



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0010492
(43) 공개일자 2016년01월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/136 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7034863
- (22) 출원일자(국제) 2014년05월15일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년12월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/038283
- (87) 국제공개번호 WO 2014/186634
국제공개일자 2014년11월20일
- (30) 우선권주장
61/823,407 2013년05월15일 미국(US)
61/935,956 2014년02월05일 미국(US)

- (71) 출원인
관텀스케이프 코포레이션
미국 95110 캘리포니아 산 호세 테크놀로지 드라이브 1730
- (72) 발명자
차오 쉹 치에
미국 95054 캘리포니아 산타클라라 데이비스 스트리트 아파트4 4481
- 첸 제보
미국 94061 캘리포니아 레드우드 시티 발로타 로드 1325
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
유미특허법인

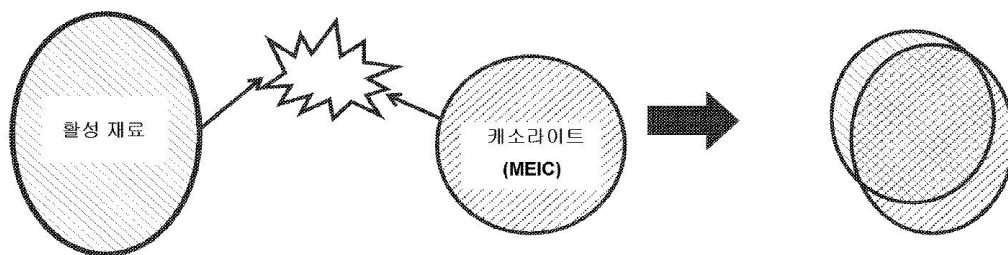
전체 청구항 수 : 총 67 항

(54) 발명의 명칭 **배터리용 고상 캐소라이트 또는 전해질**

(57) 요약

본 발명은 캐소드 영역 또는 다른 요소를 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다. 이 장치는 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역을 포함하는 주요 활성 영역을 갖는다. 주요 활성 영역은 충전 및 방전의 기간 중에 제 1 체적으로부터 제 2 체적으로 팽창 또는 수축된다. 이 장치는 캐소드 영역의 공간적 영역 (뒷면에 계속)

대표도



내에 공간적으로 봉입되는, 그리고 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되는 캐소라이트 재료를 갖는다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 다결정 상태로 배치된 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료를 포함한다. 이 장치는 LGPS 함유 재료 내에 배치된 산소 종을 갖고, 이 산소 종은 LGPSO 재료를 형성하기 위해 황 종에 대해 1:2 이하의 비율을 갖는다. 이 장치는 캐소라이트 재료 내에 황 종을 실질적으로 유지시키기 위해 캐소드 재료의 노출된 영역 상에 위치되도록 형성된 보호성 재료를 갖는다. 또한 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{P}_c\text{S}_d$ (LMPS) [M=Si, Ge, 및/또는 Sn] 함유 재료의 새로운 도핑제 구성이 포함된다.

(52) CPC특허분류

- H01M 4/131* (2013.01)
- H01M 4/136* (2013.01)
- H01M 4/505* (2013.01)
- H01M 4/525* (2013.01)
- H01M 4/582* (2013.01)
- H01M 4/62* (2013.01)
- H01M 2300/0068* (2013.01)
- Y02E 60/122* (2013.01)

(72) 발명자

홀메 팀

미국 94043 캘리포니아 마운틴 뷰 테더스 드라이브
2447

메이어 매리 에이.

미국 94085 캘리포니아 서니베일 이스트 아버 애비
뉴 583

라일리 주니어 길버트 엔.

미국 01752 매사추세츠 말보로프 헤멘웨이 스트리트
630

명세서

청구범위

청구항 1

캐소드 영역을 포함하는 에너지 저장 장치로서, 상기 캐소드 영역은,
충전 및 방전의 기간 중에 제 1 체적으로부터 제 2 체적으로 팽창 또는 수축되는 활성 재료 영역;
상기 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는 캐소라이트(catholyte) 재료 -
상기 캐소라이트 재료는 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 재료 또는 리튬, 실리콘, 인, 및 황("LSPS") 재료를 포함하고, 상기 재료의 각각은 다결정 또는 비정질 상태로 구성됨 -;
상기 LGPS 또는 LSPS 재료 내의 산소 중 - 상기 산소 중은 LGPSO 또는 LSPSO 재료를 형성하기 위해 황 중에 대해 1:2 이하의 비율을 가짐 -; 및 선택적으로
상기 캐소라이트 재료 내에 상기 황 중을 실질적으로 유지하기 위해 상기 활성 재료의 노출된 영역 상에 위치되는 보호성 재료를 포함하는, 에너지 저장 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 산소 중은 상기 LGPSO 또는 LSPSO 재료의 20 원자% 미만인, 에너지 저장 장치.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 산소 중은 상기 황 중에 대해 약 0의 비율을 갖는, 에너지 저장 장치.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 산소 중은 상기 황 중에 대해 0의 비율을 갖는, 에너지 저장 장치.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 황 함유 중은 상기 LGPSO 또는 LSPSO 재료의 약 20 내지 60 체적%의 범위를 갖는, 에너지 저장 장치.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 보호성 재료는 상기 활성 영역 내의 원소와 상기 황 함유 중의 상호작용을 실질적으로 방지하는, 에너지 저장 장치.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 활성 영역은 상기 캐소드 영역의 약 50 %를 초과하고, 상기 캐소라이트 재료는 상기 캐소드 영역의 약 30 % 미만인, 에너지 저장 장치.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
상기 활성 영역은 상기 캐소드 영역의 약 45 %를 초과하고, 상기 캐소라이트 재료는 상기 캐소드 영역의 약 30

% 미만인, 에너지 저장 장치.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 에너지 저장 장치는 상기 캐소라이트 재료의 인접부 내에 배치된 폴리머 재료를 더 포함하는, 에너지 저장 장치.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 폴리머 재료는 리튬 종을 포함하는, 에너지 저장 장치.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 폴리머 재료는 상기 캐소라이트 재료 상에 위치되는, 에너지 저장 장치.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 캐소라이트 재료는 복수의 입자를 포함하는, 에너지 저장 장치.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 활성 영역은 약 20nm 내지 약 10 μ m의 범위의 중앙(median) 직경을 갖는 클러스터를 포함하는, 에너지 저장 장치.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 캐소라이트 재료는 약 10nm 내지 약 300nm의 범위의 중앙 직경을 갖는 클러스터를 포함하는, 에너지 저장 장치.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 캐소라이트 클러스터의 중앙 직경은 80nm 미만인, 에너지 저장 장치.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 캐소라이트 재료는 상기 캐소드 활성 영역의 주위에 복수의 셸(shell) 구조를 포함하는, 에너지 저장 장치.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 캐소라이트 재료는 약 20nm 내지 약 300nm의 범위의 중앙 직경을 갖는 복수의 입자를 포함하는, 에너지 저장 장치.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 입자의 80 %는 약 20nm 내지 약 300nm의 범위의 중앙 직경을 갖는, 에너지 저장 장치.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 에너지 저장 장치는 상기 복수의 활성 영역의 각각의 위에 위치되는 제 2 보호성 재료를 더 포함하는, 에너지 저장 장치.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 캐소라이트 재료는 산소 중을 실질적으로 포함하지 않는, 에너지 저장 장치.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 캐소라이트는 네킹(necking) 구조를 통해 상호연결되는 복수의 입자를 포함하고, 상기 입자 직경 대 네크의 비율의 치수는 다결정 구조를 형성하기 위해 1% 내지 100%를 초과하는 범위이고, 상기 캐소드 영역의 총 체적의 30% 미만의 기공률을 갖는, 에너지 저장 장치.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 활성 재료는 철 및 플루오린을 포함하는, 에너지 저장 장치.

청구항 23

제 1 항에 있어서,

상기 활성 재료는 NCA(니켈 코발트 알루미늄 산화물), LMNO(리튬 망가니즈 니켈 산화물), LCO(리튬 코발트 산화물, 즉, LiCoO_2), 니켈 불화물(NiF_x , 여기서 x 는 0 내지 2.5), 또는 구리 불화물(CuF_y , 여기서 y 는 0 내지 2.5)로부터 선택되는 캐소드 재료인, 에너지 저장 장치.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 활성 재료는 CuF_2 로부터 선택되는 캐소드 재료인, 에너지 저장 장치.

청구항 25

제 23 항에 있어서,

상기 활성 재료는 NiF_2 로부터 선택되는 캐소드 재료인, 에너지 저장 장치.

청구항 26

제 1 항에 있어서,

상기 캐소라이트는 $\text{Li}_a\text{SiP}_b\text{S}_c$ 또는 $\text{Li}_a\text{GeP}_b\text{S}_c$ 로부터 선택되고, 여기서 $2 \leq a \leq 10$, $0.5 \leq b \leq 2.5$, $4 \leq c \leq 12$, $d < 3$ 인, 에너지 저장 장치.

청구항 27

제 1 항에 있어서,

상기 캐소라이트는 $\text{Li}_a\text{GeP}_b\text{S}_c$ 로부터 선택되고, 여기서 $2 \leq a \leq 10$, $0.5 \leq b \leq 2.5$, $4 \leq c \leq 12$, $d < 3$ 인, 에너지 저장 장치.

청구항 28

제 1 항에 있어서,

상기 캐소라이트 재료는 약 4 시간을 초과하는 시간 동안 400-700℃에서 Li_2S , P_2S_5 , 및 GeS_2 또는 SiS_2 를 어닐링함으로써 제조되는, 에너지 저장 장치.

청구항 29

제 1 항에 있어서,

상기 캐소라이트 재료는 약 4 시간을 초과하는 시간 동안 400-700℃에서 Li_2S , P_2S_5 , Ge 및 S를 어닐링함으로써 제조되는, 에너지 저장 장치.

청구항 30

제 1 항에 있어서,

상기 캐소라이트 재료는 약 4 시간을 초과하는 시간 동안 400-700℃에서 Li_2S , P_2S_5 , Si 및 S를 어닐링함으로써 제조되는, 에너지 저장 장치.

청구항 31

제 1 항에 있어서,

상기 에너지 저장 장치는 상기 LGPS 또는 LSPS 함유 재료 내에 배치되는 산소 종을 더 포함하고, 상기 산소 종은 상기 황 종에 대해 1:10 이하의 비율을 갖는, 에너지 저장 장치.

청구항 32

제 1 항에 있어서,

상기 활성 영역은 상기 캐소드 영역의 50 체적%를 초과하는, 에너지 저장 장치.

청구항 33

제 1 항에 있어서,

상기 캐소라이트는 10^{-5} 내지 5×10^{-2} S/cm의 범위의 실온 이온 전도율 및 10^{-5} S/cm 미만의 전기 전도율을 갖는, 에너지 저장 장치.

청구항 34

제 33 항에 있어서,

상기 실온 이온 전도율은 10^{-4} 내지 1×10^{-2} S/cm의 범위이고, 상기 전기 전도율은 10^{-5} S/cm 미만인, 에너지 저장 장치.

청구항 35

제 1 항에 있어서,

상기 캐소라이트는 LSPS이고, 10^{-5} S/cm 내지 10^{-2} S/cm의 범위의 실온 이온 전도율;

1×10^{-5} S/cm 미만의 전기 전도율을 갖고;

Cu K α 방사선을 이용한 XRD 2 θ 주사는 $33^\circ \pm 1^\circ$, $30^\circ \pm 1^\circ$, 또는 $43^\circ \pm 1^\circ$ 에서 1차 피크를 특징으로 하는, 에너지 저장 장치.

청구항 36

제 1 항에 있어서,

상기 캐소라이트는 LSPS이고, 10^{-5} S/cm 내지 10^{-2} S/cm의 범위의 실온 이온 전도율;

$1e-5$ S/cm 미만의 전기 전도율 갖고;

Cu K α 방사선을 이용한 XRD 2 θ 주사는 약 41 내지 45° 의 2 θ 에서 제 1 주요 피크, 약 30 내지 35° 의 2 θ 에서 제 2 주요 피크, 그리고 51-54° 의 2 θ 에서 제 3 주요 피크를 특징으로 하는, 에너지 저장 장치.

청구항 37

고체 캐소라이트 재료로서,

리튬 원소;

실리콘 또는 게르마늄 원소;

인 원소;

황 원소;

및 산소 원소를 포함하고;

상기 재료는 2 θ = 33° \pm 1° 또는 2 θ = 43° \pm 1° 에서 주요 CuK α XRD 피크를 특징으로 하는, 고체 캐소라이트 재료.

청구항 38

제 37 항에 있어서,

상기 재료는 화학식 $Li_aSiP_bS_cO_d$ 을 갖고, 여기서 $2 \leq a \leq 8$, $0.5 \leq b \leq 2.5$, $4 \leq c \leq 12$, $d < 3$ 이고, 임의의 불순물은 10 원자% 미만인, 고체 캐소라이트 재료.

청구항 39

제 37 항에 있어서,

상기 재료는, 레니쇼 인비아 라만(Renishaw inVia Raman) 현미경에 의해 측정되었을 때, 418 ± 10 cm^{-1} , 383 ± 10 cm^{-1} , 286 ± 10 cm^{-1} , 및 1614 ± 10 cm^{-1} 에서 1차 라만 피크를 특징으로 하는, 고체 캐소라이트 재료.

청구항 40

제 37 항에 있어서,

상기 재료는 x Li₂S, y SiS₂, 및 z P₂S₅의 반응에 의해 제조되고, 여기서 $1 \leq x/y \leq 50$ 및 $0.5 \leq z/y \leq 3$ 인, 고체 캐소라이트 재료.

청구항 41

제 37 항에 있어서,

상기 재료는 x Li₂S, y(Si 및 S₂), 및 z P₂S₅의 반응에 의해 제조되고, 여기서 $1 \leq x/y \leq 50$ 및 $0.5 \leq z/y \leq 3$ 인, 고체 캐소라이트 재료.

청구항 42

고체 캐소라이트 재료를 제조하기 위한 공정으로서, Li₂S, P₂S₅, 및 SiS₂ 또는 [Si 및 S]를 혼합하는 단계; 및 3 시간을 초과하는 시간 동안 400 °C를 초과하는 온도로 상기 혼합물을 가열하는 단계를 포함하는 고체 캐소라이트 재료를 제조하기 위한 공정.

청구항 43

고체 캐소라이트 재료를 제조하기 위한 공정으로서,

Li_2S , P_2S_5 , 및 SiS_2 또는 [Ge 및 S]를 혼합하는 단계; 및

3 시간을 초과하는 시간 동안 400 °C를 초과하는 온도 상기 혼합물을 가열하는 단계를 포함하는, 고체 캐소라이트 재료를 제조하기 위한 공정.

청구항 44

캐소드 영역을 포함하는 에너지 저장 장치로서, 상기 캐소드 영역은,

상기 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역을 포함하는 주요 활성 영역;

상기 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되고, 상기 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되는 캐소라이트 재료 - 상기 캐소라이트 재료는 리튬, 게르마늄, 인, 및 황 ("LGPS") 함유 재료, 또는 리튬, 주석, 인, 및 황 ("LTPS") 함유 재료, 또는 리튬, 실리콘, 인, 및 황 ("LSPS") 함유 재료를 포함하고, 상기 재료의 각각은 다결정 또는 비정질 상태로 구성됨 -;

상기 LGPS, LTPS 또는 LSPS 함유 재료 내에 배치된 도핑제 종 - 상기 도핑제 종은 LGPS, LTPS 또는 LSPS 재료의 이온 전도율을 제 1 이온 전도율 값으로부터 제 2 이온 전도율 값으로 증가시키는 것을 특징으로 함 -; 및

LGPS, LTPS, 또는 LSPS 함유 재료와 상기 활성 재료 사이의 반응을 최소화하기 위해 상기 캐소드 활성 재료의 노출된 영역 상에 위치되도록 형성되는 봉입 재료를 포함하는, 에너지 저장 장치.

청구항 45

제 44 항에 있어서,

상기 에너지 저장 장치는 상기 LGPS, LTPS 또는 LSPS 함유 재료 내에 배치되는 산소 종을 더 포함하고, 상기 산소 종은 LGPSO, LTPSO 또는 LSPSO 재료를 형성하기 위해 상기 황 종에 대해 1:2 이하의 비율을 갖고;

상기 산소 종은 상기 LGPSO 또는 LSPSO 재료의 1% 미만 내지 20%의 범위를 갖고;

상기 도핑제 종은 주석 원소, 알루미늄 원소, 탄소, 타이타늄, 하프늄, 세륨, 및 지르코늄으로부터 선택되는, 에너지 저장 장치.

청구항 46

제 44 항에 있어서,

상기 황 함유 종은 상기 LGPSO 또는 LSPSO 재료의 약 20 내지 60 %의 범위를 갖는, 에너지 저장 장치.

청구항 47

제 44 항에 있어서,

상기 주요 활성 영역은 상기 캐소드 영역의 50 체적%를 초과하는, 에너지 저장 장치.

청구항 48

제 44 항에 있어서,

상기 캐소라이트 재료는 상기 캐소드 영역을 형성하는 실질적으로 균일한 두께의 재료를 형성하기 위해 상기 주요 활성 영역을 포함하는 상기 캐소드 영역을 실질적으로 충전하도록 배치되는, 에너지 저장 장치.

청구항 49

제 44 항에 있어서,

상기 복수의 활성 영역의 각각은 약 20nm 내지 약 3µm의 범위의 크기를 갖는, 에너지 저장 장치.

청구항 50

제 44 항에 있어서,

상기 캐소라이트 재료는 복수의 클러스터를 포함하고, 상기 클러스터의 대부분은 약 10nm 내지 약 300nm의 범위

의 중앙 직경을 갖는, 에너지 저장 장치.

청구항 51

제 44 항에 있어서,

상기 캐소라이트 재료는 상기 캐소드 활성 영역의 주위에 복수의 셀 구조를 포함하는, 에너지 저장 장치.

청구항 52

제 44 항에 있어서,

상기 캐소라이트 재료는 복수의 입자로서 배치되고, 상기 입자의 대부분은 약 20nm 내지 약 1 마이크론의 범위의 중앙 직경을 갖는, 에너지 저장 장치.

청구항 53

제 44 항에 있어서,

상기 캐소라이트 재료는 산소 종을 실질적으로 포함하지 않는, 에너지 저장 장치.

청구항 54

제 44 항에 있어서,

상기 LSPS 재료는 LSTPS 합금 재료를 형성하기 위해 상기 도핑제 종과 함께 배치되는, 에너지 저장 장치.

청구항 55

제 44 항에 있어서,

상기 LGPS 재료는 LGTPS 합금 재료를 형성하기 위해 상기 도핑제 종과 함께 배치되는, 에너지 저장 장치.

청구항 56

제 44 항에 있어서,

상기 도핑제 종은 제 1 도핑제 종 및 제 2 도핑제 종을 포함하고, 상기 제 1 도핑제 종은 상기 제 2 도핑제 종과 상이한 원소인, 에너지 저장 장치.

청구항 57

도핑된 LSPS 재료로서, 상기 LSPS 재료는 리튬 종, 실리콘 종, 인 종, 및 황 종을 포함하고, 상기 도핑된 LSPS 재료는 LSTPS 합금 재료를 형성하기 위해 주석 종으로 이루어지는 복수의 도핑제 종과 함께 배치되고, 상기 리튬 종은 30 내지 50 원자%의 범위를 갖고, 상기 실리콘 종은 0 내지 15 원자%의 범위를 갖고, 상기 주석 종은 0 내지 15 원자%의 범위를 갖고, 상기 인 종은 5 내지 17 원자%의 범위를 갖고, 상기 황 종은 30-55 원자%의 범위를 갖고, 0-15 원자%의 범위의 산소 종을 더 포함하는, 도핑된 LSPS 재료.

청구항 58

리튬 종, 게르마늄 종, 인 종, 및 황 종을 포함하는 도핑된 LGPS 재료로서, 상기 도핑된 LGPS 재료는 LGTPS 합금 재료를 형성하기 위해 복수의 주석 종으로 도핑되고, 상기 리튬 종은 30 내지 50 원자%의 범위를 갖고, 상기 게르마늄 종은 0 내지 15 원자%의 범위를 갖고, 상기 주석 종은 0 내지 15 원자%의 범위를 갖고, 상기 인 종은 5 내지 17 원자%의 범위를 갖고, 상기 황 종은 30 내지 55 원자%의 범위를 갖고, 0-15 원자%의 범위의 산소 종을 더 포함하는, 도핑된 LGPS 재료.

청구항 59

리튬 종, 게르마늄 종, 인 종, 및 황 종을 포함하는 도핑된 LGPS 재료로서, 상기 도핑된 LGPS 재료는 LGSPS 합금 재료를 형성하기 위해 복수의 도핑제 종과 함께 배치되고, 상기 리튬 종은 30 내지 50 원자%의 범위를 갖고, 상기 게르마늄 종은 0 내지 15 원자%의 범위를 갖고, 상기 실리콘 종은 0 내지 15 원자%의 범위를 갖고, 상기 인 종은 5 내지 17 원자%의 범위를 갖고, 상기 황 종은 30 내지 55 원자%의 범위를 갖고, 상기 도핑된 LGPS 재

료는 0-15 원자%의 범위의 산소 중을 더 포함하는, 도핑된 LGPS 재료.

청구항 60

18-21° , 26-28° , 28-31° , 40-42° 및 46-48° 를 포함하는 복수의 범위에서 복수의 상이한 XRD 피크를 특징으로 하는 도핑된 $\text{Li}_a\text{MP}_b\text{S}_c$ (LMPS) 재료로서, 여기서 M은 Si, Ge, Sn, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 도핑된 $\text{Li}_a\text{MP}_b\text{S}_c$ (LMPS) 재료.

청구항 61

0.5-1.5 ppm의 범위의 적어도 하나의 ^7Li NMR 피크 시프트를 갖는 도핑된 $\text{Li}_a\text{MP}_b\text{S}_c$ (LMPS) 재료로서, 여기서 M은 Si, Ge, Sn, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 도핑된 $\text{Li}_a\text{MP}_b\text{S}_c$ (LMPS) 재료.

청구항 62

제 37, 57, 58, 59 또는 60 항에 있어서,
 상기 재료는 284 eV에서 탄소 1s 피크에 대비하여 교정된 경우에, 58 eV±1 eV에서 XPS 리튬 피크 위치를 특징으로 하는, 재료.

청구항 63

제 37, 57, 58, 59 또는 60 항에 있어서,
 상기 재료는 284 eV에서 탄소 1s 피크에 대비하여 교정된 경우에, 104 eV±1 eV에서 XPS 리튬 피크 위치를 특징으로 하는, 재료.

청구항 64

제 37, 57, 58, 59 또는 60 항에 있어서,
 상기 재료는 284 eV에서 탄소 1s 피크에 대비하여 교정된 경우에, 134 eV±1 eV에서 XPS 리튬 피크 위치를 특징으로 하는, 재료.

청구항 65

제 37, 57, 58, 59 또는 60 항에 있어서,
 상기 재료는 284 eV에서 탄소 1s 피크에 대비하여 교정된 경우에, 164 eV±1 eV에서 XPS 리튬 피크 위치를 특징으로 하는, 재료.

청구항 66

제 37, 57, 58, 59 또는 60 항에 있어서,
 상기 재료는 284 eV에서 탄소 1s 피크에 대비하여 교정된 경우에, 533 eV±1 eV에서 XPS 리튬 피크 위치를 특징으로 하는, 재료.

청구항 67

86-88 ppm, 92-94 ppm, 73-78 ppm, 또는 108-109.5 ppm의 범위의 적어도 하나의 ^{31}P NMR 피크 시프트를 갖는 도핑된 $\text{Li}_a\text{MP}_b\text{S}_c$ (LMPS) 재료로서, 여기서 M은 Si, Ge, Sn, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 도핑된 $\text{Li}_a\text{MP}_b\text{S}_c$ (LMPS) 재료.

발명의 설명

기술 분야

관련 출원의 상호 참조

[0001]

[0002] 본 출원은 2013년 5월 13일에 출원된 미국 가특허출원 번호 61/823,407 및 2014년 2월 5일에 출원된 미국 가특허출원 번호 61/935,956에 대해 우선권을 주장하고, 이들 양자 특허출원의 모든 내용은 그 전체가 참조에 의해 본원에 포함된다.

