



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월21일  
(11) 등록번호 10-2316170  
(24) 등록일자 2021년10월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
HO1M 10/052 (2010.01) HO1M 10/0562 (2010.01)  
HO1M 10/42 (2014.01) HO1M 50/409 (2021.01)  
HO1M 6/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
HO1M 10/052 (2013.01)  
HO1M 10/0562 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7025464
- (22) 출원일자(국제) 2015년02월18일  
심사청구일자 2020년02월17일
- (85) 번역문제출일자 2016년09월13일
- (65) 공개번호 10-2016-0123361
- (43) 공개일자 2016년10월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/016281
- (87) 국제공개번호 WO 2015/126885  
국제공개일자 2015년08월27일
- (30) 우선권주장  
61/941,734 2014년02월19일 미국(US)  
61/941,546 2014년02월19일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2010050076 A\*  
US20060177732 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
시온 파워 코퍼레이션  
미국 아리조나주 85756 텍슨 엘비라 로드 2900  
이.
- (72) 발명자  
라라미 마이클 지  
미국 아리조나주 85743 투산 누에바 비스타 6693  
미하일릭 유리 브이  
미국 아리조나주 85748 투산 이스트 코빙턴 스트리트 10255  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 39 항

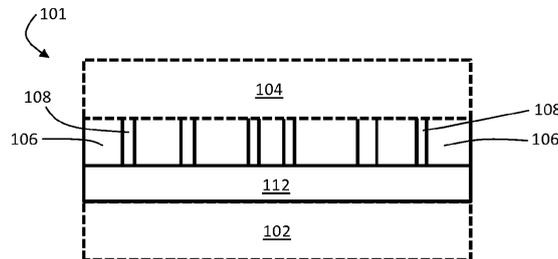
심사관 : 최준영

(54) 발명의 명칭 전해질-억제 이온 전도체를 포함하는 복합체를 사용한 전극 보호

(57) 요약

전극을 보호하기 위한, 이온-전도성 물질 및 중합체 물질(예컨대, 세퍼레이터)을 포함하는 복합체 구조체가 일반적으로 기재된다. 상기 이온-전도성 물질은 중합체 세퍼레이터에 결합된 층의 형태로 존재할 수 있다. 상기 이온-전도성 물질은, 적어도  $10^{-6}$  S/cm의 리튬-이온 전도도를 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 10/4235* (2013.01)

*H01M 50/411* (2021.01)

*H01M 50/446* (2021.01)

*H01M 50/449* (2021.01)

*H01M 6/18* (2013.01)

*Y02E 60/10* (2020.08)

(72) 발명자

**켈리 트레이시 얼**

미국 아리조나주 85748 투산 이스트 와일드파이어  
드라이브 10541

**차일드 데이비드**

미국 아리조나주 85743 투산 웨스트 아이언우드 리  
저브 코트 7980

**스코딜리스-켈리 차리클레이**

미국 아리조나주 85748 투산 이스트 와일드파이어  
드라이브 10541

**바이너 베로니카 지**

미국 아리조나주 85737 투산 노쓰 오라클 로드  
10333

**산카란 발라**

미국 미시간주 48317 셀비 타운쉽 체스트넛 코트  
45226

**테르 마트 요한**

독일 68163 만하임 뒤러스트라쎄 101

**슈미트 휘디거**

독일 33098 파테르보른 암 바나인슈니트 58

**슈나이더 홀거**

독일 67056 루드빅샤펜 카를-보슈-스트라쎄 38

**라이트너 클라우스**

독일 67059 루드빅샤펜 단지거 플라츠 3

**쿨리쉬 외른**

독일 69214 에펠하임 프란츠-홀츠만-스트라쎄 22

**사폰트-셈페레 마리나**

독일 67061 루드빅샤펜 폰타네스트라쎄 6

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전기활성 물질로서 리튬을 포함하는 제 1 전극;

제 2 전극; 및

제 1 전극과 제 2 전극 사이에 위치하는 복합체

를 포함하는 전기화학 전지로서,

상기 복합체가,

평균 공극 크기를 갖는 공극을 포함하며  $10^4$  Ohm-미터 이상의 벌크 전자 저항률을 갖는 세퍼레이터; 및

상기 세퍼레이터에 결합된 이온 전도체 층

을 포함하고,

상기 이온 전도체 층이 적어도  $10^{-6}$  S/cm의 리튬-이온 전도도를 갖고,

상기 이온 전도체 층이 0.1 내지 20 중량%의 옥사이드 함량을 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함하고/하거나, 상기 이온 전도체 층이 0.001:1 내지 1.5:1 범위의 산소 원자 대 황 원자(O:S)의 원자 비를 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함하는, 전기화학 전지.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 옥시설파이드가 0.01:1 내지 0.25:1 범위의 산소 원자 대 황 원자(O:S)의 원자 비를 갖는, 전기화학 전지.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 옥시설파이드를 포함하는 이온 전도체 층이, 하나 초과와 이온 전도체 층을 포함하는 다층화된 구조체의 일부인, 전기화학 전지.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 다층화된 구조체 중 2개 이상의 층이 상이한 물질로 형성되는, 전기화학 전지.

#### 청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 다층화된 구조체 중 2개 이상의 층이 동일한 물질로 형성되는, 전기화학 전지.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 옥시설파이드를 포함하는 이온 전도체 층이 제 1 전극 및 세퍼레이터와 각각 직접 접촉되는, 전기화학 전지.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 세퍼레이터가 5 마이크로미터 내지 40 마이크로미터의 두께를 갖는, 전기화학 전지.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

상기 세퍼레이터가  $10^{10}$  Ohm-미터 이상의 벌크 전자 저항률을 갖는, 전기화학 전지.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

상기 세퍼레이터가  $10^{10}$  Ohm-미터 내지  $10^{15}$  Ohm-미터의 벌크 전자 저항률을 갖는, 전기화학 전지.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,

상기 세퍼레이터가 고체형 중합체 세퍼레이터인, 전기화학 전지.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서,

상기 세퍼레이터가, 세라믹 또는 유리질/세라믹 물질을 포함하는 충전제와 중합체 결합체의 혼합물을 포함하는 고체인, 전기화학 전지.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서,

상기 세퍼레이터가 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아마이드(예컨대, 폴리아마이드(나일론)), 폴리( $\epsilon$ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아마이드)(나일론 66)), 폴리이미드(예컨대, 폴리니트릴, 및 폴리(피로멜리트이미드-1,4-다이페닐 에터)(캡톤(Kapton)(등록상표))(노멕스(NOMEX)(등록상표))(케블라(KEVLAR)(등록상표))), 폴리에터 에터 케톤(PEEK), 및 이들의 조합 중 하나 이상을 포함하는, 전기화학 전지.

**청구항 13**

제 1 항에 있어서,

상기 복합체가, 세퍼레이터의 표면 상에 이온 전도체 층을 침착시키기 전에 플라즈마로 세퍼레이터의 표면을 처리함에 의해 형성되는, 전기화학 전지.

**청구항 14**

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 옥시설파이드가 화학식  $x(yLi_2S+zLi_2O)+MS_2$ (상기 식에서, M은 Si, Ge, 또는 Sn이다)을 가지며, 이때  $y+z=1$ 이고, x는 0.5 내지 3일 수 있는, 전기화학 전지.

**청구항 15**

제 1 항에 있어서,

상기 이온 전도체 층이 이온 전도체 층 중 0 중량% 내지 30 중량% 범위의 유리-형성 첨가제를 포함하는, 전기화학 전지.

**청구항 16**

제 1 항에 있어서,  
상기 이온 전도체 층이 하나 이상의 리튬 염을 포함하는, 전기화학 전지.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서,  
상기 하나 이상의 리튬 염이 LiI, LiBr, LiCl, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 또는 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>인, 전기화학 전지.

**청구항 18**

제 16 항에 있어서,  
상기 하나 이상의 리튬 염이 0 몰% 내지 50 몰% 범위로 이온 전도체 층에 첨가되는, 전기화학 전지.

**청구항 19**

제 1 항에 있어서,  
상기 세퍼레이터가 5 마이크론 이하의 평균 공극 크기를 갖는, 전기화학 전지.

**청구항 20**

제 1 항에 있어서,  
상기 세퍼레이터가 0.5 마이크론 이하의 평균 공극 크기를 갖는, 전기화학 전지.

**청구항 21**

제 1 항에 있어서,  
상기 이온 전도체 층이 2 마이크론 이하의 두께를 갖는, 전기화학 전지.

**청구항 22**

제 1 항에 있어서,  
상기 이온 전도체 층이 800 nm 이하의 두께를 갖는, 전기화학 전지.

**청구항 23**

제 1 항에 있어서,  
상기 복합체가 25℃에서 10<sup>-5</sup> S/cm 이상의 리튬 이온 전도도를 갖는, 전기화학 전지.

**청구항 24**

제 1 항에 있어서,  
상기 이온 전도체 층의 두께 : 상기 세퍼레이터의 평균 공극 크기의 비가 적어도 1.1:1 인, 전기화학 전지.

**청구항 25**

제 1 항에 있어서,  
상기 세퍼레이터와 상기 이온 전도체 층 사이의 접촉 강도가 350 N/m 이상인, 전기화학 전지.

**청구항 26**

제 1 항에 있어서,  
상기 세퍼레이터와 상기 이온 전도체 층 사이의 접촉 강도가 표준 ASTM D3359-02에 따른 테이프 시험을 통과하는, 전기화학 전지.

**청구항 27**

제 1 항에 있어서,

제 1 전기활성 물질이 리튬 금속 및/또는 리튬 합금을 포함하는, 전기화학 전지.

**청구항 28**

제 27 항에 있어서,

상기 제 2 전극이 제 2 전기활성 물질로서 황을 포함하는, 전기화학 전지.

**청구항 29**

제 1 항에 있어서,

상기 이온 전도체 층이 전자 빔 증발법 또는 스퍼터링 공정에 의해 세퍼레이터 상에 침착되는, 전기화학 전지.

**청구항 30**

리튬을 포함하는 제 1 전극;

황을 포함하는 제 2 전극;

상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 배열된 세퍼레이터; 및

상기 세퍼레이터에 접촉 및/또는 결합된 고체 이온 전도체

를 포함하는, 리튬-황 전지인 전기화학 전지로서, 이때

상기 고체 이온 전도체가 0.1 내지 20 중량%의 옥사이드 함량을 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함하고/하거나, 상기 고체 이온 전도체가 0.001:1 내지 1.5:1 범위의 산소 원자 대 황 원자(O:S)의 원자 비를 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함하는, 전기화학 전지.

**청구항 31**

제 1 항에 있어서,

상기 이온 전도체 층이 0.5 nm 내지 1 마이크로미터의 RMS 표면 조도를 갖는, 전기화학 전지.

**청구항 32**

제 1 항에 있어서,

상기 이온 전도체 층이 20 S/cm 미만의 리튬-이온 전도도를 갖는, 전기화학 전지.

**청구항 33**

제 1 항에 있어서,

상기 이온 전도체 층이 실질적으로 비-중합체 물질로 형성되는, 전기화학 전지.

**청구항 34**

제 1 항에 있어서,

상기 이온 전도체 층의 두께가, 상기 세퍼레이터의 평균 공극 크기의 1.1 배 이상 및 상기 세퍼레이터의 평균 공극 크기의 20 배 이하인, 전기화학 전지.

**청구항 35**

삭제

**청구항 36**

삭제

**청구항 37**

삭제

**청구항 38**

삭제

**청구항 39**

삭제

**청구항 40**

전기화학 전지의 제 1 전극과 제 2 전극을 분리시키고, 전기화학 전지 내에 존재하는 전해질과 상기 전기화학 전지의 전극들 중 하나와의 상호작용을 억제하기 위한, 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 배열될 수 있는 복합체로서,

상기 복합체가,

세퍼레이터; 및

상기 세퍼레이터에 접촉 및/또는 결합된 고체 이온 전도체

를 포함하고,

상기 고체 이온 전도체가 0.1 내지 20 중량%의 옥사이드 함량을 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함하고/하거나, 상기 고체 이온 전도체가 0.001:1 내지 1.5:1 범위의 산소 원자 대 황 원자(O:S)의 원자 비를 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함하는, 복합체.

**청구항 41**

전기화학 전지의 제 1 전극과 제 2 전극을 분리시키고, 전기화학 전지 내에 존재하는 전해질과 상기 전기화학 전지의 전극들 중 하나와의 상호작용을 억제하기 위한, 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 배열될 수 있는 복합체로서,

상기 복합체가,

평균 공극 크기를 갖는 공극을 포함하며  $10^4$  Ohm-미터 이상의 벌크 전자 저항률을 갖는 세퍼레이터; 및

상기 세퍼레이터에 결합된 이온 전도체 층

을 포함하고,

상기 이온 전도체 층이 적어도  $10^{-6}$  S/cm의 리튬-이온 전도도를 갖고,

상기 이온 전도체 층이 0.1 내지 20 중량%의 옥사이드 함량을 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함하고/하거나, 상기 이온 전도체 층이 0.001:1 내지 1.5:1 범위의 산소 원자 대 황 원자(O:S)의 원자 비를 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함하는, 복합체.

**청구항 42**

제 1 항 내지 제 34 항 중 어느 한 항에 따른 전기화학 전지의 제조 방법으로서,

상기 세퍼레이터를 제조 또는 제공하는 단계;

상기 세퍼레이터에 고체 이온 전도체를 접촉 및/또는 결합시키는 단계;

상기 전기화학 전지의 추가의 구성 요소(building element)를 제공하는 단계; 및

상기 전기화학 전지를 조립하는 단계

를 포함하는, 제조 방법.

**청구항 43**

제 42 항에 있어서,

상기 세퍼레이터에 고체 이온 전도체를 접촉 및/또는 결합시키는 단계가, 이온 전도체 물질을 상기 세퍼레이터의 표면 상에 침착시킴에 의해 달성되는, 제조 방법.

**청구항 44**

제 42 항에 있어서,

상기 세퍼레이터에 고체 이온 전도체를 접촉 및/또는 결합시킴에 의해 수득된 중간체 생성물이, 자립형 구조체 (free-standing structure)인 복합체인, 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 전극을 보호하기 위한, 이온-전도성 물질 및 중합체 물질(예컨대, 세퍼레이터)를 포함하는 복합체 구조체가 일반적으로 기재된다.

**배경 기술**

[0002] 재충전성 일차 전기화학 전지는 종종 전기활성 표면을 보호하기 위해서 하나 이상의 보호 층을 포함한다. 구체적인 보호 층(들)에 따라, 보호 층(들)은 하부 전기활성 표면을, 전기화학 전지 내의 전해질 및/또는 기타 구성 요소(component)와의 상호작용으로부터 격리시킨다. 하부 전극의 적절한 보호를 제공하기 위해서, 보호 층(들)은 연속적으로 하부 전극을 덮고 최소 수의 결합을 나타내는 것이 바람직하다. 보호 층(들)을 형성하기 위한 기법이 존재하지만, 전기화학 전지의 성능을 개선하는 보호 층(들)의 형성을 허용하는 방법이 유리하다.

**발명의 내용**

[0003] 전극을 보호하기 위한, 이온-전도성 물질 및 중합체 물질(예컨대, 세퍼레이터)을 포함하는 복합체 구조체가 일반적으로 기재된다. 관련된 시스템 및 방법이 일반적으로 기재된다. 이온-전도성 물질은 보호된 전극과 전해질 사이에서의 상호작용을 억제할 수 있다.

[0004] 한 세트의 실시양태에서, 전기화학 전지가 기재된다. 전기화학 전지는, 예를 들면, 전기활성 물질로서 리튬을 포함하는 제 1 전극, 제 2 전극, 및 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 위치하는 복합체를 포함할 수 있다. 상기 복합체는, 평균 공극 크기를 갖는 공극을 포함하며 약  $10^4$  Ohm-미터 이상의 벌크 전자 저항률을 갖는 세퍼레이터, 및 상기 세퍼레이터에 결합된 이온 전도체 층을 포함한다. 상기 이온 전도체 층은 적어도  $10^{-6}$  S/cm의 리튬-이온 전도도를 갖는다. 상기 이온 전도체 층은 0.1 내지 20 중량%의 옥사이드 함량을 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함하고/하거나, 상기 이온 전도체 층은 0.001:1 내지 1.5:1 범위의 산소 원자 대 황 원자(O:S)의 원자 비를 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함한다.

[0005] 한 세트의 실시양태에서, 전기화학 전지가 기재된다. 전기화학 전지는, 예를 들면, 전기활성 물질로서 리튬을 포함하는 제 1 전극, 제 2 전극, 및 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 위치하는 복합체를 포함할 수 있다. 상기 복합체는, 평균 공극 크기를 갖는 공극을 포함하며 약  $10^4$  Ohm-미터 이상의 벌크 전자 저항률을 갖는 세퍼레이터, 및 상기 세퍼레이터에 결합된 이온 전도체 층을 포함한다. 상기 이온 전도체 층은 적어도  $10^{-6}$  S/cm의 리튬-이온 전도도를 갖는다. 상기 이온 전도체 층은 0.1 내지 20 중량%의 옥사이드 함량을 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함하고/하거나, 상기 이온 전도체 층은 0.5:1 내지 1000:1 범위의 황 원자 대 산소 원자(S:O)의 원자 비를 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함한다.

[0006] 전기화학 전지는, 예를 들면, 전기활성 물질로서 리튬을 포함하는 제 1 전극, 제 2 전극, 및 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 위치하는 복합체를 포함할 수 있다. 상기 복합체는, 평균 공극 크기를 갖는 공극을 포함하며 약  $10^4$  Ohm-미터 이상의 벌크 전자 저항률을 갖는 세퍼레이터, 및 상기 세퍼레이터에 결합된 이온 전도체 층을 포

함한다. 상기 이온 전도체 층은 적어도  $10^{-6}$  S/cm의 리튬-이온 전도도를 갖는다. 상기 이온 전도체 층은 1:1 내지 100:1의 황:산소의 원자 비를 포함한다.

