



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월12일  
(11) 등록번호 10-2806517  
(24) 등록일자 2025년05월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 HO1M 4/136 (2010.01) HO1M 10/052 (2010.01)  
 HO1M 10/0567 (2010.01) HO1M 10/42 (2014.01)  
 HO1M 4/133 (2010.01) HO1M 4/134 (2010.01)  
 HO1M 4/38 (2006.01) HO1M 4/58 (2015.01)  
 HO1M 4/587 (2010.01) HO1M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
 HO1M 4/136 (2013.01)  
 HO1M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7034207
- (22) 출원일자(국제) 2019년04월26일  
 심사청구일자 2022년03월31일
- (85) 번역문제출일자 2020년11월26일
- (65) 공개번호 10-2021-0018245
- (43) 공개일자 2021년02월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2019/029445
- (87) 국제공개번호 WO 2019/212905  
 국제공개일자 2019년11월07일
- (30) 우선권주장  
 62/664,749 2018년04월30일 미국(US)  
 16/208,187 2018년12월03일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020170141652 A\*  
 US09862606 B1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
 라이텐, 인코포레이티드  
 미국 95134-2303 캘리포니아주 샌호세 베이테크  
 드라이브 145
- (72) 발명자  
 레닝 브루스  
 미국 94086 캘리포니아주 썬니베일 키퍼 로드 933  
 스위트 비  
 스토웰 마이클 더블유  
 미국 94086 캘리포니아주 썬니베일 키퍼 로드 933  
 스위트 비  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

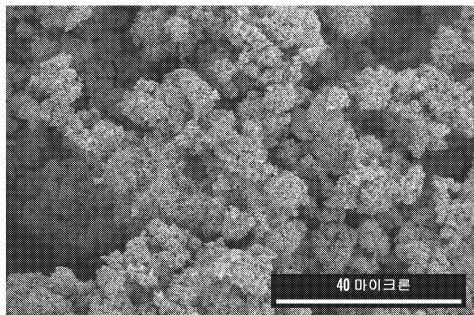
심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 배터리 및 배터리 물질

(57) 요약

일부 구현예에 있어서, 리튬 이온 배터리는 제 1 기판, 캐소드, 제 2 기판, 애노드, 및 전해질을 포함한다. 캐소드는 제 1 기판 상에 배열되고,  $Li_xS_y$  ( $x$  는 0 내지 2 이고,  $y$  는 1 내지 8 이다) 및 제 1 입자상 탄소를 포함하는 캐소드 혼합물을 함유할 수 있다. 애노드는 제 2 기판 상에 배열되고, 규소 입자 및 제 2 입자상 탄 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1b



소를 함유하는 애노드 혼합물을 함유할 수 있다. 전해질은 용매 및 리튬 염을 함유할 수 있으며, 캐소드와 애노드 사이에 배열된다. 일부 구현예에 있어서, 제 1 입자상 탄소 또는 제 2 입자상 탄소는 복수의 탄소 나노입자를 포함하는 탄소 집합체를 함유하고, 각각의 탄소 나노입자는 그래핀을 포함한다. 일부 구현예에 있어서, 입자상 탄소는 메조다공성 구조를 갖는 탄소 메타 입자를 함유한다.

(52) CPC특허분류

- H01M 10/0567* (2013.01)
- H01M 10/4235* (2013.01)
- H01M 4/133* (2013.01)
- H01M 4/134* (2013.01)
- H01M 4/386* (2025.01)
- H01M 4/5815* (2013.01)
- H01M 4/587* (2013.01)
- H01M 4/625* (2013.01)

**하누만타 프라산트 잠파니**

미국 94086 캘리포니아주 썬니베일 키퍼 로드 933 스위트 비

**쿡 다니엘**

미국 94086 캘리포니아주 썬니베일 키퍼 로드 933 스위트 비

**테너 데이비드**

미국 95126 캘리포니아주 샌호세 클리브즈 애비뉴 184

(72) 발명자

**안젤모 브라이스 에이치**

미국 94086 캘리포니아주 썬니베일 키퍼 로드 933 스위트 비

**김스 조지 클레이턴**

미국 94086 캘리포니아주 썬니베일 키퍼 로드 933 스위트 비

**싱 쉬레유크타**

미국 94086 캘리포니아주 썬니베일 키퍼 로드 933 스위트 비

**게젤바쉬 호세인-알리**

미국 94086 캘리포니아주 썬니베일 키퍼 로드 933 스위트 비

**명세서**

**청구범위**

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

**청구항 25**

삭제

**청구항 26**

삭제

**청구항 27**

삭제

**청구항 28**

삭제

**청구항 29**

삭제

**청구항 30**

삭제

**청구항 31**

삭제

**청구항 32**

삭제

**청구항 33**

삭제

**청구항 34**

삭제

**청구항 35**

삭제

**청구항 36**

삭제

**청구항 37**

삭제

**청구항 38**

삭제

**청구항 39**

삭제

**청구항 40**

삭제

**청구항 41**

삭제

**청구항 42**

삭제

**청구항 43**

삭제

**청구항 44**

삭제

**청구항 45**

삭제

**청구항 46**

삭제

**청구항 47**

다음을 포함하는 리튬 (Li) 이온 배터리:

이온 수송을 제공하도록 구성된 복수의 상호 연결된 채널;

황 원소를 보유하거나 폴리술폴라이드를 포획하도록 구성된 복수의 기능성 기공; 및

2 개 이상의 여러층 그래핀 (Few Layer Graphene, FLG) 시트의 접점 사이에 전기 전도를 제공하도록 구성되고 함께 소결된 2 개 이상의 여러층 그래핀 (Few Layer Graphene, FLG) 시트로 형성된 복수의 집합체

를 포함하는 3차원 (3D) 탄소-기반 다중 모드 구조를 정의하는 여러층 그래핀 (Few Layer Graphene, FLG) 시트로 형성된 캐소드; 및

3D 탄소-기반 다중 모드 구조의 복수의 기능성 기공 또는 복수의 상호 연결된 채널 중 임의의 하나 이상에 침투된 원소 황 또는 리튬 술폴라이드 (Li<sub>2</sub>S) 중 임의의 하나 이상을 포함하는 전기 활성 물질.

**청구항 48**

제 47 항에 있어서, 제 1 기판을 추가로 포함하며, 캐소드는 제 1 기판 상에 침착된 리튬 (Li) 이온 배터리.

**청구항 49**

제 47 항에 있어서, 폴리술폴라이드는 Li<sub>x</sub>S<sub>y</sub> 를 포함하며, x 는 0 내지 2 이고, y 는 1 내지 8 인 리튬 (Li) 이온 배터리.

**청구항 50**

제 48 항에 있어서, 제 1 기판 반대 쪽에 위치한 제 2 기판을 추가로 포함하며, 제 1 또는 제 2 기판이 금속 호일, 탄소 포움, 금속 포움, 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 천, 또는 입자상 탄소 중 임의의 하나 이상을 포함하는 리튬 (Li) 이온 배터리.

**청구항 51**

제 50 항에 있어서, 제 2 기판 상에 배치된 애노드를 추가로 포함하며, 애노드는 3차원 (3D) 탄소-기반 다중 모드 구조를 포함하는 리튬 (Li) 이온 배터리.

**청구항 52**

제 51 항에 있어서, 애노드는 원소 규소 또는 리튬 및 규소 함유 물질 중 임의의 하나 이상을 포함하는 규소 함유 물질을 추가로 포함하는 리튬 (Li) 이온 배터리.

**청구항 53**

제 47 항에 있어서, 여러층 그래핀 (Few Layer Graphene, FLG) 시트는 최대 15 개의 그래핀 층을 포함하는 리튬 (Li) 이온 배터리.

**청구항 54**

제 47 항에 있어서, 집합체 중 적어도 하나가 99% 초과인 탄소를 포함하는 리튬 (Li) 이온 배터리.

**청구항 55**

제 47 항에 있어서, 집합체 각각의 중간 치수가 0.47 마이크로미터 내지 50 마이크로미터 범위인 리튬 (Li) 이온 배터리.

**청구항 56**

제 47 항에 있어서, 흡착제로서 질소를 사용한 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법을 통해 측정할 때, 집합체 각각의 표면적이 10 m<sup>2</sup>/g 내지 300 m<sup>2</sup>/g 인 리튬 (Li) 이온 배터리.

**청구항 57**

제 47 항에 있어서, 집합체 중 적어도 하나가 500 S/m 내지 20,000 S/m 의 전기 전도도를 갖는 리튬 (Li) 이온

배터리.

**청구항 58**

제 47 항에 있어서, 캐소드가 결합체를 추가로 포함하는 리튬 (Li) 이온 배터리.

**청구항 59**

삭제

**청구항 60**

삭제

**청구항 61**

삭제

**청구항 62**

삭제

**청구항 63**

삭제

**청구항 64**

삭제

**청구항 65**

삭제

**청구항 66**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 관련 출원

[0002] 본 출원은 "Lithium Ion Battery and Battery Materials" 의 제목으로 2018 년 4 월 30 일 출원된 미국 가특허 출원 제 62/664,749 호; 및 "Lithium Ion Battery and Battery Materials" 의 제목으로 2018 년 12 월 3 일 출원된 미국 특허 출원 제 16/208,187 호의 이점을 주장하며; 이들은 모든 목적을 위해 본원에 참고로 포함된다.

**배경 기술**

[0003] 2 차 (충전식) 리튬 이온 배터리는 자동차, 모바일 전자 장치, 및 소형 또는 대형 전기 에너지 저장 시스템을 포함한 많은 응용 분야에서 사용된다. 통상적인 리튬 이온 배터리 시스템과 달리, Li/S 배터리와 같은 새로운 리튬 이온 배터리에서의 전극은 다양한 요소로 구성되며, 따라서 통상적인 배터리보다 낮은 비용을 약속한다. 또한, Li/S 배터리는 유사하거나 또는 보다 양호한 성능으로 보다 높은 특정한 에너지 및 에너지 밀도를 제공한다. 그러나, 상용화는 성능 제한 및 실제 제조 문제로 인해 방해받고 있다.

[0004] Li/S 배터리의 실제 개발을 여전히 방해하는 한가지 문제는 통상적인 전해질에서의 폴리술퍼이드의 높은 용해도이다. 폴리술퍼이드의 용해는 불량한 배터리 특성 (예를 들어, 반복된 사이클링시 용량의 손실) 을 유발한다. 분해가 발생할 수 있는 한가지 메커니즘은, 용해된 폴리술퍼이드 음이온이 전해질을 통해 이동하여 애노드에 도달할 수 있으며, 여기에서 이들은 이의 표면 상에 불용성 생성물을 형성하고, 배터리 작동을 방해한다.

[0005] 통상적인 리튬 이온 배터리 (통상적인 캐소드 및 애노드 물질을 가짐) 는 배터리 수명 및 성능과 같은 불충분한 배터리 특성을 가진다. 예를 들어, 황-함유 캐소드 물질은 낮은 전도도를 갖는 경향이 있으며, 따라서 전기 전도도를 증가시키기 위해서 전도성 탄소가 전형적으로 캐소드에 첨가된다. 리튬-황 배터리가 애노드에 원소 Li 금속을 사용하는 경우, 생성된 배터리는 불량한 전기적 사이클링 성능 및 안정성을 갖는 경향이 있다.

**발명의 내용**

[0006] 일부 구현예에 있어서, 리튬 이온 배터리는 제 1 기관, 캐소드, 제 2 기관, 애노드, 및 전해질을 포함한다. 캐소드는 제 1 기관 상에 배열되고,  $Li_xS_y$  ( $x$  는 0 내지 2 이고,  $y$  는 1 내지 8 이다) 및 제 1 입자상 탄소를 포함하는 캐소드 혼합물을 함유할 수 있다. 애노드는 제 2 기관 상에 배열되고, 규소 입자 및 제 2 입자상 탄소를 함유하는 애노드 혼합물을 함유할 수 있다. 전해질은 캐소드와 애노드 사이에 배열되고, 용매 및 리튬 염을 함유할 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 제 1 입자상 탄소 및/또는 제 2 입자상 탄소는 복수의 탄소 나노입자를 포함하는 탄소 집합체를 함유하고, 각각의 탄소 나노입자는 그래핀을 포함한다. 복수의 탄소 나노입자에서의 그래핀은 최대 15 개의 층을 함유할 수 있다. 탄소 집합체에서의 수소를 제외한 다른 원소에 대한 탄소의 비율은 99 % 초과일 수 있다. 탄소 나노입자를 포함하는 탄소 집합체의 중간 크기는 0.1 마이크로미터 내지 50 마이크로미터일 수 있다. 탄소 집합체의 표면적은 흡착제로서 질소를 사용한 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 통해 측정할 때,  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  내지  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  일 수 있다. 탄소 집합체는 압축했을 때, 500 S/m 내지 20,000 S/m 의 전기 전도도를 또한 가질 수 있다.

[0007] 일부 구현예에 있어서, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법은 i) 캐소드의 조립, ii) 애노드의 조립, iii) 전해질의 형성, 및 iv) 애노드와 캐소드 사이에 전해질의 배열을 포함한다. 캐소드의 조립은 제 1 기관을 제공하고, 제 1 기관 상에 캐소드 혼합물을 배열하는 것을 포함할 수 있다. 캐소드 혼합물은  $Li_xS_y$  ( $x$  는 0 내지 2 이고,  $y$  는 1 내지 8 이다); 및 제 1 입자상 탄소를 함유할 수 있다. 애노드의 조립은 제 2 기관을 제공하고, 제 2 기관 상에 애노드 혼합물을 배열하는 것을 포함할 수 있다. 애노드 혼합물은 규소 입자 및 제 2 입자상 탄소를 함유할 수 있다. 전해질의 형성은 용매를 제공하고, 리튬 염을 제공하고, 용매와 리튬 염을 조합하는 것을 포함할 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 제 1 입자상 탄소 및/또는 제 2 입자상 탄소는 복수의 탄소 나노입자를 포함하는 탄소 집합체를 함유하고, 각각의 탄소 나노입자는 그래핀을 포함한다. 복수의 탄소 나노입자에서의 그래핀은 최대 15 개의 층을 함유할 수 있다. 탄소 집합체에서의 수소를 제외한 다른 원소에 대한 탄소의 비율은 99 % 초과일 수 있다. 탄소 나노입자를 포함하는 탄소 집합체의 중간 크기는 0.1 마이크로미터 내지 50 마이크로미터일 수 있다. 탄소 집합체의 표면적은 흡착제로서 질소를 사용한 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 통해 측정할 때,  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  내지  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  일 수 있다. 탄소 집합체는 압축했을 때, 500 S/m 내지 20,000 S/m 의 전기 전도도를 또한 가질 수 있다.

[0008] 일부 구현예에 있어서, 리튬 이온 배터리는 메조다공성 구조를 포함하는 탄소 메타 입자를 포함하는 애노드, 규소를 포함하는 전기 활성 전극 물질, 및 금속 집전 장치를 포함한다. 일부 구현예에 있어서, 리튬 이온 배터리는 메조다공성 구조를 포함하는 탄소 메타 입자를 포함하는 캐소드, 황 또는  $Li_2S$  를 포함하는 전기 활성 전극 물질, 및 금속 집전 장치를 포함한다. 일부 구현예에 있어서, 리튬 이온 배터리는 상기에서 기술한 탄소 메타 입자를 포함하는 애노드, 및 상기에서 기술한 탄소 메타 입자를 포함하는 캐소드를 모두 포함한다.

[0009] 일부 구현예에 있어서, 리튬 이온 배터리 전극의 형성 방법은 마이크로파 반응기에서 탄소 메타 입자를 형성하고, 전기 전도성 집전 장치 기관 상에 탄소 메타 입자를 침착하는 것을 포함한다. 상기 방법의 일부 구현예에 있어서, 탄소 메타 입자는 3D 메조다공성 구조의 네트워크 내에 전기 활성 전극 물질을 포함한다.

**도면의 간단한 설명**

[0010] 도 1A 는 일부 구현예에 따른, 그래핀을 함유하는 입자상 탄소로부터의 라만 스펙트럼을 나타낸다.  
 도 1B 및 1C 는 일부 구현예에 따른, 그래핀을 함유하는 입자상 탄소로부터의 주사 전자 현미경 (SEM) 영상을 나타낸다.  
 도 1D 및 1E 는 일부 구현예에 따른, 그래핀을 함유하는 입자상 탄소로부터의 투과 전자 현미경 (TEM) 영상을 나타낸다.  
 도 2A 는 일부 구현예에 따른, 리튬 이온 배터리의 예를 나타낸다.

도 2B 는 일부 구현예에 따른, 리튬 이온 배터리 (Li/S 배터리) 전극 및 배터리에 대한 이론적인 및 실제적인 용량을 나타낸다.

도 3 은 일부 구현예에 따른, 황-기반 캐소드의 용량의 실험적인 예를 나타낸다.

도 4A 및 4B 는 일부 구현예에 따른, 규소-기반 애노드의 2 가지 상이한 구현예의 예시적인 용량을 나타낸다.

도 5 는 일부 구현예에 따른, 리튬 이온 배터리의 2 가지 예의 예시적인 성능을 나타낸다.