배경 기술

[0003] 일부의 실시예에서, 일반적으로 본 발명의 실시형태는 원하는 이온 전도율을 갖는 고체 캐소라이트 또는 전해질 재료에 관한 것이다. 더 상세히 설명하면, 본 발명의 실시형태는 활성 재료의 보다 높은 질량 부하, 보다 빠른 충전/방전, 및 보다 넓은 작동 온도의 범위를 허용하도록 캐소드의 총 이온 전도율을 개선하기 위한 방법 및 캐소라이트 재료의 구조를 제공하는 것이다. 단지 예로서, 본 발명은 고상 배터리 전지에 적용되지만 다른 용도도 가능하다.

[0004] 전자 및 통신 장치에서 높은 수준의 발전이 폭발적으로 발생하였다. 일 예로서, 이와 같은 장치는, 무엇보다도, 퍼스널 컴퓨터, 비디오카메라, 및 통상 "스마트폰"이라고 부르는 휴대전화를 포함한다. 대중적 스마트폰의 예는 애플사(Cupertino, California)의 아이폰™ 또는 구글(Mountain View, California)의 안드로이드™ 운영 체제를 사용하는 폰을 포함한다. 다른 대중적 장치는 테슬라 모터스사(Fremont, California)의 것과 같은 전기 또는 하이브리드 자동차, 또는 토요타 자동차에 의해 제조되는 프리우스를 포함한다. 이들 대중적 장치는 비록 크게 성공하였으나, 저장 용량 및 특히 배터리 용량에 의해 제한을 받는다. 즉, 전기 자동차 또는 하이브리드 자동차를 위한 보다 높은 출력 및 보다 높은 용량 배터리는 자동차 산업에서 하나의 진전일 수 있다. 리튬 배터리는 다양한 종류의 배터리 중에서 높은 에너지 밀도의 관점에서 현재 주목을 받고 있다.

[0005] 가연성 유기 용매를 함유하는 액체 전해질이 전통적인 리튬 배터리 용으로 사용되어왔다. 액체 전해질은 높은 전압에서 가스방출을 겪고, 용매의 연소 엔탈피에 기인되어 열폭주의 위험을 제기한다. 고체 전해질 층(액체 전해질을 대체함)과 함께 배치되는 리튬 배터리는 배터리의 안전성을 개선하는 것으로 설명되어왔다. 황화물 고체 전해질 재료는 고체-상태 리튬 배터리용으로 사용되는 고체 전해질 재료로서 공지되어 있다. 일 예로서, 고체 전해질 재료는 료지 카노(Ryoji Kanno) 및 마사키 히라야마(Masaaki Hirayama)의 명의로 2010년 3월 26일의 우선권을 주장하여 2011년 3월 25일에 출원되고, 2013년 2월 6일에 공개되고, 도쿄 공업대학 및 토요타 자동차 주식회사에 양도된 EP2555307 A1에 기재되어 있다.

[0006] 종래의 고상 배터리는 제한된 출력 밀도, 질량 부하, 및 제조가능성에 기인되어 대량 시장 채용을 위한 준비가 되어 있지 않다. 따라서, 고체-상태 배터리를 개선하기 위한 기술이 매우 요망된다.

발명의 내용

[0007] 본 발명의 실시형태에 따르면, 원하는 이온 전도율을 갖는 고체 캐소라이트 또는 전해질 재료에 관련된 기술이 제공된다. 더 상세히 설명하면, 본 발명의 실시형태는 활성 재료의 보다 높은 질량 부하, 보다 빠른 충전/방전, 및 보다 넓은 작동 온도의 범위를 허용하도록 캐소드의 총 이온 전도율을 개선하기 위한 방법 및 캐소라이트 재료의 구조를 제공하는 것이다. 단지 예로서, 본 발명은 고상 배터리 전지에 적용되지만 다른 용도도 가능하다.

[0008] 일 실시예에서, 본 발명의 실시형태는 캐소드 영역 또는 다른 요소를 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다. 이 장치는 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역을 포함하는 주요 활성 영역을 갖는다. 주요 활성 영역은 충전 및 방전의 기간 중에 제 1 체적으로부터 제 2 체적으로 팽창 또는 수축된다. 이 장치는 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는, 그리고 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되는 캐소라이트 재료를 갖는다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 다결정 상태로 배치된 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료를 포함한다. 이 장치는 LGPS 함유 재료 내에 배치된 산소 종을 갖고, 이 산소 종은 LGPSO 재료를 형성하기 위해 황 종에 대해 1:2 이하의 비율을 갖는다. 이 장치는 캐소라이트 재료 내에 황 종을 실질적으로 유지시키기 위해 캐소드 재료의 노출된 영역 상에 위치되도록 형성된 보호성 재료를 갖는다.

[0009] 대안적 실시예에서, 본 발명의 실시형태는 캐소드 영역 또는 다른 요소를 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다. 이 장치는 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역을 포함하는 주요 활성 영역을 갖는다. 이 장치는 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는, 그리고 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되는 캐소라이트 재료를 갖는다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는

리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료 또는 리튬, 실리콘 인, 및 황("LSPS") 함유 재료를 포함하고, 이들 각각은 다결정 또는 비정질 상태 또는 이것의 변이 또는 조합으로 배치된다. 이 장치는 LGPS 또는 LSPS 함유 재료 내에 배치된 산소 중을 갖는다. 산소 중은 LGPSO 또는 LSPSO 재료를 형성하기 위해 황 중에 대해 1:2 이하의 비율을 갖는다. 이 장치는 LGPS 또는 LSPS 함유 재료와 활성 재료 사이의 반응을 최소화하기 위해 캐소드 활성 재료의 노출된 영역 상에 위치되도록 형성된 봉입 재료를 갖는다.

[0010] 대안적 실시예에서, 본 발명의 실시형태는 캐소드 영역 또는 다른 요소를 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다. 이 장치는 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역, 및 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는, 그리고 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되는 캐소라이트 재료를 포함한다. 일 실시예에서, 복수의 활성 영역의 각각은 약 20nm 내지 약 3 μm의 범위의 중앙(median) 직경을 갖는다. 다른 실시예에서, 복수의 활성 영역의 각각은 약 20nm 내지 약 8 μm의 범위의 중앙 직경을 갖는다.

[0011] 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료 또는 리튬, 실리콘 인, 및 황("LSPS") 함유 재료를 포함하고, 이들 각각은 다결정 또는 비정질 상태로 구성된다. 일 실시예에서, 이 장치는 캐소라이트 재료를 특징으로 하는 복수의 입자를 갖는다. 일 실시예에서, 복수의 입자의 각각은 necking 구조(necking arrangement)를 통해 서로에 대해 상호연결된다. 각각의 입자는 1% 내지 100%를 초과하는 범위의 입자 직경 대 neck의 비율을 특징으로 하는 치수를 갖는다. 일부의 실시예에서, 복수의 입자는 캐소드 영역의 총 체적의 30% 미만의 기공률을 갖는 다결정 구조를 형성하도록 배치된다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료에서 복수의 입자의 각각은 마이크로 규모로 실질적으로 균질이고, 동시에 10 내지 100 마이크로미터 규모로 다결정 구조 내에 배치된다. 일 실시예에서, 캐소드 영역은 활성 재료를 포함하고, 이 활성 재료는 철 및 플루오린을 포함한다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 $Li_xSiP_yS_z$ 또는 $Li_xGeP_bS_c$ 중 하나로부터 선택된다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 공기 또는 다른 변이물로부터 밀봉된 스테인리스강 반응기 내에서 약 4 시간을 초과하는 시간 동안에 550°C에서 Li_2S , P_2S_5 , 및 GeS_2 또는 SiS_2 를 어닐링함으로써 제공된다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 캐소드 영역을 형성하는 실질적으로 균일한 두께의 재료를 형성하기 위해 주요 활성 영역을 포함하는 캐소드 영역을 실질적으로 충전하도록 배치된다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 클러스터를 포함하고, 클러스터의 각각은 약 10nm 내지 약 300nm의 범위의 중앙 직경을 갖는다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 캐소드 활성 영역의 주위에 복수의 셸(shell) 구조를 포함한다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 입자로서 배치되고, 이 입자의 각각은 약 20nm 내지 약 300nm의 범위의 중앙 직경을 갖는다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 산소 중을 실질적으로 포함하지 않는다.

[0012] 일 실시예에서, 산소 중은 LGPSO 또는 LSPSO 재료의 1% 미만 내지 20%의 범위를 갖는다. 일 실시예에서, 황 함유 중은 LGPSO 또는 LSPSO 재료의 약 25 내지 60%의 범위를 갖는다. 일 실시예에서, 이 장치는 LGPS 또는 LSPS 함유 재료 내에 배치되는 산소 중을 갖는다. 일 실시예에서, 산소 중은 LGPSO 또는 LSPSO 재료를 형성하기 위해 황 중에 대해 1:2 이하의 비율을 갖는다.

[0013] 이 장치는 LGPS 또는 LSPS 함유 재료와 활성 재료 사이의 반응을 최소화하기 위해 캐소드 활성 재료의 노출된 영역 상에 위치되도록 형성된 봉입 재료를 갖는다. 일 실시예에서, 봉입 재료는 장벽 재료로서 배치되고, 및/또는 봉입 재료는 주요 활성 영역 내에서 원소와 황 함유 중의 상호작용을 실질적으로 방지한다. 일 실시예에서, 봉입 재료는 리튬 종이 봉입 재료를 통과하는 것을 선택적으로 허용하도록 배치된다. 일 실시예에서, 주요 활성 영역은 캐소드 영역의 50 체적%보다 크다. 활성 영역은 캐소드의 가능한 큰 분율, 경우에 따라 최대 70%까지, 또는 심지어 80%까지 갖는 것이 바람직하다. 일 실시예에서, 이 장치는 복수의 활성 영역의 각각의 위에 위치되는 제 2 봉입 재료를 갖는다.

[0014] 일 실시예에서, 이 장치는 캐소라이트 재료의 인접부 내에 배치되는 폴리머 재료를 갖고, 이 폴리머 재료는 결합제 재료의 역할을 한다. 일 실시예에서, 폴리머 재료는 캐소라이트 재료 상에 위치되도록 형성된다. 일 실시예에서, 폴리머 재료는 전해질의 역할을 한다. 일 실시예에서, 폴리머 재료는 전해질의 역할을 하는 이온 전도율을 갖는다. 일 실시예에서, 폴리머 재료는 팽창으로부터 수축으로의 체적의 변화 중에 캐소드 영역 내에서 내부 응력을 수용하도록 배치된다.

[0015] 일 실시예에서, 본 발명의 실시형태는 에너지 저장 장치의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는 캐소라이트 재료를 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다. 이 재료는 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료 또는 리튬, 실리콘 인, 및 황("LSPS") 함유 재료를 포함하고, 이들 각각은 다결정, 나노결정 또는 비정질 상태로 구

성된다. 이 장치는 LGPS 또는 LSPS 재료의 특성인 10^{-5} 내지 $5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 의 범위의 실온 이온 전도율 및 LGPS 또는 LSPS 재료의 특성인 10^{-5} S/cm 미만의 전기 전도율을 갖는다.

[0016] 일 실시예에서, 본 발명의 실시형태는 에너지 저장 장치의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는 캐소라이트 재료를 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다. 이 재료는 리튬, 실리콘, 인, 및 황("LSPS") 함유 재료를 갖는다. 이들 각각은 다결정 또는 비정질 상태로 구성된다. 이 장치는 LSPS 재료의 특성인 10^{-5} S/cm 내지 $5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 의 범위의 실온 이온 전도율, LSPS 재료의 특성인 10^{-5} S/cm 미만의 전기 전도율, 및 $33^\circ \pm 1^\circ$, $31^\circ \pm 1^\circ$, 또는 $43^\circ \pm 1^\circ$ 에서 1차 피크의 특성을 갖는 XRD 2 θ 주사(scan)를 갖는다.

[0017] 일 실시예에서, 본 발명의 실시형태는 캐소드 영역 또는 다른 영역(들)을 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다. 이 장치는 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역을 포함하는 주요 활성 영역을 갖는다. 주요 활성 영역은 충전 및 방전의 기간 중에 제 1 체적으로부터 제 2 체적으로 팽창 또는 수축된다. 이 장치는 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는, 그리고 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되는 캐소라이트 재료를 갖는다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 다결정 상태로 배치된 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료를 포함한다. 캐소라이트 재료는 약 41 내지 45 $^\circ$ 의 2 θ 의 제 1 주요 피크, 약 30 내지 35 $^\circ$ 의 2 θ 의 제 2 주요 피크, 및 51-54 $^\circ$ 의 2 θ 의 제 3 주요 피크의 특성을 갖는 초당 카운트로 측정된 XRD를 특징으로 하고, 그런데 제 1 주요 피크는 제 2 주요 피크 또는 제 3 주요 피크보다 큰 강도를 갖는다.

[0018] 일 실시예에서, 본 발명의 실시형태는 에너지 저장 장치를 제조하기 위한 방법을 제공한다. 이 방법은 캐소드 영역을 형성하는 단계를 포함하고, 캐소드 영역은 이 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역을 포함하는 주요 활성 영역을 포함한다. 주요 활성 영역은 충전 및 방전의 기간 중에 제 1 체적으로부터 제 2 체적으로 팽창 또는 수축되고, 캐소라이트 재료는 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되고, 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되고, 캐소라이트 재료는 다결정 상태로 배치되는 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료를 포함한다.

[0019] 일 실시예에서, 본 발명의 실시형태는 고체 캐소라이트 재료 또는 다른 재료를 제공한다. 재료는 적어도 리튬 원소, 실리콘 원소, 인 원소, 황 원소 및 산소 원소를 포함한다. 일 실시예에서, 캐소라이트는 CuK α 선을 사용하는 X선 회절 측정에서 2 θ = 30 $^\circ$ \pm 1 $^\circ$ 의 피크 위치, 또는 2 θ = 33 $^\circ$ \pm 1 $^\circ$ 의 피크 또는 2 θ = 43 $^\circ$ \pm 1 $^\circ$ 의 피크에 위치되는 주요 XRD 피크를 특징으로 한다.

[0020] 대안적 실시예에서, 본 발명은 화학식 $\text{Li}_a\text{SiP}_b\text{S}_c\text{O}_4$ 를 특징으로 하는 고체 이온 전도성 재료를 제공하고, 여기서 $2 \leq a \leq 8$, $0.5 \leq b \leq 2.5$, $4 \leq c \leq 12$, $d < 3$ 이고, 여기서 임의의 불순물은 10 원자% 미만이다. 일 실시예에서, Li, Si, P, 및 S를 포함하는 고체 이온 전도성 재료는 514nm의 레이저 파장을 갖춘 인비아 라만(Renishaw inVia Raman) 현미경 시스템을 이용하여 실온에서 측정된 경우에 $418 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, $383 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, $286 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, 및 $1614 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 에서 1차 라만 피크를 특징으로 한다.

[0021] 일부의 실시예에서, 본 발명의 실시형태는 공지된 공정 기술에 비추어 이들 이익 및 다른 이익을 달성한다. 그러나, 본 명세서의 후반 및 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시형태의 특질 및 장점을 더 깊이 이해할 수 있을 것이다.

[0022] 본 발명의 실시형태에 따르면, 원하는 이온 전도율을 갖는 고체 캐소라이트 재료에 관련된 기술이 제공된다. 특히, 본 발명의 실시형태는 활성 재료의 보다 높은 질량 부하, 보다 빠른 충전/방전, 및 보다 넓은 작동 온도의 범위를 허용하도록 캐소드의 총 이온 전도율을 개선하기 위한 방법 및 캐소라이트 재료의 구조를 제공한다. 더 상세히 설명하면, 본 발명의 실시형태는 $\text{Li}_a\text{MP}_b\text{S}_c$ (LMPs)[M = Si, Ge, 및/또는 Sn] 함유 재료의 새로운 도핑제 구성을 제공한다. 단지 예로서, 본 발명은 고상 배터리 전지에 적용되지만 다른 용도도 가능하다. 일부의 실시예에서, M은 Si, Ge, Sn, 또는 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부의 다른 실시예에서, M은 Si, Sn, 또는 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0023] 일 실시예에서, 본 발명의 실시형태는 캐소드의 개선된 총 이온 전도율, 활성 재료의 보다 높은 질량 부하(그러므로 보다 높은 에너지 밀도), 보다 빠른 충전/방전, 및 보다 넓은 작동 온도 범위를 갖는 완전히 고상인 배터리 리튬 가능하게 하는 고체 캐소라이트 재료를 제공한다. 고상 구조는 가연성 액체 전해질의 필요성을 제거하며

로 보다 안전한 선택지를 제공한다.

[0024]

일 실시예에서, 본 발명의 실시형태는 LMPs 함유 재료 내에 배치되는 도핑제 층을 제공한다. 일 실시예에서, 도핑제 층은 제 1 이온 전도율 값으로부터 제 2 이온 전도율 값으로 LMPs 재료의 이온 전도율을 증가시키는 특성을 갖는다. 이러한 도핑제 층은 이하에 기재된 실시예들 중 임의의 하나의 실시예에서 제공될 수 있다. 일 실시예에서, 본 발명의 실시형태는 캐소드 영역 또는 다른 요소를 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다. 이 장치는 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역을 포함하는 주요 활성 영역을 갖는다. 주요 활성 영역은 충전 및 방전의 기간 중에 제 1 체적으로부터 제 2 체적으로 팽창 또는 수축된다. 이 장치는 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는, 그리고 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되는 캐소라이트 재료를 갖는다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 다결정 상태로 배치된 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료를 포함한다. 이 장치는 LGPS 함유 재료 내에 배치된 산소 층을 갖고, 이 산소 층은 LGPSO 재료를 형성하기 위해 황 층에 대해 1:2 이하의 비율을 갖는다. 이 장치는 캐소라이트 재료 내에 황 층을 실질적으로 유지시키기 위해 캐소드 재료의 노출된 영역 상에 위치되도록 형성된 보호성 재료를 갖는다.

[0025]

대안적 실시예에서, 본 발명의 실시형태는 캐소드 영역 또는 다른 요소를 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다. 이 장치는 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역을 포함하는 주요 활성 영역을 갖는다. 이 장치는 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는, 그리고 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되는 캐소라이트 재료를 갖는다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료 또는 리튬, 실리콘 인, 및 황("LSPS") 함유 재료를 포함하고, 이들 각각은 다결정 또는 비정질 상태 또는 변이체로 배치된다. 이 재료는 LGPS 또는 LSPS 함유 재료 내에 배치되는 산소 층을 가질 수 있다. 산소 층은 LGPSO 또는 LSPSO 재료를 형성하기 위해 황 층에 대해 1:2 이하의 비율을 갖는다. 이 장치는 LGPS 또는 LSPS 함유 재료와 활성 재료 사이의 반응을 최소화하기 위해 캐소드 활성 재료의 노출된 영역 상에 위치되도록 형성된 봉입 재료를 갖는다.

[0026]

대안적 실시예에서, 본 발명의 실시형태는 캐소드 영역 또는 다른 요소를 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다. 이 장치는 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역, 및 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는, 그리고 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되는 캐소라이트 재료를 포함한다. 일 실시예에서, 복수의 활성 영역의 각각은 약 20nm 내지 약 3 μ m의 범위의 크기를 갖는다.

[0027]

일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료, 또는 리튬, 실리콘, 인, 및 황("LSPS") 함유 재료, 또는 리튬, 주석, 인, 및 황("LTPS") 함유 재료를 포함한다. 화합물의 각각은 다결정 또는 비정질 상태로 구성될 수 있다. 일 실시예에서, 이 장치는 캐소라이트 재료를 특징으로 하는 복수의 입자를 갖는다. 일 실시예에서, 복수의 입자의 각각은 네킹 구조(necking arrangement)를 통해 서로에 대해 상호연결된다. 각각의 입자는 캐소드 영역의 총 체적의 30% 미만의 기공률을 갖는 다결정 구조를 형성하기 위해 1% 내지 100%를 초과하는 범위의 네크 대 입자 직경의 비율을 특징으로 하는 치수를 갖는다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료 내의 복수의 입자의 각각은 실질적으로 균질이거나 변화를 가질 수 있다. 예를 들면, 입자는 약 20nm 내지 약 1 마이크로미터의 범위의 직경을 가질 수 있다. 일 실시예에서, 캐소드 영역은 활성 재료를 포함하고, 이 활성 재료는 철 및 플루오린을 포함한다. 일 실시예에서, 캐소드 영역은 활성 재료를 포함하고, 활성 재료는 LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$, 또는 다른 전통적인 리튬 배터리 캐소드 재료 중 하나 이상을 포함한다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 $\text{Li}_x\text{SiP}_y\text{S}_z$ 또는 $\text{Li}_a\text{GeP}_b\text{S}_c$ 중 하나로부터 선택된다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 공기 또는 다른 변이물로부터 밀봉된 스테인리스강 반응기 내에서 약 4 시간을 초과하는 시간 동안에 550°C에서 Li_2S , P_2S_5 , 및 GeS_2 또는 SiS_2 를 어닐링함으로써 제공된다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 캐소드 영역을 형성하는 실질적으로 균일한 두께의 재료를 형성하기 위해 주요 활성 영역을 포함하는 캐소드 영역을 실질적으로 충전하도록 배치된다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 클러스터를 포함하고, 클러스터의 각각은 약 10nm 내지 약 300nm의 범위의 직경을 갖는다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 캐소드 활성 영역의 주위에 복수의 셀 구조를 포함한다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 입자로서 배치되고, 이 입자의 각각은 약 20nm 내지 약 300nm의 범위의 직경을 갖는다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 산소 층을 실질적으로 포함하지 않는다.

[0028]

일 실시예에서, 산소 층은 LGPSO 또는 LSPSO 재료의 1% 미만 내지 20%의 범위를 갖는다. 일 실시예에서, 황 함유 층은 LGPSO 또는 LSPSO 재료의 약 25 내지 60%의 범위를 갖는다. 일 실시예에서, 이 장치는 LGPS 또는

LGPS 함유 재료 내에 배치되는 산소 중을 갖는다. 일 실시예에서, 산소 중은 LGPSO 또는 LSPSO 재료를 형성하기 위해 황 중에 대해 1:2 이하의 비율을 갖는다.

[0029] 일 실시예에서, LMPS 재료는 M 부위 상에 금속 중들의 조합으로 도핑된다. 조성 범위는 $Li_a(SiSn)_bP_bS_c$ ("LSTPS"), $Li_a(SiGe)_bP_bS_c$, $Li_a(GeSn)_bP_bS_c$, 및 $Li(SiGeSn)_bP_bS_c$ 를 포함하고, Si 대 Sn의 비율의 변화 및 다른 선택지를 포함한다. 이 재료는 LSTPSO, LSGPSO, LGTPO, 또는 LSGTPO를 형성하기 위해 LSTPS, LSGPS, LGTPO, 또는 LSGTPO 함유 재료 내에 배치되는 산소 중을 가질 수 있다. 산소 중은 황 중에 대해 1:2 이하의 비율을 갖는다.

[0030] 일 실시예에서, 이 장치는 LGPS 또는 LSPS 함유 재료와 활성 재료 사이의 반응을 최소화하기 위해 캐소드 활성 재료의 노출된 영역 상에 위치되도록 형성된 봉입 재료를 갖는다. 일 실시예에서, 봉입 재료는 장벽 재료로서 배치되고, 및/또는 봉입 재료는 주요 활성 영역 내에서 원소와 황 함유 중의 상호작용을 실질적으로 방지한다. 일 실시예에서, 봉입 재료는 리튬 종이 봉입 재료를 통과하는 것을 선택적으로 허용하도록 배치된다. 일 실시예에서, 주요 활성 영역은 캐소드 영역의 50 체적%보다 크다. 활성 영역은 캐소드의 가능한 큰 분율, 경우에 따라 최대 70%까지, 또는 심지어 80%까지 갖는 것이 바람직하다. 일 실시예에서, 이 장치는 복수의 활성 영역의 각각의 위에 위치되는 제 2 봉입 재료를 갖는다.

[0031] 일 실시예에서, 본 발명의 실시형태는 공지된 공정 기술에 비추어 이들 이익 및 다른 이익을 달성한다. 그러나, 본 명세서의 후반 및 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시형태의 특징 및 장점을 더 깊이 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 실시형태의 일 실시예에 따른 총 이온 전도율을 개선하기 위해 캐소라이트와 캐소드 활성 재료를 혼합하는 것을 도시하는 간략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이온 전도율 및 전자 전도율을 증진시키기 위해 활성 캐소드 재료와 보다 작은 입자의 캐소라이트를 혼합하는 것을 도시하는 간략도이다.

