張して、バッテリサイクル中に作り出された追加の量のポリ硫化物を保持し得る。ポリ硫化物を電極３００内に閉じ込めることによって、本明細書に開示された主題の態様は、リチウムイオン１２５が、バッテリ１００の放電サイクル中に（例えば、ポリ硫化物によって妨げられることなく）アノード１２０から電解質１３０を通ってカソード１１０に自由に流れることを可能にし得る。例えば、リチウムイオン１２５がカソード１１０に到達して、カソード１１０内に含有されるか、またはそのカソードに関連する元素硫黄と反応すると、硫黄は、$Li_2S_8 \rightarrow Li_2S_6 \rightarrow Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_2 \rightarrow Li_2S$の順に従って、鎖の長さが減少しているリチウムポリ硫化物（$Li_2S_x$）に還元される（ここで、$2 \leqq x \leqq 8$である）。高次ポリ硫化物は、様々な種類の溶媒及び／または電解質に可溶であり得、それによって、健全なバッテリ動作のために必要なリチウムイオン輸送を妨げる。電極３００によるそのような高次のポリ硫化物の保持によって、リチウムイオン１２５が電解質１３０を通ってより自由に流れることが可能になり、それにより、今度は、アノード１２０からカソード１１０に電荷を運ぶのに利用可能な電子の数を増加させ得る。

【００７８】
電極３００は、幅３０５によって画定された本体３０１を含み得、第１の薄膜３１０及び第２の薄膜３２０を含み得る。第１の薄膜３１０は、ともに連結して電極３００の第１の多孔性構造３１６を形成する、複数の第１の集合体３１２を含み得る。いくつかの事例では、第１の多孔性構造３１６は、約０～５００Ｓ／ｍの導電率を有し得る。他の事例では、第１の導電率は、約５００～１，０００Ｓ／ｍであり得る。いくつかの他の事例では、第１の導電率は、１，０００Ｓ／ｍを上回り得る。いくつかの態様では、第１の集合体３１２は、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、カーボンナノオニオン（ＣＮＯ）、薄片状グラフェン、しわ状グラフェン、炭素質材料上で成長したグラフェン、及び／またはグラフェン上で成長したグラフェンを含み得る。

【００７９】
いくつかの実施態様では、第１の集合体３１２は、複数の第１のナノ粒子３１４で装飾され得る。いくつかの事例では、第１のナノ粒子３１４は、錫、リチウム合金、鉄、銀、コバルト、半導体材料、及び／またはシリコンなどの金属、及び／または同種の他のものを含み得る。いくつかの態様では、ＣＮＴは、単位体積当たりの大きな露出した表面積、及び相対的に高い温度（７７°Ｆまたは２５℃を上回るなど）における安定性を提供するそれらの能力に起因して、第１のナノ粒子３１４のための支持材料として使用され得る。例えば、第１のナノ粒子３１４は、（装飾、堆積、表面修正などによって）ＣＮＴ及び／または他の炭素質材料の露出した表面上で固定化され得る。第１のナノ粒子３１４は、ＣＮＴ及び／または他の炭素質材料の露出した表面上で化学的に利用可能な炭素と反応し得る。

【００８０】
第２の薄膜３２０は、ともに連結して第２の多孔性構造３２６を形成する複数の第２の集合体３２２を含み得る。いくつかの事例では、第１の多孔性構造３１６及び／または第２の多孔性構造３２６の導電率は、約０Ｓ／ｍ～２５０Ｓ／ｍであり得る。第１の多孔性構造３１６が第２の多孔性構造３２６よりも高い濃度の集合体を含む事例では、第１の多孔性構造３１６は、第２の多孔性構造３２６よりも高い導電率を有し得る。一実施態様では、第１の導電率は、約２５０Ｓ／ｍ～５００Ｓ／ｍであり得、これに対して、第２の導電率は、約１００Ｓ／ｍ～２５０Ｓ／ｍであり得る。別の実施態様では、第２の導電率は、約２５０Ｓ／ｍ～５００Ｓ／ｍであり得る。さらに別の実施態様では、第２の導電率は、５００Ｓ／ｍを上回り得る。いくつかの態様では、第２の集合体３２２は、ＣＮＴ、ＣＮＯ、薄片状グラフェン、しわ状グラフェン、炭素質材料上に成長したグラフェン、及び／またはグラフェン上に成長したグラフェンを含み得る。

【００８１】
第２の集合体３２２は、複数の第２のナノ粒子３２４で装飾され得る。いくつかの実施態様では、第２のナノ粒子３２４は、鉄、銀、コバルト、半導体材料、及び／またはシリコンなどの金属、及び／またはその種の他のものを含み得る。いくつかの事例では、ＣＮＴはまた、第２のナノ粒子３２４のための支持材料としても使用され得る。例えば、第２のナノ粒子３２４は、ＣＮＴ及び／または他の炭素質材料の露出した表面上に（装飾、堆積、表面修正などによって）固定化され得る。第２のナノ粒子３２４は、ＣＮＴ及び／または他の炭素質材料の露出した表面上で化学的に利用可能な炭素と反応し得る。

【００８２】
いくつかの態様では、第１の薄膜３１０及び／または第２の薄膜３２０（ならびにそれらのそれぞれの直前の薄膜上に配設された任意の追加の薄膜）は、材料及び／または集合体の層または領域として作り出され得る。この層または領域は、コンマナノメートルから数μｍまでの厚さ、例えば、約０～５ミクロン、約５～１０ミクロン、約１０～１５ミクロン、または１５ミクロンよりも大きい範囲であり得る。本明細書に開示された材料及び／または集合体のいずれか、例えば、ＣＮＯは、第１の薄膜３１０及び／または第２の薄膜３２０に組み込まれて、説明された厚さレベルをもたらし得る。

【００８３】
いくつかの実施態様では、第１の薄膜３１０は、化学的堆積、物理的堆積、またはＦｒａｎｋ－ｖａｎ　ｄｅｒ　Ｍｅｒｗｅ成長、Ｓｔｒａｎｓｋｉ－Ｋｒａｓｔｏｎｏｖ成長、Ｖｏｌｍｅｒ－Ｗｅｂｅｒ成長などの技術を介して交互に成長した多層によって、図１の第２の基材１０２上に堆積され得る。他の実施態様では、第１の薄膜３１０は、材料のエピタキシャル成長を伴うエピタキシーまたは他の好適な膜堆積プロセスによって、第２の基材１０２上に堆積され得る。第２の薄膜３２０及び／または後続の薄膜は、第１の薄膜３１０を参照して説明された方法と同様の方法で、それらのそれぞれの直前の薄膜上に堆積され得る。

【００８４】
様々な実施態様では、第１の集合体３１２及び／または第２の集合体３２２の各々は、ともに結合または融合した多くの相対的に小さい粒子によって形成された相対的に大きな粒子であり得る。結果として、相対的に大きな粒子の外部表面積は、多くの相対的に小さい粒子の結合した表面積を著しく下回り得る。集合体をともに保持する力は、例えば、共有結合、イオン結合、または元の一次粒子の焼結もしくは複雑な物理的絡み合いを引き起こす他の種類の化学結合であり得る。

【００８５】
上で考察されたように、第１の集合体３１２は、ともに連結して第１の多孔性構造３１６を形成し得、第２の集合体３２２は、ともに連結して第２の多孔性構造３２６を形成し得る。第１の多孔性構造３１６の導電率は、第１の多孔性構造３１６内の第１の集合体３１２の濃度レベルに基づき得、第２の多孔性構造３２６の導電率は、第２の多孔性構造３２６内の第２の集合体３２２の濃度レベルに基づき得る。いくつかの態様では、第１の集

合体３１２の濃度レベルは、第１の多孔性構造３１６に相対的に高い導電率を持たせ得、第２の集合体３２２の濃度レベルは、（第１の多孔性構造３１６が第２の多孔性構造３２６よりも大きい導電率を有するように）第２の多孔性構造３２６に、相対的に低い導電率を持たせ得る。第１の多孔性構造３１６及び第２の多孔性構造３２６の導電率における、結果として生じる差は、電極３００の間に導電率勾配を作り出し得る。いくつかの実施態様では、導電率勾配を使用して、電極３００、及び／または図１のバッテリ１００の１つ以上の動作の全体にわたって、電気伝導を制御または調整し得る。

【００８６】

本明細書で使用される場合、相対的に小さいソース粒子は、「一次粒子」と称され得、一次粒子によって形成された相対的に大きな集合体は、「二次粒子」と称され得る。図１、図８～１０、及び本開示全体にわたる他所に示されるように、一次粒子は、ともに融合及び／または連結された複数のグラフェンシート、層、領域、及び／またはナノプレートレットであり得るか、あるいはそれらを含み得る。したがって、いくつかの事例では、カーボンナノオニオン（ＣＮＯ）、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、及び／または他の調整可能な炭素材料を使用して、一次粒子を形成し得る。いくつかの態様では、いくつかの集合体は、約５００ｎｍ～２５μｍの主要寸法（長さ、幅、及び／または直径など）を有し得る。また、いくつかの集合体は、グラフェンシート、層、領域、及び／またはともに直交する角度で連結されたナノプレートレットの、「生来粒子」と称される、生来形成されたより小さい一次粒子の集合を含み得る。いくつかの事例では、これらの生来粒子は、各々、約５０ｎｍ～２５０ｎｍのそれぞれの寸法を有し得る。

【００８７】

これらの生来粒子の表面積及び／または多孔性は、蒸気、水素ガス、二酸化炭素、酸素、オゾン、ＫＯＨ、ＺｎＣｌ２、Ｈ３ＰＯ４、または他の類似の化学薬品のうちの１つ以上を単独または組み合わせて使用する、熱プロセス、プラズマプロセス、または組み合わされた熱プラズマプロセスによる炭素活性化などの二次プロセスによって与えられ得る。いくつかの実施態様では、第１の多孔性構造３１６及び／または第２の多孔性構造３２６は、非平衡条件下での気体－固体反応によって制御することができる炭素質ガス種から生成され得る。このようにして第１の多孔性構造３１６及び／または第２の多孔性構造３２６を生成することは、炭素含有プラズマ種の制御された冷却から形成される炭素含有ラジカルの再結合に関与し得る（これは、好適な化学反応器における供給原料炭素含有のガス種及び／またはプラズマ種の興奮または圧縮によって生成され得る）。

【００８８】

いくつかの実施態様では、第１の集合体３１２及び／または第２の集合体３２２は、各それぞれの集合体内で、水素を除く他の元素に対する、９９％を上回る炭素の割合を有し得る。いくつかの事例では、各集合体の中央値のサイズは、約０．１ミクロン～５０ミクロンであり得る。第１の集合体３１２及び／または第２の集合体３２２はまた、金属有機フレームワーク（ＭＯＦ）を含み得る。

【００８９】

いくつかの実施態様では、第１の多孔性構造３１６及び第２の多孔性構造３２６は、例えば、図３に示されるように、ホスト構造３２８を集合的に画定し得る。いくつかの事例では、ホスト構造３２８は、例えば、図８に示されるように、炭素足場に基づき得、及び／または装飾された炭素を含み得る。ホスト構造３２８は、構造的な定義を電極３００に提供し得る。いくつかの事例では、ホスト構造３２８は、正極として製造され、図１のカソード１１０で使用され得る。他の実施態様では、ホスト構造３２８は、負極として製造され、図１のアノード１２０で使用され得る。いくつかの他の実施態様では、ホスト構造３２８は、ＩＵＰＡＣによって定義されたマイクロ細孔、メソ細孔、及び／またはマクロ細孔などの、異なるサイズを有する細孔を含み得る。いくつかの事例では、マイクロ細孔のうちの少なくともいくつかは、約１．５ｎｍの幅を有し得、これは、硫黄が電極３００中に予め詰め込まれるのを可能にするのに十分大きい可能性があり、さらに、電極３００内にポリ硫化物を閉じ込めるのに十分小さい可能性がある。

【００９０】
ホスト構造３２８は、図３に示されるように、電極３００内に設けられるときに、第１の多孔性構造３１６及び／または第２の多孔性構造３２６の露出した表面及び／または輪郭によって作り出されたマイクロ多孔性経路、メソ多孔性経路、及び／またはマクロ多孔性経路を含み得る。これらの経路は、ホスト構造３２８が、例えば、バッテリ１００のカソード１１０に向かってリチウムイオンを輸送することによって、電解質を受け入れることを可能にし得る。具体的には、電解質１３０は、ホスト構造３２８の様々な多孔性経路に浸透し、バッテリ１００の電極３００及び／または他の部分の全体にわたって均一に分散し得る。ホスト構造３２８のそのような領域への電解質１３０の浸透は、アノード１２０からカソード１１０に向かってマイグレーションするリチウムイオン１２５が、カソード１１０に関連付けられた元素硫黄と反応して、リチウム硫黄錯体を形成することを可能にし得る。結果として、元素硫黄は、それ以外の場合にリチウム酸化コバルト（ＬｉＣｏＯ）または他のリチウムイオンセルなどの非硫黄化学物質を使用して達成可能である、追加の量のリチウムイオンを保持し得る。

【００９１】
いくつかの態様では、第１の多孔性構造３１６及び／または第２の多孔性構造３２６の各々は、蒸気、水素ガス、二酸化炭素、酸素、オゾン、ＫＯＨ、ＺｎＣｌ２、Ｈ３ＰＯ４、または他の同様の化学薬品のうちの１つ以上を単独でまたは組み合わせて使用する、熱プロセス、プラズマプロセス、または複合熱プラズマプロセスのうちの１つ以上に基づく多孔性を有し得る。例えば、一実施態様では、マクロ多孔性経路は、５０ｎｍよりも大きい主要寸法を有し得、メソ多孔性経路は、約２０ｎｍ～５０ｎｍの主要寸法を有し得、マイクロ多孔性経路は、４ｎｍよりも小さい主要寸法を有し得る。このように、マクロ多孔性経路及びメソ多孔性経路は、リチウムイオン１２５を輸送するための調整可能な導管を提供することができ、マイクロ多孔性経路は、電極３００内の活性材料を制限し得る。

【００９２】
いくつかの実施態様では、電極３００は、１つ以上の追加の薄膜（単純にするために、図示せず）を含み得る。この１つ以上の追加の薄膜の各々は、異なる薄膜にわたって互いに相互接続された別々の集合体を含み得、その薄膜の少なくともいくつかは、異なる濃度レベルの集合体を有する。結果として、任意の薄膜の濃度レベルは、（グラデーションなどによって）変化させて、特定の電気抵抗（またはコンダクタンス）値を達成し得る。例えば、いくつかの実施態様では、集合体の濃度レベルは、最初の薄膜３１０と最後の薄膜との間（図１に描写されている方向１９５など）で次第に低減し得、及び／または個々の薄膜は、約１０ミクロン～約２００ミクロンの平均厚さを有し得る。加えて、または代替において、第１の薄膜３１０は、相対的に高い濃度の炭素質集合体を有し得、第２の薄膜３２０は、相対的に低い濃度の炭素質集合体を有し得る。いくつかの態様では、相対的に高い濃度の集合体は、相対的に低い電気抵抗に対応し、相対的に低い濃度の集合体は、相対的に高い電気抵抗に対応する。

【００９３】
ホスト構造３２８は、第１の集合体３１２及び／または第２の集合体３２２の露出した表面上に複数の活性部位を調製され得る。これらの活性部位、ならびに第１の集合体３１２及び／または第２の集合体３２２の露出した表面は、電極３００をバッテリ１００に組み込む前における、現場以外での電着を容易にし得る。電気めっきは、電流の印加及び／または変調による金属陽イオンの化学的還元を介してリチウム層３３０（ホスト構造３２８の露出した表面上のリチウムを含む）を作り出すことができるプロセスである。電極３００が図１のバッテリ１００のアノード１２０として機能する実施態様では、ホスト構造３２８は、リチウム層３３０は、約１～５マイクロメートル（μｍ）、５μｍ～２０μｍ、または２０μｍよりも大きい厚さを有するように電気めっきされ得る。いくつかの事例では、現場以外での電着は、バッテリ１００の組み立て前に、バッテリ１００とは別の場所で行われ得る。

【００９４】

様々な実施態様では、リチウム層３３０によって提供される過剰なリチウムは、バッテリ１００内で輸送するために利用可能なリチウムイオン１２５の数を増加させ得、それによって、（従来のリチウムイオン及び／またはリチウム硫黄バッテリと比較して）バッテリ１００の貯蔵容量、寿命、及び性能を増加させ得る。

【００９５】

いくつかの態様では、リチウム層３３０は、第１の集合体３１２及び／または第２の集合体３２２との化学反応に基づいて、リチウム介在グラファイト（$LiC_6$）及び／またはリチウム化グラファイトを生成し得る。交互のグラフェン層の間に介在されたリチウムは、バッテリ１００の動作サイクル中の電気化学的勾配の相違に起因して、電極３００内においてマイグレーションまたは輸送され得、それは、今度は、バッテリ１００のエネルギー貯蔵及び電力供給を増加させ得る。