도 6 은 일부 구현예에 따른, 리튬 이온 배터리의 제조 방법의 예시적인 흐름도를 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0011] 본 명세서에서는, 개선된 캐소드, 애노드, 분리기 및/또는 전해질을 갖는 리튬 이온 배터리가 기재된다. 전극 (즉, 애노드 및 캐소드) 은 탄소 기관 및/또는 금속 호일 기관과 같은 기관을 함유할 수 있다.
- [0012] 일부 구현예에 있어서, 본원에 기재된 리튬 이온 배터리는 Li/S 배터리 또는 Si-S-그래핀 배터리이다. 본 발명의 캐소드는 기관, 및 S 및/또는 Li<sub>2</sub>S 및 탄소 첨가제 (예를 들어, 입자상 탄소) 를 함유하는 캐소드 혼합물을 함유할 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 캐소드 혼합물은 또한 니켈 코발트 망간 (NCM) 또는 리튬 철 포스페이트 (LFP) 와 같은 통상적인 리튬 이온 배터리 캐소드 물질을 함유할 수 있다. 본 발명의 애노드는 기관, 및 규소 및/또는 리튬화된 규소 입자 및 탄소 첨가제 (예를 들어, 입자상 탄소) 를 함유하는 애노드 혼합물을 함유할 수 있다.
- [0013] 일부 경우에 있어서, 캐소드 및/또는 애노드 물질은 기관 상에 배열된다. 본 발명의 캐소드 및/또는 애노드를 위한 기관은 조밀하거나 또는 다공성일 수 있으며, 임의의 전기 전도성 물질을 함유할 수 있다. 기관은 단일 층, 다중 층, 전도성 및 비-전도성 물질의 상호 침투 네트워크, 및/또는 비-전도성 베이스 물질 상의 전도성 다공성 또는 고체 필름 또는 코팅을 함유할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 리튬 이온 배터리의 전해질은 하나 이상의 용매, 리튬 염, 및 임의로 산화 환원 첨가제를 함유할 수 있다. 또한, 분리가 임의로 사용될 수 있으며, 여기에서 분리는 전해질로 포화되고, 애노드와 캐소드 사이에 배열된다. 분리는 중합체 블렌드를 함유할 수 있으며, 혼입된 전기 비-전도성 입자를 임의로 함유할 수 있다.
- [0015] 통상적인 Li/S 및 리튬 이온 배터리와 비교하여, 캐소드 및 애노드의 물질 및 구조, 및 본원에 기재된 전해질의 조성은 배터리의 성능, 제조 가능성 및/또는 안정성을 향상시킨다.
- [0016] 예를 들어, 이론에 의해 제한되는 것은 아니지만, 본 발명의 리튬 이온 배터리의 캐소드의 구조는 충전 및 방전 동안에 형성된 폴리술퍼이드가 포획되는 많은 작은 포켓에 높은 표면적을 제공함으로써, 통상적인 캐소드를 갖는 배터리와 비교하여 Li/S 배터리의 수명을 향상시킨다. 그 결과, 폴리술퍼이드의 애노드로의 이동이 완화되어, 예를 들어 효율을 증가시키고, 사이클 당 용량 손실을 완화시킴으로써 배터리 성능을 향상시킨다.
- [0017] 일부 구현예에 있어서, 캐소드 및/또는 애노드에서의 본 발명의 탄소 첨가제는 통상적인 탄소 첨가제 물질과 비교하여 개선된 특성을 가지며, 따라서 본 발명의 탄소 첨가제를 사용한 전극을 함유하는 배터리는 개선된 배터리 성능 (예를 들어, 개선된 용량 또는 안정성) 을 가진다. 예를 들어, 캐소드 및/또는 애노드에서의 본 발명의 탄소 첨가제는 높은 조성 순도, 높은 전기 전도도 및 높은 표면적을 갖는 입자상 탄소를 함유할 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 입자상 탄소는 넓은 분포의 기공 크기 (예를 들어, 다중 모드 분포) 를 갖는 메조다공성 구조를 가진다. 이론에 제한되지 않고, 본원에 기재된 개선된 탄소 첨가제는 풍부한 전극/전해질 계면 (예를 들어, 높은 표면적의 입자상 탄소에 의해 가능하게 됨) 으로 전자를 효율적으로 전도하기 위해서 (예를 들어, 낮은 저항 손실로) 높은 전기 전도도 및 높은 표면적을 갖기 때문에, 두 전극 모두에 유익하다. 이론에 제한되지 않고, 본원에 기재된 개선된 탄소 첨가제는 또한 메조다공성 구조에서의 작은 기공이 생성된 폴리술퍼이드의 일부를 포획하여, 이들이 전해질을 통해 애노드로 이동하는 것을 방지할 수 있기 때문에, 캐소드에 유익하다.
- [0018] 또다른 예로서, 이론에 제한되지 않고, 본 발명의 리튬 이온 배터리의 애노드에서 규소의 사용은, 원소 Li 으로 제조된 통상적인 애노드와 비교해서 배터리의 성능 및 안전성을 향상시킨다. 원소 Li 은 고도로 반응성이기 때문에, 배터리 작동 동안에 안전성 문제를 일으키며, 애노드로서 이들 물질을 사용하여 배터리를 제조하는 비용 및 복잡성을 증가시킨다. Li/S 배터리에서의 원소 Li 전극은 또한 불량한 성능 (예를 들어, 낮은 쿨롱

효율) 및 불량한 내구성 (예를 들어, 사이클링 동안의 용량 손실) 을 겪는다.

[0019] 또다른 예로서, 이론에 제한되지 않고, 본 발명의 전해질에서의 산화 환원 첨가제는 폴리술폰이드가 애노드로 이동하는 것을 방지함으로써, 통상적인 전해질을 갖는 배터리와 비교해서 Li/S 배터리의 수명을 향상시킨다.

상이한 구현예에 있어서, 이것은 폴리술폰이드의  $Li_2S$  및 황으로의 반응의 촉진, 캐소드에서 폴리술폰이드의 테더링을 포함한 상이한 메커니즘을 사용하여, 뿐만 아니라, 애노드 및/또는 캐소드에서의 보다 안정한 고체/전해질 계면의 형성에 의해 달성될 수 있다. 상이한 구현예에 있어서, 황 및/또는  $Li_2S$  는 성능을 향상시키고, 과충전 안전성 메커니즘을 제공하기 위해서, NCM 또는 LFP 와 같은 통상적인 캐소드 물질과 혼합될 수 있다.

[0020] 이하에서, 리튬 이온 배터리에 대한 개선된 캐소드, 애노드, 전해질, 및 각각의 성분을 보다 상세하게 설명한다. 개선된 배터리 성분은 동일한 배터리에서 함께 사용될 수 있거나, 또는 개선된 배터리를 생성하기 위해서 통상적인 성분과 조합하여 사용될 수 있다. 예를 들어, 개선된 황-기반 캐소드는 개선된 리튬 이온 배터리에서 통상적인 애노드와 함께 사용될 수 있다. 대안적으로, 통상적인 황성 캐소드는 개선된 리튬 이온 배터리를 생성하기 위해서 개선된 애노드와 조합하여 사용될 수 있다.

[0021] **리튬 이온 배터리에 대한 캐소드**

[0022] 일부 구현예에 있어서, 리튬 이온 (예를 들어, Li/S) 배터리에 대한 캐소드는 기판, 및 원소 S 및/또는  $Li_2S$  와 같은 황 물질을 함유하는 캐소드 혼합물을 함유한다. 일부 구현예에 있어서, 캐소드 혼합물은 황을 함유하는 물질, 하나 이상의 입자상 탄소 물질을 함유하며, 임의로 결합제를 포함할 수 있다. 캐소드 혼합물은 임의의 공정으로부터 형성될 수 있다. 예를 들어, 캐소드 혼합물은 캐소드 혼합물 및 하나 이상의 용매 (용매는 건조시 완전히 또는 부분적으로 제거될 수 있음) 를 함유하는 슬러리를 기판 상에 침착시키는 습식 코팅 공정을 사용하여, 또는 건식 침착 공정을 사용하여 형성될 수 있다. 건식 침착 공정의 한가지 예는 성분 (예를 들어, 입자 및/또는 다른 공급 원료 물질) 을 플라즈마 제트를 사용하여 기판 상에 침착시키는 플라즈마 토치를 사용하는 것이다. 일부 구현예에 있어서, 캐소드 혼합물은 황을 함유하는 물질, 하나 이상의 입자상 탄소 물질, NCM 또는 LFP 와 같은 통상적인 리튬 이온 캐소드 물질을 함유하며, 임의로 결합제를 포함할 수 있다.

[0023] 일부 구현예에 있어서, 황-함유 캐소드를 갖는 Li/S 배터리는 전기 전도성 물질 (예를 들어, 입자상 탄소) 을 함유하는 구조화된 복합 물질의 기공 내에 황-함유 캐소드 물질을 침착시키는 것을 포함하는 본원에 기재된 방법을 사용하여 제조된다.

[0024] 상이한 구현예에 있어서, 캐소드는 S,  $Li_2S$ ,  $Li_xS_y$  ( $x = 0 - 2$  및  $y = 1 - 8$ ), 도핑된 S, 도핑된  $Li_2S$ , 또는 이들의 조합을 함유할 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 캐소드는 고체 형태로 또는 현탁액/용해된 용액으로서, S,  $Li_2S$ ,  $Li_xS_y$ , 도핑된 S, 도핑된  $Li_2S$ , 도핑된  $Li_xS$ , NCM, LFP, 또는 이들의 조합을 함유하는 복합 물질을 함유할 수 있다. 도핑된 S, 도핑된  $Li_2S$  또는 도핑된  $Li_xS$  의 일부 예는 P, N, C 및/또는 F 로 도핑된 S,  $Li_2S$  또는  $Li_xS$  를 포함한다.

[0025] 일부 구현예에 있어서, 캐소드는 입자 크기가 5 nm 내지 100 마이크로미터인,  $Li_xS_y$  (예를 들어,  $x = 0 - 2$  및  $y = 1 - 8$ ) 를 함유하는 입자를 함유한다. 본원에서 사용되는 바와 같이,  $Li_xS_y$  는 도핑된 또는 비-도핑된  $Li_xS_y$  물질을 지칭할 수 있다.  $Li_xS_y$  물질의 일부 비-제한적인 예는 S,  $Li_2S$ , 도핑된 S, 도핑된  $Li_2S$ , 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에 있어서, 입자는  $Li_xS_y$  를 함유하는 액체 상 혼합물에 함유된다.

[0026] 일부 구현예에 있어서, 캐소드는 아세토니트릴과 같은 용매, 또는 본원에 개시된 임의의 캐소드 슬러리 용매와 복합체를 형성하는  $Li_xS_y$  를 함유한다. 일부 구현예에 있어서, 캐소드는 캐소드 용매 (예를 들어, 아세토니트릴) 및 황성 산화 환원 첨가제 (예를 들어, 페로센과 같은 메탈로센) 와 복합체를 형성하는  $Li_xS_y$  를 함유한다.

[0027] 일부 구현예에 있어서, 캐소드는 폴리에틸렌 옥사이드/폴리비닐피롤리돈 (PEO/PVP), Nafion (즉, 술폰화된 테트라플루오로에틸렌계 플루오로중합체-공중합체), 폴리비닐리덴 디플루오라이드 (PVDF), 및 이들의 조합을 함유하는 결합제를 함유한다.

[0028] 일부 구현예에 있어서, 캐소드에서의 입자상 탄소는 넓은 분포의 기공 크기 (예를 들어, 다중 모드 분포) 를 갖는 메조다공성 구조를 가진다. 예를 들어, 메조다공성 입자상 탄소는 0.1 nm 내지 10 nm, 10 nm 내지 100 nm, 100 nm 내지 1 마이크로, 및/또는 1 마이크로 초과 크기를 갖는 기공의 다중 모드 분포를 함유할 수 있다. 예를 들어, 기공 구조는 보다 작은 기공 (예를 들어, 1 nm 내지 4 nm 의 크기를 가짐) 및 보다 큰 기공 (예를 들어, 30 내지 50 nm 의 크기를 가짐) 을 포함한, 크기의 이중 모드 분포를 갖는 기공을 함유할 수 있다. 이론에 제한되지 않고, 보다 작은 기공 (예를 들어, 1 내지 4 nm 의 크기) 은 캐소드에서 황을 한정할 수 있으며 (및 일부 경우에 있어서, 황 및/또는 생성된 황 화합물의 포화 및 결정화도의 제어), 보다 큰 기공 (예를 들어, 30 내지 50 nm 의 크기, 또는 용매화된 리튬 이온의 크기의 2 배 초과 크기의 기공) 은 캐소드에서 용매화된 리튬 이온의 빠른 확산 (또는 물질 이동) 을 가능하게 할 수 있기 때문에, 메조다공성 입자상 탄소 물질에서의 기공 크기의 이러한 이중 모드 분포는 리튬 이온 배터리에서의 황-함유 캐소드에서 유익할 수 있다.

[0029] 일부 구현예에 있어서, 메조다공성 입자상 탄소 및 캐소드 활성 물질은 메타 입자 프레임워크를 형성하며, 여기에서 캐소드 전기 활성 물질 (예를 들어, 원소 황) 은 메조다공성 탄소 기공/채널 내에 배열된다. 이론에 제한되지 않고, 메타 입자 프레임워크는 절연 캐소드 전기 활성 물질 (예를 들어, 원소 황) 과 집전 장치 사이에 낮은 저항의 전기적 접촉을 제공하면서, 배터리 용량에 유익한 높은 표면적 구조를 제공할 수 있다. 이론에 제한되지 않고, 메조다공성 입자상 탄소는 또한 생성된 폴리술퍼이드의 일부를 포획하여, 이들이 전해질을 통해 애노드로 이동하는 것을 방지함으로써 캐소드 안정성에 유익할 수 있다. 예를 들어, 캐소드에서의 메조다공성 입자상 탄소에서의 작은 기공은 저급 폴리술퍼이드 (예컨대, S 및 Li<sub>2</sub>S) 의 생성을 유도하며, 애노드로의 리튬 서플 (즉, 손실) 을 촉진하는 고급 가용성 폴리술퍼이드 (예를 들어, Li<sub>x</sub>S<sub>y</sub> (y 는 3 초과임)) 의 형성을 방지할 수 있다. 본원에 기재된 바와 같이, 입자상 탄소의 구조 및 물질의 캐소드 혼합물은 입자상 탄소 형성 동안에 (예를 들어, 마이크로와 플라즈마 또는 열적 반응기 내에서) 조정될 수 있다. 또한, 리튬 상 형성과 관련된 캐소드 전기 활성 물질 (예를 들어, 원소 황) 용해도 및 결정화도는 마이크로/메조다공성 프레임워크 내에서 구성/포획될 수 있다.

[0030] **리튬 이온 배터리에 대한 애노드**

[0031] 일부 구현예에 있어서, 리튬 이온 (예를 들어, Li/S) 배터리에 대한 애노드는 기관 (예를 들어, 금속 호일 기관 또는 탄소 기관), 및 애노드 혼합물을 함유한다. 일부 구현예에 있어서, 애노드 혼합물은 규소 물질 (예를 들어, 원소 Si, LiSi, 규소-도핑된 탄소 동소체, 및 Si 로 도핑된 본원에 기재된 그래핀-함유 입자상 탄소), 하나 이상의 입자상 탄소 (예를 들어, 본원에 기재된 그래핀-함유 및/또는 도핑된 입자상 탄소), 임의로 그래핀 산화물, 임의로 하나 이상의 중합체 물질, 및 임의로 하나 이상의 결합제를 함유한다. 애노드 혼합물은 임의의 공정으로부터 형성될 수 있다. 예를 들어, 애노드 혼합물은 애노드 혼합물 및 하나 이상의 용매 (용매는 건조시 완전히 또는 부분적으로 제거될 수 있음) 를 함유하는 슬러리를 기관 상에 침착시키는 습식 코팅 공정을 사용하여, 또는 건식 침착 공정을 사용하여 형성될 수 있다. 건식 침착 공정의 한가지 예는 성분 (예를 들어, 입자 및/또는 다른 공급 원료 물질) 을 플라즈마 제트를 사용하여 기관 상에 침착시키는 플라즈마 토치를 사용하는 것이다. 일부 구현예에 있어서, 애노드는 규소-탄소 복합 물질, 및/또는 탄소 물질로 코팅된 규소 입자를 함유한다. 일부 구현예에 있어서, 애노드는 코어에서 규소 또는 탄소 물질을 갖는, 규소를 함유하는 코어-셸 입자를 함유한다. 일부 구현예에 있어서, 애노드는 코어에서 규소 또는 탄소 물질을 갖는, 하나 이상의 규소 층 및 하나 이상의 탄소 층을 함유하는 다중 층 입자를 함유한다. 코어-셸 및 다중 층 입자는 커다란 표면적 및/또는 메조다공성 기하학을 갖는 것을 포함한, 임의의 형상일 수 있다.

[0032] 일부 구현예에 있어서, 규소-함유 애노드를 갖는 Li/S 배터리는 다공성 매체 및 전기 전도성 물질 (예를 들어, 입자상 탄소) 을 함유하는 구조화된 복합 물질의 기공 내에 규소-함유 음이온성 물질을 침착시키는 것을 포함하는, 본원에 기재된 방법을 사용하여 제조된다.

[0033] 일부 구현예에 있어서, 애노드는 규소 입자를 함유하는 슬러리를 함유한다. 규소 입자는 원소 규소 또는 리튬-규소 화합물, 및 이의 탄소 복합체를 함유할 수 있다. 리튬-규소 화합물의 일부 예는 Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>, Li<sub>22-x</sub>Si<sub>5-y</sub> (x = 0 - 21.9 및 y = 1 - 4.9), 및 Li<sub>22-x</sub>Si<sub>5-y-z</sub>M<sub>z</sub> (x = 0 - 21.9, y = 1 - 4.9, z = 1 - 4.9. 및 M 은 S, Se, Sb, Sn, Ga 또는 As 이다) 를 포함한다. 상이한 구현예에 있어서, 규소 물질은 비정질, 결정질, 반-결정질, 나노-결정질 또는 폴리-결정질일 수 있다. 규소 입자는 나노입자 (즉, 50 nm 또는 약 100 nm 또는 약 500 nm 또는 약 1 마이크로 미만의 중간 직경을 가짐), 또는 약 500 nm 내지 약 10 마이크로 미만의 직경을 갖는 미크론 크기의 입자일 수 있다.