도 3 및 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 장치의 단면도를 도시하는 간략도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 LSPS 이온 전도율 및 전자 전도율의 아레니우스 플롯을 도시하는 간략도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 네킹 거동 및 연결 네트워크의 형성을 도시하는 LSPS 및 LGPS의 SEM을 도시한다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 어닐링 공정으로부터 결정질인 재료로부터 도출된 공기 중의 LSPS XRD 주사 및 피크 위치를 도시한다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 아르곤 환경 하에서 취해진 LSPS의 XRD 패턴 및 피크 위치를 도시한다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 LSPS 특이적 피크 시프트를 포함하는 LSPS XPS 주사 및 화학양론을 도시한다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 아르곤 분위기 하에서 취해진 여러 가지 LGPS 분말의 XRD 패턴 및 피크를 도시한다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 기준/대립 전극 및 스테인리스강 작업 전극을 이용한 LGPS의 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammogram)을 도시한다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 여러 가지 LGPS 샘플의 라만 분광측정 자기특성도의 일 예시를 도시한다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 전구물질에 비교되는 LGPS의 라만 분광측정의 일 예시를 도시한다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 LGPS 이온 전도율의 아레니우스 플롯의 일 예시를 도시한다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 P 및 Ge 농도의 함수로서 LGPS 이온 전도율을 도시한다.

도 15는 $Li_2S:P_2S_5:GeS_2$ 전구물질 비율의 함수로서 X선 광전자 분광측정(XPS)에 의해 측정된 $Li_aGeP_bS_c$ 의 압착가공된 펠릿 내의 P 및 Ge의 조성을 도시한다.

- 도 16은 본 발명의 실시형태에 따른 샘플의 온도의 함수로서 작도된 이온 전도율을 도시한다.
- 도 17은 30℃에서 9e-4 S/cm의 전도율을 갖는 LSPS 샘플의 XRD 스펙트럼을 도시한다.
- 도 18a는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 재료(활성 양극 재료, 이온 전도체, 및 전자 전도체를 포함함)의 간략도이다.
- 도 18b는 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 집전기, 고상 전해질, 및 양극 집전기의 간략도이다.
- 도 19는 본 발명의 실시예에 따른 LGPS, LSPS, LSTPS, 및 LTPS의 60℃에서 이온 전도율을 도시한다.
- 도 20은 본 발명에 따른 다양한 실시예에서 LGPS - 0.21 eV, LSTPS - 0.25 eV, LSPS - 0.28 eV, LTPS - 0.26 eV의 활성화 에너지의 이온 전도율의 아레니우스 플롯을 도시한다.
- 도 21은 본 발명에 따른 실시예에 따른 LSTPS, LSPS, 및 LTPS의 XRD 스펙트럼으로부터의 결정 구조를 도시한다.
- 도 22a 내지 도 22d는 ⁷Li NMR 플롯의 예시이다.
- 도 23a 내지 도 23d는 ³¹P NMR 플롯의 예시이다.
- 도 24는 본 발명에 따른 일 실시예에서 고상 캐소라이트를 포함하는 완전 전지의 개략도를 도시한다.
- 도 25는 본 발명의 일 실시예에 따른 고상 캐소라이트의 주조 막의 SEM 현미경사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 발명의 실시형태에 따르면, 원하는 이온 전도율을 갖는 고체 캐소라이트 또는 전해질 재료에 관련된 기술이 제공된다. 더 상세히 설명하면, 본 발명의 실시형태는 활성 재료의 보다 높은 질량 부하, 보다 빠른 충전/방전, 및 보다 넓은 작동 온도의 범위를 허용하도록 캐소드의 총 이온 전도율을 개선하기 위한 방법 및 캐소라이트 재료의 구조를 제공하는 것이다. 단지 예로서, 본 발명은 고상 배터리 전지에 적용되지만 다른 용도도 가능하다.
- [0034] 배경으로서, 배터리에서 캐소드의 빈약한 이온 전도율은 전체적인 성능을 심하게 제한한다. 높은 이온 전도율의 세라믹 캐소라이트와 낮은 이온 전도율의 캐소드 활성 재료를 혼합함으로써, 전체적인 캐소드 전도율을 향상시키는 것이 가능하다. 본 설명에서, 세라믹 캐소라이트는 60 °C에서 1e-3 S/cm를 초과하는 Li 이온 전도율을 보유하는 LGPS 또는 LSPS이다. 캐소드의 전체적인 이온 전도율(1e-4 S/cm)은 캐소라이트에 대한 활성 캐소드 재료의 체적 비율(약 30% 내지 약 85%의 범위)을 조절함으로써 달성될 수 있다. 이온 전도율에 필적하도록 전자 전도율을 개선하기 위해, 탄소가 제 3 성분으로서 첨가되거나 캐소드 활성 재료 상에 사전-코팅될 수 있다.
- [0035] 일 실시예에서, 캐소라이트의 조성은 Li_aXP_bS_c이고, 여기서 X = Ge(LGPS의 경우) 또는 Si(LSPS의 경우)이다. LGPS 및 LSPS는 유사한 출발 재료, 즉 Li₂S, P₂S₅, 및 GeS₂ 또는 SiS₂를 이용하여 합성된다. 합성적 접근방법은 균질의 혼합물을 생성하기 위해 전구물질을 불 분쇄하는 단계, 다음에 기밀 용기 내에서 550 °C로 어닐링하는 단계, 및 원하는 입자 크기를 달성하기 위해 얻어진 생성물의 추가적 불 분쇄 단계를 포함한다. 대안적으로, 사전-어닐링된 분말의 증착 또는 Li₂S, P₂S₅, 및 SiS₂/GeS₂ 분말의 공증착에 의해 제조될 수 있다. 박막으로서 상기 화합물은 또한 전해질로서 사용될 수 있다.
- [0036] 본 명세서에 기재된 바와 같은 LSPS는 박막 전해질로서 사용될 수 있다. 박막으로서 LSPS를 증착시키기 위한 수단은 본 기술분야의 당업자에게 공지되어 있다. 일 예로서, PLD, 스퍼터링, 열증착, e-빔 증착, 및/또는 플래시 증착과 같은 PVD 방법이 이용될 수 있다. 열증착에 의한 증착의 구체적인 비제한적 하나의 실시예로서의 공정은 다음과 같다. 1. 주방 스펀지와 간단한 그린(green)으로 매끄러운 스테인리스강 기재(430 합금)를 세척한다. 물로 행군다. 아세톤으로 행군다. 물로 행군다. 물 속에 침지된 상태에서 2 분 동안 전자렌지로 가열한다. 2. 증착기 내에 기재를 투입한다. 3. 위에 기재된 바와 같이 LSPS 재료를 제조하고, 5:1:1 Li₂S:P₂S₅:SiS₂의 5:1:1의 비율로 LSPS를 압착하여 펠릿을 형성한다. 증착기 도가니 내에 펠릿을 투입한다. LSPS의 총 질량은 1.5g이다. 4. 펌핑에 의해 약 1e-5 토르의 기초 압력까지 증착기를 감압시킨다. 5. 기재를 회전시키면서 약 1400 °C에서 가열기로 23 분 동안 증착시킨다. 6. 증착기를 불활성 기체로 2 회 퍼지시킨다. 7. 상면 콘택(contact)으로서 불활성 금속, 예를 들면, Pt 또는 Au를 증착시킨다.
- [0037] 일 실시예에서, Si로 Ge를 대체하는 것의 이익은 무엇보다 Ge의 고비용에 대처하는 것이다. Ge의 가격은 Si의

약 800 배이다. 만일 Ge가 Si로 대체된다면 캐소라이트의 전체적인 재료비는 10 배만큼 저감된다. Ge 대신 Si를 사용하면 또한 Li에 대한 재료 계면의 안정성이 향상되는 것으로 생각된다. 본 발명의 실시형태의 추가의 세부내용은 본 명세서의 전체를 통해, 특히 이하에서 발견될 수 있다.

- [0038] 본 명세서에서 사용될 때, 어구 "산소 종이 실질적으로 없다"는 것은 5% 미만의 산소를 가지는 재료를 말한다.
- [0039] 본 명세서에서 사용될 때, 어구 "실질적으로 방지한다"는 것은 캐소라이트 또는 캐소드 활성 재료가 100 사이클을 초과하는 것을 특징으로 하는 긴 사이클 수명을 방해하는 별개의 상을 형성하도록 반응하지 않는 재료를 말한다. 만일 캐소라이트 또는 캐소드 활성 재료가 실질적으로 반응하여, 예를 들면, 활성 재료의 1%를 초과하는 질량 확분이 반응하여 배터리 성능에 유용하지 않는 별개의 상을 형성한다면, 캐소드 또는 배터리의 사이클 수명은 단축된다. 그러므로, 캐소라이트 또는 캐소드 활성 재료가 유해한 별개의 상을 형성하도록 실질적으로 반응하지 않는 경우, 배터리 사이클 수명은 긴 사이클 수명(> 100 사이클)으로 유지된다.
- [0040] 본 명세서에서 사용될 때, 어구 "실질적으로 균일한 두께"는 1 마이크론 미만의 거칠기를 갖는 재료를 말한다.
- [0041] 본 명세서에서 사용될 때, 어구 "산소가 실질적으로 없다"는 것은 5% 미만의 산소를 갖는 재료를 말한다.
- [0042] 본 명세서에서 사용될 때, 어구 "리튬 종이 재료를 통과하는 것을 선택적으로 허용한다"는 것은 다른 확산 종에 비해 적어도 7 또는 8 자릿수만큼 많이 리튬 종의 관통 확산을 허용하는 재료를 말한다. 본 명세서에서 사용될 때, 또한 "선택적으로 허용한다"는 것은 긴 사이클 수명(>100 사이클)을 제공하면서 리튬을 포함하여 C/3를 초과하는 충전/방전을 능력을 말한다.
- [0043] 캐소드에서 활성 재료의 질량 부하는 배터리의 에너지 밀도를 결정한다. 표면적 당 접근가능한 활성 재료의 질량 부하를 증가시키면 활성 재료 대 집전기 및 분리기를 포함하는 비활성 성분의 비율을 증대시킴으로써 전체적인 시스템의 에너지 밀도가 개선된다.
- [0044] 활성 재료의 질량 부하는 캐소드를 통한 총 이온 전도율 및 전자 전도율에 의해 제한된다. 캐소드 내에 높은 Li^+ 이온 전도율의 캐소라이트를 포함시킴으로써, 전체 캐소드 두께를 통해 리튬 접근이 개선되고, 과전압(overpotential)에 대한 전압 손실이 감소된다. 또한 세라믹 재료를 사용하면, 고체 전해질 계면(SEI)의 형성이 감소/제거될 수 있고, 보다 넓은 전압 안정성 윈도우가 제공될 수 있다.
- [0045] 도 1은 본 발명이 일 실시예에 따른 전체적인 이온 전도율을 개선하도록 캐소라이트(MEIC)와 캐소드 활성 재료를 혼합하는 단계를 예시하는 간략도이다. 도시된 바와 같이, 혼합은 임의의 적절한 활성 재료일 수 있는 활성 재료, 및 $Li_xPb_yS_z$ (여기서, $X = Ge$ (LGPS의 경우) 또는 Si (LSPS의 경우) 및 이들의 조합 등일 수 있음)일 수 있는 캐소라이트 재료를 이용하여 실시된다. 도시된 바와 같이, 캐소라이트 재료는 활성 재료의 인접부의 주위 또는 내부에 코팅 또는 배치된다. 코어 셸 구조가 도시되어 있으나 변형이 제공될 수 있다. 코어-셸 구조는 공분쇄(co-milling) 또는 메카노퓨전(mechanofusion)과 같은 고체-상태 합성, 석출 또는 불균질 반응과 같은 액체상 합성, 또는 CVD 또는 증착과 같은 증기상 합성에 의해 제조될 수 있다. 일 실시예에서, 본 캐소라이트 재료는 10^{-3} S/cm 이상의 높은 이온 전도율을 갖는다.
- [0046] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이온 전도율 및 전자 전도율을 증진시키기 위해 이상적인 형상의 활성 캐소드 재료와 보다 작은 입자의 MEIC를 혼합하는 것을 도시하는 간략도이다. 도시된 바와 같이, MEIC의 더 작은 입자는 활성 캐소드 재료와 혼합되어 MEIC 입자가 공간적으로 배치된 혼합된 활성 캐소드 재료인 복수의 클러스터를 형성한다. 다른 실시예에서, 도면은 투과성 망상체 구조를 형성하기 위해 이온 전도율을 향상시키거나 최적화시키도록 설계된 크기의 캐소라이트 입자를 도시한다.
- [0047] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 장치의 단면도를 도시하는 간략도이다. 도시된 바와 같이, 배터리 장치는 애노드 영역, 제 1 집전기, 전해질, 제 2 집전기, 및 캐소드 영역을 포함한다. 배터리 장치의 추가의 세부 내용은 본 명세서의 전체를 통해, 더 구체적으로는 이하에서 도 3a를 참조하여 발견될 수 있다.
- [0048] 일 실시예에서, 애노드 영역은 리튬을 포함하는 주요 활성 영역을 포함한다. 애노드 영역은 약 0.1 μm 내지 약 100 μm 의 범위의 두께를 가질 수 있으나, 다른 두께를 포함할 수 있다. 일 실시형태에서, 애노드 영역은 다른 기술들 중에서도 제 1 충전 사이클 중에 캐소드로부터 리튬의 도금에 의해 인시츄(in situ)로 생성된다.
- [0049] 집전기의 각각은 금속 포일 또는 금속 코팅이다. 각각의 집전기는 주요 표면 영역을 갖고, 바람직하게는 100nm 내지 25 μm 의 범위의 두께를 갖지만, 다른 두께를 가질 수 있다. 일 실시예에서, 음전류 집전기는 구리, 니켈, 니켈-코팅된 구리, 철-코팅된 구리, 구리-코팅된 알루미늄, 타이타늄, 스테인리스강으로 제조된

포일, 및 이들 재료 및 리튬과 합금되지 않는 것으로 공지된 코팅이고, 애노드 영역에 배치된다. 다른 실시예에서, 양전류 집전기는 알루미늄 포일 또는 탄소-코팅된 알루미늄 포일이지만, (내인적으로 또는 자기-보호 베커니즘을 통해) Li에 대하여 3.5V를 초과하는 전압에서 안정한 다른 재료가 사용될 수 있다. 양전류 집전기는 캐소드 영역에 배치된다. 하나 또는 양자 모두의 집전기가 포일이 아니라 금속 코팅인 경우, 이것은 전기도금, 무전해 도금, PVD, 금속 나노입자 소결, 및/또는 후환원을 수반하는 졸-겔과 같은 표준 공정순서로 생성될 수 있다. 이 실시예에서, 배치는 집전기를 이것이 배치될 대상체에 접촉시키거나 부착시키는 것을 포함한다.

[0050] 도시된 바와 같이, 배터리 장치는 전해질을 갖는다. 전해질은, 일부의 실시예에서, 10^{-5} S/cm를 초과하는 전도율을 갖는 고속 리튬 이온 전도체이다. 이러한 재료의 예는 가넷, LiPON, 엔티페로프스카이트(antiperovskite), LISICON, 티오-LISICON, 황화물, 옥시황화물, 폴리머, 복합 폴리머, 이온 액체, 겔, 또는 유기 액체를 포함한다. 전해질은 약 0.1 μm 내지 약 40 μm 의 범위의 두께를 가질 수 있으나, 다른 두께를 포함한다. 일부의 실시예에서, 전해질의 두께는 25 μm , 즉, 25 마이크로론이다. 일부의 실시예에서, 전해질의 두께는 25 μm 이하, 즉 25 마이크로론 이하이다.

[0051] 일 실시예에서, 캐소드 영역은 이 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역을 포함하는 주요 활성 영역을 포함한다. 캐소드 영역은 이 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는 캐소라이트 재료를 포함한다. 일 실시예에서, 이 재료는 활성 영역에 의해 점유되지 않는 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되고, 캐소라이트 재료는 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료 또는 리튬, 실리콘, 인, 및 황("LSPS") 함유 재료를 포함하고, 이들 각각은 다결정 또는 비정질 상태로 구성된다. 캐소라이트 재료는 10^{-4} S/cm를 초과하는, 바람직하게는 10^{-3} S/cm를 초과하는 이온 전도율을 갖는다. 캐소라이트 재료는 캐소드를 통해 투과성 망상체를 형성하도록 배치된다. 그러므로 캐소라이트 재료는 활성 영역의 입자 크기보다 작은 입자 크기로 제조된다. 예를 들면, 중앙 캐소라이트 입자는 중앙 활성 입자 크기에 비해 3 배 이상 더 작은 직경을 가질 수 있다. 입자 크기는 호리바(Horiba) 입자 크기 분석기와 같은 본 기술분야의 당업자에게 잘 알려져 있는 기술에 의해 측정될 수 있다. 캐소라이트 재료는 캐소드 활성 재료의 주위의 코팅으로서 코어-셸 구조 내에 교대로 배치될 수 있다. 추가의 변형례에서, 캐소라이트 재료는 나노로드 또는 나노와이어로서 배치될 수 있다. 다음에 캐소드는 기공률을 감소시키고, 그 결과 캐소드의 밀도를 증가시키기 위해, 예를 들면, 캘린더 프레스에서 압축된다.

[0052] 또한 캐소드 영역은 탄소, 활성 탄소, 카본 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 흑연, 그래핀, 플러렌, 금속 나노와이어, 슈퍼 P, 및 본 기술분야에 공지된 다른 재료와 같은 전자 전도성 종을 포함한다. 캐소드 영역은 기재에 대한 캐소드의 접착 및 사이클링 중에 캐소드의 자체에 대한 응집도를 개선하기 위한 결합제 재료를 더 포함한다.

[0053] 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 LGPS 또는 LSPS 함유 재료 내에 배치되는 산소 종을 갖는다. 일 실시예에서, 산소 종은 LGPSO 재료 또는 LPSO 재료를 형성하기 위해 황 종에 대해 1:2 이하의 비율을 갖는다. 일 실시예에서, 산소 종은 LGPSO 재료의 20% 미만이다. 물론, 본 발명의 다른 실시형태에 포함되는 변형례가 있을 수 있다.

[0054] 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 캐소라이트 함유 재료와 활성 재료 사이의 반응을 최소화하기 위해 캐소드 활성 재료의 노출된 영역 상에 위치되는 보호성 재료를 갖는다. 일 실시예에서, 보호성 재료는 장벽 재료로서 구성된다. 장벽 재료는 AlF_3 , LiF , LiAlF_4 , LiPO_4 , Al_2O_3 , TiO_2 , 리튬 티타늄산염, 리튬 베타 알루미늄, LiNbO_3 , LiCoO_2 , FeOF , FeO_x , 또는 캐소드 전위 범위에서 안정한 다른 재료일 수 있다. 장벽 재료는 활성 재료와 캐소라이트 재료 사이의 반응을 실질적으로 방지한다. 봉입 재료는 주요 활성 영역 내의 원소와 황 함유 종의 상호작용을 실질적으로 방지한다. 주요 활성 영역은 캐소드 영역의 약 50% 이상인 것이 바람직하고, 캐소라이트 재료는 캐소드 영역의 약 30% 이하인 것이 바람직하다. 일 실시예에서, 보호성 재료는 리튬 종이 보호성 재료를 통과하는 것을 선택적으로 허용하도록 배치된다. 일 예로서, 보호성 재료는 이 보호성 재료를 리튬 종이 통과하도록 허용하기 위한 복수의 공간적 개구를 포함할 수 있다. 개구들의 각각은 약 1nm^2 내지 약 100nm^2 의 범위의 크기를 갖는다. 다른 실시예로서, 보호성 재료는 리튬 전도성 재료를 포함할 수 있다.

[0055] 선택적으로, 이 장치는 복수의 활성 영역의 각각의 위에 위치되는 제 2 보호성 재료를 갖는다. 제 2 보호성 재료는 제 1 봉입 재료와 유사한 특성을 갖는다. 일 변형례에서, 보호성 재료는 활성 재료의 주위, 또는 이온 전도성 재료의 주위에 배치될 수 있다. 대안적으로, 이 장치는 다른 변형례 중에서도 다중의 봉입 재료를 포함할

수 있다.

- [0056] 일 실시예에서, 캐소라이트는 $Li_aXP_bS_cO_d$ 를 포함하고, 여기서 $X = Ge$ 또는 Si , $2 \leq a \leq 6$, $0.5 \leq b < 2.5$, $4 \leq c \leq 10$, 및 $d \leq 3$ 또는 다른 변형체이다. LSPS 재료의 특성의 추가의 세부내용은 본 명세서의 전체를 통해, 특히 이하에서 발견될 수 있다. 예를 들면, 본 명세서에 설명된 XPS, XRD, 라만을 참조할 것.
- [0057] 다른 실시예에서, LSPS 또는 LGPS 재료는 $Li_aSiP_bS_cO_d$ 또는 $Li_aGeP_bS_cO_d$ 인 것을 특징으로 하고, 여기서 $2 \leq a \leq 8$, $0.5 \leq b \leq 2.5$, $4 \leq c \leq 12$, $d < 3.4$ 이다.
- [0058] 또 다른 실시예에서, LSPS 또는 LGPS 재료는 $Li_aSiP_bS_c$ 또는 $Li_aGeP_bS_c$ 로부터 선택되는 캐소라이트인 것을 특징으로 하고, 여기서 $2 \leq a \leq 10$, $0.5 \leq b \leq 2.5$, $4 \leq c \leq 12$, $d < 3$ 이다.
- [0059] 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 캐소드 영역을 형성하는 실질적으로 균일한 두께의 재료를 형성하기 위해 주요 활성 영역을 포함하는 캐소드 영역을 실질적으로 충전하도록 배치된다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 클러스터를 포함하고, 이들 각각은 분리될 수 있다. 대안적으로, 캐소라이트 재료는 활성 재료 입자의 주위에 복수의 셸 구조를 포함한다. 다른 실시형태에서, 캐소라이트 재료는 복수의 입자로서 배치된다.
- [0060] 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 고체로서의 특성을 갖는다. 즉, 재료는 실질적으로 부동의 화합물 구조를 갖고, 이것은 액체보다는 오히려 고체처럼 거동한다. 일 실시예에서, 고체 캐소라이트 재료는 물리적 증착(PVD), 화학적 증착(CVD), 원자층 증착(ALD), 및 분말의 고상 반응, 분말의 기계적 밀링, 용액 합성, 또는 이들의 임의의 조합에 의해 제조된다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 믹서 또는 밀(mill) 내에서 또는 상이한 구성의 물리적 증착으로 활성 재료와 혼합되고, 선택적으로 탄소와 혼합되고, 그라비아, 코마(comma) 코팅, 메이어 로드(meyer rod) 코팅, 닥터 블레이딩(blading), 슬롯 다이 코팅, 또는 종래의 기법에 의해 기재 상에 코팅된다. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 증기상 성장, 메카노퓨전, 액체상 성장, 유동층 또는 회전 반응기 내에서 입자 상의 증착, 또는 이들의 조합 등으로 활성 재료 상에 직접적으로 코팅된다. 물론, 다양한 대안, 변경, 및 변형이 존재한다.
- [0061] 대안적 실시예에서, 이 장치는 캐소라이트 재료의 인접부 내에 배치되는 폴리머 재료를 더 포함하고, 이 폴리머 재료는 리튬 중을 포함한다. 폴리머 재료는 캐소라이트 재료 상에 위치되도록 형성되고, 폴리머 재료는 리튬 재료를 포함한다. 폴리머 재료는 팽창으로부터 수축으로의 체적의 변화 중에 캐소드 영역 내에서 내부 응력을 수용하도록 배치된다. 폴리머 재료의 일 실시예는 무엇보다도 폴리아크릴로니트릴, 폴리-에틸렌 산화물, PvdF, PvdF-HFP, 부타디엔 고무 및 스티렌 부타디엔 고무와 같은 고무를 포함한다.
- [0062] 일 실시예에서, 실리콘 재료는 98 내지 99.9999%의 순도를 갖고, 리튬은 98 내지 99.9999%의 순도를 갖고, 인은 98 내지 99.9999%의 순도를 갖고, 황은 약 98 내지 99.9999%의 순도를 갖지만, 다른 순도를 가질 수도 있다.
- [0063] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 LSPS 이온 전도율의 아레니우스 플롯을 도시하는 간략도이다. 도시된 바와 같이, 전도율은 $1/T$ 에 대해 작도되어 있다. 전도율은 아레니우스 플롯으로 작도되어 있다. 일 예로서, 종래의 고체 캐소라이트 재료는 본 재료 및 기술에 비해 훨씬 낮은 10^{-4} S/cm 미만의 이온 전도율을 갖는다. $Li_aGeP_bS_c$ 및 $Li_xSiP_yS_z$ 압착된 펠릿의 이온 전도율의 아레니우스 플롯은 인듐 차폐 전극을 이용한 전기화학적 임피던스 분광측정에 의해 측정된다. 펠릿은 지르코니아 매체를 구비하는 지르코니아 병(jar) 내에서 고 에너지 분쇄에 의해 5:1:1 비율의 $Li_2S:P_2S_5:GeS_2(Li_aGeP_bS_c$ 및 $Li_2S:P_2S_5$ 의 경우): $SiS_2(Li_xSiP_yS_z$ 의 경우)를 혼합하고, 다음에 스테인리스강 VCR 스위치록(Swagelok) 반응기 내에서 8 시간 동안 $550^\circ C$ 로 어닐링함으로써 제조되었다. 펠릿은 분말을 5 Mpa로 압착함으로써 제조되었다. LXPS 재료는 또한 석영 또는 실리카 반응기 내에서 어닐링함으로써 합성될 수 있다. LXPS는 단독으로 또는 화합물(Li_2S , SiS_2 , SnS_2 , P_2S_5 , GeS_2)과 결합된 원소 화합물(Li 및/또는 Si 및/또는 P 및/또는 Sn 및/또는 Ge 및/또는 S)을 포함하는 출발 전구물질로부터 합성될 수 있다.
- [0064] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 연결 망상체를 형성하는 충분한 가능성을 나타내는 네킹 거동을 포함하는 LSPS 및 LGPS의 SEM을 도시한다. 도시된 바와 같이, LGPS는 10 나노미터 규모에서 특징을 갖고, LGPS는 100-나노미터 규모에서 특징을 갖는다. 도시된 바와 같이, 재료는 입자들 사이의 전도율을 제한하는 단일점 접촉 또는 “당구공” 접촉이 아니라 네킹 구조를 통해 서로에 대해 상호연결되는 복수의 입자로 구성된다. 일 실시예에서, 입자 대 네크 비율 치수는 재료의 총 체적의 30% 미만의 기공률을 갖는 다결정 구조를 형성하기 위해 1% 내지 100%를 초과할 수 있다. 일 실시예에서, 재료는 마이크로-규모로 실질적으로 균질이고, 동시에 10 마이크로미터 내의 100 마이크로미터 규모로 다결정 구조로 구성된다. 일 실시예에서, 재료는, 예를 들면, $LiCoO_2$ 와 같

은 활성 재료, 또는 다른 활성 재료를 구비할 수 있다. 도면은 $Li_xSiP_yS_z$ 및 $L_aGeP_bS_c$ 의 압착된 펠릿의 형태를 도시한다. 이들 합성된 재료(스테인리스강 VCR 스웨이저록(SwageLok) 반응기 내에서 8 시간 동안 550°C에서 Li_2S , P_2S_5 , GeS_2 또는 SiS_2 를 어닐링함으로써 합성됨)의 결정립도는 1-10 μm 이다. 물론, 다른 변형레도 가능하다.