- [0007] 전기화학 전지는, 예를 들면, 전기활성 물질로서 리튬을 포함하는 제 1 전극, 제 2 전극, 및 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 위치하는 복합체를 포함할 수 있다. 상기 복합체는, 평균 공극 크기를 갖는 공극을 포함하며 약  $10^4$  Ohm-미터 이상의 벌크 전자 저항률을 갖는 세퍼레이터, 및 상기 세퍼레이터에 결합된 이온 전도체 층을 포함한다. 상기 이온 전도체 층은 적어도  $10^{-6}$  S/cm의 리튬-이온 전도도를 갖는다. 이온 전도체 층은 0.001:1 내지 1.5:1, 예컨대 0.01:1 내지 0.25:1 범위의 산소 원자 대 황 원자(O:S)의 원자 비를 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함한다.
- [0008] 전기화학 전지가 리튬-황 전지인 전기화학 전지(바람직하게는 전술된 전기화학 전지)는, 예를 들면, 리튬을 포함하는 제 1 전극, 황을 포함하는 제 2 전극, 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 배열된 세퍼레이터, 및 상기 세퍼레이터에 접촉 및/또는 결합된 고체 이온 전도체를 포함할 수 있으며, 이때 상기 고체 이온 전도체는 리튬-이온 전도성 옥시설파이드를 포함한다.
- [0009] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 리튬 옥시설파이드를 포함하는 이온 전도체 층은, 하나 초과이 이온 전도체 층을 포함하는 다층화된 구조체의 일부이다. 일부 예에서, 다층화된 구조체 중 2개 이상의 층은 상이한 물질로 형성된다. 다른 예에서, 다층화된 구조체 중 2개 이상의 층은 동일한 물질로 형성된다. 리튬 옥시설파이드를 포함하는 이온 전도체 층은 제 1 전극 및 세퍼레이터 각각과 직접 접촉될 수 있다.
- [0010] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 세퍼레이터는 5 마이크로미터 내지 40 마이크로미터의 두께를 갖는다. 세퍼레이터는  $10^{10}$  Ohm 미터 이상, 예컨대,  $10^{10}$  Ohm 미터 내지  $10^{15}$  Ohm 미터 이상의 벌크 전자 저항률을 가질 수 있다.
- [0011] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 상기 세퍼레이터는 고체형 중합체 세퍼레이터이다. 일부 경우에서, 상기 세퍼레이터는, 세라믹 또는 유리질/세라믹 물질을 포함하는 충전제와 중합체 결합체의 혼합물을 포함하는 고체이다. 특정 실시양태에서, 상기 세퍼레이터는 폴리(n-헥센-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아마이드(예컨대, 폴리아마이드(나일론), 폴리( $\epsilon$ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아마이드)(나일론 66)), 폴리이미드(예컨대, 폴리니트릴, 및 폴리(피로멜리트이미드-1,4-다이페닐 에터)(캡톤(Kapton)(등록상표))(노멕스(NOMEX)(등록상표))(케블라(KEVLAR)(등록상표))), 폴리에테르 에테르 케톤(PEEK), 및 이들의 조합 중 하나 이상을 포함한다.
- [0012] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 상기 복합체는 세퍼레이터의 표면 상에 이온 전도체 층을 침착시키기 전에 플라즈마로 세퍼레이터의 표면을 처리함에 의해 형성된다.
- [0013] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 상기 리튬 옥시설파이드는 화학식  $x(yLi_2S+zLi_2O)+MS_2$  (상기 식에서, M은 Si, Ge, 또는 Sn이다)을 가지며, 이때  $y+z=1$ 이고,  $x$ 는 0.5 내지 3일 수 있다.
- [0014] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 이온 전도체 층은 무기 이온 전도체 물질의 0 중량% 내지 30 중량%의 유리 형성 첨가제를 포함한다.
- [0015] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 이온 전도체 층은 하나 이상의 리튬 염을 포함한다. 리튬 염은, 예를 들면 LiI, LiBr, LiCl,  $Li_2CO_3$ , 및/또는  $Li_2SO_4$ 를 포함할 수 있다. 하나 이상의 리튬 염을, 예컨대, 0 내지 50 몰%로 무기 이온 전도체 물질에 첨가할 수 있다.
- [0016] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 세퍼레이터는 5 마이크로미터 이하, 1 마이크로미터 이하, 0.5 마이크로미터 이하, 0.05 내지 5 마이크로미터, 또는 0.1 내지 0.3 마이크로미터의 평균 공극 크기를 갖는다.
- [0017] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 이온 전도체 층은 2 마이크로미터 이하, 1.5 마이크로미터 이하, 1 마이크로미터 이하, 800 nm 이하, 600 nm 이하, 또는 400 nm 내지 600 nm의 두께를 갖는다.
- [0018] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 복합체는 25°C에서  $10^{-5}$  S/cm 이상,  $10^{-4}$  S/cm 이상, 또는  $10^{-3}$  S/cm 이상의 리튬 이온 전도도를 갖는다.
- [0019] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 이온 전도체 층의 두께 : 세퍼레이터의 평균 공극 크

기의 비는 적어도 1.1:1, 적어도 2:1, 적어도 3:1 또는 적어도 5:1이다.

- [0020] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 세퍼레이터와 이온 전도체 층 사이의 접촉 강도는 350 N/m 이상 또는 500 N/m 이상이다. 일부 예에서, 세퍼레이터와 이온 전도체 층 사이의 접촉 강도는 표준 ASTM D3359-02에 따른 테이프 시험을 통과한다.
- [0021] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 제 1 전기활성 물질은 리튬을 포함하고, 예컨대, 제 1 전기활성 물질은 리튬 금속 및/또는 리튬 합금을 포함할 수 있다. 일부 경우에서, 제 2 전극은 제 2 전기활성 물질로서 황을 포함한다.
- [0022] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 이온 전도체는 전자 빔 증발법 또는 스퍼터링 공정에 의해 세퍼레이터에 침착된다.
- [0023] 한 세트의 실시양태에서, 본원에 기재된 전기화학 전지는, 리튬을 포함하는 제 1 전극, 황을 포함하는 제 2 전극, 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 배열된 세퍼레이터, 및 상기 세퍼레이터에 접촉 및/또는 결합된 고체 이온 전도체를 포함하는 리튬-황 전지로서, 상기 고체 이온 전도체는 리튬-이온 전도성 옥시설파이드를 포함한다.
- [0024] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 상기 고체 이온 전도체는 리튬 옥시설파이드를 포함한다.
- [0025] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 상기 고체 이온 전도체는 0.001:1 내지 1.5:1, 예컨대 0.01:1 내지 0.25:1 범위의 산소 원자 대 황 원자(O:S)의 원자 비를 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함한다.
- [0026] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 상기 고체 이온 전도체는 1 nm 내지 7 마이크로미터 범위의 두께를 갖는 층의 형태로 존재한다.
- [0027] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 상기 세퍼레이터는 이온 전도성이며, 이때 상기 세퍼레이터의 평균 이온 전도도는 바람직하게는 25°C에서  $10^{-7}$  S/cm 이상이다.
- [0028] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 상기 세퍼레이터, 및 상기 세퍼레이터와 접촉하는 고체 이온 전도체는 복합체를 구성하고, 이때 상기 복합체는 바람직하게는 5 마이크로미터 내지 40 마이크로미터의 두께를 갖는다. 상기 복합체는, 일부 실시양태에서, 자립형 구조체일 수 있다.
- [0029] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 상기 세퍼레이터 및 상기 세퍼레이터와 접촉하는 고체 이온 전도체 사이의 접촉 강도는 350 N/m 이상이다.
- [0030] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 상기 고체 이온 전도체는 상기 제 1 및 제 2 전극 중 하나에 대해 위치된다. 고체 이온 전도체는, 전기화학 전지 내에 존재하는 전해질과, 상기 고체 이온 전도체가 위치되는 전극의 상호작용을 억제하도록 배열될 수 있다.
- [0031] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 고체 이온 전도체는, 비정질 리튬-이온 전도성 옥시설파이드, 결정질 리튬-이온 전도성 옥시설파이드, 또는 비정질 리튬-이온 전도성 옥시설파이드와 결정질 리튬-이온 전도성 옥시설파이드의 혼합물, 예컨대, 비정질 리튬 옥시설파이드, 결정질 리튬 옥시설파이드, 또는 비정질 리튬 옥시설파이드와 결정질 리튬 옥시설파이드의 혼합물을 포함한다.
- [0032] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 본 발명은, 예컨대 리튬 황 전지에서 전기화학 전지의 제 1 전극과 제 2 전극을 분리시키기 위한, 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 배열될 수 있는 복합체의 용도에 관한 것으로서, 상기 복합체는, 세퍼레이터, 및 상기 세퍼레이터에 접촉 및/또는 결합된 고체 이온 전도체로 구성되며, 이때 상기 고체 이온 전도체는 리튬-이온 전도성 옥시설파이드를 포함한다. 상기 고체 이온 전도체는 전기화학 전지 내에 존재하는 전해질과 상기 전기화학 전지의 상기 전극들 중 하나와의 상호작용을 억제하도록 배열될 수 있다.
- [0033] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 상기 복합체는, 세퍼레이터, 및 상기 세퍼레이터에 접촉 및/또는 결합되는 고체 이온 전도체로 구성되고, 이때 상기 고체 이온 전도체는 리튬-이온 전도성 옥시설파이드를 포함한다.
- [0034] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 본 발명은 또한, 세퍼레이터를 제조 또는 제공하는 단계, 상기 세퍼레이터에 고체 이온 전도체를 접촉 및/또는 결합시키는 단계, 전기화학 전지의 추가의 구성 요소

(building element)를 제공하는 단계, 및 전기화학 전지를 조립하는 단계를 포함하는, 전기화학 전지의 제조 방법에 관한 것이다.

[0035] 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 상기 세퍼레이터에 고체 이온 전도체를 접촉 및/또는 결합시키는 것은, 이온 전도체 물질을 세퍼레이터 표면 상에 침착시킴에 의해 달성된다. 본원에 기재된 전기화학 전지에 관한 일부 실시양태에서, 상기 세퍼레이터에 고체 이온 전도체를 접촉 및/또는 결합시킴에 의해 수득된 중간체 생성물은 자립형 구조체인 복합체이다.

[0036] 상기 정의된 실시양태의 양태들의 구체적 특징들이 이후 본원에서 더욱 상세하게 예시되고 논의된다.

[0037] 본 발명의 다른 장점 및 신규한 특징은, 첨부된 도면과 연계하여 고려되는 경우 후술되는 본 발명의 비제한적 실시양태의 상세한 설명으로부터 명확해질 것이다. 본 명세서 및 본원에 참고로 인용된 문헌이 상충적 및/또는 불일치 개시내용을 포함하는 경우, 본 명세서가 우선할 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0038] 본 발명의 비제한적 실시양태는, 개략적이며 축척식 작도로 의도되지 않는 첨부된 도면을 참고하여 예시적으로 기재될 것이다. 도면에서, 예시된 각각이 동일 또는 거의 동일한 구성요소는 전형적으로 단일 숫자로 표시된다. 명확성을 위해, 모든 구성요소가, 모든 도면에서 라벨링된 것은 아니며, 또한 당업자가 본 발명을 이해하는데 예시가 필수적이지 않은 본 발명의 각각의 실시양태의 모든 구성요소가 도시되지는 않는다. 도면에서:

도 1은, 한 세트의 실시양태에 따른, 이온 전도체 층 및 세퍼레이터 층을 포함하는 복합체 구조체를 포함하는 전기화학 전지의 예시적 개략도이다.

도 2는 일부 실시양태에 따른, 구불구불한 홀(hole) 경로를 포함하는 자립형 세퍼레이터 필름의 예시적 개략도이다.

도 3은 일부 실시양태에 따른, 이온 전도체 층으로 코팅된 다공성 세퍼레이터의 예시적 개략도이다.

도 4a, 4b, 및 4c는 상업용 세퍼레이터 상에 침착된 세라믹 코팅의 예시적 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 5는, 다양한 무기 이온 전도체-세퍼레이터 복합체에 대한 공기 투과 시간 대 무기 이온 전도체 두께의 플롯이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0039] 전극을 보호하기 위해, 이온-전도성 물질 및 중합체 물질(예컨대, 세퍼레이터)를 포함하는 복합체 구조체가 일반적으로 기재된다. 상기 이온-전도성 물질은 중합체 세퍼레이터에 결합된 층의 형태로 존재할 수 있다. 상기 이온-전도성 물질은, 적어도  $10^{-6}$  S/cm의 리튬-이온 전도도를 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함할 수 있다.

[0040] 세라믹 또는 다른 무기 보호 물질(예컨대, 유리, 유리질-세라믹)의 층이 전기화학 전지의 작동 동안 전해질 물질과의 유해한 상호작용으로부터 전극(예컨대, 리튬 애노드)을 보호하기 위해 사용되어 왔다. 예를 들면, 이온 전도성 세라믹 및 이온 전도성 중합체의 교호 연속 층을 포함하는 보호된 리튬 애노드(PLA) 구조체가 사용되어 왔다. 특정한 경우, 이런 보호 전극 구조체는 비효율적일 수 있다. 예를 들면, 세라믹의 취성, 세라믹 내부의 결함(defect), 및/또는 전해질에 노출 시 중합체에 의해 나타나는 팽창(swelling)은 보호 전극 구조체가 크랙을 일으키거나 또는 망실(failure)될 수 있게 한다. 이들 층의 계단식 망실은 세라믹에서의 내부 결함으로부터 발생될 수 있고, 이는 취급 및/또는 가공으로부터 존재할 수 있다. 이후 이는 전해질이 중합체 층으로 스며들어 팽창할 수 있게 한다. 이런 층의 팽창은 아래의 세라믹 층을 파괴하고, 전해질이 더욱 관통하여 더 많은 중합체 층을 팽창시킬 수 있다. 최종적으로 이는 모든 보호된 층을 파괴할 수 있고, 이는 전기화학 전지의 망실을 초래할 수 있다.

[0041] 상기 논의된 문제들을 언급하는 하나의 방식은, 실질적으로 팽창 또는 파단(break)되지 않는 물질 및/또는 구조체를 개발하는 것이다. 그러나, 이는 도전일 수 있다. 예를 들면, 이온 전도성인 많은 공지의 중합체는 다양한 전기화학 전지 전해질에서 상당히 팽창한다. 또한, 이는 세라믹 물질이 결함을 포함하지 않도록 이를 가공하는 것은 어려울 수 있고, 결함(예컨대, 크랙)의 발생 없이 이런 물질의 취급하는 것은 어렵다. 세라믹 물질은 보호 층(들)을 가로지른 이온 전도를 억제하지 않도록 충분한 이온 전도도를 또한 가져야 한다.

- [0042] 비효과적 전극 보호 구조체에 대해 전술된 문제를 언급하게 위해 이용될 수 있는 본원에 기재된 하나의 방법은, 전극과의 전해질 상호작용을 억제하는 하나 이상의 이온 전도체(예컨대, 세라믹) 층과 함께 세퍼레이터의 형태 일 수 있는 가요성 저-팽창성 중합체의 사용을 허용하는 구조체를 포함한다. 이온 전도체 층(들) 중 하나 이상은 본원에 상술된 복합체를 가로지른 충분한 이온 전도를 제공하는 리튬 옥시설파이드 물질을 포함할 수 있다.
- [0043] 세퍼레이터는, 평활하고(smooth) 얇은 이온 전도체 층이 침착될 수 있는 평활한 기재로서 작용할 수 있다. 이온 전도체 층의 침착 이전에, 세퍼레이터 표면은 이의 표면 에너지를 증진시키도록 처리될 수 있다. 세퍼레이터의 증가된 표면 에너지는, 후술되는 바와 같이, 세퍼레이터 표면이 처리되지 않은 경우와 비교 시에 이온 전도체 층과 세퍼레이터 사이의 접촉성(예컨대, 결합)을 개선시킬 수 있다. 층들 사이의 증가된 접촉성의 결과로서, 층의 박리 가능성이 감소될 수 있고, 이온 전도체 층의 기계적 안정성이 전지의 사이클링(cycling) 동안 개선될 수 있다. 또한, 세퍼레이터 및 이온 전도체 층은 둘다 전기화학 전지 내에 포함될 수 있고, 이온 전도체 층은 기재로부터 이형될 필요가 없다. 이온 전도체 층 이형의 회피는, 일부 경우에서, 이온 전도체 층의 기계적 일체성을 개선시킬 수 있다. 특정 실시양태에서, 생성된 이온 전도체 층-세퍼레이터 복합체는, 이것이 거친 캐소드에 대해 가압되는 전지에 위치되는 경우, 직면하는 기계적 응력에 저항하는 이온 전도체 층의 능력을 증진시킬 수 있다.
- [0044] 또한, 가요성 세퍼레이터 물질의 사용을 포함하는 특정 구조체에서, 상기 구조체는, 치수 변화가 구조체에 도입되는 경우, 예컨대 팽창을 통해서, 다른 부정적인 기계적 영향의 기계적 망실, 예컨대 플라스틱 변형을 억제할 수 있다. 세퍼레이터 물질은 이온 전도성일 수 있거나 아닐 수 있고, 이는 다양한 세퍼레이터 물질(예컨대, 전해질에 노출 시에 팽창하거나 또는 팽창하지 않는 중합체)의 사용을 가능케 할 수 있다. 이온 전도체와 세퍼레이터의 이런 공간적 배향을 갖는 디자인의 채택에 의해 사용되는 물질에 대한 제약을 제거할 수 있고, 이는 이미 존재하는 물질들의 사용을 가능케 할 수 있다. 다른 장점이 이하에서 더욱 상세히 기재된다.
- [0045] 도 1은, 한 세트의 실시양태에 따른 복합체 구조체 형태의 이온 전도체 및 세퍼레이터를 포함하는 전기화학 전지의 예시적 개략적 단면도이다. 도 1에서, 전기화학 전지 (101)는 제 1 전극 (102) 및 제 2 전극 (104)을 포함한다. 제 1 전극 (102)(및/또는 제 2 전극 (104))은 전기활성 물질을 포함한다. 특정 실시양태에서, 제 1 전극 (102) 내의 전기활성 물질은 리튬을 포함한다. 제 1 전극 (102)은 음(negative) 전극일 수 있고, 제 2 전극 (104)은 양(positive) 전극일 수 있다.
- [0046] 도 1의 예시적 실시양태에서, 전기화학 전지 (101)는 제 1 전극 (102)과 제 2 전극 (104) 사이에 세퍼레이터 (106)를 포함한다. 세퍼레이터 (106)는 전해질이 존재할 수 있는 공극 (108)을 포함할 수 있다. 세퍼레이터 및 이온 전도체 (112)는 복합체 구조체를 형성하고, 이들은 본원에 기재된 바와 같이 함께 결합되어 층들의 박리 또는 분리를 억제할 수 있다. 이온 전도체 (112)는 전해질과 전극 (102) 내부의 전기활성 물질의 상호작용을 억제할 수 있다. 특정 실시양태에서, 이온 전도체 (112)는 전해질과 전극 (102) 내부의 전기활성 물질의 상호작용을 실질적으로 저해한다. 전해질과 전극 (102) 내부의 전기활성 물질의 상호작용을 억제 또는 저해하는 것은, 전극 (102)이 전해질에 의해 열화되거나(degraded) 다르게는 작동불가하게 되는 정도를 감소시키거나 제거할 수 있다. 따라서, 이런 방식으로, 이온 전도체 (112)는 전기화학 전지 내부에서 보호 구조체로서 기능할 수 있다.
- [0047] 도 1이 전기화학 전지를 도시하지만, 일부 실시양태에서는 도면에 도시된 모든 구성요소가 존재해야 하는 것이 아님을 이해해야 한다. 예컨대, 본원에 기재된 물품 및 방법은 전기화학 전지의 구성요소(예컨대, 애노드 및/또는 캐소드 중 하나의 부재 하의 세퍼레이터 및 이온 전도체)만을 포함할 수 있다. 도 1에 도시되지 않은 다른 구성요소들은 일부 실시양태에서의 전기화학 전지에 포함될 수 있음을 또한 이해할 것이다. 하나의 예로서, 이온 전도체 층(예컨대, 무기 층 이온 전도체 층)은 하나 초과와 이온 전도체 층을 포함하는 다층화된 구조체의 일부일 수 있다. 다층화된 구조체의 2개 이상의 층(예컨대, 2개의 이온 전도체 층)은 상이한 물질 또는 동일한 물질로 형성될 수 있다. 일부 경우에서, 다층화된 구조체의 층들 중 하나 이상은, 이하에서 더욱 상세하게 기재되는 리튬 옥시설파이드 물질을 포함할 수 있다. 다른 구성이 또한 가능하다.
- [0048] 리튬이 전기활성 물질로서 기재된 어느 곳이든, 다른 적합한 전기활성 물질(본원의 다른 곳에 기재된 다른 것들을 포함함)이 치환될 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 세라믹이 이온 전도체로서 기재된 어느 곳이든, 다른 이온 전도체 물질(본원의 다른 곳에 기재된 다른 것들을 포함함)이 사용될 수 있다.
- [0049] 본원에 기재된 바와 같이, 세퍼레이터 층은 이온 전도체 층이 침착되는 중합체 매트릭스로서 사용될 수 있다. 하나의 예시적 제조 공정에 따르면, 도 2에 예시된 바와 같은 다공성 세퍼레이터 층 (500)이 제공된다. 다공성 세퍼레이터 층은 이온에 대해 전도성이거나 또는 비-전도성일 수 있다. 적합한 필름의 하나의 예는 상업적으로

