(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0128088
(43) 공개일자 2024년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/583* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7025668
(22) 출원일자(국제) 2022년12월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2022/054401
(87) 국제공개번호 WO 2023/129748
국제공개일자 2023년07월06일
(30) 우선권주장
63/295,291 2021년12월30일 미국(US)

(71) 출원인
솔리드 파워 오퍼레이팅, 인코퍼레이티드
미국, 80027 콜로라도, 루이빌, 스위트 이, 사우스 피어스 애비뉴 486
(72) 발명자
베커, 콜린 알.
미국, 80027 콜로라도, 루이빌, 스위트 이, 사우스 피어스 애비뉴 486 솔리드 파워 오퍼레이팅, 인코퍼레이티드 내
루써, 로즈 이.
미국, 80027 콜로라도, 루이빌, 스위트 이, 사우스 피어스 애비뉴 486 솔리드 파워 오퍼레이팅, 인코퍼레이티드 내
히에탈라, 크리스틴 티.
미국, 80027 콜로라도, 루이빌, 스위트 이, 사우스 피어스 애비뉴 486 솔리드 파워 오퍼레이팅, 인코퍼레이티드 내
(74) 대리인
특허법인세림

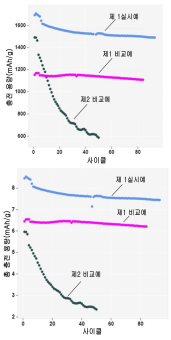
전체 청구항 수 : 총 60 항

(54) 발명의 명칭 **전기화학 셀에 사용하기 위한 실리콘 애노드**

(57) 요 약

본 명세서에서는 전기화학 셀에 사용하기 위한 실리콘을 포함하는 복합 애노드 조성물이 설명된다. 본 명세서에서 설명된 복합 애노드 조성물은 원하는 전기화학적 특성을 제공하는 입자 크기, 결정자 크기 및 표면적을 갖는 애노드 활물질로서 실리콘을 포함한다. 또한, 본 명세서에서는 이러한 애노드 조성물을 포함하는 전기화학 셀 및 이를 제조하는 방법이 더 제공된다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
H01M 10/058 (2022.05)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/483 (2013.01)
H01M 4/583 (2013.01)
H01M 4/621 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

전기화학 셀을 위한 복합 애노드에 있어서,

상기 복합 애노드의 적어도 약 30 중량%의 실리콘 또는 이의 합금;

상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 40 중량%의 고체 전해질 재료; 및

상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 바인더를 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 실리콘은 약 10 nm 내지 약 300 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 실리콘은 약 50 nm 내지 약 80 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 15 중량%의 전도성 첨가제를 더 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 전도성 첨가제는 탄소를 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 전도성 첨가제는 약 5 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 50 nm의 결정자 크기(crystallite size)를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 20 nm의 결정자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 실리콘은 약 $20 m^2/g$ 미만의 표면적을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 m^2/g 내지 약 50 m^2/g의 표면적을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 m^2/g 내지 약 20 m^2/g의 표면적을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 복합 애노드는 약 1 g/cm^3 내지 약 1.75 g/cm^3의 밀도를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 13

제1항에 있어서, 주석, 게르마늄, 흑연, $Li_4Ti_5O_{12}$, 경질 탄소 또는 이들의 조합을 포함하는 애노드 활물질을 더 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 실리콘은 상기 복합 애노드의 약 30 중량% 내지 약 98 중량%의 양으로 존재하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 실리콘은 상기 복합 애노드의 적어도 약 40 중량%의 양으로 존재하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 실리콘은 약 1:50 내지 약 50:1의 결정자 크기 대 표면적의 비율(nm:m^2/g)을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 실리콘은 약 1:300 내지 약 1:1의 결정자 크기 대 입자 크기의 비율(nm:nm)을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 실리콘은 약 1:300 내지 약 50:10의 표면적 대 입자 크기의 비율(m^2/g:nm)을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 19

전기화학 셀을 위한 복합 애노드로서,

상기 복합 애노드의 적어도 약 30 중량%의 실리콘 또는 이의 합금;

상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 40 중량%의 고체 전해질 재료; 및

상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 바인더를 포함하고,

상기 실리콘은

약 10 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기;

약 1 nm 내지 약 20 nm의 결정자 크기; 및

약 1m^2/g 내지 약 20m^2/g의 표면적, 중 두 개 이상의 특성을 가지는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

청구항 20

복합 애노드; 캐소드; 및 전해질 층을 포함하는, 전기화학 셀로서,

상기 복합 애노드는 상기 복합 애노드의 적어도 약 30 중량%의 실리콘 또는 이의 합금;

상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 40 중량%의 고체 전해질 재료; 및

상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 바인더를 포함하는, 전기화학 셀.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 실리콘은 약 10 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀.

청구항 22

제20항에 있어서, 상기 실리콘은 약 50 nm 내지 약 80 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀.

청구항 23

제20항에 있어서, 상기 복합 애노드는 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 15 중량%의 전도성 첨가제를 더 포함하는, 전기화학 셀.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 전도성 첨가제는 탄소를 포함하는, 전기화학 셀.

청구항 25

제23항에 있어서, 상기 전도성 첨가제는 약 5 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀.

청구항 26

제20항에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 50 nm의 결정자 크기를 갖는, 전기화학 셀.

청구항 27

제20항에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 20 nm의 결정자 크기를 갖는, 전기화학 셀.

청구항 28

제20항에 있어서, 상기 실리콘은 약 20 m^2/g 미만의 표면적을 갖는, 전기화학 셀.

청구항 29

제20항에 있어서, 상기 실리콘은 약 1m^2/g 내지 약 50m^2/g의 표면적을 갖는, 전기화학 셀.

청구항 30

제20항에 있어서, 상기 실리콘은 약 1m^2/g 내지 약 20m^2/g의 표면적을 갖는, 전기화학 셀.

청구항 31

제20항에 있어서, 상기 복합 애노드는 약 1 g/cm^3 내지 약 1.75 g/cm^3의 밀도를 갖는, 전기화학 셀.

청구항 32

제20항에 있어서, 주석, 게르마늄, 흑연, $Li_4Ti_5O_{12}$, 경질 탄소 또는 이들의 조합을 포함하는 애노드 활물질을 더 포함하는, 전기화학 셀.

청구항 33

제20항에 있어서, 상기 실리콘은 상기 복합 애노드의 약 30 중량% 내지 약 98 중량%의 양으로 존재하는, 전기화학 셀.

청구항 34

제20항에 있어서, 상기 실리콘은 상기 복합 애노드의 적어도 약 40 중량%의 양으로 존재하는, 전기화학 셀.

청구항 35

제20항에 있어서, 상기 캐소드는 전도성 첨가제를 포함하는, 전기화학 셀.

청구항 36

제20항에 있어서, 상기 캐소드는 고체 전해질을 포함하는, 전기화학 셀.

청구항 37

제20항에 있어서, 상기 캐소드가 캐소드 활물질을 포함하는, 전기화학 셀.

청구항 38

제20항에 있어서, 상기 캐소드는 바인더를 포함하는, 전기화학 셀.

청구항 39

제20항에 있어서, 상기 전해질 층은 고체 전해질을 포함하는, 전기화학 셀.

청구항 40

제20항에 있어서, 상기 전해질 층은 바인더를 포함하는, 전기화학 셀.

청구항 41

제20항에 있어서, 상기 전해질 층은 상기 복합 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는, 전기화학 셀.

청구항 42

제20항에 있어서, 제1 집전체 및 제2 집전체를 더 포함하는, 전기화학 셀.

청구항 43

제42항에 있어서, 상기 제1 집전체는 상기 복합 애노드에 인접하게 배치되는, 전기화학 셀.

청구항 44

제42항에 있어서, 상기 제2 집전체는 상기 캐소드에 인접하게 배치되는, 전기화학 셀.

청구항 45

전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법에 있어서,

복합 혼합물을 형성하기 위해 실리콘 또는 그 합금, 고체 전해질 재료 및 바인더를 조합하는(combining) 단계;

슬러리를 형성하기 위해 상기 복합 혼합물에 용매를 첨가하는 단계;

상기 슬러리를 기판 위에 캐스팅하는 단계; 및

상기 복합 애노드를 형성하기 위해 상기 기판 위의 상기 슬러리를 건조하는 단계를 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

청구항 46

제45항에 있어서, 상기 실리콘은 약 10 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

청구항 47

제45항에 있어서, 상기 실리콘은 약 50 nm 내지 약 80 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

청구항 48

제45항에 있어서, 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 15 중량%의 전도성 첨가제를 더 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

청구항 49

제48항에 있어서, 상기 전도성 첨가제는 탄소를 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

청구항 50

제48항에 있어서, 상기 전도성 첨가제는 약 5 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

청구항 51

제45항에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 50 nm의 결정자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

청구항 52

제45항에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 20 nm의 결정자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

청구항 53

제45항에 있어서, 상기 실리콘은 약 $20m^2/g$ 미만의 표면적을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

청구항 54

제45항에 있어서, 상기 실리콘은 약 $1m^2/g$ 내지 약 $50m^2/g$의 표면적을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

청구항 55

제45항에 있어서, 상기 실리콘은 약 $1m^2/g$ 내지 약 $20m^2/g$의 표면적을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

청구항 56

제45항에 있어서, 상기 복합 애노드는 약 1 g/cm^3 내지 약 1.75 g/cm^3의 밀도를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

청구항 57

제45항에 있어서, 상기 복합 혼합물은 주석, 게르마늄, 흑연, $Li_4Ti_5O_{12}$, 경질 탄소 또는 이들의 조합을 포함하는 애노드 활물질을 더 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

청구항 58

제45항에 있어서, 상기 실리콘은 상기 복합 애노드의 약 30 중량% 내지 약 98 중량%의 양으로 존재하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

청구항 59

제45항에 있어서, 상기 실리콘은 상기 복합 애노드의 적어도 약 40 중량%의 양으로 존재하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

청구항 60

제45항에 있어서, 상기 복합 애노드를 치밀화하는 단계를 더 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 2021년 12월 30일에 출원된 "고체 배터리를 위한 실리콘 애노드"라는 명칭의 미국 가출원 번호 63/295,291에 대한 우선권을 주장하며, 그 전체 내용은 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0002] 본 명세서에 기술된 다양한 실시예는 고체 1차 및 2차 전기화학 셀, 전극, 및 전극 재료 분야, 및 이를 제조하고 사용하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 리튬 기반 재충전 가능 배터리는 다양한 형태의 현대 전자 장치에 전력을 공급하는 데 널리 사용되며 하이브리드 및 완전 전기 자동차의 전원 역할을 할 수 있는 능력을 갖추고 있다. 최첨단 리튬 기반 재충전 가능 배터리는 일반적으로 리튬 이온을 저장하기 위해 탄소 기반 애노드를 사용한다. 이러한 애노드에서, 리튬 이온은 흑연 입자를 구성하는 탄소 원자 평면들 사이에 삽입되어(intercalating) 저장된다. 탄소 기반 애노드는 현대 리튬 이온 배터리에서 허용 가능한 성능을 제공하도록 맞춤화되었다. 그러나 탄소 기반 애노드는 리튬 이온 저장 측면에서 성숙기에 도달하고 있다.

[0004] 탄소 기반 애노드에 대한 대안은 합금형 애노드이다. 합금형 애노드에서는 리튬 이온이 흑연 입자의 탄소 시트들 사이에 삽입되는 대신 애노드 활물질과 합금된다. 이러한 재료는 흑연 애노드에 비해 최대 10배 더 많은 리튬 이온 저장 용량을 가질 수 있다. 일반적인 합금형 애노드에는 실리콘, 주석, 알루미늄뿐만 아니라 게르마늄, 금과 같은 좀 더 특이한(exotic) 재료도 포함된다. 이러한 합금 재료는 비용, 비용량, 가공성 및 전압 패널티와 같은 고유한 장점과 단점을 가지고 있다.

[0005] 이러한 시스템에서 직면하는 과제 중 하나는 리튬과 활물질의 합금화와 관련된 부피 변화이다. 예를 들어 일부 시스템에서는 400%에 가까운 부피 변화가 발생할 수 있다. 부피 변화는 거시적 및 미시적 수준에서 문제를 초래할 수 있다. 거시적 수준에서는 배터리 팩이 스웰링(swelling) 셀을 수용해야 하고, 미시적 수준에서는 활성 영역의 지속적인 팽창과 수축이 균열을 유발할 수 있다. 활성 영역의 입자는 주변 매트릭스와의 전기적 연결을 잃을 수 있으며 입자의 새로운 표면(fresh surfaces)과 배터리 전해질 사이에서 바람직하지 않은 부반응이 발생할 수도 있다.

[0006] 실리콘(Si)은 합금형 애노드 재료의 한 예로서, 이론적으로 흑연에 비해 10배 이상의 리튬 이온을 저장할 수 있고, 전압 패널티가 적으며, 벌크 형태로 풍부하고, 저렴하다. 불행하게도, 기존의 액체 전해질 리튬 이온 셀에서는 실리콘-리튬 합금의 큰(예: 400%) 부피 변화로 인해 실리콘을 애노드에 사용하려는 노력이 좌절되었다. 재료가 팽창하고 수축함에 따라 균열이 발생하고 균열로 노출된 새로운 표면(fresh surfaces)이 새로운 고체 전해질 계면을 형성하도록 반응하며, 이는 셀 내의 전해질과 리튬 공급을 소모한다. 따라서 셀은 각 사이클 동안 용량의 일부를 잃게 되어 일정 횟수의 사이클 후에 결국 고장 날 수 있다.

[0007] 리튬 배터리 분야에서 진전이 이루어졌지만, 균열에 대한 저항성이 더 크고 쿨롱 효율이 개선된 고체 애노드 기술에 대한 필요성은 여전히 남아 있다.

발명의 내용

[0008] 본 명세서에서는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드가 제공된다. 상기 복합 애노드 조성물은 상기 복합 애노드의 적어도 약 30 중량%의 실리콘 또는 이의 합금; 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 40 중량%의 고체 전해질 재료; 및 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 바인더를 포함한다.

[0009] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 10 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기를 갖는다. 예시적인 실시예에서, 상기 실리콘은 약 50 nm 내지 약 80 nm의 평균 입자 크기를 갖는다.

[0010] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 50 nm의 결정자 크기(crystallite size)를 갖는다. 예시적인 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 20 nm의 결정자 크기를 갖는다.

[0011] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1 m^2/g 내지 약 50 m^2/g의 표면적을 갖거나, 또는 약 1 m^2/g 내지 약 20 m^2/g의 표면적을 갖는다. 일부 추가적인 실시예에서, 상기 실리콘은 약 20 m^2/g미만의 표면적을 갖는다.