- [0034] 일부 구현예에 있어서, 애노드는 그래핀 산화물을 함유한다. 일부 구현예에 있어서, 그래핀 산화물은 처리 및/또는 작동 동안에 애노드에서의 물질에 산소를 제공한다. 다른 구현예에 있어서, 산소는 또다른 방법을 통해, 예컨대 그래핀 산화물 이외의 산소 함유 화합물을 애노드에 혼입시킴으로써, 애노드에서의 물질에 제공될 수 있다.
- [0035] 일부 구현예에 있어서, 애노드는 폴리아크릴로니트릴 (PAN) 과 같은 하나 이상의 중합체 물질을 함유한다. 일부 경우에 있어서, 중합체 물질은 탄화되어 (예를 들어, 불활성 기체 중에서 실온 초과 어닐링을 포함), 애노드에서 전도성 탄소의 상을 형성한다. 일부 경우에 있어서, 중합체 물질은 애노드에서 중합체로 잔류하며, 애노드를 형성하는 입자상 물질에 대한 결합체로서 작용할 것이다. 예를 들어, 폴리티오펜, PVDf-HFP, CMC, Nafion, PAN, SBR, 또는 이들의 조합은 애노드에서 결합체로서 사용될 수 있다.
- [0036] 일부 구현예에 있어서, 애노드는 활성 애노드 물질 및 입자상 탄소를 함유하며, 여기에서 입자상 탄소는 넓은 분포의 기공 크기 (예를 들어, 다중 모드 분포) 를 갖는 메조다공성 구조를 가진다. 일부 구현예에 있어서, 애노드는 메조다공성 입자상 탄소의 기공 내에 규소-함유 애노드 물질을 포함한다. 일부 구현예에 있어서, 메조다공성 입자상 탄소 및 애노드 활성 물질은 메타 입자 프레임워크를 형성하며, 여기에서 애노드 전기 활성 물질 (예를 들어, 규소) 은 메조다공성 탄소 기공/채널 내에 배열된다. 이론에 제한되지 않고, 메타 입자 프레임워크는 애노드 전기 활성 물질 (예를 들어, 원소 Si) 과 집전 장치 사이에 낮은 저항의 전기적 접촉을 제공하면서, 배터리 용량에 유익한 높은 표면적 구조를 제공할 수 있다. 일부 경우에 있어서, Li/S 배터리 애노드에 대한 활성 규소-함유 애노드 물질은 100 nm 미만 또는 50 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 규소-함유 입자를 가진다. 이론에 제한되지 않고, 작은 Si 입자 크기는 Si 함유 애노드 물질이 분해되는 것을 방지하는데 유리할 수 있으며, 이는 배터리 작동 동안에 Si 의 팽창으로 인해 통상적인 규소-함유 애노드에서 통상적으로 발생한다. 예를 들어, 큰 Si 입자 (예를 들어, 약 100 nm 초과 또는 약 50 nm 초과의 평균 직경을 가짐) 를 함유하는 애노드를 갖는 Li/S 배터리에 있어서, 팽창된 보다 큰 입자는 배터리 작동 동안에 Si 의 큰 부피 팽창으로 인해, 배터리 작동 동안에 파괴될 수 있다. 반면에, 보다 적은 Si 입자 (예를 들어, 100 nm 미만 또는 약 50 nm 미만의 평균 직경을 가짐) 를 함유하는 애노드를 갖는 Li/S 배터리에 있어서, 입자의 팽창된 크기는 비교적 작으며, 이는 배터리 작동 동안에 Si 입자의 파괴를 완화시킨다.
- [0037] **리튬 이온 배터리에 대한 탄소 미립자**
- [0038] 본 발명의 리튬 이온 배터리는 통상적인 탄소 물질과 비교하여 개선된 특성을 갖는, 캐소드, 애노드, 및/또는 하나 또는 둘 모두의 기관에 입자상 탄소를 혼입시킬 수 있다. 예를 들어, 입자상 탄소는 통상적인 탄소 물질과 비교하여, 높은 조성 순도, 높은 전기 전도도 및 높은 표면적을 가질 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 입자상 탄소는 또한 작은 기공 크기 및/또는 메조다공성 구조와 같은, 배터리 특성에 유익한 구조를 가진다. 일부 경우에 있어서, 메조다공성 구조는 넓은 분포의 기공 크기 (예를 들어, 다중 모드 분포의 기공 크기) 를 갖는 구조를 특징으로 할 수 있다. 예를 들어, 다중 모드 분포의 기공 크기는 높은 표면적, 및 보다 큰 특징 크기를 갖는 구조에서의 물질을 통해 기관 및/또는 집전 장치에 효율적으로 연결되는 다량의 작은 기공을 갖는 구조를 나타낼 수 있다 (즉, 구조를 통해 보다 많은 전도성 경로를 제공함). 이러한 구조의 일부 비-제한적인 예는 상이한 크기의 상호 연결된 채널 (예를 들어, 대략적으로 원통형 및/또는 구형인 기공 및/또는 입자로 구성됨) 을 갖는 프랙탈 구조, 수지상 구조, 분지 구조 및 집합체 구조이다.
- [0039] 일부 구현예에 있어서, 본원에 기재된 기관, 캐소드 및/또는 애노드에 사용되는 입자상 탄소 물질은 마이크로파 플라즈마 반응기 및 방법, 예컨대 "Microwave Chemical Processing" 의 제목의 미국 특허 제 9,812,295 호 또는 "Microwave Chemical Processing Reactor" 의 제목의 미국 특허 제 9,767,992 호에 기재된 임의의 적절한 마이크로파 반응기 및/또는 방법을 사용하여 제조되며, 이들은 본 출원과 동일한 양수인에게 양도되고, 모든 목적을 위해 본원에서 완전히 설명된 바와 같이 본원에 참고로 포함된다. 본원에 기재된 탄소 나노입자 및 집합체를 제조하기 위한 마이크로파 플라즈마 기체 처리 시스템 방법 및 장치에 대한 추가의 정보 및 구현예는 또한 본 발명에서 언급된 관련된 미국 특허 및 특허 출원에 기재되어 있다.
- [0040] 일부 구현예에 있어서, 기관, 캐소드 및/또는 애노드는 하나 이상의 입자상 탄소 물질을 함유한다. 일부 구현예에 있어서, 본원에 기재된 리튬 이온 배터리에 사용되는 입자상 탄소 물질은 "Seedless Particles with Carbon Allotropes" 의 제목의 미국 특허 제 9,997,334 호에 기재되어 있으며, 이것은 본 출원과 동일한 양수인에게 양도되고, 모든 목적을 위해 본원에서 완전히 설명된 바와 같이 본원에 참고로 포함된다. 일부 구현예에 있어서, 입자상 탄소 물질은 복수의 탄소 집합체를 포함하는 그래핀-기반 탄소 물질을 함유하고, 각각의 탄소 집합체는 복수의 탄소 나노입자를 가지며, 각각의 탄소 나노입자는 그래핀을 포함하고, 이는 임의로 다중 벽

구형 폴리렌을 포함하며, 임의로 시드 입자를 갖지 않는다 (즉, 핵 형성 입자를 갖지 않음). 일부 경우에 있어서, 입자상 탄소 물질은 또한 촉매를 사용하지 않고 제조된다. 그래핀-기반 탄소 물질에서의 그래핀은 최대 15 개의 층을 가진다. 탄소 집합체에서의 수소를 제외한 다른 원소에 대한 탄소의 비율 (즉, 백분율)은 99 % 초과이다. 탄소 집합체의 중간 크기는 흡착제로서 질소를 사용한 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 사용하여 측정할 때, 1 마이크로미터 내지 50 마이크로미터, 또는 0.1 마이크로미터 내지 50 마이크로미터이다. 탄소 집합체의 표면적은 10 m<sup>2</sup>/g 이상이거나, 또는 50 m<sup>2</sup>/g 이상이거나, 또는 10 m<sup>2</sup>/g 내지 300 m<sup>2</sup>/g 이거나, 또는 50 m<sup>2</sup>/g 내지 300 m<sup>2</sup>/g 이다. 탄소 집합체는 압축했을 때, 500 S/m 초과, 또는 5000 S/m 초과, 또는 500 S/m 내지 20,000 S/m 의 전기 전도도를 가진다.

[0041] 일부 구현예에 있어서, 본원에 기재된 리튬 이온 배터리에서의 기판, 캐소드 및/또는 애노드에 사용되는 입자상 탄소 물질은 "Carbon Allotropes" 의 제목의 미국 특허 제 9,862,606 호에 기재되어 있으며, 이것은 본 출원과 동일한 양수인에게 양도되고, 모든 목적을 위해 본원에서 완전히 설명된 바와 같이 본원에 참고로 포함된다.

일부 구현예에 있어서, 입자상 탄소 물질은 2 개 이상의 연결된 다중 벽 구형 폴리렌, 및 연결된 다중 벽 구형 폴리렌을 코팅하는 그래핀의 층을 포함하는 탄소 나노입자를 함유한다. 또한, 탄소 나노입자 내의 탄소 동소체는 충분히 정렬될 수 있다. 예를 들어, 532 nm 입사광을 사용하는 탄소 나노입자의 라만 스펙트럼은 대략 1350 cm<sup>-1</sup> 에서 제 1 라만 피크 및 대략 1580 cm<sup>-1</sup> 에서 제 2 라만 피크를 가질 수 있으며, 제 1 라만 피크의 강도 대 제 2 라만 피크의 강도의 비는 0.9 내지 1.1 이다. 일부 경우에 있어서, 그래핀 대 다중 벽 구형 폴리렌의 원자 비율은 탄소 나노입자 내에서 10 % 내지 80 % 이다.

[0042] 일부 구현예에 있어서, 본원에 기재된 입자상 탄소 물질은 열 분해 장치 및 방법, 예컨대 "Cracking of a Process Gas" 의 제목의 미국 특허 출원 제 9,862,602 호에 기재된 임의의 적절한 열적 장치 및/또는 방법을 사용하여 제조되며, 이것은 본 출원과 동일한 양수인에게 양도되고, 모든 목적을 위해 본원에서 완전히 설명된 바와 같이 본원에 참고로 포함된다. 본원에 기재된 탄소 나노입자 및 집합체를 제조하기 위한 열 분해 방법 및 장치에 대한 추가의 정보 및 구현예는 또한 본 발명에서 언급된 관련된 미국 특허 및 특허 출원에 기재되어 있다.

[0043] 일부 구현예에 있어서, 캐소드 및/또는 애노드에서 사용되는 입자상 탄소는 하나 초과 유형의 탄소 동소체를 함유한다. 예를 들어, 입자상 탄소는 그래핀, 구형 폴리렌, 탄소 나노튜브, 비정질 탄소, 및/또는 다른 탄소 동소체를 함유할 수 있다. 이들 탄소 동소체의 일부는 본 발명에서 언급된 관련된 미국 특허 및 특허 출원에 추가로 기재되어 있다. 또한, 입자상 탄소에서의 상이한 탄소 동소체는 상이한 형태학, 예컨대 낮은 및 높은 종횡비, 낮은 및 높은 표면적, 및/또는 메조다공성 및 비-메조다공성 구조의 혼합물을 가질 수 있다.

상이한 동소체 (및 일부 경우에 있어서, 상이한 형태학) 의 조합을 갖는 입자상 탄소의 사용은 배터리 전극의 전기적 및 기계적 특성을 향상시킬 수 있다. 입자상 탄소에서의 제 1 탄소 동소체 (예를 들어, 높은 전기 전도도 및/또는 메조다공성 구조를 가짐) 대 제 2 탄소 동소체 (예를 들어, 장쇄 탄소 동소체) 의 질량 비는 70:30 내지 99:1, 또는 80:20 내지 90:10, 또는 85:15 내지 95:5 일 수 있거나, 또는 약 85:15 이거나, 또는 약 90:10 이거나, 또는 약 95:5 이다. 예를 들어, 입자상 탄소에서의 메조다공성 탄소 동소체는 높은 표면적 및/또는 높은 전기 전도도를 제공할 수 있으며, 입자상 탄소에서의 장쇄 (즉, 높은 종횡비) 탄소 동소체의 첨가는 배터리, 캐소드 및/또는 애노드의 기계적 강도, 접착력 및/또는 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0044] 일부 구현예에 있어서, 캐소드 및/또는 애노드에서 사용되는 입자상 탄소는 그래핀을 함유하는 입자 (예를 들어, 본원에 기재된 특성 중 하나 이상을 가짐), 및 장쇄 탄소 동소체를 함유하는 입자 (예를 들어, 스트링 모양의 배열로 연결된 구형 폴리렌, 또는 탄소 나노튜브 번들) 를 함유한다. 일부 구현예에 있어서, 장쇄 탄소 동소체는 10:1 초과, 또는 10:1 내지 100:1, 또는 약 10:1, 또는 약 20:1, 또는 약 50:1, 또는 약 100:1 의 종횡비를 가진다. 일부 구현예에 있어서, 장쇄 탄소 동소체는 50 nm 내지 200 nm 폭 x 최대 10 마이크로미터 길이, 또는 10 nm 내지 200 nm 폭 x 2 마이크로미터 내지 10 마이크로미터 길이의 치수를 가진다. 장쇄 탄소 동소체를 함유하는 추가의 입자는 본 발명에서 언급된 관련된 미국 특허 및 특허 출원에 기재되어 있다. 입자상 탄소에서의 그래핀-함유 탄소 동소체 대 장쇄 탄소 동소체의 질량 비는 약 85:15, 또는 약 90:10, 또는 약 95:5 일 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 장쇄 탄소 동소체는 입자상 탄소에서의 다른 전도성 (및 일부 경우에 있어서, 구조화된 또는 메조다공성) 탄소 동소체와 연동할 수 있으며, 장쇄 탄소 동소체가 없는 전극과 비교하여, 개선된 기계적 특성을 갖는 연동된 혼성 복합 동소체 전극을 형성할 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 장쇄 (예를 들어, 섬유상) 탄소의 첨가는 중간 범위 (예를 들어, 1 마이크로미터 내지 10 마이크로미터) 전도도, 및 다른 탄소 동소체의 분포를 증가시키며 (예를 들어, 메조다공성 그래핀 입자와 같은 다른 탄소 동소체의 응집을 방지한다), 동시에 기계적 안정성을 향상시킨다. 또한, 장쇄 탄소 동소체의 첨가는 탄소 사슬 주변에 추가

의 다공도를 제공할 수 있으며, 이는 전극에서의 이온 전도도 및 이동도를 증가시킨다. 하나의 구현예에 있어서, 이들 장쇄 섬유는 제조 동안에 캘린더링 압력을 감소시킬 수 있으며 (국소적인 공극을 또는 다공도가 증가된 전극을 생성함), 동시에 보다 높은 압력에서 캘린더링된 장쇄 탄소가 없는 전극과 동일한 (또는 보다 양호한) 기계적 안정성 (즉, 박리 및/또는 균열에 대한 내성) 을 유지할 수 있다. 보다 낮은 압력을 사용하여 달성된 보다 높은 다공도는 이온 전도도 및/또는 이동도를 증가시키기 때문에, 감소된 캘린더링 압력이 유리할 수 있다. 또한, 일부 구현예에 있어서, 장쇄 탄소 (예를 들어, 섬유) 의 첨가는 통상적인 슬러리 캐스트 전극에 비해서 신장/변형 내성을 향상시킬 수 있다. 일부 경우에 있어서, 신장/변형 내성 (예를 들어, 파손에 대한 최대 변형, 또는 주어진 변형에 대한 성능 저하의 정도) 은 통상적인 슬러리 캐스트 전극에 비해서 최대 50 % 까지 증가될 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 배터리 전극에서의 입자상 탄소에 대한 장쇄 탄소 동소체의 첨가는 전극에서 보다 적은 양의 결합제의 사용 또는 결합제의 제거를 가능하게 한다.

[0045] 비-제한적인 예에 있어서, 기계적으로 견고한, 혼성 복합 전극 필름은 보다 낮은 밀도의 (예를 들어, 메조다공성), 계층적 그래핀-함유 입자 (예를 들어, 직경이 15 내지 40 마이크로미터인 입자 크기를 가짐), 및 연결된 구형 폴리렌의 장쇄를 함유하는 보다 높은 밀도 입자 (예를 들어, 50 내지 200 nm 폭 × 최대 10 마이크로미터 길이의 크기를 가짐) 의 조합을 갖는 입자상 탄소를 함유할 수 있다. 이러한 예에서의 그래핀 탄소 동소체 대 장쇄 동소체의 질량 비는 약 85:15 이다. 이러한 예에서의 입자상 탄소는 높은 전기 전도도 (그래핀 및/또는 구형 폴리렌의 높은 전기 전도도에 기인함) 를 가지며, 장쇄 동소체는 기계적 보강을 제공한다.

[0046] 전도성 및/또는 활성 물질 입자를 함유하는 통상적인 배터리 전극에 있어서, 결합제는 종종 전극의 기계적 특성을 향상시키기 위해서 사용된다. 일부 구현예에 있어서, 본 발명의 배터리 전극은 장쇄 탄소 동소체에 의해 기계적으로 보강되며, 이것은 전극에서 결합제의 감소 또는 제거를 가능하게 한다. 예를 들어, 메조다공성 그래핀 및 장쇄 탄소 동소체를 함유하는 연동된 혼성 복합 동소체 전극은 결합제의 사용없이, 적합한 기계적 특성을 갖도록 형성될 수 있다. 결합제가 없는 이러한 전극은 또한 독립형 전극일 수 있다.

[0047] 일부 구현예에 있어서, 연동된 혼성 복합 동소체 전극은 탄소 및 활성 물질이 조립체에서 결합된 후 (예를 들어, 슬러리 캐스팅 후), 입자상 탄소를 소결함으로써 형성될 수 있다. 이러한 공정은 복합 전극 구조를 통합하고 강화하는데 사용될 수 있다.

[0048] 비-제한적인 예에 있어서, 그래파이트 및 그래핀을 함유하는 탄소 입자 및 집합체는 "Microwave Chemical Processing Reactor" 의 제목의 미국 특허 제 9,767,992 호에 기재된 마이크로파 플라즈마 반응기 시스템을 사용하여 생성하였다. 이러한 예에서의 마이크로파 플라즈마 반응기는 석영 내벽 물질을 갖는 스테인리스 강으로부터 제조된 본체를 가졌다. 그러나, 석영 내벽 물질은 모든 경우에서 필요하지는 않으며, 석영을 갖지 않는 반응기에서 또는 반응 구역에 인접해서 유사한 탄소 물질이 생성될 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 산소와 같은 물질이 석영으로부터 분해되어, 생성된 탄소 물질에 원하지 않는 불순물로서 혼입될 수 있기 때문에, 석영을 갖지 않는 반응기에서 또는 반응 구역에 인접해서 입자상 탄소를 생성하는 것이 유리하다. 반응 구역 부피는 대략 45 cm<sup>3</sup> 이었다. 전구체 물질은 메탄이었으며, 임의로 공급 기체 (예를 들어, 아르곤) 와 혼합하였다. 메탄의 유속은 1 내지 20 L/min 이었으며, 공급 기체의 유속은 0 내지 70 L/min 이었다. 이러한 유속 및 도구 기하학으로, 반응 챔버에서의 기체의 체류 시간은 대략 0.001 초 내지 대략 2.0 초 이었으며, 탄소 입자 생성 속도는 대략 0.1 g/hr 내지 대략 15 g/hr 이었다. 집합체를 합성하여 수집한 후, 이들을 불활성 분위기에 1000 °C 내지 2200 °C 의 온도에서 대략 60 분 내지 대략 600 분의 기간 동안 어닐링하여 후-처리하였다.

[0049] 이러한 예에서 제조된 입자는 복수의 탄소 나노입자를 함유하는 탄소 집합체를 함유하였고, 각각의 탄소 나노입자는 그래파이트 및 그래핀을 함유하였으며, 시드 입자는 함유하지 않았다. 이러한 예에서의 입자는 대략 99.97 % 이상의 탄소 대 다른 원소 (수소 이외의) 의 비율을 가졌다.