입수가능한 다공성 세퍼레이터 층, 예컨대 배터리 세퍼레이터에서 사용되는 것들이다. 층을 통한 홀 경로는, 일부 실시양태에서 매우 구불구불한 형태일 수 있다. 특정 실시양태에서, 층을 통한 홀 경로는 층을 완전히 관통할 수 있다. 이런 자립형 층은 이후 이온 전도체(예컨대, 세라믹, 예컨대 리튬 옥시설파이드)로 코팅될 수 있다.

[0050] 자립형 세퍼레이터를 이온 전도체 물질로 코팅하는 방법은 다른 보호 구조체의 제조 방법에 대해 많은 장점을 제공한다. 이들 중 첫번째는, 생성된 구조체가 캐리어 기재로부터 이형되어야 할 필요가 없다는 사실이다. 이는, 비용 절약 및 물질 감소를 제공할 뿐만 아니라, 이는 이형 단계 동안 깨지기 쉬운 이온 전도체 코팅의 손상 가능성을 회피한다. 둘째는, 세퍼레이터 표면에 이온 전도체 물질을 결합시키는 것은, 얇은 이온 전도체(예컨대, 세라믹) 코팅에 대한 기계적으로 안정한 플랫폼을 생성하여, 거친 캐소드에 대해 가압되는 전지에 위치되는 경우 직면하는 기계적 응력에 저항하는 코팅의 능력을 크게 증진시킨다. 셋째는, 이런 공정은 단일 챔버 펌프 다운(pump down)에서 달성될 수 있다. 침착 공정 동안 진공 챔버를 개방할 필요가 없는 것은 물질 취급을 최소화할뿐만 아니라 오염 기회를 감소시킨다.

[0051] 본원에 기재된 바와 같이, 일부 실시양태에서 이온 전도체 물질은 진공 침착 공정(예컨대, 스퍼터링, CVD, 열 또는 E-빔 증발)을 이용하여 세퍼레이터 층에 침착될 수 있다. 진공 침착은 평활하고 조밀하고 균질한 얇은 층의 침착을 허용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 두꺼운 층은 배터리의 내부 저항을 증가시키고, 배터리 방전 용량비(rate capability) 및 에너지 밀도를 저하시킬 수 있기 때문에, 무기 이온 전도체 물질의 얇은 층을 침착시키는 것이 바람직하다.

[0052] 도 3의 구조체 (504)에서 예시적으로 도시된 바와 같이, 세퍼레이터 층 (500)(예컨대, 세퍼레이터)의 공극은 이온 전도체 (505)(예컨대, 세라믹)로 실질적으로 비충전된다. 세퍼레이터 층 공극의 전부 또는 일부가 무기 이온 전도체(예컨대, 세라믹)로 비충전된 실시양태에서, 이들 부분은 전기화학 전지에 위치되는 경우 전해질 용매로 충전될 수 있다. 일부 실시양태에서, 이온 전도체는 전기활성 물질 (510)(예컨대, 리튬)의 최종 층으로 코팅될 수 있다. 전기활성 물질 층은, 이하에서 더욱 상세하게 기술되는 바와 같이, 이온 전도성 층에 부착되도록 구성될 수 있다. 이 공정의 특정 실시양태에서, 예칭이 관여되지 않으며, 이는 상기 공정을 매우 신속하고 효율적으로 만들 수 있다.

[0053] 또한, 본원에 도시된 몇몇 도면들이 단일 이온 전도체 층을 예시하지만, 일부 실시양태에서 보호 구조체는 다중 이온 전도체 층(예컨대, 적어도 2, 3, 4, 5, 또는 6개의 이온 전도체 층)을 포함하여 다층화된 구조체를 형성함을 이해해야 한다. 하나의 예로서, 이온 전도체 층(예컨대, 무기 층 이온 전도체 층)은 하나 초과인 이온 전도체 층을 포함하는 다층화된 구조체의 일부일 수 있으며, 이때 다층화된 구조체의 2개 이상의 층(예컨대, 2개의 이온 전도체 층)은 상이한 물질로 형성된다. 다른 예에서, 다층화된 구조체 중 2개 이상의 층(예컨대, 2개의 이온 전도체 층)은 동일한 물질로 형성된다. 일부 경우에서, 다층화된 구조체 층들 중 하나 이상은 리튬 옥시설파이드 물질을 포함할 수 있다. 다층화된 구조체는 임의적으로 중합체 층(예컨대, 적어도 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6개의 중합체 층)을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합체 층은 2개 이상의 이온 전도체 층들 사이에 위치된다. 다층화된 구조체의 각각의 층은 독립적으로 이온 전도체 층 및/또는 중합체 층에 대해 본원에서 일반적으로 기재된 특징(예컨대, 두께, 전도도, 벌크 전자 저항률)을 갖는다.

[0054] 단일 이온 전도체 층을 포함하는 구조체에서, 이온 전도체 층(일부 실시양태에서 이는 리튬 옥시설파이드를 포함할 수 있음)은 제 1 전극 및 세퍼레이터 층의 각각의 전기활성 물질과 직접 접촉될 수 있다.

[0055] 본원에 기재된 바와 같이, 세퍼레이터 층의 표면 상에 이온 전도체를 배치시킴에 의한 보호 구조체의 형성에 관한 일부 실시양태에서, 이온 전도체와 세퍼레이터 층 사이의 결합 또는 접착 강도를 증가시키는 것이 바람직하다. 층들 사이의 증가된 접착성의 결과로서, 층들의 박리 가능성은 감소될 수 있고, 이온 전도체 층의 기계적 안정성은 전지의 사이클링 동안 개선될 수 있다. 예를 들면, 생성된 이온 전도체 층-세퍼레이터 복합체는, 거친 캐소드에 대해 가압되는 전지에 위치되는 경우 직면하는 기계적 응력에 저항하는 이온 전도체 층의 능력을 증진시킬 수 있다. 따라서, 일부 실시양태에서, 이온 전도체 층의 침착 이전에, 세퍼레이터 층의 표면은 세퍼레이터 층의 표면 에너지를 증가시키도록 처리(예컨대, 전처리 공정)될 수 있다. 세퍼레이터 층의 증가된 표면 에너지는, 세퍼레이터 표면이 처리되지 않은 경우와 비교 시에 이온 전도체 층과 세퍼레이터 사이의 개선된 접착성을 허용할 수 있다.

[0056] 특정 실시양태에서, 이온 전도체 층의 두께 : 세퍼레이터의 평균 공극 직경의 비가 후술되는 특정 범위 내에 존재하는 경우 접착성이 증진된다.

- [0057] 세퍼레이터 층의 표면 에너지를 증가시키기 위해(즉, 세퍼레이터 층의 표면을 활성화시키기 위해), 다양한 방법들이 이용될 수 있다. 상기 방법은, 예를 들면, 이온 전도체 물질의 침착 이전에 세퍼레이터의 표면을 처리하는 전처리 단계를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 활성화 또는 전처리 단계는 세퍼레이터를 플라즈마의 공급원으로 처리하는 것을 포함한다. 예를 들면, 애노드 층 이온 공급원(ALS)이 플라즈마를 생성하기 위해 사용될 수 있다. 일반적으로, 애노드 층 이온 공급원은, 작업 가스(작업 가스)의 존재 하에 인가 전위(applied potential)에 의해 전자를 생성하는 것을 포함한다. 생성된 플라즈마는 추가의 이온 및 전자를 생성하고, 이는 표적 기판(예컨대, 세퍼레이터 층)을 향해 가속되어, 기체의 이온 폭격을 제공한다. 이런 세퍼레이터 층 기체의 폭격은 세퍼레이터 층의 표면 에너지를 증가시키고, 이어서 세퍼레이터와 이온 전도체 물질 사이의 접착성을 개선시키는 것이 따른다.
- [0058] 다양한 작업 가스는 표면 활성화 공정, 예컨대 플라즈마 처리 동안 사용될 수 있다. 일반적으로, 표면 활성화는, 공기, 산소, 오존, 이산화탄소, 카본일 설파이드, 이산화황, 아산화질소, 산화질소, 이산화질소, 질소, 암모니아, 수소, 프레온(예컨대, CF<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>Cl), 실란(예컨대, SiH<sub>4</sub>, SiH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 및/또는 아르곤을 포함하는 하나 이상의 가스의 존재 하에 일어날 수 있다.
- [0059] 일반적으로, 플라즈마 처리는, 작업 가스 및/또는 표면을 이온화시키고, 일부 예에서, 표면 상에 활성화된 화학 작용기를 형성 또는 침착시킴에 의해 세퍼레이터의 표면을 개질한다. 특정 실시양태에서, 세퍼레이터 층의 표면 상에서의 특정 작용기의 활성화는 세퍼레이터 층과 이온 전도체 물질 사이의 결합을 개선할 수 있다. 특정 실시양태에서, 활성화된 작용기는 하기 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 카복실레이트(예컨대, -COOH), 티올(예컨대, -SH), 알코올(예컨대, -OH), 아실(예컨대, -CO), 설펜닉 및/또는 설펜산(예컨대, -SOOH 또는 -SO<sub>3</sub>H), 아민(예컨대, -NH<sub>2</sub>), 산화질소(예컨대, -NO), 이산화질소(예컨대, -NO<sub>2</sub>), 클로라이드(예컨대, -Cl), 할로알킬 기(예컨대, CF<sub>3</sub>), 실란(예컨대, SiH<sub>3</sub>), 및/또는 유기실란(SiH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). 다른 작용기가 또한 가능하다.
- [0060] 특정 실시양태에서, 플라즈마 처리, 예컨대 ALS 공정은, 예를 들면 10<sup>-2</sup> 내지 10<sup>-8</sup> Torr 범위의 압력의 챔버에서 수행된다. 예컨대, 상기 압력은 10<sup>-8</sup> Torr 이상, 10<sup>-7</sup> Torr 이상, 10<sup>-6</sup> Torr 이상, 10<sup>-5</sup> Torr 이상, 10<sup>-4</sup> Torr 이상, 또는 10<sup>-3</sup> Torr 이상일 수 있다. 상기 압력은 10<sup>-2</sup> Torr 이하, 10<sup>-3</sup> Torr 이하, 10<sup>-4</sup> Torr 이하, 10<sup>-5</sup> Torr 이하, 또는 10<sup>-6</sup> Torr 이하일 수 있다. 전술된 범위들의 조합도 또한 가능하다.
- [0061] 플라즈마 처리는 일반적으로, 예를 들면 5W 내지 200W 범위의 이온 공급원의 출력으로 수행될 수 있다. 예컨대, 상기 출력은 5 W 이상, 10 W 이상, 20 W 이상, 50 W 이상, 100W 이상, 또는 200 W 이상일 수 있다. 상기 출력은 200 W 이하, 100W 이하, 50 W 이하, 20 W 이하, 또는 5 W 이하일 수 있다. 상기 기재된 출력 범위들의 조합이 또한 가능하다.
- [0062] 실제 표면 에너지 증가는, 열 손상을 초래할 수 있는 물질의 과다노출의 고려 없이, 압력, 출력 및 노출 시간의 함수이다. 예를 들면, 노출 시간(즉, 세퍼레이터 층이 플라즈마 처리되는 시간)은 1 초 이상, 10 초 이상, 30 초 이상, 1 분 이상, 2 분 이상, 5 분 이상, 10 분 이상, 20 분 이상, 30 분 이상, 1 시간 이상, 또는 5 시간 이상일 수 있다. 노출 시간은 10 시간 이하, 1 시간 이하, 30 분 이하, 10 분 이하, 5 분 이하, 1 분 이하, 10 초 이하, 또는 1초 이하일 수 있다. 상기 기재된 노출 시간들의 조합도 또한 가능하다.
- [0063] 설정 조건은 플라즈마 시스템의 효율, 전원의 효율, RF 매칭 문제, 가스 분배 및 선택, 표적 기재와의 거리, 플라즈마 노출 시간 등에 의존하여 변할 수 있음을 당업자는 이해할 것이다. 따라서, 플라즈마 공급원이 작동되는 출력, 작동 압력, 가스 선택 및 플라즈마 공급원에 대한 노출 시간 길이의 다양한 조합이 가능하다.
- [0064] 플라즈마 처리가 기재(예컨대, 세퍼레이터)의 표면 에너지를 증가시키는 것에 대해 주로 기재되었지만, 기재의 표면 에너지를 증가시키는 다른 방법도 또한 가능하다. 예를 들면, 특정 실시양태에서, 화염 표면 처리, 코로나 처리, 화학적 처리, 표면 산화, 표면에 대한 작용기의 흡수, 및/또는 표면 그래프팅이 기재의 표면 에너지를 증가시키기 위해 사용될 수 있다.
- [0065] 세퍼레이터 층의 표면 에너지는 임의의 적합한 값으로 증가될 수 있다. 일부 실시양태에서, 처리 전의 세퍼레이터 층의 표면 에너지는, 예를 들면 0 내지 50 dyne일 수 있다. 예를 들면, 표면 에너지는 0 dyne 이상, 10 dyne 이상, 20 dyne 이상, 30 dyne 이상, 40 dyne 이상, 또는 50 dyne 이상일 수 있다. 표면 에너지는 50 dyne 미만, 40 dyne 미만, 30 dyne 미만, 20 dyne, 또는 10 dyne 미만일 수 있다. 상기 기재된 범위들의 조합

이 또한 가능하다. 다른 표면 에너지도 또한 가능하다.

