



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월02일  
(11) 등록번호 10-2527820  
(24) 등록일자 2023년04월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)  
H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 10/0562 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7031259
- (22) 출원일자(국제) 2015년05월28일  
심사청구일자 2020년05월28일
- (85) 번역문제출일자 2016년11월08일
- (65) 공개번호 10-2017-0012222
- (43) 공개일자 2017년02월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/033027
- (87) 국제공개번호 WO 2015/187466  
국제공개일자 2015년12월10일
- (30) 우선권주장  
62/007,416 2014년06월04일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2004047448 A\*  
JP2013218838 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
퀀텀스케이프 배터리, 인코포레이티드  
미국 95110 캘리포니아 산 호세 테크놀로지 드라이브 1730
- (72) 발명자  
홀름, 팀  
미국, 캘리포니아 94043, 마운틴 뷰, 2447 새디어스 드라이브  
데스몬드, 켄  
미국, 뉴저지 08865, 필립스버그, 31 호프 스트리트  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인한얼

전체 청구항 수 : 총 8 항

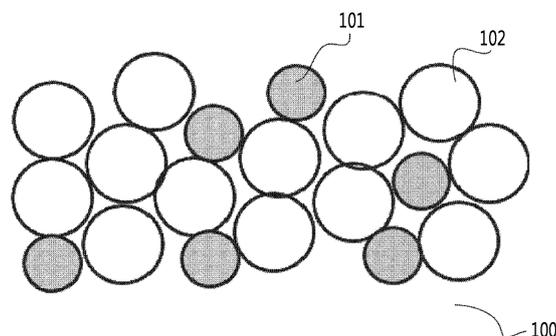
심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 혼합 입자 크기를 가진 전극 물질

(57) 요약

본 발명은 전기화학적 디바이스 및 그의 물질에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 명세서에 기술된 실시양태는 큰 입자 및 작은 입자를 포함하는 저-다공성 전극을 제공한다. 큰 입자는 전기화학적 활물질을 포함한다. 작은 입자는 이온 전도성 전해질 물질을 포함한다. 일부 실시예에서, 큰 입자 및 작은 입자는 0.5 이하의 분산도를 특징으로 한다. 다른 실시양태도 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 10/0525* (2013.01)  
*H01M 4/485* (2013.01)  
*H01M 4/5825* (2013.01)  
*H01M 4/621* (2013.01)  
*H01M 4/625* (2013.01)  
*H01M 2004/021* (2013.01)  
*H01M 2220/20* (2013.01)  
*H01M 2220/30* (2013.01)  
*H01M 2300/0068* (2013.01)

(72) 발명자

**헤르만, 웨스턴 아서**

미국, 캘리포니아 94301, 팔로 알토, 1004 에머슨 스트리트

**한, 조셉**

미국, 캘리포니아 94301, 레드우드 시티, 553 랭커스터 웨이

**첸, 저보**

미국, 캘리포니아 94043, 마운틴 뷰, 아파트먼트 4, 429 노스 랭스토프 애비뉴

**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**

전기화학적 활물질의 복수의 제1 입자로서, 0.25 이하의 제1 분산도 및 제1 중간 직경을 특징으로 하는 제1 입자 크기 분포를 가지는, 복수의 제1 입자; 및

이온 전도성 물질의 복수의 제2 입자로서, 0.25 이하의 제2 분산도 및 제2 중간 직경을 특징으로 하는 제2 입자 크기 분포를 가지며, 제2 중간 직경은 제1 중간 직경보다 적어도 3배 더 작은, 복수의 제2 입자를 포함하며;

전극은 SEM에 의해 결정되는 10 부피% 미만의 다공성을 특징으로 하고,

이온 전도성 물질이 황화물계 전해질을 포함하며,

전극이 전극의 총 입자 부피에 대해 20% 미만인 복수의 제2 입자의 부피 분율을 포함하는,

전기화학적 디바이스의 고체 상태 전극으로서,

이온 전도성 물질이:

화학식  $Li_aMP_bS_c$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서 M은 Si, Ge, Sn, Al, 또는 그의 조합이며, 여기서  $2 \leq a \leq 8$ ,  $0.5 \leq b \leq 2.5$ , 및  $4 \leq c \leq 12$ 이거나, 또는 여기서 M은 Sn, Si, 또는 그의 조합인, 물질; 또는

화학식  $L_aSiP_bS_c$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서  $2 \leq a \leq 8$ ,  $0.5 \leq b \leq 2.5$ , 및  $4 \leq c \leq 12$ 이거나, 또는 산소 함량이 0.01 내지 10 원자%인, 물질; 또는

화학식  $Li_aMP_bS_dO_d$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서 M은 Si, Ge, Sn, Al, 또는 그의 조합이며, 여기서  $2 \leq a \leq 8$ ,  $0.5 \leq b \leq 2.5$ ,  $4 \leq c \leq 12$ ,  $d < 3$ 인, 물질; 또는

화학식  $Li_xSi_yS_z$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서  $0.33 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.2$ , 및  $0.4 \leq z \leq 0.55$ 이며, 최대 10 원자%의 산소를 포함할 수 있는, 물질; 또는

화학식  $\text{Li}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서  $0.25 \leq x \leq 0.65$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.2$ , 및  $0.25 \leq z \leq 0.65$ 인, 물질;  
또는

화학식  $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서  $0.33 \leq x \leq 0.67$ ,  $0.07 \leq y \leq 0.2$ , 및  $0.4 \leq z \leq 0.55$ 인, 물질; 또  
는

화학식  $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z\text{O}_w$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서  $0.33 \leq x \leq 0.67$ ,  $0.07 \leq y \leq 0.2$ ,  $0.4 \leq z \leq 0.55$ ,  
 $0 \leq w \leq 0.15$ 인, 물질; 또는

화학식  $\text{Li}_a\text{X}_b\text{P}_c\text{S}_d\text{O}_e$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서  $X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Al}, \text{Sn}$ , 또는 그의 조합이며, 여기서  $5 \leq a \leq 15$ ,  
 $0 < b \leq 3$ ,  $1 \leq c \leq 4$ ,  $6 \leq d \leq 18$ , 및  $0 < e \leq 5$ 인, 물질; 또는

$\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{MO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{MO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ , 및 LATS로 구성된 그룹 중에서 선  
택되는 구성원으로서, 여기서 M은 Si, P, Ge, B, Al, Ga, 및 In으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 구성원인, 구  
성원

을 포함하고;

중간 직경은 SEM에 의해 결정되는 부피 평균 중간 입자 크기인, 전극.

#### 청구항 41

제40항에 있어서,

이온 전도성 물질이:

화학식  $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서  $0.33 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.2$ , 및  $0.4 \leq z \leq 0.55$ 이며, 최대 10  
원자%의 산소를 포함할 수 있는, 물질; 또는

조성이  $\text{Li}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$ 인 물질로서, 여기서  $0.25 \leq x \leq 0.65$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.2$ , 및  $0.25 \leq z \leq 0.65$ 인, 물질; 또는

화학식  $\text{Li}_a\text{MP}_b\text{S}_c$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서 M은 Si, Ge, Sn, Al, 또는 그의 조합이며, 여기서  $2 \leq a \leq 8$ ,  
 $0.5 \leq b \leq 2.5$ ,  $4 \leq c \leq 12$ 인, 물질; 또는

화학식  $\text{Li}_a\text{MP}_b\text{S}_c\text{O}_d$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서 M은 Si, Ge, Sn, Al, 또는 그의 조합이며, 여기서  $2 \leq a \leq 8$ ,  
 $0.5 \leq b \leq 2.5$ ,  $4 \leq c \leq 12$ ,  $d < 3$ 인, 물질; 또는

화학식  $\text{Li}_a\text{X}_b\text{P}_c\text{S}_d\text{O}_e$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서  $X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Al}, \text{Sn}$ , 또는 그의 조합이며, 여기서  $5 \leq a \leq 15$ ,  
 $0 < b \leq 3$ ,  $1 \leq c \leq 4$ ,  $6 \leq d \leq 18$ , 및  $0 < e \leq 5$ 인, 물질; 또는

$\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{MO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{MO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ , 및 LATS로 구성된 그룹 중에서 선  
택되는 구성원으로서, 여기서 M은 Si, P, Ge, B, Al, Ga, 및 In으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 구성원인, 구  
성원

을 포함하는, 전극.

#### 청구항 42

제41항에 있어서,

이온 전도성 물질이:

$\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{MO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{MO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ , 및 LATS로 구성된 그룹 중에서 선  
택되는 구성원으로서, 여기서 M은 Si, P, Ge, B, Al, Ga, 및 In으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 구성원인, 구  
성원

을 포함하는, 전극.

#### 청구항 43

제42항에 있어서,

이온 전도성 물질이:

화학식  $Li_aX_bP_cS_dO_e$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서  $X=Si, Ge, Al, Sn$ , 또는 그의 조합이며, 여기서  $5 \leq a \leq 15$ ,  $0 < b \leq 3$ ,  $1 \leq c \leq 4$ ,  $6 \leq d \leq 18$ , 및  $0 < e \leq 5$ 인, 물질

을 포함하는, 전극.

**청구항 44**

제41항에 있어서,

이온 전도성 물질이:

화학식  $Li_aMP_bS_c$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서  $M$ 은  $Si, Ge, Sn, Al$ , 또는 그의 조합이며, 여기서  $2 \leq a \leq 8$ ,  $0.5 \leq b \leq 2.5$ ,  $4 \leq c \leq 12$ 인, 물질; 또는

화학식  $Li_aX_bP_cS_dO_e$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서  $X=Si, Ge, Al, Sn$ , 또는 그의 조합이며, 여기서  $5 \leq a \leq 15$ ,  $0 < b \leq 3$ ,  $1 \leq c \leq 4$ ,  $6 \leq d \leq 18$ , 및  $0 < e \leq 5$ 인, 물질

을 포함하는, 전극.

**청구항 45**

제44항에 있어서,

이온 전도성 물질이, 화학식  $Li_aMP_bS_c$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서  $M$ 은  $Si, Ge, Sn, Al$ , 또는 그의 조합이며, 여기서  $2 \leq a \leq 8$ ,  $0.5 \leq b \leq 2.5$ ,  $4 \leq c \leq 12$ 인 물질을 포함하는, 전극.

**청구항 46**

제44항에 있어서,

이온 전도성 물질이, 화학식  $Li_aX_bP_cS_dO_e$ 를 특징으로 하는 물질로서, 여기서  $X=Si, Sn$ , 또는 그의 조합이며, 여기서  $5 \leq a \leq 15$ ,  $0 < b \leq 3$ ,  $1 \leq c \leq 4$ ,  $6 \leq d \leq 18$ , 및  $0 < e \leq 5$ 인 물질을 포함하는, 전극.

**청구항 47**

전기화학적 활물질의 복수의 제1 입자로서, 0.25 이하의 제1 분산도 및 제1 중간 직경을 특징으로 하는 제1 입자 크기 분포를 가지는, 복수의 제1 입자; 및

이온 전도성 물질의 복수의 제2 입자로서, 0.25 이하의 제2 분산도 및 제2 중간 직경을 특징으로 하는 제2 입자 크기 분포를 가지며, 제2 중간 직경은 제1 중간 직경보다 적어도 3배 더 작은, 복수의 제2 입자를 포함하며;

전극은 10 부피% 미만의 다공성을 특징으로 하고,

이온 전도성 물질이 황화물계 전해질을 포함하며,

전극이 전극의 총 입자 부피에 대해 20% 미만인 복수의 제2 입자의 부피 분율을 포함하는,

전기화학적 디바이스의 교체 상태 전극으로서,

전기화학적 활물질이  $LiMPO_4$  ( $M=Fe, Ni, Co, Mn$ ),  $Li_xTi_yO_z$  (여기서  $x$ 는 0 내지 8,  $y$ 는 1 내지 12,  $z$ 는 1 내지 24),  $LiMn_2O_4$ ,  $LiMn_{2a}Ni_aO_4$  (여기서  $a$ 는 0 내지 2),  $LiCoO_2$ ,  $Li(NiCoMn)_2O_2$ ,  $Li(NiCoAl)_2O_2$ , 및 니켈 코발트 알루미늄 산화물(NCA)로 구성된 그룹 중에서 선택되며;

이온 전도성 물질이  $Li_aX_bP_cS_dO_e$ 를 포함하고, 여기서  $X=Si, Ge, Al, Sn$ , 또는 그의 조합이며, 여기서  $5 \leq a \leq 15$ ,  $0 < b \leq 3$ ,  $1 \leq c \leq 4$ ,  $6 \leq d \leq 18$ , 및  $0 < e \leq 5$ 인, 전극.

**청구항 48**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 출원은 발명의 명칭이 "혼합 입자 크기를 가진 전극 물질"인, 2014년 6월 4일자로 출원된 미국 가특허 출원 제62/007,416호에 대한 우선권을 주장하며, 그의 내용은 모든 목적을 위해 전체적으로 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0002] 본 개시는 전기화학적 디바이스 및 이를 위한 물질에 관한 것이다. 특히, 본 개시는 나노치수 및/또는 고체 상태 전극에 있어서의, 전기화학적 전극 제작 및 전극 패키징 알키텍처(packing architecture)에 관한 문제점 중 일부를 고찰한다.

**배경 기술**

[0003] 가전 제품(예를 들어, 이동 전화, 태블릿, 및 랩톱 컴퓨터) 및 전기구동 차량(예를 들어, 플러그-인 하이브리드 및 BEV)의 보급이 증가함에 따라, 이들 전자제품 및 차량을 구동하기 위해 필요한 더 양호한 성능의 에너지 저장 디바이스에 대한 수요 또한 증가했다. 가전 제품용으로 충전식(이차/트랙션) 리튬(Li) 이온 전지(즉, Li-충전식 전지)가 일반적이지만, 관용적인 전지는 다른 응용(예를 들어, 자동차)에 광범위한 적용을 위한 에너지 밀도 및 출력에 관련하여 여전히 너무 제한적이다. 모두 고체 상태 구성요소로 구성된 고체 상태 Li-충전식 전지는 더 높은 이론 에너지 밀도 및 전력 특성을 가지므로 관용적인 전지에 대한 매력적인 대안이며, 이는 액체 전해질을 포함하고 이에 의존한다.

[0004] 이온 전도도는 전형적으로 액체에서보다 고체에서 더 낮다. 그러므로, 모든 이온 전도 경로가 고체를 통과하는 고체 상태 전지에서 고출력을 달성하기 위해서는, 이온 경로를 감소시켜야 하고 구성성분 고체의 고유 이온 전도도를 증가시켜야 한다. 상당한 노력에도 불구하고, 이들 문제는 해결되지 않았으며, 고체 상태 전지는 여전히 저출력 문제를 안고 있다.

[0005] 그러므로, 고체 상태 전기화학적 전극(예를 들어, 박막 양극), 및 구성성분요소(예를 들어, 활물질 및 캐소라이트(catholyte))를 나노구조화하고 나노-오더화하는 방식에 대한 관련 분야에 일련의 문제가 존재한다. 예를 들어, 고성능 고체 상태 전지에 필요한 특별한 크기의 특징을 포함하는 새로운 박막 양극의 제조 방법이 관련 분야에 필요하다. 본 개시에는, 부분적으로, 그리고 예를 들어, 이러한 나노구조화되고 나노-오더화된 양극이, 그의 제조 및 사용, 및 관련 분야에서의 다른 문제에 대한 해결책에 부가하여 기술되어 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 일 실시양태에서는, 전기화학적 활물질의 복수의 제1 입자(제1 입자는 0.25 이하의 제1 분산도 및 제1 중간 직경을 특징으로 하는 제1 입자 크기 분포를 가짐); 및 이온 전도성 물질의 복수의 제2 입자(제2 입자는 0.25 이하의 제2 분산도 및 제2 중간 직경을 특징으로 하는 제2 입자 크기 분포를 가지며, 제2 중간 직경은 제1 중간 직경보다 적어도 3배 더 작음)를 포함하는, 고체 상태 전기화학적 전극이 본 명세서에 기술된다.

[0007] 제2 실시양태에서는, 제1 중간 입자 크기를 갖는 제1 입자 크기 분포를 특징으로 하는 활물질; 제2 중간 입자 크기를 갖는 제2 입자 크기 분포를 특징으로 하는 캐소라이트 물질을 포함하며; 여기에서 활물질 대 캐소라이트 물질의 부피비는 99:1 내지 1:1이고; 제1 중간 입자 크기 대 제2 중간 입자 크기의 입자 크기 비는 적어도 3:1 이상인, 고체 상태 전기화학적 전극이 본 명세서에 기술된다.

[0008] 제3 실시양태에서는, 애노드(anode) 집전체(current collector); 애노드 집전체와 직접 접촉되는 애노드; 애노드와 직접 접촉되는 전해질(애노드는 애노드 집전체와 전해질 사이에 위치하며, 전해질은 적어도 1e-4 S/cm의 이온 전도도를 특징으로 함); 및 전해질과 직접 접촉되는 고체 상태 양극으로서, 제1 중간 입자 크기를 갖는 제1 입자 크기 분포를 특징으로 하는 활물질; 제2 중간 입자 크기를 갖는 제2 입자 크기 분포를 특징으로 하는 캐소라이트 물질을 포함하는 고체 상태 양극을 포함하며; 여기에서 활물질 대 캐소라이트 물질의 부피비는 99:1 내지 1:1이고; 제1 중간 입자 크기 대 제2 중간 입자 크기의 입자 크기 비는 적어도 3:1 이상인, 전기화학적 셀이 본 명세서에 기술된다.