[0012] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 복합 애노드의 약 30 중량% 내지 약 98 중량%의 양으로 존재한다. 일부 추가적인 실시예에서, 상기 실리콘은 복합 애노드의 적어도 약 40 중량%의 양으로 존재한다.

[0013] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1:50 내지 약 50:1의 결정자 크기 대 표면적의 비율(nm:m^2/g)을 갖는다. 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1:300 내지 약 1:1의 결정자 크기 대 입자 크기의 비율(nm:nm)을 갖는다. 더 추가적인 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1:300 내지 약 50:10의 표면적 대 입자 크기의 비율(m^2/g:nm)을 갖는다.

[0014] 일부 실시예에서, 상기 복합 애노드는 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 15 중량%의 전도성 첨가제를 더 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 전도성 첨가제는 탄소 섬유, 흑연, 그래핀, 카본 블랙, 전도성 탄소, 비정질 탄소, VGCF, 실리콘-탄소 복합체 및 탄소 나노 튜브 중 하나 이상을 포함한다. 일부 추가 실시예에서, 상기 전도성 첨가제는 약 5 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기를 갖는다.

[0015] 일부 실시예에서, 상기 복합 애노드는 약 1 g/cm^3 내지 약 1.75 g/cm^3의 밀도를 갖는다.

[0016] 일부 실시예에서, 상기 복합 애노드는 주석, 게르마늄, 흑연, $Li_4Ti_5O_{12}$, 경질 탄소 또는 이들의 조합을 포함하는 애노드 활물질을 더 포함한다.

[0017] 본 명세서에서는, 복합 애노드 조성물로서, 상기 복합 애노드의 적어도 약 30 중량%의 실리콘 또는 이의 합금; 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 40 중량%의 고체 전해질 재료; 및 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 바인더를 포함하고, 상기 실리콘은 약 10 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기; 약 1 nm 내지 약 20 nm의 결정자 크기; 및 약 1m^2/g 내지 약 20m^2/g의 표면적, 중 하나 이상의 특성을 가지는, 복합 애노드 조성물이 더 제공된다.

[0018] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1:50 내지 약 50:1의 결정자 크기 대 표면적의 비율(nm:m^2/g)을 갖는다. 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1:300 내지 약 1:1의 결정자 크기 대 입자 크기의 비율(nm:nm)을 갖는다. 더 추가적인 실시예에서, 실리콘은 약 1:300 내지 약 50:10의 표면적 대 입자 크기의 비율(m^2/g:nm)을 갖는다.

[0019] 본 명세서에서는 복합 애노드 조성물로서, 상기 복합 애노드의 적어도 약 30 중량%의 실리콘 또는 이의 합금; 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 40 중량%의 고체 전해질 재료; 및 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 바인더를 포함하고, 상기 실리콘은 약 10 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기; 약 1 nm 내지 약 20 nm의 결정자 크기; 및 약 1m^2/g 내지 약 20m^2/g의 표면적, 중 두 개 이상의 특성을 가지는, 복합 애노드 조성물이 더 제공된다.

[0020] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1:50 내지 약 50:1의 결정자 크기 대 표면적의 비율(nm:m^2/g)을 갖는다. 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1:300 내지 약 1:1의 결정자 크기 대 입자 크기의 비율(nm:nm)을 갖는다. 더 추가적인 실시예에서, 실리콘은 약 1:300 내지 약 50:10의 표면적 대 입자 크기의 비율(m^2/g:nm)을 갖는다.

[0021] 본 명세서에서는 복합 애노드 조성물로서, 상기 복합 애노드의 적어도 약 30 중량%의 실리콘 또는 이의 합금; 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 40 중량%의 고체 전해질 재료; 및 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 바인더를 포함하고, 상기 실리콘은 약 10 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기; 약 1 nm 내지 약 20 nm의 결정자 크기; 및 약 1m^2/g 내지 약 20m^2/g의 표면적,의 특성을 가지는, 복합 애노드 조성물이 더 제공된다.

[0022] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1:50 내지 약 50:1의 결정자 크기 대 표면적의 비율(nm:m^2/g)을 갖는다. 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1:300 내지 약 1:1의 결정자 크기 대 입자 크기의 비율(nm:nm)을 갖는다. 더 추가적인 실시예에서, 실리콘은 약 1:300 내지 약 50:10의 표면적 대 입자 크기의 비(m^2/g:nm)를 갖는다.

[0023] 본 명세서에서는, 복합 애노드, 캐소드 및 전해질 층을 포함하는 전기화학 셀로서, 상기 복합 애노드는 상기 복합 애노드의 적어도 약 30 중량%의 실리콘 또는 이의 합금, 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 40 중량%의 고체 전해질 재료, 및 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 바인더를 포함하는, 전기화학 셀이 더 제공된다.

[0024] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 10 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기를 갖는다. 예시적인 실시예에서, 상기

실리콘은 약 50 nm 내지 약 80 nm의 입자 크기를 갖는다.

[0025] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 50 nm의 결정자 크기를 갖는다. 예시적인 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 20 nm의 결정자 크기를 갖는다.

[0026] 일부 실시예에서, 실리콘은 약 $1m^2/g$ 내지 약 $50m^2/g$의 표면적을 갖거나, 또는 약 $1m^2/g$ 내지 약 $20m^2/g$의 표면적을 갖는다. 일부 추가적인 실시예에서, 실리콘은 약 $20m^2/g$미만 표면적을 갖는다.

[0027] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 상기 복합 애노드의 약 30 중량% 내지 약 98 중량%의 양으로 존재한다. 일부 추가적인 실시예에서, 상기 실리콘은 상기 복합 애노드의 적어도 약 40 중량%의 양으로 존재한다.

[0028] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1:50 내지 약 50:1의 결정자 크기 대 표면적의 비율(nm:m^2/g)을 갖는다. 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1:300 내지 약 1:1의 결정자 크기 대 입자 크기의 비율(nm:nm)을 갖는다. 더 추가적인 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1:300 내지 약 50:10의 표면적 대 입자 크기의 비율(m^2/g:nm)을 갖는다.

[0029] 일부 실시예에서, 상기 복합 애노드는 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 15 중량%의 전도성 첨가제를 더 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 전도성 첨가제는 탄소 섬유, 흑연, 그래핀, 카본 블랙, 전도성 탄소, 비정질 탄소, VGCF, 실리콘-탄소 복합체 및 탄소 나노 튜브 중 하나 이상을 포함한다. 일부 추가 실시예에서, 상기 전도성 첨가제는 약 5 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기를 갖는다.

[0030] 일부 실시예에서, 상기 복합 애노드는 약 1 g/cm^3 내지 약 1.75 g/cm^3의 밀도를 갖는다.

[0031] 일부 실시예에서, 상기 복합 애노드는 주석, 게르마늄, 흑연, $Li_4Ti_5O_{12}$, 경질 탄소 또는 이들의 조합을 포함하는 애노드 활물질을 더 포함한다.

[0032] 일부 실시예에서, 상기 캐소드는 캐소드 활물질을 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 캐소드는 전도성 첨가제를 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 캐소드는 고체 전해질을 포함한다.

[0033] 일부 실시예에서, 상기 전해질 층은 고체 전해질을 포함한다. 일부 추가적인 실시예에서, 상기 전해질 층은 바인더를 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 전해질 층은 상기 복합 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치된다.

[0034] 일부 측면에서, 상기 전기화학 셀은 1 집전체 및 제2 집전체를 더 포함한다. 일부 측면에서, 상기 제1 집전체는 상기 복합 애노드에 인접하게 배치된다. 일부 추가적인 측면에서, 상기 제2 집전체는 상기 캐소드에 인접하게 배치된다.

[0035] 본 명세서에서는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법이 더 제공된다. 상기 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법은 복합 혼합물을 형성하기 위해 실리콘 또는 그 합금, 고체 전해질 재료 및 바인더를 조합하는 단계; 슬러리를 형성하기 위해 상기 복합 혼합물에 용매를 첨가하는 단계; 상기 슬러리를 기판 위에 캐스팅하는 단계; 및 상기 복합 애노드를 형성하기 위해 상기 기판 위의 상기 슬러리를 건조하는 단계를 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법은 상기 복합 애노드를 치밀화하는 단계를 더 포함한다.

[0036] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 10 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기를 갖는다. 일부 예시적인 실시예에서, 상기 실리콘은 약 50 nm 내지 약 80 nm의 평균 입자 크기를 갖는다.

[0037] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 50 nm의 결정자 크기를 갖는다. 일부 예시적인 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 20 nm의 결정자 크기를 갖는다.

[0038] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1 m^2/g 내지 약 50 m^2/g의 표면적을 갖거나, 또는 약 1 m^2/g 내지 약 20 m^2/g의 표면적을 갖는다. 일부 추가적인 실시예에서, 상기 실리콘은 약 20 m^2/g미만의 표면적을 갖는다.

[0039] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 복합 애노드의 약 30 중량% 내지 약 98 중량%의 양으로 존재한다. 일부 추가적인 실시예에서, 상기 실리콘은 복합 애노드의 적어도 약 40 중량%의 양으로 존재한다.

[0040] 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1:50 내지 약 50:1의 결정자 크기 대 표면적의 비율(nm:m^2/g)을 갖는다. 일부 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1:300 내지 약 1:1의 결정자 크기 대 입자 크기의 비율(nm:nm)을 갖는다. 더

추가적인 실시예에서, 상기 실리콘은 약 1:300 내지 약 50:10의 표면적 대 입자 크기의 비율(m^2/g:nm)을 갖는다.

[0041] 일부 실시예에서, 상기 복합 혼합물은 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 15 중량%의 전도성 첨가제를 더 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 전도성 첨가제는 탄소 섬유, 흑연, 그래핀, 카본 블랙, 전도성 탄소, 비정질 탄소, VGCF, 실리콘-탄소 복합체 및 탄소 나노 튜브 중 하나 이상을 포함한다. 일부 추가 실시예에서, 상기 전도성 첨가제는 약 5 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기를 갖는다.

[0042] 일부 실시예에서, 상기 복합 애노드는 약 1 g/cm^3 내지 약 1.75 g/cm^3의 밀도를 갖는다.

[0043] 일부 실시예에서, 상기 복합 혼합물은 주석, 게르마늄, 흑연, $Li_4Ti_5O_{12}$, 경질 탄소 또는 이들의 조합을 포함하는 애노드 활물질을 더 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0044] 본 개시 내용은 아래에 간략하게 설명되는 도면과 함께 이하의 상세한 설명을 참조하여 이해될 수 있다. 설명을 명확하게 하기 위해, 도면의 특정 요소는 스케일에 맞게 그려지지 않을 수 있다.

도 1은 제1 실시예, 제1 비교예 및 제2 비교예에서 제조된 전기화학 셀의 사이클 수명을 비교한 플롯이다.

도 2는 제1 실시예, 제2 실시예 및 제3 비교예에서 제조된 전기화학 셀의 사이클 수명을 비교한 플롯이다.

도 3은 제1 실시예와 제4 비교예에서 제조된 전기화학 셀의 사이클 수명을 비교한 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 다음 설명에서는 본 개시 내용의 다양한 실시예에 대한 철저한 이해를 제공하기 위해 특정 세부사항이 제공된다. 또한, 기술이 모호해지는 것을 피하기 위해, 본 명세서에 설명된 다양한 실시예에서 적용되는 일부 잘 알려진 방법, 프로세스, 장치 및 시스템은 자세히 설명되지 않는다.

[0046] 발명자들은 놀랍게도, 낮은 표면적을 갖는 분지형 입자(branched particles)로 구성된 나노 구조 실리콘이 고체 전해질에 통합될 때 매우 높은 첫 번째 사이클 효율을 나타낸다는 사실을 발견했다. 본 명세서에 사용된 "분지형 입자"는 3개 이상의 일차 입자(primary particle)를 연속으로 포함하는 입자를 의미한다. 본 명세서에서 사용된 "일차 입자"는 분말 재료의 개별 그레인(grain)를 의미한다. 각각의 일차 입자는 하나 이상의 결정자(crystallites)을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 사용된 결정자는 일차 입자를 형성하는 개별 결정을 의미한다. 2개 이상의 일차 입자가 뭉쳐서 이차 입자를 형성할 수 있다. 낮은 표면적으로 인해 부반응을 통해 패시베이션되어야하는 실리콘의 양은 극히 적다. 또한 분지형 구조는 다공성 구조를 생성하여 고체 전해질 재료가 실리콘과 직접 접촉하는 것을 어렵게 만든다. 고체 전해질은 이동하지 않기 때문에 초기에 전해질과 접촉하지 않는 실리콘 표면은 전해질과 반응하지 않는다.

[0047] 나노 구조 실리콘의 다공성 분지형 거친 네트워크(porous, branched, rough network)는 또한 주변 복합 매트릭스에 그 자체로 고정되어 기계적으로 견고한 구조를 형성할 수 있는데, 이는 애노드 응집력(anode cohesion)으로 측정된다. 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 표면적이 큰 실리콘 분말은 더 낮은 애노드 응집성을 갖는 경향이 있고 구조적 완전성(integrity)을 유지하기 위해 더 많은 바인더를 필요로 할 수 있다. 강력한 계면이 형성되면 리튬이 실리콘 입자로 쉽게 이동하며, 입자가 네트워크에 고정된 상태로 유지된다. 더욱이, 분지형 네트워크의 공극(voids)은 실리콘이 팽창될 수 있는 공간을 허용하며, 이는 이러한 특정 실리콘 모폴로지(morphology)의 높은 용량을 설명한다. 이러한 실리콘 구조가 고체 전해질에서 사용될 때, 발생할 수 있는 부반응의 양이 제한되고, 실리콘 팽창을 수용할 수 있는 공극이 마련되며, 입자는 복합 매트릭스에 단단히 고정된다. 그 결과, 첫 번째 사이클 효율이 매우 높아져 높은 용량과 긴 사이클 수명이 나타난다.

[0048] 나노 스케일 실리콘은 또한 낮은 표면적을 갖는다. 낮은 표면적과 작은 입자 크기로 인해 실리콘 애노드를 구조적으로 지지하는, 덩어리지거나 또는 체인 같은 모폴로지를 형성하게 된다.