- [0066] 일부 실시양태에서, 처리 후의 세퍼레이터 층의 표면 에너지는, 예를 들면 30 dyne 내지 100 dyne(1 dyne = 1 g · cm/s<sup>2</sup> = 10<sup>-5</sup> kg · m/s<sup>2</sup> = 10<sup>-5</sup> N)의 범위일 수 있다. 특정 실시양태에서, 처리 후의 세퍼레이터 층의 표면 에너지는 30 dyne 이상, 40 dyne 이상, 50 dyne 이상, 60 dyne 이상, 70 dyne 이상, 80 dyne 이상, 또는 90 dyne 이상일 수 있다. 처리 후의 표면 에너지는, 예를 들면 100 dyne 미만, 90 dyne 미만, 80 dyne 미만, 70 dyne 미만, 60 dyne 미만, 또는 50 dyne 미만일 수 있다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다.
- [0067] 특정 실시양태에서, 처리 전의 세퍼레이터 표면의 표면 에너지는 처리 후에 1.2 배 이상, 1.5 배 이상, 2 배 이상, 3 배 이상, 5 배 이상, 10 배 이상, 20 배 이상, 50 배 이상, 70 배 이상, 또는 100 배 이상 증가될 수 있다. 일부 경우에서, 표면 처리는 처리 후에 500 배까지 증가될 수 있다. 표면 에너지의 다른 증가가 또한 가능하다.
- [0068] 본원에 기재된 바와 같이, 일부 실시양태에서 표면의 처리는 이온 전도체와 형성되는 세퍼레이터 층 사이의 화학적 및/또는 물리적 결합을 생성한다. 일부 실시양태에서, 상기 결합은 공유 결합을 포함할 수 있다. 추가적으로 또는 다르게는, 비-공유결합적 상호작용(예컨대, 소수성 및/또는 친수성 상호작용, 정전 상호작용, 반데르발스 상호작용)이 형성될 수 있다. 일반적으로, 결합 형성을 생성하는 표면의 처리(예컨대, 전처리)는, 이런 처리의 없는 경우와 비교 시에 2개의 층들 사이의 접착 정도를 증가시킨다.
- [0069] 2개의 층 사이의 상대적 접착 강도를 결정하기 위해, 테이프 시험이 수행될 수 있다. 간략하게, 테이프 시험은 제 1 층(예컨대, 세퍼레이터 층)과 제 2 층(예컨대, 이온 전도성 층) 사이의 접착성을 정량적으로 산정하기 위해 감압성 테이프를 사용한다. 이런 시험에서, X-컷(cut)은 제 1 층(예컨대, 세퍼레이터 층)을 통해 제 2 층(예컨대, 이온 전도성 층)으로 수행될 수 있다. 감압성 테이프가 과단 영역 상에 적용되고 제거될 수 있다. 세퍼레이터 층이 이온 전도성 층 상에서 유지되는 경우(또는 그 역), 접착성은 양호하다. 세퍼레이터 층이 테이프 스트립과 함께 떨어져 나오는 경우, 접착성은 불량하다. 이온 전도성 층 상에서 유지되는 경우, 접착성은 양호하다. 테이프 시험은 표준 ASTM D3359-02에 따라 수행될 수 있다. 일부 실시양태에서, 세퍼레이터와 무기 이온 전도체 층 사이의 접착 강도는 표준 ASTM D3359-02에 따른 테이프 시험을 통과하며, 이는 이온 전도체 층이 시험 동안 세퍼레이터 층으로부터 박리되지 않음을 의미한다. 일부 실시양태에서, 테이프 시험은 2개의 층(예컨대, 제 1 층, 예컨대 세퍼레이터 층에서 제 2 층, 예컨대 이온 전도성 층으로)이 5 회 이상, 10 회 이상, 15 회 이상, 20 회 이상, 50 회 이상, 또는 100 회 이상 사이클링된 전지, 예컨대 리튬-황 전지 또는 본원에 기재된 임의의 다른 적절한 전지 내에 포함된 후에 수행되고, 상기 2개의 층이, 전지로부터 제거된 후에 테이프 시험을 통과한다(예컨대, 제 1 층은 시험 동안 제 2 층으로부터 박리되지 않는다).
- [0070] 박리(peel) 시험은 제 2 층(예컨대, 이온 전도성 층)의 길이로부터 제 1 층(예컨대, 세퍼레이터 층)을 제거하는데 필요한 접착성 또는 힘을 측정하는 것을 포함할 수 있으며, 이는 인장 시험 기구 또는 또 다른 적합한 기구를 사용하여 N/m 단위로 측정될 수 있다. 이런 실험은 임의적으로 용매(예컨대, 전해질) 또는 다른 구성요소의 존재 하에 수행되어 접착에 대한 용매 및/또는 구성요소의 영향을 결정할 수 있다.
- [0071] 일부 실시양태에서, 2개의 층(예컨대, 제 1 층, 예컨대 세퍼레이터 층 및 제 2 층, 예컨대 이온 전도체 층) 사이의 접착 강도는 본원에 기재된 처리(예컨대, 전처리) 단계의 결과로서 증가될 수 있다. 처리 후의 접착 강도는, 예를 들면 100 N/m 내지 2000 N/m 범위일 수 있다. 특정 실시양태에서, 접착 강도는 50 N/m 이상, 100 N/m 이상, 200 N/m 이상, 350 N/m 이상, 500 N/m 이상, 700 N/m 이상, 900 N/m 이상, 1000 N/m 이상, 1200 N/m 이상, 1400 N/m 이상, 1600 N/m 이상, 또는 1800 N/m 이상일 수 있다. 특정 실시양태에서, 접착 강도는 2000 N/m 이하, 1500 N/m 이하, 1000 N/m 이하, 900 N/m 이하, 700 N/m 이하, 500 N/m 이하, 350 N/m 이하, 200 N/m 이하, 100 N/m 이하, 또는 50 N/m 이하일 수 있다. 다른 접착 강도도 또한 가능하다.
- [0072] 본원에 기재된 바와 같이, 세퍼레이터 층의 평균 공극 직경에 대한 상대적 이온 전도체 층의 두께는 복합체 내의 2개의 층 사이의 접착 강도 또는 결합의 정도에 영향을 줄 수 있다. 예컨대, 일부 경우에서 이온 전도체 층의 두께는 세퍼레이터 층의 평균 공극 직경(또는 최대 공극 직경)보다 클 수 있고, 세퍼레이터 층으로부터의 박리에 저항하는 평활하고, 조밀하고, 균질한 이온 전도체 층의 형성을 제공한다.
- [0073] 본원에 기재된 바와 같이, 전기화학 전지에서, 이온 전도체 층은, 액체 전해질의 전기활성 물질(예컨대, 리튬 금속)과의 상호작용의 가능성을 방지 또는 감소하도록 작용하는 용매 장벽으로서 역할을 할 수 있다. 일부 실시양태에서, 장벽으로서 작용하는 복합체 이온 전도체 층-세퍼레이터의 능력은 공기 투과 시험(예컨대, 걸리 시험)에 의해 부분적으로 측정될 수 있다. 걸리 시험은, 특정 체적의 공기가 물질의 표준 면적을 유동하는데 필

요한 시간을 결정한다. 이와 같이, 보다 큰 공기 투과 시간(거리-초)은 일반적으로 보다 우수한 장벽 특성에 상응한다.

[0074] 당업자는, 보다 두꺼운 층이, 유체가 층을 관통하는데 보다 어려울 수 있기 때문에, 개선된 장벽 특성(예컨대, 보다 높은 공기 투과 시간)은 비교적 두꺼운 무기 이온 전도체 층의 사용에 의해 달성될 것으로 예상할 수 있다. 그러나, 이하에서 더욱 상세하게 기재되는 바와 같이, 본 발명자들은, 무기 이온 전도체 층-세퍼레이터 복합체의 감소된 이온 전도체 층의 두께는, 비교적 두꺼운 무기 이온 전도체 층을 갖는 무기 이온 전도체 층-세퍼레이터 복합체에 비해, 거리 시험을 이용한 공기 투과 시간의 증가에 의해 측정되는, 장벽 특성에서의 개선을 제공하였음을 관찰하였다(도 3 및 도 5 참조). 또한, 얇은 무기 이온 전도체 층 및 플라즈마 처리된 세퍼레이터의 조합은, 플라즈마 처리된 세퍼레이터를 포함하지 않는 복합체 또는 비교적 두꺼운 무기 이온 전도체 층을 갖는 복합체와 비교 시에 최대 공기 투과 시간(따라서, 증진된 장벽 특성)을 나타냈다. 어떠한 이론에도 구속되고자 함이 없이, 본 발명자들은, 높은 투과 시간 및 양호한 장벽 특성은, 2개의 층 사이의 양호한 접착 강도 및 이온 전도체 층의 양호한 기계적 가요성(즉, 보다 낮은 필름 응력)에 의해 부분적으로 기여되어 층의 크래킹 가능성을 감소시킬 수 있는 것으로 생각한다. 층들간이 박리와 유사하게, 이온 전도체 층의 크래킹은 전형적으로 불량한 장벽 특성을 초래한다.

[0075] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 복합체(예컨대, 이온 전도체 층-세퍼레이터 복합체)의 공기 투과 시간은 1,000 거리 초 이상, 5,000 거리-초 이상, 10,000 거리-초 이상, 20,000 거리-초 이상, 40,000 거리-초 이상, 60,000 거리-초 이상, 80,000 거리-초 이상, 100,000 거리-초 이상, 120,000 거리-초 이상, 140,000 거리-초 이상, 160,000 거리-초 이상, 180,000 거리-초 이상, 200,000 거리-초 이상, 500,000 거리-초 이상, 또는  $10^6$  거리-초 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 복합체는 실질적으로 불투과성이다. 일부 실시양태에서, 공기 투과 시간은  $10^6$  거리-초 미만, 500,000 거리-초 미만, 200,000 거리-초 미만, 150,000 거리-초 미만, 120,000 거리-초 미만, 80,000 거리-초 미만, 40,000 거리-초 미만, 20,000 거리-초 미만, 10,000 거리-초 미만, 또는 5,000 거리-초 미만일 수 있다. 본원에 기재된 공기 투과 시간 및 거리 시험은 TAPPI 표준 T 536 om-12에 따라 수행되는 방법을 지칭하며, 이는 3 kPa의 차압 및 1 평방 인치의 샘플 크기를 포함한다.

[0076] 본원에 기재된 이온 전도체 또는 이온 전도체 층은 다양한 유형의 물질들로 형성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 이온 전도체가 형성되는 물질은 이온(예컨대, 전기화학적 활성 이온, 예컨대 리튬 이온)이 이온 전도체를 관통하지만 전자가 이온 전도체를 통과하는 것을 실질적으로 저해할 수 있도록 선택될 수 있다. 본원에서 "실질적으로 저해하는"은, 이 실시양태에서, 물질이 전자 통과보다 10배 이상 큰 리튬 이온 플럭스를 허용함을 의미한다.

[0077] 일부 실시양태에서, 이온 전도체 층에서 사용되는 물질은 제 1 비정질 상태에서 충분히 높은 전도도(예컨대,  $10^6$  S/cm 이상, 또는 본원에 기재된 또 다른 전도도 값)를 갖는다. 또한, 상기 물질은, 특히 중합체 층, 예컨대 세퍼레이터 상에 평활하고, 조밀하고, 균질한 얇은 필름을 형성하는 능력에 대해 선택될 수도 있다. 리튬 옥시 실파이드는 특히 이런 특징을 포함할 수 있다.

[0078] 특정 실시양태에서, 이온 전도체는 전기적 비-전도성인 것으로 구성될 수 있고, 이는 이온 전도체가 전기화학 전지의 회로 단락을 일으키는 정도를 억제할 수 있다. 특정 실시양태에서, 이온 전도체의 전부 또는 일부의 전부 또는 일부는 약  $10^4$  Ohm-미터 이상, 약  $10^5$  Ohm-미터 이상, 약  $10^{10}$  Ohm-미터 이상, 약  $10^{15}$  Ohm-미터 이상, 또는 약  $10^{20}$  Ohm-미터 이상의 벌크 전자 저항률을 갖는 물질로 형성될 수 있다. 벌크 전자 저항률은, 일부 실시양태에서, 약  $10^{20}$  Ohm-미터 이하, 또는 약  $10^{15}$  Ohm-미터 이하일 수 있다. 상기 기재된 범위의 조합도 또한 가능하다. 다른 벌크 전자 저항률 값도 가능하다.

[0079] 일부 실시양태에서, 이온 전도체 물질의 평균 이온 전도도(예컨대, 리튬 이온 전도도)는 약  $10^{-7}$  S/cm 이상, 약  $10^{-6}$  S/cm 이상, 약  $10^{-5}$  S/cm 이상, 약  $10^{-4}$  S/cm 이상, 약  $10^{-3}$  S/cm 이상, 약  $10^{-2}$  S/cm 이상, 약  $10^{-1}$  S/cm 이상, 약 1 S/cm 이상, 또는 약 10 S/cm 이상이다. 평균 이온 전도도는 약 20 S/cm 이하, 약 10 S/cm 이하, 또는 1 S/cm 이하일 수 있다. 전도도는 실온(예컨대, 25°C)에서 측정될 수 있다.

[0080] 일부 실시양태에서, 이온 전도체는 고체일 수 있다. 일부 실시양태에서, 이온 전도체는 비-중합체 물질을 포함하거나, 또는 이로 실질적으로 형성될 수 있다. 예를 들면, 이온 전도체는 무기 물질을 포함할 수 있거나 또는

이로 실질적으로 형성될 수 있다.

- [0081] 다양한 물질들이 이온 전도성 층으로서 사용될 수 있지만, 한 세트의 실시양태에서, 이온 전도체 층은 무기 이온 전도성 층이다. 예를 들면, 무기 이온 전도체 층은 세라믹, 유리, 또는 유리질-세라믹일 수 있다. 일부 실시양태에서, 이온 전도체는 옥시설파이드, 예컨대 리튬 옥시설파이드를 포함한다.
- [0082] 본원에 기재된 무기 이온 전도체 물질이 리튬 옥시설파이드를 포함하는 특정 실시양태에서, 리튬 옥시설파이드 (또는 리튬 옥시설파이드를 포함하는 이온 전도체 층)는 0.1 내지 20 중량%의 옥사이드 함량을 가질 수 있다. 옥사이드 함량은 리튬 옥시설파이드 물질의 총 중량 또는 리튬 옥시설파이드 물질을 포함하는 이온 전도체 층의 총 중량에 대해 측정될 수 있다. 예컨대, 옥사이드 함량은 0.1 중량% 이상, 1 중량%, 2 중량% 이상, 5 중량% 이상, 10 중량%, 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 옥사이드 함량은 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 5 중량% 이하, 2 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하의 리튬 옥시설파이드 일 수 있다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다. 옥사이드 함량을 비롯한 층의 원소 조성은 방법, 예컨대 에너지-분산성 X-선 분광법으로 결정될 수 있다.
- [0083] 본원에 기재된 무기 이온 전도체 물질이 리튬 옥시설파이드를 포함하는 일부 실시양태에서, 리튬 옥시설파이드 물질(또는 리튬 옥시설파이드를 포함하는 이온 전도체 층)은, 예를 들면 1:1 내지 1000:1의 황 원자 대 산소 원자의 원자 비(S:O)를 갖는다. 예컨대, 리튬 옥시설파이드 물질(또는 리튬 옥시설파이드를 포함하는 이온 전도체 층)의 황 원자 대 산소 원자의 원자 비(S:O)는 0.5:1 이상, 0.667:1 이상, 1:1 이상, 2:1 이상, 3:1 이상, 4:1 이상, 5:1 이상, 10:1 이상, 20:1 이상, 50:1 이상, 70:1 이상, 90:1 이상, 100:1 이상, 200:1 이상, 500:1 이상, 또는 1000:1 이상일 수 있다. 리튬 옥시설파이드 물질(또는 리튬 옥시설파이드를 포함하는 이온 전도체 층) 중의 황 원자 대 산소 원자의 원자 비(S:O)는 1000:1 이하, 500:1 이하, 200:1 이하, 100:1 이하, 90:1 이하, 70:1 이하, 50:1 이하, 20:1 이하, 10:1 이하, 5:1 이하, 3:1 이하, 또는 2:1 이하일 수 있다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다(예컨대, 2:1 내지 1000:1, 또는 4:1 내지 100:1의 S:O 원자 비). 다른 범위도 또한 가능하다. 층의 원소 조성은 방법, 예컨대 에너지-분산성 X-선 분광법으로 결정될 수 있다.
- [0084] 상기 원자 비가 또한 산소 원자 대 황 원자(O:S)의 비로서 표시될 수 있고, 전술된 비의 역이 적용가능할 수 있음을 주지해야 한다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 리튬 옥시설파이드 물질(또는 리튬 옥시설파이드를 포함하는 이온 전도체 층)은, 0.001:1 내지 1.5:1, 예컨대, 0.01:1 내지 0.25:1 범위의 산소 원자 대 황 원자(O:S)의 원자 비를 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함한다.
- [0085] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 리튬 옥시설파이드 물질은 화학식  $x(yLi_2S+zLi_2O)+MS_2$  (상기 식에서, M은 Si, Ge, 또는 Sn이다)을 가질 수 있으며, 이때  $y+z=1$ 이고,  $x$ 는 0.5 내지 3일 수 있다. 특정 실시양태에서,  $x$ 는 0.5 이상, 1.0 이상, 1.5 이상, 2.0 이상, 또는 2.5 이상이다. 다른 실시양태에서,  $x$ 는 3.0 이하, 2.5 이하, 2.0 이하, 1.5 이하, 1.0 이하, 또는 0.5 이하이다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다.  $x$ 에 대한 다른 값도 또한 가능하다.
- [0086] 이온 전도체는, 일부 실시양태에서, 비정질 리튬-이온 전도성 옥시설파이드, 결정질 리튬-이온 전도성 옥시설파이드, 또는 비정질 리튬-이온 전도성 옥시설파이드와 결정질 리튬-이온 전도성 옥시설파이드의 혼합물, 예컨대, 비정질 리튬 옥시설파이드, 결정질 리튬 옥시설파이드, 또는 비정질 리튬 옥시설파이드와 결정질 리튬 옥시설파이드의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0087] 일부 실시양태에서, 무기 이온 전도체, 예컨대 전술된 리튬 옥시설파이드는 무기 이온 전도체 물질의 0 중량% 내지 30 중량%의 유리 형성 첨가제를 포함한다. 유리 형성 첨가제의 예는, 예를 들면,  $SiO_2$ ,  $Li_2SiO_3$ ,  $Li_4SiO_4$ ,  $Li_3PO_4$ ,  $LiPO_3$ ,  $Li_3PS_4$ ,  $LiPS_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $B_2S_3$ 를 포함한다. 다른 유리 형성 첨가제도 또한 가능하다. 특정 실시양태에서, 유리 형성 첨가제는 무기 이온 전도체 물질의 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상일 수 있다. 특정 실시양태에서, 유리 형성 첨가제는 무기 이온 전도체 물질의 30 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하일 수 있다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다. 다른 값의 유리 형성 첨가제도 또한 가능하다.
- [0088] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 부가 염(예컨대, 리튬 염, 예컨대  $LiI$ ,  $LiBr$ ,  $LiCl$ ,  $Li_2CO_3$ , 또는  $Li_2SO_4$ )은, 예컨대, 0 내지 50 몰% 범위로 무기 이온 전도체 물질에 첨가될 수 있다. 다른 염도 또한 가능하다. 특정 실시양태에서, 부가 염은 0 몰% 이상, 10 몰% 이상, 20 몰% 이상, 30 몰% 이상, 40 몰% 이상, 또는 50 몰% 이상이다. 특정 실시양태에서, 부가 염은 50 몰% 이하, 40 몰% 이하, 30 몰% 이하, 20 몰% 이하, 또는 10 몰% 이하이

다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다. 다른 몰% 값도 또한 가능하다.