[0009] 제4 실시양태 및 제5 실시양태에서는, 전술한 전기화학적 전극의 제조 및 사용 방법이 본 명세서에 기술된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0010] 도 1은 활물질 및 캐소라이트의 혼합 크기의 입자를 갖는 실시예 전극을 나타낸다.
- 도 2는 활물질 및 캐소라이트의 혼합 크기의 입자를 갖는 실시예 전극을 나타낸다.
- 도 3은 고체 상태 캐소드 내의 캐소라이트 물질에 대한 실시예 투과 네트워크를 나타낸다.
- 도 4는 활물질(큰 입자) 및 캐소라이트(작은 입자)의 혼합 크기의 입자를 갖는 무작위로 패킹된 전극에 있어서 실시예 투과 역치를 큰 입자 크기 대 작은 입자 크기의 크기(직경) 비의 함수로서 나타낸다.
- 도 5는 압축 패킹된 전극에 있어서 실시예 투과 역치를 큰 입자 크기 대 작은 입자 크기의 크기 비의 함수로서 나타낸다.
- 도 6은 무작위 패킹 밀도를 큰 입자 크기 대 작은 입자 크기의 크기 비의 함수로서 나타낸다.
- 도 7은 전극 내의 큰 입자 및 작은 입자의 집합에 있어서 작은 입자에 의해 차지된 총 용기 부피 분율에 대해 정규화된 투과 역치를 나타낸다.
- 도 8은 큰 입자 크기 및 작은 입자 크기를 갖는 전극에서 작은 입자에 의해 차지된 2D 단면적 분율을 작은 입자 부피의 함수로서 나타낸다.
- 도 9는 2% 압축을 동반하는 전극에 있어서 정규화된 2D 단면적 분율을 투과 역치의 함수로서 나타낸다.
- 도 10은 투과 입자와 접촉되는 큰 입자의 분율을 작은 입자의 분율의 함수로서 나타낸다.
- 도 11은 실질적인 압축을 동반하지 않는, 큰 입자 및 작은 입자를 가진 전극 물질을 예시하는 SEM 사진을 나타낸다. 큰 입자(1102)는 니켈 코발트 알루미늄 산화물(NCA)이고 작은 입자(1101)는 LSTPS 황화물 전해질이다.
- 도 12는 압축 공정을 적용한 후의, 큰 입자 및 작은 입자를 가진 전극 물질을 예시하는 SEM 사진을 나타낸다. 큰 입자(1202)는 니켈 코발트 알루미늄 산화물(NCA)이고 작은 입자(1201)는 LSTPS 황화물 전해질이다.
- 도 13은 큰 입자 캐소드 활물질, 투과 네트워크를 형성하기 위해 넥킹된 작은 입자 캐소라이트 이온 전도체, 및 전자 전도체 첨가제를 갖는 실시예 양극 어셈블리를 나타낸다.
- 도 14는 단분산 집합의 큰 크기의 입자가 가우시안 분포의 작은 크기의 입자와 혼합되거나(좌측), 가우시안 분포의 큰 크기의 입자가 가우시안 분포의 작은 크기의 입자와 혼합되며(우측), 각각의 경우에 큰 입자 크기(직경) 대 작은 입자 크기의 비가 4인, 실시예 캐소드 패킹 알키텍처를 나타낸다.
- 도 15는 큰 입자 크기(직경) 대 작은 입자 크기의 비가 4인 경우에 단분산 집합의 큰 크기의 입자가 단분산 집합의 작은 크기의 입자와 혼합되거나(좌측); 큰 입자 크기(직경) 대 작은 입자 크기의 비가 2인 경우에 단분산 집합의 큰 크기의 입자가 단분산 집합의 작은 크기의 입자와 혼합되는(우측) 실시예 캐소드 패킹 알키텍처를 나타낸다.
- 도 16은 큰 입자 크기(산화물) 대 작은 입자 크기(황화물 캐소라이트)에 대한 크기 비가 20:1, 5:1, 또는 1:1이었던 3개의 실시예 캐소드에서 전도도의 플롯을 큰 입자 크기 대 작은 입자 크기의 크기 비의 함수로서 나타낸다. 각각의 샘플에서, 큰 입자 크기(산화물) 대 작은 입자 크기(황화물 캐소라이트)의 부피비는 80:20이었다.
- 도 17은 큰 입자 크기( $Al_2O_3$ ) 대 작은 입자 크기(LSTPS 황화물 캐소라이트)의 크기 비가 20:1인 실시예 캐소드에 대한 주사 전자 현미경(SEM; scanning electron microscopy) 이미지를 나타낸다.
- 도 18은 큰 입자 크기( $Al_2O_3$ ) 대 작은 입자 크기(LSTPS 황화물 캐소라이트)의 크기 비가 20:1인 실시예 캐소드에 대한 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 나타낸다.
- 도 19는 큰 입자 크기( $Al_2O_3$ ) 대 작은 입자 크기(LSTPS 황화물 캐소라이트)의 크기 비가 5:1인 실시예 캐소드에 대한 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 나타낸다.
- 도 20은 큰 입자 크기( $Al_2O_3$ ) 대 작은 입자 크기(LSTPS 황화물 캐소라이트)의 크기 비가 5:1인 실시예 캐소드에 대한 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 나타낸다.

도 21은 큰 입자 크기( $Al_2O_3$ ) 대 작은 입자 크기(LSTPS 황화물 캐소라이트)의 크기 비가 1:1인 실시예 캐소드에 대한 SEM 이미지를 나타낸다.

도 22는 큰 입자 크기( $Al_2O_3$ ) 대 작은 입자 크기(LSTPS 황화물 캐소라이트)의 크기 비가 1:1인 실시예 캐소드에 대한 SEM 이미지를 나타낸다.

도 23은 큰 입자 크기( $Al_2O_3$ ) 대 작은 입자 크기(LSTPS 황화물 캐소라이트)의 크기 비가 20:1이고, 여기에서 큰 입자 크기( $Al_2O_3$ ) 대 작은 입자 크기(LSTPS 황화물 캐소라이트)의 중량비가 80:18인 실시예 캐소드에 대한 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 나타낸다.

도 24는 큰 입자 크기( $Al_2O_3$ ) 대 작은 입자 크기(LSTPS 황화물 캐소라이트)의 크기 비가 20:1이고, 여기에서 큰 입자 크기( $Al_2O_3$ ) 대 작은 입자 크기(LSTPS 황화물 캐소라이트)의 중량비가 44:54인 실시예 캐소드에 대한 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 나타낸다.

도 25는 본 명세서에서 소정의 실시예에 사용된 제분된 LSTPS 및  $Al_2O_3$ 에 대한 실시예 입자 크기 분포를 나타낸다.

도 26은 본 명세서에서 소정의 실시예에 사용된 제분된 LSTPS 및 NCA에 대한 실시예 입자 크기 분포를 나타낸다.

도 27은 다양한 큰 입자 크기:작은 입자 크기 비에 있어서 전도도의 플롯을 캐소라이트 부피 분율의 함수로서 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 하기 기재는 당업자로 하여금 본 명세서에 기술된 실시예 및 실시양태를 실행하고 사용하며 이를 특정 응용의 맥락에 포함시키는 것을 가능하게 하기 위해 제공된다. 다양한 변형과 더불어, 상이한 응용에서의 다양한 용도가 당업자에게 용이하게 명백해질 것이며, 본 명세서에 정의된 일반 원리는 광범위한 실시양태에 적용될 수 있다. 따라서, 본 개시는 제공된 실시양태로 제한하고자 하는 것이 아니라, 본 명세서에 개시된 원리 및 신규 특징과 일치하는 가장 넓은 범위가 부여되어야 한다.
- [0012] 본 명세서와 동시에 출원되고 본 명세서와 함께 공중 열람에 개방된 모든 논문 및 문헌에 독자의 관심이 유도되며, 이러한 논문 및 문헌의 내용은 모두 인용에 의해 본 명세서에 포함된다. 명시적으로 달리 언급되지 않는 한, 각각의 개시된 특징은 균등하거나 유사한 특징의 포괄적 계열 중 일례일 뿐이다.
- [0013] 추가로, 명시된 작용을 수행하기 "위한 수단", 또는 명시된 작용을 수행하기 "위한 단계"를 명백하게 언급하지 않는 청구범위 내의 임의의 요소는 35 U.S.C § 112(f)의 규정에 명시된 바와 같은 "수단" 또는 "단계" 조항으로서 해석되어서는 안된다. 특히, 본 명세서의 청구범위에서 "~의 단계" 또는 "~의 작용"의 사용은 35 U.S.C. 112 § 112(f)의 규정을 적용하고자 하는 것이 아니다.
- [0014] 사용되는 경우, 좌, 우, 전, 후, 상, 하, 전진, 후진, 시계 방향, 및 반시계 방향의 표지는 편의상 사용되었을 뿐이며 임의의 고정된 특정 방향을 의미하고자 하는 것이 아님에 유의하기 바란다. 대신에, 그들은 물체의 다양한 부분 사이의 상대적인 위치 및/또는 방향을 반영하기 위해 사용된다.
- [0015] **I. 정의**
- [0016] 본 명세서에 사용되는 구문 "그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 구성원"은 그룹 중의 단일 구성원, 그룹 중의 하나 초과 구성원, 또는 그룹 중의 구성원의 조합을 포함한다. A, B, 및 C로 구성된 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 구성원은, 예를 들어, A 단독, B 단독, 또는 C 단독과 더불어, A 및 B와 더불어 A 및 C와 더불어 B 및 C와 더불어 A, B, 및 C 또는 A, B, 및 C의 임의의 다른 모든 조합을 포함한다.
- [0017] 본 명세서에 사용되는 구문 "전기화학적 셀"은, 예를 들어, "전지 셀"을 지칭하며 양극, 음극, 및 이들 사이에서 이들과 직접 접촉되며 이온(예를 들어,  $Li^+$ )을 전도하지만 양극 및 음극을 전기적으로 절연하는 전해질을 포함한다. 일부 실시양태에서, 전지는 하나의 용기 내에 봉입된 다중 양극 및/또는 다중 음극을 포함할 수 있다.
- [0018] 본 명세서에 사용되는 구문 "양극"은, 전지의 방전 중에 양이온, 예를 들어,  $Li^+$ 가 이를 향해 전도되거나 유동

하거나 이동하는 이차 전지 내의 전극을 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 구문 "음극"은, 전지의 방전 중에 양 이온, 예를 들어,  $Li^+$ 가 이로부터 유동하거나 이동하는 이차 전지 내의 전극을 지칭한다. Li-금속 전극 및 변환 화학(conversion chemistry) 전극(즉, 활물질; 예를 들어,  $NiF_x$ )으로 구성된 전지에서는, 변환 화학 물질을 갖는 전극을 양극이라고 지칭한다. 일부 통상적인 용법에서는, 양극 대신에 캐소드(cathode)를 사용하고 음극 대신에 애노드를 사용한다. Li-이차 전지가 충전될 때, Li 이온은 양극(예를 들어,  $NiF_x$ )으로부터 음극(예를 들어, Li-금속)을 향해 이동한다. Li-이차 전지가 방전될 때, Li 이온은 음극으로부터 양극을 향해 이동한다.

[0019] 본 명세서에 사용되는 구문 "황화물 전해질"은,  $Li^+$  이온을 전도하지만 실질적으로 전자 절연성인 무기 고체 상태 물질을 지칭한다. 본 명세서에 기술된 일부 황화물 전해질은 리튬, 인, 및 황, 및 임의로 1개, 2개, 또는 3개의 부가적인 원소를 포함한다. 이들 황화물 전해질 중 일부는 본 명세서에서 LXPS 물질이라고 지칭되며, 여기에서 L은 리튬을 지칭하고, P는 인을 지칭하며, S는 황을 지칭하고, X는 임의의 1개, 2개, 또는 3개의 부가적인 원소를 지칭한다. 실시예 LXPS 물질은, 예를 들어, 2014년 5월 15일자로 출원되고 발명의 명칭이 "Li<sub>a</sub>MP<sub>b</sub>S<sub>c</sub>(M=Si, Ge, 및/또는 Sn)를 사용하는 전지용 고체 상태 캐소라이트 또는 전해질(SOLID STATE CATHOLYTE OR ELECTROLYTE FOR BATTERY USING Li<sub>a</sub>MP<sub>b</sub>S<sub>c</sub>(M=Si, Ge, AND/OR Sn)"인 국제 PCT 특허 출원 제PCT/US14/38283호; 또한 미국 특허 제8,697,292호(Kanno, et al.)에서 확인되며, 이들 양자 모두의 전체 내용은 모든 목적을 위해 전체적으로 원용에 의해 포함된다.

[0020] 본 명세서에 사용되는 구문 "황화물 전해질"은 LSS, LTS, LXPS, LXPSO를 포함하나 이로 제한되지 않으며, 여기에서 X는 Si, Ge, Sn, As, Al; LATS이고; S는 S, Si, 또는 그의 조합이며; T는 Sn이다.

[0021] 본 명세서에 사용되는 "LXPS"는 화학식 Li<sub>a</sub>MP<sub>b</sub>S<sub>c</sub>를 특징으로 하는 캐소라이트 물질을 지칭하며, 여기에서 M은 Si, Ge, Sn, 및/또는 Al이고, 여기에서  $2 \leq a \leq 8$ ,  $0.5 \leq b \leq 2.5$ ,  $4 \leq c \leq 12$ 이다. "LSPS"는 화학식 L<sub>a</sub>SiP<sub>b</sub>S<sub>c</sub>를 특징으로 하는 전해질 물질을 지칭하며, 여기에서  $2 \leq a \leq 8$ ,  $0.5 \leq b \leq 2.5$ ,  $4 \leq c \leq 12$ 이다. LSPS는 화학식 L<sub>a</sub>SiP<sub>b</sub>S<sub>c</sub>를 특징으로 하는 전해질 물질을 지칭하며, 여기에서  $2 \leq a \leq 8$ ,  $0.5 \leq b \leq 2.5$ ,  $4 \leq c \leq 12$ ,  $d < 3$ 이다. 예시적인 LXPS 물질은, 예를 들어, 2014년 5월 16일자로 출원되고 발명의 명칭이 "Li<sub>a</sub>MP<sub>b</sub>S<sub>c</sub>(M=Si, Ge, 및/또는 Sn)를 사용하는 전지용 고체 상태 캐소라이트 또는 전해질"인 국제 특허 출원 제PCT/US2014/038283호에서 확인되며, 이는 전체적으로 원용에 의해 본 명세서에 포함된다. M이 Sn 및 Si인 경우(양자 모두 존재함), LXPS 물질은 LSTPS라고 지칭된다. 본 명세서에 사용되는 "LSTPSO"는 존재하는 O를 갖거나 이로 도핑된 LSTPS를 지칭한다. 일부 실시예에서, "LSTPSO"는 산소 함량이 0.01 내지 10 원자%인 LSTPS 물질이다. "LSPS"는 Li, Si, P, 및 S 화학적 구성성분을 갖는 전해질 물질을 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 "LSTPS"는 Li, Si, P, Sn, 및 S 화학적 구성성분을 갖는 전해질 물질을 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 "LSPSO"는 존재하는 O를 갖거나 이로 도핑된 LSPS를 지칭한다. 일부 실시예에서 "LSPSO"는 산소 함량이 0.01 내지 10 원자%인 LSPS 물질이다. 본 명세서에 사용되는 "LATP"는 Li, As, Sn, 및 P 화학적 구성성분을 갖는 전해질 물질을 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 "LAGP"는 Li, As, Ge, 및 P 화학적 구성성분을 갖는 전해질 물질을 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 "LXPSO"는 화학식 Li<sub>a</sub>MP<sub>b</sub>S<sub>c</sub>O<sub>d</sub>를 특징으로 하는 캐소라이트 물질을 지칭하며, 여기에서 M은 Si, Ge, Sn, 및/또는 Al이고, 여기에서  $2 \leq a \leq 8$ ,  $0.5 \leq b \leq 2.5$ ,  $4 \leq c \leq 12$ ,  $d < 3$ 이다. LXPSO는 0.1 내지 약 10 원자%로 산소가 도핑된 상기 정의된 바와 같은 LXPS를 지칭한다. LPSO는 0.1 내지 약 10 원자%로 산소가 도핑된 상기 정의된 바와 같은 LPS를 지칭한다.

[0022] 본 명세서에 사용되는 "LSS"는 리튬 규소 황화물을 지칭하며, 이는 Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>, Li-SiS<sub>2</sub>, Li-S-Si, 및/또는 Li, S, 및 Si로 본질적으로 구성된 캐소라이트로서 기재될 수 있다. LSS는 화학식 Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>S<sub>z</sub>를 특징으로 하는 전해질 물질을 지칭하며, 여기에서  $0.33 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.2$ ,  $0.4 \leq z \leq 0.55$ 이고, 이는 최대 10 원자%의 산소를 포함할 수 있다. LSS는 또한 Li, Si, 및 S를 포함하는 전해질 물질을 지칭한다. 일부 실시예에서, LSS는 Li<sub>2</sub>S 및 SiS<sub>2</sub>의 혼합물이다. 일부 실시예에서, Li<sub>2</sub>S:SiS<sub>2</sub>의 비는 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30, 2:1, 65:35, 60:40, 55:45, 또는 50:50(몰비)이다. LSS는 Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>, Li<sub>x</sub>BO<sub>y</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>MO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>MO<sub>3</sub>, PS<sub>x</sub>, 및/또는 LiI, LiCl, LiF, 또는 LiBr과 같으나 이로 제한되지 않는 리튬 할라이드와 같은 화합물로 도핑될 수 있으며, 여기에서  $0 < x \leq 5$  및  $0 < y \leq 5$ 이고, 여기에서 M은 Si, P, Ge, B, Al, Ga, 및 In으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 구성원이다.

[0023] 본 명세서에 사용되는 "LTS"는 리튬 주석 황화물 화합물을 지칭하며, 이는 Li<sub>2</sub>S-SnS<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>S-SnS, Li-S-Sn, 및/또는 Li, S, 및 Sn으로 본질적으로 구성된 캐소라이트로서 기재될 수 있다. 조성은 Li<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>S<sub>z</sub> 일 수 있으며, 여기에

서  $0.25 \leq x \leq 0.65$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.2$ , 및  $0.25 \leq z \leq 0.65$ 이다. 일부 실시예에서, LTS는 80:20, 75:25, 70:30, 2:1, 또는 1:1(몰비)의 비의  $\text{Li}_2\text{S}$ 와  $\text{SnS}_2$ 의 혼합물이다. LTS는 최대 10 원자%의 산소를 포함할 수 있다. LTS는 Bi, Sb, As, P, B, Al, Ge, Ga, 및/또는 In으로 도핑될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 "LATS"는 비소(As)를 추가로 포함하는 상기 사용된 바와 같은 LTS를 지칭한다. LATS에서, L은 리튬을 지칭하고, A는 비소를 지칭하며, T는 주석을 지칭하고, S는 황을 지칭한다.

