



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0089713
(43) 공개일자 2021년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/056 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/056 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7017230
(22) 출원일자(국제) 2019년11월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년06월04일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/059779
(87) 국제공개번호 WO 2020/097018
국제공개일자 2020년05월14일
(30) 우선권주장
62/756,555 2018년11월06일 미국(US)

(71) 출원인
퀀텀스케이프 배터리, 인코포레이티드
미국 95110 캘리포니아 산 호세 테크놀로지 드라
이브 1730
(72) 발명자
아놀드 토마스
미국 95110 캘리포니아주 산 호세 테크놀로지 드
라이브 1730 퀀텀스케이프 코퍼레이션 내
백 래리
미국 95110 캘리포니아주 산 호세 테크놀로지 드
라이브 1730 퀀텀스케이프 코퍼레이션 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 류현경

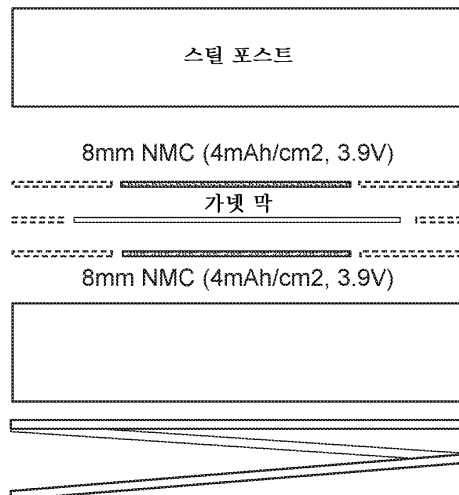
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 캐소드액 첨가제 및 리튬-스터핑된 가넷 분리막을 갖는 전기화학 셀

(57) 요약

전기화학 셀의 양극을 위한 전해질 (전해질이 캐소드 활성 물질과 혼합된 경우에는, 또한 캐소드액이라고도 공지됨)을 제조하고 사용하는 방법이 본원에 제시된다. 캐소드액은 양극과 접촉하고 있는 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막의 표면 플루오린화를 방지하는 첨가제를 포함한다. 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 전해질 분리막 뿐만 아니라 캐소드액을 포함하는 전기화학 장치가 또한 본원에 제시된다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

H01M 2300/0037 (2013.01)

H01M 2300/0071 (2013.01)

(72) 발명자

호 티파니

미국 95110 캘리포니아주 산 호세 테크놀로지 드라

이브 1730 퀀텀스케이프 코포레이션 내

양 아람

미국 95110 캘리포니아주 산 호세 테크놀로지 드라

이브 1730 퀀텀스케이프 코포레이션 내

명세서

청구범위

청구항 1

양극, 음극, 및 그들 사이의 고체-상태 전해질을 포함하는 전기화학 셀로서;

여기서 양극은 하기를 포함하는 캐소드액을 포함하고:

리튬 염;

술폴란, 1,3-프로판 술포, 술폴렌, 티오펜, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 제1 용매;

제2 용매; 및

강한 루이스 산;

여기서 고체-상태 전해질은 리튬-스터핑된 가넷을 포함하고;

여기서 음극은 리튬 금속을 포함하는 것인

전기화학 셀.