【００９６】

図４は、いくつかの実施態様による、保護格子４０２を含む例示的なバッテリ４００の一部の略図を示している。いくつかの実施態様では、保護格子４０２は、バッテリ２００のアノード２２０上に配設され得る。他の実施態様では、保護格子４０２は、バッテリ２００（または他の好適なバッテリ）のカソード２１０上に配設され得る。いくつかの態様では、保護格子４０２は、図２の保護格子２８０の一例であり得る。保護格子４０２は、図１のバッテリ１００及び／または図２のバッテリ２００と同様の方法で、多くの構成要素（例えば、アノード、カソード、関連する集電体、炭素質材料、電解質、及びセパレータ）とともに機能し得る。

【００９７】

保護格子４０２は、互いに化学反応して（例えば、図６及び図８に示されるように）３Ｄ格子構造を生成することができる、三官能性エポキシ化合物及びジアミンオリゴマー系化合物を含み得る。いくつかの態様では、保護格子４０２は、ポリ硫化物内に存在するリチウムと化学結合することができる窒素原子及び酸素原子を提供することによって、バッテリ４００内のポリ硫化物のマイグレーションを防止し得、それによって、電解質１３０を通るポリ硫化物のマイグレーションを妨げる。結果として、リチウムイオン１２５は、図１のアノード１２０及びカソード１１０からより自由に輸送され得、それによって、バッテリ性能の尺度を増加させる。

【００９８】

カソード１１０の周期的な使用は、カソード１１０中に少なくとも部分的に延在する亀裂４０４の形成を引き起こし得る。一実施態様では、保護格子４０２は、亀裂４０４全体にわたって分散し得、それによって、周期的な使用中にカソード１１０内でのポリ硫化物の保持によって引き起こされる、カソード１１０の体積膨張中に破裂するカソード１１０の感受性を低減する。一実施態様では、図４の保護格子４０２は、二官能性またはより高次の官能性のエポキシ化合物と、アミンまたはアミド化合物との間の化学反応に基づく架橋された３Ｄ構造を有し得る。例えば、二官能性またはより高次の官能性のエポキシ化合物は、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（ＴＭＰＴＥ）、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、またはトリス（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレートであり得、二官能性またはより高次の官能性のアミン化合物は、ジヒドラジド硫黄酸化物（ＤＨＳＯ）、またはポリエーテルアミンのうちの１つであり得、例えば、主鎖内のオキシプロピレン単位の繰り返しを特徴とするＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ－２３０であり得る。

【００９９】

様々な実施態様では、それらの化合物を組み合わせて、任意の数の量、総量、比率、及び／または組成物で互いに反応させて、バッテリ４００の動作中に生成されたポリ硫化物との結合に関連する異なる性能能力を達成し得る。例えば、一実施態様では、１１３ｍｇのＴＭＰＴＥ、及び１３４ｍｇのＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ－２３０ポリエーテルアミンをともに混合し、１ｍＬ～１０ｍＬのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）または任意の他の溶媒で希釈し得る。追加の量のＴＭＰＴＥ及び／またはＪＥＦＦＡＭＩＮＥをとも

に混合し、ＴＨＦまたは任意の他の溶媒中で、１３４ｍｇのＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ－２３０ポリエーテルアミン毎に１１３ｍｇのＴＭＰＴＥの例示的な比率で希釈し得る。この実施態様について、概念実証（ＰＯＣ）データは、図４の保護格子４０２が約２．６重量％の、図１のカソード１１０または図２のカソード２１０の画定された重量を有することを示している。他の実施態様では、保護格子４０２は、約２重量％～２１重量％のカソード１１０及び／またはカソード２１０の重量を有し得、ここで、カソード１１０及び／またはカソード２１０のインピーダンスの増加は、保護格子４０２について、約１０重量％以上の重量レベルにおいて予想され得る。

【０１００】

様々な実施態様では、保護格子４０２は、－$NH_2$基及びエポキシ基のモル及び／またはモル濃度比に基づいて製造され得、二官能性またはより高次の官能性のエポキシと、アミンまたはアミド化合物との間の様々な形態の架橋にさらに適応し得る。いくつかの態様では、そのような形態の架橋は、例えば、１つの－$NH_2$基が２つのエポキシ基と化学結合され、１つのエポキシ基のみと化学結合する１つの－$NH_2$基を含む構成にさらに拡張し得る、完全に架橋された段階を含み得る。またさらに、１つ以上の実施態様では、過剰量（本明細書に提示された比率を上回る）の－$NH_2$基を含む混合物を調製して、保護格子４０２に追加のポリ硫化物結合能力を提供し得る。

【０１０１】

いくつかの他の実施態様では、保護格子４０２は、２０１ｇのＴＭＰＴＥを、１０９ｇ～２８３ｇのＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ－２３０ポリエーテルアミンと混合することによって調製され得る。次いで、結果として得られた混合物を、１Ｌ～２０Ｌの選択された溶媒（ＴＨＦなど）で希釈し得る。結果として得られた希釈溶液を、カソード１１０上に堆積し、及び／またはそれ以外の場合では配設して、１重量％～１０重量％の架橋剤含有率を達成し得る。追加のＴＭＰＴＥ及び／またはＪＥＦＦＡＭＩＮＥを一緒に混合し、ＴＨＦまたは別の好適な溶媒中で、１０９ｇ～２８３ｇのＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ－２３０ポリエーテルアミン毎に２０１ｇのＴＭＰＴＥの例示的な比率で希釈され得る。

【０１０２】

さらに他の実施態様では、保護格子４０２は、２０１ｇのＴＭＰＴＥを７４ｇ～２７８ｇのＤＨＳＯと混合することによって調製され得る。次いで、結果として得られた混合物を、１Ｌ～２０Ｌの選択された溶媒（ＴＨＦなど）で希釈し得る。結果として得られた希釈溶液を、カソード１１０上に堆積し、及び／またはそれ以外の場合では配設して、１重量％～１０重量％の架橋剤含有率を達成し得る。追加のＴＭＰＴＥ及び／またはＪＥＦＦＡＭＩＮＥを一緒に混合し、ＴＨＦまたは別の好適な溶媒中で、２０１ｇ～２７８ｇのＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ－２３０ポリエーテルアミン毎に２０１ｇのＴＭＰＴＥの例示的な比率で希釈され得る。

【０１０３】

一実施態様では、二官能性またはより高次の官能性のエポキシ化合物は、二官能性またはより高次の官能性アミン化合物と化学反応して、３Ｄ架橋形態の保護格子４０２を生成し得、それは、官能性エポキシ化合物及びアミン含有分子の両方を含み得る。いくつかの態様では、保護格子４０２は、図１のカソード１１０または図２のカソード２１０上に堆積されたときに、約１ｎｍ～５μｍの厚さを有し得る。

【０１０４】

いくつかの実施態様では、保護格子４０２は、カソード１１０またはカソード２１０の構造的な完全性を増加させ得、表面粗さを低減し得、カソード内のポリ硫化物を保持し得る。例えば、一実施態様では、保護格子４０２は、カソードの露出した表面上のシースとして機能し、かつポリ硫化物と結合して、それらのマイグレーション、及び電解質１３０への拡散を予防し得る。このようにして、本明細書に開示された主題の態様は、ポリ硫化物シャトル効果を抑制することによって、バッテリ容量減衰を防止（または少なくとも低減）し得る。いくつかの態様では、保護格子４０２はまた、図４のカソード内に形成され

た亀裂４０４を充填して、カソードコーティング材の完全性を改善し得る。様々な実施態様では、保護格子４０２は、溶媒の存在下でのドロップキャスティングプロセスによって調製され得、結果として得られた溶液は、カソード１１０の亀裂４０４内に浸透し、カソード１１０内のポリ硫化物と結合して、電解質１３０全体にわたるそれらのマイグレーション及び／または拡散を防止することができる。

【０１０５】

様々な実施態様では、保護格子４０２は、動作バッテリサイクル中に生成されたポリ硫化物中のリチウムと化学結合することができる窒素原子及び／または酸素原子を提供し得る。一例では、ポリ硫化物は、例えば、ＤＨＳＯによって提供される利用可能な窒素原子と結合し得る。別の例では、ポリ硫化物は、例えば、ＤＨＳＯによって提供される利用可能な酸素原子と結合し得る。さらに別の例では、ポリ硫化物は、他の利用可能な酸素原子と結合し得る。

【０１０６】

いくつかの他の実施態様では、上述したレシピは、ＴＭＰＴＥを、トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル９１０及び／またはトリス（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレートに置き換えることによって、変更することができる。様々な実施態様では、ジアミンオリゴマー系化合物は、通常、プロピレンオキシド（ＰＯ）、エチレンオキシド（ＥＯ）、または混合ＰＯ／ＥＯ構造のいずれかに基づくＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ－２３０、またはポリエーテル骨格を含有する他のポリエーテルアミン、例えば、ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ－４００、ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｔ－４０３であり得る（または含み得る）。保護格子４０２はまた、様々な濃度レベルの不活性分子、例えば、様々な長さのポリエチレングリコール鎖を含み得、これは、保護格子の機械的特性、ポリ硫化物中に存在するリチウムに対する様々な原子の化学結合を微調整することを可能にし得る。

【０１０７】

図５は、いくつかの実施態様による、フッ化錫（$SnF_2$）層を含むアノード構造５００の略図を示している。具体的には、この略図は、第１の領域Ａに関連付けられた構成要素の全てが第２の領域Ｂにおける同一の対応物を有する、アノード構造５００の切断概略図を描写しており、ここで、第１及び第２の領域Ａ及びＢは、集電体５２０の周りで反対の配向を有する。このように、第１の領域Ａの構成要素を参照した以下の説明は、第２の領域Ｂの構成要素と等しく適用可能である。いくつかの態様では、アノード５０２は、図１のアノード１２０、及び／または図２のアノード２２０の一例であり得る。

【０１０８】

考察したように、図１のバッテリ１００及び図２のバッテリ２００などのリチウム硫黄バッテリは、カソードに予め詰め込まれた硫黄が動作前及び動作中に電解質中に急速に溶解し得るという点で、変換化学型電気化学セルとして動作する。リチウム化されたアノードによって提供され得、及び／または電解質中に広く行きわたっている可能性があるリチウムは、アノードから電解質を通ってカソードに輸送するのに好適なリチウムイオン（Ｌｉ＋）に解離する。図１を参照して説明されるように、リチウムイオンの生成は、電子の対応する放出に関連付けられ、電子は、外部回路を介して流れて負荷に電力を供給することができる。しかしながら、リチウムがリチウムイオン及び電子に解離すると、リチウムイオンのうちのいくつかが、カソードで生成されたポリ硫化物と望ましくない反応をする可能性があり、したがって、出力電流または電圧を発生させるのにもはや利用可能ではない可能性がある。ポリ硫化物によるこのリチウムイオンの消費は、ホストセルまたはバッテリの全体的な容量を低減させ、また、セル故障をもたらし得るアノードの腐食も促進し得る。

【０１０９】

いくつかの実施態様では、保護層５１６は、セルの組み立てまたは形成中にアノード５０２の化学反応性を低減させ得る、パッシベーションコーティング材として設けられ得る。いくつかの態様では、保護層５１６は、リチウムイオンとポリ硫化物との間の化学反応

により引き起こされる腐食からアノード５０２を同時に保護しながら、リチウムイオンに対して透過性があり得る。他の実施態様では、保護層５１６は、天然のＳＥＩ及び／または従来の他のタイプのＡ－ＳＥＩを置き換えることができる、人工の固体電解質相間（Ａ－ＳＥＩ）であり得る。様々な実施態様では、保護層５１６は、アノード５０２上に配設された１つ以上のフィルムの上部にライナーとして堆積され得る。いくつかの態様では、保護層５１６は、バッテリの動作サイクルに関連付けられた電気化学反応中に形成する自己生成層であり得る。いくつかの態様では、保護層５１６は、５ミクロン未満である厚さを有し得る。他の態様では、保護層５１６は、０．１ミクロン～１．０ミクロンの厚さを有し得る。

【０１１０】

様々な実施態様では、アノード５０２上への保護層５１６の形成及び／または堆積を容易にし得る１つ以上の工学的添加剤が、バッテリの電解質内に提供され得る。他の実施態様では、工学的添加剤は、保護層５１６の活性成分であり得る。いくつかの態様では、保護層５１６は、アノードの第１の縁端部５１８$_1$及び第２の縁端部５１８$_2$からの望ましくないリチウム成長を防止することができる錫イオン及び／またはフッ化物イオンを提供することができる。

【０１１１】

勾配層５１４は、保護層５１６の真下のアノード５０２上に形成及び／または堆積され得る。様々な実施態様では、勾配層５１４は、アノード５０２内に含有されるか、またはそのアノードに関連付けられたリチウムが、アノード５０２からのリチウム含有樹枝状結晶の成長をもたらし得る、電解質５４０との望ましくない化学的相互作用及び／または反応に関与するのを防止することができる。勾配層５１４はまた、解離されたリチウムイオンとフッ化物イオンとの間の化学反応に基づいて、フッ化リチウムの生成も容易にし得る。考察されたように、アノード５０２内またはその近くにフッ化リチウムが存在すると、ポリ硫化物シャトル効果が減少し得る。例えば、フッ化リチウムの形成（例えば、利用可能なリチウムイオン及びフッ素イオンの形成）は、アノードの第１の縁端部５１８$_1$及び／または第２の縁端部５１８$_2$の全体にわたって均一に生じ得る。このようにして、アノード５０２の近くの電解質５４０中の高いリチウム濃度の局所化領域は、実質的に阻害される。結果として、アノードから長手方向に延在するリチウム含有樹枝状構造の形成に寄与するリチウム－リチウム結合は、それに対応して阻害され、それによって、リチウムイオンがアノード５０２から電解質に自由に通過する（例えば、バッテリ動作サイクル中に遭遇したときに）。いくつかの態様では、勾配層５１４全体にわたるリチウムの均一な分布は、バッテリ動作サイクル中のリチウムイオン束の均一性を増加させることができる。いくつかの態様では、勾配層５１４は、約５ナノメートル（ｎｍ）の厚さであり得る。

【０１１２】

１つ以上の実施態様では、勾配層５１４は、アノード５０２からのリチウム含有樹枝状成長を減少または防止するだけでなく、破裂することなく、ホストバッテリの動作サイクル中に、アノード５０２の膨張及び収縮する能力を増加させるように、ホストバッテリを構造的に強化し得る。いくつかの態様では、勾配層５１４は、段階のある濃度勾配（例えば、炭素、錫、及び／またはフッ素を含む１つ以上の形成材料及び／または成分）を有する３Ｄ構造を有し、これは、迅速なリチウムイオン輸送を容易にする。結果として、勾配層５１４は、全体的なバッテリ効率及び性能を著しく改善する。

【０１１３】

いくつかの実施態様では、勾配層５１４は、保護層５１６が成長または堆積され得る電気化学的に望ましい表面を提供することができる。例えば、いくつかの態様では、勾配層５１４は、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ニッケル、亜鉛、クロム、バナジウム、チタン、及び／または他の金属を含む（ただし、これらに限定されない）化合物及び／または有機金属化合物を含み得る。他の態様では、勾配層５１４は、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ニッケル、亜鉛、クロム、バナジウム、チタン、及び／または他の金属の酸化物、炭化物、及び／または窒化物を含み得る。

【０１１４】
いくつかの実施態様では、勾配層５１４は、薄片状グラフェン、少数層グラフェン（ＦＬＧ）、カーボンナノオニオン（ＣＮＯ）、グラフェンナノプレートレット、またはカーボンナノチューブ（ＣＮＴ）（ただし、これらに限定されない）を含む炭素質材料を含み得る。他の実施態様では、勾配層５１４は、炭素、酸素、水素、錫、フッ素、及び／または他の好適な化学化合物、及び／またはフッ化錫及び１つ以上の炭素質材料に由来する分子を含み得る。勾配層５１４は、異なる濃度レベルでアノード５０２上に直接的または間接的に調製及び／または堆積され得る。例えば、勾配層５１４は、９５重量％のフッ化錫の残部とともに５重量％の炭素質材料を含み得、これは、フッ化錫からのフッ素原子及び／またはフッ化物イオンの相対的に均一な解離をもたらし得る。

【０１１５】
他の好適な比率としては、９５％のフッ化錫を伴う５％の炭素質材料、９０％のフッ化錫を伴う１０％の炭素質材料、８５％のフッ化錫を伴う１５％の炭素質材料、８０％のフッ化錫を伴う２０％の炭素質材料、７５％のフッ化錫を伴う２５％の炭素質材料、７０％のフッ化錫を伴う３０％の炭素質材料、６５％のフッ化錫を伴う３５％の炭素質材料、６０％のフッ化錫を伴う４０％の炭素質材料、５５％のフッ化錫を伴う４５％の炭素質材料、５０％のフッ化錫を伴う５０％の炭素質材料、４５％のフッ化錫を伴う５５％の炭素質材料、４５％のフッ化錫を伴う５５％の炭素質材料、４０％のフッ化錫を伴う６０％の炭素質材料、３５％のフッ化錫を伴う６５％の炭素質材料、３０％のフッ化錫を伴う７０％の炭素質材料、２５％のフッ化錫を伴う７５％の炭素質材料、２０％のフッ化錫を伴う８０％の炭素質材料、１５％のフッ化錫を伴う８５％の炭素質材料、１０％のフッ化錫を伴う９０％の炭素質材料、５％のフッ化錫を伴う９５％の炭素質材料が挙げられる。次いで、以下でさらに説明されるように、フッ素原子及び／またはフッ化物イオンは、リチウムイオンと均一に反応及び結合して、フッ化リチウムを形成し得る。