[0024] 본 명세서에 사용되는 "LPS"는 Li, P, 및 S 화학적 구성성분을 갖는 전해질을 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 "LPSO"는 존재하는 O를 갖거나 이로 도핑된 LPS를 지칭한다. 일부 실시예에서, "LPSO"는 산소 함량이 0.01 내지 10 원자%인 LPS 물질이다. LPS는 화학식  $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ 를 특징으로 할 수 있는 전해질 물질을 지칭하며, 여기에서  $0.33 \leq x \leq 0.67$ ,  $0.07 \leq y \leq 0.2$ , 및  $0.4 \leq z \leq 0.55$ 이다. LPS는 또한  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 의 혼합물로부터 형성되는 산물을 특징으로 하는 전해질을 지칭하며, 여기에서 몰 비는 10:1, 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 7:3, 2:1, 또는 1:1이다. LPS는 또한, 반응물 또는 전구체 양이  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 95 원자%이고  $\text{P}_2\text{S}_5$ 가 5 원자%인  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 의 혼합물로부터 형성된 산물을 특징으로 하는 전해질을 지칭한다. LPS는 또한, 반응물 또는 전구체 양이  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 90 원자%이고  $\text{P}_2\text{S}_5$ 가 10 원자%인  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 의 혼합물로부터 형성된 산물을 특징으로 하는 전해질을 지칭한다. LPS는 또한, 반응물 또는 전구체 양이  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 85 원자%이고  $\text{P}_2\text{S}_5$ 가 15 원자%인  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 의 혼합물로부터 형성된 산물을 특징으로 하는 전해질을 지칭한다. LPS는 또한, 반응물 또는 전구체 양이  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 80 원자%이고  $\text{P}_2\text{S}_5$ 가 20 원자%인  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 의 혼합물로부터 형성된 산물을 특징으로 하는 전해질을 지칭한다. LPS는 또한, 반응물 또는 전구체 양이  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 75 원자%이고  $\text{P}_2\text{S}_5$ 가 25 원자%인  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 의 혼합물로부터 형성된 산물을 특징으로 하는 전해질을 지칭한다. LPS는 또한, 반응물 또는 전구체 양이  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 70 원자%이고  $\text{P}_2\text{S}_5$ 가 30 원자%인  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 의 혼합물로부터 형성된 산물을 특징으로 하는 전해질을 지칭한다. LPS는 또한, 반응물 또는 전구체 양이  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 65 원자%이고  $\text{P}_2\text{S}_5$ 가 35 원자%인  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 의 혼합물로부터 형성된 산물을 특징으로 하는 전해질을 지칭한다. LPS는 또한, 반응물 또는 전구체 양이  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 60 원자%이고  $\text{P}_2\text{S}_5$ 가 40 원자%인  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 의 혼합물로부터 형성된 산물을 특징으로 하는 전해질을 지칭한다.

[0025] 본 명세서에 사용되는 LPSO는 상기 기재 및 화학식  $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z\text{O}_w$ 를 특징으로 하는 전해질 물질을 포함하며, 여기에서  $0.33 \leq x \leq 0.67$ ,  $0.07 \leq y \leq 0.2$ ,  $0.4 \leq z \leq 0.55$ ,  $0 \leq w \leq 0.15$ 이다. 또한, 상기 정의된 바와 같이, LPSO는 0.01 내지 10 원자%의 산소 함량을 포함하는 LPS를 지칭한다. 일부 실시예에서, 산소 함량은 1 원자%이다. 다른 실시예에서, 산소 함량은 2 원자%이다. 일부 다른 실시예에서, 산소 함량은 3 원자%이다. 일부 실시예에서, 산소 함량은 4 원자%이다. 다른 실시예에서, 산소 함량은 5 원자%이다. 일부 다른 실시예에서, 산소 함량은 6 원자%이다. 일부 실시예에서, 산소 함량은 7 원자%이다. 다른 실시예에서, 산소 함량은 8 원자%이다. 일부 다른 실시예에서, 산소 함량은 9 원자%이다. 일부 실시예에서, 산소 함량은 10 원자%이다.

[0026] 본 명세서에 사용되는 용어 "넥킹된(necked)"은, 예를 들어, 고체 용액, 중합체, 고체 매트릭스, 또는 용매 매트릭스 중의 입자에 대한 입자 대 입자 연결성을 지칭한다. 넥킹된 전해질 입자로서, 이들 입자는 입자 대 입자 접촉 또는 공유된 표면에 의해, 입자로부터 입자까지, 그리고 입자를 통해, 이온 전도 경로를 제공하도록 충분히 접촉된다. "넥킹된"은 함께 소결되거나, 면 공유(face sharing), 에지 공유(edge sharing), 코너 공유(corner sharing), 또는 다른 방식으로 함께 결합되고, 중합체, 용매, 또는 다른 고체 구성요소와 복합될 경우에 투과 네트워크(percolation network)를 형성하는 입자를 포함할 수 있다.

[0027] 본 명세서에 사용되는 용어 "분산도"는 동적 광 산란과 같은 표준 기술에 의해 측정할 경우의 입자 크기 분포의 너비를 지칭한다. 수학적으로, 입자 분포는 대략 로그-정규

$$P(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln(x) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

분포( )이며, 이 경우에 분포의 분산도는  $\sigma$ 이다. 본 출원에서 수치 항으로 표현된 분산도의 척도는 실험적으로 측정된 입자 크기 분포에 대한 최적 로그 정규 분포의 분산도를 지칭한다. 분산도 값( $\sigma$ )은 상기 식을 사용하여 계산할 수 있다.

[0028] 본 명세서에 사용되는 구문 "황화물계 전해질"은, 이온(예를 들어,  $\text{Li}^+$ )을 전도하고 전기화학적 셀(예를 들어, 이차 전지)의 양극 및 음극을 전기적으로 절연하기에 적합한 S를 함유하는 무기 물질을 포함하는 전해질을 지칭

한다. 실시예 황화물계 전해질은 상기 기재되어 있으며, 예를 들어, LXPS, LSTPS, LPSO, 및 관련 황화물이다. 예시적인 황화물계 전해질은 2014년 5월 15일자로 출원되고 2014년 11월 20일자로 국제 특허 공개 제WO 2014/186634호로서 공개된 국제 특허 출원 PCT 특허 출원 제PCT/US14/38283호("Li<sub>1-x</sub>MP<sub>x</sub>Sc(M = Si, Ge, 및/또는 Sn)를 사용하는 전지용 고체 상태 캐소라이트 또는 전해질")에 기술되어 있다.

- [0029] 본 명세서에 사용되는 구문 "고체 상태 캐소라이트" 또는 용어 "캐소라이트"은 캐소드(즉, 양극) 활물질(예를 들어, 리튬, 리튬 코발트 산화물, 또는 리튬 망간 코발트 산화물, 또는 리튬 니켈 알루미늄 코발트 산화물을 임의로 포함하는 금속 불화물)과 밀접하게 혼합되거나 이에 의해 둘러싸인 이온 전도체를 지칭한다.
- [0030] 본 명세서에 사용되는 용어 "나노구조의" 또는 "나노치수의"는 구성성분요소가 나노치수로 분리되는 복합 물질을 지칭한다. 예를 들어, 나노치수의 복합 물질은 Li-함유 화합물, 예를 들어, LiF, 및 Fe-함유 화합물, 예를 들어, Fe를 포함할 수 있으며, 여기에서 Fe의 도메인 및 LiF의 도메인은, 상이한 나노도메인의 시각적 대비(visual contrast)의 영역의 동정에 의해 TEM 현미경에서 측정되는 바와 같이, 약 1-100 nm, 또는 2-50 nm, 또는 1-10 nm, 또는 2-5 nm, 또는 5-15 nm, 또는 5-20 nm 등의 중간 물리 치수(physical dimension)를 나타낸다.
- [0031] 본 명세서에 사용되는 용어 "전해질"은 이온 전도성이고 전기 절연성인 물질을 지칭한다. 전해질은, 이온, 예를 들어, Li<sup>+</sup>가 전해질을 통해 전도되는 것을 허용하면서 이차 전지의 양극 및 음극을 전기적으로 절연하기에 유용하다.
- [0032] 본 명세서에 사용되는 용어 "양극전해질(anolyte)"은 애노드 물질 또는 애노드 집전체에 라미네이트되거나, 그 위에 적층되거나, 그와 혼합되는 이온 전도성 물질을 지칭한다.
- [0033] 본 명세서에 사용되는 구문 "그린 필름(green film)"은 석류석(garnet) 물질, 석류석 물질에 대한 전구체, 결합제, 용매, 탄소, 분산제, 또는 그의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함하는 소결되지 않은 필름을 지칭한다.
- [0034] 본 명세서에 사용되는 용어 "제조"는, 제조되는 물체를 형성하거나 형성되도록 유발하는 공정 또는 방법을 지칭한다. 예를 들어, 에너지 저장 전극의 제조는 에너지 저장 디바이스의 전극이 형성되도록 유발하는 공정, 공정 단계, 또는 방법을 포함한다. 에너지 저장 전극의 제조를 구성하는 단계들의 최종 결과는 전극으로서 작용성인 물질의 생성이다.
- [0035] 본 명세서에 사용되는 구문 "에너지 저장 전극"은, 예를 들어, 에너지 저장 디바이스, 예를 들어, 리튬 충전식 전지 또는 Li-이차 전지에 사용하기에 적합한 전극을 지칭한다. 본 명세서에 사용되는 이러한 전극은 충전식 전지의 충전 및 방전에 필요한 전자 및 Li 이온의 전도가 가능하다.
- [0036] 본 명세서에 사용되는 구문 "제공"은 제공되는 것의 공급, 생성, 제시, 또는 전달을 지칭한다.
- [0037] 본 명세서에 사용되는 구문 "전도성 첨가제"는 캐소드의 전도도를 개선하기 위해 캐소드 활물질과 혼합되는 물질을 지칭한다. 예는 탄소 및 다양한 형태의 탄소, 예를 들어, 케첸 블랙(ketjen black), VGCF, 아세틸렌 블랙, 그래파이트, 그래핀, 나노튜브, 나노섬유 등, 및 그의 조합을 포함하나 이로 제한되지 않는다.
- [0038] 본 명세서에 사용되는 구문 "압력을 인가하는 단계"는 외부 디바이스, 예를 들어, 캘린더(calender) 또는 단축 프레스가 다른 물질 내에 압력을 유도하는 공정을 지칭한다.
- [0039] 본 명세서에 사용되는 용어 "약"은 단어 "약"과 연계된 숫자의 수식을 지칭한다. 일부 실시예에서, "약"은 단어 "약"에 의해 수식되는 숫자 주위의 ± 5-10% 범위를 포함한다. 예를 들어, 약 80 °C에서 용매를 증발시키는 단계는 79 °C, 80 °C, 또는 81 °C에서 용매를 증발시키는 단계를 포함한다.
- [0040] 본 명세서에 사용되는 구문 "리튬-함유(lithium-stuffed) 석류석 전해질"은 석류석 결정 구조에 관련된 결정 구조를 특징으로 하는 산화물을 지칭한다. 리튬-함유 석류석은 화학식 Li<sub>1-x</sub>La<sub>b</sub>M'<sub>c</sub>M''<sub>d</sub>Zr<sub>e</sub>O<sub>f</sub>, Li<sub>1-x</sub>La<sub>b</sub>M'<sub>c</sub>M''<sub>d</sub>Ta<sub>e</sub>O<sub>f</sub>, 또는 Li<sub>1-x</sub>La<sub>b</sub>M'<sub>c</sub>M''<sub>d</sub>Nb<sub>e</sub>O<sub>f</sub>(여기에서 4<A<8.5, 1.5<B<4, 0≤C≤2, 0≤D≤2; 0≤E<2, 10<F<13이며, M' 및 M''은 각각 독립적으로 각각의 경우에 Al, Mo, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 또는 Ta 중에서 선택됨), 또는 Li<sub>1-x</sub>La<sub>b</sub>Zr<sub>c</sub>Al<sub>d</sub>Me''<sub>e</sub>O<sub>f</sub>(여기에서 5<a<7.7; 2<b<4; 0<c≤2.5; 0≤d<2; 0≤e<2, 10<f<13이고 Me''은 Nb, Ta, V, W, Mo, 또는 Sb 중에서 선택되는 본 명세서에 기재된 바와 같은 금속임)를 갖는 화합물을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 석류석은 또한, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 도핑된 상기 기재된 석류석을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 석류석은 또한, Al<sup>3+</sup>

가  $Li^+$ 를 치환하도록 도핑된 상기 기재된 석류석을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 리튬-함유 석류석, 및 석류석은 일반적으로  $Li_{7.0}La_3(Zr_{11} + Nb_{12} + Ta_{13})O_{12} + 0.35Al_2O_3$ 를 포함하나 이로 제한되지 않으며; 여기에서 La:(Zr/Nb/Ta) 비가 3:2가 되도록  $t_1+t_2+t_3 =$  아랫첨자 2이다. 또한, 본 명세서에 사용되는 석류석은  $Li_xLa_3Zr_2O_{12} + yAl_2O_3$ 를 포함하나 이로 제한되지 않으며, 여기에서 x는 5.5 내지 9의 범위이고; y는 0 내지 1의 범위이다. 일부 실시예에서 x는 7이고 y는 1.0이다. 일부 실시예에서 x는 7이고 y는 0.35이다. 일부 실시예에서 x는 7이고 y는 0.7이다. 일부 실시예에서 x는 7이고 y는 0.4이다. 또한, 본 명세서에 사용되는 석류석은  $Li_xLa_3Zr_2O_{12} + yAl_2O_3$ 를 포함하나 이로 제한되지 않는다.

[0041] 본 명세서에 사용되는 석류석은 YAG-석류석(즉, 이트륨 알루미늄 석류석 또는, 예를 들어,  $Y_3Al_5O_{12}$ )을 포함하지 않는다. 본 명세서에 사용되는 석류석은 규산염계 석류석, 예를 들어 파이로프, 알만딘, 스페사틴, 그로설라, 헤소나이트, 또는 육계석, 차보라이트, 우바로바이트 및 안드라다이트 및 고체 용액 파이로프-알만딘-스페사라이트 및 우바로바이트-그로설라-안드라다이트를 포함하지 않는다. 본 명세서의 석류석은 일반식  $X_3Y_2(SiO_4)_3$ 를 나타내는 네소규산염을 포함하지 않으며, 여기에서 X는 Ca, Mg, Fe, 및, 또는 Mn이고; Y는 Al, Fe, 및, 또는 Cr이다.

[0042] 본 명세서에 사용되는 용어 "다공성"은 기공, 예를 들어, 나노기공, 메조기공, 또는 마이크로기공을 포함하는 물질을 지칭한다.

[0043] **II. 크기**

[0044] 일부 실시예에서, 다양한 충전식 전지 양극 알키택처 및 나노구조가 본 명세서에 기술된다. 이들 실시예 중 일부에서, 양극은 활물질(삽입 화학(intercalation chemistry) 캐소드 물질, 변환 화학 캐소드 물질, 또는 그의 조합), 활물질과 함께 분쇄되고, 제분되고, 혼합된 캐소라이트 물질(작은 크기의 세라믹, 산화물, 또는 황화물 전해질 물질), 및 임의로 결합제 및 전자 전도성 첨가제를 포함한다. 일부 실시예에서, 큰 캐소드 활물질 입자 크기 대 작은 캐소라이트 입자 크기의 입자 크기(직경) 비가 적어도 3:1 이상이도록 적어도 캐소드 활물질 및 캐소라이트 물질을 제분한다. 일부 실시예에서, 이 크기 비(큰 입자 크기: 작은 입자 크기)는 적어도 3:1, 또는 적어도 3.5:1, 또는 적어도 4:1, 또는 적어도 4.5:1, 또는 적어도 5:1, 또는 적어도 5.5:1, 또는 적어도 6:1, 또는 적어도 6.5:1, 또는 적어도 7:1, 적어도 7.5:1, 또는 적어도 8:1, 또는 적어도 8.5:1, 또는 적어도 9:1, 또는 적어도 9.5:1, 또는 적어도 10:1, 또는 적어도 10.5:1, 또는 적어도 11:1, 또는 적어도 11.5:1, 또는 적어도 12:1, 또는 적어도 12.5:1, 또는 적어도 13:1, 또는 적어도 13.5:1, 또는 적어도 14:1, 또는 적어도 14.5:1, 또는 적어도 15:1, 또는 적어도 15.5:1, 또는 적어도 16:1, 또는 적어도 16.5:1, 또는 적어도 17:1, 적어도 17.5:1, 또는 적어도 18:1, 또는 적어도 18.5:1, 또는 적어도 19:1, 또는 적어도 19.5:1, 또는 적어도 20:1, 적어도 20.5:1, 또는 적어도 21:1, 또는 적어도 21.5:1, 또는 적어도 22:1, 또는 적어도 22.5:1, 또는 적어도 23:1, 또는 적어도 23.5:1, 또는 적어도 24:1, 또는 적어도 24.5:1, 또는 적어도 25:1, 또는 적어도 25.5:1, 또는 적어도 26:1, 또는 적어도 26.5:1, 또는 적어도 27:1, 또는 적어도 27.5:1, 또는 적어도 28:1, 또는 적어도 28.5:1, 또는 적어도 29:1, 또는 적어도 29.5:1, 또는 적어도 30:1이다. 일부 실시예에서, 이 크기 비(큰 입자 크기: 작은 입자 크기)는 3:1, 3.5:1, 4:1, 4.5:1, 5:1, 5.5:1, 6:1, 6.5:1, 7:1, 7.5:1, 8:1, 8.5:1, 9:1, 9.5:1, 10:1, 10.5:1, 11:1, 11.5:1, 12:1, 12.5:1, 13:1, 13.5:1, 14:1, 14.5:1, 15:1, 15.5:1, 16:1, 16.5:1, 17:1, 17.5:1, 18:1, 18.5:1, 19:1, 19.5:1, 20:1, 20.5:1, 21:1, 21.5:1, 22:1, 22.5:1, 23:1, 23.5:1, 24:1, 24.5:1, 25:1, 25.5:1, 26:1, 26.5:1, 27:1, 27.5:1, 28:1, 28.5:1, 29:1, 29.5:1, 또는 30:1이다. 일부 실시예에서, 캐소드 활성 입자는 큰 입자이다. 이들 실시예 중 일부에서, 캐소라이트 입자는 작은 입자이다.

[0045] 일부 실시예에서, 다양한 충전식 전지 양극 알키택처 및 나노구조가 본 명세서에 기술된다. 이들 실시예 중 일부에서, 양극은 활물질, 활물질과 함께 분쇄되고, 제분되고, 혼합된 캐소라이트 물질, 및 임의로 결합제, 및 전자 전도성 첨가제를 포함한다. 일부 실시예에서, 큰 캐소드 활물질 입자 크기 대 작은 캐소라이트 입자 크기의 입자 크기(직경) 비가 적어도 3:1 이상이도록 적어도 캐소드 활물질 및 캐소라이트 물질을 제분한다. 일부 실시예에서, 활물질은 NCA이며 250-400 nm, 1-2  $\mu$ m, 또는 5-6  $\mu$ m의  $D_{50}$ 을 나타낸다. 이들 실시예에서, 캐소라이트는 250-300 nm의  $D_{50}$ 을 나타낸다.

[0046] 일부 실시예에서, 입자  $D_{50}$  직경이 1-5 또는 5  $\mu$ m인 활물질을 포함하는 다양한 충전식 전지 양극이 본 명세서에

기술된다. 이들 실시예 중 일부에서, 캐소라이트는 1  $\mu\text{m}$ 의 입자  $D_{50}$  직경을 나타낸다. 이들 실시예 중 일부에서, 캐소라이트는 300 nm의 입자  $D_{50}$  직경을 나타낸다.