[0065]

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 어닐링 공정으로부터의 결정질인 재료로부터 도출된 공기 중의 LSPS XRD 주사를 도시한다. 도시된 것은 이하의 표 1의 피크 위치, 강도, 및 반치전폭(FWHM) 데이터이다. 도시된 것은 $Li_{4.4}SiP_{1.2}S_{6.3}O_{1.5}$ 펠릿의 XRD 2 θ 주사이다. $Li_{4.4}SiP_{1.2}S_{6.3}O_{1.5}$ 분말은 ZrO_2 매체를 구비하는 ZrO_2 병(jar) 내에서 5:1:1의 Li_2S , P_2S_5 , 및 SiS_2 의 혼합물을 고에너지 볼 분쇄하는 단계, 및 스테인리스강 VCR 스웨이저록 반응기 내에서 8 시간 동안 550°C로 어닐링하는 단계에 의해 합성된다. 펠릿은 분말을 15 Mpa로 압착함으로써 제조되었다.

표 1

2 θ (°)	d(Å)	정규화 강도	반치전폭(°)
26.1722	3.40207	0.16	0.5674
27.184	3.27771	0.45	0.2801
27.9566	3.18885	0.41	0.2701
30.9299	2.88874	0.12	1.5391
33.3519	2.6843	1.00	0.2044
33.8262	2.64773	0.34	2.0815
41.3252	2.18294	0.12	0.3451
52.1143	1.75356	0.21	0.2782
52.9999	1.72632	0.38	0.2964
54.6355	1.67845	0.04	0.8441
56.4607	1.62844	0.05	0.5958

[0066]

[0067]

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 아르곤 환경 중에서 취해진 LSPS의 XRD 패턴 및 피크 위치를 도시하고 있다. 이하에 설명된 것은 XRD 패턴으로부터의 각도 및 높이 데이터이다. 도시된 바와 같이, LSPS 재료는 이하의 표 2에 제공된 2 θ 방향을 따르는 주요 피크 및 높이를 갖는 XRD 패턴을 갖도록 구성되고, 도 7은 $Li_{5.6}SiP_{1.5}S_{6.8}O_{1.0}$ 의 압착된 펠릿의 X선 회절을 도시한다. $Li_{5.6}SiP_{1.5}S_{6.8}O_{1.0}$ 분말은 ZrO_2 매체를 구비하는 ZrO_2 병(jar) 내에서 5:1:1의 Li_2S , P_2S_5 , 및 SiS_2 의 혼합물을 고에너지 볼 분쇄하는 단계, 및 스테인리스강 VCR 스웨이저록 반응기 내에서 8 시간 동안 550°C로 어닐링하는 단계에 의해 합성된다. 펠릿은 분말을 5 Mpa로 압착함으로써 제조되었다.

표 2

2 θ (°)	정규화 강도
18.4	0.29
19.1	0.29
26.3	0.32
27.1	0.39
27.9	0.39
30.1	0.42
30.9	0.55
33.4	0.43
43.8	1.00
50.4	0.41
53.1	0.44

[0068]

[0069]

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 LSPS 특이적 피크 시프트를 포함하는 LSPS XPS 주사 및 화학양론을 도시한다. 도시된 것은 재료의 특성을 나타내는 리튬, 실리콘, 인, 황, 및 산소와 관련된 피크이다. 피크 위치는 284 eV에서의 탄소 1s 피크에 대비하여 교정된 경우에 각각 약 58 eV, 104 eV, 134 eV, 164 eV, 및 533

eV이다. 도시된 것은 $\text{Li}_{4.4}\text{SiP}_{1.2}\text{S}_{6.3}\text{O}_{1.5}$ 펠릿의 XPS이다. $\text{Li}_{4.4}\text{SiP}_{1.2}\text{S}_{6.3}\text{O}_{1.5}$ 분말은 ZrO_2 매체를 구비하는 ZrO_2 병 (jar) 내에서 5:1:1의 Li_2S , P_2S_5 , 및 SiS_2 의 혼합물을 고에너지 볼 분쇄하는 단계, 및 스테인리스강 VCR 스위치록 반응기 내에서 8 시간 동안 550°C 로 어닐링하는 단계에 의해 합성된다. 펠릿은 분말을 15 Mpa로 압착함으로써 제조되었다.

[0070]

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 아르곤 분위기 하에서 취해진 여러 가지 L(G)PS 분말의 XRD 패턴 및 피크를 도시한다. 도시된 바와 같이, 비율은 최종 화합물을 형성하기 위해 최초에 혼합된 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{GeS}_2$ 의 비율을 말한다. 실제 조성은 $\text{Li}_{2.85}\text{GeP}_{0.68}\text{S}_5\text{O}_{0.5}$ 및 $\text{Li}_{2.2}\text{GeP}_{0.75}\text{S}_5\text{O}_{0.2}$ 이다. 물론, 다른 변형레도 가능하다. 도면에 도시된 것은 4 가지 상이한 조성이다. 비율 5:1:1, 45:2:1, 15:2:1에서의 보정은 이하의 표 3에 설명되어 있다.

표 3

[0071]

5:1:1 Li2S:P2S5:GeS2		45:2:1 Li2S:P2S5:GeS2		15:2:1 Li2S:P2S5:GeS2	
2θ	정규화 강도	2θ	정규화 강도	2 θ	정규화 강도
12.6	0.44	16.3	0.43	12.88	0.10
14.28	0.38			15.08	0.16
15.42	0.36	28.2	0.70	16.12	0.26
17.06	0.38	30.7	0.73	17.87	0.14
17.62	0.43	32.24	0.79	18.59	0.28
20.42	0.65	43.2	1.00	26.18	0.87
23.7	0.40	45.8	0.99	27.3	0.70
24.22	0.57	48.24	0.57	30.68	1.00
25.06	0.39	52.8	0.66	31.8	0.62
25.5	0.39	53.96	0.80	31.88	0.80
26.9	0.62			33.7	0.17
29.24	0.45			38	0.17
29.82	1.00			40	0.19
31.48	0.42			42	0.26
32.74	0.53			43	0.38
33.56	0.46			45.5	0.56
35.8	0.43			48.2	0.55
36.9	0.47			52.7	0.53
37.9	0.46			52.98	0.37
41.72	0.58			53.5	0.34
43.2	0.65			59	0.23
47.66	0.62				
51.9	0.45				
52.4	0.46				
52.88	0.47				
54	0.43				
55.34	0.44				
55.94	0.45				
57.52	0.44				
58.34	0.46				
59.1	0.44				
60.8	0.45				
64.28	0.44				

[0072]

도 10은 리튬 기준/대립 전극 및 스테인리스강 작업 전극을 사용하는 LGPS의 사이클릭 볼타모그램의 플롯이다. Li 도금 및 박리는 0V (vs. Li/Li^+)에서 관찰되고, 및 최대 5 V까지 특징이 없는 것은 탁월한 전기화학적 안정성을 나타내는 것이다. 피크나 불완전을 갖지 않고 실질적 직선으로 표시된 바와 같이 전기화학적 안정성을 나타내는 측정치가 제공되어 있다. 이 직선은, 이온 전도체에서, 전압이 음전압으로부터 양전압으로 변화됨에 따라 양전류 및 음전류의 양자 모두를 형성하는 도금 전류로부터 기인된다. 도시된 바와 같이, 전압 곡선 상의 양전압 영역에서 상당한 전류는 관찰되지 않는데, 이것은 전기화학적 안정성을 나타낸다. (a) 리튬 기준/대립 전극

및 스테인리스강 작업 전극을 사용하는 $\text{Li}_{7.4}\text{GeP}_{1.6}\text{S}_{9.6}\text{O}_{1.6}$ 압착된 펠릿의 사이클릭 볼타모그램. (b) 리튬 기준/대립 전극 및 니켈 포일 작업 전극을 사용하는 $\text{Li}_{5.6}\text{SiP}_{1.5}\text{S}_{6.8}\text{O}_{1.0}$ 압착된 펠릿의 사이클릭 볼타모그램. 양자 모두의 경우에서 명확한 Li 도금 및 박리는 $0\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 에서 발생된다.

[0073] 도 11은 여러 가지 LGPS 샘플의 라만 분광측정 자기특성도의 일 예시이다. 도시된 바와 같이, 라만 자기특성도는 LGPS 재료 구성을 나타낸다. 도시된 것은 여러 가지 $\text{Li}_x\text{GeP}_y\text{S}_z$ 의 압착된 펠릿의 라만 분광측정이다.

표 4

[0074]

파수(cm^{-1})	정규화 강도
202	0.22
286	0.22
383	0.53
418	1.00
551	0.17
575	0.15
600	0.10
1366	0.20
1614	0.23

[0075] 표 4는 LGPS 15:2:1(이 비율은 합성에 사용된 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{GeS}_2$ 전구물질의 상대량을 말함)로부터의 라만 피크를 보여준다. 라만 피크는 레이저 파장에 의해 약간 이동되는 것에 주목해야 한다. 물론, 대상 재료의 특성을 나타내는 다른 기술이 존재할 수 있다. 그러나, 이들 펠릿에 대한 라만 자기특성도는 모든 샘플에 대해 유사하다.

[0076] 도 12는 LGPS의 전구물질에 비교되는 LGPS의 라만 분광측정을 도시한다. 라만 스펙트럼에서 새로운 특징은 전구물질들에 비교되는 LGPS에서 명확하게 관찰될 수 있다. 도시된 것은 GeS_2 , Li_2S , P_2S_5 , 및 $\text{Li}_x\text{GeP}_y\text{S}_z$ 의 압착된 펠릿의 라만 분광측정이다. 이 표는 LGPS 45:2:1(이 비율은 합성에 사용된 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{GeS}_2$ 전구물질의 상대량을 말함)로부터의 라만 피크를 보여준다.

[0077] 도 13은 본 발명에 따른 실시예에서 LGPS 이온 전도율의 아레니우스 플롯을 도시한다. 도시된 것은 인듐 차폐 전극을 이용한 전기화학적 임피던스 분광측정에 의해 측정된 다양한 $\text{Li}_x\text{GeP}_y\text{S}_z$ 압착된 펠릿의 이온 전도율의 아레니우스 플롯이다. 비율은 합성에서 사용된 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{GeS}_2$ 전구물질의 상대량을 말하고, 조성은 광전자 분광측정으로부터 도출된다.

[0078] 도 14는 본 발명의 실시예에 따른 P 및 Ge 농도의 함수로서 LGPS 이온 전도율을 도시한다. 도시된 바와 같이, 5:1:1 내지 15:2:1의 범위 및 45:2:1은 바람직한 재료를 나타내고, 5:1:1도 또한 바람직하지만, 변형례도 있을 수 있다. 60°C에서 다양한 $\text{Li}_x\text{GeP}_y\text{S}_z$ 의 압착된 펠릿의 이온 전도율은 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{GeS}_2$ 의 전구물질 비율의 함수로서 인듐 차폐 전극을 이용하여 전기화학적 임피던스 분광측정에 의해 측정되었다.

[0079] 도 15는 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{GeS}_2$ 전구물질 비율의 함수로서 X선 광전자 분광측정(XPS)에 의해 측정된 $\text{Li}_x\text{GeP}_y\text{S}_z$ 의 압착된 펠릿 내의 P 및 Ge의 조성을 도시한다. 도시된 바와 같이, 게르마늄 및/또는 인의 함량을 감소시키면 일반적으로 원하지 않는 결과를 초래한다. 본 기술의 추가의 세부내용은 본 명세서의 전체를 통해, 특히 이하에서 발견될 수 있다.

[0080] 표 5는 열증착에 의해 생성된 LGPS의 조성으로서, 각 원소의 값은 원자%이고, 각각의 열은 상이한 샘플이다.

표 5

[0081]

Li	Ge	P	S	O	60 °C에서의 이온 전도율(S/cm)
24.94	6.73	14.47	46.58	7.29	
52.02	0.10	0.23	32.46	8.06	2.5e-6
55.28	0.78	0.89	34.56	8.33	~1e-8
62.75	1.92	0.11	29.93	8.11	3.5e-8

45.72	8.54	0.02	38.99	6.73	3e-6
-------	------	------	-------	------	------

[0082] 표 6은 열증착에 의해 생성된 LSPS의 조성으로서, 각 원소의 값은 원자%이고, 각각의 열은 상이한 샘플이다.

표 6

Li	Si	P	S	O	60 °C에서의 이온 전도율(S/cm)
26.76	0.15	22.22	45.62	5.25	1e-7
					5e-7

[0084] 도 16은 본 발명의 실시형태에 따른 샘플의 온도의 함수로서 작도된 이온 전도율을 도시한다. 모든 샘플은 원료 재료로서 분말을 이용하여 열증착으로 제조되었다. 모두 Li₂S, P₂S₅ 및 SiS₂(GeS₂) 분말의 혼합물의 분쇄 및 어닐링으로 제조된 LS(G)PS 분말로 제조되었다. 이 샘플에 대한 증착은 약 1000 °C에서 실시되었고, 한편 다른 샘플의 경우는 증착 과정 중에 약 400로부터 1500 °C까지 점차적으로 승온되었다. 분말은 다음의 조성에 따라 사전혼합되었다(Li₂S:P₂S₅:SiS₂):

[0085] 15:2:1

[0086] 5:1:1

[0087] 5:1:1

[0088] 5:1:1

[0089] 경우에 따라, 샘플은 분쇄 및 어닐링된 Li₂S:P₂S₅(2.5:1) 분말의 혼합물 및 SiS₂(GeS₂) 분말의 열적 공증착(co-evaporation)에 의해 제조되었다. 원료들은 동시에 가열되어, 회전하는 기재 상에 침착되었다. 원료들의 온도는 양자 모두의 속도가 하강함에 따라 독립적으로 승온되었다.

[0090] 특정 웨이퍼의 기재는 스퍼터링가공된 Ti/TiN 접착층을 구비하는 열적 산화물 실리콘 웨이퍼였다. 특정의 기재는 4 밀(mi) 두께의 스테인리스강이었다.

[0091] 도 17은 조성 Li_{0.38}Si_{0.07}P_{0.08}S_{0.35}O_{0.12} 및 30°C에서 9e-4S/cm의 전도율을 구비하는 LSPS 샘플의 XRD 스펙트럼이다. 피크의 목록은 다음의 표 7에 제시되어 있다.

표 7

2θ(°)	d(Å)	정규화 강도	반치전폭(°)
12.38	7.15	0.08	0.35
14.35	6.17	0.13	0.50
16.05	5.52	0.13	1.61
16.74	5.29	0.16	0.35
19.55	4.54	0.06	0.35
20.22	4.39	0.21	0.38
20.91	4.24	0.07	0.35
24.03	3.70	0.16	0.40
25.27	3.52	0.21	0.15
26.94	3.31	0.35	0.28
29.10	3.07	0.30	0.20
29.67	3.01	1.00	0.34
31.15	2.87	0.16	0.26
31.89	2.80	0.31	1.44
32.37	2.76	0.68	0.20
33.42	2.68	0.19	0.43
34.12	2.63	0.09	0.35
36.81	2.44	0.09	0.35
37.86	2.37	0.13	0.40

41.75	2.16	0.13	0.51
42.52	2.12	0.09	0.39
44.70	2.03	0.12	0.27
47.73	1.90	0.23	0.47
51.22	1.78	0.16	0.21
52.09	1.75	0.33	0.26
53.03	1.73	0.11	0.41

[0093] 고체 캐소라이트 재료는 물리적 증착(PVD), 화학적 증착(CVD), 원자층 증착(ALD), 및 분말의 고상 반응, 분말의 기계적 밀링, 용액 합성, 또는 이들의 임의의 조합에 의해 제조될 수 있다. 다음에 이것은 믹서 또는 밀 내에서 또는 상이한 구성의 물리적 증착으로 활성 재료와 혼합되고, 선택적으로 탄소와 혼합되고, 캘린더링(calendaring), 닥터 블레이딩, 슬롯 다이 코팅, 또는 위에서 설명한 바와 같은 종래의 기법에 의해 기재 상에 코팅된다. 이것은 또한 증기상 성장, 액체상 성장, 유동층 내의 입자 상의 증착, 등을 이용하여 활성 재료 상에 직접 코팅될 수 있다. 물론, 다양한 대안, 변경, 및 변형이 존재한다.

[0094] 이러한 접근방법은 보다 낮은 비용, 보다 우수한 온도 성능을 갖는 보다 높은 에너지 밀도의 배터리, 및 개선된 전기화학적 사이클링 안정성을 가능하게 한다.

[0095] Si를 사용하면 Ge를 사용하는 것에 비해 10 배만큼 캐소라이트의 총 비용이 절감된다.

[0096] Ge 대신 Si를 사용하면 캐소라이트/Li의 계면의 안정성이 개선되는 것으로 생각된다.

[0097] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법은 다음과 같이 요약될 수 있다.

- [0098] 1. 기재 부재를 제공하는 단계;
- [0099] 2. 주요 활성 영역이 충전 및 방전의 기간 중에 제 1 체적으로부터 제 2 체적으로 팽창 또는 수축되도록 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역을 포함하는 주요 활성 영역을 형성하는 단계;
- [0100] 3. 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는, 그리고 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되는 캐소라이트 재료를 형성하는 단계. 일 실시예에서, 캐소라이트 재료는 다결정 상태로 배치된 리튬, 금속, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료를 포함한다.
- [0101] 4. 캐소라이트 재료 내에 황 종을 실질적으로 유지시키기 위해 캐소드 재료의 노출된 영역 상에 위치되도록 형성된 보호성 재료를 선택적으로 형성하는 단계;
- [0102] 5. 캐소드 활성 재료, 전자 전도성 첨가제, 결합제, 및 다른 원소를 형성하는 단계;
- [0103] 6. 캐소드 성분을 용매와 함께 혼합하여 슬러리화하고, 이 슬러리를 상기 기재 상에 침착시키고, 이 기재를 건조시키는 단계;
- [0104] 7. 고상 배터리 장치를 완성하는 단계;
- [0105] 8. 배터리 장치를 포장하는 단계; 및
- [0106] 9. 배터리 장치를 수송하는 단계.

[0107] 위의 단계의 순서는 배터리 장치를 제조하는 방법의 일 실시예이다. 일 실시예에서, 단계들은 변형례 중에서 조합되거나, 제거되거나, 또는 다른 단계를 포함할 수 있다. 다른 변형례, 대안례, 및 개조례가 존재할 수 있다. 이들 공정 단계의 추가의 상세내용은 본 명세서의 전체를 통해 찾아볼 수 있다.

[0108] 본 발명의 특징의 실시형태가 본 명세서에 기재되었다.

[0109] 일 실시예에서, 본 발명은 캐소드 영역을 포함하는 에너지 저장 장치를 제공하고, 이 캐소드 영역은 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역을 포함하는 주요 활성 영역 - 이 주요 활성 영역은 충전 및 방전의 기간 중에 제 1 체적으로부터 제 2 체적으로 팽창 또는 수축됨 -; 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는, 그리고 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되는 캐소라이트 재료 - 이 캐소라이트 재료는 다결정 상태로 배치되는 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료를 포함함 -; LGPS 함유 재료 내에 배치되는 산소 종 - 이 산소 종은 LGPSO 재료를 형성하기 위해 황 종에 대해 1:2 이하의 비율을 가짐 -; 및 캐소라이트 재료 내에 황 종을 실질적으로 유지시키도록 캐소라이트 재료의 노

출된 영역 상에 위치되도록 형성되는 보호성 재료를 포함한다. 특정의 실시형태에서, 산소 중은 LGPSO 재료의 20% 미만이다. 일부의 실시형태에서, 황 함유 중은 LGPSO 재료의 약 20 내지 60 %의 범위를 갖는다. 다른 실시형태에서, 붕입 재료는 장벽 재료로서 배치된다. 다른 실시형태에서, 붕입 재료는 주요 활성 영역 내의 원소와 황 함유 중의 상호작용을 실질적으로 방지한다. 또 다른 실시형태에서, 주요 활성 영역은 캐소드 영역의 약 50 %를 초과하고, 캐소라이트 재료는 캐소드 영역의 약 30 % 미만이다. 다른 실시형태에서, 붕입 재료는 리튬 종이 이 붕입 재료를 관통하는 것을 선택적으로 허용하도록 배치되고, 붕입 재료는 리튬 종이 붕입 재료를 관통하는 것을 허용하는 복수의 공간적 개구를 포함한다. 또 다른 실시형태에서, 캐소라이트 재료는 캐소드 영역을 형성하는 실질적으로 균일한 두께의 재료를 형성하기 위해 주요 활성 영역을 포함하는 캐소드 영역을 실질적으로 충전하도록 배치된다.