[0049] 나노 스케일 실리콘은 또한 낮은 결정자 크기를 갖는다. 앞서 언급한 바와 같이, 결정자는 실리콘의 일차 입자를 형성하는 개별 결정이다. 결정자 크기가 작고 및 표면적이 낮은 실리콘은 결정자 크기가 작고 표면적이 높은 실리콘 및 결정자 크기가 크고 표면적이 낮은 실리콘을 사용하는 셀에 비해 증가된 셀 성능을 갖는 전기화학 셀을 생성한다. 여기에 사용된 실리콘의 작은 결정자 크기는 개별 입자의 균열 및 활물질의 잠재적인 손실을 완화

한다. 작은 결정자 크기와 낮은 표면적의 특정 모폴로지는 실리콘이 완전히 리튬화될 때 형성되는 경향이 있는 유해한 $Li_{15}Si_4$ 상의 형성을 방지한다. 또한 작은 결정자 크기와 낮은 표면적의 실리콘 재료를 사용하면 복합체(composite)를 캐스팅/코팅에 이상적인 유변학적 특성을 가진 슬러리로 혼합할 수 있어 가공성이 향상된다. 이러한 특성에는 높은 고형분 로딩 (high solids loading)이 포함되므로, 적은 용매를 사용하고, 캐스팅된 층의 건조 시간을 줄이고 및 슬러리의 안정성이 높여주므로,캐스팅 및/또는 코팅을 수행할 수 있는 시간 여유(window)를 증가시킨다.

[0050] 바람직하게는, 본 발명의 복합 애노드는 전기화학 셀에서 리튬화 후, 10 wt% 미만의 $Li_{15}Si_4$를 포함한다. 예를 들어, 본 발명의 복합 애노드는 전기화학 셀에서 리튬화 후, 10wt% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 9wt% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 8wt% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 7wt% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 6wt% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 5wt% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 4wt% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 3wt% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 2wt% 미만의 $Li_{15}Si_4$ 또는 1wt% 미만의 $Li_{15}Si_4$ 를 포함할 수 있다.

[0051] 높은 첫 번째 사이클 효율은 긴 수명의 리튬 이온 셀을 가능하게 하는 데 유리하다. 리튬을 함유하는 캐소드와 초기에 리튬이 없는 애노드를 가진 셀에서, 셀에 이용되는 순환 가능한 리튬이 캐소드에 포함되어 있다. 셀의 첫번째 충전 중에 리튬은 캐소드에서 제거되어 애노드의 활성 성분과 반응한다. 이 과정에서 바람직하지 않은 부반응으로 인해 일부 리튬이 손실될 수 있다. 또한, 방전 시, 부피 변화로 인한 균열이나 분리로 인해 이온적으로 또는 전기적으로 고립(isolated)된 활성 성분에 일부 리튬이 갇힐 수 있다. 이러한 리튬 손실은 셀의 용량을 감소시키고 사이클 수명을 단축시킨다.

[0052] 일부 실시예에서, 복합 애노드는 약 1㎛ 내지 약 100㎛의 두께를 가질 수 있다. 일부 측면에서, 복합 애노드는 약 1㎛ 내지 약 10㎛, 약 1㎛ 내지 약 20㎛, 약 1㎛ 내지 약 30㎛, 약 1㎛ 내지 약 40㎛, 약 1㎛ 내지 약 50㎛, 약 1㎛ 내지 약 60㎛, 약 1㎛ 내지 약 70㎛, 약 1㎛ 내지 약 80㎛, 약 1㎛ 내지 약 90㎛, 약 10㎛ 내지 약 100㎛, 약 20㎛ 내지 약 100㎛, 약 30㎛ 내지 약 100㎛, 약 40㎛ 내지 약 100㎛, 약 50㎛ 내지 약 100㎛, 약 60㎛ 내지 약 100㎛, 약 70㎛ 내지 약 100㎛, 약 80㎛ 내지 약 100㎛, 약 90㎛ ㎛ 내지 약 100㎛, 약 10㎛ 내지 약 50㎛, 약 20㎛ 내지 약 40㎛, 또는 약 20㎛ 내지 약 30㎛의 두께를 가질 수 있다. 일부 추가적인 측면에서, 애노드는 약 1 ㎛, 5 ㎛, 10 ㎛, 20 ㎛, 30 ㎛, 40 ㎛, 50 ㎛, 60 ㎛, 70 ㎛, 80 ㎛, 90 ㎛, 또는 약 100 ㎛의 두께를 가질 수 있다. 예시적인 실시예에서, 복합 애노드는 약 20㎛ 내지 약 30㎛의 두께를 갖는다.

[0053] 애노드 활물질은 평균 입자 크기가 약 1000 nm 미만인 실리콘을 포함한다. 본 명세서에서 사용된 "실리콘"은 실리콘 금속 또는 그 합금을 의미한다. 전술한 바와 같이 실리콘의 입자 크기를 설명하는 데 어려움이 있음에도 불구하고, 실리콘의 평균 입자 크기(즉, D_{50})를 설명할 수 있다. 본 명세서에서 사용된 "입자 크기"는 실리콘의 일차 입자의 직경을 의미한다. 일부 측면에서, 실리콘은 500 nm 미만, 450 nm 미만, 400 nm 미만, 350 nm 미만, 300 nm 미만, 250 nm 미만, 200 nm 미만, 150nm 미만, 또는 100 nm 미만의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 실리콘은 약 100 nm의 평균 입자 크기를 갖는다. 실리콘은 약 1 nm 내지 약 25 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 75 nm, 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 125 nm, 약 1 nm 내지 약 150 nm, 약 25nm 내지 약 150 nm, 약 50 nm 내지 약 150 nm, 약 75 nm 내지 약 150 nm, 약 100 nm 내지 약 150 nm, 또는 약 125 nm 내지 약 150 nm의 입자 크기를 가질 수 있다. 예시적인 실시예에서, 실리콘은 약 50 nm 내지 약 80 nm의 평균 입자 크기를 갖는다.

[0054] 실리콘은 약 1m^2/g 내지 약 100m m^2/g의 표면적을 가질 수 있다. 일부 측면에서, 실리콘은 약 1 m^2/g 내지 약 10 m^2/g, 약 1 m^2/g 내지 약 20 m^2/g, 약 1 m^2/g 내지 약 30 m^2/g, 약 1 m^2/g 내지 40 m^2/g, 약 10 m^2/g 내지 약 50 m^2/g, 약 10 m^2/g 내지 약 60 m^2/g, 약 10 m^2/g 내지 약 70 m^2/g, 약 10 m^2/g 내지 약 80 m^2/g, 약 10 m^2/g 내지 약 90 m^2/g, 약 10 m^2/g 내지 약 100 m^2/g, 약 20 m^2/g 내지 약 100 m^2/g, 약 30m^2/g 내지 약 100 m^2/g, 약 40m m^2/g 내지 약 100 m^2/g, 약 50 m^2/g 내지 약 100 m^2/g, 약 60 m^2/g 내지 약 100 m^2/g, 약 70 m^2/g 내지 약 100 m^2/g, 약 80 m^2/g 내지 약 100 m^2/g, 약 90 m^2/g 내지 약 100 m^2/g, 약 10 m^2/g 내지 약 40 m^2/g, 또는 약 20 m^2/g 내지 약 40 m^2/g의 표면적을 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 실리콘은 약 30 m^2/g 의 표면적을 갖는다. 일부 추가적인 예에서, 실리콘은 약 20 m^2/g 미만의 표면적을 갖습니다.

[0055] 실리콘은 약 1 nm 내지 약 50 nm의 결정자 크기를 가질 수 있다. 결정자 크기는 당업자에게 공지된 바와 같이

슈러 방정식 (Scherrer equation) 또는 리트벨트 정밀화 (Rietveld refinement)를 XRD 패턴에 적용하여 결정될 수 있다. 일부 실시예에서, 실리콘은 약 1 nm 내지 약 5 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 1 nm 내지 약 20 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 약 1 nm 내지 약 40 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 5 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 20 nm 내지 약 50 nm, 약 30 nm 내지 약 50 nm, 약 40 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 약 20 nm 내지 약 40 nm, 또는 약 30 nm 내지 약 40 nm 의 결정자 크기를 가질 수 있다. 일부 예에서, 실리콘은 약 1 nm, 2 nm, 3 nm, 4 nm, 5 nm, 6 nm, 7 nm, 8 nm, 9 nm, 10 nm, 11 nm, 12 nm, 13 nm, 14 nm, 15 nm, 16 nm, 17 nm, 18 nm, 19 nm, 20 nm, 21 nm, 22 nm, 23 nm, 24 nm, 25 nm, 26 nm, 27 nm, 28 nm, 29 nm, 30nm, 31nm, 32nm, 33nm, 34nm, 35nm, 36nm, 37nm, 38nm, 39nm, 40nm, 41nm, 42nm, 43nm, 44nm, 45nm, 46nm, 47nm, 48nm, 49nm 또는 약 50nm의 결정자 크기를 가질 수 있다.

[0056] 복합 애노드 내의 실리콘은 결정자 크기 대 표면적의 비율(nm:m^2/g)이 약 1:50 내지 약 50:1일 수 있다. 예를 들어, 결정자 크기 대 표면적의 비율은 약 1:50 내지 약 1:25, 약 1:50 내지 약 1:10, 약 1:50 내지 약 1:5, 약 1:50 내지 약 1:2, 약 1:50 내지 약 1:1, 약 1:50 내지 약 2:1, 약 1:50 내지 약 5:1, 약 1:50 내지 약 10:1, 약 1:50 내지 약 25:1, 약 1:50 내지 약 50:1, 약 1:25 내지 약 50:1, 약 1:10 내지 약 50:1, 약 1:5 내지 약 50:1, 약 1:2 내지 약 50:1, 약 1:1 내지 약 50:1, 약 2:1 내지 약 50:1, 약 5:1 내지 약 50:1, 약 10:1 내지 약 50:1 또는 약 25:1 내지 약 50:1일 수 있다. 결정자 크기 대 표면적의 비율은 약 1:50, 1:40, 1:30, 1:20, 1:10, 1:5, 1:2, 1:1, 2:1, 5:1, 10:1, 20:1, 30:1, 40:1 또는 약 50:1 일 수 있다. 예시적인 실시예에서, 결정자 크기 대 표면적의 비율은 약 1:1일 수 있다. 다른 예시적인 실시예에서, 결정자 크기 대 표면적의 비율은 약 1:2일 수 있다.

[0057] 복합 애노드 내의 실리콘은 약 1:300 내지 약 1:1의 결정자 크기 대 입자 크기의 비율(nm:nm)을 가질 수 있다. 예를 들어, 결정자 크기 대 입자 크기의 비율은 약 1:300 내지 약 1:200, 약 1:300 내지 약 1:100, 약 1:300 내지 약 1:50, 약 1:300 내지 1:20, 약 1:300 내지 약 1:10, 약 1:300 내지 약 1:5, 약 1:300 내지 약 1:2, 약 1:300 내지 약 1:1, 약 1:300 내지 약 2:1, 약 1:300 내지 약 5:1, 약 1:300 내지 약 10:1, 약 1:300 내지 약 20:1, 약 1:300 내지 약 50:1, 약 1:200 내지 약 50:1, 약 1:100 내지 약 50:1, 약 1:50 내지 약 50:1, 약 1:20 내지 약 50:1, 약 1:10내지 약 50:1, 약 1:5 내지 약 50:1, 약 1:2 내지 약 50:1, 약 1:1 내지 약 50:1, 약 2:1 내지 약 50:1, 약 5:1 내지 약 50:1, 약 10:1 내지 약 50:1, 또는 약 20:1 내지 약 50:1일 수 있다. 결정자 크기 대 입자 크기의 비율은 약 1:300, 1:250, 1:200, 1:150, 1:100, 1:90, 1:80, 1:70, 1:60, 1:50, 1:40, 1:30, 1:20, 1:10, 1:5, 1:2 또는 약 1:1 일 수 있다. 예시적인 실시예에서, 결정자 크기 대 입자 크기의 비율은 약 1:18이다. 또 다른 예시적인 실시예에서, 결정자 크기 대 입자 크기의 비율은 약 13:50(즉, 약 1:3.85)이다.

[0058] 복합 애노드 내의 실리콘은 표면적 대 입자 크기의 비율(m^2/g:nm)이 약 1:300 내지 약 50:10일 수 있다. 예를 들어, 표면적 대 입자 크기의 비율은 약 1:300 내지 약 1:200, 약 1:300 내지 약 1:100, 약 1:300 내지 약 1:50, 약 1:300 내지 1:20, 약 1:300 내지 약 1:10, 약 1:300 내지 약 1:5, 약 1:300 내지 약 1:2, 약 1:300 내지 약 1:1, 약 1:300 내지 약 10:10, 약 1:300 내지 약 20:10, 약 1:300내지 약 30:10, 약 1:300 내지 약 40:10, 약 1:300 내지 약 50:10, 약 1:200 내지 약 50:10, 약 1:100 내지 약 50:10, 약 1:50 내지 약 50:10, 약 1:20 내지 약 50:10, 약 1:10 내지 약 50:10, 약 1:5 내지 약 50:10, 약 1:2 내지 약 50:10, 약 1:1 내지 약 50:10, 약 10:110 내지 약 50:10, 약 20:10 내지 약 50:10, 약 30:10 내지 약 50:10, 또는 약40:10 내지 약 50:1일 수 있다. 표면적 대 입자 크기의 비율은 약 1:300, 1:250, 1:200, 1:150, 1:100, 1:90, 1:80, 1:70, 1:60, 1:50, 1:40, 1:30, 1:20, 1:10, 1:5, 1:2, 1:1, 10:10, 20:10, 30:10, 40:10 또는 약 50:10일 수 있다. 예시적인 실시예에서, 표면적 대 입자 크기의 비율은 약 1:5이다. 또 다른 예시적인 실시예에서, 표면적 대 입자 크기의 비율은 약 1:18이다.

[0059] 애노드 활물질은 복합 애노드의 중량을 기준으로 약 30% 내지 약 98%의 양으로 복합 애노드에 존재할 수 있다. 일부 측면에서, 애노드 활물질은 복합 애노드의 중량을 기준으로 약 30% 내지 약 35%, 약 30% 내지 약 40%, 약 30% 내지 약 45%, 약 30% 내지 약 50%, 약 30% 내지 약 55%, 약 30% 내지 약 60%, 약 30% 내지 약 65%, 약 30% 내지 약 70%, 약 30% 내지 약 75%, 약 30% 내지 약 80%, 약 30% 내지 약 85%, 약 30% 내지 약 90%, 약 30% 내지 약 95%, 약 35% 내지 약 98%, 약 40% 내지 약 98%, 약 45% 내지 약 98%, 약 50% 내지 약 98%, 약 55% 내지 약 98%, 약 60% 내지 약 98%, 약 65% 내지 약 98%, 약 70% 내지 약 98%, 약 75% 내지 약 98%, 약 80% 내지 약 98%, 약 85% 내지 약 98%, 약 90% 내지 약 98%, 약 40% 내지 약 90%, 약 40% 내지 약 80%, 약 40% 내지 약

70%, 약 40% 내지 약 60%, 약 40% 내지 약 55%, 약 40% 내지 약 50%, 또는 약 40% 내지 약 45%의 양으로 복합 애노드에 존재할 수 있다.