**III. 물질**

실시예 1에 나타난 바와 같이, 큰 양극 활물질 입자 크기 대 작은 캐소라이트 입자 크기의 크기 비가 약 4:1 이상인 경우에 낮은 부피 분율에서 투과가 달성된다. 본 명세서에 기술된 일부 실시예에서, 양극 활물질은  $\text{LiMPO}_4$ ( $M=\text{Fe, Ni, Co, Mn}$ ),  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ (여기에서  $x$ 는 0 내지 8이고,  $y$ 는 1 내지 12이며,  $z$ 는 1 내지 24임),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{2a}\text{Ni}_a\text{O}_4$ (여기에서  $a$ 는 0 내지 2임),  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ , 및 니켈 코발트 알루미늄 산화물(NCA)로 구성된 그룹 중에서 선택되는 산화물 삽입 물질로부터 선택된다. 일부 다른 실시예에서, 양극 활물질은 금속 불화물 변환 화학 물질을 포함하며,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$ ,  $\text{FeO}_x\text{F}_{3-2x}$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{MnF}_3$ ,  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{CuF}_2$  물질, 및 그의 합금 또는 조합으로 구성된 그룹 중에서 선택된다. 일부 다른 실시예에서, 양극 활물질은 삽입 산화물 및 변환 화학 금속 불화물의 조합을 포함한다.

소정의 실시예에서, 캐소드 활물질은 나노치수의 변환 화학 물질(예를 들어,  $\text{FeF}_3$ )이다. 적합한 캐소드 활물질은 2013년 6월 19일자로 출원되고 2014년 6월 19일자로 미국 특허 출원 공개 제2014/0170493호로서 공개된, 발명의 명칭이 "전기화학적 변환 반응용 나노구조 물질(NANOSTRUCTURED MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL CONVERSION REACTIONS)"인 미국 정규 특허 출원 제13/922,214호; 또한 2015년 2월 25일자로 출원된, 발명의 명칭이 "삽입 물질 및 변환 물질 양자 모두를 가진 하이브리드 전극(HYBRID ELECTRODES WITH BOTH INTERCALATION AND CONVERSION MATERIALS)"인 국제 PCT 특허 출원 제PCT/US2015/017584호; 또한 2014년 12월 23일자로 출원된, 발명의 명칭이 "리튬 강화 니켈 망간 코발트 산화물(LR-NMC)(LITHIUM RICH NICKEL MANGANESE COBALT OXIDE (LR-NMC))"인 미국 가특허 출원 제62/096,510호에 기술되어 있다. 이들 출원의 전체 개시는 모든 목적을 위해 전체적으로 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

소정의 실시예에서, 양극 활물질은 NCA이며 약 5-6  $\mu\text{m}$ 의 중간 입자 크기를 나타낸다. 이 특정 실시예에서, 적어도 4:1 이상의 입자 크기 비를 유지하기 위해 필요한 캐소라이트는 1.5  $\mu\text{m}$  미만(예를 들어, 1.2 - 1.5  $\mu\text{m}$ )의 입자 크기를 나타내는 캐소라이트일 것이다.

소정의 실시예에서, 양극 활물질은 NCA이며 약 5-6  $\mu\text{m}$ 의 중간 입자 크기를 나타낸다. 이 특정 실시예에서, 적어도 4:1 이상의 입자 크기 비를 유지하기 위해 필요한 캐소라이트는 1.5  $\mu\text{m}$  미만(예를 들어, 1.2 - 1.5  $\mu\text{m}$ )의 입자 크기를 나타내는 캐소라이트일 것이다.

소정의 실시예에서, 양극 활물질은  $\text{FeF}_3$ 이며 약 300 nm의 중간 입자 크기를 나타낸다. 이 특정 실시예에서, 적어도 4:1 이상의 입자 크기 비를 유지하기 위해 필요한 캐소라이트는 80 nm 미만(예를 들어, 60 - 80 nm)의 입자 크기를 나타내는 캐소라이트일 것이다.

소정의 실시예에서, 양극 활물질은 NCA이며 약 4-10  $\mu\text{m}$ 의 중간 입자 크기( $D_{50}$ )를 나타낸다. 이 특정 실시예에서, 적어도 20:1 이상의 입자 크기 비를 유지하기 위해 필요한 캐소라이트는 500 nm 미만(예를 들어, 200 nm)의 입자 크기를 나타내는 캐소라이트일 것이다.

소정의 실시예에서, 양극 활물질은  $\text{FeF}_3$ , 탄소, 및 이온 전도체의 복합체를 포함하며, 여기서 복합체 직경 크기는 1  $\mu\text{m}$ 이다. 이 특정 실시예에서, 적어도 20:1 입자 크기 비, 4:1 입자 크기 비, 또는 1:1 입자 크기 비를 유지하기 위해 필요한 음극 전해질은, 예를 들어, 각각 약 50 nm, 250 nm, 또는 1  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기를 나타내는 캐소라이트일 것이다.

소정의 실시예에서, 양극 활물질은  $\text{FeF}_3$ , 탄소, 및 이온 전도체의 복합체를 포함하며, 여기서 복합체 직경은 10  $\mu\text{m}$ 이다. 이 특정 실시예에서, 적어도 20:1 입자 크기 비, 4:1 입자 크기 비, 또는 1:1 입자 크기 비를 유지하기 위해 필요한 캐소라이트는, 각각 약 500 nm, 2.5  $\mu\text{m}$ , 또는 10  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기를 나타내는 캐소라이트일 것이다.

소정의 실시예에서, 양극 활물질은  $\text{FeF}_3$ , 탄소, 및 이온 전도체의 복합체를 포함하며, 여기서 복합체 직경은 100  $\mu\text{m}$ 이다. 이 특정 실시예에서, 적어도 20:1 입자 크기 비, 4:1 입자 크기 비, 또는 1:1 입자 크기 비를 유지하기 위해 필요한 캐소라이트는, 각각 약 5  $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$ , 또는 100  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기를 나타내는 캐소라이트일 것이다.

[0057] IV. 방법

- [0058] 본 개시는 전기화학적 디바이스 및 그의 물질에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 명세서에 기술된 실시양태는 큰 입자 및 작은 입자를 포함하는 저-다공성 전극을 기재한다. 큰 입자는 전기화학적 활물질을 포함한다. 작은 입자는 황화물계 또는 석류석계 캐소라이트(예를 들어, 리튬 함유 석류석)와 같은 이온 전도성 물질을 포함한다. 일부 실시예에서, 큰 입자 및 작은 입자는 0.5 이하의 분산도를 특징으로 한다. 다른 실시양태도 있다.
- [0059] 일부 실시예에서, 복수의 제1 입자 및 복수의 제2 입자를 제공하는 단계로서, 복수의 제1 입자는 10  $\mu\text{m}$  미만의 제1 중간 직경을 특징으로 하고, 복수의 제2 입자는 적어도 5e-4 S/cm의 이온 전도도를 특징으로 하며, 제1 중간 직경은 제2 중간 직경보다 적어도 3배 더 크고, 복수의 제1 입자 및 복수의 제2 입자는 0.25 미만의 분산도를 특징으로 하는 단계; 복수의 제1 입자 및 복수의 제2 입자를 혼합하여 혼합 물질을 형성하는 단계; 및 혼합물을 전극 내로 침착시키는 단계; 및 전극을 압축하는 단계를 포함하는, 전극 물질의 형성 방법이 본 명세서에 기술된다.
- [0060] 일부 실시예에서, 혼합 물질을 건조시키는 단계를 포함하는 방법이 본 명세서에 기술된다.
- [0061] 일부 실시예에서, 혼합 물질을 기재 상에 침착시키는 단계를 포함하는 방법이 본 명세서에 기술된다.
- [0062] 일부 실시예에서, 침착 공정 전에 혼합하는 단계를 수행하는 방법이 본 명세서에 기술된다.
- [0063] 일부 실시예에서, 혼합 물질을 베이킹(baking)하는 단계를 포함하는 방법이 본 명세서에 기술된다.
- [0064] 물질을 제분하는 실시예에서, 다양한 제분 기술을 사용할 수 있다. 예를 들어, 제분 기술은 건식 제분(dry milling), 플래네티리 제분(planetary milling), 극저온 제분(cryomilling), 제트 제분(jet milling), 습식 제분(wet milling), 또는 비드를 이용하는 제분, 및/또는 맬 밀(mill)로 구성된 그룹 중에서 선택될 수 있다.
- [0065] 상기 설명된 바와 같이, 고체 상태 전지 디바이스는 다수의 응용에 유용할 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질 물질을 갖는 고체 상태 전지는 액체 전해질을 채용하는 관용적인 전지에 비해 이점을 가질 수 있으며, 이들 이점은 안전성 및 고온 작동 역량을 포함할 수 있을 것이다. 고체 상태 전지가 효율적으로 작동하기 위해서는, 고체 상태 전지의 다양한 구성요소가 높은 전도도, 에너지 밀도, 및 용량과 같은 특이적 특징을 나타내는 것이 바람직하다. 더욱 구체적으로, 고체 상태 전지 전극은 높은 전력 역량을 위해 활물질이 신속한 리튬 이온 전도 물질과 혼합되는 것을 필요로 할 수 있다. 전극은 전극 응집 및 접착을 위한 결합제 및 전자 전도 구성요소를 추가로 필요로 할 수 있다. 이들 고체의 효율적인 패키징은 고 에너지 밀도 전극의 제조를 위해 결정적일 수 있다. 본 명세서에 기재된 실시양태는 고 에너지 밀도 전극에 유용한 전극 알키택처의 효율적인 패키징을 제공하는 구조 및 알고리즘을 포함한다는 것이 인정되어야 한다.
- [0066] 고체 상태 전극의 다양한 구성요소가 효율적으로 패키징되지 않을 경우, 빈 기공 공간이 생성될 수 있으며, 이는 낭비되는 부피(wasted volume)의 도입으로 인해 적어도 에너지 밀도를 감소시킨다. 저 다공성에 부가하여, 저율(low rate) 역량을 유발하는 캐소라이트의 비-투과 네트워크로부터 불량한 이온 전도가 유발될 수 있다. 부가적으로, 캐소라이트의 비-투과 네트워크는 전기화학적 활물질에 대한 불량한 이온 접근을 유발할 수 있으며, 이는 저 에너지 용량을 유발한다.
- [0067] 일부 실시예에서, 하기 단계들을 포함하는 방법이 본 명세서에 기술된다. 제1 단계에서는, 황화물 전해질이 제공된다. 황화물 전해질은 본 명세서에 기재된 임의의 황화물 전해질을 포함할 수 있다. 제2 단계에서는, 습식 제분과 같은 제분 기술에 의해 전해질의 입자 크기를 감소시킨다. 제3 단계에서는, 제분된 전해질을 원심분리하고 처리하여 용매를 감소시킨다. 일부 실시예에서, 처리는 제분된 전해질이 약 50 %(w/w) 고체/액체 혼합물(액체는 제분 용매임)이도록 용매를 증발시키는 단계를 포함한다. 제분 조건에 따라, 다양한 크기 및 분포의 입자 크기가 달성될 수 있다. 이어서, 제분된 전해질을 캐소드 활물질(또는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 대체물)과 혼합하며, 여기에서 활물질은 공지의 언급된 입자 크기를 나타낸다. 일부 실시예에서는, 이 단계에서 결합제 및 임의로 탄소 또한 전해질 및 활물질과 혼합된다. 다음 단계에서는, 물질의 혼합물을 혼합한다. 다음 단계에서는, 혼합된 혼합물을 주조 기술(예를 들어, 슬롯 다이, 인상 코팅, 또는 닥터 블레이드)을 이용하여 필름으로 주조한다. 다음 단계에서는, 주조된 필름을, 예를 들어, 열판 상에서 또는 오븐 내에서(사용되는 용매에 따라 ~40-200  $^{\circ}\text{C}$ ) 건조시킨다. 일부 실시예에서, 본 방법은 캘린더링 기술을 사용하여 건조된 필름에 압력 또는 압축을 인가하는 단계를 추가로 포함한다.

[0068] V. 혼합 입자 크기를 갖는 전극 알키텍처

[0069] 도 1은 본 발명의 실시양태에 따른 전극 물질을 예시하는 단순화된 다이어그램이다. 이 다이어그램은 단지 예일 뿐이며, 이는 청구범위를 부당하게 제한해서는 안된다. 당업자는 다수의 변경, 대안, 및 변형을 인식할 것이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 전극 물질(100)은 큰 크기의 입자(102) 및 작은 크기의 입자(101)를 포함한다. 큰 입자와 작은 입자 사이의 상대적인 크기 및 비는 축척에 따라 그려진 것이 아니고, 단지 예시를 제공할 뿐이다. 큰 크기의 입자는 전기화학적 활물질이다. 작은 크기의 입자는 이온 전도성 물질이다. 예를 들어, 큰 크기의 입자는, 2013년 6월 19일자로 출원되고 2014년 6월 19일자로 미국 특허 출원 공개 제2014/0170493호로서 공개된, 발명의 명칭이 "전기화학적 변환 반응용 나노구조 물질"인 미국 정규 특허 출원 제13/922,214호; 또한 2015년 2월 25일자로 출원된, 발명의 명칭이 "삽입 물질 및 변환 물질 양자 모두를 가진 하이브리드 전극"인 국제 PCT 특허 출원 제PCT/US2015/017584호; 또한 2014년 12월 23일자로 출원된, 발명의 명칭이 "리튬 강화 니켈 망간 코발트 산화물(LR-NMC)"인 미국 가특허 출원 제62/096,510호에 기술된 것과 같은 변환 화학 물질을 포함하며, 이들 각각은 모든 목적을 위해 원용에 의해 본 명세서에 포함된다. 예를 들어, 전기화학적 활물질은 철 불화물 물질, 구리 불화물 물질, 니켈 불화물 물질, 및/또는 다른 유형의 물질을 포함할 수 있으나 이로 제한되지 않는다. 작은 크기의 입자는 고체 전해질 또는 캐소라이트 물질을 포함한다. 소정의 구현예에서, 작은 크기의 입자는  $Li_aX_bP_cS_dO_e$ 를 포함하는 이온-전도성 전해질 물질일 수 있으며, 여기에서  $X=Si, Ge, Al, Sn$ , 및 그의 조합이고,  $5 \leq a \leq 15, 0 \leq b \leq 3, 1 \leq c \leq 4, 6 \leq S \leq 18, 0 \leq e \leq 5$ 이다. 예를 들어, 이온-전도성 전해질 물질은 2014년 5월 15일자로 출원되고 발명의 명칭이 " $Li_aMP_bS_c$ ( $M=Si, Ge, \text{ 및/또는 } Sn$ )를 사용하는 전지용 고체 상태 캐소라이트 또는 전해질"인 국제 PCT 특허 출원 제PCT/US14/38283호; 또한 미국 특허 제8,697,292호(Kanno, et al.)에 기재되어 있으며, 이들 양자 모두의 전체 내용은 모든 목적을 위해 전체적으로 원용에 의해 포함된다. 다양한 실시양태에서, 큰 입자(전기화학적 활물질)의 상대적인 중간 크기는 작은 입자(이온 전도성 물질)의 상대적인 중간 크기보다 적어도 3배 더 크다. 예를 들어, 큰 입자의 중간 직경은 1 내지 10  $\mu m$  또는 약 0.1 내지 1  $\mu m$ 일 수 있고, 작은 입자의 중간 직경은 약 200 nm 내지 2  $\mu m$  또는 약 50-200 nm일 수 있다.

[0070] 본 명세서에 사용되는  $D_{50}$  은 부피 평균 중간 입자 크기의 척도이다.

[0071] 관용적인 전지에서, 전기화학적 활물질은 주어진 전류에서 주어진 시간 내에 실질적으로 충전 및 방전되기에 충분한 크기의 입자로 구성된다. 관용적인 활물질의 간극은 활물질의 표면에 높은 리튬 이온 전도도를 제공하는 액체 전해질로 습윤된다. 고체 상태 전지에서는, 이온 전도도가 높고 액체에 필적하는 고체 캐소라이트 물질로 액체를 대체해야 한다. 본 명세서의 전극은 최소한의 부피를 소비하면서 캐소라이트가 전극을 통해 투과하여 캐소드 전체에 걸쳐 리튬 이온을 전도하도록 설계된다. 캐소라이트는 에너지 밀도에 기여하지 않으므로, 임의의 캐소라이트 부피는 에너지 밀도를 임의의 캐소라이트의 부피하의 에너지 밀도보다 감소시키는 경향이 있다.

[0072] 본 명세서에 기재된 전기화학적 셀에서는, 다공성 또한 에너지 저장에 기여하지 않으므로, 입자 크기 비의 선택을 통해, 또는 압축 수단을 통해 다공성을 최소화한다. 본 명세서에 기재된 전기화학적 셀에서는, 작은 입자를 통한 높은 이온 전도도를 유지하면서도 큰 입자에 의해 차지되는 공간이 가능한 한 커야 한다. 본 명세서에 기재된 전기화학적 셀에서는, 전극을 통한 높은 이온 전도도를 유지하면서도 작은 입자에 의해 차지되는 공간이 가능한 한 작아야 한다. 본 명세서에 기재된 전기화학적 셀에서는, 기공 부피가 가능한 한 작아야 한다. 또한, 본 명세서에 기재된 전기화학적 셀에서는, 작은 입자의 총량에 대한, 투과 네트워크에 참여하는 작은 입자의 비율이 가능한 한 커야 한다. 본 명세서에 기재된 전기화학적 셀에서는, 작은 입자의 투과 네트워크에 의해 접촉되는 큰 입자의 비율이 가능한 한 높아야 한다.

[0073] 본 명세서에 기술된 실시예의 전기화학적 전극에서, 캐소라이트는 활물질의 더 큰 입자 사이의 공간을 효율적으로 충전하는 작은 입자를 포함한다. 작은 크기의 입자는 큰 입자의 갭 및 공간 내로 충전되며, 동시에 전극을 통해 이온 전도성 경로를 제공한다. 전기화학적으로 활성인 큰 입자는 에너지 용량에 대한 주요 기여자이므로, 그들은 바람직하게 전극 물질의 총 부피의 50% 초과를 이룬다. 작은 크기의 입자는 바람직하게 전극 물질의 총 부피의 20% 미만을 이룬다. 충전제로서 작은 크기의 입자를 가진 전극 물질은 치밀할 수 있으며, 다공성이 25% 미만임이 인정되어야 한다.