청구항 2

제1항에 있어서, 고체-상태 전해질이 박막인 전기화학 셀.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 리튬 염이 LiPF_6 , 리튬 비스(퍼플루오로에탄술포닐)이미드 (LIBETI), 비스(트리플루오로메탄)술포이미드 (LiTFSI), LiBF_4 , LiAsF_6 , 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드 (LiFSI), 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전기화학 셀.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬 염이 약 0.5 M 내지 약 2.0 M의 농도로 존재하는 것인 전기화학 셀.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 용매가 디메틸 카르보네이트 (DMC), 에틸-메틸 카르보네이트 (EMC), 프로필메틸 카르보네이트, 니트로에틸 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 (PC), 디에틸 카르보네이트 (DEC), 메틸 프로필 카르보네이트 (MPC), 2,5-디옥사헥산디올산 디메틸 에스테르, 테트라히드로푸란 (THF), γ -부티로락톤 (GBL), 감마 부틸-락톤, 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), 플루오로메틸 에틸렌 카르보네이트 (FMEC), 트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트 (F-EMC), 플루오린화된 3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)-1,1,2,2-테트라플루오로프로판/1,1,2,2-테트라플루오로-3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)프로판 (F-EPE), 플루오린화된 시클릭 카르보네이트 (F-AEC), 디옥솔란, 프로프-1-엔-1,3-술포 (PES), 술폴란, 아세토니트릴 (ACN), 숙시노니트릴 (SCN), 피멜로니트릴, 수베로니트릴, 프로피오니트릴, 프로판디니트릴, 글루타로니트릴 (GLN), 아디포니트릴 (ADN), 헥산디니트릴, 펜탄디니트릴, 아세토페논, 이소포론, 벤조니트릴, 에틸 프로피오네이트, 메틸 프로피오네이트, 메틸렌 메탄디술포네이트, 디메틸 술페이트, 디메틸 술폭시드 (DMSO), 에틸 아세테이트, 메틸 부티레이트, 디메틸 에테르 (DME), 디에틸 에테르, 디옥솔란, 메틸 벤조에이트, 2-메틸-5-옥소옥솔란-2-카르보니트릴, 및 그의 조합으로부터 선택되는 것인 전기화학 셀.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 용매 대 제1 용매의 비가 30:70 vol/vol 내지 50:50 v/v인 전기화학 셀.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 강한 루이스 산이 3가 포스파이트, 포스페이트, 또는 보레이트 화합물인 전기화학 셀.

청구항 8

제7항에 있어서, 강한 루이스 산이 TTSPi 및 TTSP로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전기화학 셀.

청구항 9

제1항에 있어서, 강한 루이스 산이 1 wt% MMDS 및 1 wt% TTSPi를 포함하는 것인 전기화학 셀.

청구항 10

제1항에 있어서, 캐소드액이 1.4 M LiPF_6 , 45 v/v EC, 50 v/v 술폴란, 및 5 v/v 디부틸술폰을 포함하는 것인 전기화학 셀.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 강한 루이스 산이 0.2 wt% 내지 5 wt%로 존재하며, 여기서 wt%는 염 + 용매 혼합물의 총 순 질량을 기준으로 하는 것인 전기화학 셀.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$, $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Ta}_E\text{O}_F$, 및 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Nb}_E\text{O}_F$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < A < 8.5$, $1.5 < B < 4$, $0 \leq C < 2$, $0 \leq D < 2$, $0 < E < 2$, $10 < F < 14$ 이고, 여기서 M' 및 M''은 각각 독립적으로 Al, Mo, W, Nb, Ga, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 및 Ta로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전기화학 셀.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{Al}_d\text{Me}''_e\text{O}_f$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $5 < a < 7.7$; $2 < b < 4$; $0 < c < 2.5$; $0 < d < 2$; $0 \leq e < 2$, $10 < f < 14$ 이고, 여기서 Me''은 Nb, Ta, V, W, Mo, 및 Sb로 이루어진 군으로부터 선택된 금속인 전기화학 셀.

청구항 14

하기 단계를 포함하는, 전기화학 셀을 제조하는 방법:

캐소드액으로 침윤된 양극을 제공하며, 캐소드액은 하기를 포함하는 것인 단계:

리튬 염;

술폴란, 1,3-프로판 술폴, 술폴렌, 티오펜, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 제1 용매;

제2 용매; 및

강한 루이스 산;

소결된 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막을 제공하는 단계; 및

소결된 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막을 양극에 접촉시키는 단계.

청구항 15

전기화학 셀을 3.9 V (v. Li) 이상의 전압에서 유지시키는 것을 포함하는, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 전기화학 셀을 사용하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 전압이 5V (v. Li) 미만인 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 전기화학 셀을 0 내지 4.5 V에서 충전하고 방전하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 18

제14항의 방법에 의해 제조된 전기화학 셀.

청구항 19

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 전기화학 셀을 포함하는 재충전식 배터리.