【０１１６】
いくつかの実施態様では、アノード５０２とカソード（図５には図示せず）との間を循環するリチウムイオンは、勾配層５１４内に錫リチウム合金領域５１２を生成し得る。いくつかの態様では、ホストバッテリの動作サイクルは、錫リチウム合金領域５１２内にフッ化リチウムの均一な分散をもたらし得る。フッ化リチウムの均一な分散は、フッ化錫層５１０（ならびに勾配層５１４及び／または保護層中に分散した可能性がある追加のフッ化錫）内のフッ化錫（ＩＩ）（$SnF_2$）の少なくともいくつかの脱フッ素反応を容易にし得る。脱フッ素反応によって利用可能になったフッ素原子及び／またはフッ化物イオンは、アノード５０２内またはその近くに存在するリチウムイオンのうちの少なくともいくつかと化学結合して、フッ化リチウム（ＬｉＦ）を作り出し得、それに応じて、リチウムイオンのうちの少なくともいくつかが互いに結合し、かつアノード５０２からのリチウム樹枝状成長を作り出すことを防止し得る。

【０１１７】
例えば、フッ化錫の中に存在するフッ素原子及び／またはフッ化物イオンのうちの少なくとも一部分は、保護層５１６から解離し、１つ以上の化学反応を介して錫イオン（$Sn^{2+}$）及びフッ素イオン（$2F^-$）を生成し得る。保護層５１６から解離したフッ素原子及び／またはフッ化物イオンは、電解質５４０内に存在し、及び／または保護層５１６もしくは勾配層５１４の全体にわたって分散されたリチウムイオンのうちの少なくともいくつかに化学結合し得る。いくつかの態様では、解離したフッ素原子は、錫リチウム合金領域５１２内にＬｉ－Ｆ結合またはＬｉ－Ｆ化合物を形成し得る。他の態様では、解離したフッ素原子は、勾配層５１４内にフッ化錫層５１０を形成し得る。

【０１１８】
追加的に、一実施態様では、脱フッ化錫フッ化物の少なくとも一部は、勾配層５１４全体にわたって均一に分散して、フッ化リチウム（ＬｉＦ）結晶を生成し得る。フッ化リチウム結晶は、電気絶縁体として機能し得、電子が、アノード５０２から、アノード５０２の第１の縁端部$518_1$及び／または第２の縁端部$518_2$を介して、電解質５４０中に

流れるのを防止し得る。

【０１１９】

様々な実施態様では、勾配層５１４は、原子層堆積（ＡＬＤ）、化学気相堆積（ＣＶＤ）、または物理的気相堆積（ＰＶＤ）のうちの１つ以上によって、アノード５０２上に堆積され得る。例えば、ＡＬＤを使用して、例えば、高圧接合プロセス中に電解質５４０と少なくとも部分的に反応するＡＬＤフィルムなどの保護フィルムをアノード５０２上に堆積し得る。したがって、ＡＬＤフィルムを使用して、リチウム移動のために利用可能な原子平面を使用して、保護層５１６または勾配層５１４を生成し得る。そのようなリチウム移動は、少数層グラフェン（ＦＬＧ）またはグラファイトについて観察したものと原理的に同様であり得、ＦＬＧまたはグラファイト中の交互構造のグラフェン層は、酸化チタンリチウム（ＬＴＯ）、リン酸鉄リチウム（$PO_3$）（ＬＦＰ）として含まれる様々な形態のリチウムイオンを介在する。介在されたリチウム、例えば、ＬＴＯ及び／またはＬＦＰについて説明された形態は、配向されて、リチウム原子及び／またはリチウムイオンの迅速な輸送及び／または拡散を容易にし得、これは、前述されたように、（例えば、フッ化錫層５１０及び／または他所における）フッ化リチウムの形成及び／または合成を促進し得る。介在されたリチウムの追加の形態、例えば、ペロブスカイトチタン酸リチウムランタン（ＬＬＴＯ）はまた、アノード５０２内にリチウムを貯蔵するようにも機能し得る。

【０１２０】

いくつかの実施態様では、勾配層５１４は、炭素及び／または炭素質材料の様々な異なるタイプ及び／または形態を含み得、各々は、電解質５４０及び／またはアノード５０２内に存在する汚染物質（ポリ硫化物など）との、炭素の反応性を調整するように選択または構成することができる１つ以上の物理的属性を有する。いくつかの態様では、選択可能な物理的属性には、多孔性、表面積、表面官能化、または導電性が含まれ得る（ただし、これらに限定されない）。追加的に、勾配層５１４は、炭素質材料の１つ以上の物理的属性を調整して、炭素質材料によって供給される炭素と、電解質５４０及び／またはアノード５０２内に存在するポリ硫化物との所望の炭素の反応性を達成するために使用することができる、結合剤または他の添加剤を含み得る。

【０１２１】

一実施態様では、勾配層５１４内の炭素質材料は、不要な汚染物質を捕捉することができ、それによって、汚染物質がアノード５０２の露出した表面で利用可能なリチウムと化学反応することを防止することができる。代わりに、不要な汚染物質（例えば、ポリ硫化物）は、勾配層５１４内の炭素質材料の様々な露出した表面と（例えば、炭素－リチウム相互作用を介して）化学反応し得る。いくつかの実施態様では、勾配層５１４内の炭素質材料は、利用可能なリチウムに凝集し得る。炭素質材料とリチウムイオンとの間の凝集度は、勾配層５１４の調製中に誘発される化学反応を介して選択または修正され得る。

【０１２２】

いくつかの実施態様では、様々な炭素同素体が、勾配層５１４内に（例えば、錫リチウム合金領域５１２及び／またはフッ化錫層５１０の１つ以上の部分に）組み込まれ得る。これらの炭素同素体は、１つ以上の反応物で官能化され得、勾配層５１４及び電解質５４０内のカーボンナノダイヤモンドの界面においてシーラント層及び／または領域を形成するために使用され得る。いくつかの態様では、カーボンナノダイヤモンドは、アノード５０２及び／または勾配層５１４の機械的堅牢性を増加させることができる。他の態様では、カーボンナノダイヤモンドはまた、アノード５０２の外側にあるバッテリの画定領域内にポリ硫化物を保持する方法で、電解質５４０中に存在するポリ硫化物を微小に閉じ込め及び／または結合することによって、ポリ硫化物シャトル効果を低減するために使用することができる、露出した炭素質表面を提供することもできる。

【０１２３】

代替的に、他の実施態様では、勾配層５１４内のカーボンナノダイヤモンドは、特定の$L_A$寸法（例えば、$sp^2$混成軌道炭素）、還元された酸化グラフェン（ｒＧＯ）、及び／またはグラフェンを有する表面及び／または領域を含む、炭素及び／または炭素質材料

で置き換えることができる。いくつかの態様では、本明細書に開示された炭素質材料をバッテリ内で使用することは、炭素積層化及び勾配層５１４内の層形成を増加させることができる。剥離及び酸化された炭素質材料はまた、（剥離及び酸化されていない炭素質材料と比較して）勾配層５１４内により均一な層状構造をもたらし得る。いくつかの態様では、水酸化テトラブチルアンモニウム（ＴＢＡ）及び／またはジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）などの溶媒を、本明細書に開示された炭素質材料に適用して、勾配層５１４内の露出した炭素質表面の湿潤を増加させ得る。

【０１２４】

いくつかの実施態様では、勾配層５１４を形成するため使用されるスラリーをドープして、勾配層５１４内の炭素質材料の結晶構造を改善するか、または別様に影響を与え得る。例えば、特定のドーパントの添加は、特定の対応する方法で、炭素質材料の結晶構造に影響を与えることができ、（例えば、炭素質材料内の露出した炭素原子へのグラフト化を介して）勾配層５１４内に官能基を付加し得る。

【０１２５】

いくつかの実施態様では、フッ素含有官能基またはシリコン含有官能基のうちの１つ以上で官能化された露出した表面を有する炭素質材料が、勾配層５１４内に含まれ得る。他の実施態様では、フッ素含有官能基またはシリコン含有官能基のうちの１つ以上で官能化された露出した表面を有する炭素質材料が、勾配層５１４の下に堆積されて、勾配層５１４とアノード５０２との間の界面上に安定したＳＥＩを形成し得る。一実施態様では、安定したＳＥＩは、保護層５１６を置き換え得る。いくつかの実施態様では、勾配層５１４は、リチウム及び炭素相間を有する他の技術を使用して、アノード５０２上にスラリーキャスト及び／または堆積され得、これらのいずれかは、シリコン及び／または窒素で官能化されて、アノード５０２の露出した表面に向かうポリ硫化物の拡散及びマイグレーションを阻害し得る。追加的に、特定のポリマー及び／または架橋剤を勾配層５１４内に組み込んで、勾配層５１４を機械的に強化するか、勾配層５１４を横断するリチウムイオン輸送を改善するか、または勾配層５１４を横断するリチウムイオン流束の均一性を増加させることができる。勾配層５１４内に組み込むのに好適な例示的なポリマー及び／またはポリマー材料は、ポリ（エチレンオキシド）及びポリ（エチレンイミン）を含み得る。勾配層５１４内に組み込むのに好適な例示的な架橋剤には、無機リンカー（例えば、ホウ酸塩、アルミ酸塩、ケイ酸塩）、多官能性有機分子（例えば、ジアミン、ジオール）、ポリ尿素、または高分子量（ＭＷ）（例えば、＞１０，０００ダルトン）カルボキシルメチルセルロース（ＣＭＣ）が含まれ得る。

【０１２６】

勾配層５１４を生成するための様々な製造方法が使用され得る。一実施態様では、勾配層５１４の堆積及び／または形成の前に、アノード５０２と電解質５４０との間の界面の直接コーティングは、担体（例えば、溶媒、結合剤、ポリマー）に溶解した炭素質材料及び他の化学物質の分散を用いて行われ得る。別の実施態様では、勾配層５１４の堆積は、別個の動作として行われ得るか、またはアノード５０２上にキャストすることができるスラリー中に、様々な他の活性成分（例えば、金属、炭素質材料、フッ化錫など）が添加され得る。代替的に、別の実施態様では、保護層５１６は、カレンダロール積層プロセスによって、アノード５０２上に直接転写され得る。保護層５１６及び／または勾配層５１４はまた、部分的に硬化されるリチウムイオン導電性エポキシを組み込んで、例えば、カレンダロール積層プロセス中にリチウムとの密着力をより良く増加させ得る。

【０１２７】

一実施態様では、炭素包含層構造（図５には図示せず）が、勾配層５１４の置き換えとして、アノード５０２上に配設され得る。この炭素包含層構造は、リチウム移動のために利用可能な原子平面を含み得、バッテリの様々な部分におけるフッ化リチウムの形成を誘導することができる方法で、保護層５１６全体にわたって、電解質５４０によって提供されたリチウムイオンを均一に輸送することができる。様々な実施態様では、炭素包含層構造は、少数層グラフェン（ＦＬＧ）またはグラファイトの１つ以上の配置を含み得、及び

／またはリチウムを介在して、酸化錫リチウム（ＬＴＯ）、リン酸鉄リチウム（ＬＦＰ）、ペロブスカイトチタン酸リチウムランタン（ＬＬＴＯ）を含む１つ以上の反応生成物を生成することができる。

【０１２８】

いくつかの実施態様では、フッ化錫層５１０は、保護層５１６、勾配層５１４、またはアノード５０２の銅包含表面及び／または領域の腐食を含む、腐食に対する保護層として機能し得る。いくつかの態様では、フッ化錫層５１０はまた、リチウム堆積のために好適な均一な種層を提供することもでき、それによって、樹枝状結晶の形成を阻害することができる。追加的に、いくつかの実施態様では、フッ化錫層５１０は、１つ以上のリチウムイオン介在化合物を含み得、任意の１つ以上は、低電圧ペナルティを有する。好適なリチウムイオン介在化合物には、グラファイト炭素（例えば、グラファイト、グラフェン、還元されたグラフェン酸化物（ｒＧＯ）を含まれ得る。一実施態様では、アノード５０２の製造中に、リチウムイオンは、フッ化錫層５１０内の露出した炭素質表面上にめっきされる前に介在する傾向があり得る。このようにして、フッ化錫層５１０は、リチウムめっき及び／または電気めっき操作の開始前に、種層として容易に機能するための均一なＬｉ分布を有するであろう。

【０１２９】

一実施態様では、１つ以上の共形的なコーティング材が、アノード５０２の一部の上に適用され得、結果として得られた共形的なコーティング材は、アノード５０２の第１の縁端部$５１８_{1}$及び／または第２の縁端部$５１８_{2}$に接触及び適合する。いくつかの態様では、共形的なコーティング材は、第１のスペーサ縁端部保護領域$５３０_{1}$及び第２のスペーサ縁端部保護領域$５３０_{2}$として開始し得、これらのスペーサ縁端部保護領域は、保護層５１６、錫リチウム合金領域５１２、及び／またはフッ化錫層５１０のうちの１つ以上と反応するか、または別様にはそれらを組み合わせて、アノード５０２内のリチウムと、電解質中に懸濁された様々な物質、例えば、銅（Ｃｕ）との間の表面及び／または界面を少なくとも部分的に封止及び保護する共形的なコーティング材５４４を形成する。いくつかの態様では、共形的なコーティング材５４４内に存在するフッ化錫からのフッ素原子の解離は、リチウム樹枝状結晶を形成または成長させるのではなく、アノード５０２内のリチウムと反応して、フッ化リチウムを形成し得る。このようにして、共形的なコーティング材５４４は、アノード５０２からのリチウム樹枝状結晶の形成または成長を減少させ得る。

【０１３０】

共形的なコーティング材５４４は、任意の数の異なる厚さで、アノード５０２上に堆積または配設され得る。いくつかの態様では、共形的なコーティング材５４４の厚さは、５μｍ未満であり得る。他の態様では、共形的なコーティング材５４４の厚さは、２μｍ未満であり得る。いくつかの他の態様では、共形的なコーティング材５４４の厚さは、１μｍ未満であり得る。これらの厚さレベルは、バッテリサイクル中にアノード５０２に向かうポリ硫化物のマイグレーションを妨げることができ、それによって、リチウムイオンの少なくともいくつかがポリ硫化物と反応するのを防止する。ポリ硫化物と反応しないリチウムイオンは、バッテリの放電サイクル中にアノードからカソードに輸送するために利用可能である。

【０１３１】

共形的なコーティング材５４４（ならびに保護層５１６及び勾配層５１４）は、アノード５０２の第１の縁端部$５１８_{1}$及び／または第２の縁端部$５１８_{2}$に向かってリチウムイオン束を固有に調整することができ、それによって、アノード５０２の腐食を防止することができる。そのような調整は、ポリシリコン（ポリＳｉ）ゲートの製造中に使用されるゲートスペーサと同様の方法で機能し得る。具体的には、ゲートスペーサまたはゲート側壁構成体を使用して、集積回路（ＩＣ）の製造中にポリシリコンゲートを保護し、かつ機械的に支持し得る。同様に、図５のアノード５０２のための共形的なコーティング材５４４によって提供される縁端部保護は、アノード５０２の第１の縁端部$５１８_{1}$及び／ま

たは第２の縁端部５１８$_2$に向かうリチウムイオン束を調整し、それによって、アノード５０２の腐食を防止する。アノード５０２のための共形的なコーティング材５４４によって提供されるこのタイプの縁端部保護は、円筒形セル、積層形セル、及び／または同様の他のもの（ただし、これらに限定されない）などの他のバッテリ、及び／または電気セルフォーマット及び／または構成に等しく適用し得、様々な構成体は、これらの設計の各々のパラメータ内に適合するように特別に設計される。

【０１３２】

いくつかの実施態様では、共形的なコーティング材５４４、保護層５１６、及び／またはアノード５０２上の勾配層５１４の製造及び／または堆積は、アノード５０２が組み込まれているバッテリまたはセル構成のタイプ、例えば、パウチ形セル及び／またはプリズム形セルと比較した円筒形セルに依存し得る。一実施態様では、円筒形セルについて、金属アノードは、電気活性材料、典型的には、金属リチウム、及び／またはリチウム含有合金、例えば、リチウムを含むグラファイト及び／または他の炭素質複合材、ならびに任意の単独一様材料もしくは多層シート材料から構成され得る。一例では、図５の例に描写されているように、アノード５０２として使用される固体金属リチウム箔は、集電体５２０として使用される銅基材に取り付けられて、電子がタブ５４６を介して外部負荷に移動することを容易にし得る。他の実施態様では、バッテリ５００は、集電体５２０のないアノード５０２を含み得、そこでは、アノード５０２内に含有された炭素質材料は、回路に結合された導電性媒体を提供し得る。

【０１３３】

いくつかの実施態様では、アノード構造５００は、心棒の周りを巻くことによって、電気化学セル及び／またはバッテリに組み込まれ得る。円筒形セルのレイアウトは、典型的には、アノード構造５００などの両面アノードを使用する。いくつかの実施態様では、アノード構造５００を使用する円筒形セル構造は、共形的なコーティング材５４４を使用して、アノード５０２の第１の縁端部５１８$_1$及び／または第２の縁端部５１８$_2$を保護し得る。共形的なコーティング材５４４によって提供される均一な保護は、本明細書では「縁端部保護」と称され得る。一実施態様では、この縁端部保護は、保護層５１６のサイズ及び／または面積を拡張して、アノードの任意の幾何学的に誘発される縁端部効果、例えば、表面粗さを超えて重複することによって、アノード構造５００を使用するセルに組み込まれ得る。