[0074] 전극 물질용 큰 입자 및 작은 입자 양자 모두의 크기 및 분포가 고체 상태 전지 디바이스의 성능에 영향을 준다는 것이 인정되어야 한다. 예를 들어, 본 명세서의 실시양태에 따른 전극은 2 시간 이내에 총 에너지 용량의 80%까지 충전될 수 있다. 큰 입자 및 작은 입자의 분산도(절대 및 상대 양자 모두)는 전극 물질의 성능 특징에 맞게 구성된다. 예를 들어, 큰 입자 및 작은 입자의 분산도는 전극 물질의 이온 전도도, 전자 전도도, 및 재충

전 특징을 조정한다. 다양한 실시양태에 따라, 전극 물질의 큰 입자 및 작은 입자 양자 모두의 분산도는 0.25보

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

다 더 낮다. 예를 들어, 일 세트의 입자가 가우시안 분포( )를 나타낼 경우, 분포의 분산도( $\sigma$ )는 분포의 표준 편차이다. 다른 실시예에서, 입자 분포는 대략 로그-정규 분포

$$P(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

( )이며, 이 경우에 분포의 분산도는  $\sigma$ 이다. 다양한 실시양태에서, 작은 입자 및 큰 입자는 균일하게 혼합된다. 바람직한 분산도 및 큰 입자 대 작은 입자의 크기 비를 동반하여, 투과 네트워크(예를 들어, 이온의)에 참여하는 작은 입자의 분율은 80%를 초과할 수 있다. 투과 네트워크에 의해 접촉되는 큰 입자의 분율은 80%를 초과할 수 있다. 예로서, 본 출원에서 수치 향으로 표현된 분산도의 척도는 실험적으로 측정된 입자 크기 분포에 대한 최적 로그 정규 분포의 분산도를 지칭한다. 예를 들어, 분산도 값( $\sigma$ )은 상기 식을 사용하여 계산할 수 있다. 특정 구현예에 따라 다양한 분산도 값을 사용할 수 있다는 것이 인정되어야 한다. 상기 설명된 바와 같이, 큰 입자 및 작은 입자 양자 모두에 대한 0.25 미만의 분산도 값이 소정의 응용에 적합하다. 일부 응용에서는, 큰 입자 및 작은 입자 양자 모두에 대한 0.5 미만의 분산도 값이 캐소라이트 물질의 형성에 사용된다.

[0075] 전기화학적 활물질의 큰 입자 및 이온 전도성 물질의 작은 입자에 부가하여, 전극 물질은 전자 전도성 첨가제 물질 및/또는 결합제 물질을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 전자 전도성 첨가제 물질은 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 그래핀, 그래파이트, 활성탄, C65, C45, VGCF, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 케첸 블랙, 및/또는 다른 것들을 포함한다. 결합제 물질은 고무, 중합체, 및/또는 다른 유형의 물질을 포함할 수 있다.

[0076] 도 2는 본 발명의 실시양태에 따른 전극 물질을 예시하는 단순화된 다이어그램이다. 이 다이어그램은 단지 예일 뿐이며, 이는 청구범위를 부당하게 제한해서는 안된다. 당업자는 다수의 변경, 대안, 및 변형을 인식할 것이다. 도 2에 나타난 바와 같이, 전기화학적 활물질은, 전기화학적 활물질 사이의 공간 내로 충전되는 이온 전도성 입자보다 더 크다. 예를 들어, 전기화학적 활물질은 캐소드 활성 입자를 포함하고, 이온 전도성 입자는 전해질(또는 캐소라이트) 입자를 포함한다.

[0077] 도 3은 본 발명의 실시양태에 따른 투과 네트워크를 예시하는 단순화된 다이어그램이다. 이 다이어그램은 단지 예일 뿐이며, 이는 청구범위를 부당하게 제한해서는 안된다. 당업자는 다수의 변경, 대안, 및 변형을 인식할 것이다. 도 3에서, 전극 물질은 이온 전도성 입자만 가진 것으로 나타내어지며, 여기에서 작은 입자의 투과 네트워크를 더 양호하게 예시하기 위해 큰 전기화학적 활물질을 이미지로부터 제거하였다. 이온 전도성 물질은 충전 및 방전 주기 중에 리튬 이온과 같은 물질이 전극을 통해 투과하는 것을 가능하게 하므로, 이온 전도성 물질은 캐소라이트 물질로서 적합하다.

[0078] 도 4는 무작위로 패킹된 전극 물질의 큰 입자와 작은 입자 사이의 입자 크기(직경) 비에 대해 투과 역치(percolation threshold)( $\rho_{s^*}$ , 여기서  $\rho_s$ 는 작은 입자( $V_s$ ) 대 총 입자 부피의 부피비,  $V_s/(V_s+V_l)$ )임을 예시하는 단순화된 그래프이다. 이 다이어그램은 단지 예일 뿐이며, 이는 청구범위를 부당하게 제한해서는 안된다. 당업자는 다수의 변경, 대안, 및 변형을 인식할 것이다. 도 4는 전극 내의 큰 입자와 작은 입자 사이의 크기 비와 투과 역치  $\rho_{s^*}$  사이의 관계를 예시한다. 예를 들어, 그래프 상에서 6의 크기 비는 큰 입자의 중간 직경이 중간 작은 입자보다 직경에 있어서 약 6배 더 크다는 것을 의미한다. 일반적으로, 크기 비가 증가함에 따라 투과 역치  $\rho_{s^*}$ 는 감소한다. 그러나, 더 큰 크기 비의 경우, 효과적인 전도도를 제공하지 않을 수 있는 다수의 작은 접촉을 통해 투과가 달성될 수 있다. 예를 들어, 접촉 반경이 1 nm 미만인 접촉을 무시하면, 투과 역치는 증가하고 크기 비에 대해 훨씬 덜 민감하게 된다. 도 4는 입자가 압축 없이 패킹된 7개의 샘플 분포에 대한 투과 역치를 예시한다.  $\rho_{s^*}$ 는 소정 범위 이내인 것으로 결정됨이 이해되어야 한다. 크기 비 6의 경우,  $\rho_{s^*}$ 는 약 [0, 0.12] 사이를 경계로 한다. 다른 크기 비에서는  $\rho_{s^*}$ 가 전형적으로 0.15 초과로 유지되었으므로,  $\rho_{s^*}<0.12$ 는 예상보다 더 낮다는 것이 인정되어야 한다. 예를 들어, 도 4는  $\rho_{s^*}$ 가 크기 비와 함께 감소하고 분산도와 함께 증가한다는 것을 나타낸다.

[0079] 도 5는 본 명세서에 기술된 실시양태에 따른 압축 패킹된 물질의 큰 입자와 작은 입자 사이의 크기 비를 예시하는 단순화된 그래프이다. 이 다이어그램은 단지 예일 뿐이며, 이는 청구범위를 부당하게 제한해서는 안된다. 당업자는 다수의 변경, 대안, 및 변형을 인식할 것이다. 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, 입자의 압축은 투과 역

치의 변화를 유발한다. 더욱 구체적으로, 2%의 미약한 압축 하에 7개 분포에 대한 투과 역치는 투과 역치를 낮추며, 이는 압축의 바람직함을 예시한다.

[0080] 도 6은 본 명세서에 기술된 실시양태에 따른 입자 크기 비와 관련된 무작위 패킹 밀도를 예시하는 단순화된 다이어그램이다. 이 다이어그램은 단지 예일 뿐이며, 이는 청구범위를 부당하게 제한해서는 안된다. 당업자는 다수의 변경, 대안, 및 변형을 인식할 것이다. 도 6에서,  $\phi_{rcp}$  = 입자의 총 부피/용기의 부피이다. 예를 들어,  $\phi_{rcp}=1$ 은 용기의 부피가 완전히 패킹됨을 의미한다. 크기 비가 1인 경우, 무작위 조밀 패킹된 구의 최대 패킹은  $\phi_{rcp} \approx 0.64$ 인 것으로 공지되어 있다. 도 6은 투과 시스템에 대한 무작위 조밀 패킹 분율을 나타낸다.  $\phi_{rcp}$ 는 크기 비와 함께 증가하고 분산도와 함께 감소할 수 있음을 알 수 있다. 1을 초과하는 크기 비를 동반하여,  $\phi_{rcp} > 0.64$ 의 값을 달성할 수 있으며, 이는 전극 내의 활성 입자와 캐소라이트 사이에 크기 차이를 갖는 이익을 예시한다. 상기 설명된 바와 같이 전극 물질이 높은 패킹 밀도를 갖는 것이 바람직하다.

[0081] 도 7은 상이한 입자 크기 비에 대해 작은 입자에 의해 차지된 용기의 부피의 총 분율에 대해 재규격화된 (renormalize) 투과 역치를 예시하는 단순화된 그래프이다. 이 다이어그램은 단지 예일 뿐이며, 이는 청구범위를 부당하게 제한해서는 안된다. 당업자는 다수의 변경, 대안, 및 변형을 인식할 것이다. 더욱 구체적으로, 도 7의 수직 축 상의 곱  $\phi_{rcp} \rho_s^*$  값은 투과 역치에서 작은 입자에 의해 차지된 용기의 부피의 총 분율  $\phi_s$ 를 제공한다. 도 7에서 예시의 목적상, 2% 압축(부피)을 패킹에 사용하고,  $R_c < 1$  nm인 접촉은 무시한다. 본 명세서에서 압축은, 시뮬레이션 상자 크기가 2% 만큼 감소되어, 약 2%의 입자-입자 중첩을 유발함을 의미한다. 이는 입자 넥킹에 대한 모델이다. 그래프는 투과 역치에서  $\phi_s$ 가 크기 비 및 분산도에 따라 거의 일정함을 나타낸다. 그래프는, 충분히 낮은 분산도 및 충분히 높은 크기 비를 위해 작은 입자가 총 용기 부피의 >14%를 차지하는 경우, 투과가 일어날 것임을 시사한다.

[0082] 몇몇 실시예에서는, 전극에 압축이 인가된다. 롤러 직경이 90 mm, 100 mm, 110 mm, 또는 120 mm 초과이고, 라인 압력이 8 MPa, 9 MPa, 10 MPa, 11 MPa 초과인 캘린더링 밀에 의해 5 cm/s 미만의 공급 속도로 너비가 300 mm 미만인 전극 스트립 상에 압축을 인가할 수 있다.

[0083] 도 8은 본 명세서에 기술된 실시양태에 따라 작은 입자에 의해 차지된 2D 단면적 분율을 작은 입자 부피의 함수로서 예시한다. 이 다이어그램은 단지 예일 뿐이며, 이는 청구범위를 부당하게 제한해서는 안된다. 당업자는 다수의 변경, 대안, 및 변형을 인식할 것이다. 도 8에 나타난 바와 같이, 7개 분포에 대해 단면적  $\phi_{2D}$ 는 작은 입자에 의해 차지된 부피,  $\rho_s$ 의 함수로서 수직 축 상에 있다. 도 8은 투과된 입자에 의해 덮인 단면적이  $\rho_s$ 와 거의 선형으로 성장하며, 크기 비 2 및 절단 분포(truncated distribution)의 경우를 제외하고는 모든 분포에 대해 거의 동일함을 나타낸다.

[0084] 본 명세서의 도면에서,  $\delta$ 는 분산도이고  $n$ 는 중간 입자 직경 비( $d_1/d_s$ )이다.

[0085] 도 9는 본 발명의 실시양태에 따라 2% 압축을 동반하는 전극에 있어서 정규화된 2D 단면적 분율을 투과 역치의 함수로서 예시한다. 이 다이어그램은 단지 예일 뿐이며, 이는 청구범위를 부당하게 제한해서는 안된다. 당업자는 다수의 변경, 대안, 및 변형을 인식할 것이다. 변수  $\phi_s$ 는 모든 작은 입자에 의해 차지된 3D 용기의 부피의 2D 단면적의 분율을 지칭한다. 변수  $\phi_{2D}$ 는 투과 네트워크의 일부인 작은 입자에 의해 차지된 3D 용기의 부피의 2D 단면적의 분율을 지칭한다. 도 9는  $\phi_s$ 에 의해 정규화된 단면적 분율을 작은 입자 부피,  $\rho_s$ 의 함수로서 나타낸다. 모든 작은 입자가 투과 클러스터에 기여하는 경우, 비  $\phi_{2D}/\phi_s$ 는 1과 동일하다. 그래프에 나타난 바와 같이, 크기 비 2 및 절단 분포를 제외하고는,  $\rho_s > 0.20$ 인 경우에 거의 모든 작은 입자가 투과 클러스터에 기여한다. 결과는  $\rho_s > 0.20$ 인 경우에,  $\phi_{2D} \approx \phi_s$ 의 가정은 양호한 근사값을 제공함을 나타낸다.

[0086] 도 10은 본 명세서에 기술된 실시양태에 따라 투과 입자와 접촉되는 큰 입자의 분율 사이의 관계를 작은 입자의 분율의 함수로서 예시한다. 이 다이어그램은 단지 예일 뿐이며, 이는 청구범위를 부당하게 제한해서는 안된다. 당업자는 다수의 변경, 대안, 및 변형을 인식할 것이다. 이들 실시예에서, 그래프 내의 물질은 2% 부피로 압축된다. 더욱 구체적으로, 그래프는 7개 분포에 대해 작은 투과 입자와 접촉되는 큰 입자의 분율을  $\rho_s$ 의 함수로서 나타낸다. 데이터는 투과 역치( $\rho_s \sim 10 - 15\%$ )에 근접하면, 거의 모든 큰 입자가 작은 투과 입자와 접촉됨을

나타낸다.

[0087] 도 11은 실질적인 압축 없이 큰 입자 및 작은 입자를 가진 전극 물질을 예시하는 SEM 사진이다. 도 11에서 알 수 있는 바와 같이, 큰 입자와 작은 입자는 균질하게 혼합되며, 여기에서 큰 입자는 작은 입자와 접촉된다. 도 11에서, 큰 입자의 중간 직경은 약 5  $\mu\text{m}$ 이고 작은 입자의 중간 직경은 약 300 nm이다.

[0088] 도 12는 압축 공정을 적용한 후에 큰 입자 및 작은 입자를 가진 전극 물질을 예시하는 SEM 사진이다. 도 12에서 알 수 있는 바와 같이, 작은 입자는 큰 입자 사이의 공간 내로 치밀하게 충전된다. 알 수 있는 바와 같이, 큰 입자의 중간 직경은 약 5  $\mu\text{m}$ 이고 작은 입자의 중간 직경은 약 300 nm이다. 나타낸 전극의 다공성은, 예측된 바와 같이, 20% 미만인 것으로 측정되었다. 일부 실시예에서, 압축 공정은 단축 압축 또는 캘린더링 밀을 포함한다.

[0089] 도 13은 도 11에 나타낸 전극 물질의 예시이다. 도 13에서, 가장 큰 평균 크기의 입자는 캐소드 활물질 입자이다. 그 다음으로 큰 평균 크기의 입자는 캐소라이트 입자이다. 마지막으로, 가장 작은 평균 크기의 입자는 전자 전도성 첨가제이다.

[0090] 상기 내용은 특정 실시양태의 완전한 기재이지만, 다양한 변형, 대안적 작제, 및 균등물이 사용될 수 있다. 그러므로, 상기 기재 및 예시는 첨부된 청구범위에 의해 정의되는 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다.

[0091] **VI. 전기화학적 전극**

[0092] 일부 실시예에는, 전기화학적 활물질의 복수의 제1 입자를 포함하는 전기화학적 디바이스의 고체 상태 전극이 본 명세서에 기술되며, 제1 입자는 0.25 이하의 제1 분산도 및 제1 중간 직경을 특징으로 하는 제1 입자 크기 분포를 갖는다. 일부 실시예에서, 제1 중간 직경은 약 10 nm 내지 약 10  $\mu\text{m}$ 이다. 소정의 실시예에서, 제1 중간 직경은 약 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 또는 500 nm이다. 소정의 실시예에서, 제1 중간 직경은 약 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5, 8, 8.5, 9, 또는 10  $\mu\text{m}$ 이다. 일부 실시예에서, 전극은 이온 전도성 물질의 복수의 제2 입자를 포함하며, 제2 입자는 0.25 이하의 제2 분산도 및 제2 중간 직경을 특징으로 하는 제2 입자 크기 분포를 갖고, 제2 중간 직경은 제1 중간 직경보다 적어도 3배 더 작다.

[0093] 일부 실시예에서, 전극은 전극의 총 입자 부피에 대해 20% 미만인 제2 입자의 부피 분율을 갖는다.

[0094] 일부 실시예에서, 전극은 20 부피% 미만의 다공성을 특징으로 한다. 소정의 실시예에서, 다공성은 15%(v/v) 미만이다. 소정의 다른 실시예에서, 다공성은 10%(v/v) 미만이다.

[0095] 일부 실시예에서, 전극 내의 이온 전도성 물질은  $\text{Li}_a\text{X}_b\text{P}_c\text{S}_d\text{O}_e$ 를 포함하며, 여기에서 X=Si, Ge, Al, Sn, 및 그의 조합이고,  $5 \leq a \leq 15$ ,  $0 < b \leq 3$ ,  $1 \leq c \leq 4$ ,  $6 \leq d \leq 18$ ,  $0 < e \leq 5$ 이다. 일부 실시예에서, X는 Si이다. 다른 실시예에서, X는 Si 및 Sn이다. 일부 다른 실시예에서, X는 Sn이다. 또 다른 실시예에서, X는 Ge이다. 일부 실시예에서, X는 Si 및 Ge이다.

[0096] 일부 실시예에서, 본 명세서의 전극은 두(2) 시간 이내에 전극 용량의 80% 이상인 용량을 갖도록 충전될 수 있다.

[0097] 일부 실시예에서, 본 명세서의 전극은 아세틸렌 블랙, 그래핀, 그래파이트, 카본 블랙, 활성탄, C65, C45, VGCF, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 케첸 블랙, 또는 그의 조합 중에서 선택되는 전자 전도성 첨가제를 추가로 포함한다.

[0098] 일부 실시예에서, 본 명세서의 전극은 결합제 물질을 추가로 포함하며, 여기에서 결합제 물질은 고무 및/또는 중합체를 포함한다.

[0099] 일부 실시예에서, 본 명세서의 전극은 80% 초과와 비로 투과 네트워크에 참여하는 제2 입자의 분율로 구성된 투과 네트워크를 추가로 포함한다. 일부 실시예에서, 80%의 제2 입자가 투과 네트워크 내에 결합된다. 일부 다른 실시예에서, 85%의 제2 입자가 투과 네트워크 내에 결합된다. 일부 다른 실시예에서, 90%의 제2 입자가 투과 네트워크 내에 결합된다. 일부 다른 실시예에서, 95%의 제2 입자가 투과 네트워크 내에 결합된다. 일부 다른 실시예에서, 100%의 제2 입자가 투과 네트워크 내에 결합된다. 일부 실시예에서, 본 명세서의 전극은 투과 네트워크

를 추가로 포함하며, 복수의 제1 입자의 분율은 80% 초과인 비로 투과 네트워크에 접촉된다. 일부 실시예에서, 전극의 총 이온 전도도는 벌크(bulk) 이온 전도성 물질의 전도도의 1% 초과이다.