청구항 20

제19항의 재충전식 배터리를 포함하는 전기 차량.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호-참조

[0002] 본 출원은 2018년 11월 6일에 출원된 미국 특허 가출원 번호 62/756,555에 대한 우선권 및 그의 이익을 청구하며, 이 가출원의 전체 내용은 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

배경 기술

[0003] 통상적인 재충전식 배터리는 양극 및 음극 (즉, 각각 캐소드 및 애노드)을 물리적으로 분리하고, 그에 의해 이들을 전기적으로 절연하는 액체 전해질을 사용한다. 그러나, 액체 전해질은 열 폭주 동안의 인화성, 높은 전압에서의 기체방출, 및 리튬 금속 음극과의 화학적 비상용성을 포함한 여러 문제를 겪는다. 대안으로서, 고체 전해질이 차세대 재충전식 배터리를 위해 제안된 바 있다. 예를 들어, Li^+ 이온-전도성 세라믹 산화물, 예컨대 리튬-스터핑된 가넷 (예를 들어, $\text{Li}_3\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 일명 LLZO)이 전해질 분리막으로서 고려된 바 있다. 예를 들어, 2015년 4월 9일에 공개되고 2014년 10월 7일에 출원된 미국 특허 출원 공개 번호 2015/0099190 (발명의 명칭: GARNET MATERIALS FOR LI SECONDARY BATTERIES AND METHODS OF MAKING AND USING GARNET MATERIALS); 미국 특허 번호 8,658,317; 8,092,941; 및 7,901,658; 또한 미국 특허 출원 공개 번호 2013/0085055; 2011/0281175; 2014/0093785; 및 2014/0170504; 또한 문헌 [Bonderer, et al. "Free-Standing Ultrathin Ceramic Foils," Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(11):3624 - 3631; 및 Murugan, et al., Angew Chem. Int. Ed. 2007, 46, 7778-7781]을 참조한다.

[0004] LLZO가 캐소드 내 액체 전해질, 즉, 소위 캐소드액을 포함하는 특정 캐소드 아키텍처에 노출될 때, 캐소드-LLZO의 계면은 Li^+ 이온-전도성에 부정적으로 영향을 미칠 수 있는 표면 종으로 오염될 수 있다. 이러한 표면 오염 효과는 재충전식 배터리가 연장된 기간 동안 높은 전압에서 유지될 때 특히 문제될 수 있다.

[0005] 재충전식 배터리에 대한 상업적 요구사항은, 이들이 용량 손실 또는 저항 증가 없이 높은 전압 및 높은 충전 상태를 유지하는 것이다. 지금까지, 이는 본 발명이 속하는 분야에서의 미충족 과제이다.

[0006] LLZO 전해질의 계면 저항을 감소시키는데 유용한 캐소드 아키텍처 및 캐소드액에 대한 요구가 있다. Li^+ 이온 전도성 및 면적-비저항에 부정적으로 영향을 미치는 표면 오염물을 초래하는 표면 반응과 관련하여, LLZO 표면을 부동태화시키는데 유용한 캐소드 아키텍처 및 캐소드액에 대한 요구가 있다. 이들 및 다른 문제에 대한 해결책이 본원에 제시된다.

발명의 내용

[0007] 한 실시양태에서, 양극, 음극, 및 그들 사이의 고체-상태 전해질을 포함하는 전기화학 셀이 본원에 제시된다. 양극은 리튬 염; 술폴란, 1,3-프로판 술폴론, 술폴렌, 티오펜, 또는 그의 조합으로부터 선택된 제1 용매; 제2 용매; 및 강한 루이스 산 첨가제를 포함하는 캐소드액을 포함한다. 고체-상태 전해질은 리튬-스터핑된 가넷을 포함하고; 음극은 리튬 금속을 포함한다.

[0008] 제2 실시양태에서, (a) 캐소드액으로 침윤된 양극을 제공하며, 캐소드액은 (1) 리튬 염; (2) 술폴란, 1,3-프로판 술폴, 술폴렌, 티오펜, 또는 그의 조합으로부터 선택된 제1 용매; 제2 용매; 및 강한 루이스 산 첨가제를 포함하는 것인 단계를 포함하는, 전기화학 셀을 제조하는 방법이 본원에 제시된다. 고체-상태 전해질은 리튬-스터핑된 가넷을 포함한다. 방법은 (b) 소결된 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막을 제공하는 단계; 및 (c) 소결된 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막을 양극에 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0009] 제3 실시양태에서, 본원에 제시된 전기화학 셀을 사용하는 방법으로서, 전기화학 셀을 3.9 V (v. Li) 이상의 전압에서 유지시키는 것을 포함하는 방법이 본원에 제시된다. 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷과 양극 사이의 계면에서의 계면 ASR은 실온에서 적어도 1일에 걸쳐 10% 초과만큼 증가하지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 에틸렌 카르보네이트:술폴란의 부피비 (좌측); 및 술폴란:에틸 메틸 술폴의 부피비 (우측)의 함수로서의 점도 (mPa-s)의 플롯을 제시한다.