- [0089] 이온 전도체의 추가적 예는 리튬 나이트라이드, 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 알루미늄네이트, 리튬 포스페이트, 리튬 인 옥시나이트라이드, 리튬 실리코실파이드, 리튬 게르마노실파이드, 리튬 옥사이드(예컨대, Li<sub>2</sub>O, LiO, LiO<sub>2</sub>, LiRO<sub>2</sub>, 이때 R은 희토류 금속임), 리튬 란탄 옥사이드, 리튬 티탄 옥사이드, 리튬 보로실파이드, 리튬 알루미늄노실파이드, 및 리튬 포스포실파이드, 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0090] 특정 실시양태에서, 이온 전도체는 단일-이온 전도성 물질(예컨대, 단일-이온 전도성 세라믹 물질)로 형성된다.
- [0091] 본원에서 당업자는 이온 전도체로서 사용하기 위한 적절한 물질을 선택할 수 있을 것이다. 이런 선택을 수행할 때에 고려될 수 있는 상대적 인자는, 이온 전도체 물질의 이온 전도도; 전기화학 전지 내의 다른 물질 상에 또는 다른 물질과 함께 이온 전도체 물질을 침착 또는 형성하는 능력; 이온 전도체 물질의 취성; 이온 전도체 물질과 중합체 또는 세퍼레이터 물질의 상용성; 이온 전도체 물질과 전기화학 전지의 전해질의 상용성; 물질의 이온 전도도(예컨대, 리튬 이온 전도도); 및/또는 세퍼레이터 물질에 이온 전도체를 부착시키는 능력을 포함한다.
- [0092] 이온 전도체 물질은 임의의 적합한 방법, 예컨대 스퍼터링, 전자 빔 증발, 진공 열 증발, 레이저 용삭, 화학적 증착(CVD), 열 증발, 플라즈마 증진 화학 진공 침착(PECVD), 레이저 증진 화학적 증착, 및 제트 증착에 의해 침착될 수 있다. 이용되는 기법은 침착되는 물질 유형, 층 두께 등에 의해 좌우될 수 있다.
- [0093] 본원에 기재된 바와 같이, 바람직한 특정 실시양태에서, 이온 전도체 물질은, 진공 침착 공정(예컨대, 스퍼터링, CVD, 열 또는 E-빔 증발)을 이용하여 세퍼레이터에 침착될 수 있다. 진공 침착은 평활하고, 조밀하고, 균질한 얇은 층의 침착을 가능케 한다.
- [0094] 이온 전도체가 층(예컨대, 중합체 층(예컨대, 세퍼레이터)에 인접하고/하거나 부착된 층)의 형태인 실시양태에서, 이온 전도체 층의 두께는 변할 수 있다. 이온 전도체 층의 두께는, 예를 들면, 1 nm 내지 7 마이크로미터 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 예컨대, 이온 전도체 층의 두께는 1 내지 10 nm, 10 내지 100 nm, 10 내지 50 nm, 30 내지 70 nm, 100 내지 1000 nm, 또는 1 내지 7 마이크로미터일 수 있다. 이온 전도체 층의 두께는, 예를 들면, 7 마이크로미터 이하, 5 마이크로미터 이하, 2 마이크로미터 이하, 1000 nm 이하, 600 nm 이하, 500 nm 이하, 250 nm 이하, 100 nm 이하, 70 nm 이하, 50 nm 이하, 25 nm 이하, 또는 10 nm 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 이온 전도체 층은 10 nm 이상의 두께, 20 nm 이상의 두께, 30 nm 이상의 두께, 100 nm 이상의 두께, 400 nm 이상의 두께, 1 마이크로미터 이상의 두께, 2.5 마이크로미터 이상의 두께, 또는 5 마이크로미터 이상의 두께이다. 다른 두께도 또한 가능하다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다.
- [0095] 본원에 기재된 바와 같이, 본원에 제공된 방법 및 물품은 평활한 표면의 형성을 허용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 보호 구조체의 이온 전도체 층의 RMS 표면 조도는, 예를 들면, 1 μm 미만일 수 있다. 특정 실시양태에서, 이런 표면에서 RMS 표면 조도는, 예를 들면, 0.5 nm 내지 1 μm(예컨대, 0.5 nm 내지 10 nm, 10 nm 내지 50 nm, 10 nm 내지 100 nm, 50 nm 내지 200 nm, 10 nm 내지 500 nm)일 수 있다. 일부 실시양태에서, RMS 표면 조도는 0.9 μm 이하, 0.8 μm 이하, 0.7 μm 이하, 0.6 μm 이하, 0.5 μm 이하, 0.4 μm 이하, 0.3 μm 이하, 0.2 μm 이하, 0.1 μm 이하, 75 nm 이하, 50 nm 이하, 25 nm 이하, 10 nm 이하, 5 nm 이하, 2 nm 이하, 또는 1 nm 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, RMS 표면 조도는 1 nm 초과, 5 nm 초과, 10 nm 초과, 50 nm 초과, 100 nm 초과, 200 nm 초과, 500 nm 초과, 또는 700 nm 초과일 수 있다. 다른 값도 또한 가능하다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다(예컨대, 0.5 μm 이하 10 nm 초과 RMS 표면 조도). 보호 구조체의 중합체 층은 전술된 범위들 중 하나 이상의 RMS 표면 조도를 가질 수 있다.
- [0096] 세퍼레이터는, 전기화학 전지의 회로 단락을 초래할 수 있는 제 1 전극과 제 2 전극 사이의 물리적 접촉을 억제(예컨대 방지)하도록 구성될 수 있다. 세퍼레이터는 실질적으로 전기적으로 비-전도성이 되도록 구성될 수 있고, 이는 세퍼레이터가 전기화학 전지의 회로 단락을 일으키는 정도를 억제할 수 있다. 특정 실시양태에서, 세퍼레이터의 전부 또는 일부는 약 10<sup>4</sup> Ohm-미터 이상, 약 10<sup>5</sup> Ohm-미터 이상, 약 10<sup>10</sup> Ohm-미터 이상, 약 10<sup>15</sup> Ohm-미터 이상, 또는 약 10<sup>20</sup> Ohm-미터 이상의 벌크 전자 저항률을 갖는 물질로 형성될 수 있다. 벌크 전자 저항률 실온(예컨대, 25°C)에서 측정될 수 있다.
- [0097] 일부 실시양태에서, 세퍼레이터는 이온 전도성일 수 있는 반면, 다른 실시양태에서, 세퍼레이터는 실질적으로 이온적으로 비-전도성이다. 일부 실시양태에서, 세퍼레이터의 평균 이온 전도도는 약 10<sup>-7</sup> S/cm 이상, 약 10<sup>-6</sup> S/cm 이상, 약 10<sup>-5</sup> S/cm 이상, 약 10<sup>-4</sup> S/cm 이상, 약 10<sup>-2</sup> S/cm 이상, 또는 약 10<sup>-1</sup> S/cm 이상이다. 특정 실시

양태에서, 세퍼레이터의 평균 이온 전도도는 약 1 S/cm 이하, 약  $10^{-1}$  S/cm 이하, 약  $10^{-2}$  S/cm 이하, 약  $10^{-3}$  S/cm 이하, 약  $10^{-4}$  S/cm 이하, 약  $10^{-5}$  S/cm 이하, 약  $10^{-6}$  S/cm 이하, 약  $10^{-7}$  S/cm 이하, 또는 약  $10^{-8}$  S/cm 이하일 수 있다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다(예컨대, 약  $10^{-8}$  S/cm 이상 약  $10^{-1}$  S/cm 이하의 평균 이온 전도도).

[0098] 일부 실시양태에서, 세퍼레이터는 고체일 수 있다. 세퍼레이터는 다공성일 수 있어서 전해질 용매가 이를 관통할 수 있게 한다. 일부 경우에서, 세퍼레이터는, 세퍼레이터의 공극을 관통하거나 이에 존재할 수 있는 용매를 제외한 용매(예컨대 겔 형태)를 실질적으로 포함하지 않는다. 다른 실시양태에서, 세퍼레이터는 겔 형태일 수 있다.

[0099] 특정 실시양태에서, 세퍼레이터는, 본원에 기재된 하나 이상의 중합체 물질(예컨대, 세퍼레이터에 대해 후술되는 중합체)를 포함할 수 있는 중합체 결합제, 및 세라믹 또는 유리질/세라믹 물질을 포함하는 충전제, 예컨대 이온 전도체 층에 대해 본원에서 기재된 물질의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0100] 본원에 기재된 세퍼레이터는 다양한 물질로 제조될 수 있다. 세퍼레이터는 일부 예에서 중합체성일 수 있거나, 다른 예에서 무기 물질(예컨대, 유리 섬유 필터 페이지)의 형태 일 수 있다. 적합한 세퍼레이터 물질의 예는, 폴리오레핀(예컨대, 폴리에틸렌, 폴리(부텐-1), 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌), 폴리아민(예컨대, 폴리(에틸렌 이민) 및 폴리프로필렌 이민 (PPI)); 폴리아마이드(예컨대, 폴리아마이드(나일론), 폴리( $\epsilon$ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아마이드)(나일론 66)), 폴리이미드(예컨대, 폴리이미드, 폴리티트릴, 및 폴리(피로멜리트이미드-1,4-다이페닐 에터)(캡톤(등록상표))(노멕스(등록상표))(케블라(등록상표))); 폴리에터 에터 케톤(PEEK); 비닐 중합체(예컨대, 폴리아크릴아마이드, 폴리(2-비닐 피리딘), 폴리(N-비닐피롤리돈), 폴리(메틸시아노아크릴레이트), 폴리(에틸시아노아크릴레이트), 폴리(부틸시아노아크릴레이트), 폴리(이소부틸시아노아크릴레이트), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(2-비닐 피리딘), 비닐 중합체, 폴리클로로트라이플루오로 에틸렌, 및 폴리(이소헥실시아노아크릴레이트)); 폴리아세탈; 폴리에스터(예컨대, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리하이드록시부타레이트); 폴리에터(폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리(프로필렌 옥사이드)(PPO), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)(PTMO)); 비닐리덴 중합체(예컨대, 폴리이소부틸렌, 폴리(메틸 스티렌), 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)); 폴리아라미드(예컨대, 폴리(이미노-1,3-페닐렌 이미노이소프탈로일) 및 폴리(이미노-1,4-페닐렌 이미노테레프탈로일)); 폴리헥테로방향족 화합물(예컨대, 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리벤조비스사졸(PBO) 및 폴리벤조비스티아졸(PBT)); 폴리헥테로환형 화합물(예컨대, 폴리피롤); 폴리우레탄; 폐놀성 중합체(예컨대, 페놀-포름알데하이드); 폴리알킨(예컨대, 폴리아세틸렌); 폴리디엔(예컨대, 1,2-폴리부타디엔, 시스 또는 트랜스-1,4-폴리부타디엔); 폴리실록산(예컨대, 폴리(다이메틸실록산)(PDMS), 폴리(다이에틸실록산)(PDES), 폴리다이페닐실록산(PDPS), 및 폴리메틸페닐실록산(PMPS)); 및 무기 중합체(예컨대, 폴리포스파젠, 폴리포스포네이트, 폴리실이란, 폴리실라잔)를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 일부 실시양태에서, 중합체는 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아마이드(예컨대, 폴리아마이드(나일론), 폴리( $\epsilon$ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아마이드)(나일론 66)), 폴리이미드(예컨대, 폴리티트릴, 및 폴리(피로멜리트이미드-1,4-다이페닐 에터)(캡톤(등록상표))(노멕스(등록상표))(케블라(등록상표))), 폴리에터 에터 케톤(PEEK), 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0101] 이들 중합체의 기계적 및 전기적 특성(예컨대, 전도도, 저항률)은 공지되어 있다. 따라서, 당업자는 중합체의 기계적 및/또는 전기적 특성(예컨대, 이온 및/또는 전기 전도도/저항률)에 기초하여 적합한 물질을 선택할 수 있고/있거나, 이들 중합체를, 본원의 설명과 함께 당업계의 지식에 기초하여 이온적으로 전도성(예컨대, 단일 이온에 대해 전도성)이 되도록 개질할 수 있다. 예를 들면, 필요한 경우, 상기 열거된 중합체 물질은, 이온 전도도를 증진시키기 위해 염, 예를 들면, 리튬 염(예컨대, LiSCN, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB(Ph)<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 및 LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)를 추가로 포함할 수 있다.

[0102] 사용하기에 적합한 세퍼레이터 및 세퍼레이터 물질의 추가 예는, 미국 특허 제6,153,337호(출원일: 1997년 12월 19일, 명칭: "Separators for electrochemical cells") 및 미국 특허 제6,306,545호(출원일: 1998년 12월 17일, 명칭: "Separators for electrochemical cells")에 기재된 미세다공성 제로겔 층, 예를 들면, 미세다공성 슈도-비마이트 층을 포함하는 것들을 포함하며, 이들은 자립형 필름으로서 또는 전극들 중 하나 상에 적접 코팅 적용에 의해 제공될 수 있다. 고체 전해질 및 겔 전해질은 이들의 전해질 기능 이외에 중합체 층으로서 또한

가능할 수 있다. 유용한 겔 중합체 전해질의 예는, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리에터, 설폰화된 폴리이미드, 퍼플루오르화된 막(나피온 수지), 폴리다이비닐 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 이들의 유도체, 이들의 공중합체, 이들의 가교결합형 및 네트워크 구조체, 및 이들의 블렌드, 및 임의적으로, 하나 이상의 가소제로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 중합체를 포함하는 것들을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.

[0103] 세퍼레이터의 전부 또는 일부를 형성하기 위해 사용될 수 있는 다른 적합한 물질은, 모든 목적에서 전체가 본원에 참고로 인용된 미국 특허 출원 공보 제2010/0327811호(출원일: 2010년 7월 1일, 공개일: 2010년 12월 30일, 명칭: "Electrode Protection in Both Aqueous and Non-Aqueous Electromechanical Cells, Including Rechargeable Lithium Batteries")에 기재된 세퍼레이터 물질을 포함한다.

[0104] 본원에서 당업자는 세퍼레이터로서 사용하기에 적절한 물질을 선택할 수 있을 것이다. 이러한 선택을 할 때 고려될 수 있는 관련 인자는 하기를 포함한다: 세퍼레이터 물질의 이온 전도도; 전기화학 전지에서 다른 물질 상에 또는 이와 함께 세퍼레이터 물질을 침착하거나 형성하는 능력; 세퍼레이터 물질의 가요성; 세퍼레이터 물질의 공극률(예컨대, 전체 공극률, 평균 공극 크기, 공극 크기 분포, 및/또는 만곡도); 전기화학 전지를 제조하기 위해 이용되는 제조 공정과 세퍼레이터 물질의 상용성; 세퍼레이터 물질과 전기화학 전지의 전해질의 상용성; 및/또는 세퍼레이터 물질을 이온 전도체 물질에 부착시키는 능력. 특정 실시양태에서, 세퍼레이터 물질은, 기계적 망실 없이 이온 전도체 침착 공정에서 생존할 수 있는 능력에 기초하여 선택될 수 있다. 예를 들면, 비교적 고온 또는 고압이 이온 전도체 물질(예컨대, 세라믹 이온 전도체 물질)을 형성하기 위해 사용되는 실시양태에서, 세퍼레이터 물질은 이런 고온 및 고압에 저항하도록 선택 또는 구성될 수 있다.

[0105] 당업자는, 후보 물질로부터 적절한 세퍼레이터 물질을 선택하기 위해 단순한 스크리닝 시험을 이용할 수 있다. 하나의 단순한 스크리닝 시험은, 전기적 분리를 유지하면서, 기능하기 위해 물질을 가로지르는(예컨대, 물질의 공극을 통해) 이온 종의 통과를 필요로 하는 전기화학 전지 내에 세퍼레이터로서 물질을 위치시키는 것을 포함한다. 이 시험에서 물질이 실질적으로 이온 전도성인 경우면, 전기화학 전지의 방전 시에 전류가 생성될 것이다. 또 다른 단순한 스크리닝 시험은, 본원에 기재된 다양한 방법에 의해 중합체의 표면 에너지를 증가시키는 능력을 포함한다. 스크리닝 시험은 또한 본원에 기재된 세퍼레이터와 이온 전도체 층 사이의 접촉성을 시험하는 것을 포함할 수도 있다. 또 다른 스크리닝 시험은 전기화학 전지에서 사용되는 전해질의 존재 하에 팽창되지 않는 세퍼레이터의 능력을 시험하는 것을 포함할 수 있다. 다른 단순한 시험이 당업자에 의해 수행될 수 있다.

[0106] 세퍼레이터의 두께는 변할 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 예컨대 5 마이크로미터 내지 40 마이크로미터 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 예컨대, 세퍼레이터의 두께는, 10 마이크로미터 내지 20 마이크로미터, 20 마이크로미터 내지 30 마이크로미터, 또는 20 마이크로미터 내지 40 마이크로미터일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 예컨대 40 마이크로미터 이하, 30 마이크로미터 이하, 25 마이크로미터 이하, 10 마이크로미터 이하, 또는 9 마이크로미터 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 세퍼레이터는 9 마이크로미터 이상의 두께, 10 마이크로미터 이상의 두께, 20 마이크로미터 이상의 두께, 25 마이크로미터 이상의 두께, 30 마이크로미터 이상의 두께, 또는 40 마이크로미터 이상의 두께이다. 다른 두께도 또한 가능하다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다.

[0107] 본원에 기재된 바와 같이, 세퍼레이터는 평활한 표면을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 세퍼레이터의 RMS 표면 조도는, 예를 들면 1  $\mu\text{m}$  미만일 수 있다. 특정 실시양태에서, 이런 표면에서의 RMS 표면 조도는, 예를 들면, 0.5 nm 내지 1  $\mu\text{m}$ (예컨대, 0.5 nm 내지 10 nm, 10 nm 내지 50 nm, 10 nm 내지 100 nm, 50 nm 내지 200 nm, 10 nm 내지 500 nm)일 수 있다. 일부 실시양태에서, RMS 표면 조도는 0.9  $\mu\text{m}$  이하, 0.8  $\mu\text{m}$  이하, 0.7  $\mu\text{m}$  이하, 0.6  $\mu\text{m}$  이하, 0.5  $\mu\text{m}$  이하, 0.4  $\mu\text{m}$  이하, 0.3  $\mu\text{m}$  이하, 0.2  $\mu\text{m}$  이하, 0.1  $\mu\text{m}$  이하, 75 nm 이하, 50 nm 이하, 25 nm 이하, 10 nm 이하, 5 nm 이하, 2 nm 이하, 또는 1 nm 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, RMS 표면 조도는 1 nm 초과, 5 nm 초과, 10 nm 초과, 50 nm 초과, 100 nm 초과, 200 nm 초과, 500 nm 초과, 또는 700 nm 초과일 수 있다. 다른 값도 또한 가능하다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다(예컨대, 0.5  $\mu\text{m}$  이하 10 nm 초과와 RMS 표면 조도).