【０１３４】

他の実施態様では、アノード構造５００は、パウチ形セル及び／またはプリズム形セル中に組み込まれ得る。一般に、パウチ形セル及び／またはプリズム形セルの２つの構成体が製造され得、以下を含み、すなわち、（１）：ゼリーロール型セル（例えば、産業界では、リチウムポリマーバッテリとして見られる）であり、２つの心棒巻線電極が、前述したように、円筒形セルと同様の方法で製造され得、（２）：積層プレート型セルであり、これは、予めキャスト及び／または予め積層されて調製されたアノードのシートから切断され得、例えば、アノード５０２の保護されていない縁端部（積層プレート型構成で調製された場合）が露出しており、セル内の腐食、高速イオン流束、及び露出に対して脆弱である。積層プレート型構成の共形的なコーティング材５４４は、アノード５０２を保護して、電解質５４０中のリチウムの過飽和を防止し得る。このようにして、共形的なコーティング材５４４は、バッテリの動作サイクル中に、アノード５０２上のリチウムめっきを制御することができる。

【０１３５】

いくつかの実施態様では、１つ以上の化学反応は、電解質５４０とアノード５０２との間で、セルアセンブリまたはセル休止期間中に発生し得る（溶媒分解及び／または添加剤反応を伴う）。これらの化学反応は、共形的なコーティング材５４４の生成を支援し得る。いくつかの態様では、（例えば、室温及び／または２０℃に対して）上昇された温度及び／または低減された温度は、共形的なコーティング材５４４のリチウム誘導重合のための刺激として使用され得る。例えば、リチウム誘導重合は、１つ以上の触媒の存在下で、

及び／またはリチウム金属及びその関連する化学反応性を誘発剤として使用することによって発生し得、その誘発剤は、アノード構造５００及び／または共形的なコーティング材５４４のうちの任意の１つ以上の層内で成分種のフリーラジカルベースの重合を開始する。追加的に、正方向または逆方向のいずれかの電気バイアス下での電気化学反応を使用して、共形的なコーティング材５４４をアノード５０２上に製造及び／または堆積することができ、ならびに二次金属及び／または塩を添加剤として使用することができ、この添加剤は、分解して、電解質５４０に露出したアノード５０２内の第１の縁端部$５１８_{1}$及び／または第２の縁端部$５１８_{2}$の金属リチウム上に合金を形成することができる。例えば、好適な添加剤は、例えば、リチウムと共合金化するためか、またはアノード５０２の第１の縁端部$５１８_{1}$及び／または第２の縁端部$５１８_{2}$へのリチウム移動を低減するためのブロック層として使用されるために所望される、１つ以上の金属種を含有し得る。

【０１３６】

図６は、いくつかの実施態様による、図５のアノード構造５００の拡大部分６００の概略図を示している。この拡大部分６００は、図５に示されるように、第１の縁端部$５１８_{1}$及び／または第２の縁端部$５１８_{2}$に対して直交する方向に、第１のスペーサ縁端部保護領域$５３０_{1}$及び第２のスペーサ縁端部保護領域$５３０_{2}$（図６では、総称して、縁端部保護領域５３０と称される）の配置を例解している。結果として、縁端部保護領域５３０は、構造及び／または格子に組織化された炭素質材料６１０を含み得、リチウムイオンが縁端部保護領域５３０を横切ってアノード５０２から不必要に逃げ出すのをブロックし得る。このようにして、リチウムイオンの解離、流束、輸送、及び／または他の移動は、図６の拡大部分６００（ならびに、図５のアノード構造５００）全体にわたって効果的にチャネル化され得、それによって、最適なバッテリ動作サイクルをもたらす。いくつかの実施態様では、縁端部保護領域を生成するために使用される炭素質材料６１０には、少数層グラフェン（ＦＬＧ）、多数層グラフェン（ＭＬＧ）、グラファイト、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、カーボンナノオニオン（ＣＮＯ）などが含まれ得る。炭素質材料６１０（例えば、図８Ａ、図８Ｂ、図９Ａ、図９Ｂ、図１０Ａ、及び／または図１０Ｂに示される）は、様々な濃度レベルで合成されるか、自己核形成されるか、または他の方法でともに連結されて、縁端部保護領域５３０の完璧な調整能力を提供することができる。例えば、その密度、厚さ、及び／または組成物は、保護層５１６または勾配層５１４を超えるリチウムイオン透過を低減し、それに応じてリチウムイオン透過を促すように設計され得る。いくつかの実施態様では、縁端部保護領域５３０の厚さは、５μｍ未満であり得る。他の態様では、縁端部保護領域５３０の厚さは、２μｍ未満であり得る。いくつかの他の態様では、縁端部保護領域５３０の厚さは、１μｍ未満であり得る。いくつかの実施態様では、導電性添加剤６４０は、炭素質材料６１０、ならびに結合剤６２０に添加され得る。

【０１３７】

図７は、いくつかの実施態様による、ポリマーネットワーク７１０の略図を示している。いくつかの態様では、ポリマーネットワーク７１０は、図２のポリマーネットワーク２８５の一例であり得る。ポリマーネットワーク７１０は、アノード７０２上に配設され得る。アノード７０２は、任意の数のアルカリ金属含有ナノ構造またはマイクロ構造を含む１つ以上の露出した表面を有するアルカリ金属層として形成され得る。アルカリ金属には、リチウム、ナトリウム、亜鉛、インジウム、及び／またはガリウム（ただし、これらに限定されない）が含まれ得る。アノード７０２は、バッテリの動作サイクル中にアルカリイオンを放出し得る。

【０１３８】

炭素質材料の層７１４は、フッ素化ポリマー鎖でグラフトされて、アノード７０２の１つ以上の露出した表面上に堆積され得る。グラフト化は、炭素質材料を、１つ以上のラジカル開始剤、例えば、過酸化ベンゾイル（ＢＰＯ）またはアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）を用いて活性化することと、その後のモノマー分子と反応させることと、に基づき得る（例えば、それらによって開始され得る）。ポリマーネットワーク７１０は、互

いにともに架橋されたフッ素化ポリマー鎖、及び層７１４の炭素質材料に基づき得、このため、層７１４は、ポリマーネットワーク７１０の生成中に消費される。いくつかの実施態様では、ポリマーネットワーク７１０は、約０．００１μｍ～５μｍの厚さを有し得、約０．００１重量％～２重量％のフッ素化ポリマー鎖を含み得る。いくつかの他の実施態様では、ポリマーネットワーク７１０は、約５重量％～１００重量％のフッ素化ポリマー鎖でグラフトされた複数の炭素質材料と、フッ素化ポリマー、もしくは１つ以上の非フッ素化ポリマー、もしくは１つ以上の架橋可能なモノマー、またはそれらの組み合わせの残部と、を含み得る。一実施態様では、フッ素化ポリマー鎖でグラフトされた炭素質材料は、５重量％～５０重量％のフッ素化ポリマー鎖と、残部の炭素質材料と、を含み得る。

【０１３９】

バッテリサイクル中、ポリマーネットワーク７１０内の炭素－フッ素結合は、新たに形成したリチウム金属と化学結合して、炭素－リチウム結合（Ｃ－Ｌｉ）に変換し得る。これらのＣ－Ｌｉ結合は、今度は、ウルツ反応７５０を介してポリマーネットワーク７１０内の炭素－フッ素結合と反応して、新たに形成されたＣ－Ｃ結合によってポリマーネットワークをさらに架橋し、アルカリ金属含有フッ化物（フッ化リチウム（ＬｉＦ）など）を形成し得る。アルカリ金属含有フッ化物の均一な形成につながる追加のポリマーネットワーク架橋は、それによって、アノード７０２に関連付けられたアルカリ金属樹枝状結晶の形成７４０を抑制し、それによって、バッテリ性能及び寿命を改善し得る。一実施態様では、層７１４中の炭素質材料の１つ以上の露出したグラフェン表面への、フッ素化ｍ／アクリレート（ＦＭＡ）のグラフト化は、例えば、グラフェングラフトポリＦＭＡなどの形成につながる有機溶液中で行われ得る。露出したグラフェン表面上の炭素－フッ素結合の組み込みにより、ウルツ反応７５０が、炭素－フッ素結合と、アノード７０２によって提供されたアルカリ金属（例えば、リチウム）の金属表面との間で生じることが可能になり得る。このようにして、ウルツ反応７５０の完了により、ポリマーネットワーク７１０の形成がもたらされ得る。いくつかの態様では、ポリマーネットワーク７１０は、ウルツ反応７５０の完了に従って密度勾配７１６を含み得る。この密度勾配７１６は、相互接続されたグラフェンの薄片を含み得、その現場で形成された１つ以上の金属フッ化物塩で注入され得る。追加的に、層の多孔性及び／または機械的特性は、各々が固有の及び／または別個の物理的構造を有する炭素の充填、及び／または官能化炭素の組み合わせによって調整され得る。

【０１４０】

いくつかの実施態様では、密度勾配７１６内の炭素質材料は、平坦なグラフェン、しわ状グラフェン、複数のカーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、または複数のカーボンナノオニオン（ＣＮＯ）のうちの１つ以上を含み得る（例えば、図８Ａ及び／図８Ｂに描写されているように、また、図９Ａ～９Ｂ及び図１０Ａ～１０Ｂの顕微鏡写真に示されるように）。一実施態様では、グラフェンナノプレートレットは、ポリマーネットワーク７１０全体にわたって分散され、かつポリマーネットワーク内で互いに隔離され得る。グラフェンナノプレートレットの分散は、１つ以上の異なる濃度レベルを含む。一実施態様では、グラフェンナノプレートレットの分散は、フッ素化ポリマー鎖のうちの少なくともいくつかで官能化された炭素質材料のうちの少なくともいくつかを含み得る。

【０１４１】

例えば、フッ素化ポリマー鎖には、２，２，３，３，４，４，５，５，６，６，７，７－ドデカフルオロヘプチルアクリレート（ＤＦＨＡ）、３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート（ＨＤＦＤＭＡ）、２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロペンチルメタクリレート（ＯＦＰＭＡ）、テトラフルオロプロピルメタクリレート（ＴＦＰＭ）、３－［３，３，３－トリフルオロ－２－ヒドロキシ－２－（トリフルオロメチル）プロピル］ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イルメタクリレート（ＨＦＡモノマー）、または２，３，４，５，６－ペンタフルオロスチレン（ＰＦＳｔ）を含むビニル系モノマーを含む１種以上のアクリレートまたはメタクリレートモノマーが含まれ得る。

【０１４２】
いくつかの実施態様では、フッ素化ポリマー鎖は、炭素質材料の層の表面にグラフトされ得、それによって、ウルツ反応７５０を介して、アノードのアルカリ金属の１つ以上の表面と化学的に相互作用し得る。有機化学、有機金属化学、及び無機主族ポリマーでは、ウルツ反応は、カップリング反応であり、この反応によって、２つのハロゲン化アルキルが、乾燥エーテル溶液中でナトリウム金属（またはいくつかの他の金属）と反応して、高級アルカンを形成する。この反応において、ハロゲン化アルキルは、アルカリ金属、例えば、ナトリウム金属により乾燥エーテル（水分を含まない）溶液中で処理されて、高級アルカンを形成する。ウルツ反応のナトリウム中間生成物が高極性及び高反応性の炭素－ナトリウム金属結合である場合、これは、今度は、炭素－ハロゲン化合物結合と化学反応して、新たに形成されたＣ－Ｃ結合及びナトリウムハロゲン化合物をもたらす。新しい炭素－炭素結合の形成により、偶数個の炭素原子を含有する高級アルカンの調製のために、ウルツ反応を使用することが可能になり、例えば、次式の通りである。

$$2R-X+2Na \rightarrow R-R+2Na^{+}X^{-} \qquad (式１)$$

【０１４３】
その他の金属もまた、特に銀、亜鉛、鉄、活性化銅、インジウム、及びマンガンと塩化銅との混合物が、ウルツ結合に影響を与えるために使用されている。ハロゲン化アリールを扱う関連する反応は、ウルツ－フィッティッヒ反応と呼ばれる。これは、フリーラジカル中間体の形成、及びその後の不均化反応によって、アルケンが生成されることを説明することができる。ウルツ反応７５０は、アルケン生成物を生成する副反応を可能にするフリーラジカルメカニズムを通じて生じる。いくつかの実施態様では、上述したウルツ反応に関連付けられる化学的相互作用は、アルカリ金属フッ化物、例えば、フッ化リチウムを形成し得る。

【０１４４】
一実施態様では、ポリマーネットワーク７１０は、アノード７０２と接触する界面層７１８を含み得る。保護層７２０は、界面層７１８の上部に配設され得、それは、アノード７０２とポリマーネットワーク７１０との間の界面におけるウルツ反応７５０に基づき得る。界面層７１８は、（例えば、フッ素化ポリマーなどの）相対的に高い架橋密度、高い金属フッ化物濃度、及び相対的に低い炭素－フッ素結合濃度を有し得る。界面層７１８とは対照的に、保護層７２０は、相対的に低い架橋密度、低い金属フッ化物濃度、及び高い炭素－フッ素結合濃度を有し得る。

【０１４５】
いくつかの実施態様において、界面層７１８は、メタクリレート（ＭＡ）、アクリレート、ビニル官能基、またはエポキシ官能基とアミン官能基との組み合わせなど、架橋可能なモノマーを含み得る。一実施態様では、保護層７２０は、密度勾配７１６によって特徴付けられ得る。このようにして、密度勾配７１６は、保護層７２０の１つ以上の自己回復特性に関連付けられ得、及び／またはポリマーネットワーク７１０を強化し得る。いくつかの実施態様では、保護層７２０は、バッテリサイクル中にアノード７０２からのアルカリ金属樹枝状結晶の形成７４０をさらに抑制することができる。

【０１４６】
動作上、界面層７１８は、アノード７０２の長さにわたる界面において金属フッ化物、例えば、フッ化リチウムを均一に生成することによって、アノード７０２に関連するアルカリ金属樹枝状結晶の形成７４０を抑制することができる。この均一な金属フッ化物の生成は、例えば、金属フッ化物への変換を介して、樹枝状結晶の表面の分解を引き起こして、最終的にアルカリ金属樹枝状結晶の形成７４０を抑制する。追加的に、残りの樹枝状結晶上でのフッ素化ポリマー鎖の架橋は、アルカリ金属樹枝状結晶の形成７４０をさらに抑制することができる。いくつかの実施態様では、密度勾配７１６は、フッ素化ポリマー鎖間の架橋の程度を制御するように調整され得る。

【０１４７】
図８Ａは、いくつかの実施態様による、勾配多孔性を有する例示的な炭素質粒子８００

の簡略化された断面図を示している。炭素質粒子８００は、反応器内で合成されて、図１のカソード１１０及び／またはアノード１２０、図２のカソード２１０及び／またはアノード２２０、または図３の電極３００を生成するための制御方法で出力され得る。物質の組成物とも称され得る、炭素質粒子８００はまた、内部で互いに入れ子になった複数の領域を含む。各領域は、少なくとも第１の多孔性領域８１１及び第２の多孔性領域８１２を含み得る。第１の多孔性領域８１１は、複数の第１の細孔８０１を含み得、第２の多孔性領域８１２は、複数の第２の細孔８０２を含み得る。いくつかの態様では、各領域は、第１の細孔８０１のうちの少なくともいくつかによって直近の隣接領域から分離され得る。第１の細孔８０１は、炭素質粒子８００の第１の多孔性領域８１１全体にわたって分散され得、第２の細孔８０２は、炭素質粒子８００の第２の多孔性領域８１２全体にわたって分散され得る。このようにして、第１の細孔８０１は、第１の細孔密度に関連付けられ得、第２の細孔８０２は、第１の細孔密度とは異なる第２の細孔密度に関連付けられ得る。いくつかの態様では、第１の細孔密度は、約０．０立方センチメートル（ｃｃ）／ｇ～２．０ｃｃ／ｇであり得、第２の細孔密度は、約１．５～５．０ｃｃ／ｇであり得る。いくつかの態様では、第１の細孔８０１は、ポリ硫化物８２０を保持するように構成され得、第２の細孔８０２は、炭素質粒子８００の出口経路を提供し得る。

【０１４８】

炭素質粒子８００の群は、ともに連結されて、炭素質集合体（簡略のため、図示せず）を形成することができ、炭素質集合体の群は、ともに連結されて、炭素質凝集体（単純にするため、図示せず）を形成することができる。いくつかの実施態様では、第１の細孔８０１及び第２の細孔８０２は、炭素質粒子８００のそれぞれの群によって形成された集合体全体にわたって分散され得る。いくつかの態様では、第１の多孔性領域８１１は、第２の多孔性領域８１２によって少なくとも部分的に封入され得、そのため、それぞれの凝集体は、第１の細孔８０１のうちのいくつか、及び／または第２の細孔８０２のうちのいくつかを含み得る。