[0050] 도 1A 는 532 nm 입사광을 사용하여 취한, 이러한 예의 입자상 탄소의 라만 스펙트럼을 나타낸다. 도 1A 에서의 입자는 아르곤을 함유하는 전구체를 사용하여 생성하였다. 스펙트럼은 대략 2690 cm<sup>-1</sup> 에서 2D-모드 피크 (110), 대략 1580 cm<sup>-1</sup> 에서 G-모드 피크 (120), 및 대략 1350 cm<sup>-1</sup> 에서 D-모드 피크 (130) 를 가지며, 2D/G 강도 비는 0.5 초과이다. 도 1A 에서 생성된 입자에 대한 2D/G 강도 비는 대략 0.7 이다.

[0051] 이러한 예에서의 집합체의 크기는 합성시 대략 11.2 마이크로미터의 중간 값, 및 어닐링 후 대략 11.6 마이크로미터의 중간 값을 가진다. 합성된 집합체의 크기 분포는 대략 2.7 마이크로미터의 10<sup>th</sup> 백분위수, 및 대략 18.3 마이크로

론의 90<sup>th</sup> 백분위수를 가졌다. 어닐링된 집합체의 크기 분포는 대략 4.2 마이크로론의 10<sup>th</sup> 백분위수, 및 대략 25.5 마이크로론의 90<sup>th</sup> 백분위수를 가졌다.

[0052] 집합체의 전기 전도도는 펠렛으로 압축한 후에 측정하였다. 합성된 (즉, 어닐링 전) 물질은 2000 psi 의 압력을 사용하여 압축했을 때 800 S/m 의 전도도를 가졌으며, 12,000 psi 의 압력을 사용하여 압축했을 때 1200 S/m 의 전도도를 가졌다. 어닐링된 물질은 2000 psi 의 압력을 사용하여 압축했을 때 1600 S/m 의 전도도를 가졌으며, 12,000 psi 의 압력을 사용하여 압축했을 때 3600 S/m 의 전도도를 가졌다.

[0053] 도 1B 및 1C 는 그래파이트 및 그래핀 동소체를 나타내는 이러한 예의 입자상 탄소의 탄소 집합체의 SEM 영상을 나타내고, 도 1D 및 1E 는 TEM 영상을 나타낸다. 층상의 그래핀은 탄소의 왜곡 (주름) 내에서 명확하게 나타난다. 또한, 탄소 동소체의 3D 구조도 볼 수 있다. 이러한 예에서의 탄소 동소체는 특정한 가장자리 대 기저면 비율을 갖는 계층적 메조다공성, 몇개 층, 그래핀 구조를 갖는 3D 구조를 가진다. 일부 구현예에 있어서, 본 발명의 입자상 탄소에서의 그래핀에 대한 가장자리 대 기저면 비는 약 1:10, 또는 약 1:100, 또는 1:10 내지 1:100 이다.

[0054] 이러한 예에서의 집합체의 표면적은 질소 BET 방법 및 밀도 함수 이론 (DFT) 방법을 사용하여 측정하였다. BET 방법에 의해 결정된 바와 같은 집합체의 표면적은 대략 85.9 m<sup>2</sup>/g 이었다. DFT 방법에 의해 결정된 바와 같은 집합체의 표면적은 대략 93.5 m<sup>2</sup>/g 이었다.

[0055] 통상적으로 제조된 탄소 물질과 달리, 이러한 예에서의 탄소 입자 및 집합체를 생성한 마이크로파 플라즈마 반응기는 높은 온도, 높은 전기 전도도 및 큰 표면적을 갖는 그래파이트 및 그래핀을 함유하였다. 또한, 이들 입자는 고도의 질서를 나타내는 라만 시그니처를 가졌으며, 시드 입자를 함유하지 않았다.

[0056] 일부 구현예에 있어서, 캐소드 및/또는 애노드에서의 입자상 탄소는 도핑된 탄소 물질 (예를 들어, H, O, N, S, Li, Cl, F, Si, Se, Sb, Sn, Ga, As, 및/또는 다른 금속으로 도핑된 탄소), 비-도핑된 탄소 물질, 또는 이들의 조합을 함유한다. 도핑된 탄소는 또한 탄소 원자로 도핑된 (매트릭스 구조에 없음) 및/또는 다른 유형의 탄소 동소체로 도핑된 매트릭스 동소체를 갖는 탄소를 포함할 수 있다. 도핑된 탄소 물질은 또한 아민 (NH<sub>3</sub>) 기와 같은 관능기로 도핑될 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 도핑된 탄소 물질은 도판트 물질을 사용하여 형성되며, 상기 도판트 물질은 기체, 액체 또는 콜로이드 분산액 내에 도입되고, 도핑된 입자상 탄소를 생성하는데 사용되는 반응기에 공급된다. 예를 들어, 도판트 물질은 탄화수소 전구체 물질과 결합되며, 반응기 (예를 들어, 마이크로파 플라즈마 반응기 또는 열적 반응기) 에서 분해되어, 도핑된 입자상 탄소를 생성할 수 있다.

[0057] 일부 구현예에 있어서, 캐소드 및/또는 애노드에서의 입자상 탄소는 나노-혼합된 입자상 탄소를 함유한다. 일부 구현예에 있어서, 본 발명의 입자상 탄소 물질의 표면적, 구조 및/또는 표면 활성은 탄소 물질 내의 탄소 입자를 다른 물질의 입자와 나노-혼합함으로써 조정된다. 일부 구현예에 있어서, 나노-혼합 첨가제 물질의 입자는 유리하게는 입자 수준에서 그래핀-기반 탄소의 입자와 통합될 수 있으며, 이것은 본 발명에서 나노-혼합으로서 지칭될 것이다. 나노-혼합된 입자상 탄소에서의 나노-혼합 첨가제 물질 및 그래핀-기반 탄소 물질의 입자의 평균 직경은 1 nm 내지 1 마이크로론, 또는 1 nm 내지 500 nm, 또는 1 nm 내지 100 nm 일 수 있거나, 또는 0.1 nm 만큼 작을 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 나노-혼합 첨가제 물질 및 그래핀-기반 탄소 물질은 나노-혼합된 입자상 탄소에서 함께 화학적으로 결합하거나, 또는 물리적으로 결합한다. 일부 구현예에 있어서, 나노-혼합은 미립자 형성 동안에 (예를 들어, 마이크로파 플라즈마 반응기 또는 열적 반응기에서 탄화수소 분해 공정 동안에) 나노-혼합 첨가제를 도입하여, 특정한 통상적인 방법에서와 같이 추후 공정에서 탄소 원료를 첨가제와 결합시키기 보다는, 탄소 물질이 생성됨에 따라 나노-혼합 첨가제 물질을 그래핀-기반 탄소 물질에 통합시키는 것을 포함한다. 일부 구현예에 있어서, 나노-혼합 첨가제 물질은 나노-혼합된 입자상 탄소를 생성하는데 사용되는 반응기에 기체, 액체 또는 콜로이드 분산액으로서 도입될 수 있다. 예로서, 규소는 탄화수소 공정 기체 (또는 액체 알코올과 같은 다른 탄소-함유 공정 물질) 와 함께 반응기에 투입되어, 그래핀, 그래핀-기반 탄소 물질, 및/또는 다른 탄소 동소체와 나노-혼합된 규소를 생성할 수 있다. 다른 예에 있어서, 본 발명의 구현예의 생성된 나노-혼합된 입자상 탄소는 O, S, Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> (x = 0 - 2 및 y = 1 - 8), Si, Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>, Li<sub>22-x</sub>Si<sub>5-y</sub> (x = 0 - 21.9 및 y = 1 - 4.9), 및 Li<sub>22-x</sub>Si<sub>5-y-z</sub>M<sub>z</sub> (x = 0 - 21.9, y = 1 - 4.9, z = 1 - 4.9. 및 M 은 S, Se, Sb, Sn, Ga 또는 As 이다), 및/또는 다른 금속의 입자를 함유할 수 있다.

[0058] 일부 구현예에 있어서, 캐소드 및/또는 애노드에서 사용되는 입자상 탄소가 생성되고 수집되며, 후-처리는 수행

되지 않는다. 다른 구현예에 있어서, 캐소드 및/또는 애노드에서 사용되는 입자상 탄소가 생성되고 수집되며, 일부 후-처리가 수행된다. 후-처리의 일부 예는 볼 밀링, 그라인딩, 마멸 밀링, 마이크로-유동화, 제트 밀링, 및 내부에 함유되는 탄소 동소체를 손상시키지 않으면서 입자 크기를 감소시키는 다른 기술과 같은 기계적 처리를 포함한다. 후-처리의 일부 예는 특히 전단 혼합, 화학적 에칭, 산화 (예를 들어, Hummer 방법), 열적 어닐링, 어닐링 동안에 원소의 첨가에 의한 도핑 (예를 들어, O, S, Li, Si, Se, Sb, Sn, Ga, As, 및/또는 다른 금속), 스티밍, 여과 및 용해와 같은 박리 공정을 포함한다. 후-처리의 일부 예는 불활성 기체 중에서 높은 압력 및 온도에서 수행될 수 있는 소결 공정, 예컨대 SPS (Spark Plasma Sintering, 즉, Direct Current Sintering), 마이크로파, 및 UV (Ultra-Violet) 를 포함한다. 일부 구현예에 있어서, 다수의 후-처리 방법은 함께 또는 연속적으로 사용될 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 후-처리는 본원에 기재된 관능화된 탄소 나노입자 또는 집합체를 생성할 것이다.

**[0059] 리튬 이온 배터리에 대한 기관**

**[0060]** 일부 경우에 있어서, 본 발명의 캐소드 및/또는 애노드 물질은 조밀한 또는 다공성 기관 상에 배열되며, 임의의 전기 전도성 물질을 함유할 수 있다. 본 발명의 기관에 포함될 수 있는 전기 전도성 물질의 일부 비-제한적인 예는 금속 호일 (예를 들어, Ti 호일, Ti 합금 호일, 스테인리스 강 호일, Cu 호일, Cu 합금 호일, 또는 기타 금속 호일), 탄소 페이퍼, 금속 입자, 산화물 입자, 탄소 입자, 탄소 포움, 및/또는 금속 포움이다. 일부 구현예에 있어서, 리튬 이온 (예를 들어, Li/S) 배터리에 대한 전극 (즉, 애노드 및/또는 캐소드) 의 기관은 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 천 (예를 들어, 직조 탄소 섬유 천), 입자상 탄소, 또는 이들의 조합을 함유한다.

**[0061]** 기관은 단일 층, 다중 층, 전도성 및 비-전도성 물질의 상호 침투 네트워크, 및/또는 비-전도성 베이스 물질 상의 전도성 다공성 또는 고체 필름 또는 코팅을 함유할 수 있으며, 이들 각각은 상기에서 언급한 하나 이상의 전기 전도성 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 기관은 전도성 탄소 동소체 (예를 들어, 그래핀) 를 함유하는 다공성 층으로 코팅된 금속 호일로부터 형성될 수 있다. 기관 물질의 또다른 예는 탄소 동소체 및 비-전도성 중합체의 상호 침투 네트워크이다.

**[0062]** 일부 구현예에 있어서, 기관은 높은 전기 전도도 (예를 들어, 500 S/m 초과, 또는 1000 S/m 초과), 및/또는 높은 표면적 (예를 들어, 흡착체로서 질소를 사용한 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 사용하여 측정할 때, 10 m<sup>2</sup>/g 초과, 또는 50 m<sup>2</sup>/g 초과) 의 표면적을 가짐) 을 갖는 탄소 물질을 함유하는 탄소 기관일 수 있다.

**[0063]** 일부 구현예에 있어서, 기관은 탄소 페이퍼를 함유할 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 탄소 페이퍼는 입자상 탄소 (예를 들어, 본원에 기재된 입자상 탄소) 와 중합체 베이스 물질의 혼합물로부터 형성된 탄소 섬유를 함유한다. 탄소 섬유는, 예를 들어, 전기 방전에 의해 형성될 수 있다. 탄소 페이퍼에 대한 중합체 베이스 물질은, 예를 들어, 폴리아크릴리트릴 (PAN), 폴리아닐린 (PAni) 또는 폴리티오펜 (PTH) 일 수 있으며, 또한 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO) 또는 폴리비닐 알코올 (PVA) 과 같은 공-중합체를 포함할 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 탄소 페이퍼는 활성 전극 물질 (예를 들어, 황 또는 규소) 을 함유한다.

**[0064]** 일부 구현예에 있어서, 캐소드 및/또는 애노드에 대한 기관은 탄소 섬유와 하나 초과인 탄소 동소체 (예를 들어, 부분적으로 정렬된 탄소 및 그래핀, 또는 비정질 탄소 및 그래핀) 를 통합한 전기 전도성 탄소 섬유 매트와 같은 혼합된 동소체 탄소-기관 물질을 함유한다. 일부 구현예에 있어서, 매트와 탄소 섬유는 제 1 탄소 동소체 (예를 들어, 비정질 또는 부분적으로 정렬된 탄소) 와, 고도로 정렬된 제 2 탄소 동소체 (예를 들어, 그래핀 또는 풀러렌) 의 매트릭스를 포함한다. 일부 구현예에 있어서, 고도로 정렬된 제 2 탄소 동소체는 본원에 기재된 입자상 탄소 물질과 같은 독특한 탄소 물질, 또는 통상적인 탄소 물질에 비해서 개선된 특성 (예를 들어, 개선된 원자 순서, 표면적, 순도 및/또는 전기 전도도) 을 갖는 풀러렌 및/또는 연결된 풀러렌을 함유한다. 일부 구현예에 있어서, 정렬된 또는 고도로 정렬된 탄소 동소체는 특정한 결정 구조 (예를 들어, 그래핀의 경우에서 육각형으로 배열된 탄소 원자를 갖는 결정 구조), 및 낮은 농도의 원자 결함 (예를 들어, 라만 분광법에 의해 측정됨) 을 갖는 탄소 물질이다.

**[0065]** 본 발명의 배터리 (상기 혼합된 동소체 탄소 섬유 매트를 포함) 에 사용될 수 있는 기관의 추가의 구현예는 "Mixed Allotrope Particulate Carbon Films and Carbon Fiber Mats" 의 제목의 미국 특허 출원 제 15/905,157 호에 기재되어 있으며, 이것은 본 출원과 동일한 양수인에게 양도되고, 모든 목적을 위해 본원에서 완전히 설명된 바와 같이 본원에 참고로 포함된다.

**[0066]** 일부 구현예에 있어서, 기관은 추가의 전도성 첨가제 및/또는 비-전도성 산화 환원 조정 첨가제를 함유하는 탄

소 포움 또는 탄소 페이퍼이다. 일부 구현예에 있어서, 산화 환원 조정 첨가제는 결합 효과를 가지며, 탄소 포움 또는 탄소 페이퍼에 연결되고, 및/또는 폴리술폰과이드를 캐소드에 연결한다.

[0067] 일부 구현예에 있어서, 기관은 탄소 포움 또는 탄소 페이퍼이며, 추가의 금속 또는 비-금속 전도성 기관을 함유한다. 일부 구현예에 있어서, 탄소 포움 또는 탄소 페이퍼는 금속 또는 비-금속 전도성 기관에 결합되거나, 또는 상기 기관 상에 침착된다. 일부 구현예에 있어서, 금속 또는 비-금속 층은 탄소 포움 또는 탄소 페이퍼 상에 침착된다 (예를 들어, 스퍼터링에 의한). 상이한 구현예에 있어서, 상기에서 기술한 금속 또는 비-금속 기관은 다공성 또는 비-다공성일 수 있다.

[0068] 일부 구현예에 있어서, 기관은 중합체/탄소 복합체 (예를 들어, PAN 과 혼합된 정렬된 탄소 입자) 로부터 제조된 탄소 섬유를 포함하는 탄소 포움 또는 탄소 페이퍼이다. 일부 경우에 있어서, 중합체/탄소 복합체는 본원에 기재된 입자상 탄소 물질, 그래핀, 그래핀 산화물, 탄소 나노-어니언, 그래파이트, 및/또는 비정질 탄소를 함유한다. 이들 유형의 탄소 섬유는 전기방직, 또는 다른 섬유 방직 공정을 사용하여 형성될 수 있다.

[0069] 또한, 금속 포움 또는 와이어 메시는 Li/S 또는 Li-이온 배터리에 대한 전극 (즉, 애노드 및 캐소드) 에 대한 기관에 사용될 수 있다. 기관으로서 사용될 수 있는 금속 포움의 일부 예는 Ni 포움, Cu 포움 및 Al 포움이다. 기관으로서 사용될 수 있는 와이어 메시의 일부 예는 Ni 와이어 메시, Cu 와이어 메시 및 Al 와이어 메시이다.

[0070] 일부 구현예에 있어서, 본 발명의 기관은 메조다공성 구조를 갖는 입자상 탄소를 포함하며, 활성 캐소드 또는 애노드 물질은 메조다공성 기관 성분의 기공 내에 함유된다. 상기에서 기술한 것과 유사한 이유로, 이러한 구조는 높은 표면적, 작은 기공, 및 집전 장치에서 활성 물질로의 낮은 저항 경로를 제공함으로써, 용량 및/또는 안정성과 같은 배터리 특성에 유익할 수 있다.

[0071] 일부 구현예에 있어서, 기관은 도핑된 입자상 탄소 (예를 들어, 황-도핑된 탄소, 예컨대 황-도핑된 CNO) 를 함유한다.

[0072] **리튬 이온 배터리에 대한 전해질**

[0073] 전해질은 하나 이상의 용매, 리튬 염, 및 임의로 산화 환원 첨가제를 함유할 수 있다. 일부 경우에 있어서, 1, 2, 3 또는 4 가지 용매가 전해질에 사용된다. 전해질에 사용될 수 있는 용매의 일부 예는 비-수성 용매 (예를 들어, 플루오르화된 용매, 비닐 용매, 예컨대 플루오르화된 에테르 및 플루오르화된 디옥산) 이다. 전해질에 사용될 수 있는 리튬 염의 일부 예는 리튬 비스(플루오로술폰)이미드 (LiFSI), 비스(트리플루오로메탄)술폰이미드 리튬 염 (LiTFSI) 등이다. 리튬 이온 배터리에서의 사용 외에도, 이 섹션에서의 전해질은 Na 이온, Mg 이온 또는 K 이온이 Li 이온을 대체하는 것을 포함한, 다른 유형의 차세대 2 차 배터리에 사용될 수 있다.