도 2는 실시예 2에 기재된 바와 같은, 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막 및 3종의 캐소드액 용액을 갖는 일련의 완전 전기화학 파우치 셀에 대한 누적 유지 시간의 함수로서의 정규화된 중앙값 전하 면적-비저항 (ASR)의 플롯을 제시한다.

도 3은 실시예 2에서 시험된 대칭 전기화학 셀을 제시한다.

도 4는 대칭 스웨즈락(Swagelok) 셀로부터의, 실시예 2에 기재된 바와 같은 전기 임피던스 분광분석법 (EIS) 플롯을 제시한다.

도 5는 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막이, 플루오라이드 농도 및 플루오린화 반응을 방지하고/거나 감소시키는 첨가제를 갖거나 또는 갖지 않는 캐소드액에 노출될 때 초래되는 ASR을 제시한다.

도 6은 실시예 4에 기재된 바와 같은, 다량의 HF를 갖는 캐소드액에 노출된 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막에 대한 스캐닝 전자 현미경검사 (SEM) 영상을 제시한다.

도 7은 실시예 5에 기재된 바와 같은, 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막의 에너지 분산 원소 분석 (EDS) 원소 공간 맵핑과 함께 스캐닝 전자 현미경검사 (SEM) 영상을 제시한다.

도 8은 도 7에서 관찰된 샘플의 에너지 분산 원소 분석 (EDS)을 제시한다.

도 9는 도 7에서 관찰된 샘플이나, 도 8에서 분석된 것과 상이한 위치에서의 에너지 분산 원소 분석 (EDS)을 제시한다.

도 10은 실시예 5에 기재된 바와 같은, 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막의 스캐닝 전자 현미경검사 (SEM) 영상을 제시한다.

도 11은 도 10에서 관찰된 샘플의 에너지 분산 원소 분석 (EDS)을 제시한다.

도 12는 실시예 5에 기재된 바와 같은, 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막의 스캐닝 전자 현미경검사 (SEM) 영상을 제시한다.

도 13은 도 12에서 관찰된 샘플의 에너지 분산 원소 분석 (EDS)을 제시한다.

도 14는 도 12에서 관찰된 샘플이나, 도 13에서 분석된 것과 상이한 위치에서의 에너지 분산 원소 분석 (EDS)을 제시한다.

도 15는 실시예 5에 기재된 바와 같은, 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막의 스캐닝 전자 현미경검사 (SEM) 영상을 제시한다.

도 16은 도 15에서 관찰된 샘플의 에너지 분산 원소 분석 (EDS)을 제시한다.

도 17은 도 15에서 관찰된 샘플이나, 도 16에서 분석된 것과 상이한 위치에서의 에너지 분산 원소 분석 (EDS)을 제시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 하기 설명은 관련 기술분야의 통상의 기술자가 본 발명을 구성하고 사용할 수 있도록 하며, 특정한 적용의 상황

에 그를 포함시킬 수 있도록 하기 위해 제공된다. 다양한 변형, 뿐만 아니라 상이한 적용에서의 다양한 용도가 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 용이하게 명백할 것이며, 본원에 정의된 일반 원리는 광범위한 범위의 실시양태에 적용될 수 있다. 따라서, 본원의 발명은 제공된 실시양태로 제한되도록 의도되지 않으며, 본원에 개시된 원리 및 신규 특색과 일치하는 그의 가장 넓은 범주에 부합되어야 한다.

[0012] 본 명세서 (임의의 첨부 청구범위, 요약서, 및 도면을 포함함)에 개시된 모든 특색은, 달리 명백하게 언급되지 않는 한, 동일하거나, 동등하거나, 또는 유사한 목적에 도움이 되는 대안적 특색에 의해 대체될 수 있다. 따라서, 달리 명백하게 언급되지 않는 한, 개시된 각각의 특색은 동등하거나 또는 유사한 특색의 포괄적 집합의 단지 한 예이다.