【０１４９】

いくつかの実施態様では、炭素質粒子８００は、２０ｎｍ～１５０ｎｍのおおよその範囲内の主要寸法「Ａ」を有し得、炭素質粒子８００の群によって形成された集合体は、２０ｎｍ～１０μｍのおおよその範囲内の主要寸法を有し得、集合体の群によって形成された凝集体は、０．１μｍ～１，０００μｍのおおよその範囲内の主要寸法を有し得る。いくつかの態様では、第１の細孔８０１及び第２の細孔８０２のうちの少なくともいくつかは、１．３ｎｍ～３２．３ｎｍのおおよその範囲内の主要寸法を有する。一実施態様では、第１の細孔８０１の各々は、０ｎｍ～１００ｎｍのおおよその範囲内の主要寸法を有する。

【０１５０】

炭素質粒子８００はまた、炭素質粒子８００の周囲８１０に沿って分布する複数の変形可能な領域８１３も含み得る。炭素質粒子８００は、１つ以上の他の炭素質粒子（周囲８１０など）との連結された境界に沿って電気を伝えることができる。炭素質粒子８００はまた、ポリ硫化物８２０を第１の細孔８０１の内部、及び／または１つ以上のブロック領域８２２に閉じ込められ得、それによって、ポリ硫化物８２０のアノードへのマイグレーションを阻害し、リチウムイオンがホストバッテリのアノードからカソードに輸送され得る速度を増加させる。

【０１５１】

いくつかの実施態様では、炭素質粒子８００は、１０$m^2$／ｇ～３，０００$m^2$／ｇのおおよその範囲内の、露出した炭素表面の表面積を有し得る。他の実施態様では、炭素質粒子８００は、いくつかの第１の細孔８０１及び／またはいくつかの第２の細孔８０２の内部に微小に閉じ込められた硫黄８２４を含む、複合表面積を有し得る。本明細書で使用される場合、ポリ硫化物８２０を微小に閉じ込める第１の細孔８０１及び／または第２の細孔８０２は、「機能的細孔」と称され得る。いくつかの態様では、炭素質粒子、炭素質粒子の対応する群によって形成された集合体、または集合体の対応する群によって形成さ

れた凝集体のうちの１つ以上は、硫黄８２４を核形成するように構成された１つ以上の露出した炭素表面を含み得る。複合表面積は、１０ｍ$^2$／ｇ～３，０００ｍ$^2$／ｇのおおよその範囲内であり得、炭素質粒子８００は、約１：５～１０：１の硫黄対炭素重量比を有し得る。いくつかの態様では、炭素質粒子８００は、平方インチ当たり（ｐｓｉ）１２，０００ポンドの圧力で、１００Ｓ／ｍ～２０，０００Ｓ／ｍのおおよその範囲内の導電率を有し得る。

【０１５２】

いくつかの実施態様では、炭素質粒子８００は、炭素質粒子８００の群をともに連結する結合剤として機能することができる、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリル酸、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、及び／またはポリ酢酸ビニルのうちの１つ以上を含む、界面活性剤またはポリマーを含み得る。他の実施態様では、炭素質粒子８００は、第１の細孔８０１または第２の細孔８０２のうちの少なくともいくつかの内部に配設されたゲル相電解質または固相電解質を含み得る。

【０１５３】

図８Ｂは、いくつかの実施態様による、トリゾーン粒子８５０の例の略図を示している。様々な実施態様では、トリゾーン粒子８５０は、図８Ａの炭素質粒子８００の一例であり得る。トリゾーン粒子８５０は、第１のゾーン８５１、第２のゾーン８５２、及び第３のゾーン８５３などの（ただし、これらに限定されない）３つの別個のゾーンを含み得る。いくつかの態様では、ゾーン８５１～８５３の各々は、前出のゾーンを取り囲み、及び／または封入する。例えば、第１のゾーン８５１は、第２のゾーン８５２によって取り囲まれるか、または封入され得、第２のゾーン８５２は、第３のゾーン８５３によって取り囲まれるか、または封入され得る。第１のゾーン８５１は、トリゾーン粒子８５０の内部領域に対応し得、第２のゾーン８５２は、トリゾーン粒子８５０の中間遷移領域に対応し得、第３のゾーン８５３は、トリゾーン粒子８５０の外部領域に対応し得る。いくつかの態様では、トリゾーン粒子８５０は、１つ以上の隣接する非トリゾーン粒子及び／またはトリゾーン粒子８５０との接触に応答して変形する透過性のある殻８５５を含み得る。

【０１５４】

いくつかの実施態様では、第１のゾーン８５１は、相対的に低い密度、相対的に低い導電率、及び相対的に高い多孔性を有し得、第２のゾーン８５２は、中間密度、中間導電率、及び中間多孔性を有し得、第３のゾーン８５３は、相対的に高い密度、相対的に高い導電率、及び相対的に低い多孔性を有し得る。いくつかの態様では、第１のゾーン８５１は、約１．５ｇ／ｃｃ～５．０ｇ／ｃｃの炭素質材料の密度を有し得、第２のゾーン８５２は、約０．５ｇ／ｃｃ～３．０ｇ／ｃｃの炭素質材料の密度を有し得、第３のゾーン８５３は、約０．０～１．５ｇ／ｃｃの炭素質材料の密度を有し得る。他の態様では、第１のゾーン８５１は、約０～４０ｎｍの幅を有する細孔を含み得、第２のゾーン８５２は、約０～３５ｎｍの幅を有する細孔を含み得、第３のゾーン８５３は、約０～３０ｎｍの幅を有する細孔を含み得る。いくつかの他の実施態様では、第２のゾーン８５２は、トリゾーン粒子８５０について画定されない場合がある。一実施態様では、第１のゾーン８５１は、約０ｎｍ～１００ｎｍの主要寸法$D_1$を有し得、第２のゾーン８５２は、約２０ｎｍ～１５０ｎｍの主要寸法$D_2$を有し得、第３のゾーン８５３は、約２００ｎｍの主要寸法$D_3$を有し得る。

【０１５５】

本開示の態様は、トリゾーン粒子８５０の固有のレイアウト、及び第１のゾーン８５１、第２のゾーン８５２、及び第３のゾーン８５３の相対的な寸法、多孔性、及び導電率を選択及び／または修正して、ポリ硫化物シャトル効果を最小化することと、ホストバッテリの比容量を最大化することとの間の所望のバランスを達成することができることを認識する。具体的には、いくつかの態様では、細孔のサイズ及び体積は、１つのゾーンから他のゾーンまでにおいて減少し得る。いくつかの実施態様では、トリゾーン粒子は、細孔サイズ及び細孔分布（例えば、細孔密度）の範囲を有する１つのゾーンから完全に構成され得る。図８Ｂの例の場合、第１のゾーン８５１または第１の多孔性領域に関連付けられた

細孔８６１は、相対的に大きな幅を有し、かつマクロ細孔として定義され得、第２のゾーン８５２または第２の多孔性領域に関連付けられた細孔８６２は、中間サイズの幅を有し、かつメソ細孔として定義され得、第３のゾーン８５３または第３の多孔性領域に関連付けられた細孔８６３は、相対的に小さい幅を有し、かつマイクロ細孔として定義され得る。

【０１５６】

トリゾーン粒子８５０の群は、ともに連結されて、集合体（簡略のため、図示せず）を形成し得、集合体の群は、ともに連結されて、凝集体（簡略のため、図示せず）を形成し得る。いくつかの実施態様では、複数のメソ細孔は、炭素質粒子８００のそれぞれの群によって形成された集合体全体にわたって散在され得る。いくつかの態様では、第１の多孔性領域８１１は、それぞれの集合体が１つ以上のメソ細孔及び１つ以上のマクロ細孔を含み得るように、第２の多孔性領域８１２によって少なくとも部分的に封入され得る。一実施態様では、各メソ細孔は、３．３ナノメートル（ｎｍ）～１９．３ｎｍの主要寸法を有し得、各マクロ細孔は、０．１μｍ～１，０００μｍの主要寸法を有し得る。いくつかの事例では、トリゾーン粒子８５０は、互いに絡み合い、かつメソ細孔のうちの少なくともいくつかによって互いに分離された炭素断片を含み得る。

【０１５７】

いくつかの実施態様では、トリゾーン粒子８５０は、炭素質材料の群をともに連結する結合剤として機能することができる、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリル酸、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、及び／またはポリ酢酸ビニルのうちの１つ以上を含む、界面活性剤またはポリマーを含み得る。他の実施態様では、トリゾーン粒子８５０は、細孔のうちの少なくともいくつかの内部に配設されたゲル相電解質または固相電解質を含み得る。

【０１５８】

いくつかの実施態様では、トリゾーン粒子８５０は、１０$m^2$／ｇ～３，０００$m^2$／ｇのおおよその範囲内の、露出した炭素質表面の表面積、及び／または１０$m^2$／ｇ～３，０００$m^2$／ｇのおおよその範囲内の複合表面積（細孔内に微小に閉じ込められた硫黄を含む）を有し得る。一実施態様では、多数のトリゾーン粒子８５０を含む物質の組成物は、平方インチ当たり（ｐｓｉ）１２，０００ポンドの圧力、及び約１：５～１０：１の硫黄対炭素重量比で、１００Ｓ／ｍ～２０，０００Ｓ／ｍのおおよその範囲内の導電率を有し得る。

【０１５９】

図８Ｃは、いくつかの実施態様による、図８Ｂのトリゾーン粒子８５０の領域の各々における平均細孔体積を表す例示的なステップ機能８００Ｃを示している。説明されているように、トリゾーン粒子８５０全体にわたって分布する細孔は、異なるサイズ、体積、または分布を有し得る。いくつかの実施態様では、平均細孔体積は、トリゾーン粒子８５０の中心と、隣接するゾーンとの間の距離に基づいて減少し得、そのため、例えば、第１のゾーン８５１または第１の多孔性領域に関連付けられた細孔は、相対的に大きな体積または細孔サイズを有し、第２のゾーン８５２または第２の多孔性領域に関連付けられた細孔は、中間体積を有し、第３のゾーン８５３または第３の多孔性領域に関連付けられた細孔は、相対的に小さな体積を有する。内部領域は、周囲近くの領域よりも大きな細孔体積を有する。より大きな細孔体積を有する領域は、大きな硫黄負荷を提供するのに対して、より小さい細孔体積の外側領域は、セルサイクル中のポリ硫化物のマイグレーションを軽減する。図８Ｃの例では、内側領域における平均細孔体積は、約３ｃｃ／ｇであり、最も外側の領域における平均細孔体積は、－０．５ｃｃ／ｇであり、中間領域における平均細孔体積は、０．５ｃｃ／ｇ～３ｃｃ／ｇである。

【０１６０】

図８Ｄは、本明細書に説明される炭素質粒子の細孔体積対細孔幅の例示的な分布を描写するグラフ８００Ｄを示している。グラフ８００Ｄに描写されているように、相対的に大きな細孔体積に関連付けられた細孔は、例えば、細孔体積が減少するにつれて細孔幅が一

般的に増加するように、相対的に小さい細孔幅を有し得る。いくつかの態様では、約１．０ｎｍ未満の細孔幅を有する細孔は、マイクロ細孔と称され得、約３～１１ｎｍの細孔幅を有する細孔は、メソ細孔と称され得、約２４ｎｍよりも大きい細孔幅を有する細孔は、マクロ細孔と称され得る。

【０１６１】

図９Ａは、いくつかの実施態様による、複数の炭素質構造９０２の電子顕微鏡写真９００を示している。いくつかの実施態様では、炭素質構造９０２の各々は、様々なモノリシック炭素成長及び／または層状化によって取り囲まれた実質的に中空のコア領域を有し得る。いくつかの態様では、モノリシック炭素成長及び／または層状化は、図８Ａ及び８Ｂを参照して説明されるモノリシック炭素成長及び／または層状化の例であり得る。いくつかの事例では、炭素質構造９０２は、様々なレベルの密度及び／または濃度で組織化されたいくつかの同心状の多層化フラーレン、及び／または同様の形をした炭素質構造を含み得る。例えば、炭素質構造９０２の各々の実際の最終的な形状、サイズ、及びグラフェン構成は、様々な製造プロセスに依存し得る。炭素質構造９０２は、いくつかの態様では、水溶性が乏しいことを示し得る。したがって、いくつかの実施態様では、非共有結合官能化を利用して、基礎となるカーボンナノ材料の真性的特性に影響を与えることなく、炭素質構造９０２の１つ以上の分散性特性を変更することができる。いくつかの態様では、基礎となるカーボンナノ材料は、$sp^2$カーボンナノ材料を形成し得る。いくつかの実施態様では、炭素質構造９０２の各々は、約２０～５００ｎｍの直径を有し得る。様々な実施態様では、炭素質構造９０２の群は、ともに合体及び／または連結して、集合体９０４を形成することができる。追加的に、集合体９０４の群は、ともに合体及び／または連結して、凝集体９０６を形成することができる。いくつかの態様では、炭素質構造９０２、集合体９０４、及び／または凝集体９０６のうちの１つ以上を使用して、図１のバッテリ１００、図２のバッテリ２００、または図３の電極３００のアノード及び／またはカソードを形成することができる。

【０１６２】

図９Ｂは、いくつかの実施態様による、炭素質材料で形成された集合体の電子顕微鏡写真９５０を示している。いくつかの実施態様では、集合体９６０は、図９Ａの集合体９０４の１つの例であり得る。一実施態様では、外部炭素質殻型構造９５２は、他の炭素質殻型構造９５４によって提供される炭素とともに融合して、炭素質構造９５６を形成することができる。炭素質構造９５６の群は、互いに合体及び／または連結して、集合体１０１０を形成することができる。いくつかの態様では、炭素質構造９５６の各々のコア領域９５８は、例えば、図８Ａ及び／または図８Ｂを参照して説明されているように、コア領域９５８が相互接続されたグラフェン構造の様々な定義された濃度レベルを含み得るという点で、調整可能であり得る。いくつかの実施態様では、炭素質構造９５６のいくつかは、外部炭素質殻型構造９５２において、またはその近くで、０．１ｇ／ｃｃ～２．３ｇ／ｃｃの第１の濃度の相互接続された炭素を有し得る。炭素質構造９５６の各々は、コア領域１００８に向かって内向きに延在するリチウムイオンを輸送するための細孔を有し得る。

【０１６３】

いくつかの実施態様では、炭素質構造９５６の各々の細孔は、約０．０ｎｍ～０．５ｎｍ、約０．０～０．１ｎｍ、約０．０～６．０ｎｍ、または約０．０～３５ｎｍの幅または寸法を有し得る。各炭素質構造９５６はまた、第１の濃度とは異なるコア領域９５８において、またはその近くで第２の濃度を有し得る。例えば、第２の濃度は、同心円状に配置されたいくつかの相対的に低い密度の炭素質領域を含み得る。一実施態様では、第２の濃度は、約０．０ｇ／ｃｃ～１．０ｇ／ｃｃまたは約１．０ｇ／ｃｃ～１．５ｇ／ｃｃにおいて、第１の濃度よりも低くあり得る。いくつかの態様では、第１の濃度と第２の濃度との間の関係は、それぞれの電極内に硫黄またはポリ硫化物を閉じ込めることと、リチウムイオンの輸送を最大化することとの間のバランスを達成するために使用され得る。例えば、硫黄及び／またはポリ硫化物は、第１の濃度を通って移動し得、リチウム硫黄バッテリの動作サイクル中に、第２の濃度内に少なくとも一時的に閉じ込められ得、及び／また

は第２の濃度全体にわたって散在し得る。

【０１６４】

いくつかの実施態様では、炭素質構造９５６のうちの少なくともいくつかは、モノリシック及び／または相互接続された成長として組織化され、かつ熱反応器内で生成されるＣＮＯ酸化物を含み得る。例えば、炭素質構造９５６は、以下の例示的なレシピに従って、コバルトナノ粒子で装飾され得、その製法については、コバルト（ＩＩ）酢酸塩（$C_4H_6CoO_4$）、すなわち酢酸のコバルト塩（多くの場合、四水化物Ｃｏ（$CH_3CO_2$）$_2$・$4H_2O$として見出され、これは、Ｃｏ（ＯＡｃ）$_2$・$4H_2O$として略記され得る）は、４０．４０重量％の炭素（ＣＮＯ形態の炭素を指す）に対応する約５９．６０重量％の比率で熱反応器に流入され得、その結果、コバルトでＣＮＯ酸化物上の活性部位の官能化をもたらし、それぞれ、１５，０００倍のレベルで、コバルト装飾されたＣＮＯを示すものである。いくつかの実施態様では、炭素＃２９、及び／またはコバルト装飾されたＣＮＯを生成するために使用される好適なガス混合物が、以下のステップを含み得る。

・０．７５標準立方フィート／分（ｓｃｆｍ）で３０分間Ａｒパージ；
・実行のために、０．２５ｓｃｆｍに変更されたＡｒパージ；
・温度増加：２５℃～３００℃を２０分；及び
・温度増加：３００℃～５００℃を１５分。