[0074] 일부 구현예에 있어서, 산화 환원 첨가제는 하나 이상의 메탈로센을 포함할 수 있다. 예를 들어, 메탈로센은 전이 금속 (예를 들어, 제 1 d-블록 시리즈 전이 금속, 제 2 d-블록 시리즈 전이 금속, 및/또는 제 3 d-블록 시리즈 전이 금속) 을 함유할 수 있다. 산화 환원 첨가제에 포함될 수 있는 전이 금속의 일부 예는 철, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 레늄, 이리듐, 및 이들의 조합이다. 일부 경우에 있어서, 메탈로센은 유기 리간드를 함유할 수 있다. 일부 경우에 있어서, 이들 유기 리간드는 전자 공여기 및 전자 흡인기 치환된 N,N' 리간드일 수 있다. 산화 환원 첨가제에 포함될 수 있는 유기 리간드의 일부 예는 시클로펜타디에닐, 펜타메틸시클로펜타디에닐, 2,2'-바이피리딘 (bpy), 또는 이들의 조합이다. 상이한 구현예에 있어서, 전해질에서의 산화 환원 첨가제의 농도는 5 mM 내지 0.5 M 이다. 산화 환원 첨가제의 일부 예는 비스(시클로펜타디에닐)루테튬, 비스(펜타메틸시클로펜타디에닐)루테튬 (II), 루테튬 (Bpy)<sub>3</sub> PF<sub>6</sub>, 및 비스(시클로펜타디에닐)오스뮴이다.

[0075] 일부 구현예에 있어서, 전해질은 다공성 탄소-기반 중합체 물질로 구성된 분리기에 담근다. 분리기에서 사용되는 중합체의 일부 비-제한적인 예는 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리에틸렌, 또는 상기 중합체 물질의 혼합물이다. 대안적으로, 분리기는 고체-상태 분리기의 경우에 겔 또는 고체일 수 있다. 일부 경우에 있어서, 고체-상태 분리기는 프린팅에 의해 생성될 수 있다. 대안적으로, 분리기는 Nafion 또는 다른 폴리술폰과이드 기피제 및/또는 결합제를 함유하는 중합체 매트일 수 있으며, 상기에서 정의한 바와 같은 산화 환원 조정제를 포함한다. 중합체 매트 분리기는 압출, 방직, 위빙, 전기방직 또는 캐스팅과 같은 기술에 의해 생성될 수 있다. 분리기 (예를 들어, 중합체 매트 분리기) 에서의 결합제, 기피제 및/또는 산화 환원 조정제는 캐소드 표면 근처에서 폴리술폰과이드를 유지하도록 작용하여, 화학적 반발, 전하-기반 기피제로서

작용에 의해 또는 폴리술퍼이드 확산에 대한 입체적 장애에 의해 이의 이동, 및/또는 분리를 통해 캐소드로부터 또는 애노드 표면으로의 이동을 완화할 수 있다. 또한, 본원에 기재된 입자상 탄소는 폴리술퍼이드 이동을 추가로 감소시키기 위해서 분리기에 혼입될 수 있다. 또한, 분리기에 혼입된 입자는 중합체 분리기 내에 분산된 다양한 입자 (예를 들어, 비-전도성 산화물, 도핑된 산화물, 질화물, 탄화물) 로 구성될 수 있다. 입자는 또한 본 발명 이외의 곳에서 논의된 메탈로센과 같은 다른 산화 환원제를 포함할 수 있다. 분리기에 혼입된 입자는 나노입자, 나노와이어 및 나노로드를 포함한 다양한 형태일 수 있다.

[0076] **통상적인 배터리 물질과의 조합**

[0077] 일부 구현예에 있어서, 상기에서 기술한 캐소드, 애노드, 탄소 기관 및 전해질은 통상적인 배터리 성분과 조합하여, 리튬 이온 배터리 (예를 들어, Li/S 또는 Li-이온) 에서 사용될 수 있다. 예를 들어, Li-이온 배터리는 연관된 통상적인 제조 방법 및 물질을 이용하여, 본원에 기재된 캐소드 및 통상적인 리튬 이온 애노드 물질 (예를 들어, Li, Si, 그래파이트, C 등) 을 사용하여 구성될 수 있다. 또다른 예에 있어서, Li-이온 배터리는 연관된 통상적인 제조 방법 및 물질을 이용하여, 본원에 기재된 애노드를 통상적인 리튬 이온 캐소드 물질 (예를 들어, LCO, NCA, NMC, LFP, S 등) 과 함께 사용하여 구성될 수 있다. 또다른 예에 있어서, Li-이온 배터리는 본원에 기재된 전극을 통상적인 리튬 이온 유형의 전해질 (예를 들어, LiPF<sub>6</sub>, LiTFSI, LiFSI 등과 같은 리튬 염, 및 에틸렌 카보네이트 (EC), 디메틸 카보네이트 (DMC), 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC), 디옥솔란 (DOL), 디메톡시에탄 (DME), 디옥산 (DX), 아세토니트릴 등과 같은 용매를 함유함) 과 함께 사용하여 구성될 수 있다.

[0078] **리튬 이온 배터리 성능**

[0079] 도 2A 는 본원에 기재된 일부 구현예에 따른 리튬 이온 배터리 (200) 의 예를 나타낸다. 이러한 예에 있어서, 캐소드 (202) 는 기관 (201) 상에 배열되고, 애노드 (204) 는 기관 (205) 상에 배열된다. 분리기를 임의로 포함하는 전해질 (203) 은 캐소드와 애노드 전극 사이에 배열되어 배터리를 형성한다. 상이한 구현예에 있어서, 기관 (201) 및 (205), 캐소드 (202), 애노드 (204) 및 전해질 (203) 은 상기에서 기술한 임의의 물질을 함유할 수 있다.

[0080] 도 2B 는 리튬 이온 배터리 (Li/S 배터리) 전극, 및 상이한 애노드 및 캐소드 물질의 비-제한적인 예를 함유하는 배터리에 대한 이론적인 및 실제적인 용량을 나타낸다. 도 2B 는 리튬 이온 배터리에서의 애노드의 용량을 개선하기 위해 다른 통상적인 애노드 화합물 (Li 및 C<sub>6</sub>) 과 비교한, 본 발명의 규소-기반 애노드 (이러한 실시예에서는 Li<sub>22-x</sub>S<sub>5-y</sub> 또는 원소 Si) 의 가능성을 나타낸다. 도 2B 는 또한 리튬 이온 배터리에서의 캐소드의 용량을 개선하기 위해 통상적인 캐소드 물질 (LCO 및 NMC) 과 비교한, 본 발명의 황 캐소드 (이러한 실시예에서는 원소 S 또는 Li<sub>2</sub>S) 의 가능성을 나타낸다. 도 2B 는 또한 NMC 캐소드 및 LiC<sub>6</sub> 애노드를 갖는 통상적인 셀과 비교하여, Li<sub>2</sub>S 캐소드 및 Li<sub>22-x</sub>S<sub>5-y</sub> 또는 원소 Si 애노드를 사용하는 완전 셀의 비-제한적인 예를 제공하며, 여기에서 실제 배터리 비에너지 (단위: Wh/kg, kg 단위의 질량은 포장을 포함한 전체 통합된 배터리의 질량을 지칭한다) 는 각각 160 Wh/kg 에서 345 Wh/kg 초과 또는 600 Wh/kg 초과로 개선되었다. 본원에 기재된 일부 구현예에 있어서, 리튬 이온 배터리의 용량은 300 Wh/kg 초과, 또는 400 Wh/kg 초과, 또는 500 Wh/kg 초과, 또는 600 Wh/kg 초과, 또는 800 Wh/kg 초과, 또는 1000 Wh/kg 초과이다. 본원에 기재된 일부 구현예에 있어서, 리튬 이온 배터리의 용량은 통상적인 리튬 이온 배터리와 비교하여, 2X, 3X, 4X, 5X, 또는 5X 초과로 개선될 수 있다.

[0081] 도 3 은 약 350 회 충전/방전 사이클에 걸친, 본원에 기재된 황-기반 캐소드의 용량의 실험적인 예를 나타낸다. 이러한 예에 있어서, 캐소드는 Li<sub>2</sub>S 활성 물질과 입자상 탄소를 2:1 의 질량 비로 함유하였다. 애노드는 원소 Li 이었으며, 전해질은 1:1 부피 비의 DOL:DME 용매 중의 리튬 비스(플루오로메탄)술폰이미드와 페로센 산화 환원 조정제의 혼합물이었다. 캐소드에 대한 집전 장치는 탄소 페이퍼였으며, 애노드에 대한 집전 장치는 구리 호일이었다. 이러한 예에서의 입자상 탄소는 상기에서 언급한 미국 특허에 기재된 바와 같은 마이크로 반응기를 사용하여 제조되었다. 용량 곡선 (210) 에 대한 y-축은 전체 캐소드의 g 당 (황의 g 당이 아님) mAh 의 단위이다. 곡선 (210) 을 나타낸 황 캐소드는, 예를 들어, 약 300 회 사이클에 걸쳐 캐소드 물질의 g 당 약 300 mAh 의 용량을 가졌으며, 이는 리튬 이온 배터리에서의 통상적인 금속 산화물 캐소드의 약 2X 이다. 도 3 에 나타낸 결과는 일부 구현예에 있어서, 본 발명의 캐소드의 용량이 캐소드의 g 당 300 mAh 초과, 또는 400 mAh 초과, 또는 500 mAh 초과, 또는 300 내지 600 mAh 인 것을 입증한다. 그러나, 이러한 예에서의 캐소드에 대한 처리 조건은 최적화되지 않았으며, 이들 결과는 또한 추가의 공정 최적화시, 본 발명의

캐소드의 용량이 100 회 사이클 후, 또는 200 회 사이클 후, 또는 300 회 사이클 후, 또는 300 회 사이클 초과 후에, 캐소드의 g 당 400 mAh 초과, 또는 600 mAh 초과, 또는 800 mAh 초과, 또는 1000 mAh 초과, 또는 400 mAh 내지 1200 mAh 일 수 있다는 것을 나타낸다.

[0082] 일부 구현예에 있어서, 본 발명의 캐소드는 도 3 에 나타낸 바와 같이 높은 용량을 가지며, 높은 용량은 빠른 방전 속도에서 유지된다. 예를 들어, 본원에 기재된 황 캐소드에 대한 방전 속도는 느린 방전 속도 (예를 들어, 전체 용량 C 가 각각 18 시간 및 10 시간 내에 방전되는 C/18 및 C/10 속도) 에서 캐소드의 g 당 약 500 mAh 일 수 있으며, 약 10X 더 빠른 속도 (예를 들어, 전체 용량 C 가 1 시간 내에 방전되는 1C 속도) 에서 캐소드의 g 당 약 400 mAh 로 약간만 감소될 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 황-기반 캐소드의 용량의 감소는 C/10 내지 C/2 사이에서 2 % 내지 10 % 이다.

[0083] 도 4A 및 4B 는 상이한 예시적인 구현예에서 약 100 내지 200 회 충전/방전 사이클에 걸쳐, 본원에 기재된 규소-기반 애노드의 2 가지 상이한 구현예의 예시적인 용량을 나타낸다. 도 4A 에 용량을 플롯한 애노드는 입자상 LiSi 활성 물질과 입자상 탄소를 60:40 의 질량 비로 함유한다. 도 4B 에 용량을 플롯한 애노드는 60 질량% 의 입자상 Si 활성 물질, 20 질량% 의 PAN 결합제, 19 질량% 의 S-도핑된 입자상 탄소, 및 1 질량% 의 그래핀 산화물을 함유한다. 이들 예 모두에서의 입자상 탄소 및 S-도핑된 입자상 탄소는 상기에서 언급한 미국 특허에 기재된 바와 같은 마이크로파 반응기를 사용하여 제조되었다. 이들 예에서의 캐소드는 원소 Li 호일이었으며, 전해질은 1:1 부피 비의 DOL:DME 용매 중의 리튬 비스(플루오로메탄)술폰이미드와 페로센 산화 환원 조정제의 혼합물이었다. 이들 예에서의 캐소드에 대한 집전 장치는 리튬 호일이었으며, 애노드에 대한 집전 장치는 탄소 페이퍼였다. 도 4A 및 4B 에서의 용량 곡선에 대한 y-축은 전체 애노드의 g 당 (규소의 g 당이 아님) mAh 의 단위이다. 도 4A 에서 곡선 (310) 및 (320) 으로 나타낸 LiSi 애노드는, 예를 들어, 100 회 사이클 초과에 걸쳐 애노드 물질 g 당 약 800 mAh 의 용량을 가지며, 이는 리튬 이온 배터리에서의 통상적인 그래파이트 애노드의 2X 초과이다. Si 애노드 용량은 곡선 (350) 및 (360) 으로 나타낸다. 이들 애노드는 100 회 사이클 초과에 걸쳐 애노드 물질 g 당 약 750 mAh 및 900 mAh 의 용량을 가지며, 이는 리튬 이온 배터리에서의 통상적인 그래파이트 애노드의 2X 또는 약 3X 초과이다. 도 4A 및 4B 에 나타낸 결과는 일부 구현예에 있어서, 본 발명의 애노드의 용량이 100 사이클 후에 애노드 g 당 500 mAh 초과, 또는 750 mAh 초과, 또는 900 mAh 초과, 또는 500 mAh 내지 1100 mAh 인 것을 입증한다. 그러나, 이러한 예에서의 애노드에 대한 처리 조건은 최적화되지 않았으며, 이들 결과는 또한 추가의 공정 최적화시, 본 발명의 애노드의 용량이 100 회 사이클 후, 또는 200 회 사이클 후, 또는 300 회 사이클 후, 또는 300 회 사이클 초과 후에, 애노드의 g 당 1000 mAh 초과, 또는 1500 mAh 초과, 또는 2000 mAh 초과, 또는 3000 mAh 초과, 또는 1000 mAh 내지 3500 mAh 일 수 있다는 것을 나타낸다.

[0084] 일부 구현예에 있어서, 본 발명의 애노드는 도 4A 및 4B 에 나타낸 바와 같이 높은 용량을 가지며, 높은 용량은 빠른 방전 속도에서 유지된다. 예를 들어, 본원에 기재된 규소-기반 애노드의 예에 대한 방전 속도는 C/2 속도 (느린 속도에서 측정된 전체 용량 C 가 2 시간 내에 방전됨) 와 비교하여, C/10 속도 (전체 용량 C 가 10 시간 내에 방전됨) 에 대해 약 5X 더 느릴 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 규소-기반 애노드의 용량의 감소는 C/10 내지 C/2 의 속도 사이에서 2 % 내지 10 % 이다.

[0085] 도 5 는 약 40 회 충전/방전 사이클에 걸쳐, 본 발명의 리튬 이온 배터리 (즉, 셀) 의 2 가지 예의 예시적인 성능을 나타낸다. 셀 (410) 및 (420) 의 비에너지는 Wh/kg (kg 의 질량은 포장을 포함한 전체 통합된 배터리의 질량을 지칭한다) 의 단위로 도 5 에 플롯한다. 통상적인 리튬 이온 배터리 (즉, 금속 산화물 캐소드 및 그래파이트 애노드를 함유함) 의 비에너지는 (430) 에 나타내고, 통상적인 리튬 이온 배터리의 2X 비에너지는 (440) 에 나타낸다. 이러한 예에서의 셀은 입자상 LiSi 활성 물질과 PAN 결합제를 0.75:1 의 질량 비로 함유하는 애노드를 포함하였다. 이러한 예에서의 셀은 Li<sub>2</sub>S 활성 물질과 입자상 탄소를 2:1 의 질량 비로 함유하는 캐소드를 포함하였다. 이러한 예에서의 셀은 또한 LiFSI 및 1:2 부피 비의 DX:DME 용매와 폴리술폰아이드 첨가물을 함유하는 전해질을 포함하였다. 애노드에 대한 집전 장치는 구리 호일이었으며, 캐소드에 대한 집전 장치는 알루미늄 호일이었다. 이러한 예에서의 셀은 300 Wh/kg 내지 350 Wh/kg 의 초기 비에너지를 나타냈으며, 이는 통상적인 리튬 이온 배터리의 약 2X 비에너지이다. 일부 구현예에 있어서, 곡선 (450) 은 본 발명의 셀의 비에너지의 예를 나타낸다. 도 5 에 나타낸 결과는 일부 구현예에 있어서, 본 발명의 셀의 비에너지가 10, 20, 30 또는 40 회 사이클 후에 200 Wh/kg 초과, 또는 250 Wh/kg 초과, 또는 300 Wh/kg 초과, 또는 200 Wh/kg 내지 350 Wh/kg 인 것을 입증한다. 그러나, 이러한 예에서의 셀에 대한 처리 조건은 최적화되지 않았으며, 이들 결과는 또한 추가의 공정 최적화시, 본 발명의 셀의 비에너지가 10, 20, 30, 40, 또는 40 사이클 초과 후에, 350 Wh/kg 초과, 또는 400 Wh/kg 초과, 또는 450 Wh/kg 초과, 또는 500 Wh/kg 초과, 또는