[0013] 좌측, 우측, 전방, 후방, 상부, 하부, 정방향, 역방향, 시계방향 및 반시계방향의 라벨들은, 사용될 경우에, 단지 편의상의 목적으로 사용되었으며 임의의 특정한 고정된 방향을 내포하도록 의도되지 않는다는 것에 유의한다. 대신에, 이들은 물품의 다양한 부분들 사이의 상대적 위치 및/또는 방향을 반영하기 위해 사용된다.

[0014] I. 일반사항

[0015] 본 개시내용은 양극과 음극 사이에 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막을 포함하는 전기화학 셀 (예를 들어, 재충전식 배터리)의 양극 (즉, 캐소드)에 유용한, 캐소드액이라 칭해지는 전해질을 제시한다. 본원에 제시된 캐소드액은 이들 전기화학 셀에서 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 전해질 분리막과, 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 전해질과 직접 접촉하고 있는 양극 사이의 계면에서의 면적-비저항 (ASR)의 증가를 방지하고/거나 감소시킨다. 일부 예에서, 본원에 제시된 캐소드액은 전기화학 셀이 높은 전압 (예를 들어, 4.2 V v. Li 이상)에서 연장된 기간 (예를 들어, 1-30일) 동안 저장될 때, 이들 전기화학 셀에서 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 전해질 분리막과, 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 전해질과 직접 접촉하고 있는 양극 사이의 계면에서의 면적-비저항 (ASR)의 증가를 방지하고/거나 감소시킨다. 일부 예에서, 본원에 제시된 캐소드액은 양극 및 그 안의 캐소드액과 접촉하고 있는 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막의 표면의 플루오린화를 방지하고/거나 감소시킴으로써 면적-비저항 (ASR)의 증가를 방지하고/거나 감소시킨다.

[0016] 에틸렌 카르보네이트 (EC), 술폴란 (S), 및 리튬 헥사플루오로포스페이트 (LiPF_6)를 포함하는 캐소드액이 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막을 갖는 전기화학 셀에 사용하기에 적합하다. 그러나, 이들 캐소드액은 리튬-스터핑된 가넷의 표면과 불리하게 반응하여, 그 표면의 플루오린화를 초래할 수 있다. 이러한 플루오린화는, 리튬-스터핑된 가넷이 계속해서 캐소드액에 노출되므로 시간 경과에 따라 증대되는 높은 임피던스를 유발할 수 있다. 본 개시내용은 플루오린 음이온을 게터링하거나 또는 플루오라이드 층을 용해시키는 첨가제가 ASR 안정성을 개선시키고 가넷 표면 전하 전달 임피던스의 변동성을 감소시킨다는 것을 제시한다. 본 개시내용은, 예를 들어, 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 및 다른 이러한 첨가제가 HF 오염으로부터 초래될 수 있는 계면 ASR 증가를 감소시킨다는 것을 증명한다. 본 개시내용은 또한 이들 첨가제가 높은 충전 상태에서의 전압 유지 동안 ASR 증대를 완화시킨다는 것을 증명한다. 일부 예에서, 첨가제는 TTSPi와 함께 선행 술폰 공-용매를 포함하고, 이러한 첨가제는 최종 전해질 용액의 균질성을 개선시킨다.

[0017] 상업적으로 실행가능한 재충전식 배터리는 용량 손실 또는 저항 증가 없이 높은 전압 및 높은 충전 상태를 유지하도록 요구된다. 그러나, 이는 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막을 포함하는 고체-상태 배터리의 경우에 문제가 된다. 본 개시내용은 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막 및 액체 전해질을 갖는 캐소드를 포함하는 완전 전기화학 셀에 높은 전압 유지가 적용된 후의 낮고 안정적인 ASR 증대를 증명한다. 본 개시내용은, 예를 들어, 루이스 산 유형 첨가제가 캐소드액과 접촉하고 있는 리튬-스터핑된 가넷 표면을 부동태화시키고 낮은 임피던스 계면을 초래할 수 있다는 것을 증명한다. 첨가제는 음이온 공격으로 인한 가넷 표면에 대한 피해를 감소시킬 수 있다. 예를 들어, PF_6^- 은 열적으로, 높은 전압에서, 및/또는 물의 존재 하에 분해될 수 있다. 리튬-스터핑된 가넷 표면은 PF_6^- 의 여러 분해 부산물과 반응할 것이다. 이론에 얽매이지는 않지만, 본원의 첨가제 중 일부는 반응성 음이온, 예컨대 비제한적으로 PF_6^- 분해 생성물과 착물을 형성함으로써; SEI-유사 부동태화 막으로 가넷 표면을 안정화시킴으로써; 및 LLZO의 표면 상에 형성될 수 있는 LiF 또는 AlF_3 을 용해시킴으로써 PF_6^- 분해를 완화시킬 수 있다. 한 예는 TTSPi이며, 이는 음이온과 착물형성하고 가넷 표면을 부동태화시키거나, 또는 LiF 를 용해시킬 수 있다. 보레이트 및 포스파이트 계열의 강한 루이스 산 첨가제가 TTSPi와 유사한 효과를 갖는 것으로 본원에 제시되어 있다.