[0060] 다른 실시예에서, 애노드 활물질은 복합 애노드 약 40 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 일부 측면에서, 애노드 활물질은 복합 애노드에 약 40 중량 % 내지 약 80 중량%, 약 40 중량 % 내지 약 75 중량%, 약 40 중량 % 내지 약 70 중량%, 약40 중량 % 내지 약 65% 중량, 또는 약 40 중량 % 내지 약 60중량% 로 존재할 수 있다. 일부 실시예에서, 애노드 활물질은 복합 애노드에 약 50중량% 내지 약 60중량%의 양으로 존재한다.

[0061] 애노드 활물질은 애노드 활물질의 외부에 형성되는 산화물 층을 포함할 수 있다. 이 산화물 층은 일반적으로 애노드 활물질이 공기와 접촉할 때 형성된다. 산화물층은 약 3 nm 내지 약 5 nm의 두께를 가질 수 있다. 산화물층은 공기와의 추가 반응으로부터 표면을 패시베이션할 수 있다.

[0062] 현재, 고체 배터리를 포함하는 전기화학 셀의 작동은 배터리의 충전 및 방전 시 배터리에 스택 압력을 가하는 것을 포함한다. 때로는 힘(force)이라고도 하는 스택 압력은 각 전극과 고체 전해질 사이의 접촉을 유지하기 위해 셀에 압력을 가하는 것과 관련된다. 첫 번째 셀 사이클은 100%의 방전 깊이(depth of discharge: DoD)를 포함한다. 이는 셀이 완전히 충전된 후 완전히 방전되는 것을 의미한다. 컨디셔닝 사이클에는 100%미만, 예를 들어 90% 미만, 80% 미만, 70% 미만, 60% 미만, 50% 미만, 40% 미만, 30% 미만20% 미만, 또는 10% 미만의 DoD을 포함할 수 있다. 일련의 컨디셔닝 사이클에는 두 개 이상의 컨디셔닝 사이클이 있을 수 있다. 일련의 컨디셔닝 사이클 각각에서 DoD는 동일할 수도 있고 다를 수도 있다. 첫번째 사이클 또는 일련의 컨디셔닝 사이클은 장치에 전력을 공급하기 위해 배터리를 사용하기 전의 형성 프로세스의 일부일 수 있다. 일련의 컨디셔닝 사이클 각각의 전압은 일정할 수 도 있고, 또는 일부 실시예에서는 각 컨디셔닝 사이클 마다 전압이 증가할 수 있다.

[0063] 첫 번째 셀 사이클 또는 일련의 컨디셔닝 사이클 동안 적용되는 스택 압력은 약 100psi 내지 약 2500psi일 수 있다. 일부 측면에서, 첫번째 셀 사이클 또는 일련의 컨디셔닝 사이클 동안 적용되는 스택 압력은 약 100psi 내지 약 500psi, 약 500psi 내지 약 1000psi, 약 1000psi 내지 약 1500psi, 약 1500psi 내지 2000psi, 약 2000psi 내지 약 2500psi, 약 100psi 내지 약 1000psi, 약 100psi 내지 약 1500psi, 약 100psi 내지 약 2000psi, 약 500psi 내지 약 2500psi, 약 1000psi 내지 약 2500psi, 약 1500psi 내지 약 2500psi, 약 500psi 내지 약 2000psi, 또는 약 1000psi 내지 약 2000psi일 수 있다. 일부 실시예에서, 첫 번째 셀 사이클 또는 일련의 컨디셔닝 사이클 동안 적용되는 스택 압력은 2500psi보다 클 수 있다. 예시적인 실시예에서, 첫 번째 셀 사이클 또는 일련의 컨디셔닝 사이클 동안 적용되는 스택 압력은 약 1500psi이다. 다른 예시적인 실시예에서, 첫 번째 셀 사이클 또는 일련의 컨디셔닝 사이클 동안 적용되는 스택 압력은 약 300psi이다.

[0064] 스택 압력은 약 300psi보다 낮을 수 있다. 일부 실시예에서, 스택 압력은 약 300psi 미만, 약 250psi 미만, 약 200psi 미만, 약 150psi 미만, 약 100psi 미만, 약 50psi 미만, 약 25psi 미만 또는 약 10psi 미만 일 수 있다.

[0065] 일부 실시예에서, 스택 압력은 전기화학 셀의 수명 전체에 걸쳐 일정하게 유지될 수 있다. 다른 실시예에서, 스택 압력은 하나 이상의 셀 사이클 후에 감소되거나 증가될 수 있다. 예시적인 실시예에서, 스택 압력은 전기화학 셀의 수명 내내 1500psi에서 일정하게 유지될 수 있다. 다른 예시적인 실시예에서, 스택 압력은 첫 번째 셀 사이클 동안 약 1500psi일 수 있으며, 이후 전기화학 셀의 남은 수명 동안 스택 압력은 300psi로 감소된다.

[0066] 한 실시예에서, 애노드 활물질은 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 흑연, 경질 탄소(예를 들어, 비정질 탄소), $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO), 기타 공지된 애노드 활물질과 그 조합과 같은 하나 이상의 재료를 더 포함할 수 있다.

[0067] 일부 실시예에서, 복합 애노드는 선택적으로 하나 이상의 전도성 첨가제를 더 포함할 수 있다. 전도성 첨가제는 전하 밀도를 애노드 전체에 고르게 분포시키는 데 도움이 된다. 전도성 첨가제는 금속 분말, 섬유, 필라멘트, 또는 전자를 전도하는 것으로 알려진 임의의 다른 재료를 포함할 수 있다. 일부 측면에서, 하나 이상의 전도성 첨가제는 탄소 섬유, 흑연, 그래핀, 카본 블랙, 전도성 탄소, 비정질 탄소, 기상성장 탄소섬유(Vapor Grown Carbon Fiber, VGCF), 실리콘-탄소 복합체 및 탄소 나노 튜브와 같은 하나 이상의 전도성 탄소 재료를 포함할 수 있다.

[0068] 일부 실시예에서, 전도성 첨가제는 복합 애노드의 중량을 기준으로 약 0% 내지 약 15%의 양으로 복합 애노드에 존재할 수 있다. 일부 측면에서, 전도성 첨가제는 복합 애노드의 중량을 기준으로 약 0% 내지 약 10% 또는 약 0% 내지 약 5%의 양으로 복합 애노드에 존재할 수 있다. 일부 추가적인 측면에서, 전도성 첨가제는 복합 애노드의 중량을 기준으로 약 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11%, 12%, 13%, 14% 또는 약 15%의 양으로 복합 애노드에 존재할 수 있다. 예시적인 실시예에서, 전도성 첨가제는 복합 애노드의 중량을 기준으로 약

0% 내지 약 5%의 양으로 복합 애노드에 존재한다. 다른 실시예에서, 전도성 첨가제는 복합 애노드에 약 0 중량 % 내지 약 20중량%, 약 0% 중량 내지 약 30중량%, 약 0 중량 % 내지 약 40중량%, 약 0 중량 % 내지 약 50중량% 또는 약 0% 중량 내지 약 60중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0069] 일부 실시예에서, 전도성 첨가제의 평균 입자 크기는 약 5 nm 내지 약 100 nm일 수 있다. 일부 측면에서, 전도성 첨가제의 평균 입자 크기는 약 5 nm 내지 약 10 nm, 약 5 nm 내지 약 20 nm, 약 5 nm 내지 약 30 nm, 약 5 nm 내지 약 40 nm, 약 5 nm 내지 약 50 nm, 약 5 nm 내지 약 60 nm, 약 5 nm 내지 약 70 nm, 약 5 nm 내지 약 80 nm, 약 5 nm 내지 약 90 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 30 nm 내지 약 100 nm, 약 40 nm 내지 약 100 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 약 60 nm 내지 약 100 nm, 약 70 nm 내지 약 100 nm, 약 80 nm 내지 약 100 nm, 약 90 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 20 nm 내지 약 40 nm일 수 있다. 일부 예에서, 전도성 첨가제는 약 30nm의 입자 크기를 가질 수 있다.

[0070] 일부 실시예에서, 복합 애노드는 선택적으로 하나 이상의 고체 전해질 재료를 더 포함할 수 있다. 고체 전해질 재료는 전도성 첨가제와 함께 애노드 전체에서 전하 밀도를 고르게 분포시키는 데 도움이 된다. 하나 이상의 고체 전해질 재료는 산화물, 산황화물, 황화물, 할로겐화물, 질화물 또는 당업계에 공지된 임의의 다른 고체 전해질을 포함할 수 있다. 일부 바람직한 실시예에서, 하나 이상의 고체 전해질 재료는 황화물 고체 전해질 재료, 즉 적어도 하나의 황 성분을 갖는 고체 전해질 재료를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 하나 이상의 고체 전해질은 $Li_2S-P_2S_5$, $Li_2S-P_2S_5-LiI$, $Li_2S-P_2S_5-GeS_2$, $Li2_S-P_2S_5-Li_2O$, $Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$, $Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$, Li_2S-SiS_2, Li_2S-SiS_2-LiI, Li_2S-SiS_2-LiBr, $Li_2S-S-SiS_2-LiCl$, $Li_2S-S-SiS_2-B_2S_3-LiI$, $Li_2S-S-SiS_2-P_2S_5-LiI$, $Li_2S-B_2S_3$, $Li_2S-P_2S_5-Z_mS_n$ (m 및 n은 양수, Z 는 Ge, Zn 또는 Ga), Li_2S-GeS_2, $Li_2S-S-SiS_2-Li_3PO_4$, 및 $Li_2S-S-SiS_2-Li_xMO_y$ (x 및 y 는 양수, M 은 P, Si, Ge, B, Al, Ga 또는 In)와 같은 하나 이상의 재료의 조합을 포함할 수 있다

[0071] 다른 실시예에서, 고체 전해질 재료는 Li_3PS_4, $Li_4P_2S_6$, $Li_7P_3S_{11}$, $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 및 $Li_{10}SnP_2S_{12}$ 중 하나 이상일 수 있다. 추가 실시예에서, 고체 전해질은 Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br 및 Li_6PS_5I 중 하나 이상일 수 있거나 식 $Li_{7-y}PS_{6-y}X_y$ 로 표현될 수 있으며, 여기서 "X"는 적어도 하나의 할로겐 및/또는 적어도 하나의 유사 할로겐을 나타낸다. 여기서 $0 < y \leq 2.0$이고 할로겐은 F, Cl, Br, I 중 하나 이상일 수 있고 유사 할로겐은 N, NH, NH_2, NO, NO_2, BF_4, BH_4, AlH_4, CN 및 SCN 중 하나 이상일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 고체 전해질 재료는 식 $Li_{8-y-z}P_2S_{9-y-z}X_yW_z$ (여기서 "X" 및 "W"는 적어도 하나의 할로겐 및/또는 적어도 하나의 유사 할로겐을 나타내고, $0 \leq y \leq 1$ 및 $0 \leq z \leq 1$)로 표현될 수 있으며, 여기서 할로겐은 F, Cl, Br, I 중 하나 이상일 수 있고 유사 할로겐은 N, NH, NH_2, NO, NO_2, BF_4, BH_4, AlH_4, CN 및 SCN 중 하나 이상일 수 있다.

[0072] 일부 측면에서, 고체 전해질 재료는 복합 애노드의 중량을 기준으로 약 0% 내지 약 60%의 양으로 복합 애노드에 존재할 수 있으며; 예를 들어, 고체 전해질은 복합 애노드에 약 0 중량 % 내지 약 10중량%, 약 0 중량 % 내지 약 20중량%, 약 0% 내지 약 30중량%, 약 0 중량 % 내지 약 40% 중량, 약 0 중량 % 내지 약 50% 중량, 약 10 중량 % 내지 약 60% 중량, 약 20 중량 % 내지 약 60% 중량, 약 30 중량 % 내지 약 60 중량 %, 약 40 중량 % 내지 약 중량 60% 또는 약 50 중량 % 내지 약 60 중량 %의 양으로 존재할 수 있다. 일부 측면에서, 고체 전해질 재료는 복합 애노드의 중량 기준으로 약 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50 %, 55% 또는 60%의 양으로 복합 애노드에 존재할 수있다. 예시적인 실시예에서, 고체 전해질 재료는 복합 애노드의 중량을 기준으로 약 35% 내지 약 45%의 양으로 존재한다.

[0073] 복합 애노드는 바인더를 더 포함할 수 있다. 바인더는 복합 애노드를 집전체에 접착하는 데 도움을 주며, 복합체 성분들이 전자/이온 이동성을 보장할 만큼 충분히 가깝게 유지하면서 균열 형성을 견디는 데 필요한 구조적 완전성(integrity)을 복합 애노드에 제공한다. 바인더는 고체 전해질 재료와 혼합될 때 유연한 매트릭스를 형성할 수도 있다. 바인더는 추가로 실리콘 활물질 및 전도성 첨가제를 전해질 매트릭스에 부유(suspended)시킴으로써, 실리콘 재료가 팽창 및 수축하는 동안 전극층이 입자 간 접촉을 유지하도록 한다. 일부 실시예에서, 바인더는 비닐리덴 플루오라이드(VdF), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 이들의 유도체를 구조 단위로서 함유하는 플루오로수지를 포함할 수 있다. 일부 추가적인 실시예에서, 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리헥사플루오로프로필렌(PHFP)과 같은 단독중합체, 및 VdF와 HFP의 공중합체, 예를 들어 폴리(비닐렌 디플루오라이드-헥사플루오로프로필렌) 공중합체(PVdF-HFP)와 같은 이원 공중합체를 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 바인더는 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS), 스티

렌-이소프렌 블록 공중합체(SIS), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 니트릴-부틸렌 고무(NBR), 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리(메타크릴레이트)니트릴-부타디엔 고무(PMMA-NBR), 에틸렌 프로필렌 디엔 모노머 고무(EPDM) 등일 수 있으나 이에 제한되지 않는 열가소성 엘라스토머일 수 있다.

[0074] 추가 실시예에서, 바인더는 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸(메트)아크릴레이트, 폴리이소프로필(메트)아크릴레이트, 폴리이소부틸(메트)아크릴레이트, 폴리부틸(메트)아크릴레이트 등 일 수 있으나 이에 제한되지 않는 아크릴 수지 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 또 다른 실시예에서, 바인더는 폴리우레아, 폴리아미드 종이, 폴리이미드, 폴리에스테르 등일 수 있으나 이에 제한되지 않는 중축합 중합체 중 하나 이상일 수있다. 또 다른 추가 실시예에서, 바인더는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(ABR), 폴리스티렌 니트릴-부타디엔 고무(PS-NBR) 및 이들의 혼합물일 수 있으나 이에 제한되지 않는 니트릴 고무 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0075] 바람직한 실시예에서, 바인더는 스티렌계 블록 공중합체를 포함할 수 있다. 예시적인 실시예에서, 바인더는 SEBS를 포함할 수 있다. 또 다른 예시적인 실시예에서, 바인더는 SEBS 및 SBS를 포함한다.