- [0100] 일부 실시예에는, 제1 중간 입자 크기를 갖는 제1 입자 크기 분포를 특징으로 하는 활물질; 및 제2 중간 입자 크기를 갖는 제2 입자 크기 분포를 특징으로 하는 캐소라이트 물질을 포함하는 고체 상태 전기화학적 전극이 본 명세서에 기술되며; 여기에서 활물질 대 캐소라이트 물질의 부피비는 99:1 내지 1:1이고; 여기에서 제1 중간 입자 크기 대 제2 중간 입자 크기의 입자 크기 비는 적어도 3:1 이상이다.
- [0101] 일부 실시예에는, 제1 입자 크기 분포의 분산도가 0.25 이하인 고체 상태 전기화학적 전극이 본 명세서에 기술된다.
- [0102] 일부 실시예에는, 제2 입자 크기 분포의 분산도가 0.25 이하인 고체 상태 전기화학적 전극이 본 명세서에 기술된다.
- [0103] 일부 실시예에는, 전극의 다공성이 20 부피% 미만인 고체 상태 전기화학적 전극이 본 명세서에 기술된다.
- [0104] 일부 실시예에는, 전자 전도성 첨가제를 추가로 포함하는 고체 상태 전기화학적 전극이 본 명세서에 기술되며, 전자 전도성 첨가제는 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 활성탄, C65, C45, VGCF, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 및/또는 케첸 블랙을 포함한다. 이들 실시예 중 일부에서, 전기화학적 셀은 결합제 물질을 추가로 포함하며, 결합제 물질은 고무 또는 중합체 중에서 선택된다.
- [0105] 일부 실시예에는, 캐소라이트 입자가 투과 네트워크를 형성하는 고체 상태 전기화학적 전극이 본 명세서에 기술된다.
- [0106] 일부 실시예에는, 전극 내의 80% 초과인 캐소라이트 입자가 투과 네트워크 내부에 결합된 고체 상태 전기화학적 전극이 본 명세서에 기술된다.

[0107] **VII. 실시예**

[0108] 본 명세서에 기재된 실시예에서, 달리 제공되지 않는 한, 본 명세서에 기술된 고체 상태 전해질에서 아랫첨자 값은 청구된 조성물을 제조하기 위해 사용되는 전구체 화합물의 원소 몰비를 나타낸다. 분석 기술에 의해 결정될 경우, 전해질의 실제 원소 실험 몰비는 상이할 수 있으며, 기술(예를 들어, x-선 형광 분광법 또는 유도 결합 플라즈마 분광법)에 따라 변동될 수 있다.

[0109] **실시예 1: 패키징 비**

[0110] 본 실시예에서는 다양한 패키징 시나리오를 고려하였으며, 패키징 밀도 및 투과 전도도를 결정하였다. 도 14에 나타낸 바와 같이, 1개의 패키징 시나리오는 전극 내에 2개의 입자 크기를 포함하였다. 도 14의 좌측에 나타낸 바와 같이, 큰 크기의 입자(1401, 캐소드 활물질)는 단분산인 반면에, 작은 크기의 입자는 가우시안 분포의 작은 입자 크기(1402, 캐소라이트 이온 전도체)를 포함하였다. 도 14의 우측에 나타낸 바와 같이, 큰 크기의 입자 및 작은 크기의 입자 양자 모두가 가우시안 분포의 입자 크기인 다른 시나리오를 고려하였다. 본 실시예에서 각각의 경우에 큰 크기의 입자 대 작은 크기의 입자의 직경의 비는 4로 고정되었다.

[0111] 본 실시예에서, 제2 측면에서는, 다른 패키징 시나리오 또한 고려하였으며, 패키징 밀도 및 투과 전도도를 결정하였다. 도 15에 나타낸 바와 같이, 1개의 패키징 시나리오는 전극 내에 2개의 입자 크기를 포함하였다. 도 15에 나타낸 바와 같이, 큰 크기의 입자(1501, 캐소드 활물질) 및 작은 크기의 입자(1502, 캐소라이트 이온 전도체) 양자 모두가 단분산 입자 크기 집합이었다. 도 15의 좌측에 나타낸 바와 같이, 1개의 시나리오는 작은 크기의 입자에 대한 큰 크기의 입자에 있어서 4로 고정된 입자 크기(직경) 비를 포함하였다. 도 15의 우측에 나타낸 바와 같이, 다른 시나리오는 작은 크기의 입자에 대한 큰 크기의 입자에 있어서 2로 고정된 입자 크기(직경) 비를 포함하였다.

[0112] **실시예 2: 입자 크기 비의 함수로서의 전도도**

[0113] 본 실시예에서는, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 LSTPS를 각각 5-6 μm 및 200-250 nm로 개별적으로 제분하였다. 이들 크기는 약 20:1의 큰 입자 크기 대 작은 입자 크기 비를 제공한다. 별도의 배치에서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 LSTPS를 각각 1.25-1.5 μm 및 200-250 nm로 개별적으로 제분하였다. 이들 크기는 약 5:1의 큰 입자 크기 대 작은 입자 크기 비를 제공한다. 세번째 별도의 배치에서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 LSTPS를 각각 200-250 nm의 동일한 크기로 개별적으로 제분하였다. 이들 크기는 약 1:1의 큰 입자 크기 대 작은 입자 크기 비를 제공한다. 본 실시예에서는, 이온 전도도를 측정하였다. 캐

소드 활물질에 대한 대체물로서  $Al_2O_3$ 를 사용하였다.

- [0114] 일반적으로, 제분된  $Al_2O_3$ , LSTPS, 결합제, 및 용매를 포함하는 슬러리를 제공함으로써 전극 제형을 제조하였다. 기재(예를 들어, Al 또는 스테인리스강) 상에 슬러리를 주조하고 건조시켰다. 약 200 내지 300 MPa의 압력을 인가하기 위해, 생성된 건조 물질에 단축 프레스를 사용하여 압축을 인가하였다. 본 실시예에서, LSTPS 입자 크기는 250-300 nm의  $D_{50}$  으로 설정되었고  $Al_2O_3$ 의 입자 크기는 전술한 입자 크기 비를 유발하도록 변동되었다.
- [0115] 각각의 샘플을 Li-포함 전극과 접촉되도록 위치시키고 전극 제형의 전도도를 관찰하였다. 결과는 도 16에 나타난다.
- [0116] 도 16에 나타난 바와 같이, 큰 입자 크기 대 작은 입자 크기의 입자 크기 비가 20:1 및 5:1인 전극 제형은 큰 입자 크기 대 작은 입자 크기의 입자 크기 비가 1:1인 전극 제형보다 더 높은 측정가능한 이온 전도도를 갖는 것으로 관찰되었다. 큰 입자 크기 대 작은 입자 크기의 입자 크기 비가 1:1인 전극 제형은 큰 입자 크기 대 작은 입자 크기의 입자 크기 비가 적어도 5:1 이상인 전극 제형보다 거의 2 자릿수 더 낮은 전도도 값을 가지고 있었다. 본 실시예에서, 큰 입자 크기 대 작은 입자 크기의 입자 크기 비가 적어도 5:1 이상인 전극 제형은  $\sigma_i$ (이온 전도도)가 약  $5-7 \times 10^{-6}$  S/cm인 것으로 관찰되었다. 도 16의 데이터가 시사하는 경향에 기초하여, 4:1 이상의 큰 입자 크기 대 작은 입자 크기 비에서 가장 높은 투과 전도도가 결정되었다.
- [0117] 도 17에 나타난 바와 같이,  $Al_2O_3$  입자(1702)의 근사 입자 직경은 4-6  $\mu m$ 였고 LSTPS 입자(1701)의 근사 입자 직경은 약 250 nm였다. 도 18에 나타난 바와 같이,  $Al_2O_3$  입자(1802)와 LSTPS 입자(1801)는 균질하게 혼합된다. LSTPS 입자(1801)는  $Al_2O_3$  입자(1802)보다 훨씬 더 많이 넥킹되거나, 표면을 공유하거나 접촉하는 것으로 관찰된다. 이 방식으로, LSTPS 입자(1801)는 전극 제형 내에 투과 네트워크를 형성하며, 이를 통해  $Li^+$  이온이 전도될 수 있는 것으로 관찰된다.
- [0118] 도 19에 나타난 바와 같이,  $Al_2O_3$  입자(1902)의 근사 입자 직경은 약 0.75-4  $\mu m$ 였고 LSTPS 입자(1901)의 근사 입자 직경은 약 250 nm였다. 도 20에 나타난 바와 같이,  $Al_2O_3$  입자(2002)와 LSTPS 입자(2001)는 균질하게 혼합된다. LSTPS 입자(2001)는 함께 넥킹되어 투과 네트워크를 형성하는 것으로 관찰된다.
- [0119] 도 21에 나타난 바와 같이,  $Al_2O_3$  입자(2102)의 근사 입자 직경은 약 250 nm였고 LSTPS 입자(2101)의 근사 입자 직경은 약 250 nm였다. 도 22에 나타난 바와 같이,  $Al_2O_3$  입자(2202)와 LSTPS 입자(2201)는 균질하게 혼합된다. LSTPS 입자(2201)는 함께 넥킹되지만 약 5-20  $\mu m$ 의 더 작은 도메인 내부에서만 그러한 것으로 관찰된다.  $Al_2O_3$  입자(2202) 및 LSTPS 입자(2001)는 도 18에서의 경우와 같이 동일한 대규모 투과 네트워크가 형성되는 것을 가능하게 하지 않는다.
- [0120] 도 27에 나타난 바와 같이, 관련 실험을 수행하여 전도도의 변화를 전극 내의 캐소라이트의 부피 양의 함수로서 관찰하였다. 전기화학적 셀 내에 높은 에너지 밀도를 달성하기 위하여, 양극의 대부분(majority)은 활물질이어야 하고 양극의 소부분(minority)은 캐소라이트 물질이어야 한다(소량의 캐소라이트). 도 27은 낮은 캐소라이트 부피 분율에서, 큰 입자 크기 대 작은 입자 크기 비가 1:1인 전극에 있어서 전도도의 차이는, 큰 입자 크기 대 작은 입자 크기 비가 적어도 5:1 이상인 전극의 전도도보다 2 자릿수 더 작다는 것을 나타낸다.
- [0121] **실시예 3: 큰 입자 로딩의 증가**
- [0122] 상기 언급된 바와 같이, 황화물 캐소라이트의 더 작은 크기의 입자는 큰 입자 크기:작은 입자 크기 비가 적어도 4:1 이상인 경우에 투과 네트워크를 형성하는 경향이 있다. 본 실시예에서 큰 입자는 캐소드 활물질을 나타내므로, 높은 이온 전도도를 보장하기 위해 캐소라이트 입자의 충분한 양을 여전히 유지하면서도 전극 제형 내의 캐소드 활물질의 양을 최대화하기를 원할 것이다. 도 23 및 도 24는  $Al_2O_3$  입자(2302 및 2402) 및 LSTPS 입자(2301 및 2401)의 전극 제형을 나타내며, 여기에서  $Al_2O_3$ :LSTPS 입자 크기 비는 20:1이었다. 도 23 및 24에 나타난 바와 같이,  $Al_2O_3$  입자(2302 및 2402)와 LSTPS 입자(2301 및 2201)는 균질하게 혼합된다. LSTPS 입자(2301 및 2401)는 함께 넥킹되는 것으로 관찰된다. 도 23에서,  $Al_2O_3$ :LSTPS 입자에 대한 부피비는 80:20이었다. 도 24에서,  $Al_2O_3$ :LSTPS 입자에 대한 부피비는 44:54였다. 개선된 혼합 공학을 이용하여  $Al_2O_3$ :LSTPS 입자에 대한 더 많은 양이 가능할 것이다.

[0123] **실시예 4: 전극 입자의 제분**

[0124] 본 명세서의 실시예에서, 특정 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:LSTPS 입자 크기 비를 나타내는 전극 제형을 제조하기 위해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 LSTPS를 다양한 크기로 제분한다. 일 실시예에서, 입자는 도 25에 나타낸 바와 같이 제분되었다.

[0125] 도 25에 나타낸 바와 같이, 본 실시예에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:LSTPS 입자는 하기 크기를 나타내도록 제분되었다:

**표 1**

입자 크기(직경, μm)	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>
LSTPS	0.17	0.4	1.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6	4.0	5.6

[0127] **실시예 5: 전극 입자의 제분**

[0128] 본 명세서의 실시예에서, 특정 NCA:LSTPS 입자 크기 비를 나타내는 전극 제형을 제조하기 위해 니켈 코발트 알루미늄 산화물(NCA) 및 LSTPS를 다양한 크기로 제분한다. 일 실시예에서, 입자는 도 26에 나타낸 바와 같이 제분되었다.

[0129] 도 26에 나타낸 바와 같이, 본 실시예에서 NCA:LSTPS 입자는 하기 크기를 나타내도록 제분되었다:

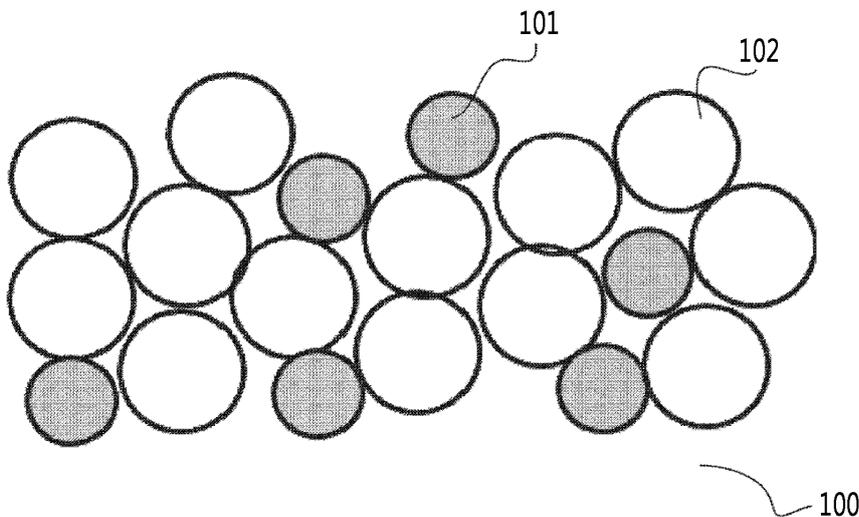
**표 2**

입자 크기(직경, μm)	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>
LSTPS	0.15	0.34	0.71
NCA	5.91	8.6	12.7

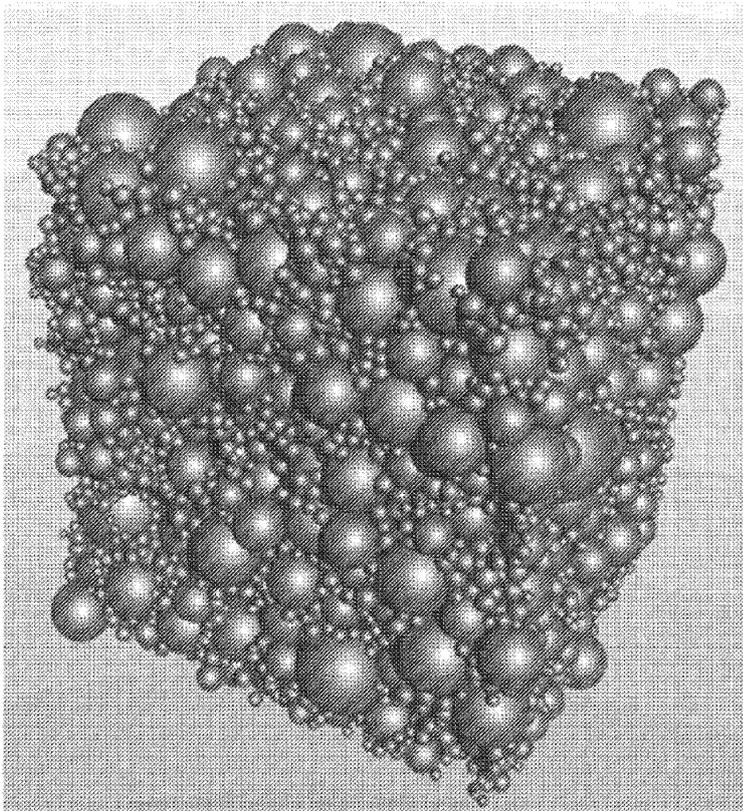
[0131] 전기의 실시양태들이 명확한 이해를 목적으로 다소 상세히 기재되었지만, 첨부된 청구범위 내에서 소정의 변화 및 변형이 실행될 수 있음은 자명하다. 본 실시양태의 공정, 시스템, 및 장치를 구현하는 다수의 대안적인 방식이 존재함에 유의하여야 한다. 따라서, 본 실시양태들은 한정적인 것이 아니라 예시적인 것으로 간주되어야 하며, 실시양태들이 본 명세서에 주어진 상세 사항으로 제한되어서는 안된다.