- [0018] II. 정의
- [0019] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "약"은, 수치, 예를 들어, 15% w/w를 수식할 때, 수식된 수치 및 임의적으로 수치의 $\pm 10\%$ 를 포함하는 상기 수식된 수치 주위의 범위에 포함된 수치를 지칭한다. 예를 들어, 약 15% w/w는 15% w/w 뿐만 아니라 13.5% w/w, 14% w/w, 14.5% w/w, 15.5% w/w, 16% w/w 또는 16.5% w/w를 포함한다. 예를 들어, "약 75°C"는 75°C 뿐만 아니라 68°C, 69°C, 70°C, 71°C, 72°C, 73°C, 74°C, 75°C, 76°C, 77°C, 78°C, 79°C, 80°C, 81°C, 82°C 또는 83°C를 포함한다.
- [0020] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "주위 조건"은 실온 및 자연적 분위기 예컨대 대략 78% N₂ & 21% O₂를 포함하고/거나; 또한 수분이 존재하는 행성 지구의 대기를 지칭한다. 주위 조건은 적어도 1%의 상대 습도를 갖는, 표준 온도 및 압력을 포함한다.
- [0021] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "어닐링"은 소결된 전해질 박막이 환원 분위기 예컨대 비제한적으로 아르곤, 수소 또는 그의 조합 하에 200°C 내지 1000°C에서 가열되는 공정을 지칭한다. 어닐링 공정의 예는 2018년 5월 8일에 허여된 미국 특허 번호 9,966,630 B2 (발명의 명칭: ANNEALED GARNET ELECTROLYTE SEPARATORS)에 기재되어 있으며, 그의 전체 내용은 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.
- [0022] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원"은 군으로부터의 단일 구성원, 군으로부터의 하나 초과와 구성원, 또는 군으로부터의 구성원의 조합을 포함한다. A, B 및 C로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원은, 예를 들어, A 단독, B 단독, 또는 C 단독, 뿐만 아니라 A와 B 뿐만 아니라 A와 C 뿐만 아니라 B와 C 뿐만 아니라 A와 B와 C, 또는 A와 B와 C의 임의의 조합을 포함한다.
- [0023] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "ASR"은 면적 비저항을 지칭한다.
- [0024] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "오염물"은 원래 물질로부터의 화학적 편차를 지칭한다. 리튬-스터핑된 가넷의 오염물은 리튬-스터핑된 가넷 이외의 임의의 물질 예컨대, 비제한적으로, 리튬 카르보네이트, 리튬 히드록시드, 리튬 옥시드, 리튬 퍼옥시드, 그의 수화물, 그의 산화물, 또는 그의 조합을 포함할 수 있으며, 여기서 산화물 및 리튬 옥시드는 리튬-스터핑된 가넷을 포함하지 않는다. 가넷의 오염물은 리튬-스터핑된 가넷이 아닌, 수산화물, 과산화물, 산화물, 탄산염, 및 그의 조합을 포함할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다.
- [0025] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "전해질"은 이온 전도성 및 전기 절연성 물질을 지칭한다. 전해질은 전해질을 통한 이온, 예를 들어, Li⁺의 전도를 허용하면서, 재충전식 배터리의 양극 및 음극을 전기적으로 절연하는데 유용하다.
- [0026] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "캐소드액"은 전기화학 셀의 양극 공간 내에 한정된 액체 또는 겔 전해질을 지칭한다. 캐소드액은 또한 양극 활성 물질과 친밀하게 혼합되거나, 또는 그를 둘러싸고 접촉하거나, 또는 그와 접촉하여 Li⁺를 위한 활성 물질로의 및 활성 물질로부터의 이온성 경로를 제공하는 Li 이온 전도체를 지칭한다. 캐소드액은 또한 액체, 겔, 반-액체, 반-고체, 중합체, 및/또는 고체 중합체 이온 전도체일 수 있다. 일부 예에서, 캐소드액은 본원에 제시된 겔을 포함한다. 일부 예에서, 겔 전해질은 본원에 제시된 니트릴, 디니트릴, 유기 황-포함 용매, 또는 그의 조합을 포함하는, 본원에 제시된 임의의 전해질을 포함한다.
- [0027] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "겔 전해질"은, 달리 명시되지 않는 한, 적합한 Li⁺ 이온 전도성 겔 또는 액체-기재 전해질, 예를 들어, 미국 특허 번호 5,296,318 (발명의 명칭: RECHARGEABLE LITHIUM INTERCALATION BATTERY WITH HYBRID POLYMERIC ELECTROLYTE)에 제시된 것들을 지칭한다. 겔 전해질은 실온에서 10⁻⁵ S/cm 초과와 리튬 이온 전도성, 0.05-0.95의 리튬 운반율, 및 임의의 온도에서 손실 탄성률보다 더 큰 저장 탄성률을 갖는다. 겔 전해질은 중합체 매트릭스, 중합체를 겔화시키는 용매, 및 Li⁺ 이온 및 음이온으로 적어도 부분적으로 해리되는 리튬 함유 염을 포함할 수 있다. 대안적으로, 겔 전해질은 다공성 중합체 매트릭스, 기공을 충전하는 용매, 및 Li⁺ 이온 및 음이온으로 적어도 부분적으로 해리되는 리튬 함유 염을 포함할 수 있으며, 여기서 기공은 10 μm 미만의 하나의 길이 척도를 갖는다.
- [0028] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "전기화학 셀" 또는 "배터리 셀"은, 달리 명시되지 않는 한, 양극 및 음극을 포함하며, 전해질을 사용하여 이들 둘 사이에 이온성 연결이 이루어지는 단일 셀을 의미하여야 한다. 일부 실시양태에서, 배터리 또는 모듈은 하나의 컨테이너에 봉입된 다수의 양극 및/또는 다수의 음극, 즉, 전기화학 셀의 스택을 포함한다. 대칭 셀은, 달리 명시되지 않는 한, 고체-상태 전해질에 의해 분리된 2개의 Li 금속 애노드