[0110]

일부의 실시예에서, 본 발명은 캐소라이트 재료의 인접부 내에 배치되는 폴리머 재료를 더 포함하고, 이 폴리머 재료는 리튬 종을 포함한다. 이들 실시형태 중 일부에서, 폴리머 재료는 캐소라이트 재료 상에 위치되도록 형성되고, 폴리머 재료는 리튬 재료를 포함한다. 다른 실시형태에서, 폴리머 재료는 팽창으로부터 수축으로의 체적의 변화 중에 캐소드 영역 내에서 내부 응력을 수용하도록 배치된다. 일부의 실시예에서, 복수의 활성 영역은 약 제 1 치수 내지 약 제 2 치수의 범위의 크기를 갖는다. 일부의 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 클러스터를 포함하고, 이들 각각은 분리될 수 있다. 일부의 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 셀 구조를 포함한다. 또 다른 실시형태에서, 캐소라이트 재료는 복수의 입자로서 배치된다. 일부의 실시예에서, 본 발명은 복수의 활성 영역의 각각의 위에 위치되는 제 2 붕입 재료를 더 포함한다.

[0111]

다른 실시예에서, 본 발명은 캐소드 영역을 포함하는 에너지 저장 장치를 제공하고, 이 캐소드 영역은, 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역을 포함하는 주요 활성 영역; 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 붕입되는, 그리고 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되는 캐소라이트 재료 - 이 캐소라이트 재료는 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료 또는 리튬, 실리콘 인, 및 황("LSPS") 함유 재료를 포함하고, 이들 각각은 다결정 또는 비정질 상태로 구성됨 -; LGPS 또는 LSPS 함유 재료 내에 배치되는 산소 중 - 이 산소 중은 LGPSO 또는 LPSPO 재료를 형성하기 위해 황 중에 대해 1:2 이하의 비율을 가짐 -; 및 LGPS 또는 LSPS 함유 재료와 활성 재료 사이의 반응을 최소화하기 위해 캐소드 활성 재료의 노출된 영역 상에 위치되도록 형성되는 붕입 재료를 포함한다. 일부의 실시예에서, 산소 중은 LGPSO 또는 LPSPO 재료의 1 % 미만 내지 20 %의 범위를 갖는다. 다른 실시예에서, 황 함유 중은 LGPSO 또는 LPSPO 재료의 약 20 내지 60 %의 범위를 갖는다. 일부의 실시예에서, 붕입 재료는 장벽 재료로서 배치된다. 또 다른 실시예에서, 붕입 재료는 주요 활성 영역 내의 원소와 황 함유 중의 상호작용을 실질적으로 방지한다. 다른 실시예에서, 주요 활성 영역은 캐소드 영역의 50 체적%보다 크다. 특정의 실시예에서, 붕입 재료는 리튬 종이 붕입 재료를 통과하는 것을 선택적으로 허용하도록 배치된다. 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 캐소드 영역을 형성하는 실질적으로 균일한 두께의 재료를 형성하기 위해 주요 활성 영역을 포함하는 캐소드 영역을 실질적으로 충전하도록 배치된다.

[0112]

일부의 실시예에서, 본 명세서에 기재된 장치는 캐소라이트 재료의 인접부 내에 배치되는 폴리머 재료를 더 포함하고, 이 폴리머 재료는 리튬 종을 포함한다. 다른 실시예에서, 폴리머 재료는 캐소라이트 재료 상에 위치되도록 형성되고, 이 폴리머 재료는 전해질로서 작용한다. 또 다른 실시형태에서, 폴리머 재료는 팽창으로부터 수축으로의 체적의 변화 중에 캐소드 영역 내에서 내부 응력을 수용하도록 배치된다. 일부의 다른 실시예에서, 활성 영역의 크기 분포는 약 20nm 내지 약 10 μm의 범위의 중앙 직경을 갖는다. 일부의 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 클러스터를 포함하고, 클러스터의 각각은 약 10nm 내지 약 300nm의 범위의 중앙 직경을 갖는다. 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 캐소드 활성 영역의 주위에 복수의 셀 구조를 포함한다. 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 입자로서 배치되고, 이 입자의 각각은 약 20nm 내지 약 300nm의 범위의 중앙 직경을 갖는다. 일부의 다른 실시예에서, 이 장치는 복수의 활성 영역의 각각의 위에 위치되는 제 2 붕입 재료를 더 포함한다. 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 산소 중을 실질적으로 포함하지 않는다.

[0113]

일부의 실시예에서, 본 발명은 캐소드 영역을 포함하는 에너지 저장 장치를 제공하고, 이 캐소드 영역은, 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역을 포함하는 주요 활성 영역; 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 붕입되는, 그리고 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되는 캐소라이트 재료 - 이 캐소라이트 재료는 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료 또는 리튬, 실리콘 인, 및 황("LSPS") 함유 재료를 포함하고, 이들 각각은 다결정 또는 비정질 상태로 구성됨 -; 캐소라이트 재료의 특성을 갖는 복수의 입자 - 이 복수의 입자의 각각은 네킹 구조를 통해 서로에 대해 상호연결되고, 각각의 입자는 캐소드 영역의 총 체적의 30% 미만의 기공률을 갖는 다결정 구조를 형성하기 위해 1% 내지 100%를

초과하는 범위의 입자 직경 대 네크의 비율 치수를 특징으로 하는 치수를 가진 -를 포함한다. 일부의 실시예에서, 캐소라이트 재료에서 복수의 입자는 마이크로 규모로 실질적으로 균질이고, 동시에 10 내지 100 마이크로 규모로 다결정 구조 내에 배치된다. 다른 실시예에서, 캐소드 영역은 활성 재료를 포함하고, 이 활성 재료는 철 및 플루오린 및/또는 니켈 및 플루오린을 포함한다.

[0114] 본 명세서에서 설명된 장치들 중 임의의 장치의 일부의 실시예에서, 캐소라이트 재료는 $Li_xSiP_yS_z$ 또는 $Li_aGeP_bS_c$. 중 하나로부터 선택된다. 일부의 실시예에서, 캐소라이트 재료는 약 4 시간을 초과하는 시간 동안 400-700°C에서 Li_2S , P_2S_5 , 및 GeS_2 또는 SiS_2 를 어닐링함으로써 제공된다.

[0115] 본 명세서에서 설명되는 장치 중 임의의 장치의 일부의 실시예에서, 이 장치는 LGPSO 또는 LSPSO 재료를 형성하기 위해 황 중에 대해 1:10 이하의 비율을 갖는 LGPS 또는 LSPS 함유 재료 내에 배치되는 산소 중, 및 LGPS 또는 LSPS 함유 재료와 활성 재료 사이의 반응을 최소화하기 위해 캐소드 활성 재료의 노출된 영역 상에 위치되도록 형성되는 봉입 재료를 더 포함한다. 일부의 실시예에서, 산소 중은 LGPSO 또는 LSPSO 재료의 20% 미만이다. 다른 실시예에서, 황 함유 중은 LGPSO 또는 LSPSO 재료의 약 20 내지 60 %의 범위를 갖는다. 특정의 실시예에서, 봉입 재료는 장벽 재료로서 배치된다. 또 다른 실시예에서, 봉입 재료는 주요 활성 영역 내의 원소와 황 함유 중의 상호작용을 실질적으로 방지한다. 다른 실시예에서, 주요 활성 영역은 캐소드 영역의 50 체적%보다 크다. 또 다른 실시예에서, 봉입 재료는 리튬 종이 봉입 재료를 통과하는 것을 선택적으로 허용하도록 배치된다. 일부의 실시예에서, 캐소라이트 재료는 캐소드 영역을 형성하는 실질적으로 균일한 두께의 재료를 형성하기 위해 주요 활성 영역을 포함하는 캐소드 영역을 실질적으로 충전하도록 배치된다. 다른 실시예에서, 이 장치는 캐소라이트 재료의 인접부 내에 배치되는 폴리머 재료를 더 포함하고, 이 폴리머 재료는 결합제 재료의 역할을 한다. 특정의 실시예에서, 폴리머 재료는 캐소라이트 재료 상에 위치되도록 형성되고, 이 폴리머 재료는 전해질로서 작용한다. 다른 실시형태에서, 폴리머 재료는 팽창으로부터 수축으로의 체적의 변화 중에 캐소드 영역 내에서 내부 응력을 수용하도록 배치된다. 일부의 실시예에서, 복수의 활성 영역의 각각은 약 20nm 내지 약 10 μ m의 범위의 중앙 직경을 갖는다. 일부의 실시예에서, 복수의 활성 영역의 각각은 약 20nm 내지 약 3 μ m의 범위의 중앙 직경을 갖는다. 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 클러스터를 포함하고, 이것의 크기 분포는 약 10nm 내지 약 300nm의 범위의 중앙 직경을 갖는다. 일부의 실시예에서, 캐소라이트 재료는 캐소드 활성 영역의 주위에 복수의 셀 구조를 포함한다. 일부의 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 입자로서 배치되고, 이 입자의 크기 분포는 약 20nm 내지 약 300nm의 범위의 중앙 직경을 갖는다. 일부의 다른 실시예에서, 이 장치는 복수의 활성 영역의 각각의 위에 위치되는 제 2 봉입 재료를 더 포함한다. 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 산소 중을 실질적으로 포함하지 않는다.

[0116] 일부의 실시예에서, 본 발명은 에너지 저장 장치의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는 캐소라이트 재료를 포함하는 에너지 저장 장치를 설명하는 것으로서, 상기 캐소라이트 재료는 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료 또는 리튬, 실리콘 인, 및 황("LSPS") 함유 재료 - 이들 각각은 다결정 상태, 나노결정 상태, 비정질 상태로 구성됨 -; LGPS 또는 LSPS 재료의 특성을 보이는 10^{-5} 내지 5×10^{-2} S/cm의 실온 이온 전도율; 및 LGPS 또는 LSPS 재료의 특성을 보이는 10^{-5} S/cm 미만의 전기 전도율을 포함한다. 일부의 실시예에서, 실온 이온 전도율은 10^{-4} 내지 $1e-2$ S/cm의 범위이고, 전기 전도율은 10^{-5} S/cm 미만이다. 다른 실시형태에서, 이 장치는 캐소라이트 재료의 특성을 나타내는 복수의 입자를 더 포함하고, 복수의 입자의 각각은 네킹 구조에 의해 서로에 대해 상호연결되고, 각각의 입자는 중질(solid) 면적 대 구멍 면적 또는 기공률이 캐소라이트 재료의 총 체적의 30% 미만인 다결정 구조를 형성하도록 1% 내지 100%를 초과하는 범위의 입자 직경 대 네크 비율 치수를 특징으로 하는 치수를 갖는다. 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료에서 복수의 입자의 각각은 마이크로 규모로 실질적으로 균질이고, 동시에 10 내지 100 마이크로 규모로 다결정 구조 내에 배치된다. 일부의 실시예에서, 캐소드 영역은 활성 재료를 포함하고, 이 활성 재료는 철 및 플루오린 및/또는 니켈 및 플루오린을 포함한다.

[0117] 일부의 실시예에서, 캐소드 영역은 활성 재료를 포함하고, 이 활성 재료는 철 및 플루오린을 포함한다. 일부의 실시예에서, 캐소드 영역은 활성 재료를 포함하고, 이 활성 재료는 니켈 및 플루오린을 포함한다.

[0118] 본 명세서에서 설명된 실시예들 중 임의의 실시예에서, 캐소라이트 재료는 $Li_xSiP_yS_z$ 또는 $Li_aGeP_bS_c$. 중 하나로부터 선택된다. 일부의 실시예에서, 캐소라이트 재료는 적어도 4 시간 동안 400 내지 700°C에서 Li_2S , P_2S_5 , GeS_2 또는 SiS_2 를 어닐링함으로써 제공된다.

[0119] 일부의 실시예에서, 본 발명은 에너지 저장 장치의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는 캐소라이트 재료를

포함하는 에너지 저장 장치를 설명하는 것으로서, 캐소라이트 재료는 리튬, 실리콘 인, 및 황("LSPS") 함유 재료 - 이들 각각은 다결정 또는 비정질 상태로 구성됨 -; LSPS 재료의 특성을 보이는 10^{-5} S/cm 내지 10^{-2} S/cm의 범위의 실온 이온 전도율; LSPS 재료의 특성을 보이는 $1e-5$ S/cm 미만의 전기 전도율을 갖고; Cu K α 방사선을 사용하는 XRD 2 θ 주사는 $33^\circ \pm 1^\circ$, $30^\circ \pm 1^\circ$, 또는 $43^\circ \pm 1^\circ$ 에서 1 차 피크를 특징으로 한다. 일부의 실시예에서, 실온 이온 전도율은 10^{-4} 내지 5×10^{-3} 의 범위를 갖고; 전기 전도율은 10^{-5} S/cm 미만이다. 일부의 실시예에서, 본 명세서에 기재된 이 장치는 캐소라이트 재료의 특성을 나타내는 복수의 입자를 더 포함하고, 복수의 입자의 각각은 네킹 구조에 의해 서로에 대해 상호연결되고, 각각의 입자는 중실(solid) 면적 대 구멍 면적 또는 기공률이 캐소라이트 재료의 총 체적의 30% 미만인 다결정 구조를 형성하도록 1% 내지 100%를 초과하는 범위의 입자 직경 대 네킹 비율 치수를 특징으로 하는 치수를 갖는다. 일부의 실시예에서, 캐소라이트 재료에서 복수의 입자는 마이크로 규모로 실질적으로 균질이고, 동시에 10 내지 100 마이크로미터 규모로 다결정 구조 내에 배치된다. 일부의 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 활성 재료를 포함하고, 이 활성 재료는 철 및 플루오린 및/또는 니켈 및 플루오린을 포함한다. 특정의 실시예에서, 캐소라이트 재료는 $Li_xSiP_yS_z$ 또는 $Li_aGeP_bS_c$ 중 하나로부터 선택된다. 일부의 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 적어도 4 시간 동안 400-700°C에서 Li_2S , P_2S_5 , GeS_2 또는 SiS_2 를 어닐링함으로써 제공된다.

[0120]

일부의 실시예에서, 본 발명은 에너지 저장 장치의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는 캐소라이트 재료를 포함하는 에너지 저장 장치를 설명하는 것으로서, 캐소라이트 재료는 리튬, 실리콘 인, 및 황("LSPS") 함유 재료 - 이들 각각은 다결정 또는 비정질 상태로 구성됨 -; LSPS 재료의 특성을 보이는 10^{-5} S/cm 내지 10^{-2} S/cm의 범위의 실온 이온 전도율; LSPS 재료의 특성을 보이는 $1e-5$ S/cm 미만의 전기 전도율을 갖고; Cu K α 방사선을 사용하는 XRD 2 θ 주사는 약 41 내지 45° 의 2 θ 에서 제 1 주요 피크, 약 30 내지 35° 의 2 θ 에서 제 2 주요 피크, $51-54^\circ$ 의 2 θ 에서 제 3 주요 피크를 특징으로 한다. 일부의 실시예에서, 제 1 주요 피크는 제 2 주요 피크 또는 제 3 주요 피크보다 높은 강도를 갖는다. 다른 실시예에서, XRD는 초당 카운트로서 측정되고, 제 1 주요 피크는 제 2 주요 피크 또는 제 3 주요 피크보다 높은 강도를 갖는다. 또 다른 실시예에서, 이 장치는, 전압이 0.1-4.5V(vs Li/Li $^+$)에서 10mV/s로 스위핑(sweeping)되고, 샘플이 30°C에 유지되는 경우에, $1mA/cm^2$ 미만의 전류 밀도를 특징으로 하는 사이클릭 볼타모그램을 보여준다.

[0121]

일부의 실시예에서, 본 발명은 캐소드 영역을 포함하는 에너지 저장 장치를 제공하고, 이 캐소드 영역은 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역을 포함하는 주요 활성 영역 - 이 주요 활성 영역은 충전 및 방전의 기간 중에 제 1 체적으로부터 제 2 체적으로 팽창 또는 수축됨 -, 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는, 그리고 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되는 캐소라이트 재료를 포함하고, 이 캐소라이트 재료는 다결정 상태로 배치되는 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료를 포함하고, 이 캐소라이트 재료는 약 41 내지 45° 의 2 θ 에서 제 1 주요 피크, 약 30 내지 35° 의 2 θ 에서 제 2 주요 피크를 특징으로 하는 초당 카운트로 측정되는 XRD를 특징으로 하고, 제 1 주요 피크는 제 2 주요 피크 또는 제 3 주요 피크보다 높은 강도를 갖는다. 일부의 실시예에서, 이 장치는 LGPS 함유 재료 내에 배치된 산소 종을 더 포함하고, 이 산소 종은, 이 산소 종이 LGPSO 재료의 20% 미만인 LGPSO 재료를 형성하기 위해, 황 종에 대해 1:2 이하의 비율을 갖는다. 다른 실시예에서, 황 함유 종은 LGPSO 재료의 약 25 내지 60%의 범위를 갖는다. 특정의 실시예에서, 이 장치는 캐소라이트 재료 내에 황 종을 실질적으로 유지하도록 캐소라이트 재료의 노출된 영역 상에 위치되도록 형성되는 봉입 재료를 더 포함하고, 이 봉입 재료는 장벽 재료로서 배치된다. 특정의 다른 실시예에서, 이 장치는 봉입 재료를 더 포함하고, 여기서 이 봉입 재료는 주요 활성 영역 내의 원소와 황 함유 종의 상호작용을 실질적으로 방지한다. 다른 실시예에서, 주요 활성 영역은 캐소드 영역의 약 50 체적%를 초과하고, 캐소라이트 재료는 캐소드 영역의 약 30 체적% 미만이다. 다른 실시예에서, 이 장치는 봉입 재료를 더 포함하고, 이 봉입 재료는 리튬 종이 이 봉입 재료를 관통하는 것을 선택적으로 허용하도록 배치되고, 봉입 재료는 리튬 종이 봉입 재료를 관통하는 것을 허용하는 복수의 공간적 개구를 포함한다. 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 캐소드 영역을 형성하는 실질적으로 균일한 두께의 재료를 형성하기 위해 주요 활성 영역을 포함하는 캐소드 영역을 실질적으로 충전하도록 배치된다. 또 다른 실시예에서, 이 장치는 캐소라이트 재료의 인접부 내에 배치되는 폴리머 재료를 더 포함하고, 이 폴리머 재료는 리튬 종을 포함한다. 다른 실시예에서, 폴리머 재료는 캐소라이트 재료 상에 위치되도록 형성되고, 폴리머 재료는 리튬 재료를 포함한다. 다른 실시예에서, 폴리머 재료는 팽창으로부터 수축으로의 체적의 변화 중에 캐소드 영역 내에서 내부 응력을 수용하도록 배치된다. 또 다른 실시예에서, 복수의 활성 영역의 각각은 약 제 1 치수 내지 약 제 2 치수의 범위의 크기를 갖는다. 일부의 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 클러스터를 포함하고, 이들

각각은 분리될 수 있다. 일부의 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 셸 구조를 포함한다. 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 입자로서 배치된다. 일부의 다른 실시예에서, 이 장치는 복수의 활성 영역의 각각의 위에 위치되는 제 2 봉입 재료를 더 포함한다.

[0122]

일부의 실시예에서, 본 발명은 캐소드 영역을 형성하는 단계를 포함하는 에너지 저장 장치를 제조하는 방법을 설명하고, 이 캐소드 영역은 캐소드 영역 내에 공간적으로 배치되는 복수의 제 1 활성 영역을 포함하는 주요 활성 영역 - 이 주요 활성 영역은 충전 및 방전의 기간 중에 제 1 체적으로부터 제 2 체적으로 팽창 또는 수축됨 -, 캐소드 영역의 공간적 영역 내에 공간적으로 봉입되는, 그리고 제 1 활성 영역에 의해 점유되지 않은 공간적 영역 내에 공간적으로 배치되는 캐소라이트 재료를 포함하고, 이 캐소라이트 재료는 다결정 상태로 배치되는 리튬, 게르마늄, 인, 및 황("LGPS") 함유 재료를 포함한다. 일부의 실시예에서, LGPS 함유 재료는 LGPS 함유 재료 내에 배치되는 산소 종을 포함하고, 이 산소 종은 LGPSO 재료를 형성하기 위해 황 종에 대해 1:2 이하의 비율을 갖는다. 일부의 다른 실시예에서, 이 방법은 캐소라이트 재료 내에 황 종을 실질적으로 유지시키기 위해 캐소라이트 재료의 노출된 영역 상에 위치되도록 형성되는 봉입 재료를 형성하는 단계를 더 포함한다. 또 다른 실시예에서, 산소 종은 LGPSO 재료의 20 원자% 미만이다. 다른 실시예에서, 황 함유 종은 LGPSO 재료의 약 25 내지 60 %의 범위를 갖는다. 일부의 다른 실시예에서, 이 방법은 장벽 재료로서 배치되는 봉입 재료를 형성하는 단계를 더 포함한다. 또 다른 실시예에서, 봉입 재료는 주요 활성 영역 내의 원소와 황 함유 종의 상호작용을 실질적으로 방지한다. 또 다른 실시예에서, 주요 활성 영역은 캐소드 영역의 적어도 50 체적%이고, 캐소라이트 재료는 캐소드 영역의 약 30 체적% 미만이다. 일부의 다른 실시예에서, 이 방법은 리튬 종이 봉입 재료를 통과하는 것을 선택적으로 허용하도록 배치되는 봉입 재료를 형성하는 단계를 더 포함하고, 이 봉입 재료는 리튬 종이 이 봉입 재료를 통과하는 것을 허용하는 복수의 공간적 개구를 포함한다. 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 캐소드 영역을 형성하는 실질적으로 균일한 두께의 재료를 형성하기 위해 주요 활성 영역을 포함하는 캐소드 영역을 실질적으로 충전하도록 배치된다. 다른 실시예에서, 이 방법은 캐소라이트 재료의 인접부 내에 배치되는 폴리머 재료를 형성하는 단계를 더 포함하고, 이 폴리머 재료는 리튬 종을 포함한다. 일부의 다른 실시예에서, 폴리머 재료는 캐소라이트 재료 상에 위치되도록 형성되고, 폴리머 재료는 리튬 재료를 포함한다. 또 다른 실시예에서, 폴리머 재료는 팽창으로부터 수축으로의 체적의 변화 중에 캐소드 영역 내에서 내부 응력을 수용하도록 배치된다. 일부의 다른 실시예에서, 복수의 활성 영역의 각각은 약 제 1 치수 내지 약 제 2 치수의 범위의 크기를 갖는다. 또 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 클러스터를 포함하고, 이들 각각은 분리될 수 있다. 일부의 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 셸 구조를 포함한다. 또 다른 실시예에서, 캐소라이트 재료는 복수의 입자로서 배치된다. 또 다른 실시예에서, 이 방법은 복수의 활성 영역의 각각의 위에 위치되는 제 2 봉입 재료를 더 포함한다.

[0123]

일부의 실시예에서, 본 발명은 리튬 원소, 실리콘 원소, 인 원소, 황 원소, 및 산소 원소를 포함하는 고체 캐소라이트 재료를 설명하고, 주요 피크는 CuK α 선을 사용하는 X선 회절 측정에서 $2\theta = 30^\circ \pm 1^\circ$ 의 위치에서의 피크, 또는 $2\theta = 33^\circ \pm 1^\circ$ 의 피크, 또는 $2\theta = 43^\circ \pm 1^\circ$ 의 피크에 위치된다. 일부의 실시형태에서, 본 발명은 화학식 $\text{Li}_a\text{SiP}_b\text{S}_c\text{O}_d$ 을 특징으로 하고, 여기서, $2 \leq a \leq 8$, $0.5 \leq b \leq 2.5$, $4 \leq c \leq 12$, $d < 3$ 이고, 임의의 불순물은 10 원자% 미만인 고체 이온 전도성 재료를 제공한다. 일부의 실시예에서, 본 발명은 레니쇼 인비바 라만 현미경에 의해 측정되었을 때, $418 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, $383 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, $286 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, 및 $1614 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 에서 1차 라만 피크를 특징으로 하는 Li, Si, P, 및 S를 포함하는 고체 이온 전도성 재료를 제공한다. 또 다른 실시예에서, 본 발명은 $x \text{ Li}_2\text{S}$, $y \text{ SiS}_2$, 및 $z \text{ P}_2\text{S}_5$ 의 반응으로부터 얻어지고, 여기서 $1 \leq x/y \leq 50$ 및 $0.5 \leq z/y \leq 3$ 인 고체 이온 전도성 재료를 제공한다.