300 Wh/kg 내지 600 Wh/kg 일 수 있다는 것을 나타낸다.

- [0086] 일부 구현예에 있어서, 비에너지는 약 500 Wh/kg 이며, 에너지 밀도는 약 500 Wh/L (L 의 부피는 포장을 포함한 전체 배터리의 부피를 지칭한다) 이다. 일부 구현예에 있어서, 리튬 이온 배터리의 에너지 밀도는 300 Wh/L 초과, 또는 400 Wh/L 초과, 또는 500 Wh/L 초과, 또는 600 Wh/L 초과, 또는 800 Wh/L 초과, 또는 1000 Wh/L 초과, 또는 300 내지 1200 Wh/L 이다.
- [0087] **리튬 이온 배터리의 제조 방법**
- [0088] 도 6 은 일부 구현예에 따른 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법 (600) 의 예를 나타낸다. 이러한 예에 있어서, 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법은 캐소드 (610) 의 조립, 애노드 (620) 의 조립, 전해질 (630) 의 형성, 임의로 전해질을 함유하는 분리기의 제공 (도시하지 않음), 및 애노드와 캐소드 (640) 사이에 전해질 및 임의적인 분리기의 배열을 포함한다.
- [0089] 상기 방법의 일부 구현예에 있어서, 캐소드 (610) 의 조립은 탄소 섬유 페이퍼 또는 금속 호일과 같은 기판을 제공하는 단계; S, Li<sub>2</sub>S, NCM, LFP, 제 1 입자상 탄소, 및 임의로 결합체를 포함하는 슬러리를 형성하는 단계; 및 슬러리를 기판 내에 또는 기판 상에 압착시키는 단계를 포함한다.
- [0090] 상기 방법의 일부 구현예에 있어서, 애노드 (620) 의 조립은 탄소 섬유 페이퍼 또는 금속 호일과 같은 기판을 제공하는 단계; 규소 또는 LiSi 입자, 제 2 입자상 탄소, 그래핀 산화물 (또는 다른 산소 공급원), 중합체, 및 제 1 용매를 포함하는 슬러리를 형성하는 단계; 및 슬러리를 기판 내에 또는 기판 상에 압착시키는 단계를 포함한다.
- [0091] 일부 구현예에 있어서, 캐소드는 황 물질 (예를 들어, 원소 S 및/또는 Li<sub>2</sub>S), 하나 이상의 입자상 탄소, 임의로 통상적인 리튬 이온 캐소드 물질, 임의로 하나 이상의 중합체 물질, 임의로 하나 이상의 결합체 및 하나 이상의 용매를 함유하는 캐소드 슬러리로부터 형성된다. 캐소드 슬러리에 포함될 수 있는 용매의 일부 예는 아세트 니트릴, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 디글림, 디메톡시에탄 (DME), 설텐, 헥산, 벤젠, 톨루엔, 디클로로메탄, 에탄올, 및 이들의 변이체이다. 통상적인 리튬 이온 캐소드 물질의 일부 예는 NCM, LFP, 리튬 코발트 (LCO) 및 니켈 코발트 알루미늄 (NCA) 을 포함한다.
- [0092] 일부 구현예에 있어서, 애노드는 애노드 슬러리로부터 침착된다. 일부 경우에 있어서, 애노드 슬러리는 애노드 기판 상에 코팅되고 건조되어 (또는 기판 상에서 압착되거나, 또는 기판 내에서 압축되어) 애노드를 형성할 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 애노드 슬러리는 규소 물질 (예를 들어, 원소 Si, LiSi, 규소-도핑된 CNO), 하나 이상의 입자상 탄소, 하나 이상의 용매, 임의로 그래핀 산화물, 임의로 하나 이상의 중합체 물질, 및 임의로 하나 이상의 결합체를 함유한다. 애노드 슬러리에 사용될 수 있는 용매의 일부 예는 디메틸포름아미드 (DMF), 디글림, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (TEGDME), 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (PEGDME), 물, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 이들의 변이체, 및 사용된 Si-기반 애노드와 상용성인 다른 용매이다.
- [0093] 일부 경우에 있어서, 캐소드는 다른 용액-기반 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, Li<sub>2</sub>S 활성 캐소드 물질은 용매에 용해될 수 있고, 용매 혼합물은 기판 상에 코팅될 수 있으며, 건조시 Li<sub>2</sub>S 는 침전되어 캐소드에서 Li<sub>2</sub>S 입자를 형성할 수 있다.
- [0094] 상기 방법의 일부 구현예에 있어서, 전해질 (630) 의 형성은 제 2 용매, 리튬 염, 및 메탈로센을 포함하는 산화 환원 첨가제를 제공하는 단계; 및 제 2 용매, 리튬 염 및 산화 환원 첨가제를 조합하는 단계를 포함한다.
- [0095] 다른 구현예에 있어서, 반응기는, 예를 들어 기체, 액체 및/또는 콜로이드 분산액 전구체를 분해함으로써, 입자상 탄소의 형성에 사용된다. 일부 경우에 있어서, 입자상 탄소를 생성하는데 사용되는 반응기는 생성된 입자를 기판 (예를 들어, 드럼 코터 유형의 구성의 이동 기판) 상에서 직접 침착하도록 구성된다. 이러한 방법은, 슬러리 공정이 제거되어 제조를 단순화할 수 있기 때문에 유리할 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 본원에 기재된 독특한 마이크로와 플라즈마 반응기는 본원에 기재된 입자상 탄소 물질, 및 다양한 탄소 동소체 및/또는 다수의 다른 원소 및 화합물을 단독으로하여 또는 조합하여 구성된 필름을 제조하는데 사용된다.
- [0096] 일부 구현예에 있어서, 플라즈마 스프레이 방법은 본 발명의 리튬 이온 배터리의 애노드 및/또는 캐소드 구조를 제조하는데 사용된다.
- [0097] 일부 구현예에 있어서, 플라즈마 스프레이 방법은 복수의 투입 입자 (예를 들어, 입자상 탄소, 도핑된 입자상

탄소, 또는 나노-혼합된 입자상 탄소)를 공급하고, 표적 물질 (예를 들어, 활성 캐소드 또는 애노드 물질)로부터 복수의 이온성 중을 생성하는 것을 포함하며, 상기 이온성 중은 입력 입자 상에 코팅을 형성하여, 복수의 코팅된 입자 (예를 들어, 기공 내에 침착된 활성 캐소드 또는 애노드 물질을 갖는 메조다공성 입자상 탄소)를 형성한다. 이어서, 복수의 코팅된 입자는 이온화되어 복수의 이온화된 입자를 형성하며, 복수의 이온화된 입자를 포함하는 플라즈마 제트가 생성된다. 이어서, 복수의 이온화된 입자는 가속화되어, 제 3 단계에서 이온화된 입자를 포함하는 플라즈마 스프레이를 형성한다. 일부 구현예에 있어서, 복수의 가속화된 이온화된 입자는 이후에 기관으로 향하고, 기관 상에 코팅을 형성한다.

[0098] 상기 방법 중 어느 하나의 일부 구현예에 있어서, 애노드 및/또는 캐소드에 대한 기관은 탄소 페이퍼를 함유할 수 있다. 상기 방법 중 어느 하나에 있어서, 탄소 페이퍼는 탄소 입자 물질과 중합체 베이스 물질의 혼합물로부터 형성된 탄소 섬유 페이퍼일 수 있다. 탄소 섬유는, 예를 들어 전기방직에 의해 형성될 수 있다. 탄소 입자는, 비제한적으로, 그래핀, 탄소 나노-어니언 및/또는 열적 또는 마이크로파 분해에 의해 생성되는 다른 탄소 입자일 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 활성 물질 - 즉, 각각 캐소드 또는 애노드에 대한 황 또는 규소 물질 또는 복합체 - 은 탄소 페이퍼의 제조 동안에 탄소 페이퍼에 혼입될 수 있다.

[0099] **탄소 메타 입자를 함유하는 리튬 이온 배터리 및 배터리 물질**

[0100] 통상적인 리튬 이온 배터리는 낮은 에너지 밀도 및 불완전한 사이클 수명 및/또는 안정성과 같은 제한을 가진다. 통상적인 리튬 이온 배터리의 열악한 성능은 (예를 들어, 통상적인 액체 리튬 이온 함유 전해질과 접촉하는 경우) 통상적인 리튬 이온 배터리에서의 전기 활성 물질의 절연성 및 미세 기계적으로 및 화학적으로 불안정한 성질에 부분적으로 기인한다. 상기에서 언급한 제한을 해결하기 위한 한가지 접근법은 탄소 메타 입자를 전기 활성 물질과 함께 포함한다.

[0101] 이와 같이, 하기의 구현예에서는, 통상적인 전기 활성 배터리 물질보다 높은 비용량을 갖는, 이론적인 비용량이 각각 4199 mAh/g 및 1672 mAh/g 인 규소 및 황과 같은 탄소 메타 입자 및 전기 활성 물질을 함유하는 리튬 이온 배터리에 대해서 설명한다. 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "탄소 메타 입자"는 넓은 분포의 기공 크기 (예를 들어, 다중 모드 분포, 또는 0.1 nm 내지 10 nm 의 크기를 갖는 기공 및 10 nm 내지 100 nm 의 크기를 갖는 기공을 포함함)를 갖는 메조다공성 탄소 입자를 지칭한다. 탄소 메타 입자는 상기에서 기술한 바와 같이, 통상적인 탄소 입자와 비교해서 개선된 특징 (예를 들어, 보다 높은 표면적 및 전기 전도도)을 가질 수 있으며, 리튬 이온 배터리의 여러 성분 (예를 들어, 애노드, 캐소드 및 집전 장치)에 사용될 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 탄소 메타 입자는 또한 탄소 이외의 물질, 예컨대 전기 활성 물질, 알칼리 금속, 산화물 물질, 및/또는 불순물 (예를 들어, 수소, 및 소량, 예를 들어 1 % 미만의 다른 원소, 예컨대 산소 및/또는 금속)을 포함할 수 있다. 리튬 이온 배터리에 대한 개선된 정합 규소/탄소 애노드 및 황/탄소 캐소드 전극이 또한 설명되며, 상기 정합 규소/탄소 애노드 및 황/탄소 캐소드 전극은 통상적인 리튬 이온 배터리와 비교해서, 개선된 안정성 및/또는 사이클 수명을 나타낸다. 또한, 일부 구현예에 있어서, 이들 전극은 통합된 완전 규소-황 셀로 형성된다. 일부 구현예에 있어서, 이들 통합된 셀 (즉, 배터리)은 파우치 유형의 구성의 셀이다.

[0102] 일부 구현예에 있어서, 탄소 메타 입자를 함유하는 전극 구조는 또한 본질적으로 리튬화/탈리튬화 동안에 안정하며, 대규모로 신뢰성 있게 제조할 수 있다.

[0103] 많은 사이클에 걸쳐 안정한 높은 비용량을 갖는 리튬 이온 배터리에 대한 많은 용도가 있다. 예를 들어, 위성 및 기타 우주 기술 (예를 들어, 우주-기반 통신 기술)은 신뢰할 수 있는 전력 및 에너지 저장을 필요로 하며, 따라서 에너지 밀도 및 안정성 (즉, 안전성 및 사이클 수명)의 개선이 이러한 용도에 유익할 것이다.

[0104] 일부 구현예에 있어서, 독특한 메조다공성 탄소 메타 입자는 기존의 리튬 이온 배터리에 비해서 파괴적인 성능 향상 및 비용 절감의 잠재력을 갖는 충전식 배터리 전극 구성에 대한 가능한 플랫폼/구조를 제공한다. 일부 경우에 있어서, 메조다공성 탄소 메타 입자는 대기압으로 작동하는 마이크로파 반응기를 사용하여 제조될 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 탄소 메타 입자는 상이한 길이 규모 (예를 들어, 나노미터 내지 마이크로미터 범위)의 3D 나노구조를 함유하거나, 또는 상이한 길이 규모 (예를 들어, 나노미터 내지 마이크로미터 범위)의 계층적 3D 구조 (예를 들어, 프랙탈-유형 구조)를 함유한다. 본 발명의 탄소 메타 입자는 전기 전도도, 기계적 내구성 및 비용량의 측면에서, 코어 탄소 프레임워크의 기능을 개선함으로써 배터리 성능 및 내구성을 향상시킬 수 있다. 또한, S, Si, F, Al, Ge, Sn, Sb, Fe, 및 이들의 조합과 같은 특정한 전기 활성 물질은 탄소 메타 입자의 메조다공성 구조에 혼입되어 (예를 들어, 입자 제조 또는 전극 제조 동안), 훨씬 더 큰 용량 및 안정성을 제공할 수 있다 (즉, 방전의 심도가 높을수록 사이클 수명이 증가함). 일부 구현예에 있어서, 규소 및/

또는 황 전기 활성 물질과 조합된 메조다공성 탄소 메타 입자는 당해 기술 분야의 배터리와 비교해서, 개선된 성능 및 안전성 매트릭스를 갖는 배터리를 생성한다. 일부 구현예에 있어서, 상기에서 언급한 탄소 메타 입자 및/또는 전기 활성 물질을 갖는 배터리는 100,000 회 사이클에서 1,350 mAh/g 내지 1,800 mAh/g 의 비용량을 가진다.

[0105] 일부 통상적인 Li-이온 배터리 설계에 있어서, 빠른 산화 환원 반응 (높은 교환 전류 밀도를 가짐) 을 위한 주요 전기 및 이온 전도성 경로 및 삼중 상 경계 부위는 탄소와 활성 물질 입자 (예를 들어, 1 - 3  $\mu\text{m}$  의 크기를 가짐) 및 결합체를 슬러리 (예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 기반) 에 혼합하고, 슬러리 혼합물을 금속 집전 장치 (예를 들어, 각각 애노드 및 캐소드에 대해 구리 및 알루미늄) 상에서 캐스팅하고, 이어서 슬러리-코팅된 수집기를 건조시킴으로써 생성된다. 통상적인 배터리에 있어서, 활성 물질 대 비-활성 물질의 비율을 조정하여 성능을 최적화하고, 애노드/캐소드 전극 두께를 조정하여 용량을 최적화한다 (각 전극에 대해 리튬 사용율/이용성을 일치시킴). 통상적인 액체 전해질 화학은 활성 입자 표면에서 '준-안정한' 고체 전해질 계면 (SEI) 을 형성하도록 조정되어, 용량의 저하 및 불안정성을 감소시킨다 (뿐만 아니라, 전기 화학 창외 안정성을 증가시킨다). 그러나, 활성 입자와 액체 전해질 사이의 계면은 본질적으로 불안정하고, 시간이 경과함에 따라 리튬 삽입/반응과 연관된 부피 팽창/수축을 수반하며, 이들 '준-안정한' 계면은 SEI 및 부모 활성 물질의 미세 기계적 파괴와 함께, 증가된 SEI 성장에 부분적으로 기인하여 저항성이 더욱 높아진다. 그 결과, 통상적인 리튬 이온 배터리에서, 리튬 이온은 이들 공정에 의해, 뿐만 아니라, 다른 기생 반응에 의해 소모된다.

[0106] 본원에 개시된 배터리 및 배터리 물질은 통상적인 배터리 (예를 들어, 혼합된 입자 슬러리 구성을 가짐) 의 고유의 문제 및 단점 (예를 들어, 안정성 및 수명) 을 극복한다. 일부 구현예에 있어서, 본원에 기재된 한가지 접근법은 배터리 전극의 전기 전도성 골격으로서, 독특한 침착된 탄소 메타 입자 (예를 들어, 탄소-기반 입자를 갖는 3D 메조다공성 메타 입자 제제) 를 사용한다. 일부 구현예에 있어서, 특정한 활성 및 기능성 요소는 입자 반응/입자 형성 공정 동안에 (예를 들어, 열적 또는 마이크로파 반응기에서) 조작된 탄소 메타 입자 나노구조에 혼입 (예를 들어, 도핑 및/또는 흡수) 될 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 혼합, 밀링, 열적 공정 및/또는 플라즈마 공정과 같은 후-처리는 또한 안정한 SEI 를 갖는 메타 입자를 생성하기 위해서, 전기 활성 나노입자 및/또는 중합체 결합체를 탄소 스캐폴드에 (및 주변에) 선택적으로 '침착' 또는 혼입시키는데 사용될 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 중합체 결합체는 '접착제' 로서, 및 가역적 고체 상태 이온 수송/전도를 위한 층으로서 모두 작용한다. 반응기 (및 일부 경우에 후-반응기) 처리 단계를 최적화하여, 사전-활성화된 그래핀 핑거가 채워진 개방형, 다공성 셀룰러 채널로 둘러싸인 전기 전도성 리가먼트 (및/또는 세그먼트) 의 3D 상호 연결된 네트워크, 전기 활성 물질 및/또는 액체 이온 (즉, 리튬) 전도 및/또는 서플링을 위한 개방형 채널을 갖는 탄소 메타 입자를 생성할 수 있다. 이들 물질의 3D 형태 (예를 들어, 나노미터-규모 기공 크기) 를 제어함으로써, 배터리 작동 동안에 리튬 상 형성의 용해도 및 결정화도를 국소적 마이크로- 및 메조-규모로 최적화할 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 제조된 탄소 메타 입자 구조 (전기 활성 물질이 첨가되거나 또는 첨가되지 않음) 는 초기 단계 조건화 (리튬화/탈리튬화) 후에 제어 가능하게 조정되거나 또는 '원위치' 완화되도록 조작되어, 가역적인 높은 에너지 저장 및 전달 (속도) 성능을 갖는 '경화된' 안정한 구조를 형성할 수 있다.

[0107] 일부 구현예에 있어서, 본 발명의 애노드 및/또는 캐소드 전극은 알루미늄 또는 구리와 같은 전도성 호일 상에서, 조작된 탄소 메타 입자의 슬러리 캐스팅에 의해 제조된다. 다른 구현예에 있어서, 탄소 메타 입자의 형성에 사용되는 반응기는 입자를 이동 기관 (예를 들어, 드럼 코터 유형의 구성) 상에서 직접 침착하도록 구성되며, 이로써 슬러리 공정을 제거하고, 보다 효과적이며 효율적인 통합된 전극/집전 장치 제조 방법 및/또는 설계 구조를 가능하게 한다. 일부 구현예에 있어서, 독특한 마이크로파 플라즈마 반응기 (예를 들어, 상기에서 기술한 바와 같음) 는 탄소 메타 입자 및 얇은/두꺼운 필름 (예를 들어, 다양한 탄소 동소체, 뿐만 아니라, 다양한 다른 원소 및 화합물을 단독으로하여 또는 조합하여 구성됨) 을 생성한다. 입자 취급 및 분산과 같은 통상적인 리튬 이온 배터리 제조에서의 다수의 주요 문제를 해결함으로써, 제안된 탄소 메타 입자 접근법은 개선된 제품 신뢰성 및 성능 (즉, 배터리의 경우에 안정성 및 에너지/전력 밀도) 을 위해 나노미터 규모에서 조작 및 제조 제어를 제공한다.

[0108] 일부 구현예에 있어서, 배터리는 통상적인 배터리 작동 (활성) 전극, 예컨대 원소 리튬 금속 및/또는 통상적인  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) 전극과 조합하여, 상기에서 기술한 탄소 메타 입자를 함유한다. 일부 설계에 있어서, 통상적인 물질은 카운터 전극으로서 (예를 들어, 탄소 메타 입자를 함유하는 애노드 또는 반대 캐소드로서, 또는 탄소 메타 입자를 함유하는 캐소드 반대 애노드로서) 사용된다.