【０１６５】

図９Ａ及び９Ｂを参照して説明される炭素質材料は、１つ以上のグラフェンの事例を含み得るか、または別様に１つ以上のグラフェンの事例から形成され得、このグラフェンは、ハニカム構造における３つの隣接格子に結合された各原子を有する炭素原子の単層を含み得る。この単層は、凝縮相の表面の内部またはその表面などにおいて、一次元に制限された離散的材料であり得る。例えば、グラフェンは、ｘ平面及びｙ平面のみ（かつｚ平面ではない）の外向きに成長し得る。このようにして、グラフェンは、（複数の炭素－炭素結合などによって）同じ層内の隣接する原子に強く結合された各層の原子を有する１つまたはいくつかの層を含む、二次元（２Ｄ）材料であり得る。

【０１６６】

いくつかの実施態様では、グラフェンナノプレートレット（例えば、炭素質構造９５６の各々に含まれる形成構造）は、第１のグラフェン層、第２のグラフェン層、及び第３のグラフェン層などの、複数の例のグラフェンを含み得、これらは、全て垂直方向に互いの上部に積層されている。ＧＮＰと称され得る、グラフェンナノプレートレットの各々は、１ｎｍ～３ｎｍの厚さを有し得、約１００ｎｍ～１００μｍの範囲にわたる横方向寸法を有し得る。いくつかの実施態様では、グラフェンナノプレートレットは、ロールツーロール（Ｒ２Ｒ）生成によって、順次配置された複数のプラズマ溶射トーチによって生成され得る。いくつかの態様では、Ｒ２Ｒ生成は、別個の基材への２Ｄ材料（複数可）の移動を含む、巻かれたシートとして加工される連続基材上への堆積を含み得る。いくつかの事例では、Ｒ２Ｒ生成を使用して、図３の電極３００の第１の薄膜３１０及び／または第２の薄膜３２０を形成することができ、そのため、例えば、第１の薄膜３１０内の第１の集合体３１２の濃度レベルは、第２の薄膜３２０内の第２の集合体３２２の濃度レベルとは異なる。すなわち、Ｒ２Ｒプロセスで使用されるプラズマ溶射トーチは、異なる濃度レベルで炭素質材料を溶射し、特定の濃度レベルのグラフェンナノプレートレットを使用して第１の薄膜３１０及び／または第２の薄膜３２０を作り出すことができる。したがって、Ｒ２Ｒプロセスは、図１のバッテリ１００及び／または図２のバッテリ２００のための細かなレベルの調整能力を提供することができる。

【０１６７】

図１０Ａ及び１０Ｂは、いくつかの実施態様による、二酸化炭素（$CO_2$）で処理された炭素質粒子の透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）画像１０００及び１０５０をそれぞれ示している。図１０Ａ及び１０Ｂに示されている炭素質粒子は、１つ以上の事例のグラフェンを含むか、または別様に１つ以上の事例のグラフェンから形成され得、このグラフェンは、ハニカム構造内の３つの隣接格子に結合した各原子を有する炭素原子の単一層を含み得る

。

【０１６８】

図１１は、いくつかの実施態様による、様々な炭素質集合体の炭素多孔性タイプを描写する略図１１００を示している。様々な実施態様では、図１１を参照して説明される炭素質集合体は、図９Ａの集合体９０４、及び／または図９Ｂの炭素質構造９５６の例であり得る。いくつかの態様では、図１１を参照して説明されている炭素質集合体を使用して、図３の電極３００を形成することができる。説明されているように、集合体は、図９Ａの炭素質構造９０２、または図９Ｂの炭素質構造９５６などの炭素質構造の群から形成され得、またはその群を含み得る。いくつかの態様では、炭素質構造は、ＣＮＯであり得る。

【０１６９】

炭素質構造を使用して、略図１１００に示される多孔性タイプのいずれかを有する電極（図３の電極３００など）を形成することができる。例えば、電極は、多孔性タイプＩ１１１０、多孔性タイプＩＩ１１２０、及び多孔性タイプＩＩＩ１１３０のいずれかを含み得る。いくつかの実施態様では、多孔性タイプＩ１１１０は、第１の細孔１１１１、第２の細孔１１１２、及び第３の細孔１１１３を含み得、それらの全ては、５ｎｍ未満の主要寸法でサイズ設定されて、電極内にポリ硫化物を保持する。いくつかのポリ硫化物は、より大きな錯体を形成するときにサイズが成長して、多孔性タイプＩ１１１０の細孔内に移動不可能に収容されるようになることができる。いくつかの実施態様では、集合体は、ともに連結されて、より大きなポリ硫化物及び／またはポリ硫化物錯体を保持することができる、多孔性タイプＩＩ１１２０及び／または多孔性タイプＩＩＩ１１３０の細孔を作り出すことができる。

【０１７０】

図１２は、いくつかの実施態様による、例示的な電極の細孔サイズ対細孔分布を描写するグラフ１２００を示している。本明細書で使用される場合、「炭素１」は、ほとんどマイクロ細孔（主要寸法が５ｎｍ未満など）を含む構造化された炭素質材料を指し、「炭素２」は、ほとんどメソ細孔（主要寸法が約２０ｎｍ～５０ｎｍなど）を含む構造化された炭素質材料を指す。いくつかの実施態様では、本明細書に開示されたバッテリのうちの１つで使用するのに好適な電極は、グラフ１２００に描写されている細孔サイズ対細孔分布を有するように調製され得る。

【０１７１】

図１３は、いくつかの実施態様による、サイクル数毎のバッテリ性能を描写する第１のグラフ１３００及び第２のグラフ１３１０を示している。具体的には、第１のグラフ１３００は、従来の電解質を使用する従来のバッテリの比放電容量に対して、本明細書に開示された電解質１３０２を使用する例示的なバッテリの比放電容量を示している。第２のグラフは、従来の電解質を使用するバッテリの容量保持に対して、電解質１３０２を使用するバッテリの容量保持を示している。いくつかの態様では、電解質１３０２は、図１の電解質１３０または図２の電解質２３０の一例であり得る。第１のグラフ１３００及び第２のグラフ１３１０において、従来の電解質は、２重量％の$LiNO_3$を用いて、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ（体積：体積：体積＝１：１：１）中の１ＭのＬｉＴＦＳＩとして調製されている。

【０１７２】

図１４は、いくつかの実施態様による、サイクル数毎のバッテリ性能を描写する棒グラフ１４００を示している。具体的には、棒グラフ１４００は、従来の電解質を使用する従来のバッテリのサイクル数毎の比放電容量に対して、本明細書に開示された電解質１４０２を使用する例示的なバッテリのサイクル数毎の比放電容量を描写している。いくつかの態様では、電解質１４０２は、図１の電解質１３０または図２の電解質２３０の一例であり得る。棒グラフ１４００において、従来の電解質は、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ（体積：体積：体積＝１：１：１）中の１ＭのＬｉＴＦＳＩとして調製されている。棒グラフ１４００は、例示的なバッテリ（図１のバッテリ１００または図２のバッテリ２００など）において電解質１４０２を使用することは、従来の電解質を使用するバッテリと比較

して、第３回目のサイクル数では約２８％まで、第５０回目のサイクル数では約３０％まで、そして第６０回目では約３９％まで、バッテリの比放電容量を増加させ得ることを示している。

【０１７３】

図１５は、いくつかの実施態様による、サイクル数毎のバッテリ性能を描写する第１のグラフ１５００及び第２のグラフ１５１０を示している。具体的には、第１のグラフ１５００は、従来の電解質を使用する例示的なリチウム硫黄コインセルバッテリのサイクル数毎の電極放電容量に対して、本明細書に開示された電解質１５０２を使用する例示的なリチウム硫黄コインセルのサイクル数毎の電極放電容量を示しており、第２のグラフ１５１０は、従来の電解質を使用するリチウム硫黄コインセルバッテリのサイクル数毎の電極放電容量に対して、電解質１５０２を使用するリチウム硫黄コインセルバッテリのサイクル数毎の容量保持を示している。いくつかの態様では、電解質１５０２は、図１の電解質１３０または図２の電解質２３０の一例であり得る。リチウム硫黄コインセルバッテリは、１Ｃの放電率（１時間以内に完全に放電するなど）において、１００％の放電深度（ＤＯＤ）で循環され、室温（６８°Ｆまたは２０℃）でほぼ保持される。従来の電解質は、２重量％の$LiNO_3$を用いて、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ（体積：体積：体積＝１：１：１）中の１ＭのＬｉＴＦＳＩとして調製されている。

【０１７４】

図１６は、いくつかの実施態様による、サイクル数毎の電極放電容量を描写するグラフ１６００を示している。具体的には、グラフ１６００は、従来の電解質を使用する従来のバッテリの電極放電容量に対して、本明細書に開示された電解質１６０２を使用する例示的なバッテリのサイクル数毎の電極放電容量を描写している。いくつかの態様では、電解質１６０２は、図１の電解質１３０または図２の電解質２３０の一例であり得る。従来の電解質は、２重量％の$LiNO_3$を用いて、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ（体積：体積：体積＝１：１：１）中の１ＭのＬｉＴＦＳＩとして調製され、電解質１６０２は、約２重量％の$LiNO_3$を用いて、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ（体積：体積：体積＝５８：２９：１３）中の１ＭのＬｉＴＦＳＩとして調製されている。

【０１７５】

図１７は、いくつかの実施態様による、サイクル数毎の電極放電容量を描写する別のグラフ１７００を示している。具体的には、グラフ１７００は、従来の電解質及び溶媒パッケージを使用する従来のバッテリの電極放電容量に対して、本明細書に開示された電解質１７０２及び溶媒パッケージ１７０４を使用する例示的なバッテリのサイクル数毎の電極放電容量を描写している。従来の電解質は、約２重量％の$LiNO_3$を用いて、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ（体積：体積：体積＝１：１：１）中の１ＭのＬｉＴＦＳＩとして調製され、電解質１７０２は、２重量％の$LiNO_3$を用いて、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ（体積：体積：体積＝５８：２９：１３）中の１ＭのＬｉＴＦＳＩとして調製されている。従来の溶媒パッケージは、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ（体積：体積：体積＝１：１：１）中の１ＭのＬｉＴＦＳＩとして調製され、溶媒パッケージ１７０４は、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ（体積：体積：体積＝５８：２９：１３）中の１ＭのＬｉＴＦＳＩとして調製されている。

【０１７６】

図１８は、いくつかの実施態様による、様々なＴＢＴ含有電解質混合物についてのサイクル数毎の比放電容量を描写するグラフ１８００を示している。グラフ１８００に示されているように、「１８１」は、いかなるＴＢＴも添加されていない電解質を示し、０ＭＴＢＴ濃度レベルを結果としてもたらし、「１８１－２５ＴＢＴ」は、２５ＭのＴＢＴ濃度レベルで調製された電解質を示しており、以下同様である。いくつかの実施態様では、５ＭのＴＢＴ濃度レベルは、いかなるＴＢＴも添加されていない電解質に対して、約７０ｍＡｈ／ｇの放電容量の増加がもたらされ得る。

【０１７７】

図１９は、いくつかの実施態様による、サイクル数毎の電極放電容量を描写する第１の

グラフ１９００、及びサイクル数毎の電極容量保持を描写する第２のグラフ１９１０を示している。具体的には、第１のグラフ１９００は、本明細書に開示された保護格子を含まない例示的なバッテリの電極放電容量に対して、本明細書に開示された保護格子を含む例示的なバッテリのサイクル数毎の電極放電容量を描写している。第２のグラフ１９１０は、本明細書に開示された保護格子を含まない例示的なバッテリの電極容量保持に対して、本明細書に開示された保護格子を含む例示的なバッテリのサイクル数毎の電極容量保持を描写している。いくつかの態様では、保護格子は、図４の保護格子４０２の一例であり得る。第１のグラフ１９００及び第２のグラフ１９１０の両方の性能結果には、２重量％の$LiNO_3$を用いて、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ（体積：体積：体積＝５８：２９：１３）中の１ＭのＬｉＴＦＳＩで調製された電解質の使用が含まれる。

【０１７８】

図２０は、他の実施態様による、サイクル数毎の電極放電容量を描写する第１のグラフ２０００、及びサイクル数毎の電極容量保持を描写する第２のグラフ２０１０を示している。具体的には、第１のグラフ２０００は、図７のポリマーネットワークを含む例示的なバッテリのサイクル数毎の電極放電容量を描写している。第２のグラフ２０１０は、図７のポリマーネットワークを含む例示的なバッテリのサイクル数毎の放電容量保持を描写している。バッテリは、図１のバッテリ１００または図２のバッテリ２００の一例であり得る。第１のグラフ２０００及び第２のグラフ２０１０の両方の性能結果には、２重量％の$LiNO_3$を用いて、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ（体積：体積：体積＝５８：２９：１３）中の１ＭのＬｉＴＦＳＩで調製された電解質の使用が含まれる。

【０１７９】

図２１は、いくつかの他の実施態様による、サイクル数毎の電極放電容量を描写する第１のグラフ２１００、及びサイクル数毎の電極容量保持を描写する第２のグラフ２１１０を示している。具体的には、第１のグラフ２１００は、図５の保護層５１６を含む例示的なバッテリのサイクル数毎の電極放電容量を描写している。第２のグラフ２１１０は、図５の保護層５１６を含む例示的なバッテリのサイクル数毎の放電容量保持を描写している。バッテリは、図１のバッテリ１００または図２のバッテリ２００の一例であり得る。第１のグラフ１９００及び第２のグラフ１９１０の両方の性能結果には、２重量％の$LiNO_3$を用いて、ＤＭＥ：ＤＯＬ：ＴＥＧＤＭＥ（体積：体積：体積＝５８：２９：１３）中の１ＭのＬｉＴＦＳＩで調製された電解質の使用が含まれる。

【０１８０】

図２２は、いくつかの実施態様による、本体２２０１及び幅２２０５を有する例示的なカソード２２００を示している。いくつかの実施態様では、カソード２２００は、図３の電極３００の一例であり得る。カソード２２００は、多くの点で図３の電極３００と同様であり得、このため、同様の要素に関する説明は、本明細書では繰り返さない。一実施態様では、カソード２２００は、第１の多孔性炭素質領域２２１０、及びその第１の多孔性炭素質領域２２１０に隣接して位置付けられた第２の多孔性炭素質領域２２２０を含む。第１の多孔性炭素質領域２２１０は、第１の濃度レベルの炭素質材料で形成され得、第２の多孔性炭素質領域２２２０は、第１の濃度レベルの炭素質材料とは異なる第２の濃度レベルの炭素質材料で形成され得る。例えば、第２の多孔性炭素質領域２２２０は、図２２に示されるように、第１の多孔性炭素質領域２２１０よりも低い濃度レベルの炭素質材料を有し得る。いくつかの態様では、追加の多孔性炭素質領域（単純にするために、図２２には図示せず）は、少なくとも第２の多孔性炭素質領域と結合され得る。

【０１８１】

具体的には、これらの追加の多孔性炭素質領域は、第１の多孔性炭素質領域２２１０から離れる方向に、炭素質材料の濃度レベルを段階的に減少させるように配置されて、完全なイオン輸送及び電流調整能力を提供することができる。すなわち、一実施態様では、第２の多孔性炭素質領域２２２０は、バルク電解質（例えば、液相で提供される）に面し得、カソード２２００の第１の多孔性炭素質領域２２１０は、集電体（単純にするために、図２２には図示せず）と結合され得る。このようにして、第１の多孔性炭素質領域２２１

０などのより高い濃度の炭素質領域は、炭素質材料の隣接する接触点間のより高いレベルの電気伝導（図２２に、「ｅ⁻」として示されている）を促進することができ、これに対して、第２の多孔性炭素質領域２２２０などのより希薄な炭素質領域は、従来のリチウムイオンバッテリに対して、リチウム硫黄バッテリ放電充電サイクルの改善に関連付けられたより高いレベルのリチウムイオン輸送を促進することができる。いくつかの実施態様では、第２の多孔性炭素質領域２２２０と結合され、かつこの第２の多孔性炭素質領域２２２０に隣接して位置付けられた追加の炭素質領域は、第２の多孔性炭素質領域２２２０よりも低い密度の炭素質材料を有し得る。このようにして、より低い密度の追加の炭素質領域は、より高いレベルのリチウムイオン輸送に適応して、例えば、電極３００の様々な性能特性の調整を可能にすることができる。

【０１８２】

一実施態様では、第１の多孔性炭素質領域２２１０は、第１の非トリゾーン粒子２２１１を含み得る。第１の多孔性炭素質領域内の第１の非トリゾーン粒子２２１１の構成は、１つの例示的な構成である。他の配置、配向、整列などは、非トリゾーン粒子に対して可能である。いくつかの態様では、各非トリゾーン粒子は、本開示の他所で開示された１つ以上の炭素質材料の例であり得る。第１の多孔性炭素質領域２２１０はまた、図２２に示されるように、第１の非トリゾーン粒子２２１１全体にわたって散在され、または任意の他の配置、配向、または構成で位置付けられた第１のトリゾーン粒子２２１２を含むこともできる。各第１のトリゾーン粒子２２１２は、図８Ｂのトリゾーン粒子８５０の一例であり得る。加えて、または代替において、第１のトリゾーン粒子２２１２の各々は、互いに絡み合い、かつメソ細孔２２１４によって互いに分離された第１の炭素断片２２１３を含み得る。各トリゾーン粒子は、隣接する第１の非トリゾーン粒子２２１１及び／または第１のトリゾーン粒子２２１２と合体するように構成された第１の変形可能な周囲２２１５を有し得る。