[0124]

일부의 실시예에서, 본 발명은 Li_2S , P_2S_5 , 및 SiS_2 을 혼합하는 단계, 다음에 3 시간을 초과하는 시간 동안 400 $^\circ\text{C}$ 를 초과하는 온도로 혼합물을 가열하는 단계를 포함하는 고체 이온 전도성 재료의 제조 공정을 설명한다.

[0125]

본 발명의 실시형태에 따르면, 원하는 이온 전도율을 갖는 고체 캐소라이트 재료에 관련된 기술이 제공된다. 더 상세히 설명하면, 본 발명의 실시형태는 활성 재료의 보다 높은 질량 부하, 보다 빠른 충전/방전, 및 보다 넓은 작동 온도의 범위를 허용하도록 캐소드의 총 이온 전도율을 개선하기 위한 방법 및 캐소라이트 재료의 구조를 제공하는 것이다. 단지 예로서, 본 발명은 고상 배터리 전지에 적용되지만 다른 용도도 가능하다.

[0126]

배경으로서, 배터리 내의 캐소드 활성 재료의 빈약한 이온 전도율은 특히 캐소드로부터 전해질로 이온을 수송할 수 있도록 하기 위해 고체 캐소라이트 재료가 요구되는 모든 고상 배터리의 전체적인 성능을 심하게 제한한다. 높은 이온 전도율의 세라믹 캐소라이트와 낮은 이온 전도율의 캐소드 활성 재료를 혼합함으로써, 전체적인 캐소드 전도율을 향상시킬 수 있다. 배터리의 속도 능력은 캐소라이트 재료의 체적 분율을 증대시킴으로써 개선될

수 있다. 이온 전도율에 필적하도록 전자 전도율을 개선하기 위해, 탄소와 같은 도핑제 종이 제 3 성분으로서 첨가되거나 캐소드 활성 재료 상에 사전-코팅될 수 있다. 구현형태에 따라, 도핑제 종은 주석 원소, 알루미늄 원소, 탄소, 타이타늄, 하프늄, 세륨, 및/또는 지르코늄으로부터 선택될 수 있다.

[0127] 일 실시예에서, 본 발명의 일 실시형태는 리튬-실리콘-주석-인-황화물(LSTPS)인 고상 캐소라이트를 설명하고, 이것은 60 °C에서 5×10^{-3} S/cm를 초과하는 Li 이온 전도율을 보유한다. 캐소라이트의 조성은 $\text{Li}_a\text{Si}_b\text{Sn}_c\text{P}_d\text{S}_e$ 이다. LSTPS는, 출발 전구물질 재료, 즉 Li_2S , P_2S_5 , Si, Sn, 및 S를 사용하여, 재료가 함께 분쇄되고, 결정질 재료를 형성하도록 어닐링되는 고상 반응 프로시저에 의해 합성된다.

[0128] 일 실시예에서, 높은 이온 전도율의 고상 캐소라이트는 전형적인 가연성 성분의 사용을 배제함으로써 안전성을 개선한 배터리의 에너지 밀도, 전력 밀도, 및 저온 성능을 개선할 수 있다. 종래 기술의 예가 설명되어 있다.

[0129] 즉, 종래의 양이온 세라믹 황화물 이온 전도체가 제안되어 있다. 이들 재료는 황 음이온과 쌍을 이루는 최대 3 개의 양이온을 수용한다. 이들 재료는 비정질 또는 결정질일 수 있다. 이들 재료는 달성가능한 이온 전도율을 제한하는 제 4 양이온의 유리한 도핑 효과를 활용하지 않는다. 문헌에서의 예는 다음을 포함한다. Kamaya et al., *A lithium super ionic conductor*, Nat. Mat. 10 (2011) 682-686. DOI: 10.1038/NMAT3066, and Murayama, et al., *Material design of new lithium ionic conductor, thio-LISICON, in the $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ system*, Solid State Ionics 170 (2004) 173-180. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.02.025.

[0130] 종래의 세라믹 산화물 이온 전도체도 제안되어 있다. 이들 세라믹 산화물 이온 전도체는 산소 음이온과 쌍을 이루는 다중의 양이온을 수용한다. 높은 체적 및 중량 에너지 밀도를 달성하기 위해 요구되는 캐소라이트 형태의 공간-충전 요건으로 인해 높은 표면적 대 체적의 비를 갖는 구불구불하고 높은 입자상 구조가 필요하므로, 이들 재료는 캐소라이트 재료로서 사용될 수 없다. 이러한 산화물의 경우, 높은 결정입계 임피던스는 전체적인 이온 전도율을 심하게 제한하고, 이것은 1000°C를 초과하는 고온 소결을 하지 않으면 완화시키기 어렵다. 이러한 조건은 전지 구조의 다른 부품을 손상시킬 수 있다. 다음의 예가 포함된다.

[0131] Buschmann, et al. *Lithium metal electrode kinetics and ionic conductivity of the solid lithium ion conductors " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ " and $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$* . J. Power Sources 206 (2012) 236-244. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.094; and

[0132] Ohta, et al. *High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($x=0-2$)*. J. Power Sources 196 (2011) 3342-3345. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.089.

[0133] 또한 종래의 액체 이온 전도체가 제안되었다. 전형적으로 이들 재료는 액체상 중에 용매화된 이온성 염으로 이루어진다. 이들 전도체는 종종 전압 불안정성을 겪는다. 이러한 전압 불안정성은 고체 전극 계면(SEI)의 형성에서 발견되고, 이것은 고비용의 형성 사이클링 및 초기 전하 손실을 요구한다. 또한 극히 유해한 것은 이들 액체의 고유의 인화성으로, 이것은 이 장치의 전체적인 안전성에 심각한 영향을 준다.

[0134] 일 실시예에서, 화학식 $\text{Li}_a\text{X}_b\text{P}_c\text{S}_d$ (LX(=M)PS)(여기서, X는 Ge, Si, Sn, 또는 이들의 임의의 혼합물일 수 있음)을 갖는 복합 세라믹 캐소라이트 재료가 고상 반응을 이용하여 합성될 수 있다. 전구물질은 Li_2S , P_2S_5 , X의 원소 분말, 및 S를 포함한다. 분말들은 $\text{Li}_a\text{X}_b\text{P}_c\text{S}_d$ 의 비율로 혼합되고, 여기서 $a = 5$, $b = 1$, $c = 1$, $d = 2$ 이다. LSPS, LTPS, 또는 LGPS의 경우, $b = 1$ 이고, X는 원소 Si 분말(LSPS), 원소 주석 분말(LTPS), 또는 원소 게르마늄 분말(LGPS)이다. LSTPS의 비제한적 실시예에서, 조성은 $\text{Li}_a\text{Si}_b\text{Sn}_c\text{P}_d\text{S}_e$ 이고, 여기서 $a = 5$, $b = 0.5$, $c = 0.5$, $d = 1$, $e = 2$ 이다. 전구물질 분말은 높은 에너지의 유성(planetary) 분쇄에 노출되고, 다음에 8 시간 동안 550 °C에서 폐쇄된 반응기 내에서 어닐링된다. 다음에 이 캐소라이트는 결합제, 활성 전극 재료 및 전자 전도체와 혼합되어 도 18a에 도시된 바와 같은 복합 양극 재료를 형성한다. 다음에 이 양극은 도 18b에 도시된 바와 같은 완전하게 기능적인 고상 장치 내에 조립된다.

[0135] 도 18a는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 재료(활성 양극 재료, 이온 전도체, 결합제 및 전자 전도체를 포함함)의 간략도이다. LMPs 재료는 캐소드의 전체에 걸쳐 투과성 망상체를 형성하고, 낮은 수송 손실로 활성 재료에 이온을 전도한다.

[0136] 도 18b는 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 집전기, 고상 전해질, 및 양극 집전기의 간략도이다.

- [0137] 이온 전도율을 평가하기 위해, LSPS 분말을 압착하여 펠릿이 형성되고, 차폐 전극으로 전기화학적 임피던스 분광측정을 이용하여 조사되었다. 4 가지 성분 재료의 이온 전도율은 도 19에 도시된 바와 같이 LGPS > LSPS > LTPS의 순서로 순위가 부여되고, 여기서 LGPS와 LSPS의 두 가지 모두의 평균 이온 전도율은 60 °C에서 1×10^{-3} S/cm를 초과한다. LSTPS를 생성하기 위한 도핑제 재료의 첨가는 평균 LSPS에 대해 2 배만큼, 그리고 평균 LTPS에 대해 10 배만큼 전도율을 향상시키는 것이 뜻밖에도 밝혀졌다. 최우수 LSTPS 샘플은 60 °C에서 5×10^{-3} S/cm를 초과하는 전도율을 보유한다. 일 실시예에서, LSTPS의 전도율은 4-성분 재료 중 임의의 재료의 전도율을 초과하고, Ge의 비용이 Sn 또는 Si의 비용보다 여러 배 비싸므로 LSTPS는 LGPS보다 실질적으로 저렴하다.
- [0138] 본 발명의 특정 실시예는 놀랍게도 혼합된 Si/Sn 도핑이 예상 외로 유익한 전도율 특성을 유발함을 보여준다.
- [0139] 또한, 도핑된 LSTPS 재료는, 이전에 도 20에서 도시된 바와 같이, LSPS(0.26 eV) 또는 LTPS(0.28 eV)보다 낮은 0.25 eV의 활성화 에너지를 보유한다.
- [0140] 이 전도율 경향은 어떤 추가적인 결정입계 임피던스의 발생도 없이 10 °C에 이르는 저온까지 연장되고, 이것은 많은 산화물 재료와 달리 고온 소결을 요함이 없이 탁월한 입자간 접촉을 달성하는 황화물 재료의 특유의 능력을 보여주는 것이다.
- [0141] XRD는 모든 재료가 도 21에 도시된 특유의 결정질 구조를 보유함을 보여준다. 즉, 도 21은 본 발명에 따른 실시예에 따른 LSTPS, LSPS, 및 LTPS의 XRD 스펙트럼으로부터의 결정 구조를 도시한다.
- [0142] 표 8의 XPS 조성은 LSTPS가 Si 및 Sn의 양자 모두의 혼합물을 함유하고, 반면에 LSPS는 Sn을 함유하지 않고, LTPS는 Si를 함유하지 않음을 확인해 준다. 일 실시예에서, LSPS의 조성 범위는 $\text{Li}_a\text{SiP}_b\text{S}_c\text{O}_d$ 를 포함하고, 여기서 $2 \leq a \leq 12$, $0.5 \leq b \leq 3$, $2 \leq c \leq 15$, 및 $0 \leq d \leq 2$ 이다. LTPS의 조성 범위는 $\text{Li}_a\text{SnP}_b\text{S}_c\text{O}_d$ 를 포함하고, 여기서 $2 \leq a \leq 12$, $0.5 \leq b \leq 3$, $2 \leq c \leq 15$, 및 $0 \leq d \leq 3$ 이다. LSTPS의 조성 범위는 30-50 원자%의 Li, 0-10 원자%의 Si, 0-10 원자%의 Sn, 5-15 원자%의 P, 30-55 원자%의 S, 및 0-15 원자%의 O를 포함한다.

표 8

[0143]

ID	Li	O	P	S	Si	Sn
LSTPS	43	8	9	34	4	2
LTPS	36	11	13	34	0	6
LSPS	42	6	9	34	10	0

- [0144] 일 실시예에서, LSPS 조성들의 Li 및 P 원자의 특유의 화학적 환경은 도 22a, 도 22b, 도 22c, 및 도 22d의 ^7Li NMR 스펙트럼에서, 그리고 도 23a, 도 23b, 도 23c, 및 도 23d의 ^{31}P NMR 스펙트럼에 도시되어 있다. 이하의 표 9는 ^7Li 및 ^{31}P NMR 분석에 기초한 화학적 환경의 일 실시예를 제공한다. 일 실시예에서, 피크 시프트는 표 B에 기재되어 있다.

표 9

[0145]

	^7Li 피크 시프트(ppm)	^{31}P 피크 시프트(ppm)
LSPS	1.176	73.217 87.114 93.892
LSTPS	0.732	75.575 86.699 93.590 108.367
LTPS	0.812	77.418 92.733 108.360

LGPS	0.955	74.430 86.590 92.227 109.251
------	-------	---------------------------------------

[0146] 표 10은 LSTPS의 XRD 피크 위치이다.

표 10

[0147]

위치 [° 2θ]	높이 [cm]	반치전폭 좌측[° 2θ]	d-간격 [Å]	상대 강도 [%]
12.733610	26.591680	0.157440	6.95207	5.73
14.784530	56.879290	0.157440	5.99197	12.25
17.723710	38.558420	0.236160	5.00437	8.31
20.481290	143.921600	0.118080	4.33640	31.01
20.781580	133.582900	0.118080	4.27441	28.78
24.229180	111.174500	0.137760	3.67345	23.95
27.243660	158.124100	0.196800	3.27345	34.07
27.763790	43.883490	0.236160	3.21329	9.45
29.354880	76.615600	0.157440	3.04265	16.51
29.856440	464.168600	0.177120	2.99267	100.00
31.965920	35.157160	0.196800	2.79983	7.57
33.639830	54.079900	0.157440	2.66424	11.65
35.873710	31.241780	0.236160	2.50330	6.73
36.919290	99.591870	0.157440	2.43477	21.46
37.924850	48.159920	0.236160	2.37249	10.38
41.732860	141.007900	0.196800	2.16439	30.38
42.569990	84.150730	0.275520	2.12375	18.13
45.560390	42.126310	0.236160	1.99107	9.08
47.630040	206.606000	0.236160	1.90928	44.51
49.299420	29.497720	0.393600	1.84846	6.35
51.935750	46.042590	0.236160	1.76066	9.92
52.798970	56.437860	0.314880	1.73390	12.16
55.107590	25.241580	0.472320	1.66660	5.44
55.994610	36.691830	0.314880	1.64228	7.90
58.343510	49.514790	0.314880	1.58164	10.67
59.193100	26.718480	0.314880	1.56095	5.76
60.398770	33.454870	0.314880	1.53265	7.21
64.457960	27.037480	0.314880	1.44559	5.82
71.353960	9.812757	0.551040	1.32187	2.11
72.420560	11.335860	0.472320	1.30501	2.44

[0148] 도 24는 본 발명에 따른 일 실시예에서 고상 캐소라이트를 포함하는 완전 전지의 개략도를 도시한다. 일 실시예에서, 이온 전도체가 캐소드의 전체에 걸쳐 활성 재료로의 이온 수송을 제공하므로 LMPS 재료는 캐소드 내에 포함된다.

[0149] 도 25는 본 발명의 일 실시예에 따른 고상 LMPS의 주조 막(cast film)의 SEM 현미경사진이다.

[0150] 황화물에 기초한 이온 전도체를 합성하기 위한 종래의 노력에 대조적으로 N 개의 양이온 도핑제(여기서, N = 1, 2, 3...)를 첨가하면 N-1의 구성에 비해 재료의 이온 전도율이 향상된다. 이것은 LSTPS 구성에 의해 강조되는데, 여기서 전도율은 LSPS 및 LTSPS의 두가지 모두를 초과하고, 또한 LSPS 및 LTSPS의 두가지 모두보다 낮은 활성화 에너지를 보유한다. 개선된 전도율 및 보다 낮은 활성화 에너지는 배터리의 보다 높은 에너지 밀도, 전력 밀도, 및 저온 성능을 가능하게 하고, 동시에 모든 고상 이온 전도체의 비인화성(개선된 안전성)을 보유한다.

[0151] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법은 다음과 같이 요약될 수 있다.

- [0152] 1. 일 실시예에서, Li_2S , P_2S_5 , 원소 Si, 원소 Sn, 및 원소 S의 분말은 LSTPS를 생성하기 위해 5:1:0.5:0.5:2 몰 비율로 혼합된다. 일 실시예에서, Li_2S , P_2S_5 , SiS_2 , SnS_2 의 분말은 LSTPS를 생성하기 위해 5:1:0.5:0.5 몰 비율로 혼합되지만, 변형례가 있을 수 있다. 일 실시예에서, Li_2S , P_2S_5 , 원소 Sn, 및 원소 S의 분말은 LTPS를 생성하기 위해 5:1:1:2 몰 비율로 혼합된다. 일 실시예에서, Li_2S , P_2S_5 , 및 SnS_2 의 분말은 LTPS를 생성하기 위해 5:1:1 몰 비율로 혼합된다. 일 실시예에서, Li_2S , P_2S_5 , 원소 Si, 및 원소 S의 분말은 LSPS를 생성하기 위해 5:1:1:2 몰 비율로 혼합된다. 일 실시예에서, Li_2S , P_2S_5 , 및 SiS_2 의 분말은 LSPS를 생성하기 위해 5:1:1 몰 비율로 혼합된다. 일 실시예에서, Li_2S , P_2S_5 , 원소 Ge, 및 원소 S의 분말은 LGPS를 생성하기 위해 5:1:1:2 몰 비율로 혼합된다. 일 실시예에서, Li_2S , P_2S_5 , 및 GeS_2 의 분말은 LGPS를 생성하기 위해 5:1:1 몰 비율로 혼합된다. 일 실시예에서, P_2S_5 는 원소 P와 원소 S의 2:5 혼합물로 대체될 수 있다. 일 실시예에서, Li_2S 의 몰당량은 4.5 내지 5.5일 수 있다. 일 실시예에서, P_2S_5 의 몰당량은 0.6 내지 1.4일 수 있다. 일 실시예에서, $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Sn})$ 화학양론은 0.25 내지 0.75일 수 있다. 물론, 조성, 배수(times) 및 다른 파라미터에 대한 변형례가 있을 수 있다. 수행되는 특정 공정에 따라, 혼합 비율은 재료 손실 및/또는 다른 인자에 기인되어 변화될 수 있다.
- [0153] 2. 단계 1로부터의 분말의 혼합물은, 예를 들면, 1-10 mm 구형 분쇄 매체를 수용하는 50-500 ml 분쇄 병 내에 투입된다. 일 실시예에서, 분쇄 병과 매체는 스테인리스강, 경화강, 알루미늄, 또는 지르코니아로 구성된다. 일 실시예에서, 단계 1로부터의 14 g의 혼합물이 50 g의 1 mm ZrO_2 구형 분쇄 매체를 수용하고 있는 50 ml ZrO_2 분쇄 병 내에 투입된다.
- [0154] 3. 분쇄 병 내의 혼합물은 분쇄된다. 일 실시예에서, 혼합물은 유성 분쇄기 내에서 4-16 시간 동안 200-400 rpm으로 분쇄된다. 그러나 변형례가 있을 수 있고, 8 시간 동안 400 rpm은 하나의 바람직한 실시예이다. 다른 실시예에서, 셰이커 분쇄기(shaker mill)가 사용될 수 있다.
- [0155] 4. 일 실시예에서, 단계 3으로부터의 분쇄 병 내의 분말은 바람직하게 80 메시의 체(sieve)를 이용하여 회수된다.
- [0156] 5. 단계 4에서 제거된 분말은 폐쇄된 반응기 내에 투입된다. 일 실시예에서, 이 반응기는 진공 밀봉된 석영 튜브 또는 강으로 제작된 고압 및 고온 오토클레이브일 수 있다.
- [0157] 6. 반응 용기는 1-8 시간의 1-8 시간의 소크(soak) 시간 동안 400-700 °C까지 가열된다.
- [0158] 7. 일 실시예에서, 단계 6에서의 어닐링 후의 분말은 반응 용기로부터 회수되고, 절구와 공이, 추가의 유성 분쇄기, 또는 소용돌이 분쇄기를 이용하여 미세하게 분포된다.
- [0159] 8. 일 실시예에서, 단계 7로부터의 분말은 캐소드 내에서 더 우수한 침투를 달성하도록, 유성 분쇄기, 매체 분쇄기, 또는 제트 분쇄기를 사용하여 필요에 따라 더 미세하게 분쇄될 수 있다.
- [0160] 9. 다음에 단계 7 또는 단계 8로부터 도출된 분말은 완전한 캐소드를 형성하기 위해 활성 재료와 혼합된다.
- [0161] 10. 다음에 캐소드는, 일 실시예에서, 전해질 및 애노드와 조립되어 완전한 전지를 형성한다.
- [0162] 위의 단계 순서는 배터리 장치를 제조하는 방법의 일 실시예이다. 일 실시예에서, 단계들은 변형례 중에서 조합되거나, 제거되거나, 또는 다른 단계를 포함할 수 있다. 다른 변형례, 대안례, 및 개조례가 존재할 수 있다.
- [0163] 일 실시예에서, 도핑된 LSPS 재료가 제공된다. 일 실시예에서, LSPS 재료는 리튬 중, 실리콘 중, 인 중, 및 황 중을 포함한다. 일 실시예에서, 도핑된 LSPS 재료는 LSTPS 합금 재료를 형성하기 위해 주석 중으로 이루어지는 복수의 도핑제 종과 함께 배치되고, 여기서 리튬 중은 30 내지 50 원자%의 범위를 갖고, 여기서 실리콘 중은 0 내지 15 원자%의 범위를 갖고, 여기서 주석 중은 0 내지 15 원자%의 범위를 갖고, 인 중은 5 내지 17 원자%의 범위를 갖고, 황 중은 30-55 원자%의 범위를 갖고, 상기 산소 중은 0-15 원자%의 범위를 갖는다.
- [0164] 일 실시예에서, 리튬 중, 게르마늄 중, 인 중, 및 황 중을 포함하는 도핑된 LGPS 재료가 제공된다. 도핑된 LGPS 재료는 LGTPS 합금 재료를 형성하기 위해 복수의 주석 중으로 도핑되고, 여기서 리튬 중은 30 내지 50 원자%의 범위를 갖고, 여기서 게르마늄 중은 0 내지 15 원자%의 범위를 갖고, 여기서 주석 중은 0 내지 15 원자%의 범위

를 갖고, 인 중은 5 내지 17 원자%의 범위를 갖고, 황 중은 30 내지 55 원자%의 범위를 갖는다. 일 실시예에서, 도핑된 LGPS 재료는 0-15 원자%의 범위의 산소 중을 더 포함한다.

[0165] 대안적 실시예에서, 리튬 중, 게르마늄 중, 인 중, 및 황 중을 포함하는 도핑된 LGPS 재료가 제공된다. 일 실시예에서, 도핑된 LGPS 재료는 LGSPS 합금 재료를 형성하기 위해 복수의 도핑제 종과 함께 배치되고, 여기서 리튬 중은 30 내지 50 원자%의 범위를 갖고, 여기서 게르마늄 중은 0 내지 15 원자%의 범위를 갖고, 여기서 실리콘 중은 0 내지 15 원자%의 범위를 갖고, 인 중은 5 내지 17 원자%의 범위를 갖고, 황 중은 30 내지 55 원자%의 범위를 갖는다. 도핑된 LGPS 재료는 0-15 원자%의 범위의 산소 중을 더 포함한다.

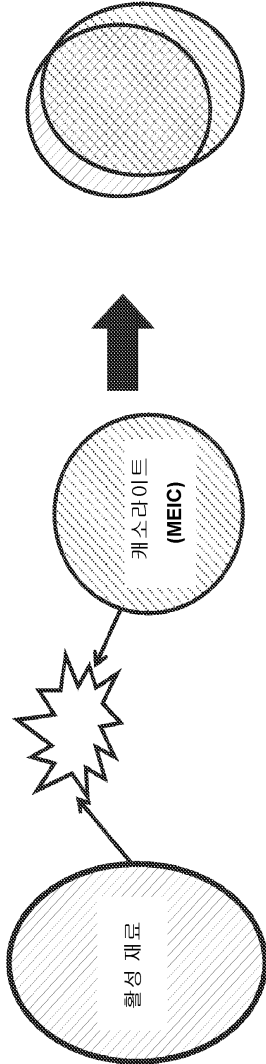
[0166] 대안적 실시예에서, 18-21°, 26-28°, 28-31°, 및 46-48° 를 포함하는 복수의 범위의 복수의 상이한 XRD 피크를 특징으로 하는 도핑된 LMPS가 제공된다. 대안적 실시예에서, 0.5-1.5 ppm의 범위의 적어도 하나의 ⁷Li NMR 피크 시프트를 특징으로 하는 도핑된 LMPS 재료가 제공된다. 대안적 실시예에서, 86-88 ppm(LSPS, LGPS, LSTPS), 92-94 ppm(LSTPS, LTPS, LGPS), 74-78 ppm(LSTPS, LTPS, LGPS), 또는 108-109 ppm(LTPS, LSTPS)의 범위의 적어도 하나의 ³¹P NMR 피크 시프트를 특징으로 하는 도핑된 LMPS 재료가 제공된다.