- [0109] 통상적인 배터리 물질은 또한 본원에 개시된 탄소 메타 입자와 함께 일부 구현예에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 통상적인 물질이 개선된 메타 입자와 함께 카운터 물질로서 사용되는 경우, 이들은 상기 개시된 탄소 메타 입자를 사용하는 배터리에서 리튬 이온 서플 성능의 효과적인 최적화 (즉, 손실 메커니즘 감소 및 가역성 최적화) 를 지원할 수 있다.
- [0110] 이하에서, 일부 구현예에 따라, 탄소 메타 입자를 함유하는 리튬 이온 배터리에 대한 애노드 및 캐소드 전극에 대해서 설명한다.
- [0111] 일부 구현예에 있어서, 탄소 메타 입자는 열적 반응기 또는 마이크로파 반응기에 의해 제조된다. 반응기 내의 조건은 높은 용량의 탄소/리튬 삽입된 입자 (예를 들어, > 350 mAh/g @ 200 사이클의 비용량을 가짐) 를 제조하도록 최적화될 수 있다. 반응기 처리 조건을 변경하여 조정할 수 있는 선천적인, 침착된 탄소 메타 입자의 특성의 일부 예는 (1) 형태, (2) 기저 대 가장자리면 비율, (3) 구조 (예를 들어, 결정화도), (4) 화학적 순도, 및 (5) 전기 화학적 성능 (예를 들어, "2032" 하프 셀에서 0 - 1.5 V 및 최대 0.5 C 의 속도로 리튬 삽입을 사용하여 평가함) 을 포함한다. 일부 구현예에 있어서, 반응기 조건은 통상적인 배터리 물질과 비교하여, SEI 의 개선된 비용량, 다공도, 표면적, 구조/결정화도, 순도/표면 관능화 및 안정성을 갖는 탄소 메타 입자를 생성하도록 조정된다.
- [0112] 탄소 메타 입자에의 리튬 로딩/삽입은 또한 안정성 및 가역성을 위해 최적화될 수 있다 (즉, 완전 셀 구성을 위한 잠재적인 리튬 이온 공급원으로서의 역할을 하기 위해서).
- [0113] 선천적인 탄소 메타 입자 개발 외에도, 중합체 인공 SEI 는 증가된 안정성 및 성능을 위해 전극 물질에 혼입될 수 있다. 예를 들어, 고유의 전기 전도도 및 중합체 탄성을 모두 나타내는 안정화된 (예를 들어, 고리화된 또는 탄화된) 폴리아크릴로니트릴 (PAN) 전도성 결합체는 다공성 메타 탄소 구조에 침투하여 '원위치' 고체 전해질 표면 층을 형성할 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 아크릴로니트릴 (AN) 단량체 전구체 용액은 또한 PAN 의 중합 및 안정화 전에 침투를 향상시키기 위해서 사용된다. 이들 인공 고체 전해질 표면 층은 탄소 메타 입자 형성 동안에 반응기 내의 원위치에서 (예를 들어, 탄소 메타 입자가 먼저 형성되는 챔버의 하류의 챔버 내의 다중-챔버 반응기 시스템에서, 및 입자가 다중-챔버 반응기를 나오기 전에), 또는 탄소 메타 입자가 형성된 후에 후-처리에서 침착될 수 있다.
- [0114] 본 발명의 탄소 메타 물질 (즉, 입자 또는 침착된 필름) 을 특성화하는데 사용될 수 있는 기술의 일부 예는 표면적을 위한 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 측정, 형태를 위한 주사 전자 현미경 (SEM), 구조/결정화도를 위한 라만 분광법, 및 활성 성분/불순물의 원소 매핑을 위한 에너지 분산형 x-선 분광법 (STEM/EDX) 을 사용하는 주사 터널링 전자 현미경이다. 일부 구현예에 있어서, 활성 성분이 혼입된 및 혼입되지 않은 탄소 메타 입자는 통상적인 배터리 물질에 비해서, 개선된 표면적, 형태, 혼입된 활성 성분의 분산 및/또는 불순물 농도를 가진다. 탄소 메타 입자는 또한 구리 호일 상에서 슬러리 캐스트되어 입자를 함유하는 전극 층을 형성할 수 있으며, 이들 전극은 전극 특성을 평가하기 위해서, 리튬 호일 카운터 전극을 갖는 "2032" 코인 셀 (및 파우치 셀) 구성에서 시험할 수 있다. 예를 들어, 충전-방전 (정전류 및 정전위), 순환 전압 전류법 및 AC 임피던스는 비용량, 쿨롱 효율, 산화 환원 반응 메커니즘, 확산 및 DC 저항을 측정하기 위해서 사용될 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 활성 성분이 혼입된 또는 혼입되지 않은 탄소 메타 입자가 혼입된 전극은 통상적인 배터리 물질과 비교하여, 개선된 비용량, 쿨롱 효율, 산화 환원 반응 메커니즘, 확산 및/또는 DC 저항을 가진다.
- [0115] 일부 구현예에 있어서, 상기에서 기술한 탄소 메타 입자는 활성 (애노드) 규소를 포함한다. 예를 들어, 메타 탄소 입자는 별개의 규소 나노입자 또는 규소의 '원위치' 형성된 나노구조화된 상을 함유할 수 있다. 일부 경우에 있어서, 활성 규소를 갖는 탄소 메타 입자는 또한 SEI 제어를 위한 하나 이상의 중합체 결합체를 함유할 수 있다. 일부 경우에 있어서, 활성 규소를 갖는 탄소 메타 입자는 1000 mAh/g @ 200 사이클의 비용량을 가진다. 원소 규소 및 산화 규소는 모두 배터리 전극에 대한 탄소 메타 입자에 혼입될 수 있다. 원소 규소 및 산화 규소는 모두 탄소/그래파이트보다 높은 비용량 (예를 들어, 각각 4200 mAh/g 및 1600 mAh/g) 을 가진다. 탄소 메타 입자 형성 동안에 원위치에서 규소를 혼입하는 (예를 들어, 입자 형성 동안에 별개의 나노입자 또는 증기 또는 액체 전구체를 반응기에 도입함으로써) 한가지 문제는, 규소와 탄소 사이의 계면에서 SiC 와 같은 절연 상의 형성을 제어하는 것이다. 반응기 조건은 탄소 메타 입자에의 활성 물질의 원위치 혼입 동안에 절연 층의 형성을 방지하도록 조정될 수 있다. 예를 들어, 반응기 (예를 들어, 마이크로파 반응기에서) 의 산화/환원 환경은 (예를 들어, CO<sub>2</sub> 를 첨가하여 온화한 산화 조건을 생성함으로써), SiC 형성을 방지하기 위해서 제어될 수 있다. 또한, 반응기의 산화/환원 환경은 또한 후속의 후-공정/처리 단계를 위해 표면 장력 (즉, 습윤성 및 반응성) 에 영향을 미치도록, 탄소 표면을 (예를 들어, 산소, 황, 또는 다른 종류로)

관능화시킬 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 본원에 기재된 탄소 메타 입자는 마이크로파 플라즈마 반응기 및 방법, 예컨대 "Microwave Chemical Processing" 의 제목의 미국 특허 제 9,812,295 호, 또는 "Microwave Chemical Processing Reactor" 의 제목의 미국 특허 제 9,767,992 호에 기재된 임의의 적절한 마이크로파 반응기 및/또는 방법을 사용하여 제조되며, 이들은 본 출원과 동일한 양수인에게 양도되고, 모든 목적을 위해 본원에서 완전히 설명된 바와 같이 본원에 참고로 포함된다.

[0116] 일부 구현예에 있어서, 규소 나노입자는 반응기 (예를 들어, 마이크로파 반응기) 에서 탄소 메타 입자 형성 동안에 활성 물질을 (예를 들어, 별개의 나노입자의 형태로, 또는 증기 또는 액체 수송을 통해) 직접 혼입하는 대신, 하나 이상의 후-반응기 공정에서 탄소 메타 입자에 혼입되거나 또는 이와 함께 분산된다. 후-반응기 공정의 한가지 예는 플라즈마 밀링이다. 이들 입자 및 이들 입자를 함유하는 전극 층의 특성 (예를 들어, 탄소 대 규소 비율 및 분포, 다른 물질 특성, 및 코인 셀 내의 전기적 특성) 은 상기에서 기술한 바와 같이 평가할 수 있으며, 이들 후-반응기 처리된 입자는 또한 통상적인 배터리 물질과 비교해서 개선된 특성을 가질 수 있다.

[0117] 일부 구현예에 있어서, 캐소드 전기 활성 물질 (예를 들어, 원소 황 또는 황화 리튬) 은 상기에서 기술한 탄소 메타 입자에 혼입된다. 다양한 방법이 캐소드 전기 활성 물질을 탄소 메타 입자의 구조에 혼입시키는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 캐소드 전기 활성 물질은 반응기 내에서 탄소 메타 입자 형성 동안에 직접 (예를 들어, 입자 형성 동안에 별개의 나노입자 또는 증기 또는 액체 전구체를 반응기에 도입함으로써), 또는 후-반응기 공정에 의해 (예를 들어, 페닐 술파이드와 같은 반응물에 의한 증기 상 흡수를 통해) 혼입될 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 반응기 내에서 적절하게 최적화된, 탄소 메조다공성, 메타 입자 프레임워크는 캐소드 전기 활성 물질 (예를 들어, 원소 황) 성장을 채널 내부로 제한하고, 절연성 캐소드 전기 활성 물질에 대한 필수적인 전기 접촉을 제공할 것이다. 또한, 리튬 상 형성과 관련한 캐소드 전기 활성 물질 용해도 및 결정화도는 마이크로다공성/메조다공성 프레임워크 내에서 확인/포착될 수 있다.

[0118] 일부 구현예에 있어서, 탄소 메타 입자는 캐소드 전기 활성 황을 함유한다. 황을 함유하는 이들 탄소 메타 입자 및 이들 입자를 함유하는 전극 층의 특성 (예를 들어, 탄소 대 황 비율 및 분포, 다른 물질 특성, 및 코인 셀 내의 전기적 특성) 은 상기에서 기술한 바와 같이 평가할 수 있으며, 이들 탄소-황 메타 입자는 또한 통상적인 배터리 물질과 비교해서 개선된 특성을 가질 수 있다.

[0119] 황을 함유하는 선천적인 탄소 메타 입자 외에도, 상기에서 기술한 것과 유사한 기술이 증가된 안정성 및 성능을 위해 중합체 인공 SEI 를 생성하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, PAN 전도성 결합제, 뿐만 아니라, 다른 후보 중합체는 다공성 탄소 구조에 침투하여 '원위치' 고체 전해질 표면 층을 형성하며, 추가로 황 산화 환원 반응을 메조다공성 탄소 프레임워크 내부로 제한할 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 탄소-황 메타 입자를 함유하는 전극은 > 600 mAh/g @ 500 사이클의 비용량을 가진다.

[0120] 일부 구현예에 있어서, 탄소 메타 입자는 사전-리튬화되고 (즉, 리튬은 입자 형성 동안에 혼입됨), 이어서 입자는 원소 황에 의해 후-반응기 처리되어, 메조다공성 구조의 제한된 채널 내에 Li<sub>2</sub>S 를 형성한다. 상기 애노드 형성에서 기술된 후-반응기 공정의 일부는 또한 캐소드에 대한 메타 탄소 입자 내에서 Li<sub>2</sub>S 를 형성하는데 사용될 수 있다. Li<sub>2</sub>S 를 함유하는 이들 탄소 메타 입자 및 이들 입자를 함유하는 전극 층의 특성 (예를 들어, 탄소 대 황 비율 및 분포, 다른 물질 특성, 및 코인 셀 내의 전기적 특성) 은 상기에서 기술한 바와 같이 평가할 수 있으며, Li<sub>2</sub>S 를 함유하는 이들 탄소-황 메타 입자는 또한 통상적인 배터리 물질과 비교해서 개선된 특성을 가질 수 있다.

[0121] 일부 구현예에 따르면, 완전 리튬 이온 배터리는 상기에서 기술한 전류 애노드 및/또는 캐소드로부터 형성될 수 있다.

[0122] 일부 구현예에 있어서, 상기에서 기술한 전류 애노드 및/또는 캐소드는 통상적인 카운터 전극 (하나의 전류 전극만이 사용되는 경우) 을 사용하여, 및/또는 통상적인 또는 개질된 전해질을 사용하여 완전 셀 (배터리) 에 형성된다.

[0123] 일부 구현예에 있어서, 리튬 이온 배터리는 상기에서 기술한 전류 애노드 및/또는 캐소드, 및 1:1 중량비의 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트 (EC/DEC) 중에 11.2 M LiPF<sub>6</sub> 염을 함유하는 통상적인 전해질을 함유한다.

다른 구현예에 있어서, 다른 유사한 통상적인 리튬 이온 전해질이 사용된다. 그러나, 다른 구현예에 있어서, 리튬 이온 배터리는 상기에서 기술한 전류 애노드 및/또는 캐소드, 및 개질된 전해질을 함유한다. 예

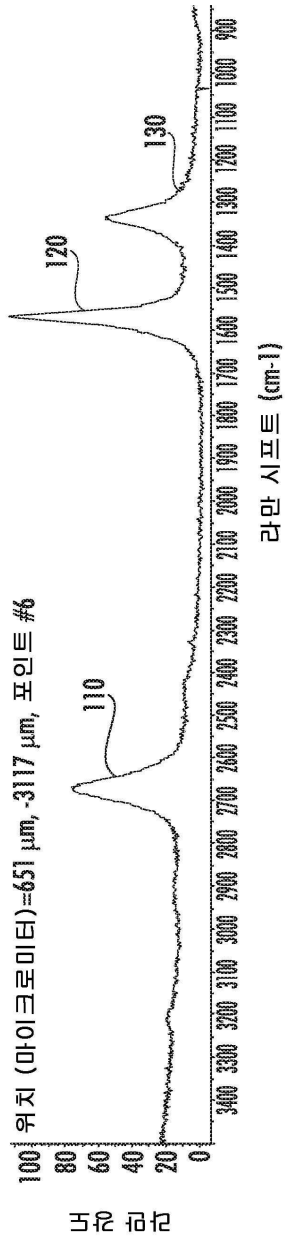
를 들어, 전해질은 메조다공성 구조 내에서 황 제한의 효율성 및 애노드에서 SEI의 안정성을 향상시키기 위해서 개질될 수 있다. 전해질 개질의 효과는 완전 셀 시험을 수행하기 전에, 안정성에 대해 하프 셀 구성에서 평가할 수 있다.

[0124] 일부 구현예에 있어서, 리튬 이온 배터리는 상기에서 기술한 전류 애노드 및/또는 캐소드를 함유하며, 완전 C-Si-S 셀이다. 일부 구현예에 있어서, 상기에서 기술한 전류 전극의 두께는 완전 리튬 이용률을 갖는 정합 셀을 생성하도록 최적화된다. 일부 구현예에 있어서, 사전-조건화 충전/방전 프로토콜이 완전 셀을 시험하기 위해서 사용된다. 예를 들어, 높은 제 1 사이클 충전 속도는 최소의 용매 흡수를 갖는 다공성, 저항성 SEI 층을 생성할 수 있는 반면, 보다 낮은 속도는 조밀한 SEI 층을 조장한다. 일부 구현예에 있어서, 사전-조건화 프로토콜이 초기 용량을 최대화하고, 장기간 안정성을 보장하기 위해서 사용된다. 일부 구현예에 있어서, 상기에서 기술한 전류 애노드 및/또는 캐소드를 함유하는 리튬 이온 배터리 (완전 셀)는 > 1200 mAh/g @ 1000 사이클의 비용량을 가진다.

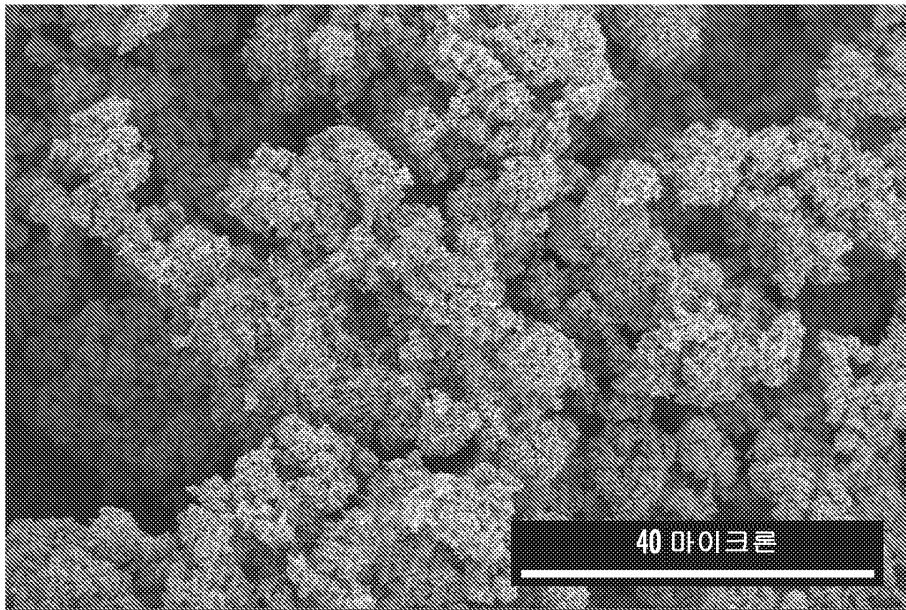
[0125] 개시된 본 발명의 구현예에 대해서 상세한 언급이 있었으며, 이의 하나 이상의 예는 첨부된 도면에 예시되어 있다. 각각의 예는 본 발명의 기술의 제한이 아니라, 본 발명의 기술의 설명으로서 제공되었다. 실제로, 본 명세서는 본 발명의 특정한 구현예에 대해서 상세하게 설명되었지만, 당업자는 전술한 내용을 이해하면, 이들 구현예의 변경, 변형 및 등가물을 용이하게 상상할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 예를 들어, 하나의 구현예의 일부로서 예시되거나 설명된 특징은 다른 구현예와 함께 사용되어 또다른 구현예를 생성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 요지는 첨부된 청구범위 및 이들의 균등물의 범위 내에서 이러한 모든 수정 및 변경을 포함하는 것으로 의도된다. 본 발명에 대한 이들 및 다른 수정 및 변경은 첨부된 청구범위에서 보다 구체적으로 설명되는 본 발명의 범위를 벗어나지 않고서, 당업자에 의해 실시될 수 있다. 또한, 당업자는 전술한 설명이 단지 예시일 뿐이며, 본 발명을 제한하려는 의도가 아님을 이해할 것이다.