[0076] 일부 측면에서, 바인더는 복합 애노드의 중량을 기준으로 약 0% 내지 약 20%의 양으로 복합 애노드에 존재할 수 있으며; 예를 들어, 바인더는 복합 애노드에 약 0% 내지 약 5%, 약 0% 내지 약 10%, 약 0% 내지 약 15%, 약 5% 내지 약 20%, 약 10% 내지 약 20%, 또는 약 15% 내지 약 20%의 양으로 존재할 수 있다. 예시적인 실시예에서, 바인더는 복합 애노드에 약 4중량% 내지 약 5중량%의 양으로 존재한다. 다른 예시적인 실시예에서, 바인더는 복합 애노드에 약 2 중량%의 양으로 존재한다.

[0077] 본 명세서에서는 본 개시에 따른 복합 애노드, 캐소드 층, 및 고체 전해질 층(즉, 분리막 층)을 포함하는 고체 전기화학 셀이 제공된다. 고체 전해질 층은 복합 애노드와 캐소드 층 사이에 배치된다. 일부 실시예에서, 고체 전기화학 셀은 제1 집전체 층 및 제2 집전체 층을 더 포함하며, 여기서 제1 집전체 층은 복합 애노드에 인접하게 배치되고, 제2 집전체 층은 캐소드 층에 인접하게 배치된다..

[0078] 바람직하게는, 전기화학 셀의 복합 애노드는 리튬화 후 10 중량% 미만의 $Li_{15}Si_4$를 포함한다. 예를 들어, 본 발명의 복합 애노드는 리튬화 후 10 중량% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 9 중량% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 8 중량% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 7 중량% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 6 중량% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 5 중량% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 4 중량% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 3 중량% 미만의 $Li_{15}Si_4$, 2 중량% 미만의 $Li_{15}Si_4$ 또는 1 중량% 미만 $Li_{15}Si_4$를 포함할 수 있다.

[0079] 캐소드 층은 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ ($0<a<1$, $0<b<1$, $0<c<1$, $a+b+c=1$)로 표현될 수 있는 니켈-망간-코발트("NMC")와 또는 예를 들어 NMC 111 ($LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$), NMC 433 ($LiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O_2$), NMC 532 ($LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$), NMC 622 ($LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$), NMC 811 ($LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$) 또는 이들의 조합과 같은 캐소드 활물질을 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 캐소드 활물질은 V_2O_5, V_6O_{13}, MoO_3, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_{1-Y}Co_YO_2$, $LiCo_{1-Y}Mn_YO_2$, $LiNi_{1-Y}Mn_YO_2$ ($0\leq Y<1$), $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$ ($0<a<2$, $0<b<2$, $0<c<2$, $a+b+c=2$), $LiMn_{2-Z}Ni_ZO_4$, $LiMn_{2-Z}Co_ZO_4$ ($0<Z<2$), $LiCoPO_4$, $LiFePO_4$, CuO, $Li(Ni_aCo_bAl_c)O_2$ ($0<a<1$, $0<b<1$, $0<c<1$, $a+b+c=1$) 또는 이들의 조합일 수 있으나 이에 제한되지 않는 코팅되거나 코팅되지 않은 금속 산화물 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 또 다른 실시예에서, 캐소드 활물질은 황화티타늄(TiS_2), 황화몰리브덴(MoS_2), 황화철(FeS, FeS_2), 황화구리(CuS) 및 니켈 황화물(Ni_3S_2) 또는 이들의 조합일 수 있으나 이에 제한되지 않는 코팅되거나 코팅되지 않은 금속 황화물 중 하나 이상을 포함할수 있다. 다른 실시예에서, 캐소드 활물질은 불화철(FeF_2, FeF_3), 불화구리(CuF_2), 불화아연(ZnF_2), 불화티타늄(TiF_4)을 불화니켈(NiF_2)일 수 있지만 이에 제한되지 않는 금속 불화물 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0080] 캐소드 층은 하나 이상의 전도성 첨가제를 포함할 수 있다. 전도성 첨가제는 금속 분말, 섬유, 필라멘트, 또는 전자를 전도하는 것으로 알려진 임의의 다른 재료를 포함할 수 있다. 일부 측면에서, 하나 이상의 전도성 첨가제는 탄소 섬유, 흑연, 그래핀, 카본 블랙, 전도성 탄소, 비정질 탄소, VGCF, 실리콘-탄소 복합체 및 탄소 나노튜브와 같은 하나 이상의 전도성 탄소 재료를 포함할 수 있다. 일부 측면에서, 전도성 첨가제는 캐소드 층에 약 1% 내지 약 10%의 양으로 존재할 수 있다.

[0081] 캐소드 층은 하나 이상의 고체 전해질을 포함할 수 있다. 하나 이상의 고체 전해질은 산화물, 산황화물, 황화물, 할로겐화물, 질화물, 또는 당업계에 공지된 임의의 다른 고체 전해질을 포함할 수 있다. 일부 바람직한

실시예에서, 하나 이상의 고체 전해질은 황화물 고체 전해질을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 고체 전해질은 $Li_2S-P_2S_5$, $Li_2S-P_2S_5-LiI$, $Li_2S-P_2S_5-GeS_2$, $Li_2S-P_2S_5-Li_2O$, $Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$, $Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$, Li_2S-SiS_2, Li_2S-SiS_2-LiI, Li_2S-SiS_2-LiBr, $Li_2S-S-SiS_2-LiCl$, $Li_2S-S-SiS_2-B_2S_3-LiI$, $Li_2S-S-SiS_2-P_2S_5-LiI$, $Li_2S-B_2S_3$, $Li_2S-P_2S_5-Z_mS_n$ (여기에서 m 및n 은 양수이고, Z는 Ge, Zn 또는 Ga), Li_2S-GeS_2, $Li_{2-}S-S-SiS_2-Li_3PO_4$, and $Li_2S-S-SiS_2-Li_xMO_y$ (여기에서 x 및y은 양수이고, M 은 P, Si, Ge, B, Al, Ga 또는In)와 같은 하나 이상의 재료의 조합을 포함한다. 다른 실시예에서, 고체 전해질은 Li_3PS_4, $Li_4P_2S_6$, $Li_7P_3S_{11}$, $Li_{10}GeP_2S_{12}$, 및 $Li_{10}SnP_2S_{12}$ 중 하나 이상일 수 있다. 추가 실시예에서, 고체 전해질은 Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br 및 Li_6PS_5I 중 하나 이상이거나 식 $Li_{7-y}PS_{6-y}X_y$ 로 표현될 수 있으며, 여기서 "X"는 적어도 하나의 할로겐 및/또는 적어도 하나의 유사 할로겐을 나타내며, $0 < y \leq 2.0$이고, 적어도 하나의 할로겐은 F, Cl, Br 및 I 중 하나 이상일 수 있고, 적어도 하나의 유사 할로겐은 NH, NH_2, NO, NO_2, BF_4, BH_4, AlH_4, CN 및SCN 중 하나 이상일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 고체 전해질은 식 $Li_{8-y-z}P_2S_{9-y-z}X_yW_z$ (여기서 "X" 및 "W"는 적어도 하나의 할로겐 원소 및/또는 유사 할로겐을 나타내고 $0 \leq y \leq 1$ 및 $0 \leq z \leq 1$)로 표현되며, 할로겐은 F, Cl, Br 및 I 중 하나 이상일 수 있고 유사 할로겐은, NH, NH_2, NO, NO_2, BF_4, BH_4, AlH_4, CN 및 SCN 중 하나일 수 있다. 일부 측면에서, 고체 전해질은 캐소드 층에 약 5% 내지 약 20%의 양으로 존재할 수 있다.

[0082] 캐소드 층은 하나 이상의 바인더를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 바인더는 비닐리덴 플루오라이드(VdF), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 이들의 유도체를 구조 단위로 포함하는 플루오로수지를 포함할 수 있다. 구체적 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리헥사플루오로프로필렌(PHFP), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등의 단독중합체, 및 VdF와 HFP의 공중합체, 예를 들어 폴리(비닐렌디플루오라이드-헥사플루오로프로필렌) 공중합체(PVdF-HFP)와 같은 이원 공중합체를 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 바인더는 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS), 스티렌-이소프렌 블록 공중합체(SIS), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 니트릴-부틸렌 고무(NBR), 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리(메타크릴레이트)니트릴-부타디엔 고무(PMMA-NBR) 등일 수 있으나 이에 제한되지 않는 열가소성 엘라스토머 중 하나 이상일 수 있다. 추가 실시예에서, 바인더는 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸(메트)아크릴레이트, 폴리이소프로필(메트)아크릴레이트, 폴리이소부틸(메트)아크릴레이트, 폴리부틸(메트)아크릴레이트 등 일 수 있으나 이에 제한되지 않는 아크릴 수지 중 하나 이상일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 바인더는 폴리우레아, 폴리아미드 종이, 폴리이미드, 폴리에스테르 등일 수 있으나 이에 제한되지 않는 중축합 중합체 중 하나 이상일 수 있다. 더 추가적인 실시예에서, 바인더는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(ABR), 폴리스티렌 니트릴-부타디엔 고무(PS-NBR), 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체 고무(EPDM) 및 이들의 혼합물 일 수 있으나 이에 제한되지 않는 니트릴 고무 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 일부 측면에서, 바인더는 캐소드 층에 약 0% 내지 약 5%의 양으로 존재할 수 있다.

[0083] 전해질 층(본명세서에서 "분리막 층"으로도 지칭됨)은 하나 이상의 고체 전해질을 포함할 수 있다. 하나 이상의 고체 전해질은 산화물, 산황화물, 황화물, 할로겐화물, 질화물, 또는 당업계에 공지된 임의의 다른 고체 전해질을 포함할 수 있다. 일부 바람직한 실시예에서, 하나 이상의 고체 전해질은 황화물 고체 전해질을 포함할 수 있다. 일부 측면에서, 하나 이상의 황화물 고체 전해질은 $Li_2S-P_2S_5$, $Li_2S-P_2S_5-LiI$, $Li_2S-P_2S_5-GeS_2$, $Li_2S-P_2S_5-Li_2O$, $Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$, $Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$, Li_2S-SiS_2, Li_2S-SiS_2-LiI, Li_2S-SiS_2-LiBr, $Li_2S-S-SiS_2-LiCl$, $Li_2S-S-SiS_2-B_2S_3-LiI$, $Li_2S-S-SiS_2-P_2S_5-LiI$, $Li_2S-B_2S_3$, $Li_2S-P_2S_5-Z_mS_n$ (여기에서 m 및 n 은 양수이고, Z는 Ge, Zn 또는 Ga), Li_2S-GeS_2, $Li_{2-}S-S-SiS_2-Li_3PO_4$, 및 $Li_2S-S-SiS_2-Li_xMO_y$ (여기에서 x 및y는 양수이고, M 은 P, Si, Ge, B, Al, Ga 또는In)와 같은 하나 이상의 재료의 조합을 포함한다. 일부 실시예에서, 하나 이상의 고체 전해질 재료는 Li_3PS_4, $Li_4P_2S_6$, $Li_7P_3S_{11}$, $Li_{10}GeP_2S_{12}$, $Li_{10}SnP_2S_{12}$ 및 이들의 조합일 수 있다. 다른 실시예에서, 하나 이상의 고체 전해질 재료는Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br 및 Li_6PS_5I 일 수 있거나 식 $Li_{7-y}PS_{6-y}X_y$로 표현될 수 있으며, 여기서 "X"는 적어도 하나의 할로겐 및/또는 적어도 하나의 유사 할로겐을 나타내고, 여기서 $0 < y \leq 2.0$이고, 할로겐은 F, Cl, Br, I 및 이들의 조합 중 하나 이상일 수 있고 유사 할로겐은 N, NH, NH_2, NO, NO_2, BF_4, BH_4, AlH_4, CN, SCN 및 이들의 조합 중 하나 이상일 수 있다. 다른 실시예에서, 하나 이상의 고체 전해질 재료는 식 $Li_{8-y-z}P_2S_{9-y-z}X_yW_z$ (여기서 "X" 및 "W"는 적어도 하나의 할로겐 및/또는 적어도 하나의 유사 할로겐이며, $0 \leq y \leq 1$ 및 $0 \leq z \leq 1$)로 나타낼 수 있으며, 할로겐은 F, Cl, Br 및 I 중 하나 이

상일 수 있고 유사 할로겐은 N, NH, NH_2, NO, NO_2, BF_4, BH_4, AlH_4, CN, SCN 및 이들의 조합 중 하나 이상일 수 있다.

[0084] 전해질 층은 하나 이상의 바인더를 더 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 바인더는 비닐리덴 플루오라이드(VdF), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 이들의 유도체를 구조 단위로 포함하는 플루오로수지를 포함할 수 있다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리헥사플루오로프로필렌(PHFP) 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등의 단독 중합체, 및 VdF와 HFP의 공중합체, 예를 들어 폴리(비닐렌 디플루오라이드-헥사플루오로프로필렌) 공중합체(PVdF-HFP) 등과 같은 이원 공중합체를 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 바인더는 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체(SBS), 스티렌-이소프렌 블록 공중합체(SIS), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(SEBS), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 니트릴-부틸렌 고무(NBR), 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리(메타크릴레이트)니트릴-부타디엔 고무(PMMA-NBR) 등 일수 있으나 이에 제한되지 않는 열가소성 엘라스토머 중 하나 이상일 수 있다. 바인더는 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸(메트)아크릴레이트, 폴리이소프로필(메트)아크릴레이트, 폴리이소부틸(메트)아크릴레이트, 폴리부틸(메트)아크릴레이트 등 일 수 있으나 이에 제한되지 않는 아크릴 수지 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 또 다른 실시예에서, 바인더는 폴리우레아, 폴리아미드 종이, 폴리이미드, 폴리에스테르 등일 수 있으나 이에 제한되지 않는 중축합 중합체 중 하나 이상일 수있다. 또 다른 실시예에서, 바인더는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(ABR), 폴리스티렌 니트릴-부타디엔 고무(PS-NBR), 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체 고무(EPDM) 및 이들의 혼합물일 수 있으나 이에 제한되지 않는 니트릴 고무 중 하나 이상일 수 있다. 일부 측면에서, 바인더는 전해질 층에 약 0중량% 내지 약 20중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0085] 일부 실시예에서, 전해질 층은 약 10㎛ 내지 약 40㎛의 두께를 가질 수 있다. 일부 측면에서, 전해질 층은 약 10 ㎛ 내지 약 20 ㎛, 약 10 ㎛ 내지 약 30 ㎛, 약 20 ㎛ 내지 약 30 ㎛, 약 20 ㎛ 내지 약 40 ㎛ 또는 약 30 ㎛ 내지 약 40 ㎛의 두께를 가질 수 있다. 일부 추가적인 측면에서, 전해질 층은 약 10 ㎛, 11 ㎛, 12 ㎛, 13 ㎛, 14 ㎛, 15 ㎛, 16 ㎛, 17 ㎛, 18 ㎛, 19 ㎛, 20 ㎛, 21 ㎛, 22㎛, 23㎛, 24㎛, 25㎛, 26㎛, 27㎛, 28㎛, 29㎛, 30㎛, 31㎛, 32㎛, 33㎛, 34㎛, 35㎛, 36㎛, 37㎛, 38㎛, 39㎛ 또는 약 40㎛의 두께를 가질수 있다.