[0108] 본원에 기재된 바와 같이, 세퍼레이터는 다공성일 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합체 공극 크기는, 예를 들면, 5 마이크로미터 미만일 수 있다. 특정 실시양태에서, 중합체 공극 크기는 50 nm 내지 5 마이크로미터, 50 nm 내지 500 nm, 100 nm 내지 300 nm, 300 nm 내지 1 마이크로미터, 또는 500 nm 내지 5 마이크로미터일 수 있다. 일부 실시양태에서, 공극 크기는 5 마이크로미터 이하, 1 마이크로미터 이하, 500 nm 이하, 300 nm 이하, 100 nm 이하, 또는 50

nm 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 공극 크기는 50 nm 초과, 100 nm 초과, 300 nm 초과, 500 nm 초과, 또는 1 마이크로미터 초과일 수 있다. 다른 값도 또한 가능하다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다 (예컨대, 300 nm 미만 100 nm 초과 공극 크기).

- [0109] 본원에 기재된 바와 같이, 이온 전도체 층에 인접하게 위치되는 세퍼레이터의 평균 공극 직경에 대한 상대적 이온 전도체 층의 두께는 2개의 층의 접촉 강도 정도에 영향을 줄 수 있다. 예컨대, 이온 전도체 층의 두께는 세퍼레이터의 평균 공극 직경(또는 최대 공극 직경)보다 클 수 있다. 특정 실시양태에서, 이온 전도체 층의 평균 두께는 이온 전도체 층에 인접한 세퍼레이터의 평균 공극 크기(또는 최대 공극 직경)의 1.1 배 이상, 1.2 배 이상, 1.5 배 이상, 1.7 배 이상, 2 배 이상, 2.5 배 이상, 2.7 배 이상, 2.8 배 이상, 3.0 배 이상, 3.2 배 이상, 3.5 배 이상, 3.8 배 이상, 4.0 배 이상, 5.0 배 이상, 7.0 배 이상, 10.0 배 이상, 또는 20.0 배 이상이다. 특정 실시양태에서, 이온 전도체 층의 평균 두께는 이온 전도체 층에 인접한 세퍼레이터의 평균 공극 크기(또는 최대 공극 직경)의 20.0 배 이하, 10.0 배 이하, 7.0 배 이하, 5.0 배 이하, 4.0 배 이하, 3.8 배 이하, 3.5 배 이하, 3.2 배 이하, 3.0 배 이하, 2.8 배 이하, 2.5 배 이하, 또는 2 배 이하일 수 있다. 평균 공극 직경 및 이온 전도체 층 두께의 다른 조합도 또한 가능하다.
- [0110] 이온 전도체 층의 두께 : 세퍼레이터의 평균 공극 직경의 비는, 예를 들면, 적어도 1:1(예컨대, 1.1:1), 적어도 2:1, 적어도 3:2, 적어도 3:1, 적어도 4:1, 적어도 5:1, 또는 적어도 10:1일 수 있다. 이온 전도체 층의 두께 : 세퍼레이터의 평균 공극 직경의 비는 10:1 이하, 5:1 이하, 3:1 이하, 2:1 이하(예컨대, 1.1:1), 또는 1:1 이하일 수 있다. 다른 비도 또한 가능하다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다.
- [0111] 본원에 기재된 바와 같이, 다양한 방법들이 이온 전도체/세퍼레이터 복합체를 형성하기 위해 사용될 수 있다. 복합체의 두께는, 예를 들면 5 마이크로미터 내지 40 마이크로미터 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 예컨대, 복합체의 두께는 10 내지 20 마이크로미터, 20 내지 30 마이크로미터, 또는 20 내지 40 마이크로미터일 수 있다. 복합체의 두께는, 예를 들면, 40 마이크로미터 이하, 30 마이크로미터 이하, 25 마이크로미터 이하, 10 마이크로미터 이하, 9 마이크로미터 이하, 또는 7 마이크로미터 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 복합체는 5 마이크로미터 이상의 두께, 7 마이크로미터 이상의 두께, 9 마이크로미터 이상의 두께, 10 마이크로미터 이상의 두께, 20 마이크로미터 이상의 두께, 25 마이크로미터 이상의 두께, 30 마이크로미터 이상의 두께, 또는 40 마이크로미터 이상의 두께이다. 다른 두께도 또한 가능하다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다.
- [0112] 일부 실시양태에서, 복합체의 평균 이온 전도도(예컨대, 리튬 이온 전도도)는 약  $10^{-7}$  S/cm 이상, 약  $10^{-6}$  S/cm 이상, 약  $10^{-5}$  S/cm 이상, 약  $10^{-4}$  S/cm 이상, 약  $10^{-2}$  S/cm 이상, 약  $10^{-1}$  S/cm 이상, 약 1 S/cm 이상, 또는 약 10 S/cm 이상이다. 전도도는 실온(예컨대, 25°C)에서 측정될 수 있다.
- [0113] 이온 전도체 층 및 세퍼레이터를 포함하는 본원에 기재된 복합체 구조체는, 보호된 전극을 형성하기 위한 전기 활성 물질과 함께 단독으로(임의적으로는 적합한 구성요소, 예컨대 취급용 기재와 함께) 패키징되거나 또는 전기화학 전지로 조립되는 자립형 구조체일 수 있다.
- [0114] 특정 실시양태에서, 전기화학 전지는, 전기 활성 물질을 포함하는 제 1 전극, 제 2 전극 및 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 위치하는 복합체를 포함한다. 상기 복합체는 평균 공극 크기를 갖는 공극을 포함하는 세퍼레이터 및 세퍼레이터에 결합된 무기 이온 전도체 층을 포함한다. 상기 세퍼레이터는  $10^4$  Ohm 미터 이상(예컨대,  $10^{10}$  Ohm 미터 이상, 또는  $10^{15}$  Ohm 미터 이상, 예컨대,  $10^{10}$  Ohm 미터 내지  $10^{15}$  Ohm 미터 이상)의 벌크 전자 저항률을 가질 수 있다. 상기 무기 이온 전도체 층은  $10^{-6}$  S/cm 이상의 리튬-이온 전도도를 갖고, 0.1 내지 20 중량%의 옥사이드 함량을 갖는 리튬 옥시설파이드를 포함한다.
- [0115] 리튬 옥시설파이드를 포함하는 이온 전도체 층은 제 1 전극 및 세퍼레이터와 각각 직접 접촉하는 단일 층일 수 있다. 다른 경우에서, 이온 전도체 층은, 하나 초과 이온 전도체 층을 포함하는 다층화된 구조체의 일부이다. 임의적으로, 다층화된 구조체 중 2개 이상의 층은 상이한 물질로 형성된다. 다른 경우에서, 다층화된 구조체 중 2개 이상의 층은 동일한 물질로 형성된다.
- [0116] 리튬 옥시설파이드는 화학식  $x(y\text{Li}_2\text{S}+z\text{Li}_2\text{O})+\text{MS}_2$ (상기 식에서, M은 Si, Ge, 또는 Sn이다)을 가질 수 있고, 이때  $y+z=1$ 이고,  $x$ 는 0.5 내지 3일 수 있다. 임의적으로, 이온 전도체 층은 무기 이온 전도체 물질의 0 중량% 내지 30 중량%의 유리 형성 첨가제를 포함한다. 또한, 이온 전도체 층은, 본원에 기재된 다른 염도 또한 가능하지만, 임의적으로 하나 이상의 리튬 염, 예를 들면 LiI, LiBr, LiCl,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 및/또는  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 를 포함할 수

있다. 하나 이상의 리튬 염을, 예컨대, 0 내지 50 몰%로 무기 이온 전도체 물질에 첨가할 수 있다.

- [0117] 세퍼레이터와 무기 이온 전도체 층 사이의 접촉 강도는, 일부 경우에서, 표준 ASTM D3359-02에 따른 테이프 시험을 통과하기에 충분히 강할 수 있다. 일부 경우에서, 세퍼레이터와 무기 이온 전도체 층 사이의 접촉 강도는 350 N/m 이상 또는 500 N/m 이상일 수 있다. 일부 예에서, 무기 이온 전도체 층은 상기 세퍼레이터에 공유 결합에 의해 결합된다. 공유 결합은 본원에 기재된 적합한 방법에 의해 달성될 수 있고, 하나의 실시양태는 무기 이온 전도체 층 및 세퍼레이터의 첨가 또는 부가 이전에 세퍼레이터의 플라즈마 처리를 포함한다.
- [0118] 일부 예에서, 상기 무기 이온 전도체 층의 두께 : 상기 세퍼레이터의 평균 공극 크기의 비는 적어도 1.1:1(예컨대, 적어도 2:1, 적어도 3:1, 또는 적어도 5:1)이다.
- [0119] 무기 이온 전도체 층은 2.0 마이크로미터 이하(예컨대, 1.5 마이크로미터 이하, 1.3 마이크로미터 이하, 1 마이크로미터 이하, 800 nm 이하, 600 nm 이하, 또는 400 nm 내지 600 nm)의 두께를 갖는다.
- [0120] 일부 예에서, 5 마이크로미터 내지 40 마이크로미터의 두께를 갖는 세퍼레이터가 포함된다. 세퍼레이터는 고체형 중합체 세퍼레이터이다. 예컨대, 세퍼레이터는, 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아마이드(예컨대, 폴리아마이드(나일론), 폴리(ε-카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아마이드)(나일론 66)), 폴리이미드(예컨대, 폴리니트릴, 및 폴리(피로멜리트이미드-1,4-다이페닐 에터)(캡톤(등록상표))(노백스(등록상표))(케블라(등록상표))), 폴리에터 에터 케톤(PEEK), 및 이들의 조합 중 하나 이상을 포함하거나 이로 형성될 수 있다. 세퍼레이터는 또한 본원에 기재된 다른 중합체 또는 물질을 포함하거나 이로 형성될 수 있다.
- [0121] 특정 실시양태에서, 세퍼레이터는, 세라믹 또는 유리질/세라믹 물질을 포함하는 충전제, 예컨대 이온 전도체 층에 대해 본원에 기재된 물질과 중합체 결합체의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0122] 세퍼레이터는 5 마이크로미터 이하, 1 마이크로미터 이하, 0.5 마이크로미터 이하, 0.05 내지 5 마이크로미터, 또는 0.1 내지 0.3 마이크로미터의 평균 공극 크기를 가질 수 있다.
- [0123] 복합체는, 걸리 시험 TAPPI 표준 T 536 om-12에 따라, 20,000 걸리-초 이상, 40,000 걸리-초 이상, 60,000 걸리-초 이상, 80,000 걸리-초 이상, 100,000 걸리-초 이상, 또는 120,000 걸리-초 이상의 공기 투과 시간을 가질 수 있다. 복합체는 공기 투과 시간 걸리 시험 TAPPI 표준 T 536 om-12에 따라, 300,000 걸리-초 이하의 공기 투과 시간을 가질 수 있다.
- [0124] 복합체는, 예컨대, 진공 침착 공정, 예컨대 전자 빔 증발, 또는 스퍼터링 공정에 의해 이온 전도체 층을 세퍼레이터 상에 침착시킴에 의해 형성될 수 있다.
- [0125] 본원에 기재된 복합체는 다양한 전기화학 전지에서 사용될 수 있지만, 한 세트의 실시양태에서, 복합체는 리튬 전지, 예컨대 리튬-황 전지 내에 포함된다. 따라서, 제 1 전극은 제 1 전기활성 물질로서 리튬, 예컨대 리튬 금속 및/또는 리튬 합금을 포함할 수 있고, 제 2 전극은 제 2 전기활성 물질로서 황을 포함한다.
- [0126] 한 세트의 실시양태에서, 전기화학 전지는, 리튬을 포함하는 제 1 전극, 황을 포함하는 제 2 전극, 상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 배열되는 세퍼레이터, 및 상기 세퍼레이터와 접촉 및/또는 이에 결합된 고체 이온 전도체를 포함하는 리튬-황 전지이며, 이때 상기 고체 이온 전도체는 리튬-이온 전도성 옥시설파이드를 포함한다.
- [0127] 예컨대, 다중-층 보호 구조체의 일부로서 중합체 층이 기재(예컨대, 이온 전도체 층) 상에 위치되는 실시양태에서, 중합체 층은 기재 상에서 경화되거나 또는 기재 상에서 직접 제조될 수 있거나, 또는 중합체는 별도로 기재에 첨가될 수 있다.
- [0128] 중합체 층은 고체(예컨대, 겔과는 반대로)일 수 있다. 특정 실시양태에서, 중합체 층은, 전기적 비-전도성인 것으로 구성될 수 있고, 약  $10^4$  Ohm-미터 이상, 약  $10^5$  Ohm-미터 이상, 약  $10^{10}$  Ohm-미터 이상, 약  $10^{15}$  Ohm-미터 이상, 또는 약  $10^{20}$  Ohm-미터 이상의 벌크 전자 저항률을 갖는 물질로부터 제조될 수 있다.
- [0129] 일부 실시양태에서, 중합체는 이온 전도성일 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합체의 평균 이온 전도도는 약  $10^7$  S/cm 이상, 약  $10^6$  S/cm 이상, 약  $10^5$  S/cm 이상, 약  $10^4$  S/cm 이상, 약  $10^2$  S/cm 이상, 또는 약  $10^{-1}$  S/cm 이상이다. 특정 실시양태에서, 중합체의 평균 이온 전도도는 약 1 S/cm 이하, 약  $10^{-1}$  S/cm 이하, 약  $10^{-2}$  S/cm 이하, 약  $10^{-3}$  S/cm 이하, 약  $10^{-4}$  S/cm 이하, 약  $10^{-5}$  S/cm 이하, 약  $10^{-6}$  S/cm 이하, 약  $10^{-7}$  S/cm 이하, 또는

약  $10^{-8}$  S/cm 이하일 수 있다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다(예컨대, 약  $10^{-8}$  S/cm 이상 약  $10^{-1}$  S/cm 이하의 평균 이온 전도도). 전도도는 실온(예컨대, 25°C)에서 측정될 수 있다.

[0130] 본원에 기재된 중합체 층은 다양한 물질로 제조될 수 있다. 중합체 층에서 사용하기에 적합할 수 있는 물질의 예는, 폴리아민(예컨대, 폴리(에틸렌 이민) 및 폴리프로필렌 이민 (PPI)); 폴리아마이드(예컨대, 폴리아마이드(나일론), 폴리( $\epsilon$ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아마이드)(나일론 66)), 폴리이미드(예컨대, 폴리이미드, 폴리니트릴, 및 폴리(피로멜리트이미드-1,4-다이에닐 에터)(캡톤)); 비닐 중합체(예컨대, 폴리아크릴아마이드, 폴리(2-비닐 피리딘), 폴리(N-비닐피롤리돈), 폴리(메틸시아노아크릴레이트), 폴리(에틸시아노아크릴레이트), 폴리(부틸시아노아크릴레이트), 폴리(이소부틸시아노아크릴레이트), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(2-비닐 피리딘), 비닐 중합체, 폴리클로로트라이플루오로 에틸렌, 및 폴리(이소헥실시아노아크릴레이트)); 폴리아세탈; 폴리올레핀s (예컨대, 폴리(부텐-1), 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌); 폴리에스터(예컨대, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리하이드록시부티레이트); 폴리에터 (폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리(프로필렌 옥사이드)(PPO), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)(PTMO)); 비닐리덴 중합체(예컨대, 폴리이소부틸렌, 폴리(메틸 스티렌), 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)); 폴리아라미드(예컨대, 폴리(이미노-1,3-페닐렌 이미노이소프탈로일) 및 폴리(이미노-1,4-페닐렌 이미노테레프탈로일)); 폴리헥테로방향족 화합물(예컨대, 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리벤조비속사졸(PBO) 및 폴리벤조비스티아졸(PBT)); 폴리헥테로환형 화합물(예컨대, 폴리피롤); 폴리우레탄; 페놀성 중합체(예컨대, 페놀-포름알데하이드); 폴리알킨(예컨대, 폴리아세틸렌); 폴리디엔(예컨대, 1,2-폴리부타디엔, 시스 또는 트랜스-1,4-폴리부타디엔); 폴리실록산(예컨대, 폴리(다이메틸실록산)(PDMS), 폴리(다이에틸실록산)(PDES), 폴리다이페닐실록산(PDPS), 및 폴리메틸페닐실록산(PMPS)); 및 무기 중합체(예컨대, 폴리포스파젠, 폴리포스포네이트, 폴리실러란, 폴리실라잔)을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 일부 실시양태에서, 중합체는 폴리비닐 알코올, 폴리이소부틸렌, 에폭시, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 이들 중합체의 기계적 및 전기적 특성(예컨대, 전도도, 저항률)은 공지되어 있다. 따라서, 당업자는 중합체의 기계적 및/또는 전기적 특성(예컨대, 이온 및/또는 전기 전도도)에 기초하여 적합한 물질을 선택할 수 있고/있거나, 이들 중합체를, 본원의 설명과 함께 당업계의 지식에 기초하여 이온적으로 전도성(예컨대, 단일 이온에 대해 전도성)이 되도록 개질할 수 있다. 예를 들면, 필요한 경우, 상기 열거된 중합체 물질은, 이온 전도도를 증진시키기 위해 염, 예를 들면, 리튬 염(예컨대, LiSCN, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB(Ph)<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 및 LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)를 추가로 포함할 수 있다.

[0131] 본원에서 당업자는 중합체 층으로서 사용하기 위한 적절한 물질을 선택할 수 있을 것이다. 이런 선택을 수행할 때에 고려될 수 있는 상대적 인자는, 중합체 물질의 이온 전도도; 전기화학 전지 내의 다른 물질 상에 또는 다른 물질과 함께 중합체 물질을 침착 또는 형성하는 능력; 중합체 물질의 가요성; 중합체 물질의 공극률(예컨대, 전체 공극률, 공극 크기 분포, 및/또는 만곡도); 전기화학 전지를 제조하기 위해 이용되는 제조 공정과 중합체 물질의 상용성; 중합체 물질과 전기화학 전지의 전해질의 상용성; 및/또는 중합체 물질을 이온 전도체 물질에 부착시키는 능력을 포함한다.