도면

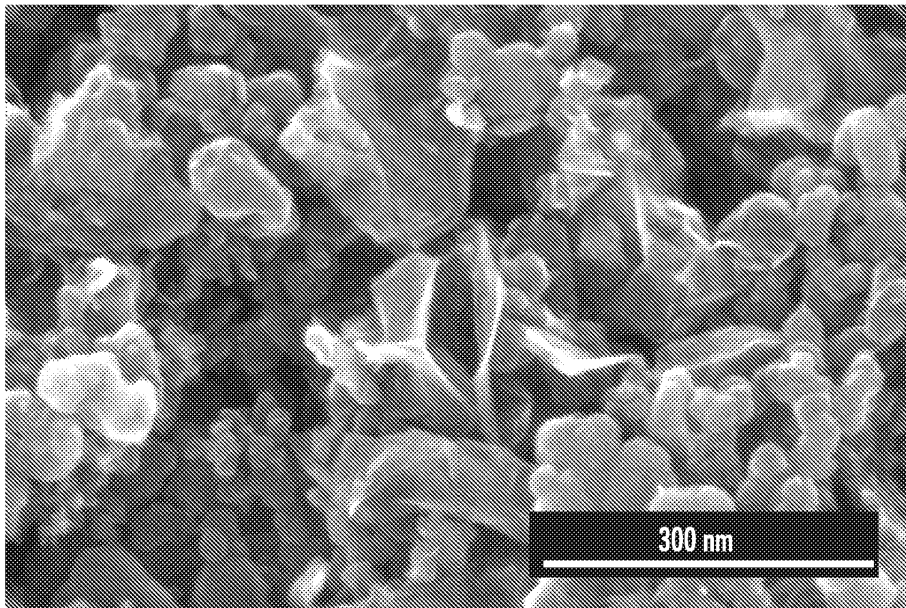
도면1a



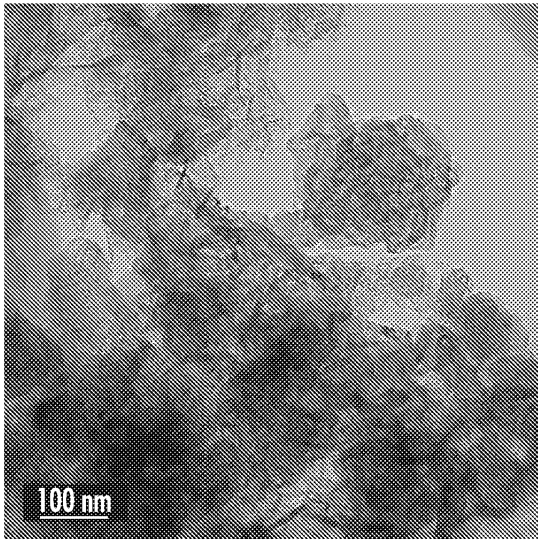
도면1b



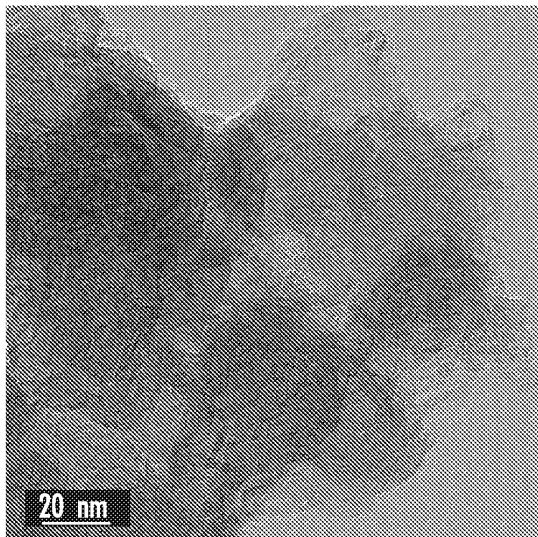
도면1c



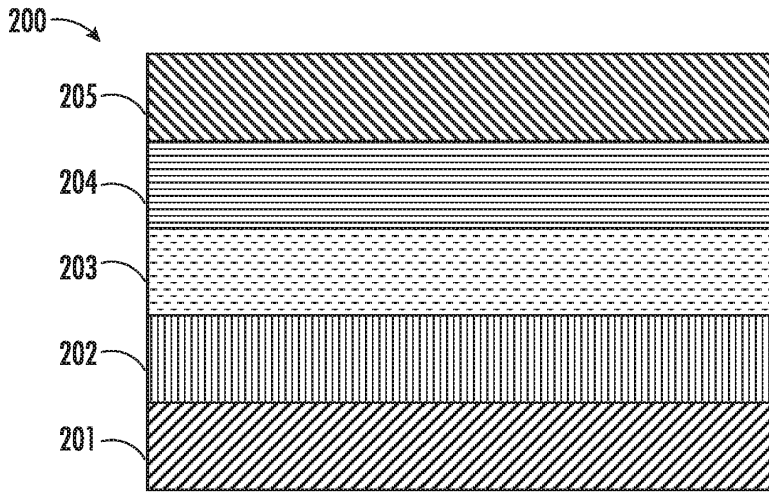
도면1d



도면1e



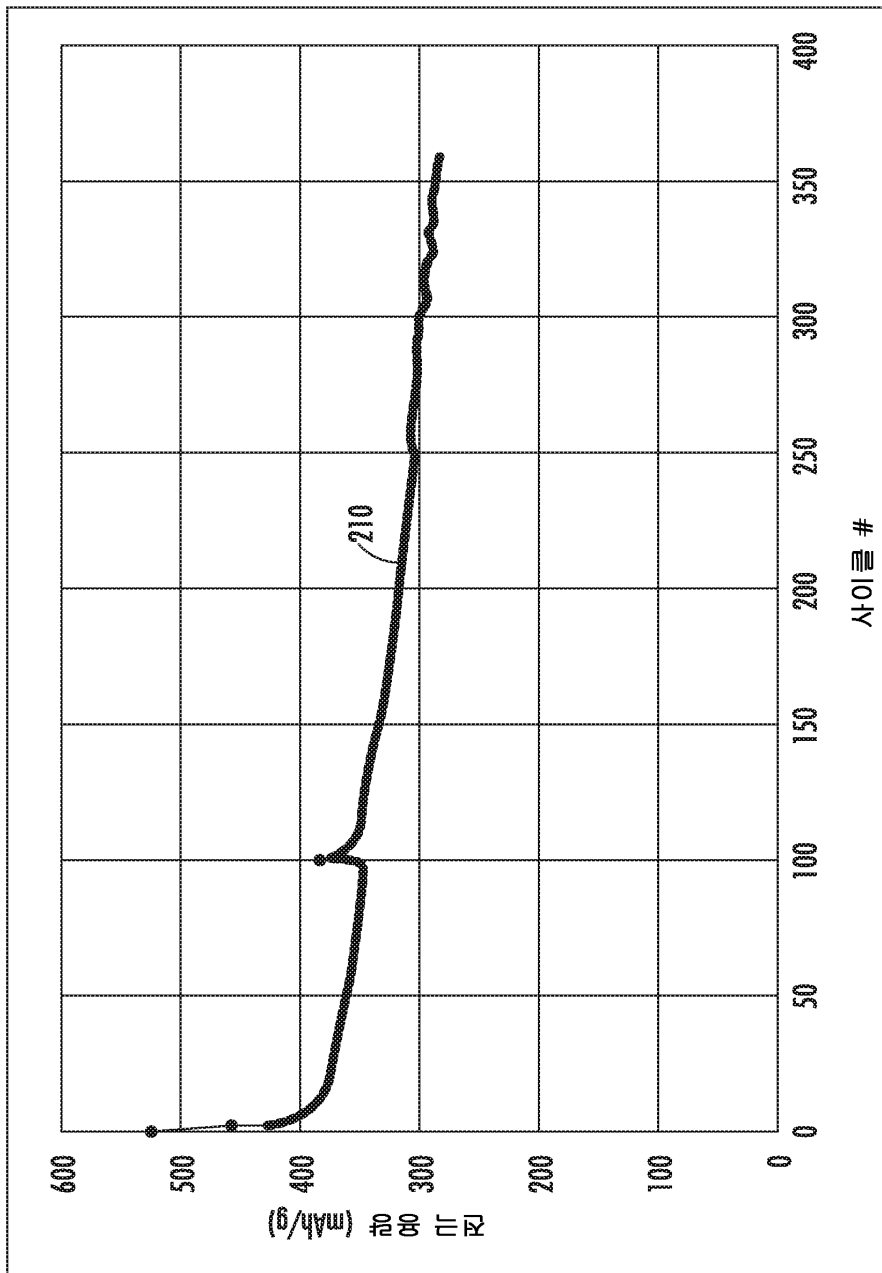
도면2a



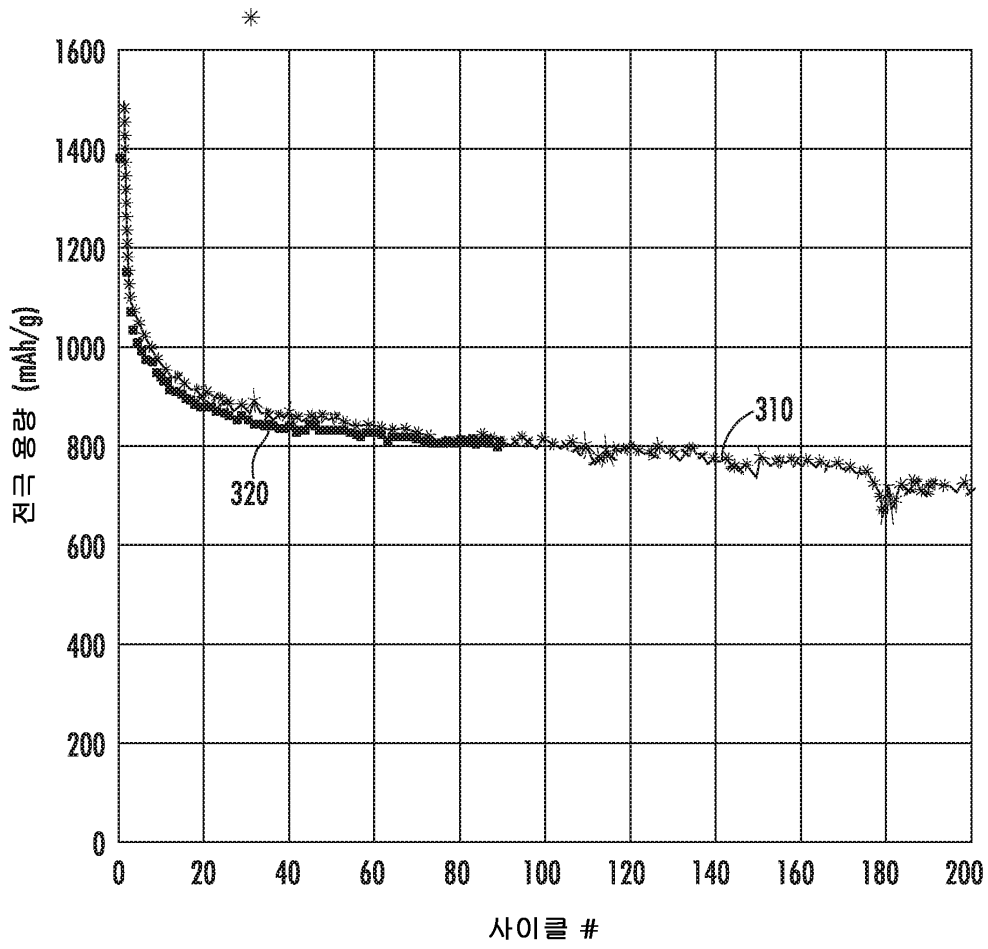
도면2b

	물질	이론적인 용량 (mAh/g)	실제적인 용량 (mAh/g)
애노드	Li	3861	다양
	C <sub>6</sub>	372	~300
	Li <sub>22-x</sub> Si <sub>5-y</sub>	2011-4199	>1000
	Si	4199	>2000
캐소드	LCO	295	140
	NMC	301	165
	Li <sub>2</sub> S	1167	>450
	S	1672	>700
	셀 구성	이론적인 비에너지 (Wh/kg)	실제적인 비에너지 (Wh/kg)
완전 셀	NMC/LiC <sub>6</sub>	302	160
	Li <sub>2</sub> S/Li <sub>22-x</sub> Si <sub>5-y</sub>	>768	>345
	Li <sub>2</sub> S/Si	1139	>600

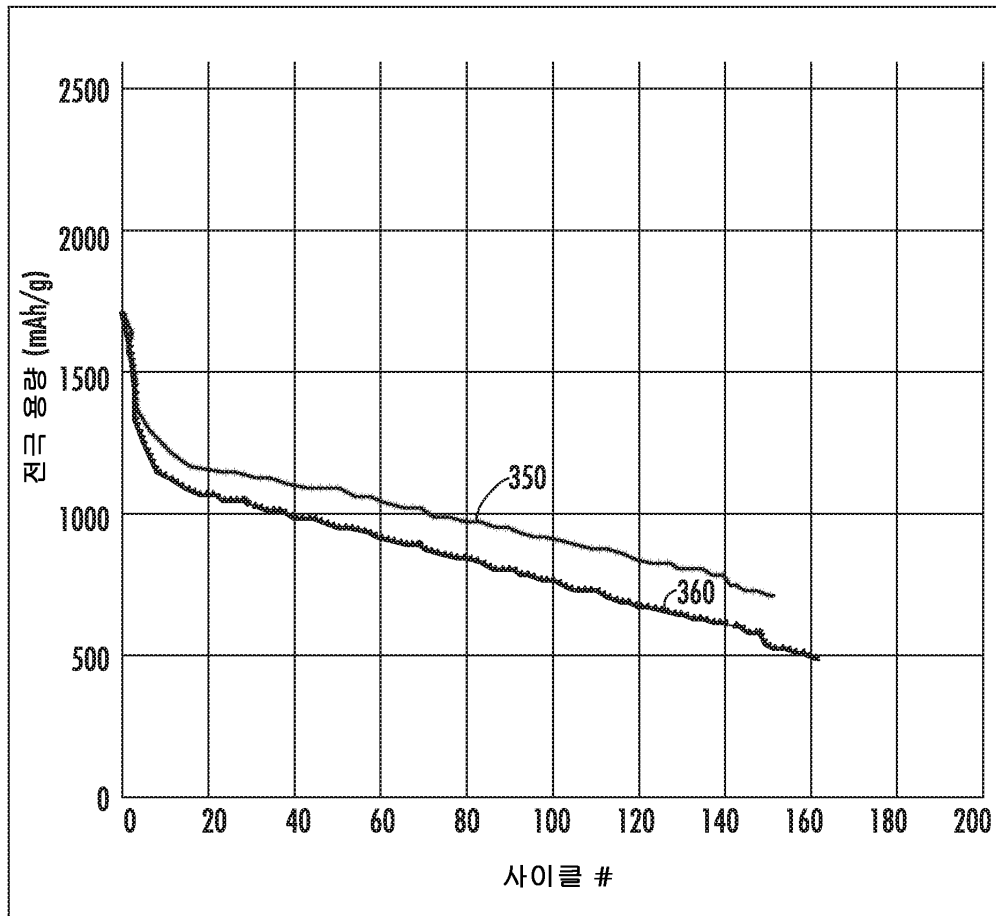
도면3



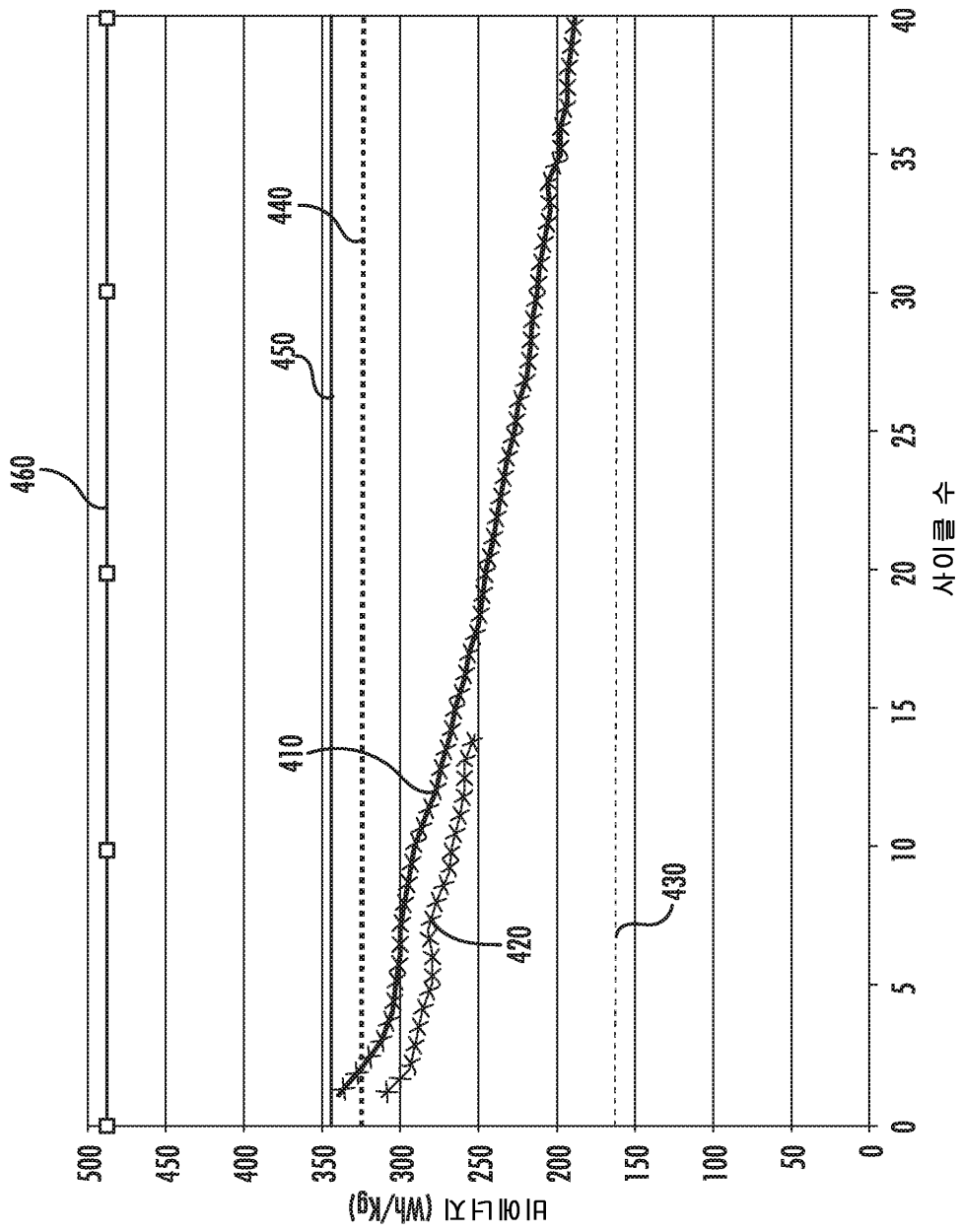
도면4a



도면4b



도면5



도면6