[0086] 제1 집전체 및 제2 집전체는 구리, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 스테인리스강, 마그네슘, 철, 아연, 인듐, 게르마늄, 은, 백금 또는 금 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 집전체는 복합 애노드 또는 캐소드 층에 인접한 탄소 코팅을 더 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 제1 집전체 또는 제2 집전체는 약 5㎛ 내지 약 10㎛의 두께를 가질 수 있다. 바람직한 실시예에서, 제1 집전체는 구리, 니켈 및/또는 강철을 포함한다.

[0087] 일반적으로, 첫번째 셀 사이클 동안 더 높은 스택 압력을 가하면, 전기화학 셀은 첫번째 셀 사이클 동안 더 낮은 스택 압력이 가해진 전기화학 셀에 비해 더 큰 용량 유지율(capacity retention)을 가질 수 있다.

[0088] 전기화학 셀의 캐소드 층의 비용량은 매 충전/방전 사이클 후에 감소하지만, 본 발명의 전기화학 셀의 캐소드 층의 비용량 감소는 마이크로-스케일 실리콘을 사용하는 전기화학 셀에 비해 작아진다. 일부 실시예에서, 본 발명의 전기화학 셀의 캐소드 층은 적어도 100 사이클 동안 100 mAh/g 초과의 비용량을 가질 수 있다. 예를 들어, 전기화학 셀의 캐소드층은 100회, 150회, 200회, 250회, 300회, 400회, 500회, 600회, 700회, 800회 또는 800회 초과의 사이클 이후에 100mAh/g보다 큰 비용량을 가질 수 있다.

[0089] 일부 실시예에서, 본 개시의 전기화학 셀은 마이크로-스케일 실리콘을 포함하는 복합 애노드를 갖는 셀에 비해 증가된 보유 용량을 갖는다. 일부 실시예에서, 전기화학 셀은 100회 이상의 사이클 후에 약 80% 이상의 용량 유지율을 가질 수 있으며; 예를 들어, 전기화학 셀은 약 100회, 200회, 300회, 400회, 500회, 600회, 700회, 800회, 900회, 1000회 또는 1000회 초과의 사이클 이후에 약 80% 이상의 용량 유지율을 가질 수 있다.

[0090] 일부 실시예에서, 본 개시의 전기화학 셀은 집전체; 및 실리콘 또는 그 합금, 적어도 하나의 고체 전해질 재료, 및 적어도 하나의 바인더 재료를 포함하는 복합 애노드를 포함하며, 전기화학 셀 내에서는 5회 이상의 사이클 후에 집전체와 복합 애노드 사이에 물리적 분리 또는 리프트오프가 없으며; 예를 들어, 10회, 25회, 50회, 75회, 100회, 200회, 300회, 400회, 500회, 600회, 700회, 800회, 900회, 1000회 또는 약 1000회 초과의 사이클 이후 집전체와 복합 애노드 사이에 물리적 분리 또는 리프트오프가 없다.

[0091] 또한, 본 명세서에서는 고체 전기화학 셀에 사용하기 위한 복합 애노드를 준비하는 방법이 제공된다. 방법은 a) 실리콘 또는 그 합금, 적어도 하나의 고체 전해질 재료 및 적어도 하나의 바인더 재료를 조합하는 단계; b) 복합 혼합물을 형성하기 위해 실리콘 또는 그 합금, 적어도 하나의 고체 전해질 재료 및 적어도 하나의 바인더 재

료를 혼합하는 단계; c) 슬러리를 형성하기 위해 복합 혼합물에 용매를 첨가하는 단계; d) 슬러리를 기판 위에 캐스팅하는 단계; 및 e) 복합 애노드를 형성하기 위해 슬러리를 건조하는 단계를 포함한다.

[0092] 일부 실시예에서, 용매는 비양성자성 탄화수소, 에스테르, 에테르, 니트릴, 또는 이들의 조합 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있지만 이에 제한되지는 않는다. 또 다른 측면에서, 비양성자성 탄화수소는 자일렌, 톨루엔, 벤젠, 메틸 벤젠, 헥산, 헵탄, 옥탄, 알칸, 이소파라핀계 탄화수소 또는 이들의 조합 중 하나로부터 선택될 수 있지만 이에 제한되지는 않는다. 또 다른 측면에서, 에스테르는 부틸 부티레이트, 이소부틸 이소부티레이트 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 또는 그 조합 중 하나로부터 선택될 수 있으나 이에 제한되지는 않는다. 또 다른 측면에서, 에테르는 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 벤질 에테르 또는 이들의 조합 중 하나로부터 선택될 수 있지만 이에 제한되지는 않는다. 또 다른 측면에서, 니트릴은 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 피롤리딘 또는 이들의 조합 중 하나로부터 선택될 수 있지만 이에 제한되지는 않는다.

[0093] 기판 위에서 복합 애노드를 건조시킨 후, 복합 애노드의 밀도가 증가되도록 애노드는 치밀화된다. 치밀화 방법은 당업자에게 잘 알려져 있다. 바람직한 실시예에서, 치밀화는 캘린더링(calendaring) 또는 예를 들어 선형 프레스를 이용한 프레싱에 의해 달성된다. 일부 실시예에서, 치밀화 동안의 온도는 약 80℃ 에서 약 140℃일 수 있다. 복합 애노드의 밀도는 치밀화 조건뿐만 아니라 복합 애노드의 제형에 따라 달라질 것이라는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 복합 애노드의 밀도를 증가시키면 복합 애노드의 다공도가 감소하여, 입자들 사이의 접촉이 개선되고 복합 애노드의 저항이 낮아진다.

[0094] 일부 실시예에서, 치밀화 후 복합 애노드의 밀도는 약 1 g/cm^3 내지 약 1.75 g/cm^3; 예를 들어, 치밀화 후 복합 애노드의 밀도는 약 $1g/cm^3$, $1.05g/cm^3$, $1.1g/cm^3$, $1.15g/cm^3$, $1.2g/cm^3$, $1.25g/cm^3$, $1.3g/cm^3$, $1.35g/cm^3$, $1.4g/cm^3$, $1.45g/cm^3$, $1.5g/cm^3$, $1.55g/cm^3$, $1.6g/cm^3$, $1.65g/cm^3$, $1.7g/cm^3$ 또는 약 $1.75g/cm^3$ 일 수 있다. 다른 예에서, 치밀화 후 복합 애노드의 밀도는 약 1 g/cm^3 내지 약 1.1 g/cm^3, 약 1 g/cm^3 내지 약 1.2 g/cm^3, 약 1 g/cm^3 내지 약 1.3 g/cm^3, 약 $1g/cm^3$ 내지 약 $1.4g/cm^3$, 약 $1g/cm^3$ 내지 약 $1.5g/cm^3$, 약 $1g/cm^3$ 내지 약 $1.6g/cm^3$, 약 $1g/cm^3$ 내지 약 $1.7g/cm^3$, 약 $1.1g/cm^3$ 내지 약 $1.75g/cm^3$, 약 $1.2g/cm^3$ 내지 약 $1.75g/cm^3$, 약 $1.3g/cm^3$ 내지 약 $1.75g/cm^3$, 약 $1.4g/cm^3$ 내지 약 $1.75g/cm^3$, 약 1.5g $/cm^3$ 내지 약 $1.75g/cm^3$, 약 $1.6g/cm^3$ 내지 약 $1.75g/cm^3$, 또는 약 $1.7g/cm^3$ 내지 약 $1.75g/cm^3$ 일 수 있다.

[0095] 복합 애노드는 약 25% 내지 약 50%의 다공성을 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 복합 애노드는 약 25% 내지 약 30%, 약 25% 내지 약 35%, 약 25% 내지 약 40%, 약 25% 내지 약 45%, 약 25% 내지 약 50%, 약 30% 내지 약 50%, 약 35% 내지 약 50%, 약 40% 내지 약 50%, 또는 약 45% 내지 약 50% 의 다공성을 가질 수 있다.

[0096] 본 명세서에서는 애노드 활물질, 고체 전해질 재료, 전도성 첨가제 및 바인더를 포함하는 애노드 조성물이 더 제공되며, 여기서 조성물은 약 1 g/cm^3 내지 약 1.75 g/cm^3의 밀도를 갖는다. 애노드 활물질, 고체 전해질 재료, 전도성 첨가제 및 바인더는 본 개시에서 앞서 설명된 재료 중 임의의 재료 및 본 개시에서 앞서 정의된 임의의 양으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시예에서, 조성물은 약 100psi 내지 약 2500psi 또는 2500psi 초과의 스택 압력을 받을 수 있다.

[0097] 예시적인 실시예에서, 본 발명의 복합 애노드는 복합 애노드의 약 85 중량%의 실리콘, 복합 애노드의 약 10 중량%의 전도성 첨가제, 및 복합 애노드의 약 5중량%의 바인더를 포함한다.

[0098] 다른 예시적인 실시예에서, 본 발명의 복합 애노드는 복합 애노드의 약 48 중량 % 내지 약 52중량%의 실리콘, 복합 애노드의 약 2중량% 내지 약 6중량%의 바인더, 복합 애노드의 약 44% 내지 약 48중량% 고체 전해질을 포함한다. 추가 구성에서, 본 발명의 복합 애노드는 복합 애노드의 약 50 중량% 실리콘, 복합 애노드의 약 4 중량% 바인더 및 복합 애노드의 약 46중량%의 고체 전해질을 포함한다.

[0099] 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에 사용된 모든 기술 및 과학 용어는 본 개시 내용이 속하는 기술 분야의 당업자가 일반적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에 기술된 것과 유사하거나 동등한 임의의 방법 및 재료가 본 개시내용의 주제를 실시하거나 시험하는 데 사용될 수 있지만, 바람직한 방법 및 재료가 기술된다. 본 개시의 목적을 위해, 다음 용어들이 아래에 정의된다.

[0100] 농도, 양 및 기타 수치 데이터는 본 명세서에서 범위 형식으로 표현되거나 제시될 수 있다. 이러한 범위 형식은

단지 편의와 간결성을 위해 사용되며, 해당 범위의 한계로 명시적으로 언급된 수치 값뿐만 아니라 해당 범위 내에 포함되는 모든 개별 수치 값 또는 하위 범위가 명시적으로 언급된 것처럼 포함되는 것으로 이해되어야 한다. 예시로서, "약 2 내지 약 50"의 수치 범위는 2 내지 50의 명시적으로 인용된 값뿐만 아니라 표시된 범위 내의 모든 개별 값 및 하위 범위를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 따라서 이 수치 범위에는 2, 2.4, 3, 3.7, 4, 5.5, 10, 10.1, 14, 15, 15.98, 20, 20.13, 23, 25.06, 30, 35.1, 38.0, 40, 44, 44.6, 45, 48 와 같은 개별 값 및 1 내지 3, 2 내지 4, 5 내지 10, 5 내지 20, 5 내지 25, 5 내지 30, 5 내지 35, 5 내지 40, 5 내지 50, 2 내지 10, 2 내지 20, 2 내지 30, 2 내지 40, 2 내지 50 등과 같은 하위 범위가 포함된다. 이 원칙은 최소값 또는 최대값으로서 하나의 숫자 값만 명시된 범위에도 적용된다. 또한 이러한 해석은 범위의 폭이나 설명되는 특성에 관계없이 적용되어야 한다.

[0101] "약"이라는 용어는 당업자에 의해 이해될 것이며, 그것이 사용되는 맥락에 따라 어느 정도 변동이 있을 수 있다. 본 명세서에서 측정 가능한 값, 예를 들어 양, 시간 기간 등을 언급할 때, "약"이라는 용어는 지정된 값에서 ±10%의 변동, 즉, ±5%, ±1%, 및 ±0.1%를 포함하는 범위를 의미하며, 이러한 변동은 개시된 방법을 수행하는데 적절하다.

[0102] 본 개시에서, "포함하다(comprises)", "포함하는(comprising)", "함유하는(containing)" 및 "가지는(having)" 등은 미국 특허법에서 그들에게 부여된 의미를 가질 수 있고 "포함한다(includes)", "포함하는(including)"등을 의미할 수 있으며, 일반적으로 개방형 용어(open ended terms)로 해석된다. "구성된(consisting of)" 또는 "구성되다(consists of)"라는 용어는 폐쇄형 용어이며, 해당 용어와 관련하여 구체적으로 나열된 성분, 구조, 단계 등을 포함하며, 미국 특허법에 따른다. "본질적으로 구성되는(consisting essentially of)" 또는 "본질적으로 구성되다(consists essentially of)"는 미국 특허법에서 일반적으로 부여하는 의미를 갖는다. 특히, 이러한 용어는 일반적으로 폐쇄적인 용어로 간주되지만, 관련하여 사용되는 항목의 기본적이고 새로운 특성이나 기능에 실질적으로 영향을 미치지 않는 추가 항목, 재료, 성분, 단계 또는 요소를 포함하는 것을 허용한다. 예를 들어, 성분에 존재하지만 성분의 특성이나 특성에 영향을 주지 않는 미량 원소는 이러한 용어를 따르는 항목 목록에 명시적으로 언급되지 않더라도 "본질적으로 구성되는" 언어로 존재하는 경우 허용된다. 본 명세서에서 "포함하는(comprising)" 또는 "포함하는(including)"과 같은 개방형 용어를 사용할 때, "본질적으로 구성되는" 언어뿐만 아니라 "구성되는" 언어도 명시적으로 언급된 것처럼 직접적인 지원이 제공된다고 이해되며, 그 반대도 마찬가지이다.