**도면**

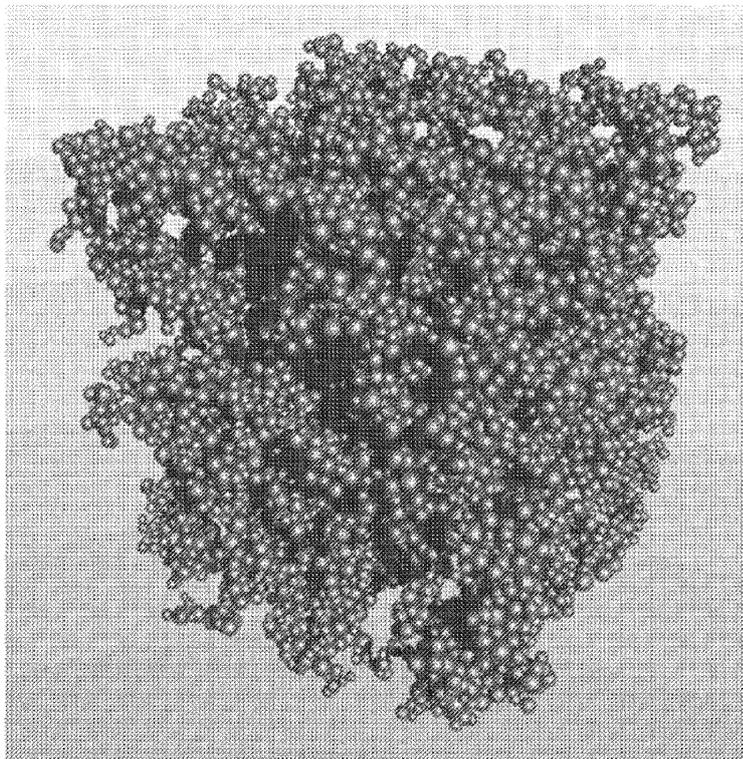
**도면1**



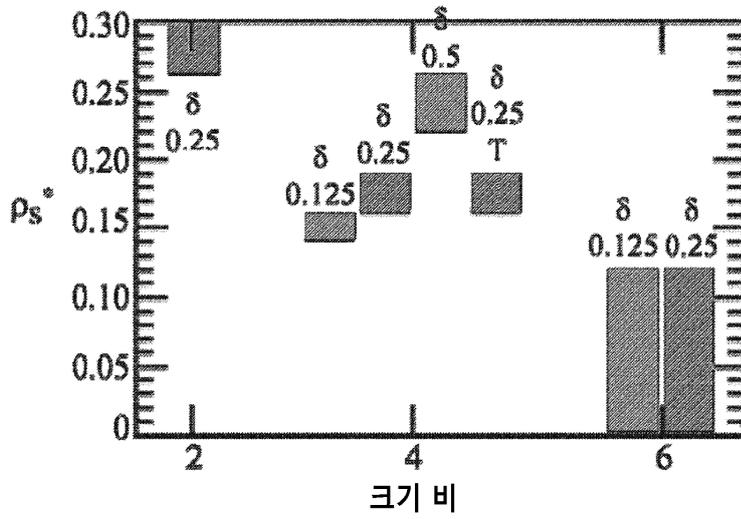
도면2



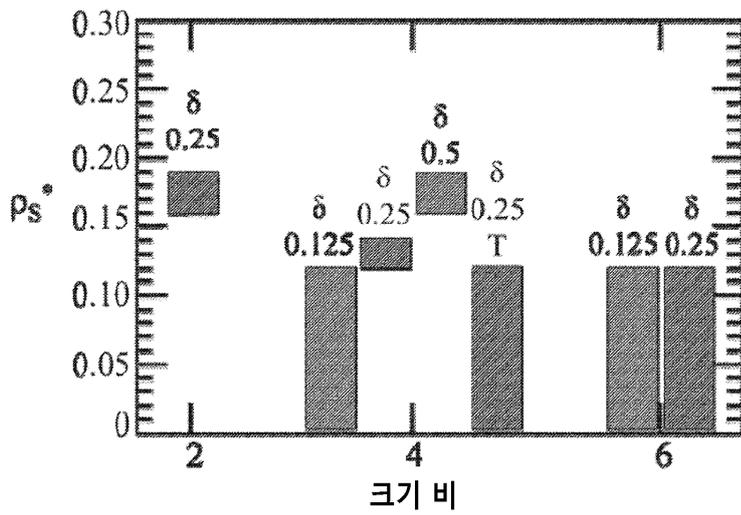
도면3



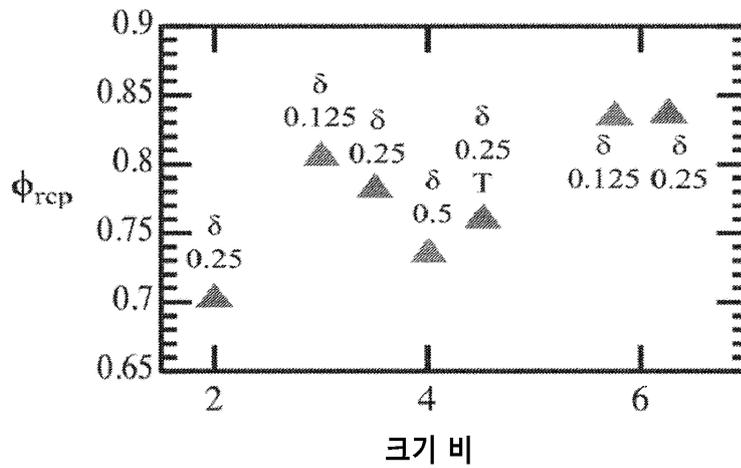
도면4



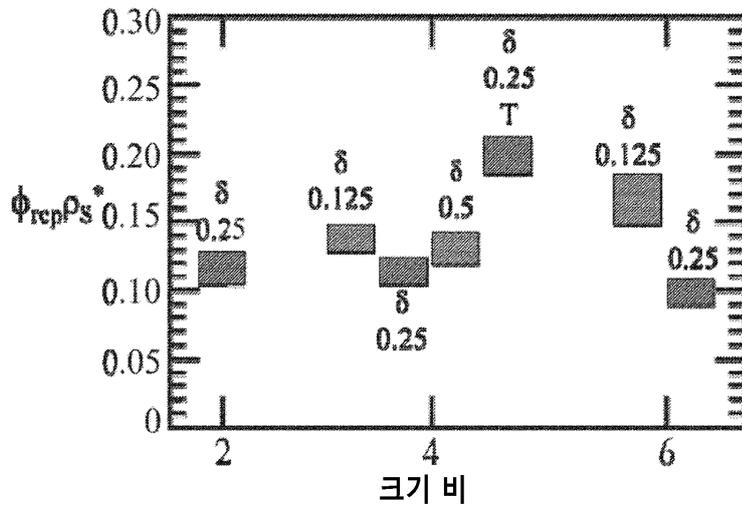
도면5



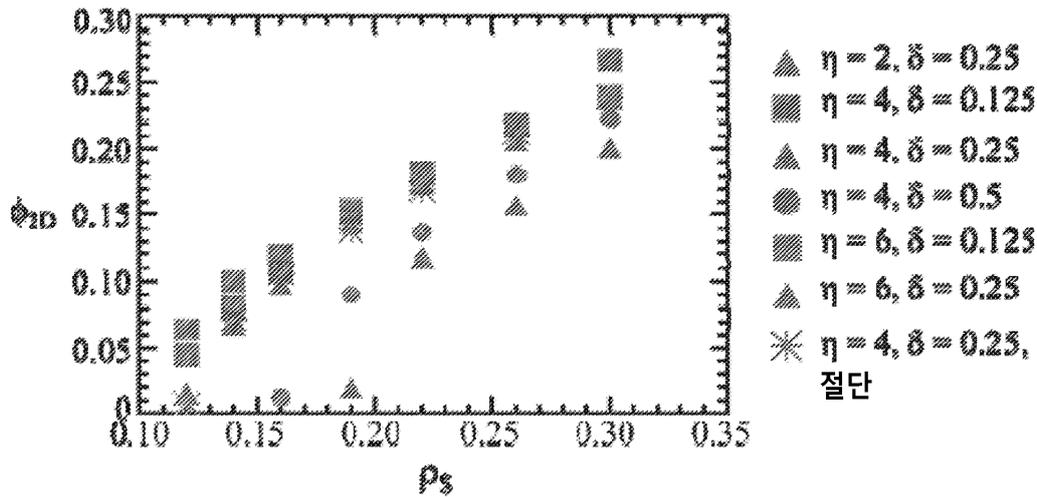
도면6



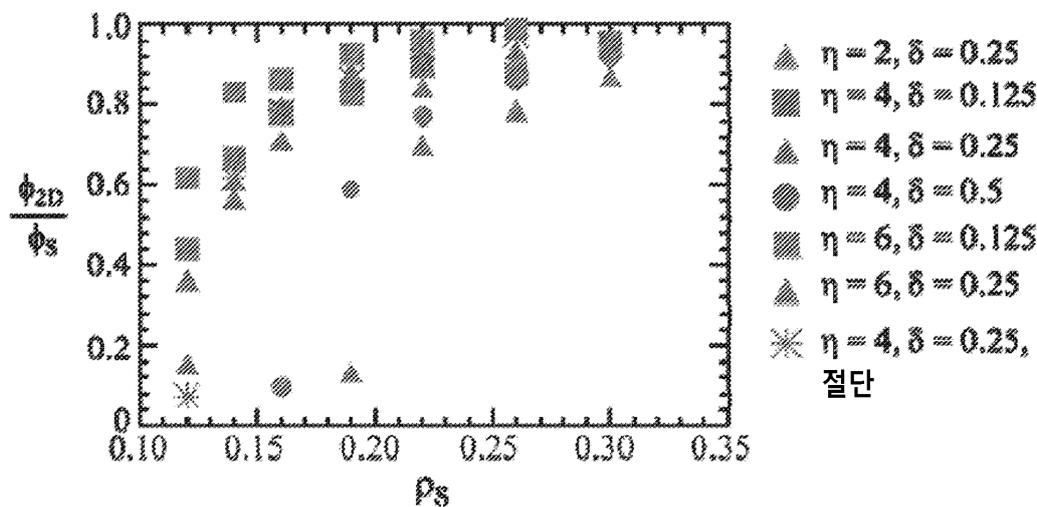
도면7



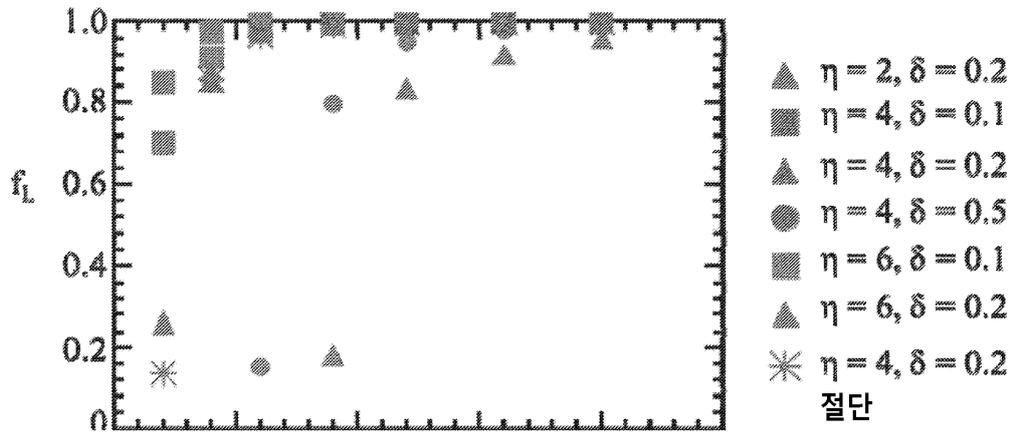
도면8



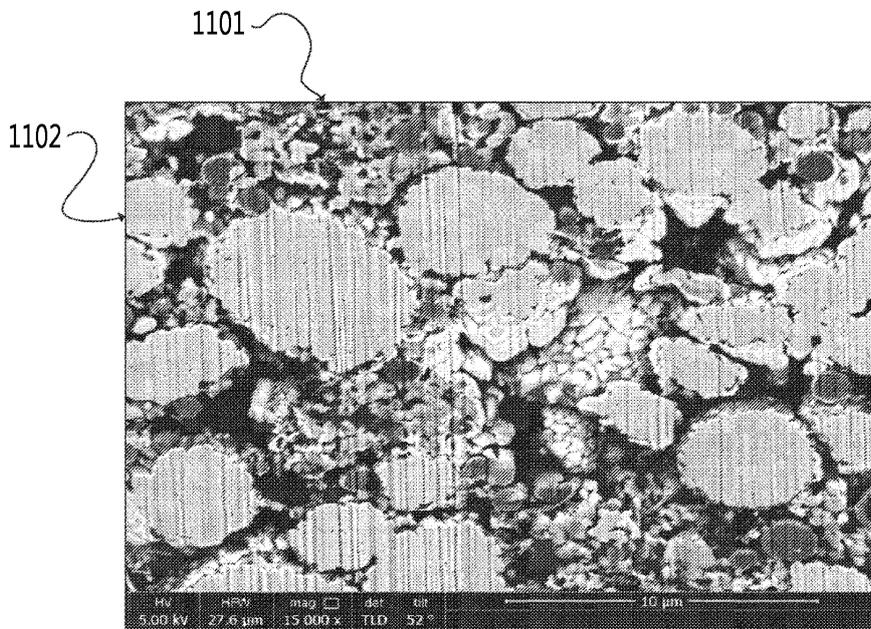
도면9



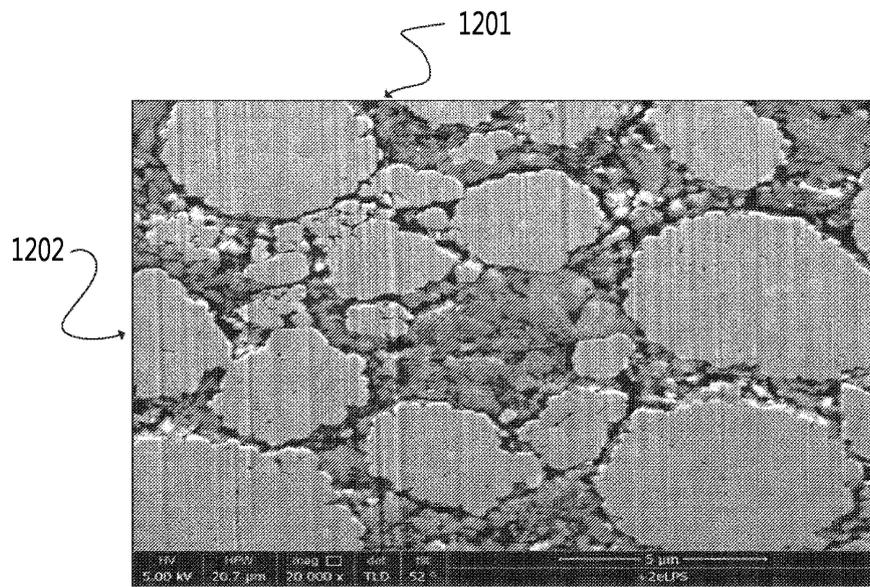
도면10



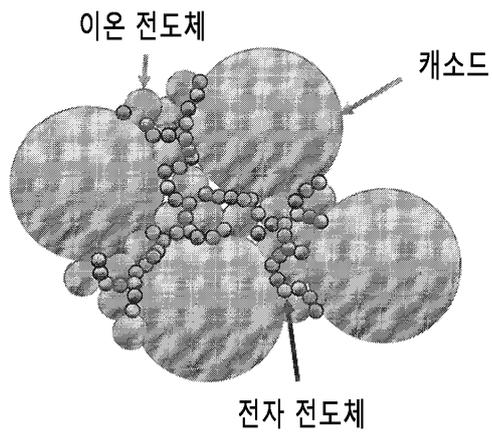
도면11



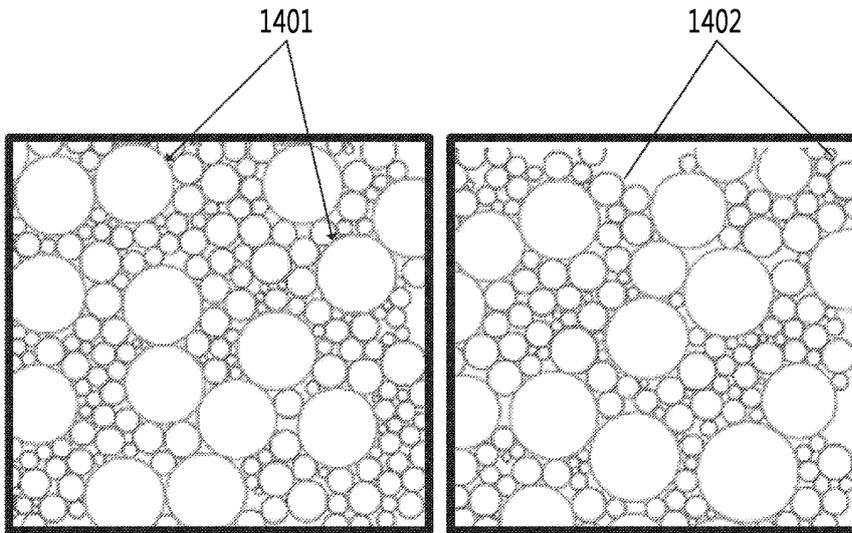
도면12



도면13



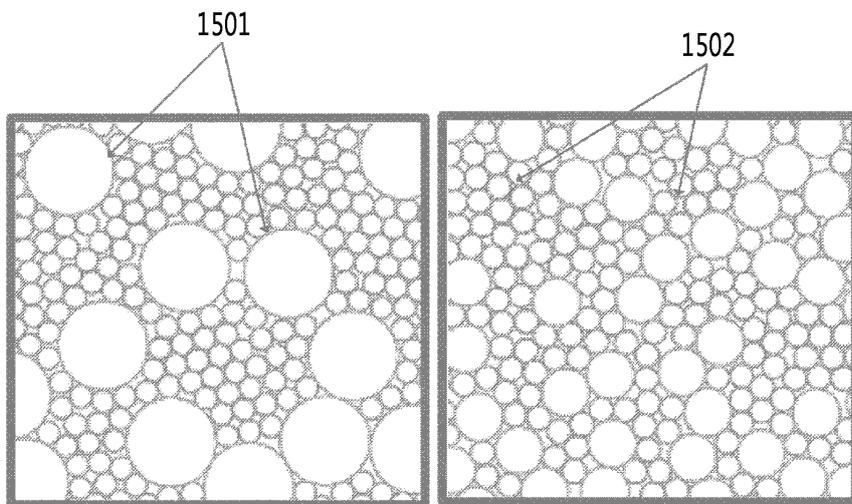
도면14