[0132] 중합체 층의 두께는 변할 수 있다. 중합체 층의 두께는, 예컨대, 40 마이크로 이하, 30 마이크로 이하, 25 마이크로 이하, 10 마이크로 이하, 5 마이크로 이하, 3 마이크로 이하, 2 마이크로 이하, 1 마이크로 이하, 0.5 마이크로 이하, 0.1 마이크로 이하, 또는 0.05 마이크로 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합체 층은 0.01 마이크로 이상의 두께, 0.05 마이크로 이상의 두께, 0.1 마이크로 이상의 두께, 0.5 마이크로 이상의 두께, 1 마이크로 이상의 두께, 2 마이크로 이상의 두께, 5 마이크로 이상의 두께, 10 마이크로 이상의 두께, 20 마이크로 이상의 두께, 25 마이크로 이상의 두께, 30 마이크로 이상의 두께, 또는 40 마이크로 이상의 두께이다. 다른 두께도 또한 가능하다. 상기 기재된 범위들의 조합도 또한 가능하다.

[0133] 일부 실시양태에서, 전극, 예컨대 제 1 전극(예컨대, 도 1a 및 1b에서의 전극 (102))은 리튬을 포함하는 전기활성 물질을 포함한다. 리튬을 포함하는 적합한 전기활성 물질은, 리튬 금속(예컨대 리튬 포일 및/또는 전도성 기재 상에 침착된 리튬) 및 리튬 금속 합금(예컨대, 리튬-알루미늄 합금 및 리튬-주석 합금)을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 일부 실시양태에서, 전극의 전기활성 리튬-함유 물질은 50 중량% 초과 리튬을 포함한다. 일부 경우에서, 전극의 전기활성 리튬-함유 물질은 75 중량% 초과 리튬을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 전극의 전기활성 리튬-함유 물질은 90 중량% 초과 리튬을 포함한다. (예컨대, 음 전극일 수 있는 제 1 전극에서) 사용될 수 있는 전기활성 물질의 다른 예는, 다른 알칼리 금속(예컨대, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세

슘, 프란슘), 알칼리 토금속 (예컨대, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐) 등을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 일부 실시양태에서, 제 1 전극은 리튬 이온 전기화학 전지용 전극이다. 일부 경우에서, 제 1 전극은 애노드 또는 음 전극이다.

[0134] 제 2 전극(예컨대, 도 1a 및 1b에서의 전극 (102))은 다양한 적합한 전기활성 물질을 포함할 수 있다. 일부 경우에서, 제 2 전극은 캐소드 또는 양 전극이다.

[0135] 일부 실시양태에서, 전극(예컨대, 양 전극) 내부의 전기활성 물질은 금속 옥사이드, 예컨대  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}$ (예컨대,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전극(예컨대, 양 전극) 내의 전극 활성 물질은 리튬 전이 금속 포스페이트(예컨대,  $\text{LiFePO}_4$ )를 포함할 수 있고, 이는, 특정 실시양태에서, 보레이트 및/또는 실리케이트로 치환될 수 있다.

[0136] 특정 실시양태에서, 전극(예컨대, 양 전극) 내의 전기활성 물질은 전기활성 전이 금속 칼코게나이드, 전기활성 전도성 중합체, 및/또는 전기활성 황-함유 물질, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "칼코게나이드"는 산소, 황 및 셀레늄의 원소 중 하나 이상을 함유하는 화합물을 지칭한다. 적합한 전이 금속 칼코게나이드의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, Mn, V, Cr, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, 및 Ir로 구성된 군 중에서 선택된 전이 금속의 전기활성 옥사이드, 설파이드 및 셀레나이드를 포함한다. 하나의 실시양태에서, 전이 금속 칼코게나이드는, 니켈, 망간, 코발트, 및 바나듐의 전기 활성 옥사이드, 및 철의 전기활성 설파이드로 구성된 군 중에서 선택된다. 하나의 실시양태에서, 전극(예컨대, 양 전극)은 전기활성 전도성 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 전기활성 전도성 중합체의 예는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리페닐렌, 폴리티오펜, 및 폴리아세틸렌으로 구성된 군 중에서 선택된, 전기활성 및 전기전도성 중합체를 포함한다. 특정 실시양태에서, 전도성 중합체로서 폴리피롤, 폴리아닐린, 및/또는 폴리아세틸렌을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0137] 특정 실시양태에서, 전극(예컨대, 양 전극) 내의 전극 활성 물질은 황을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전극 내의 전기활성 물질은 전기활성 황-함유 물질을 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는, "전기활성 황-함유 물질,"은, 임의의 형태의 원소 황을 포함하는 전극 활성 물질을 의미하며, 이때 전기화학적 활성은 황 원자 또는 잔기의 산화 또는 환원을 포함한다. 예로서, 전기활성 황-함유 물질은 원소 황(예컨대,  $\text{S}_8$ )을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 원소 황 및 황-함유 중합체의 혼합물을 포함한다. 따라서, 적합한 전기활성 황-함유 물질은, 원소 황, 설파이드 또는 폴리설파이드(예컨대, 알칼리 금속의)를 포함할 수 있지만, 이들로 한정되지는 않고, 이들은 유기질 또는 무기질, 및 황 원자 및 탄소 원자를 포함하는 유기 물질일 수 있고, 이들은 중합체성일 수도 또는 아닐 수도 있다. 적합한 유기 물질은, 헥테로원자, 전도성 중합체 분절, 복합체, 및 전도성 중합체를 추가로 포함하는 것들을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 일부 실시양태에서, 전극(예컨대, 양 전극) 내의 전기활성 황-함유 물질은 약 40 중량% 이상의 황을 포함한다. 일부 경우에서, 전기활성 황-함유 물질은 약 50 중량% 이상, 약 75 중량% 이상, 또는 약 90 중량% 이상의 황을 포함한다.

[0138] 황-함유 중합체의 예는 스코타임(Skotheim) 등의 미국 특허 제5,601,947호 및 제5,690,702호; 스코타임 등의 미국 특허 제5,529,860호 및 6,117,590; 고르코벤코(Gorkovenko) 등의 미국 특허 제 6,201,100호(2001년 3월 13일 등록), 및 PCT 공개공보 WO 99/33130호에 기재된 것들을 포함한다. 폴리설파이드 연결기를 포함하는 다른 적합한 전기활성 황-함유 물질은 스코타임 등의 미국 특허 제5,441,831호; 페리차우드(Perichaud) 등의 미국 특허 제4,664,991호 및 나오이(Naoi) 등의 미국 특허 제5,723,230호, 제5,783,330호, 제5,792,575호 및 제5,882,819호에 기재되어 있다. 전기활성 황-함유 물질의 추가적 예는, 예를 들면 아만드(Armand) 등의 미국 특허 제4,739,018호; 드 중헤(De Jonghe) 등의 미국 특허 제4,833,048호 및 제4,917,974호; 비스코(Visco) 등의 미국 특허 제 5,162,175호 및 제5,516,598호; 및 오야마(Oyama) 등의 미국 특허 제5,324,599호에 기재된 다이설파이드 기를 포함하는 것들을 포함한다.

[0139] 황이 제 2 전극(이는 예를 들면 다공성 양 전극일 수 있음)에서의 전기활성 종으로서 우세하게 기재되었지만, 황이 본원에서 전극 내의 전기활성 물질의 구성요소로서 기재된 어느 곳이든지, 임의의 적합한 전기활성 종이 사용될 수도 있다. 예를 들면, 특정 실시양태에서, 제 2 전극(예컨대, 다공성 양 전극) 내의 전기활성 종은 수소-흡수 합금, 예컨대 니켈 금속 하이브리드 배터리에서 통상적으로 사용되는 것들을 포함할 수 있다. 본원에서 당업자는, 본원에 기재된 아이디어를 다른 활성 물질을 사용하여 전극을 함유하는 전기화학 전지로 확장시킬 수 있을 것이다.

- [0140] 본원에 기재된 실시양태는 임의의 유형의 전기화학 전지와 관련하여 사용될 수 있다. 특정 실시양태에서, 전기화학 전지는 1차(비-재충전성) 배터리이다. 다른 실시양태에서, 전기화학 전지는 2차(재충전성) 배터리일 수 있다. 특정 실시양태는 리튬 재충전성 배터리에 관한 것이다. 특정 실시양태에서, 전기화학 전지는 리튬-황 재충전성 배터리를 포함한다. 그러나, 리튬 배터리가 기재된 어느 곳이든, 임의의 유사한 알칼리 금속 배터리가 사용될 수 있음을 이해할 것이다. 또한, 본 발명의 실시양태가 리튬 애노드의 보호에 특히 유용하지만, 본원에 기재된 실시양태는 전극 보호가 요망되는 다른 적용례에 적용가능할 수 있다.
- [0141] 임의의 적합한 전해질이 본원에 기재된 전기화학 전지에서 사용될 수 있다. 일반적으로, 전해질의 선택은 전기화학 전지의 화학특성, 및 특히 전기화학 전지 내의 전극들 사이에 수송되는 이온 종에 좌우될 것이다. 일부 실시양태에서, 적합한 전해질은, 이온 전도도를 제공하는 하나 이상의 이온성 전해질 염 및 하나 이상의 액체 전해질 용매, 겔 중합체 물질, 또는 다른 중합체 물질을 포함할 수 있다. 유용한 비-수성 액체 전해질 용매의 예는, 비-수성 유기 용매, 예컨대 N-메틸 아세트아마이드, 아세토니트릴, 아세탈, 케탈, 에스터, 카보네이트, 셀폰, 설파이트, 설펀, 설펍사이드, 지방족 에터, 환형 에터, 글라임, 폴리에터, 포스페이트 에스터, 실록산, 다이옥솔란(예컨대, 1,3-다이옥솔란), N-알킬피롤리돈, 비스(트라이플루오로메탄설펀일)이미드, 전술한 것들의 치환된 형태, 및 이들의 블렌드를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 전술한 것들의 플루오르화된 유도체도 액체 전해질 용매로서 유용하다. 일부 경우에서, 수성 용매가 리튬 전지용 전해질로서 사용될 수 있다. 수성 용매는 물을 포함할 수 있고, 이는 다른 구성성분, 예컨대 이온성 염을 함유할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전해질은, 전해질 중의 수소 이온 농도를 감소시키기 위해, 중, 예컨대 리튬 하이드록사이드, 또는 전해질을 염기성으로 만드는 다른 중을 포함할 수 있다.
- [0142] 전해질은 이온 전도도를 제공하기 위해 하나 이상의 이온성 전해질 염을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 리튬 염(예컨대, LiSCN, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB(Ph)<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 및 LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)이 포함될 수 있다. 유용할 수 있는 다른 전해질 염은 리튬 폴리설파이드(Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>), 및 유기 이온성 폴리설파이드(LiS<sub>x</sub>R)<sub>n</sub>의 리튬 염(이때, x는 1 내지 20의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이고, R은 유기 기이다), 및 리(Lee) 등의 미국 특허 제5,538,812호에 개시된 것들을 포함한다. 용매 중의 이온성 리튬 염의 농도 범위는, 예컨대 약 0.2 m 내지 약 2.0 m(m은 용매 mole/kg이다)로 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 약 0.5 m 내지 약 1.5 m 범위의 농도가 사용된다. 용매에 이온성 리튬 염을 첨가하는 것은, Li/S 전지의 방전 시 형성된 리튬 설파이드 또는 폴리설파이드는 전형적으로 이온 전도도를 전해질에 제공하고, 이는 이온성 리튬 염의 첨가를 불필요한 것으로 할 수 있다는 점에서, 임의적이다.
- [0143] 도면에 도시된 전기화학 전지 및 구성요소는 예시적이고, 구성요소의 배향은 변할 수 있음을 이해하여야 한다. 또한, 비-평면적 배열, 도시된 것과 상이한 물질들의 분율에 의한 배열, 및 다른 대안적 배열이 본 발명의 특정 실시양태와 관련하여 유용하다. 또한 전형적 전기화학 전지는, 예를 들면, 저장 구조체, 집전기, 외부 회로 등을 포함할 수도 있다. 당업자는, 도면에 도시되고 본원에 기재된 일반적이고 개략적인 배열로 사용될 수 있는 많은 배열을 잘 알 것이다.
- [0144] 본원에서, 층이 또 다른 층 "상"에, 이의 "상부 상"에, 또는 이와 "인접한" 것으로 기재되는 경우, 이는 직접적으로 상기 층 상에, 이의 상부 상에 또는 이와 인접하게 존재할 수 있거나, 간층(intervening layer)이 또한 존재할 수도 있다. "직접적으로 또 다른 층 상에", "또 다른 층에 직접적으로 인접하게" 또는 "또 다른 층과 접촉되게" 존재하는 층은 간층이 존재하지 않는다. 유사하게, 2개의 층 "사이에" 위치하는 층은, 2개의 층 사이에 직접적으로 존재할 수 있거나, 또는 간층이 존재할 수도 있다.
- [0145] 하기의 실시예는 본 발명의 특정 실시양태를 예시하는 것으로 의도되지만, 본 발명의 전체 범주를 예시하는 것은 아니다.
- [0146] **실시예**
- [0147] 실시예 1A
- [0148] 이 실시예는, 층간 접촉 강도를 갖는, 자립형 세퍼레이터(예컨대, 이온 전도체-세퍼레이터 복합체) 상의 이온 전도체 층의 제조 방법을 기술한다.
- [0149] 100 nm 내지 200 nm의 공극 직경을 갖는 상업용 세퍼레이터 셸가드(Celgard) 2400를 기재로서 사용하였다. 세퍼레이터를, 아르곤 가스의 존재 하에 10<sup>-3</sup> Torr의 압력, 50 W 출력으로 챔버에서 애노드 층 이온 공급원을 사용하여 플라즈마로 전처리하였다. 7 분 동안 처리를 지속하였다. 플라즈마 처리 전에, 세퍼레이터의 표면 에너

지는 32 dyne이었다. 플라즈마 처리 후 세퍼레이터 표면 에너지는 다인 펜 세트(dyne pen set)로 측정 시 70 dyne보다 컸다.

[0150] 다음, 이온 전도체인 리튬 옥시설파이드 층을 e-빔 증발에 의해 세퍼레이터에 침착시켜 이온 전도체 층을 형성하였다. 리튬 옥시설파이드 층의 주요 성분은 리튬, 규소, 황 및 산소(Si:O = 1.5:1, S:O = 4.5:1, 및 S:Si = 3.1:1의 비를 가짐)였다. 3종의 실험에서, 도 4a 내지 4c에 도시된 바와 같이 이온 전도체 층의 두께는 약 600 내지 800 nm 범위였다. 이들 실험에서 이온 전도체 층의 두께 : 세퍼레이터의 공극 직경의 비는 약 3:1 내지 8:1 범위였다.

[0151] 도 4a, 4b 및 4c는 상업용 세퍼레이터 상의 이온 전도체(리튬 옥시설파이드) 코팅을 보여주는 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다. 도 4a는 25-마이크론-두께 세퍼레이터 상의 리튬 옥시설파이드 코팅의 SEM이다. 리튬 옥시설파이드 층의 두께는 610 nm이었다. 도 4b는 25 마이크로 세퍼레이터 상의 리튬 옥시설파이드 층의 SEM이다. 리튬 옥시설파이드 층의 두께는 661 nm이었다. 도 4c는 세퍼레이터 물질 상의 800 nm 두께 리튬 옥시설파이드 코팅의 SEM 단면 이미지이다. 이들 이미지는 또한 리튬 옥시설파이드 물질이 세퍼레이터의 공극을 관통하지 않았음을 보여 준다.

[0152] 테이프 시험은, 이온 전도체 층과 세퍼레이터 사이의 접착성을 결정하기 위해 표준 ASTM-D3359-02에 따라 수행되었다. 이 시험은, 이온 전도체가 세퍼레이터에 잘 결합되었고, 세퍼레이터로부터 박리되지 않음을 입증하였다.

[0153] 이 실시예는, 전처리 단계가 없는 경우(비교예 1)와 비교 시에 이온 전도체(리튬 옥시설파이드) 층의 침착 이전에 플라즈마로 세퍼레이터 표면을 전처리하는 것은 세퍼레이터에 대한 이온 전도체 층의 접착성을 증진시켰음을 보여 준다.

[0154] 실시예 1B

[0155] 리튬 옥시설파이드 이온 전도체 층이 1 마이크로미터의 두께를 갖는 것을 제외하고는, 실시예 1A에 기재된 것과 유사한 이온 전도체-세퍼레이터 복합체를 제조하였다. 세퍼레이터 표면을 리튬 옥시설파이드 층의 침착 이전에 실시예 1A에 기재된 바와 같이 플라즈마로 처리하였다.

[0156] 최종 복합체는, 3 kPa(TAPPI 표준 T 536 om-12)의 차압으로 수행되는 걸리 시험으로 측정 시, 비처리된 세퍼레이터(즉, 리튬 옥시설파이드 층의 침착 이전에 플라즈마로 처리되지 않은 세퍼레이터, 비교예 1)에 비해 17 배 감소된 공기 투과 속도를 보였다. 최종 복합체는, 비처리된 세퍼레이터(비교예 1)를 포함하는 복합체에서의 약 9.7 분에 비해 168 분 초과된 공기 투과 시간을 가졌다.

[0157] 이 실시예는, 이온 전도체(리튬 옥시설파이드) 층의 침착 이전에 플라즈마로 세퍼레이터 표면을 전처리하는 것은 비처리된 세퍼레이터(비교예 1)를 포함하는 복합체에 비해 복합체의 공기 투과 시간을 증가시킴을 보여 준다.

[0158] 비교예 1

[0159] 다음은 세퍼레이터에 불량하게 결합된 이온 전도체 층을 기재하는 비교예이다.

[0160] 세퍼레이터를, 이온 전도체 층의 침착 이전에 플라즈마로 처리하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 방법을 이온 전도체-세퍼레이터 복합체의 제조에 이용하였다.

[0161] 이온 전도체-세퍼레이터 복합체는 테이프 시험을 통과하지 못했으며, 이는 세퍼레이터로부터 이온 전도체 층의 박리를 입증한다.

[0162] 1 마이크로미터의 세라믹 두께에서, 공기 투과 시간은 걸리 시험(TAPPI 표준 T 536 om-12)으로 측정 시 9.7 분 미만이었다.