[0103] **예시적인 실시예**

[0104] 제1 실시예: 전기화학 셀을 위한 복합 애노드에 있어서, 상기 복합 애노드의 적어도 약 30 중량%의 실리콘 또는 이의 합금; 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 40 중량%의 고체 전해질 재료; 및 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 바인더를 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0105] 제2 실시예: 제1 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 10 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0106] 제3 실시예: 제1 실시예 또는 제2 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 50 nm 내지 약 80 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0107] 제4 실시예: 제1 실시예 내지 제3 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 15 중량%의 전도성 첨가제를 더 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0108] 제5 실시예: 제4 실시예에 있어서, 상기 전도성 첨가제는 탄소를 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0109] 제6 실시예: 제4 실시예에 있어서, 상기 전도성 첨가제는 약 5 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0110] 제7 실시예: 제1 실시예 내지 제6 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 50 nm의 결정자 크기(crystallite size)를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0111] 제8 실시예: 제1 실시예 내지 제7 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 20 nm의 결정자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0112] 제9 실시예: 제1 실시예 내지 제8 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 $20 m^2/g$ 미만의 표면적을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0113] 제10 실시예: 제1 실시예 내지 제8 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 m^2/g 내지 약 50 m^2/g의 표면적을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0114] 제11 실시예: 제1 실시예 내지 제10 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 m^2/g 내지 약 20 m^2/g의 표면적을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0115] 제12 실시예: 제1 실시예 내지 제11 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 복합 애노드는 약 1 g/cm^3 내지 약 1.75 g/cm^3의 밀도를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0116] 제13 실시예: 제1 실시예 내지 제12 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 주석, 게르마늄, 흑연, $Li_4Ti_5O_{12}$, 경질 탄소 또는 이들의 조합을 포함하는 애노드 활물질을 더 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0117] 제14 실시예: 제1 실시예 내지 제13 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 복합 애노드의 약 30 중량% 내지 약 98 중량%의 양으로 존재하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0118] 제15 실시예: 제1 실시예 내지 제14 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 복합 애노드의 적어도 약 40 중량%의 양으로 존재하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0119] 제16 실시예: 전기화학 셀을 위한 복합 애노드로서, 상기 복합 애노드의 적어도 약 30 중량%의 실리콘 또는 이의 합금; 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 40 중량%의 고체 전해질 재료; 및 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 바인더를 포함하고, 상기 실리콘은 약 10 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기; 약 1 nm 내지 약 20 nm의 결정자 크기 및 약 1m^2/g 내지 약 20m^2/g의 표면적, 중 두 개 이상의 특성을 가지는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0120] 제17 실시예: 제1 실시예 내지 제16 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 1:50 내지 약 50:1의 결정자 크기 대 표면적의 비율(nm:m^2/g)을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0121] 제18 실시예: 제1 실시예 내지 제17 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 1:300 내지 약 1:1의 결정자 크기 대 입자 크기의 비율(nm:nm)을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0122] 제19 실시예: 제1 실시예에 내지 제18 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 1:300 내지 약 50:10의 표면적 대 입자 크기의 비율(m^2/g:nm)을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드.

[0123] 제20 실시예: 복합 애노드, 캐소드 및 전해질 층을 포함하는 전기화학 셀로서, 상기 복합 애노드는 상기 복합 애노드의 적어도 약 30 중량%의 실리콘 또는 이의 합금, 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 40 중량%의 고체 전해질 재료, 및 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 바인더를 포함하는, 전기화학 셀.

[0124] 제21 실시예: 제20 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 10 nm 내지 약 300 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀.

[0125] 제22 실시예: 제20 실시예 또는 제21 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 50 nm 내지 약 80 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀.

[0126] 제23 실시예: 제20 실시예 내지 제22 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 복합 애노드는 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 15 중량%의 전도성 첨가제를 더 포함하는, 전기화학 셀.

[0127] 제24 실시예: 제23 실시예에 있어서, 상기 전도성 첨가제는 탄소를 포함하는, 전기화학 셀.

[0128] 제25 실시예: 제23 실시예에 있어서, 상기 전도성 첨가제는 약 5 nm 내지 약 300 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀.

[0129] 제26 실시예:제20 실시예 내지 제25 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 50 nm의 결정자 크기를 갖는, 전기화학 셀.

[0130] 제27 실시예: 제20 실시예 내지 제26 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 20 nm의 결정자 크기를 갖는, 전기화학 셀.

[0131] 제28 실시예: 제20 실시예 내지 제27 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 20m^2/g 미만의 표면적을 갖는, 전기화학 셀.

[0132] 제29 실시예: 제20 실시예 내지 제27 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 1m^2/g 내지 약 50m^2/g의 표면적을 갖는, 전기화학 셀.

[0133] 제30 실시예: 제20 실시예 내지 제29 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 1m^2/g 내지 약 20m^2/g의 표면적을 갖는, 전기화학 셀.

[0134] 제31 실시예: 제20 실시예 내지 제30 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 복합 애노드는 약 1 g/cm^3 내지 약 1.75 g/cm^3의 밀도를 갖는, 전기화학 셀.

[0135] 제32 실시예: 제20 실시예 내지 제31 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 주석, 게르마늄, 흑연, $Li_4Ti_5O_{12}$, 경질 탄소 또는 이들의 조합을 포함하는 애노드 활물질을 더 포함하는, 전기화학 셀.

[0136] 제33 실시예: 제20 실시예 내지 제32 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 상기 복합 애노드의 약 30 중량% 내지 약 98 중량%의 양으로 존재하는, 전기화학 셀.

[0137] 제34 실시예: 제20 실시예 내지 제33 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 상기 복합 애노드의 적어도 약 40 중량%의 양으로 존재하는, 전기화학 셀.

[0138] 제35 실시예: 제20 실시예 내지 제34 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 캐소드는 전도성 첨가제를 포함하는, 전기화학 셀.

[0139] 제36 실시예: 제20 실시예 내지 제35 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 캐소드는 고체 전해질을 포함하는, 전기화학 셀.

[0140] 제37 실시예: 제20 실시예 내지 제36 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 캐소드가 캐소드 활물질을 포함하는, 전기화학 셀.

[0141] 제38 실시예: 제20 실시예 내지 제37 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 캐소드는 바인더를 포함하는, 전기화학 셀.

[0142] 제39 실시예: 제20 실시예 내지 제38 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 전해질 층은 고체 전해질을 포함하는, 전기화학 셀.

[0143] 제40 실시예: 제20 실시예 내지 제39 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 전해질 층은 바인더를 포함하는, 전기화학 셀.

[0144] 제41 실시예: 제20 실시예 내지 제40 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 전해질 층은 상기 복합 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는, 전기화학 셀.

[0145] 제42 실시예: 제20 실시예 내지 제41 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 제1 집전체 및 제2 집전체를 더 포함하는, 전기화학 셀.

[0146] 제43 실시예: 제42 실시예에 있어서, 상기 제1 집전체는 상기 복합 애노드에 인접하게 배치되는, 전기화학 셀.

[0147] 제44 실시예: 제42 실시예에 있어서, 상기 제2 집전체는 상기 캐소드에 인접하게 배치되는, 전기화학 셀.

[0148] 제45 실시예: 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법에 있어서, 복합 혼합물을 형성하기 위해 실리콘 또는 그 합금, 고체 전해질 재료 및 바인더를 조합하는(combining) 단계; 슬러리를 형성하기 위해 상기 복합 혼합물에 용매를 첨가하는 단계; 상기 슬러리를 기판 위에 캐스팅하는 단계; 및 상기 복합 애노드를 형성하기 위해 상기 기판 위의 상기 슬러리를 건조하는 단계를 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0149] 제46 실시예: 제45 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 10 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0150] 제47 실시예: 제45 실시예 또는 제46 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 50 nm 내지 약 80 nm의 입자 크기를

갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0151] 제48 실시예: 제45 실시예 내지 제47 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 복합 애노드의 약 0 중량% 내지 약 15 중량%의 전도성 첨가제를 더 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0152] 제49 실시예: 제48 실시예에 있어서, 상기 전도성 첨가제는 탄소를 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0153] 제50 실시예: 제48 실시예에 있어서, 상기 전도성 첨가제는 약 5 nm 내지 약 100 nm의 입자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0154] 제51 실시예: 제45 실시예 내지 제50 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 50 nm의 결정자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0155] 제52 실시예: 제45 실시예 내지 제51 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 1 nm 내지 약 20 nm의 결정자 크기를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0156] 제53 실시예: 제45 실시예 내지 제52 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 $20m^2/g$ 미만의 표면적을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0157] 제54 실시예: 제45 실시예 내지 제52 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 $1m^2/g$ 내지 약 $50m^2/g$의 표면적을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0158] 제55 실시예: 제45 실시예 내지 제54 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 약 $1m^2/g$ 내지 약 $20m^2/g$의 표면적을 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0159] 제56 실시예: 제45 실시예 내지 제55 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 복합 애노드는 약 1 g/cm^3 내지 약 1.75 g/cm^3의 밀도를 갖는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0160] 제57 실시예: 제45 실시예 내지 제56 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 복합 혼합물은 주석, 게르마늄, 흑연, $Li_4Ti_5O_{12}$, 경질 탄소 또는 이들의 조합을 포함하는 애노드 활물질을 더 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0161] 제58 실시예: 제45 실시예 내지 제57 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 상기 복합 애노드의 약 30 중량% 내지 약 98 중량%의 양으로 존재하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0162] 제59 실시예: 제45 실시예 내지 제58 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 실리콘은 상기 복합 애노드의 적어도 약 40 중량%의 양으로 존재하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0163] 제60 실시예: 제45 실시예 내지 제59 실시예 중 어느 한 실시예에 있어서, 상기 복합 애노드를 치밀화하는 단계를 더 포함하는, 전기화학 셀을 위한 복합 애노드를 제조하는 방법.

[0164] **실시예**

[0165] 예시의 목적으로 그리고 본 개시내용의 특정 실시양태를 설명하기 위한 실시예가 하기에 제시되어 있다. 그러나 여기에 설명된 실시예에 의해 청구범위의 범위가 제한되는 것은 아니다. 개시된 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정은 당업자에게 명백할 것이며, 본 개시내용의 화학 구조, 치환체, 유도체, 제형 또는 방법과 관련된 것들을 포함하되 이에 제한되지 않는 변경 및 수정이 본 개시의 사상 및 첨부된 청구범위의 범위를 벗어나지 않고 이루어질 수 있다. 본 명세서의 도식의 구조에서 변수의 정의는 본 명세서에 제시된 식의 해당 위치의 정의와 일치한다.

[0166] 제1 실시예: 실리콘의 물리적 특성

[0167] 실리콘 분말은 제조사로부터 받은 그대로 사용했다. 입자 크기 정보는 공급업체로부터 제공받았다. 표면적은 Quantachrome NOVAtouch 가스 흡착 분석기에서 질소 흡착을 통한 11점 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 분석을 사용하여 결정되었다.

[0168] Scherrer 분석: Bruker D2 Phaser 기기에서 X선 분말 회절을 수행했다. 30kV 발생기와 Cu-K_α의 약 1.54 Å

(~1.54Å)의 파장의 입사 X선을 사용하여 결과를 수집했다. Scherrer 방정식: $D = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta}$ 여기서 κ는 0.89-1의 상수, λ는 입사 X선의 파장, β는 라디안으로 측정한 반치폭, Θ는 브래그 각도이다. 각 재료 유형에 대한 결정자 크기 범위는 각각 대략 2Θ 값 28.45도, 47.30도, 및 56.12도에 해당하는 [111], [220] 및 [311] 결정 평면을 분석하여 결정되었다. 물리적 특성은 아래 표 1에 요약되어 있다.

[0169] **표1**

실시예	입자 크기	결정자 크기	표면적
제 1 실시예	50-80 nm	10-13 nm	10-20 m^2/g
제 1 비교예	50 nm	8 nm	70-100 m^2/g
제 2 비교예	200-300 nm	34-45 nm	6 m^2/g

[0170]

[0171] 전해질 재료의 제조: 원하는 황화물 고체 전해질을 제조하기 위해

[0172] Li_2S, P_2S_5 및 LiCl 을 5:1:2의 화학양론적 비율로 조합하였다. 이 조합을 지르코니아 밀링 매질 및 용매로서 자일렌과 함께 500ml 지르코니아 밀링 병에 첨가했다. 이 혼합물을 Retsch PM 100 유성 밀에서 12시간 동안 400RPM으로 밀링했다. 재료를 수집하여 불활성 아르곤 환경에서 70° C로 건조했다. 이어서, 생성된 고체 전해질 분말을 450℃에서 2시간 동안 추가로 가열했다.

[0173] 양극(positive electrode)의 제조: NMC(니켈-망간-코발트 산화물), Li_2S:P_2S_5:LiCl 기반 고체 전해질 재료, 흑연과 카본 블랙의 혼합물을 포함하는 탄소 기반 전도성 첨가제, 및 PVDF-HFP 및 SEBS를 포함하는 바인더를 이소부틸 이소부티레이트에 원하는 비율로 혼합했다. 그 후, 혼합물을 건조하여 양극 재료로 사용하였다.

[0174] 음극(negative electrode)의 제조: "제1 실시예", "제1 비교예" 및 "제2 비교예"로 표시된 3개의 음극을 제조했다.

[0175] 제1 실시예: 50 내지 80nm의 입자 크기, 10 내지 20m^2/g의 표면적, 10 내지13 nm의 결정자 크기를 갖는 Si 재료를 Li_2S:P_2S_5:LiCl 기반 고체 전해질 재료, 카본 블랙을 포함하는 탄소 기반 전도성 첨가제, SEBS를 포함하는 바인더와 이소부틸 이소부티레이트에서 원하는 비율로 혼합했다. 그 후 혼합물을 건조하여 제1 실시예의 음극 재료로 사용하였다.

[0176] 제1 비교예: 50 nm의 입자 크기, 70 내지 100 m^2/g의 표면적 및 8 nm의 결정자 크기를 갖는 Si 재료를 Li_2S:P_2S_5:LiCl 기반 고체 전해질 재료, 카본블랙을 포함하는 탄소 기반 전도성 첨가제, SEBS를 포함하는 바인더와 이소부틸 이소부티레이트에서 원하는 비율로 혼합했다. 그 후, 혼합물을 건조하여 제1 비교예의 음극 재료로 사용하였다.

[0177] 제2 비교예: 200내지 300 nm의 입자 크기, 6 m^2/g의 표면적, 34 내지45 nm의 결정자 크기를 갖는 Si 재료를 Li_2S:P_2S_5:LiCl 기반 고체 전해질 재료, 탄소 기반 전도성 첨가제 및 하나 이상의 바인더와 하나 이상의 용매에서 원하는 비율로 혼합했다. 그 후, 혼합물을 건조하여 제2 비교예의 음극 재료로 사용하였다.