【０１８３】

第１の多孔性炭素質領域２２１０はまた、第１の集合体２２１６を含み得、ここで、各集合体は、ともに連結された多数の第１のトリゾーン粒子２２１２を含む。１つ以上の特定の例では、各第１の集合体は、１０ナノメートル（ｎｍ）～１０マイクロメートル（μｍ）の範囲内の主要寸法を有し得る。メソ細孔２２１４は、第１の複数の集合体全体にわたって散在し得、ここで、各メソ細孔は、３．３ナノメートル（ｎｍ）～１９．３ｎｍの主要寸法を有する。追加的に、第１の多孔性炭素質領域２２１０は、第１の凝集体２２１７を含み得、ここで、各凝集体は、互いに連結された多数の第１の集合体２２１６を含む。いくつかの態様では、各第１の凝集体２２１７は、０．１μｍ～１，０００μｍのおおよその範囲内の主要寸法を有し得る。マクロ細孔２２１８は、第１の集合体２２１６全体にわたって散在し得、ここで、各マクロ細孔は、０．１μｍ～１，０００μｍの主要寸法を有し得る。いくつかの実施態様では、上述した炭素質材料、同素体、及び／または構造のうちの１つ以上は、図９Ａ及び９Ｂに示された例の１つ以上の例であり得る。

【０１８４】

第２の多孔性炭素質領域は、第２の非トリゾーン粒子２２２１を含み得、これは、第１の非トリゾーン粒子２２１１の一例であり得る。第２の多孔性炭素質領域２２２０は、第２のトリゾーン粒子２２２２を含み得、これは、それぞれ、第１のトリゾーン粒子２２１２の各々の一例であり得、及び／または図８Ｂのトリゾーン粒子８５０の一例であり得る。加えて、または代替において、各第２のトリゾーン粒子２２２２は、互いに絡み合い、かつメソ細孔２２１４によって互いに分離された第２の炭素断片２２２３を含み得る。各第２のトリゾーン粒子２２２２は、１つ以上の隣接する第２の非トリゾーン粒子２２２１または第２のトリゾーン粒子２２２２と合体するように構成された第２の変形可能な周囲２２２５を有し得る。

【０１８５】

追加的に、第２の多孔性炭素質領域２２２０は、第２の集合体２２２６を含み得、ここで、各第２の集合体２２２６は、ともに連結された多数の第２のトリゾーン粒子２２２２

を含み得る。１つ以上の特定の例では、各第２の集合体２２２６は、１０ナノメートル（ｎｍ）～１０マイクロメートル（μｍ）の範囲内の主要寸法を有し得る。メソ細孔２２１４は、第２の集合体２２２６全体にわたって散在し得、各メソ細孔は、３．３ナノメートル（ｎｍ）～１９．３ｎｍの主要寸法を有し得る。さらに、第２の多孔性炭素質領域２２２０は、第２の凝集体２２２７を含み得、各第２の凝集体２２２７は、互いに連結された多数の第２の集合体２２２６を含み得、ここで、各凝集体は、０．１μｍ～１，０００μｍのおおよその範囲内の主要寸法を有し得る。マクロ細孔２２１８は、第２の複数の集合体全体にわたって散在し得、ここで、各マクロ細孔は、０．１μｍ～１，０００μｍの主要寸法を有する。いくつかの実施態様では、上述した炭素質材料、同素体、及び／または構造のうちの１つ以上は、図９Ａ及び９Ｂに示された例の１つ以上の例であり得る。

【０１８６】

一実施態様では、第１の多孔性炭素質領域２２１０及び／または第２の多孔性炭素質領域２２２０は、選択的に透過性のある殻（単純にするため、図２２には図示せず）を含み得、これは、それぞれ、第１の多孔性炭素質領域２２１０または第２の多孔性炭素質領域２２２０上に、分離された液相を形成し得る。本発明に開示された電解質のいずれかなどの電解質は、リチウム硫黄バッテリ放電充電動作サイクルに関連付けられたリチウムイオン輸送のために、第１の多孔性炭素質領域及び／または第２の多孔性炭素質領域内に分散され得る。

【０１８７】

１つ以上の特定の例では、第１の多孔性炭素質領域２２１０は、平方インチ当たり（ｐｓｉ）１２，０００ポンドの圧力で、５００Ｓ／ｍ～２０，０００Ｓ／ｍのおおよその範囲内の導電率を有し得る。第２の多孔性炭素質領域２２２０は、平方インチ当たり（ｐｓｉ）１２，０００ポンドの圧力で、０Ｓ／ｍ～５００Ｓ／ｍのおおよその範囲内の導電率を有し得る。第１の凝集体２２１７及び／または第２の凝集体２２２７は、１つ以上のポリマー系結合剤で互いに接続された集合体を含み得る。

【０１８８】

いくつかの態様では、第１のトリゾーン粒子２２１２または第２のトリゾーン粒子２２２２は、それぞれの第１のトリゾーン粒子２２１２または第２のトリゾーン粒子２２２２の中心の周りに位置する第１の多孔性領域（単純にするため、図２２には図示せず）をそれぞれ含み得る。第１の多孔性領域は、第１の細孔を含み得る。第２の多孔性領域（単純にするため、図２２には図示せず）は、第１の多孔性領域を取り囲み得る。第２の多孔性領域は、第２の細孔を含み得る。一実施態様では、第１の細孔は、第１の細孔密度を画定し得、第２の細孔は、第１の細孔密度とは異なる第２の細孔密度を画定し得る。

【０１８９】

いくつかの態様では、メソ細孔２２１４は、第１のメソ細孔及び第２のメソ細孔（単純にするため、両方とも図２２には図示せず）に群化され得る。１つ以上の特定の例では、第１のメソ細孔は、第１のメソ細孔密度を有し得、第２のメソ細孔は、第１のメソ細孔密度とは異なる第２のメソ細孔密度を有し得る。追加的に、マクロ細孔２２１８は、第１の細孔密度を有し得る第１のマクロ細孔と、第１の細孔密度とは異なる第２の細孔密度を有し得る第２のマクロ細孔と（単純にするため、両方とも図２２には図示せず）、に群化され得る。

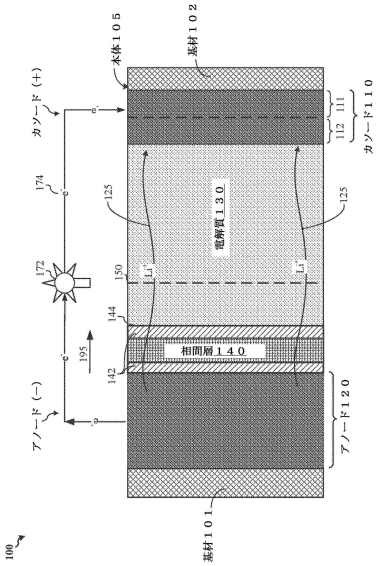
【０１９０】

一実施態様では、第１の多孔性炭素質領域２２１０及び／または第２の多孔性炭素質領域２２２０は、本発明によって開示されたリチウム硫黄バッテリのいずれかの動作放電充電サイクルを容易にする必要があるような硫黄を核形成し得る。例えば、カソード２２００は、約１：５～１０：１の硫黄対炭素重量比を有し得る。いくつかの態様では、１つ以上の導電性添加剤は、第１の多孔性炭素質領域２２１０及び／または第２の多孔性炭素質領域２２２０内に分散されて、例えば、それに応じて、カソード２２００の放電充電サイクル性能に影響を与える可能性がある。追加的に、図４の保護格子４０２などの保護シースは、カソード上に配設され得る。

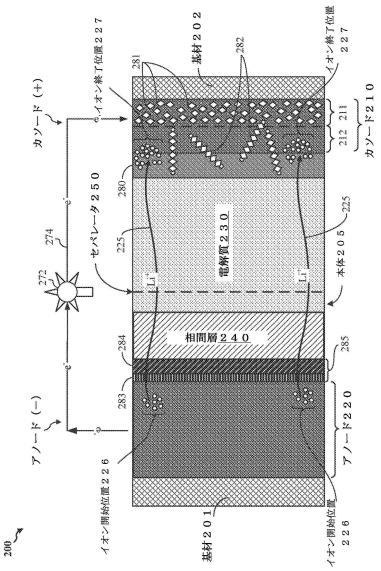
【０１９１】
本明細書で使用されるとき、品目のリストの「少なくとも１つ」または「１つ以上」を指す表現は単一のメンバーを含む、それら品目の任意の組み合わせを指す。例えば、「ａ，ｂ、またはｃのうちの少なくとも１つ」は、ａのみ、ｂのみ、ｃのみ、ａとｂの組み合わせ、ａとｃの組み合わせ、ｂとｃの組み合わせ、及びａとｂとｃの組み合わせの可能性を対象とすることを意図される。
【０１９２】
本明細書で開示されている構造及びその構造的同等物を含む、本明細書で開示されている実施態様に関連して記載されている種々の例解的な構成成分、論理回路、論理ブロック、モジュール、回路、操作、及びアルゴリズムプロセスは、電子的なハードウェア、ファームウェア、ソフトウェア、またはハードウェア、ファームウェア、またはソフトウェアの組み合わせとして実行され得る。ハードウェア、ファームウェア、及びソフトウェアの互換性は、一般に、機能性の観点から記載されており、上述した様々な例解的な構成要素、ブロック、モジュール、回路、及びプロセスにおいて例解されている。そのような機能性がハードウェア、ファームウェア、またはソフトウェアで実行されるかどうかは、全体的なシステムに対して課されたアプリケーション及び設計の制約に依存する。
【０１９３】
本開示に記載されている実施態様に対する種々の修正は、当業者にとって容易に明らかであり得、本明細書で定義されている一般的な原理は本開示の精神または範囲から逸脱することなく他の実施態様に適用され得る。したがって、特許請求の範囲は、本明細書に示された実施態様に限定されることを意図されていないが、本明細書に開示された本発明、原理、及び新たな特徴と矛盾しない最も広い範囲に与えられるべきである。
【０１９４】
追加的に、別個の実施態様の文脈で本明細書に記載されている種々の特徴は単一の実施態様において組み合わせて実行することもできる。逆に、単一の実施態様の文脈で記載されている種々の特徴はまた、複数の実施態様において別個に、または任意の好適な部分組み合わせで実行されることも可能である。したがって、特徴は、互いに組み合わせて上記のように記載され得、さらには最初にそのように主張される場合もあるが、主張される組み合わせからの１つ以上の特徴は、場合によっては、その組み合わせから切り出すことができ、その特許請求される組み合わせは、部分組み合わせ、または部分組み合わせの変形例を対象とし得る。
【０１９５】
同様に、操作は特定の順序で図面に描写されている一方で、これは、望ましい結果を達成するために、そのような操作が示される特定の順序または連続した順序で実行されること、または例解される全ての操作が実行されることを必要とすることとして理解されるべきではない。さらに、図面は、フローチャートまたはフロー図の形態でもう１つの例示的なプロセスを概略的に描写し得る。しかしながら、描写されていない他の動作は、概略的に例解されている例示的なプロセスに組み込むことができる。例えば、１つ以上の追加の動作は、例解される動作のうちのいずれかの前に、後に、同時に、またはそれらの間に実施することができる。状況によっては、マルチタスク及び並列処理が有利である場合がある。さらに、上述した実施態様における様々なシステム構成要素の分離は、全ての実施態様においてそのような分離を必要とするものとして理解されるべきではなく、また、記載されたプログラム構成要素及びシステムは、一般に、単一の製品にともに統合化され得るか、または複数の製品にパッケージ化され得ることを理解されたい。

【図面】

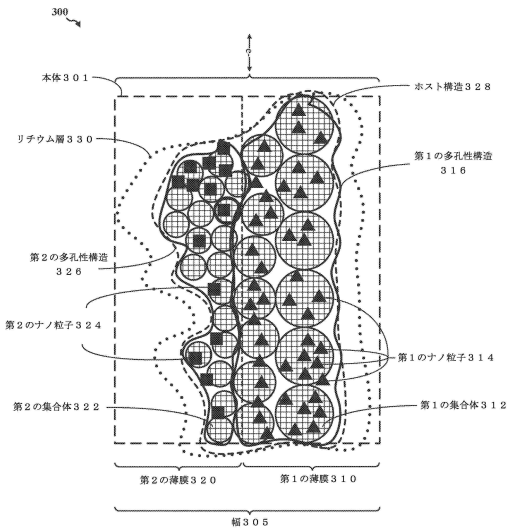
【図１】


100
基材１０１
アノード１２０
アノード（−）
相間層１４０
電解質１３０
カソード１１０
カソード（+）
本体１０５
基材１０２
Li+
195
174
172
125
150
144
142
111
112

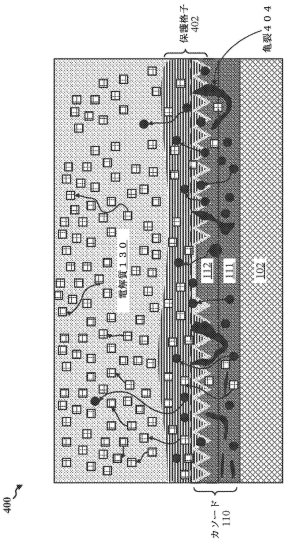
【図２】


200
基材２０１
イオン開始位置２２６
アノード２２０
アノード（−）
相間層２４０
電解質２３０
セパレータ２５０
カソード２１０
カソード（+）
イオン終了位置２２７
基材２０２
本体２０５
Li+
272
274
280
281
282
283
284
285
225
211
212

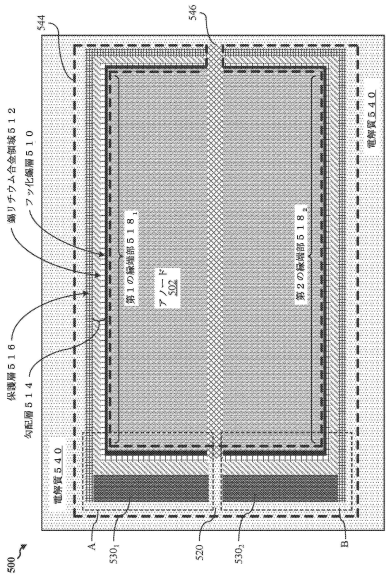
【図３】


300
本体３０１
リチウム層３３０
第２の多孔性構造３２６
第２のナノ粒子３２４
第２の集合体３２２
ホスト構造３２８
第１の多孔性構造３１６
第１のナノ粒子３１４
第１の集合体３１２
第２の薄膜３２０
第１の薄膜３１０
幅３０５

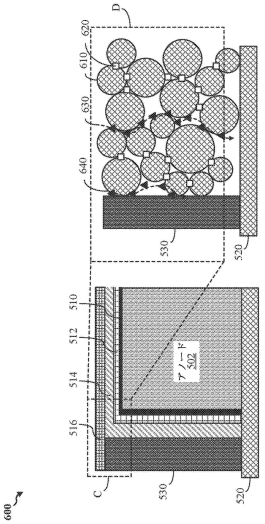
【図４】


400
保護格子 402
亀裂４０４
電解質１３０
112
111
102
カソード 110

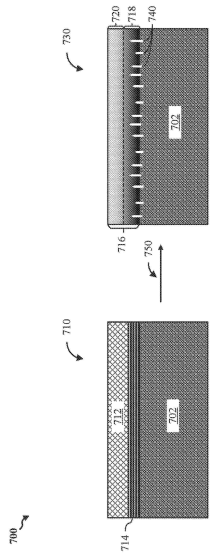
【図５】


500
544
546
電解質５４０
電解質５４０
第１の縁端部５１８$_1$
第２の縁端部５１８$_2$
アノード
502
A
B
520
530$_1$
530$_2$

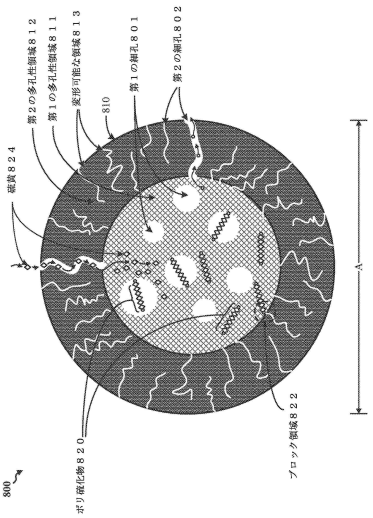
【図６】


600
D
C
620
610
630
640
530
520
510
512
514
516
アノード
502

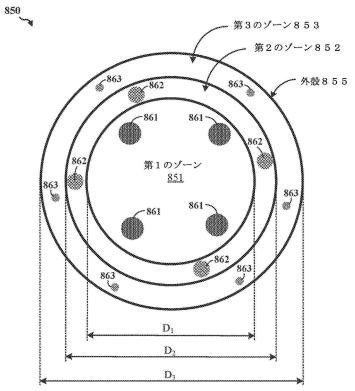
【図７】


700
710
712
702
714
716
718
720
730
740
750

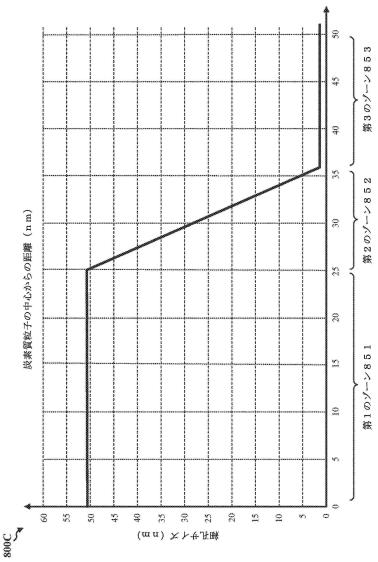
【図８Ａ】


800
硫黄８２４
第２の多孔性領域８１２
第１の多孔性領域８１１
変形可能な領域８１３
810
第１の細孔８０１
第２の細孔８０２
ポリ硫化物８２０
ブロック領域８２２
A