[0163] 실시예 2

[0164] 이 실시예는 리튬-황 전기화학 전지에서 실시예 1의 이온 전도체-세퍼레이터 복합체의 제조 및 성능을 보여 준다.

[0165] 실시예 1의 이온 전도체(리튬 옥시설파이드)-코팅된 세퍼레이터를, 금속성 리튬(리튬 옥시설파이드 층의 상부에 침착된 약 25 마이크로미터의 리튬)으로 진공 코팅하였다. 리튬 애노드를 리튬 옥시설파이드-코팅된 세퍼레이터로 보호하였고, 리튬-황 배터리를 전지로 조립하였다.

- [0166] 캐소드는 55 중량%의 황, 40 중량%의 카본 블랙 및 5 중량%의 폴리비닐 알코올 결합체를 함유하였다. 황 표면 담지량은 약  $2 \text{ mg/cm}^2$ 이었다.
- [0167] 활성 전극은  $16.57 \text{ cm}^2$ 의 총 표면적을 커버하였다. 리튬-황 배터리 전지를, 16 중량%의 리튬 비스(트라이플루오로메탄설폰일)이미드, 42 중량%의 다이메톡시에탄, 및 42 중량%의 1,3-다이옥솔란 용매를 함유하는 전해질로 충전시켰다.
- [0168] 리튬-황 배터리 전지를 3 mA에서 1.7 V로 방전시키고, 3 mA에서 충전시켰다. 리튬-황 배터리 전지가 2.5 V에 도달한 때 또는 전지가 2.5 V에 도달할 수 없는 경우 충전 시간이 15 시간을 초과한 때에 충전을 종결하였다.
- [0169] 리튬-황 배터리 전지를 30회에 걸쳐 사이클링하였고, 매 사이클에서 2.5 V에 도달하는 능력을 보였고, 이는, 리튬 옥시설파이드 층이 폴리설파이드 셔틀(shuttle)로부터 리튬을 보호하는 장벽으로서 잘 기능하였음을 입증하였다. 10회 충전 사이클 후에 분해검사된 다중 전지는 리튬 옥시설파이드 층에서 어떠한 결함도 보이지 않았고, 리튬 옥시설파이드 층의 상부 상에 리튬 금속 침착의 증거가 보이지 않았다. 모든 리튬은 리튬 옥시설파이드 층 아래에 침착되었다. 분해검사는 또한, 사이클링 후에 세라믹 및 세퍼레이터 물질은 잘 결합되어 있음을 보여 주었다.
- [0170] 비교예 2
- [0171] 이 실시예는, 리튬-황 전기화학 전지에서 비교예 1의 이온 전도체-세퍼레이터 복합체의 제조 및 성능을 보여 준다.
- [0172] 비교예 1의 이온 전도체-세퍼레이터 복합체의 상부 상에 진공 침착된 리튬을 갖는 애노드를 리튬-황 배터리 전지에 조립하였고, 실시예 2에 기재된 바와 유사하게 시험하였다.
- [0173] 이들 전지는 2.5 V로 30 사이클에 걸쳐 충전될 수 없었다. 대신, 충전 시간은 15 시간 이상이었고, 2.37 내지 2.41 V에서 충전 전압을 레벨링하였다. 이들 결과는, 리튬이 사이클링 동안 폴리설파이드 셔틀로부터 보호되지 않았음을 입증하였다. 분해검사는, 리튬 옥시설파이드 층이 결함을 갖고, 리튬의 상당 부분(표면적의 약 20 내지 30%)이 이 층의 상부 상에 침착되었음을 보여 주었다.
- [0174] 실시예 3
- [0175] 이 실시예는, 공기 투과 시험(걸리 시험)에 의해 입증될 수 있는, 유체에 대한 장벽으로서 작용하는 이온 전도체-세퍼레이터 복합체(실시예 1에 기재된 방법과 유사하게 제조됨)의 능력을 보여 준다. 각각의 샘플은, 0.1 마이크론 내지 0.5 마이크론 범위의 공극 직경을 갖는 25 마이크론 두께 세퍼레이터, 및 상기 세퍼레이터의 상부 상의 리튬 옥시설파이드 코팅을 포함하였다. 샘플 1, 2, 3, 및 6은, 리튬 옥시설파이드 첨가 전에 플라즈마 처리된 세퍼레이터를 포함하였다. 샘플 4, 5, 및 7은 리튬 옥시설파이드 층의 첨가 전에 비처리된 세퍼레이터를 포함하였다.
- [0176] 도 5는, 플라즈마 처리된 및 비처리된 세퍼레이터를 포함하는 복합체에서의 공기 투과 시간 대 이온 전도체 층 두께를 도시하는 그래프이다. 상기 도면은, 리튬 옥시설파이드 층의 부가 이전에 비처리된 세퍼레이터를 포함하는 복합체(샘플 4, 5, 및 7)에 비해, 리튬 옥시설파이드 코팅 적용 전에 세퍼레이터의 플라즈마 처리(즉, 샘플 1, 2, 3, 및 6)에 의한 공기 투과 시간에서의 개선을 보여 준다.
- [0177] 이 실시예는, 옥시설파이드 층의 침착 이전에 세퍼레이터 표면을 플라즈마 처리하는 경우 일반적으로 공기 투과 시간이 증가하고, 이는 옥시설파이드 층과 세퍼레이터 사이의 충분한 결합을 증진시킴을 보여 준다. 플라즈마 처리의 부재는 옥시설파이드 층의 박리를 초래하고, 따라서 더욱 불량한 장벽 특성을 초래한다. 이 실시예는 또한 최고 공기 투과 시간(따라서, 증진된 장벽 특성)은, 0.5 마이크론 두께를 갖는 리튬 옥시설파이드 층(샘플 1)에 의해 달성되었음을 보여 준다. 이 데이터는, 일반적으로 보다 얇은 리튬 옥시설파이드 층은 보다 두꺼운 리튬 옥시설파이드 층을 갖는 복합체에 비해 개선된 장벽 특성을 제공하고, 얇은 리튬 옥시설파이드 층 및 플라즈마 처리된 세퍼레이터의 조합은 최고 공기 투과 시간(따라서, 증진된 장벽 특성)을 보임을 암시한다.
- [0178] 본 발명의 몇몇의 실시양태가 본원에서 기술되고 설명되어 있으며, 당분야의 숙련자들이라면, 상기 기능을 수행하고/수행하거나 본원에서 기술된 결과 및/또는 장점들 중 하나 이상을 획득하기 위한 다양한 다른 수단 및/또는 구조물을 용이하게 생각할 수 있을 것이고, 이러한 변형 및/또는 개조 각각은 본 발명의 범주에 속하는 것으로 여겨진다. 보다 일반적으로, 당업계 숙련자들이라면, 본원에서 기술된 모든 파라미터, 치수, 물질, 및 구성이 예시적인 것으로 해석된다는 점, 및/또는 실제 파라미터, 치수, 물질 및/또는 구성은, 본 발명의 교시가

사용되는 구체적인 적용례 또는 적용례들에 좌우될 것이라는 점을 용이하게 인식할 것이다. 당업계의 숙련자라면, 단지 일상적인 실험을 사용하여, 본원에서 기술된 발명의 특정 실시양태의 많은 균등물을 인식하거나 예상할 수 있을 것이다. 따라서, 전술한 실시양태는 단지 예로서 제시되었다는 점, 및 첨부된 특허청구범위 및 그의 균등물의 범주에서, 본 발명은 구체적으로 기술되고 청구된 것과 다르게 실행될 수도 있음이 이해되어야만 한다. 본 발명은, 각각 개별적인 특징부, 시스템, 제품, 물질 및/또는 본원에 기술된 방법에 관한 것이다. 추가로, 2개 이상의 이러한 특징부, 시스템, 제품, 물질 및/또는 방법들의 임의의 조합은, 이러한 특징부, 시스템, 제품, 물질 및/또는 방법이 상호적으로 모순되지 않는 한, 본 발명의 범주에 포함된다.

[0179] 명세서 및 특허청구범위에서 본원에 사용된 단수형은, 반대로 명백하게 언급되지 않는 한, "하나 이상"을 의미하는 것으로 이해되어야만 한다.

[0180] 명세서 및 특허청구범위에서 본원에 사용된 "및/또는"이라는 어구는, 서로 연결된 요소들의 "양쪽 중 하나 또는 둘 다", 즉 일부 경우에 공동으로 존재하고 다른 경우에는 분리적으로 존재하는 요소를 의미하는 것으로 이해되어야만 한다. 명시적으로 달리 기재되지 않는 한, 구체적으로 확인된 요소와 관련되거나 관련되지 않거나, "및/또는" 어구에 의해 구체적으로 확인된 요소 이외의 다른 요소들이 선택적으로 존재할 수도 있다. 따라서, 비-제한적인 예로서, 하나의 실시양태에서, "포함하는"과 같은 개방형 언어와 함께 사용되는 경우, "A 및/또는 B"는, B 없이 A(B 이외의 요소를 선택적으로 포함함), 다른 실시양태에서는, A 없이 B(A 이외의 요소를 선택적으로 포함함), 심지어 또 다른 실시양태에서는, A 및 B 둘 다(선택적으로 다른 요소들을 포함함) 등을 지칭할 수 있다.

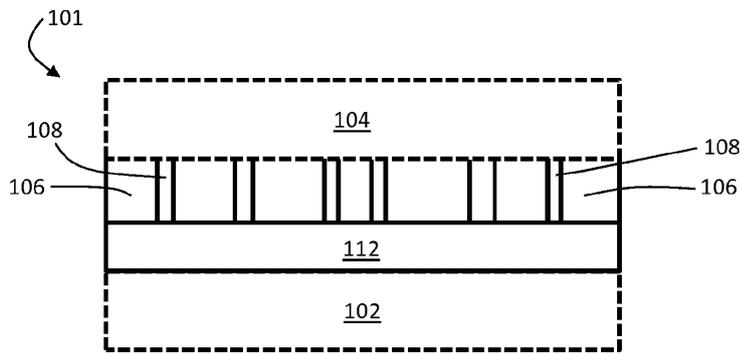
[0181] 명세서 및 특허청구범위에서 본원에 사용되는 경우, "또는"이란, 앞에서 정의한 바와 같은 "및/또는"과 동일한 의미를 갖는 것으로 이해되어야만 한다. 예를 들어, 목록에서 항목들이 분리되는 경우, "또는" 또는 "및/또는"은 포괄적인 것으로 해석될 수 있다. 즉, 여러 개의 또는 목록의 요소들 중 하나 이상을 포함하지만, 여러 개의 또는 목록의 요소 중 하나 초과 및 선택적으로 열거되지 않은 부가적인 물품까지 포함할 수 있는 것으로 해석될 것이다. 대조적으로 명백하게 언급하는 용어 "유일한", 예를 들어 "중 단지 하나", "중 정확하게 하나", 또는 특허청구범위에 사용되는 경우, "으로 이루어진"은, 여러 개의 또는 목록의 요소들 중 정확하게 하나의 요소를 포함함을 지칭할 것이다. 일반적으로, 본원에 사용되는 "또는"이라는 용어가, 예를 들어 "둘 중 하나", "중 하나", "중 단지 하나", 또는 "중 정확하게 하나"와 같은 배타적인 용어 앞에 사용되는 경우, 배타적인 대안을 의미하는 것으로만 해석될 것이다(즉, 하나 또는 다른 하나, 그러나 둘 다는 안됨). 특허청구범위에 사용되는 경우, "~으로 본질적으로 이루어진다"는 특허법 분야에 사용되는 통상적인 의미를 갖는다.

[0182] 본원에 명세서 및 특허청구범위에서 사용될 때, 하나 이상의 요소들의 목록과 관련하여 "하나 이상"이라는 어구는, 요소의 목록에서 요소들 중 하나 이상으로부터 선택된 하나 이상의 요소를 의미하고, 필수적이지는 않지만, 요소의 목록 중 요소의 임의의 조합을 배제하지 않고 요소들의 목록 중에 구체적으로 열거된 모든 요소 및 각각의 요소들 중 하나 이상을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 상기 정의는 또한, 구체적으로 확인된 요소들과 관련되거나 관련되지 않거나, "하나 이상"이라는 어구가 지칭하는 요소의 목록에서 구체적으로 확인되는 요소 이외에 요소들이 선택적으로 존재할 수도 있음을 허용한다. 따라서, 비-제한적인 예로서, "A 및 B 중 하나 이상"(또는 동등하게, "A 또는 B 중 하나 이상", 또는 동등하게, "A 및/또는 B 중 하나 ")은, 하나의 실시양태에서, 어떠한 B도 존재하지 않으면서(선택적으로 B 이외의 요소를 포함함), 하나 초과를 선택적으로 포함하는, 하나 이상의 A를 지칭하거나; 또 다른 실시양태에서, 어떠한 A도 존재하지 않으면서(선택적으로 A 이외의 요소를 포함함), 하나 초과를 선택적으로 포함하는, 하나 이상의 B를 지칭하거나; 또 다른 실시양태에서, 하나 초과를 선택적으로 포함하는, 하나 이상의 A 및 하나 초과를 선택적으로 포함하는 하나 이상의 B(선택적으로, 다른 요소를 포함함)를 지칭할 수 있다.

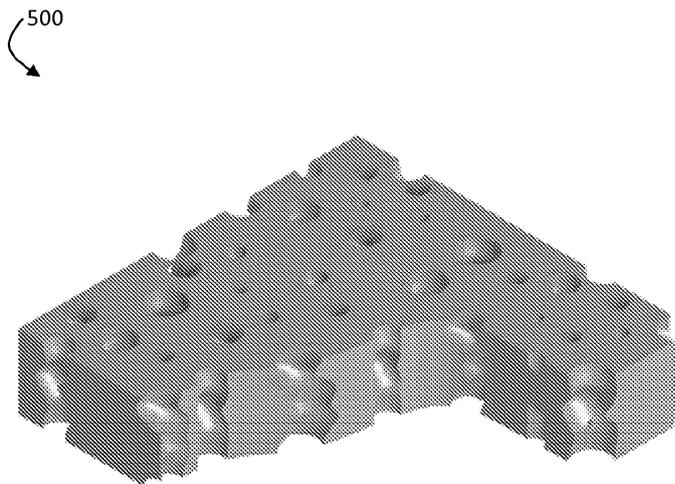
[0183] 특허청구범위 뿐만 아니라 전술한 명세서에서, "포함하는", "비롯한", "동반하는", "갖는", "함유하는", "포괄하는", "보유하는" 등의 모든 전환 어구(transitional phrase)는, 개방형으로, 즉 이로서 한정하는 것이 아니라 이를 포함하는 것으로 이해되어야만 한다. 단지 "으로 이루어진" 및 "으로 본질적으로 이루어진"과 같은 전환 어구는, 미국 특허청의 특허심사 지침서 섹션 2111.03.에서 설명하는 바와 같이, 각각 폐쇄형 또는 반-폐쇄형 어구일 수 있다.

도면

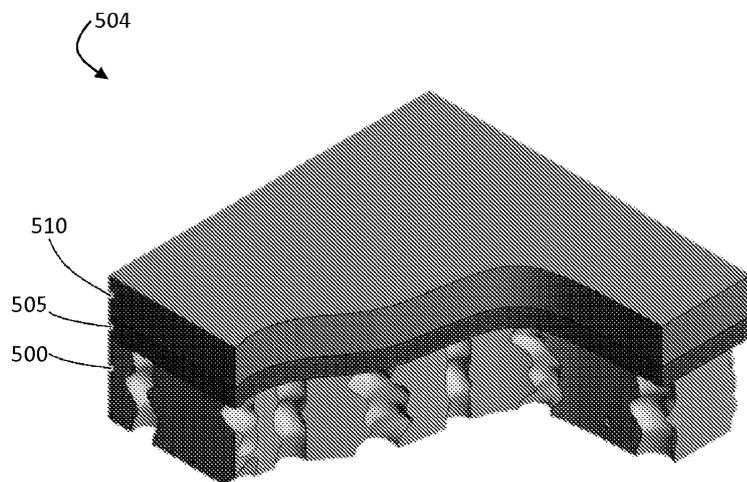
도면1



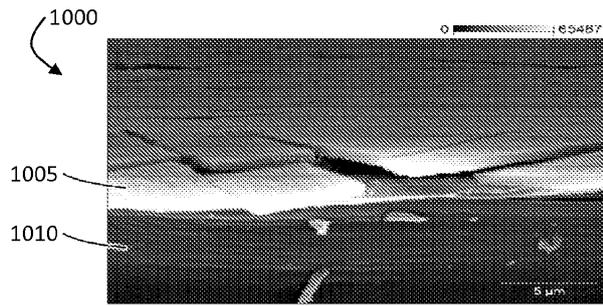
도면2



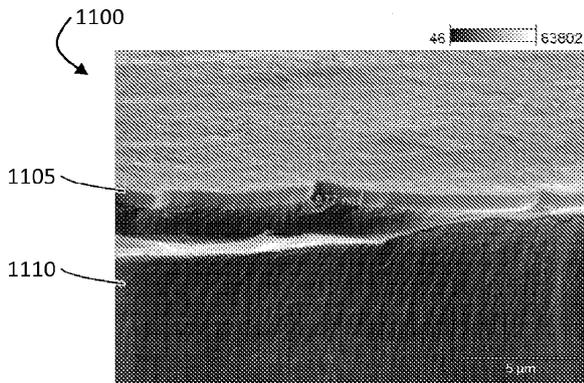
도면3



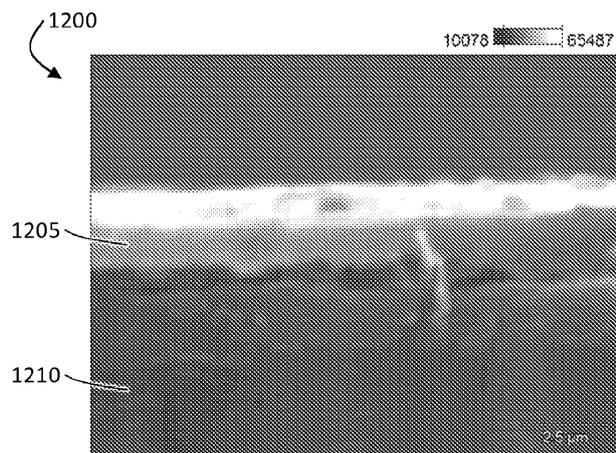
도면4a



도면4b



도면4c



도면5