[0178] 상기 실시예 및 비교예 각각에서, 실리콘은 고체 전해질 재료, 카본 블랙을 포함하는 탄소 기반 전도성 첨가제 및 SEBS를 포함하는 바인더와 혼합되었다. 캐스팅/코팅에 이상적인 유변학적 특성(즉, 점도 및 거듭제곱 법칙 거동)을 갖는 슬러리를 형성하기 위해 복합 혼합물에 이소부틸 이소부티레이트를 첨가했다. 그런 다음, 복합 애노드를 형성하기 위해 슬러리를 기판 위에 코팅하고 건조하였다.

[0179] 복합 애노드는 상대 전극으로 리튬 금속을 갖는 전기화학 셀에 통합되었다. 셀은 0.05V와 1.0V 사이에서 사이클링되었다. 실리콘 전극의 첫 번째 사이클 리튬화 용량에 대한 실리콘 전극의 첫 번째 사이클 탈리튬화 용량의 비율을 결정하여 첫 번째 사이클 효율을 계산하였다.

[0180] **도 1**에 도시된 바와 같이, 제1 비교예는 입자 크기가 작고, 사이클 안정성이 양호하였다. 그러나 높은 표면적과 더 큰 표면 산화물로 인해 캐스팅이 어려워지고 첫 번째 사이클 효율(84.5%)과 용량이 감소했다. 제2 비교예는

낮은 표면적으로 인해 첫번째 사이클 효율(91.2%)과 용량이 향상되었다. 제1 실시예의 실리콘은 작은 입자 크기와 낮은 표면적을 결합하여 놀라울 정도로 높은 첫 번째 사이클 효율(94.5%), 높은 용량 및 우수한 사이클 수명을 달성했다.

[0181] 따라서, 결정자 크기는 작지만 표면적이 크거나 결정자 크기는 크지만 표면적이 낮은 입자는 고용량 및 긴 사이클 수명으로 사이클을 수행할 수 없는 것으로 관찰되었다. 작은 결정자 크기와 낮은 표면적을 가진 독특한 구조가 고체 전해질과 결합되어 거의 이론적인 용량과 긴 사이클 수명을 가능하게 한다. 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 이러한 효과는 Si 나노 입자가 연결되어 있어 이러한 연결 부위 (connection sites)에서 전해질이 Si에 접근하는 것을 차단함으로써 재료의 특정 면적(specific area)을 줄이면서 표면적을 20 m^2/g미만으로 유지하기 때문에 달성되는 것으로 보인다.

[0182] 제2 실시예: 실리콘의 물리적 특성

[0183] 추가적인 복합 애노드와 비교 복합 애노드를 제조했다. 이들 조성의 특성은 표 2에 나타나 있다. 100 내지 180 nm의 입자 크기, 20 내지30 m^2/g의 표면적, 17내지20 nm의 결정자 크기를 갖는 Si 재료를 Li_2S:P_2S_5:LiCl 기반의 고체 전해질 재료, 카본 블랙을 포함하는 탄소 기반 전도성 첨가제 및 SEBS을 포함하는 바인더와 이소부틸 이소부티레이트에 원하는 비율로 혼합했다. 그 후 혼합물을 건조하여 제2 실시예의 음극 재료로 사용하였다.

[0184] 제3 비교예: 200내지 400 nm의 입자 크기, 30 내지40 m^2/g의 표면적 및 30내지40 nm의 결정자 크기를 갖는 Si 재료를 Li_2S:P_2S_5:LiCl 기반 고체 전해질 재료, 카본 블랙을 포함하는 탄소 기반 전도성 첨가제 및 SEBS를 포함하는 바인더와 이소부틸 이소부티레이트에서 원하는 비율로 혼합했다. 그 후, 혼합물을 건조하여 제3 비교예의 음극 재료로 사용하였다.

[0185] 제4 비교예: 1000 내지8000 nm의 입자 크기, 4 내지 6 m^2/g의 표면적 및 31 내지 42 nm의 결정자 크기를 갖는 Si 재료를 Li_2S:P_2S_5:LiCl 기반 고체 전해질 재료, 카본 블랙을 포함하는 탄소 기반 전도성 첨가제 및 SEBS를 포함하는 바인더와 이소부틸 이소부티레이트에서 원하는 비율로 혼합했다. 그 후, 혼합물을 건조하여 제4 비교예의 음극 재료로 사용하였다.

[0186] **표2**

실시예	입자 크기	결정자 크기	표면적
제 2 실시예	100-180 nm	10-13 nm	10-20 m^2/g
제 3 비교예	200-400 nm	30-40 nm	30-40 m^2/g
제 4 비교예	1000-8000 nm	31-42 nm	4-6 m^2/g

[0187]

[0188] 복합 애노드를 파우치 셀에 통합한 후 약 300psi의 스택 압력, 2.5V 내지 4.1V의 전압 창(window) 및 약 45℃의 온도에서 사이클링했다. 각 애노드 조성물의 실리콘 함량은 약 50중량%였다. **도 2**에 도시된 바와 같이, 제2 실시예는 입자 크기, 결정자 크기 및 표면적이 원하는 범위 내에 있으며, 제1 실시예와 비슷한 사이클 수명 성능을 보였다. 제3 비교예는 결정자 크기가 원하는 범위에 있었으나, 입자 크기가 제1 실시예 및 제2 실시예에서 사용된 재료보다 더 컸다. 또한, 제3 비교예에 사용된 재료는 표면적이 원하는 범위를 벗어나 전체 방전 용량이 낮아졌다. 제2 실시예의 실리콘은 작은 입자 크기, 낮은 표면적 및 낮은 결정자 크기를 결합하여 우수한 사이클 수명을 제공했다.

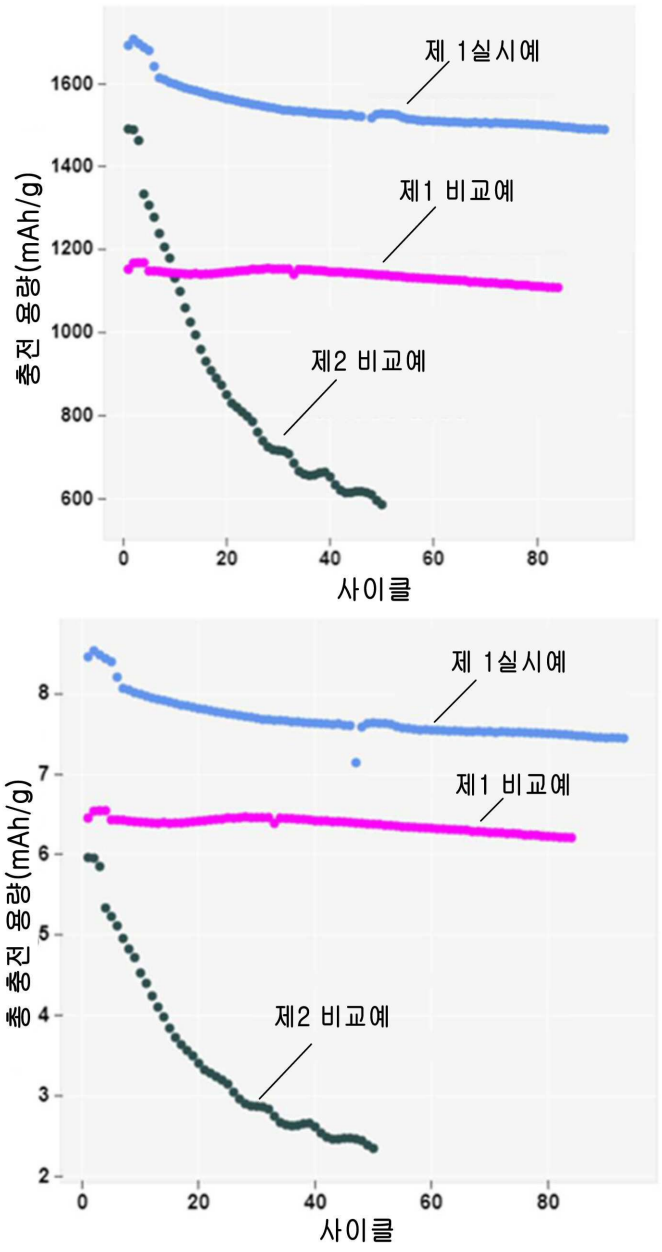
[0189] 다른 실험에서, 복합 애노드는 다이 셀(die cell)에 통합되었으며 약 1000psi의 스택 압력, 2.5V 내지 4.25V의 전압 창 및 70° C의 온도에서 사이클링되었다. 복합 애노드의 실리콘 함량은 약 52중량%였다. **도 3**에 도시된 바와 같이, 제4 비교예는 표면적이 원하는 범위에 속하지만, 결정자 크기 및 입자 크기가 원하는 범위를 초과하는 것으로 나타났다. 이로 인해 사이클 수명이 저하되고 방전 용량이 급격히 저하되었다.

[0190] 위에 설명된 특징과 아래에 청구된 특징은 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 다양한 방식으로 결합될 수 있다. 따라서, 상기 설명에 포함되거나 첨부 도면에 도시된 사항은 예시적인 것으로 해석되어야 하며 제한적인 의미로 해석되어서는 안 된다는 점에 유의해야 한다. 전술한 실시예들은 본 개시의 범위를 제한하기보다는 예시로서 고

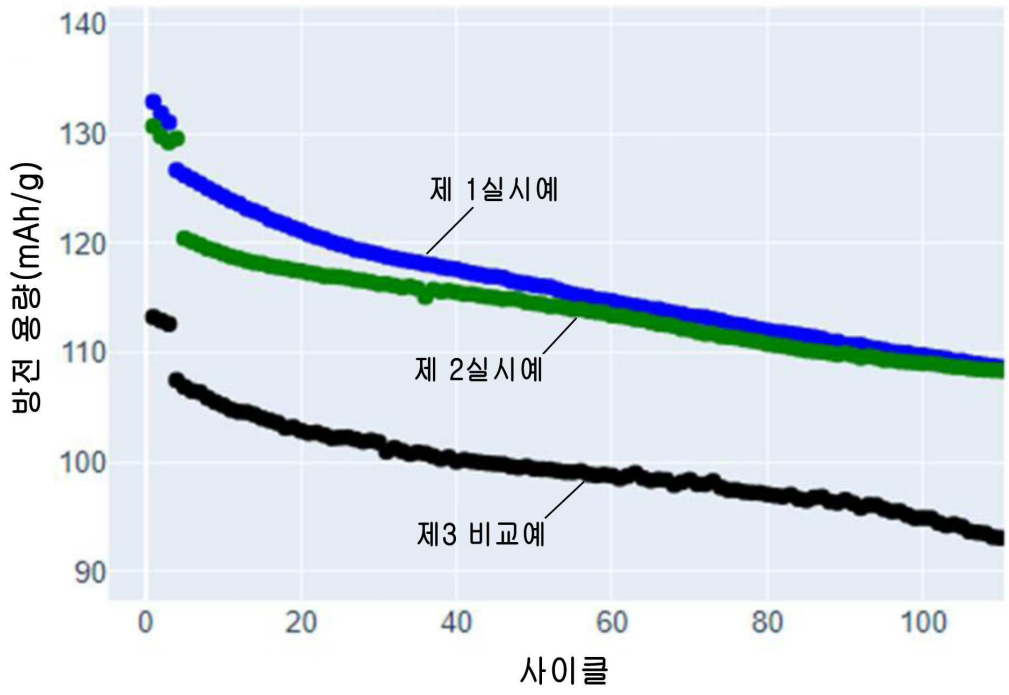
려되어야 한다. 전술한 실시예 이외에, 상세한 설명 및 첨부 도면을 검토하면 다른 실시예가 있음을 알 수 있을 것이다. 따라서, 여기에 명시적으로 설명되지 않은 전술한 실시예의 많은 조합, 순열, 변경 및 수정은 여전히 본 개시의 범위 내에 속할 것이다. 이하의 청구범위는 본 문서에 설명된 일반적이고 구체적인 특징 뿐 아니라 언어적인 측면에서 해당 범위에 속한다고 할 수 있는 본 방법 및 시스템의 범위에 대한 모든 설명을 포함하도록 의도되었다.

도면

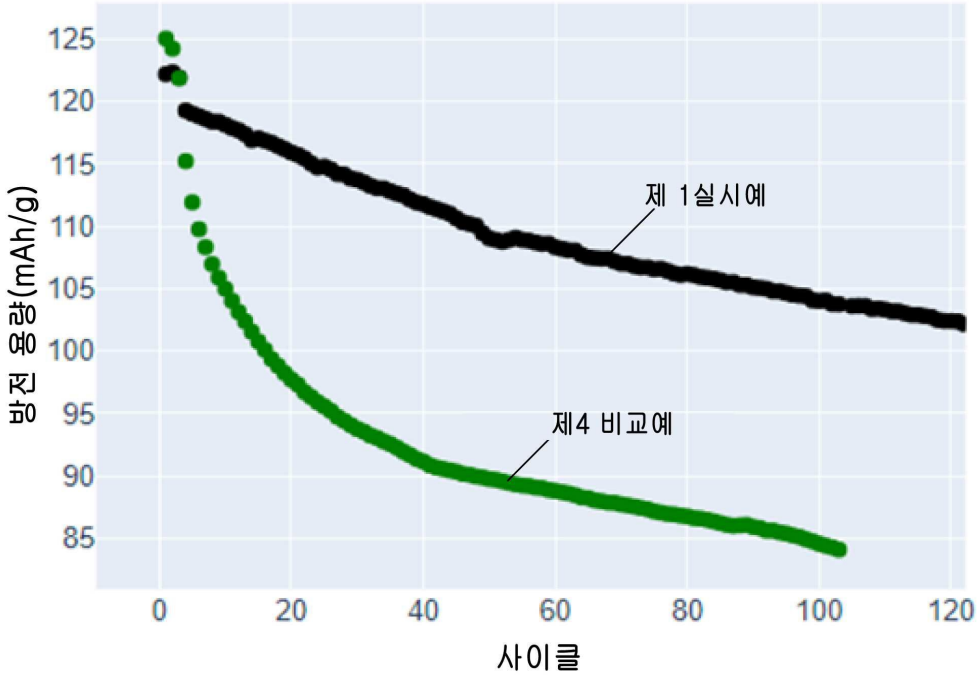
도면1



도면2


140
130
120
110
100
90
방전 용량(mAh/g)
0
20
40
60
80
100
사이클
제 1실시예
제 2실시예
제3 비교예

도면3


125
120
115
110
105
100
95
90
85
방전 용량(mAh/g)
0
20
40
60
80
100
120
사이클
제 1실시예
제4 비교예