작은 입자 : 가우시안  
큰 입자 : 단분산  
크기 비 : 4

작은 입자 : 가우시안  
큰 입자 : 가우시안  
크기 비 : 4

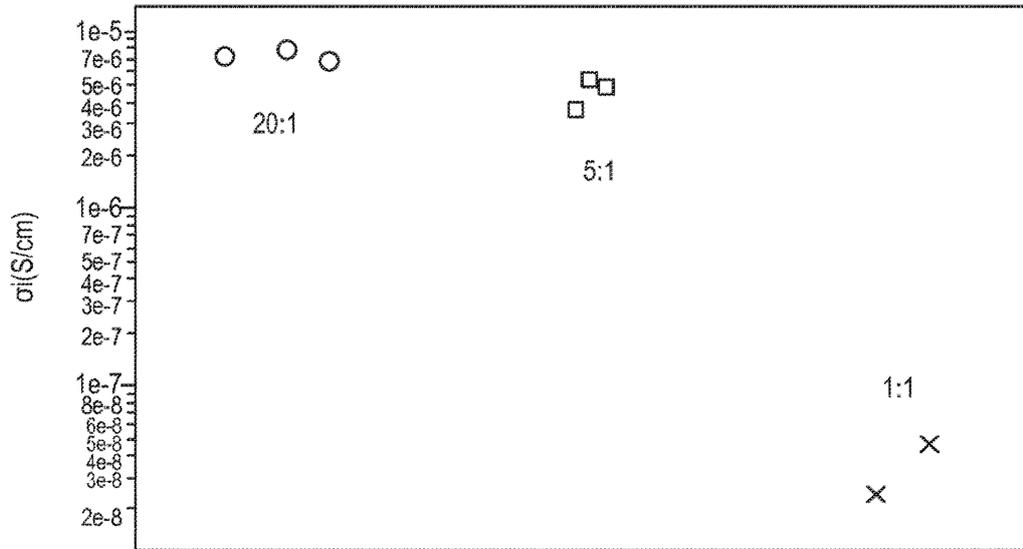
도면15



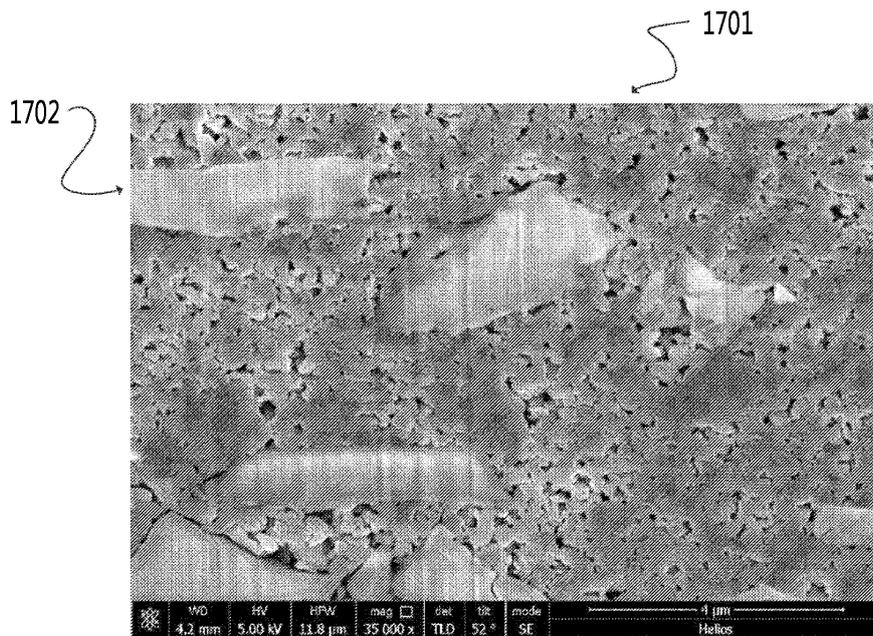
이원  
크기 비 : 4

이원  
크기 비 : 2

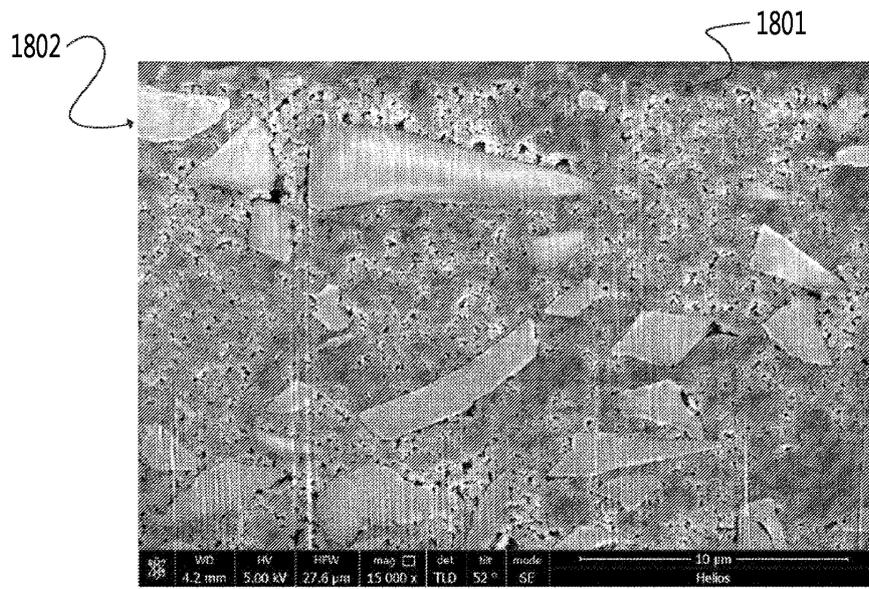
도면16



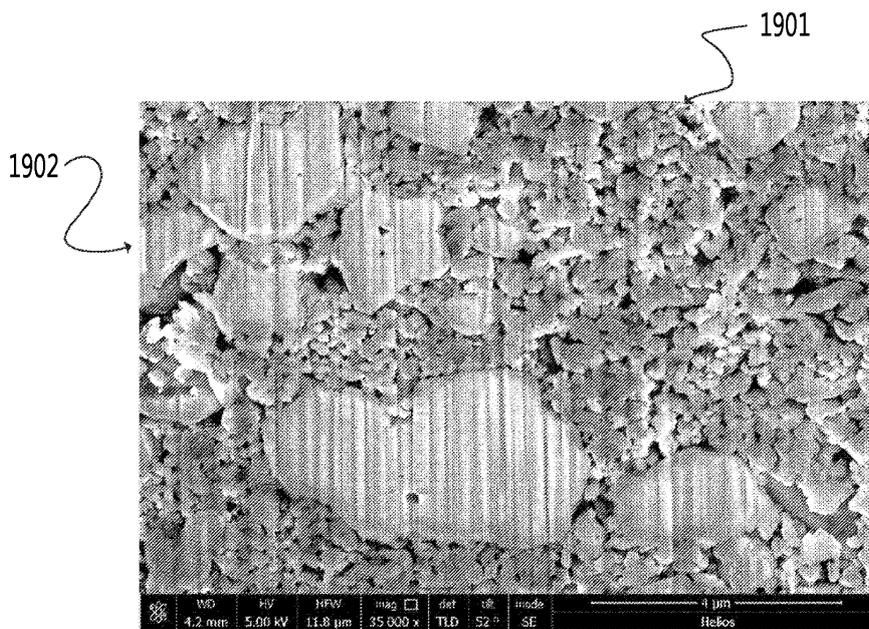
도면17



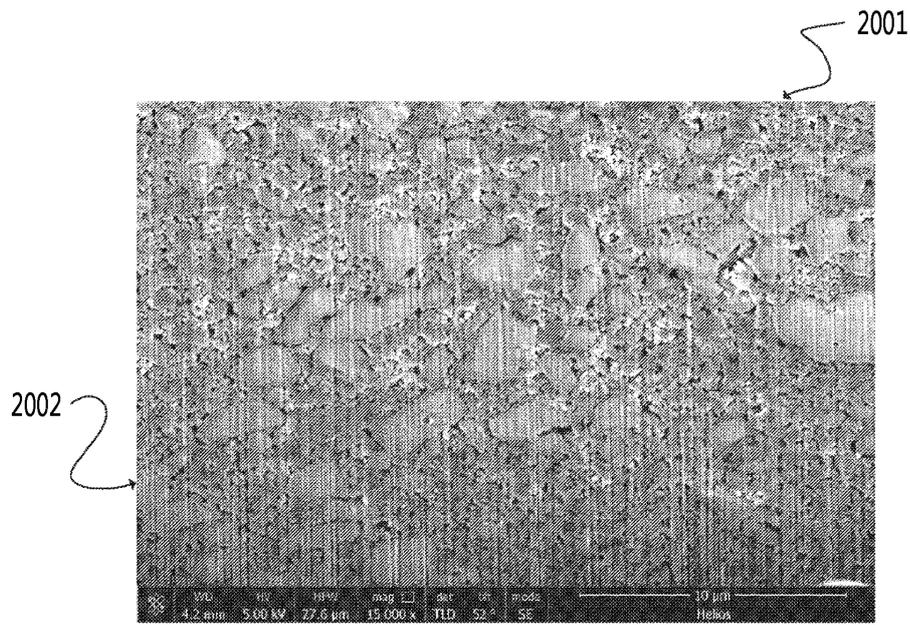
도면18



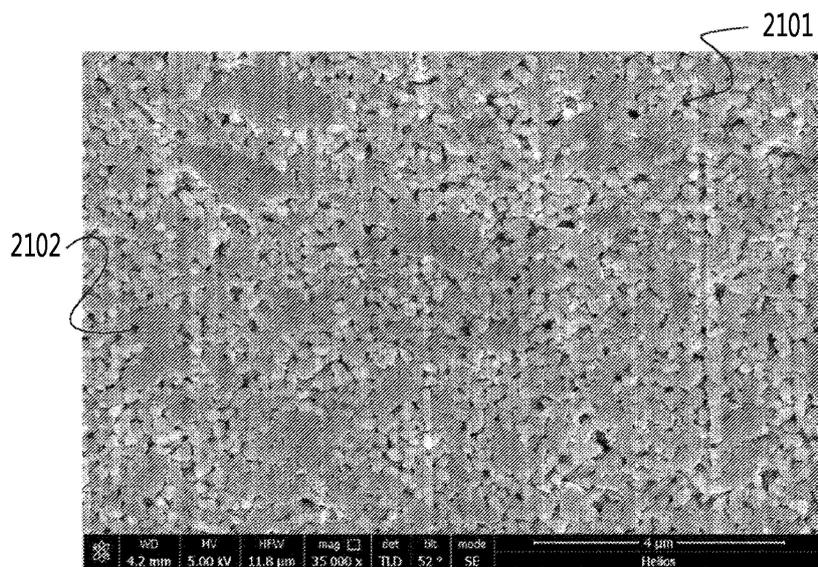
도면19



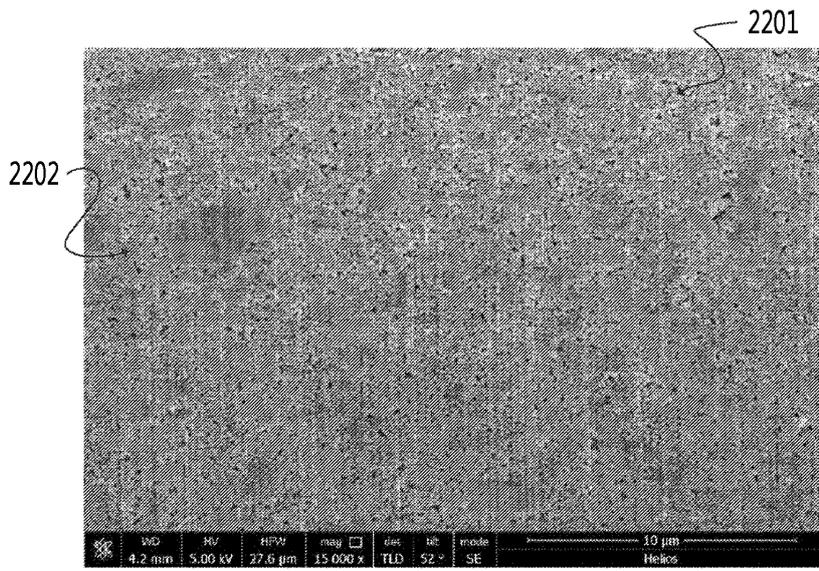
도면20



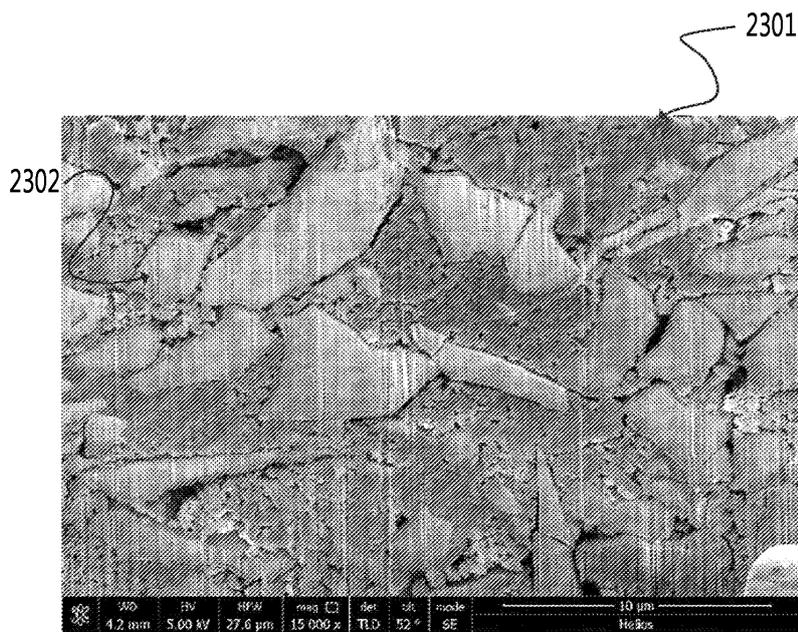
도면21



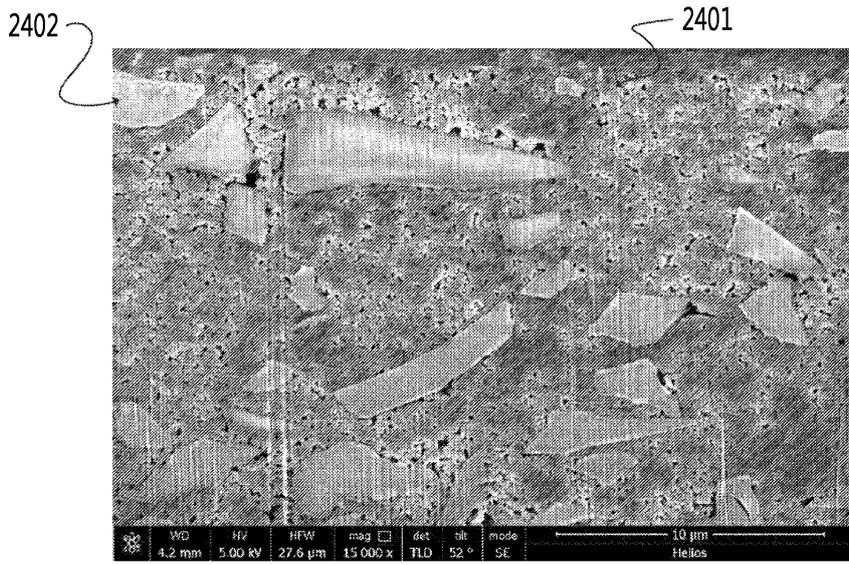
도면22



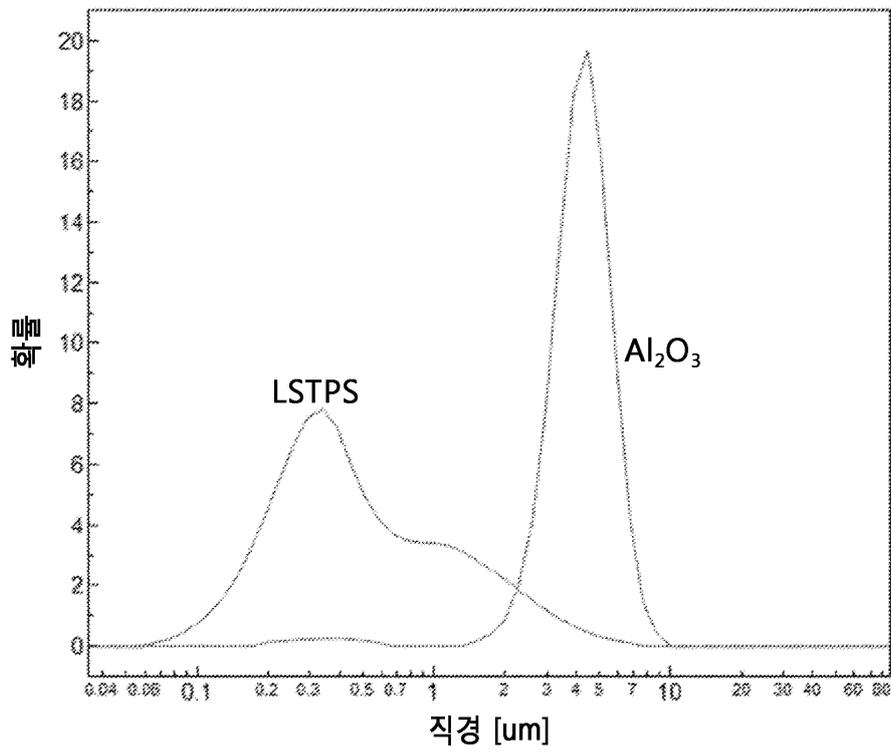
도면23



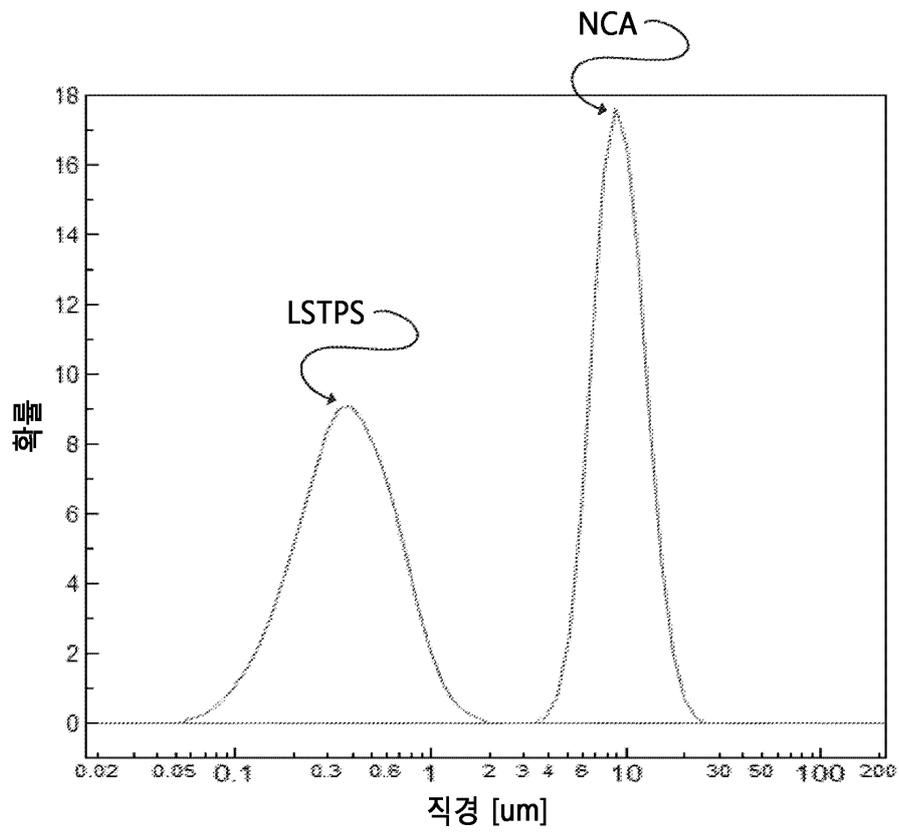
도면24



도면25



도면26



도면27