[0167] 비록 본 발명의 다수의 실시예가 예시되고, 설명되었으나, 본 발명은 이것에 제한되지 않는다. 본 발명의 사상 및 범위로부터 벗어나지 않는 범위 내의 다수의 개조, 변형, 치환 및 등가가 본 기술분야의 당업자에게 상도될 것이다.

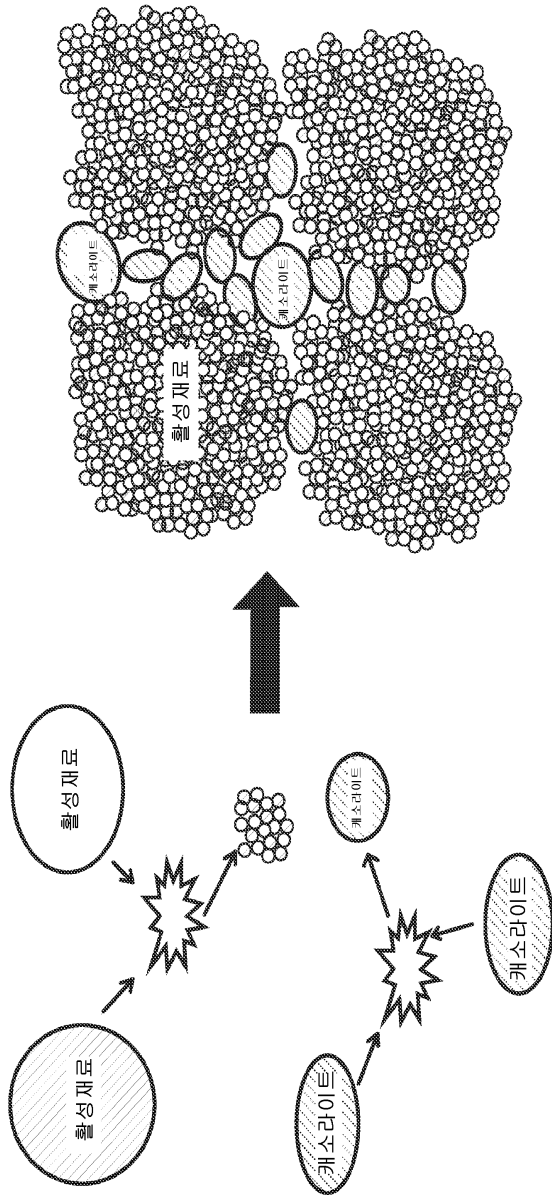
[0168] 전술한 것은 특정의 실시형태의 완전한 설명이지만 다양한 개조, 대안적 구성 및 등가가 사용될 수 있다. 그러므로, 위의 설명 및 예시가 첨부된 청구항에 의해 한정되는 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안 된다.