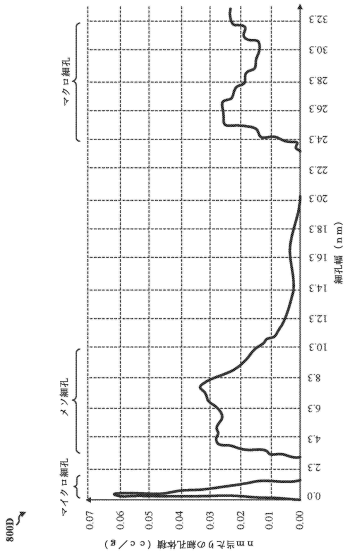
【図８Ｂ】



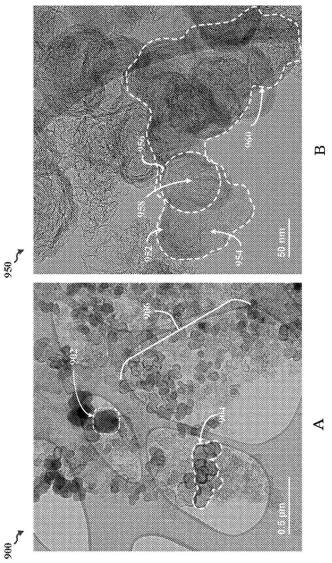

【図８Ｃ】



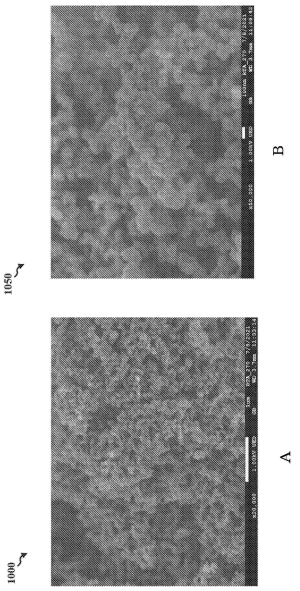

【図８Ｄ】



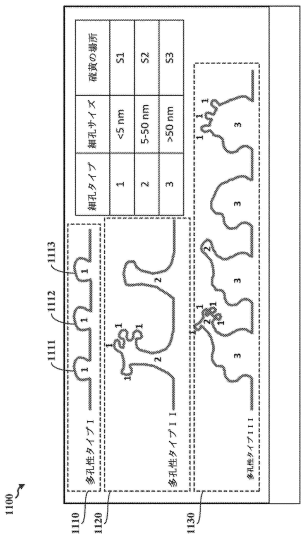

【図９】



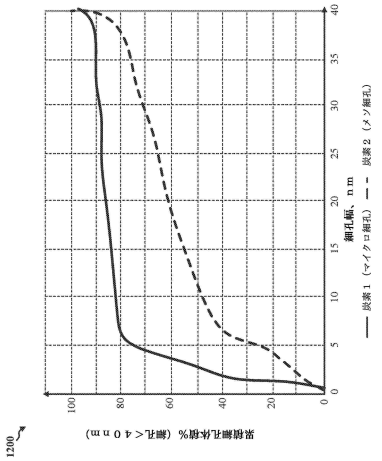
【図１０】



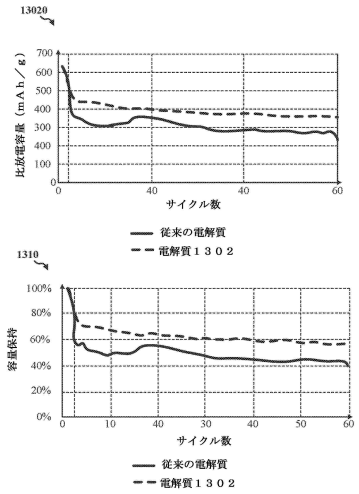

【図１１】



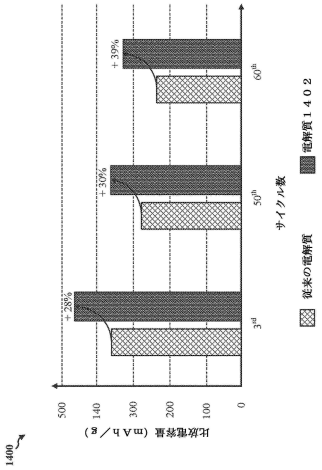

【図１２】



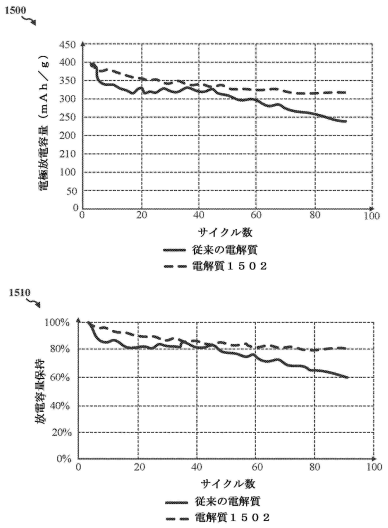

【図１３】



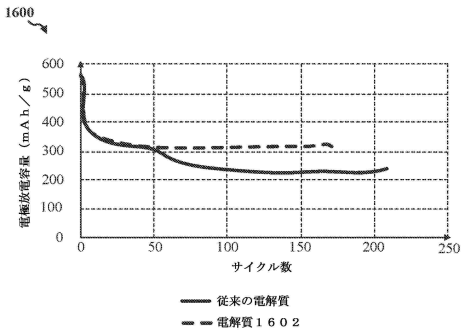
【図１４】



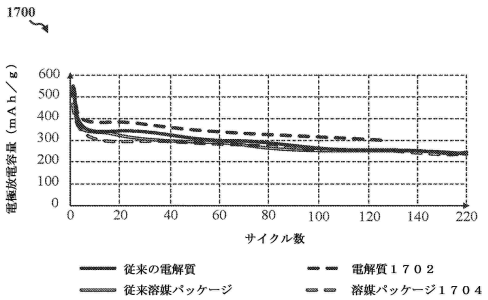

【図１５】



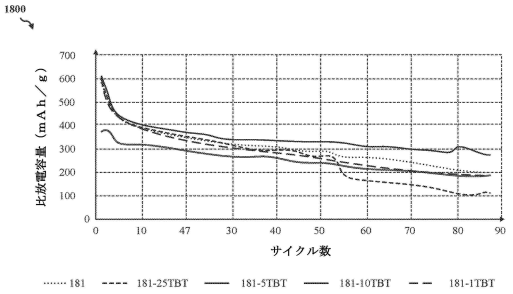

【図１６】



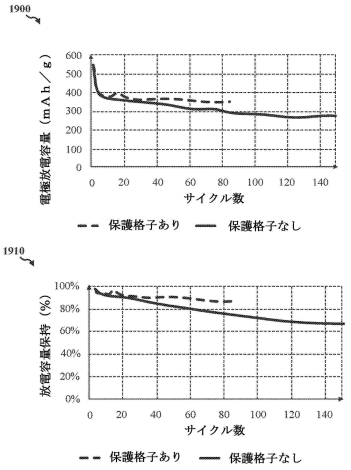

【図１７】



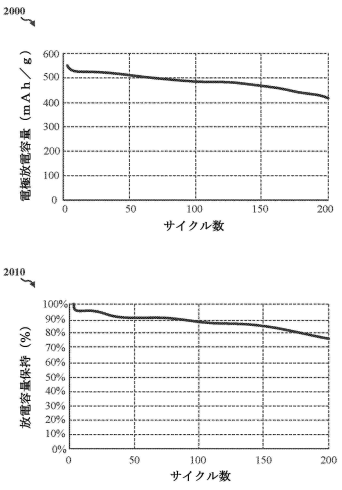
【図１８】



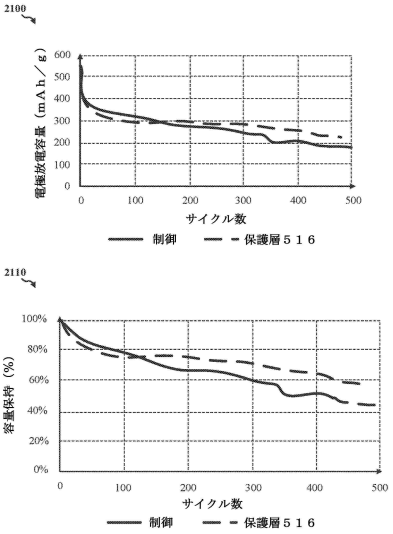

【図１９】



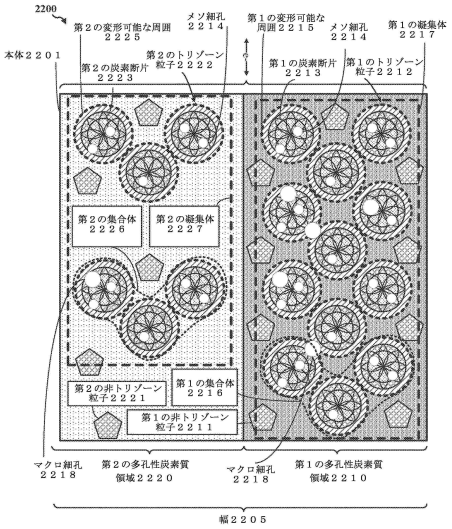

【図２０】




【図２１】



【図２２】


2200
第２の変形可能な周囲２２２５
メソ細孔２２１４
第１の変形可能な周囲２２１５
メソ細孔２２１４
第１の凝集体２２１７
本体２２０１
第２の炭素断片２２２３
第２のトリゾーン粒子２２２２
ｄ
第１の炭素断片２２１３
第１のトリゾーン粒子２２１２
第２の集合体２２２６
第２の凝集体２２２７
第２の非トリゾーン粒子２２２１
第１の集合体２２１６
第１の非トリゾーン粒子２２１１
マクロ細孔２２１８
第２の多孔性炭素質領域２２２０
マクロ細孔２２１８
第１の多孔性炭素質領域２２１０
幅２２０５

【国際調査報告】

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/037905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M4/134 H01M4/38 H01M4/583 H01M4/62 H01M10/052
H01M4/58 H01M10/0562 H01M10/0565
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 2016 532566 A (GEN ELECTRIC) 20 October 2016 (2016-10-20) par 60, 126, 130 | 1 |
| A | US 2019/039486 A1 (WRIGHT KEVIN L [US] ET AL) 7 February 2019 (2019-02-07) abstract | 1-17 |
| X | JP 2020 194792 A (SILA NANOTECHNOLOGIES INC) 3 December 2020 (2020-12-03) | 1-12, 14-17 |
| Y | par. 38, 54, 78, 79, 95,96; figure 9B | 13 |
| Y | US 8 968 924 B2 (MOLECULAR REBAR DESIGN LLC [US]) 3 March 2015 (2015-03-03) column 2, lines 37-53 | 13 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 5 January 2023 | 14/03/2023 |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Bettio, Andrea |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2022/037905

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims;; it is covered by claims Nos.:
1-17

**Remark on Protest**

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2022/037905

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-17

A composition of matter including a plurality of pores, the composition of matter comprising:a plurality of particles, each of the particles including:a first zone including a plurality of first pores, the plurality of first pores having a uniform pore size; anda second zone including a plurality of second pores, the second zone concentrically positioned relative to the first zone and separated from the first zone by at least some of the plurality of first pores, wherein the plurality of second pores has a pore size that gradually decreases along a radial direction from the center of the particle to a boundary of the particle.

---

2. claims: 18-61, 77-85

An anode including a polymeric network, said polymeric network including carbonaceous materials grafted with a plurality of fluorinated polymer chains cross-linked with each other

---

3. claims: 62-76

A cathode comprising a protective sheath, said protective sheat including a tri-functional epoxy compound and a di-amine oligomer-based compound configured to chemically react with each other.

---

4. claims: 86-113

A composition of matter including a plurality of pores, the composition of matter comprising:a plurality of non-tri-zone particles and a plurality of tri-zone particles.

---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2022/037905

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| JP 2016532566 A | 20-10-2016 | CA 2924075 A1 | 26-03-2015 |
| | | EP 3046890 A1 | 27-07-2016 |
| | | JP 2016532566 A | 20-10-2016 |
| | | US 2015078912 A1 | 19-03-2015 |
| | | WO 2015041766 A1 | 26-03-2015 |
| US 2019039486 A1 | 07-02-2019 | DE 102018118529 A1 | 07-02-2019 |
| | | US 2019039486 A1 | 07-02-2019 |
| JP 2020194792 A | 03-12-2020 | CN 107078287 A | 18-08-2017 |
| | | CN 113381002 A | 10-09-2021 |
| | | EP 3207580 A1 | 23-08-2017 |
| | | EP 3866229 A1 | 18-08-2021 |
| | | JP 7185668 B2 | 07-12-2022 |
| | | JP 2017531907 A | 26-10-2017 |
| | | JP 2020194792 A | 03-12-2020 |
| | | KR 20170067878 A | 16-06-2017 |
| | | US 2016104882 A1 | 14-04-2016 |
| | | US 2019341607 A1 | 07-11-2019 |
| | | US 2022077462 A1 | 10-03-2022 |
| | | WO 2016061216 A1 | 21-04-2016 |
| US 8968924 B2 | 03-03-2015 | CA 2839614 A1 | 27-12-2012 |
| | | CN 103748712 A | 23-04-2014 |
| | | EP 2724403 A1 | 30-04-2014 |
| | | EP 3139429 A1 | 08-03-2017 |
| | | JP 6210980 B2 | 11-10-2017 |
| | | JP 2014523613 A | 11-09-2014 |
| | | KR 20140051903 A | 02-05-2014 |
| | | TW 201301643 A | 01-01-2013 |
| | | US 9065132 B1 | 23-06-2015 |
| | | US 2012328946 A1 | 27-12-2012 |
| | | US 2014154577 A1 | 05-06-2014 |
| | | US 2014322610 A1 | 30-10-2014 |
| | | WO 2012177865 A1 | 27-12-2012 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

| (51)国際特許分類 | F I | テーマコード（参考） |
|---|---|---|
| *C01B 32/15 (2017.01)* | C01B 32/15 | |

(32)優先日 令和3年7月23日(2021.7.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号 17/383,769
(32)優先日 令和3年7月23日(2021.7.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号 17/383,793
(32)優先日 令和3年7月23日(2021.7.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号 17/383,803
(32)優先日 令和3年7月23日(2021.7.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号 17/563,183
(32)優先日 令和3年12月28日(2021.12.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 クマール，アヌラーグ
アメリカ合衆国、９５１３４－２３０３ カリフォルニア州、サン・ノゼ、ベイテック・ドライヴ、１４５
(72)発明者 ベル，ジェフリー
アメリカ合衆国、９５１３４－２３０３ カリフォルニア州、サン・ノゼ、ベイテック・ドライヴ、１４５
(72)発明者 フアン，チェンウェン
アメリカ合衆国、９５１３４－２３０３ カリフォルニア州、サン・ノゼ、ベイテック・ドライヴ、１４５
(72)発明者 バウカム，ジェシー
アメリカ合衆国、９５１３４－２３０３ カリフォルニア州、サン・ノゼ、ベイテック・ドライヴ、１４５
(72)発明者 リー，ヨウ
アメリカ合衆国、９５１３４－２３０３ カリフォルニア州、サン・ノゼ、ベイテック・ドライヴ、１４５
(72)発明者 ソーン，ジョン
アメリカ合衆国、９５１３４－２３０３ カリフォルニア州、サン・ノゼ、ベイテック・ドライヴ、１４５
(72)発明者 バンヒュースデン，カレル
アメリカ合衆国、９５１３４－２３０３ カリフォルニア州、サン・ノゼ、ベイテック・ドライヴ

、１４５
(72)発明者　ロゴジナ，エレナ
アメリカ合衆国、９５１３４－２３０３　カリフォルニア州、サン・ノゼ、ベイテック・ドライヴ、１４５
(72)発明者　ガズダ，イェジー
アメリカ合衆国、９５１３４－２３０３　カリフォルニア州、サン・ノゼ、ベイテック・ドライヴ、１４５
(72)発明者　シャン，ジンニン
アメリカ合衆国、９５１３４－２３０３　カリフォルニア州、サン・ノゼ、ベイテック・ドライヴ、１４５

Ｆターム（参考）　4G146　AA01 AA11 AB05 AC02A AC04A AD17 AD25
5H029　AJ01 AK05 AL12 AM14 BJ02 BJ04 DJ13 EJ04 EJ12 HJ04
HJ05 HJ06
5H050　BA16 BA17 CA11 CB12 EA02 FA17 HA01 HA04 HA05 HA06