를 갖는 셀이다.

- [0029] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "전기화학 스택"은, 각각 적어도 음극 (예를 들어, Li, LiC₆), 양극 (예를 들어, 임의적으로 캐소드액 또는 겔 전해질과 조합된, Li-니켈-망가니즈-옥시드 또는 FeF₃), 및 양극과 음극 사이에서 그와 접촉하고 있는 고체 전해질 (예를 들어, 본원에 제시된 리튬-스터핑된 가넷 전해질)을 포함하는 하나 이상의 유닛을 지칭한다. 일부 예에서, 고체 전해질과 양극 사이에 겔 전해질을 포함하는 추가의 층이 있다. 전기화학 스택은 하나의 이들 상기 언급된 유닛을 포함할 수 있다. 전기화학 스택은 전기적 연결 (예를 들어, 직렬 또는 병렬 전기적 접속)로 배열된 여러 개의 이들 상기 언급된 유닛을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 전기화학 스택이 여러 개의 유닛을 포함할 때, 유닛은 칼럼으로 함께 층화되거나 또는 적층된다. 일부 예에서, 전기화학 스택이 여러 개의 유닛을 포함할 때, 유닛은 어레이로 함께 층화되거나 또는 적층된다. 일부 예에서, 전기화학 스택이 여러 개의 유닛을 포함할 때, 스택은 1개의 음극이 2개 이상의 양극에 의해 공유되도록 배열된다. 대안적으로, 일부 예에서, 전기화학 스택이 여러 개의 유닛을 포함할 때, 스택은 1개의 양극이 2개 이상의 음극에 의해 공유되도록 배열된다. 달리 명시되지 않는 한, 전기화학 스택은 1개의 양극, 1개의 고체 전해질, 및 1개의 음극을 포함하고, 임의적으로 양극과 고체 전해질 사이에 겔 전해질 층을 포함한다.
- [0030] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "직접적으로 접촉하는"은 2종의 물질이 이온 또는 전자 흐름을 전도할 정도로 충분히 서로 접촉하도록 하는 2종의 물질의 병렬배치를 지칭한다. 본원에 사용된 바와 같이, 직접 접촉은 서로와 접촉하고 있으며, 직접 접촉하고 있는 2종의 물질 사이에 위치한 어떠한 물질도 갖지 않는 2종의 물질을 지칭한다.
- [0031] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "전기화학 장치"는 전기화학 반응, 예를 들어, 전환 화학 반응 예컨대 $3\text{Li} + \text{FeF}_3 \leftrightarrow 3\text{LiF} + \text{Fe}$ 에 의해 전기 또는 전류를 작동시키거나 또는 생성하는 Li-2차 배터리와 같은 에너지 저장 장치를 지칭하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0032] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "막" 또는 "박막"은 두께 0.5 mm 미만 및 두께 10 nm 초과인 얇은 멤브레인을 지칭한다. 박막은 또한 측방향 치수가 5 mm 초과이다. "막" 또는 "박막"은 연속 공정 예컨대 테이프-캐스팅, 슬립 캐스팅, 또는 스크린-프린팅에 의해 제조될 수 있다.