도면

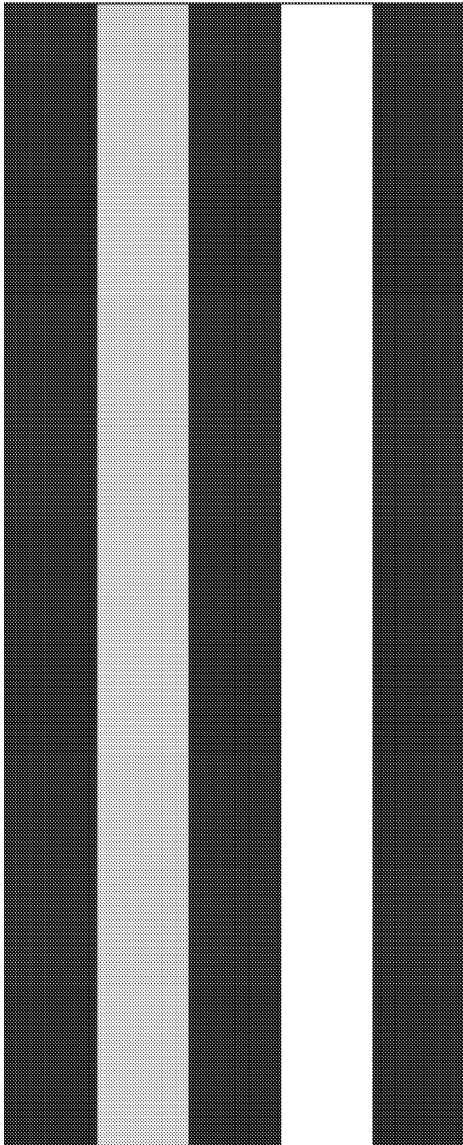
도면1



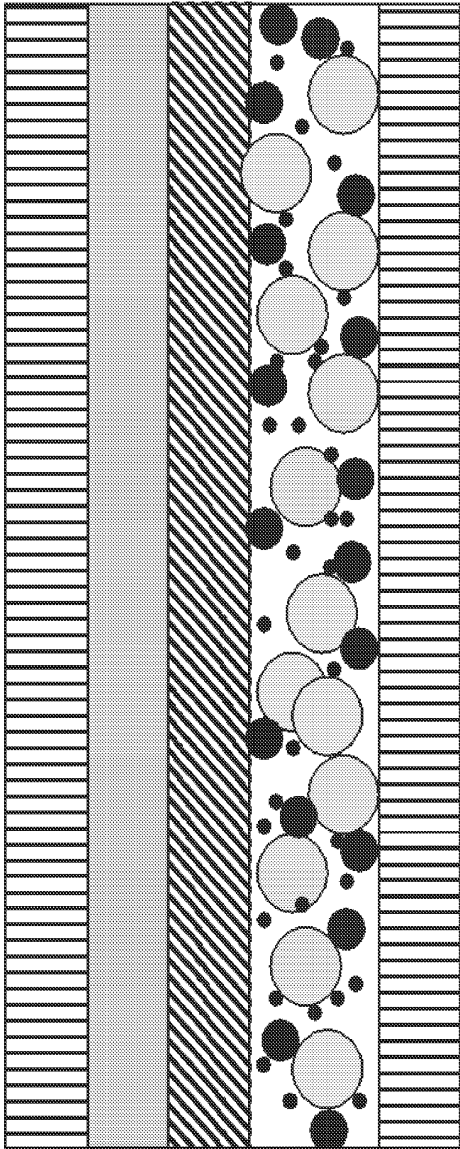
도면2



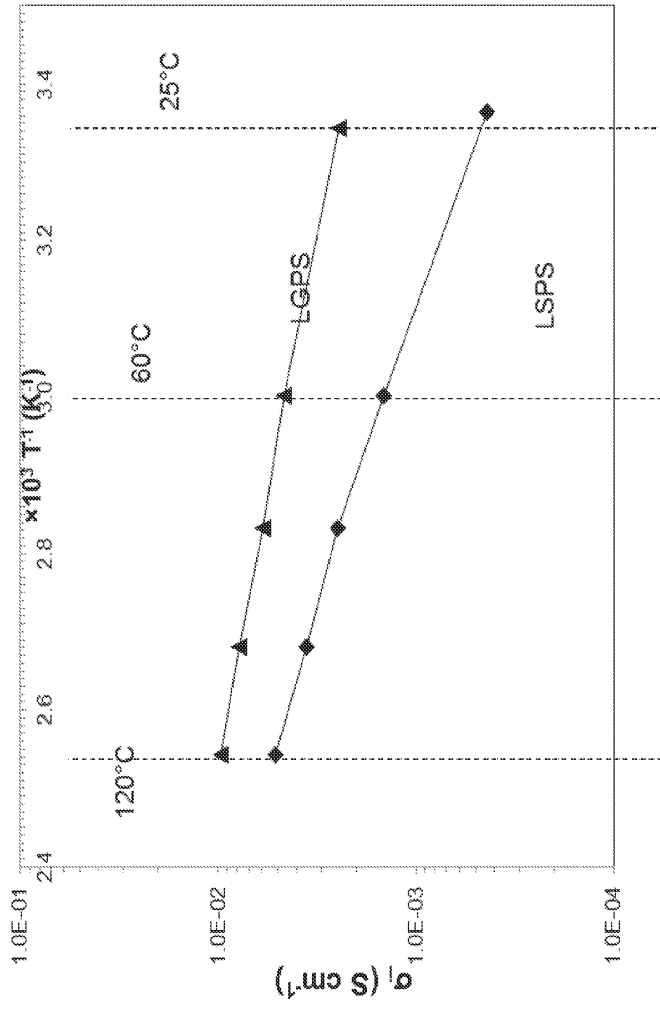
도면3



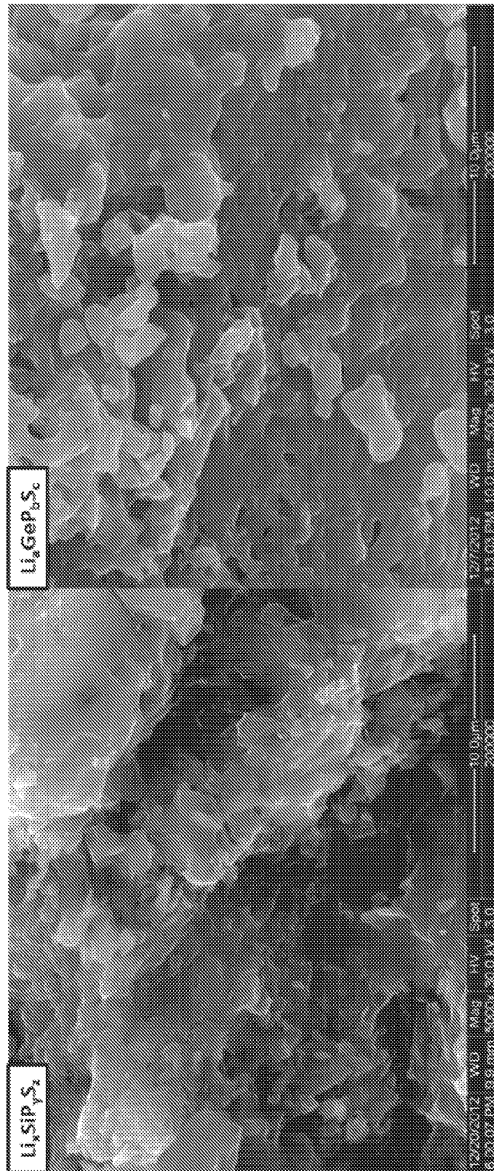
도면3a



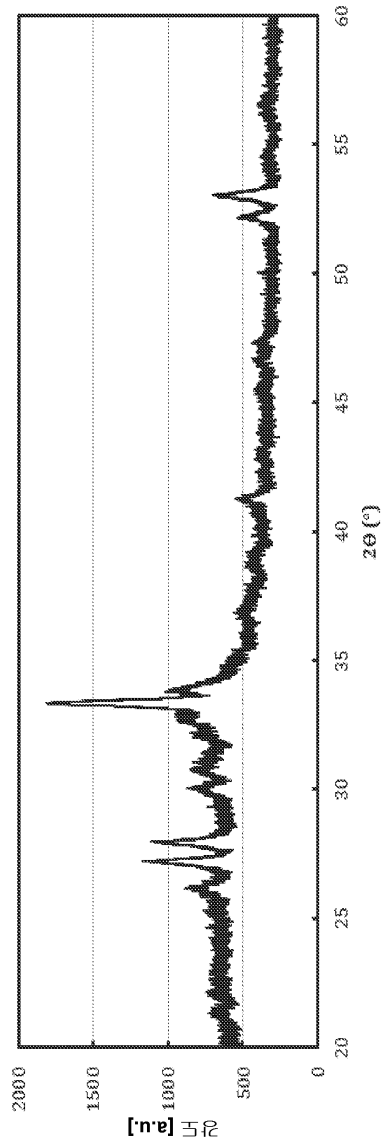
도면4



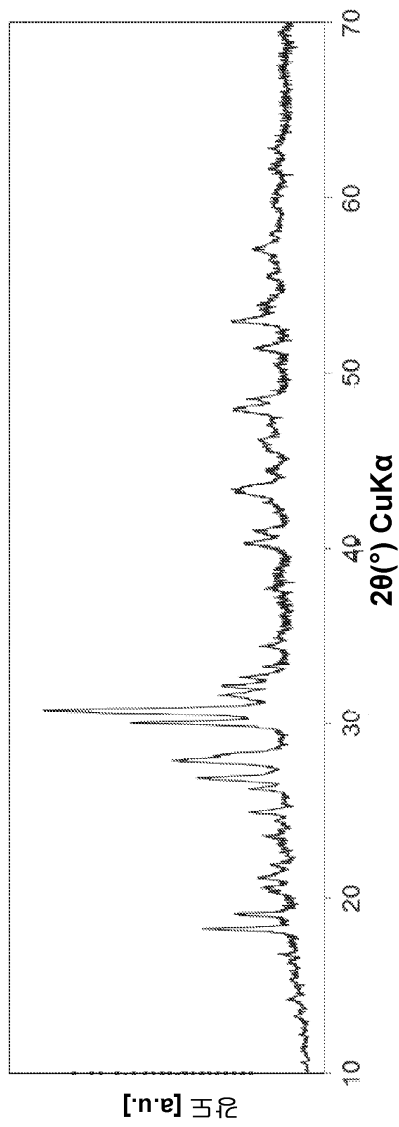
도면5



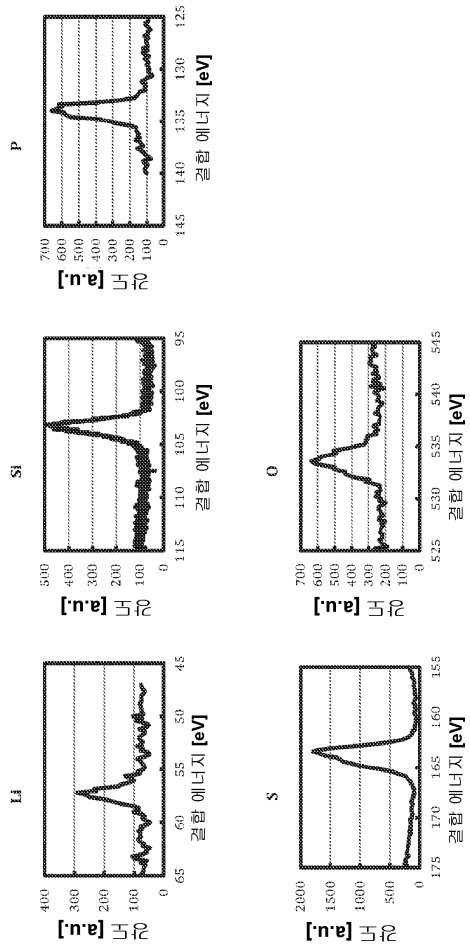
도면6



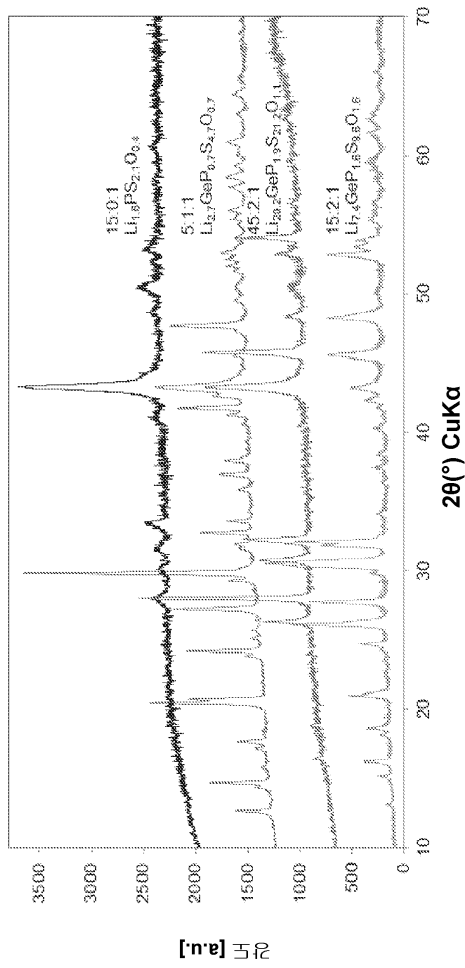
도면7



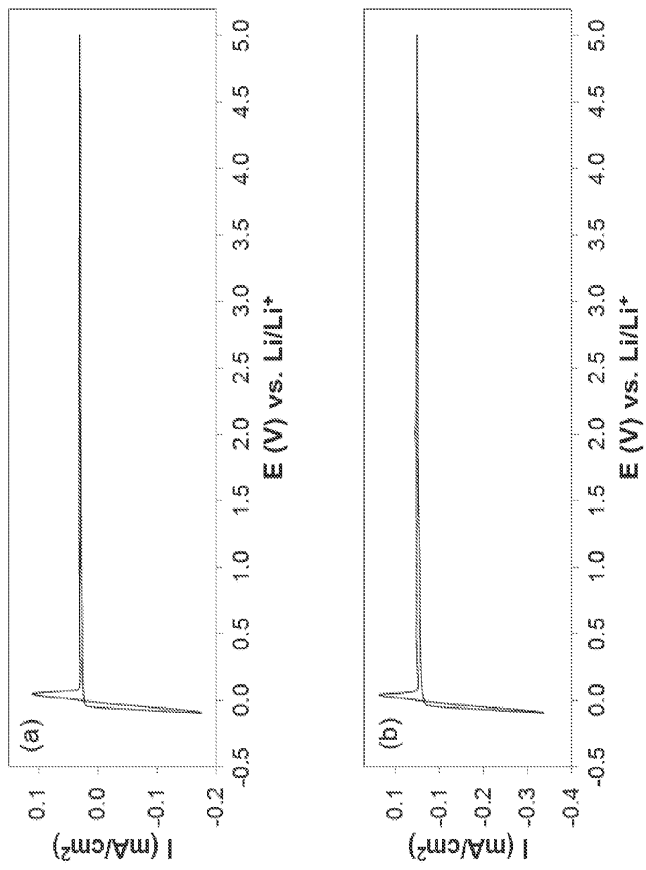
도면8



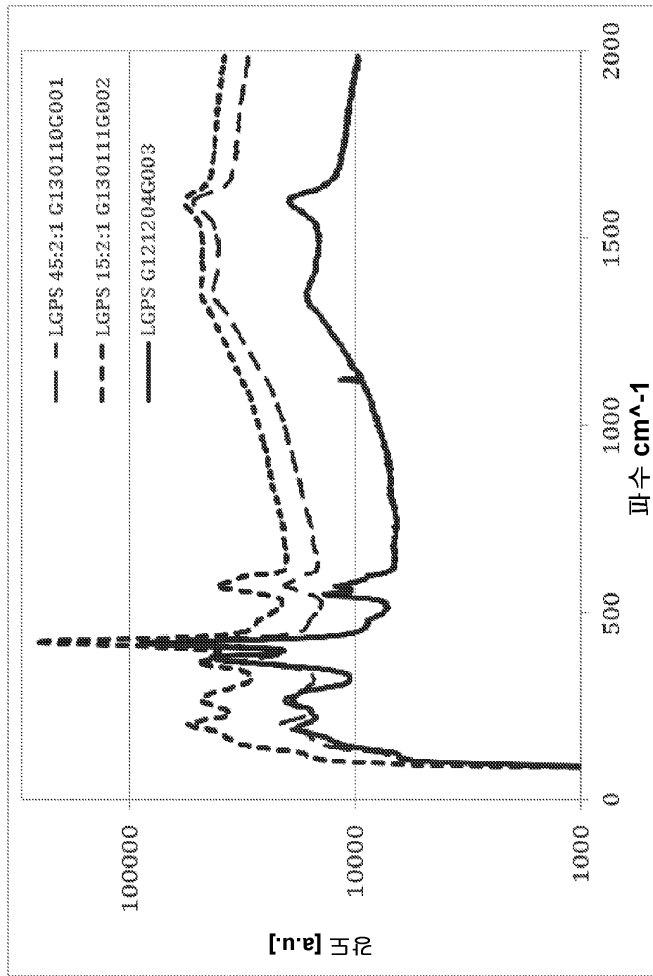
도면9



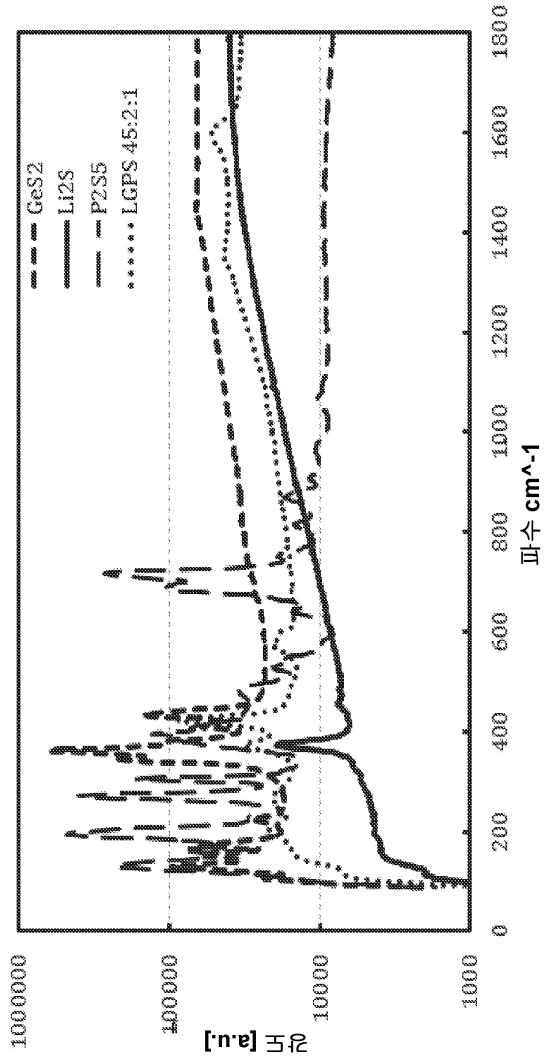
도면10



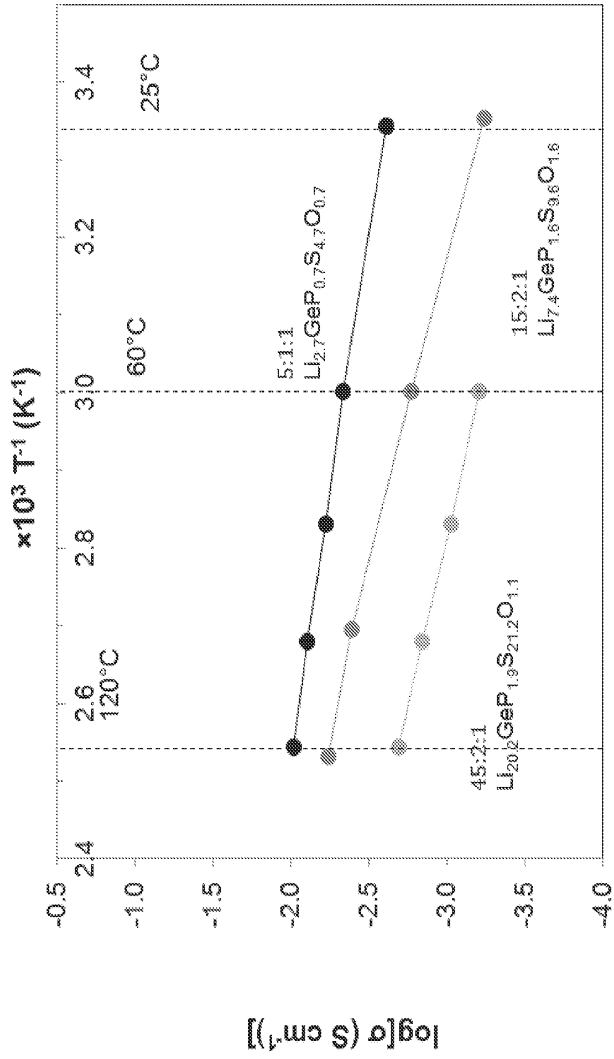
도면11



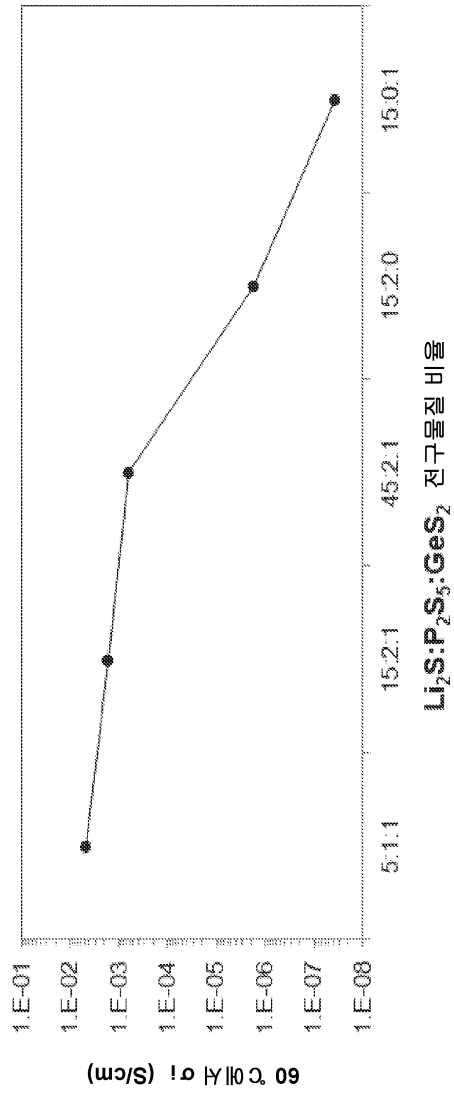
도면12



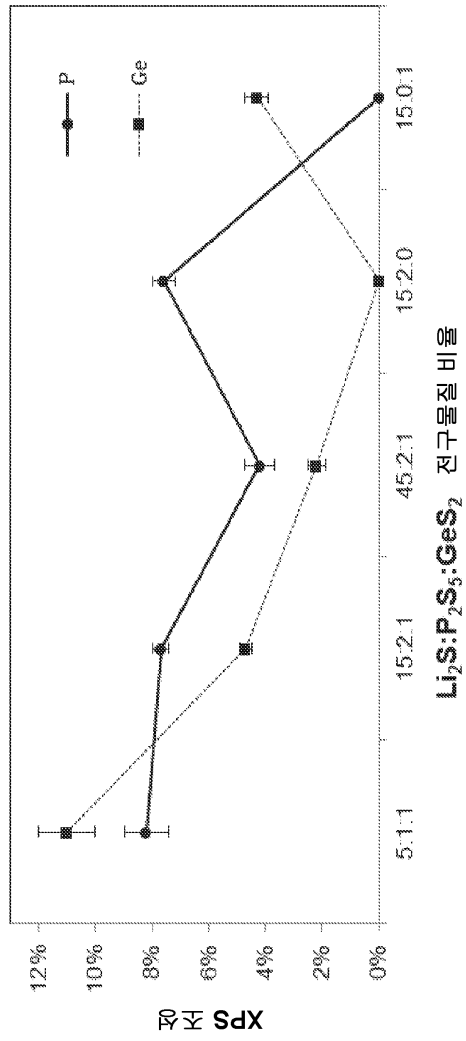
도면13



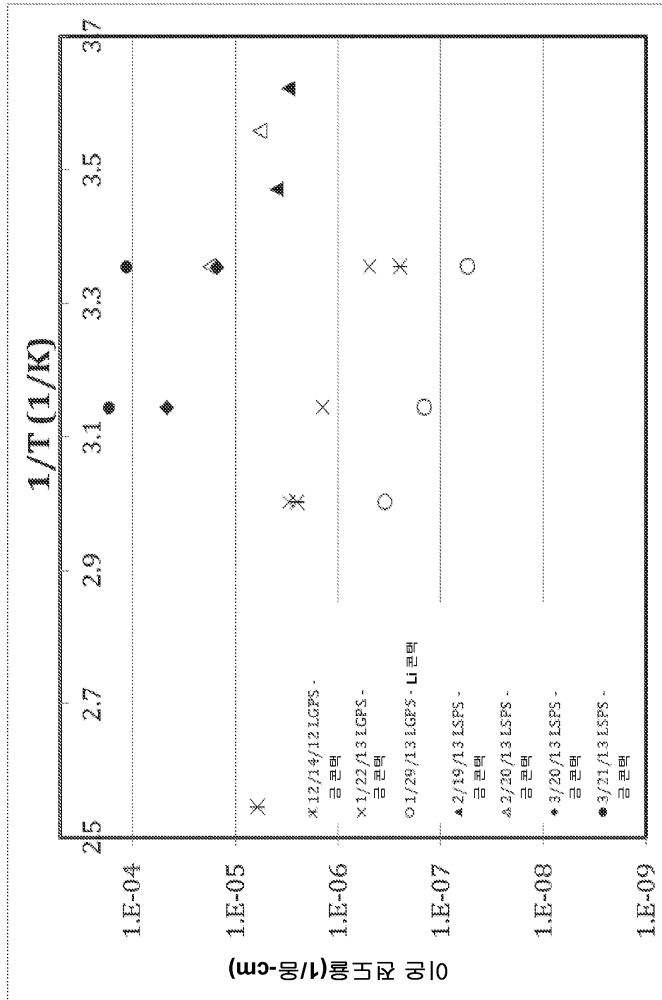
도면14



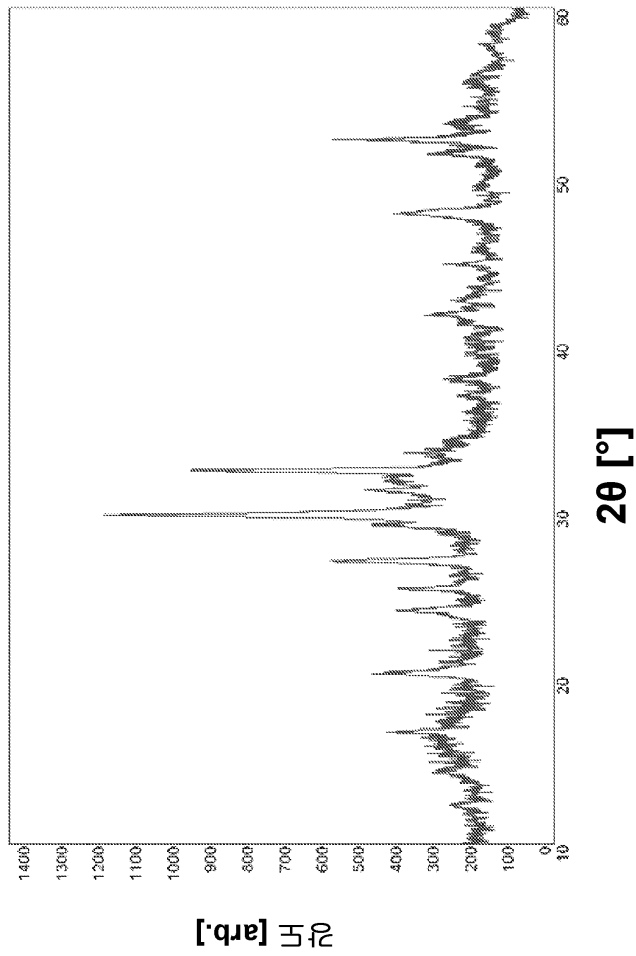
도면15



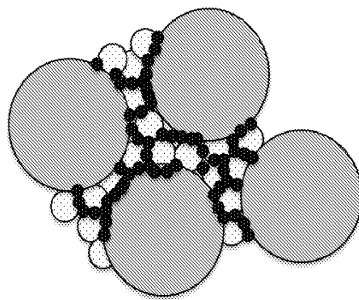
도면16



도면17



도면18a

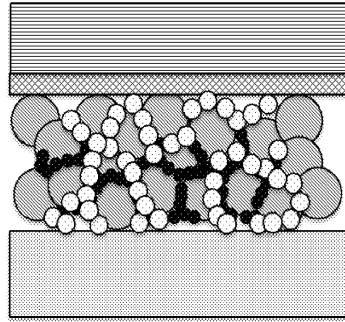


대각선 - 활성 양극 재료

반점 - 이온 전도체

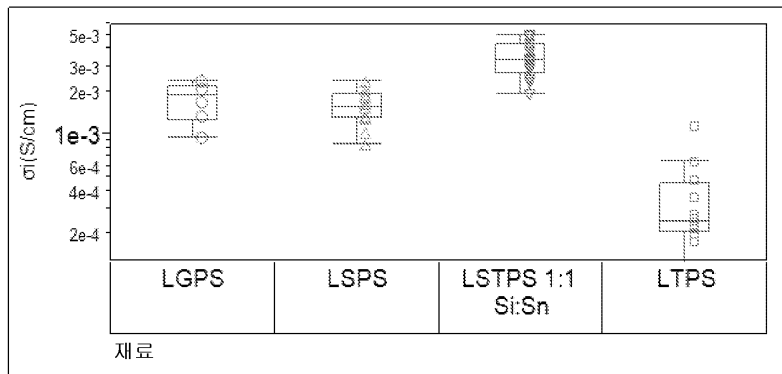
흑색 - 전자 전도체

도면18b



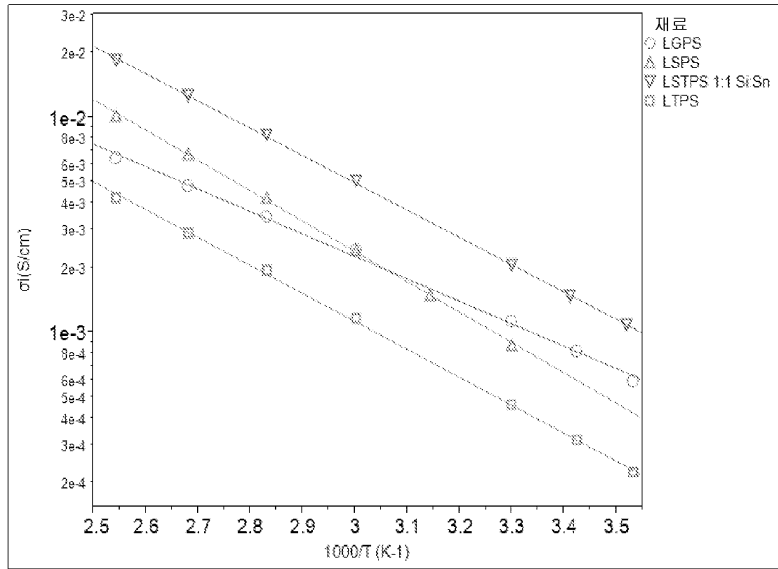
수평 핀 스트라이프 - 음극 집전기
 크로스해칭 - 고상 전해질
 체크무늬 - 양극 집전기

도면19



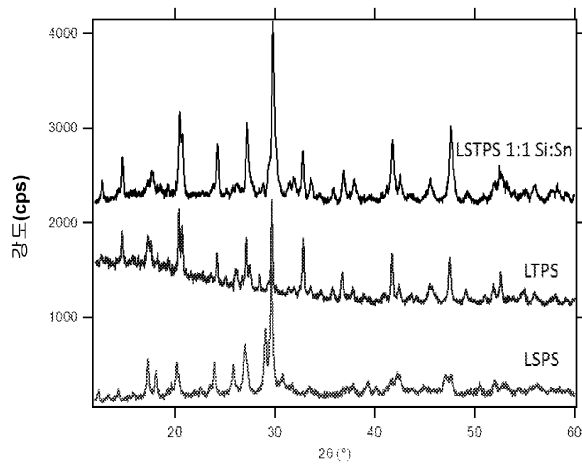
LGPS, LSPS, LSTPS 및 LTPS의 60 °C에서의 이온 전도율

도면20



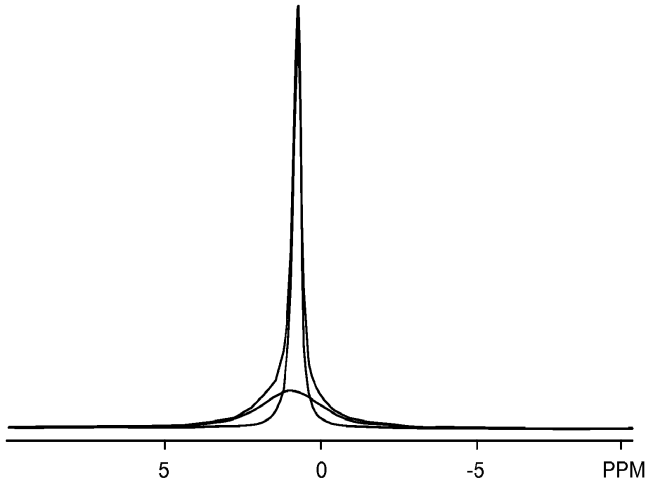
이온 전도율의 아레니우스 플롯. 활성화 에너지는 다음과 같다:
LGPS – 0.21 eV. LSTPS – 0.25 eV. LSPS – 0.28 eV. LTPS – 0.26 eV

도면21



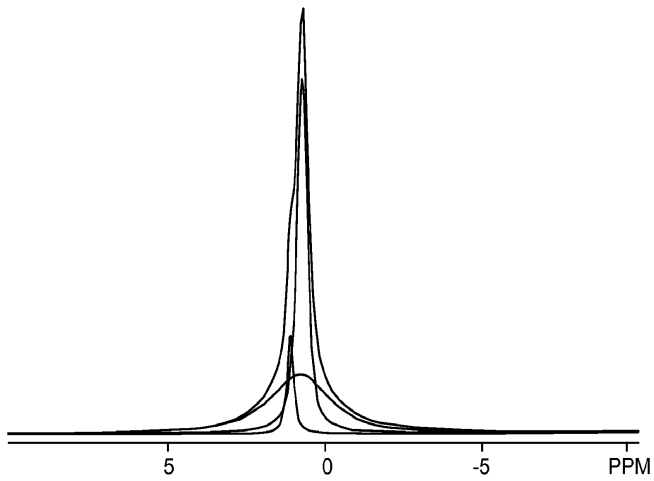
LSTPS, LSPS 및 LTPS의 XRD 스펙트럼으로부터의 결정 구조

도면22a



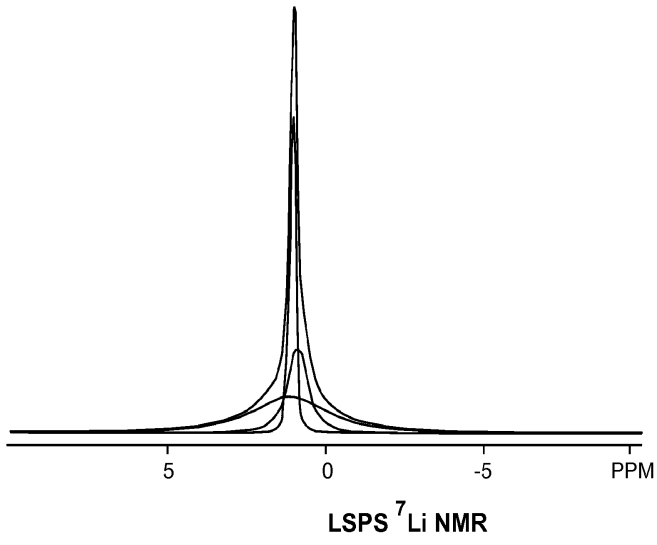
LTPS ${}^7\text{Li}$ NMR

도면22b

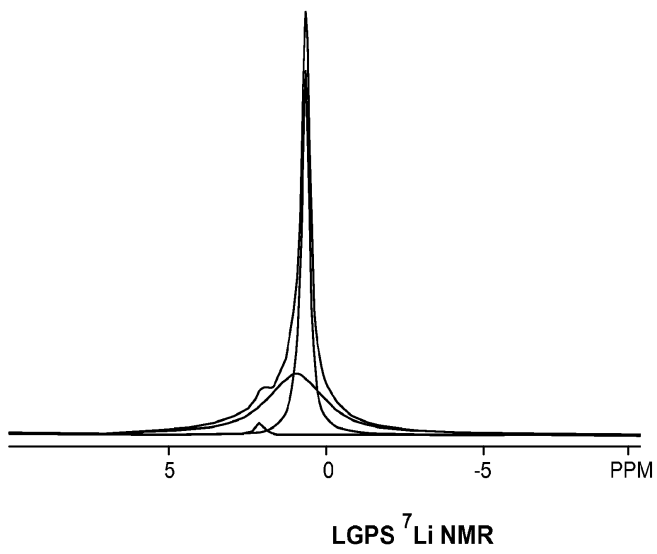


LSTPS ${}^7\text{Li}$ NMR

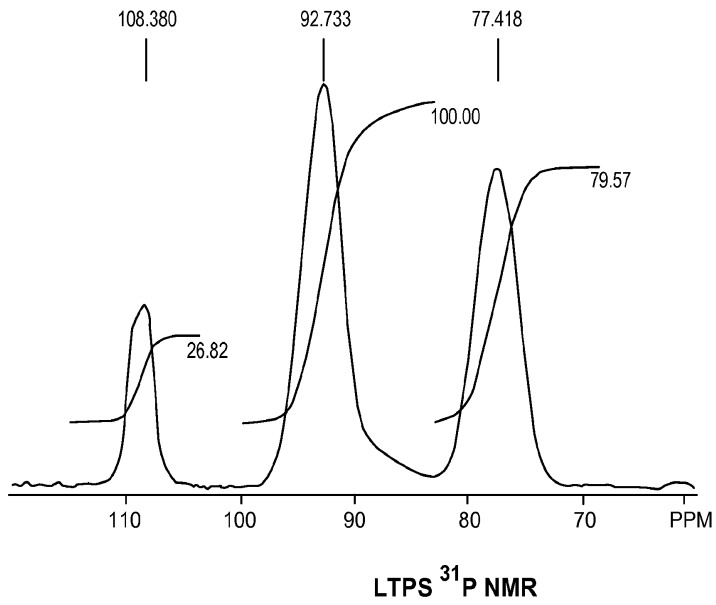
도면22c



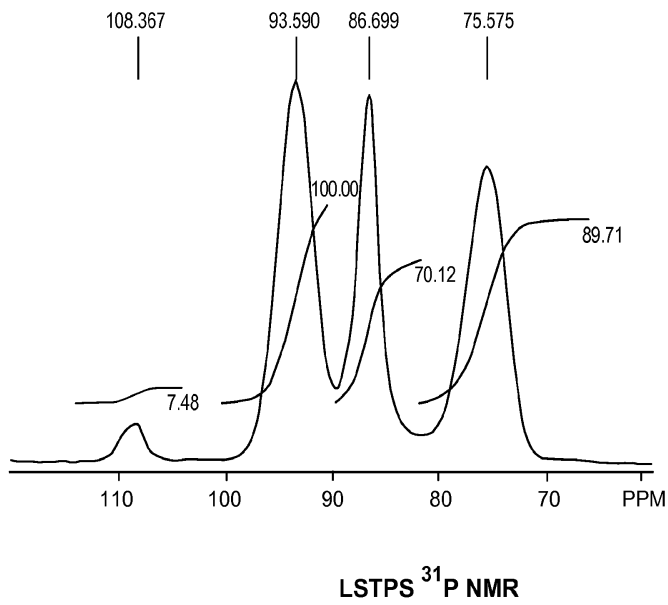
도면22d



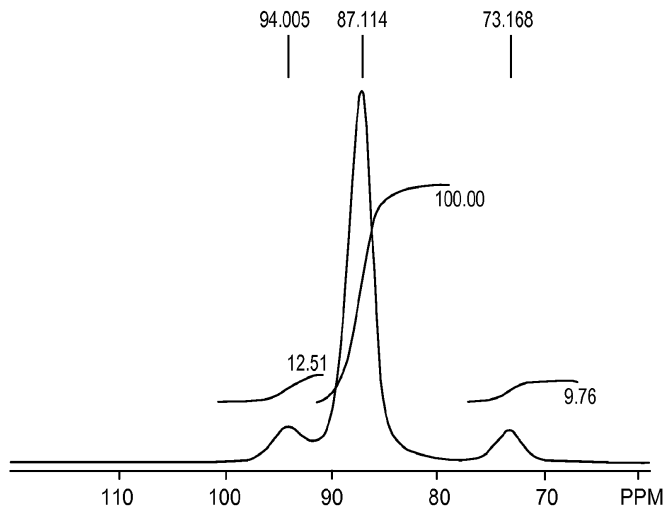
도면23a



도면23b

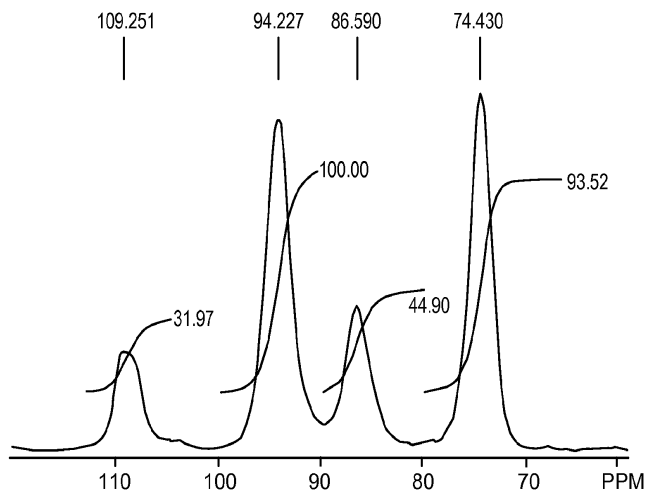


도면23c



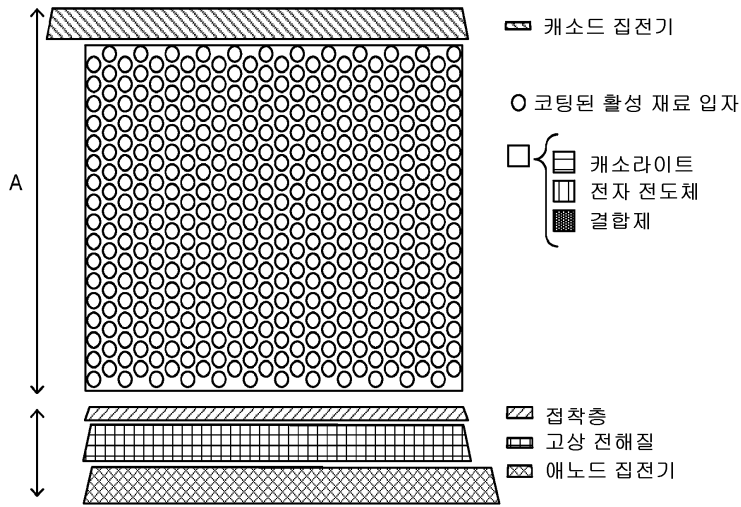
LSPS ^{31}P NMR

도면23d



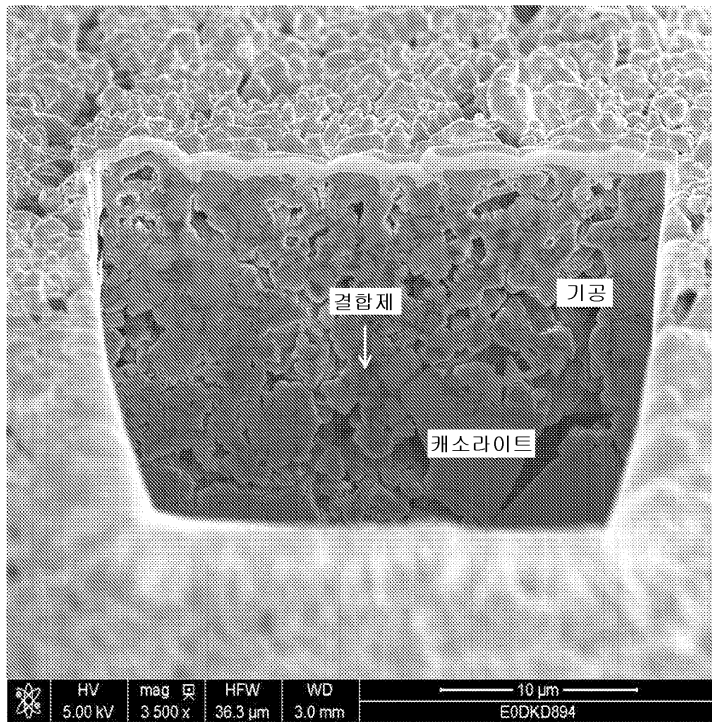
LGPS ^{31}P NMR

도면24



고체 캐소라이트를 구비하는 완전 전지의 개략도

도면25



고체 캐소라이트의 주조 막(cast film)의 SEM 현미경사진