- [0033] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "막 두께"는 막의 상부 표면과 하부 표면 사이의 거리, 또는 측정된 거리 중앙값을 지칭한다. 본원에 사용된 바와 같이, 상부 표면 및 하부 표면은 가장 큰 표면적을 갖는 막의 면을 지칭한다. 본원에 사용된 바와 같이, 두께는 횡단면 스캐닝 전자 현미경검사에 의해 측정된다.
- [0034] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "펠릿"은 여러 형상과 크기 중 임의의 것, 예를 들어, 원통형, 직사각형, 또는 구형으로 압축된 벌키 물질의 소단위를 지칭한다. 압축된 물질은 디스크-형상이며, 직경 5 - 20 cm 및 높이 0.5 내지 2 cm일 수 있다. 전형적으로, 압축된 물질은 디스크-형상이며, 직경 10 cm 및 높이 1 cm이다. 펠릿은 또한 펠릿으로 압축된 물질의 결합을 용이하게 하기 위한 추가의 작용제를 포함할 수 있다. 일부 예에서, 이들 추가의 작용제는 결합제로서 지칭되고, 폴리(에틸렌)옥시드와 같은 중합체를 포함할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다. 일부 예에서, 폴리비닐 부티랄이 결합제로서 사용된다. 펠릿은 전형적으로 분말 물질의 집합체를 프레스에서 프레스함으로써 제조된다. 이러한 프레스는 분말 물질이 서로에 부착하도록 하고, 프레스 전의 분말 물질의 집합체의 밀도와 비교 시 분말 물질의 집합체의 밀도를 증가시킨다. 일부 경우에, 분말 물질은 프레스 동안 가열되고/거나 전류가 분말 물질을 통해 통과된다.
- [0035] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "프레스된 펠릿"은 펠릿을 추가로 압축하기 위해 압력 (예를 들어, 5000 PSI)에 적용된 펠릿을 지칭한다.
- [0036] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "리튬 스퍼핑된 가넷"은 가넷 결정 구조와 관련된 결정 구조를 특징으로 하는 산화물을 지칭한다. 2015년 4월 9일에 공개되고 2014년 10월 7일에 14/509,029로서 출원된 미국 특허 출원 공개 번호 U.S. 2015/0099190은 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 상기 출원에는 고체-상태 리튬 재충전식 배터리에 사용된 Li-스터핑된 가넷 고체-상태 전해질이 기재되어 있다. 이들 Li-스터핑된 가넷은 일반적으로 $\text{Li}_a\text{La}_b\text{M}'\text{cM}''_d\text{Zr}_e\text{O}_f$, $\text{Li}_a\text{La}_b\text{M}'\text{cM}''_d\text{Ta}_e\text{O}_f$, 또는 $\text{Li}_a\text{La}_b\text{M}'\text{cM}''_d\text{Nb}_e\text{O}_f$ (여기서 $4 < a < 8.5$, $1.5 < b < 4$, $0 \leq c \leq 2$, $0 \leq d \leq 2$; $0 \leq e < 2.5$, $10 < f < 13$ 이고, M' 및 M''은 각각, 각각의 경우에 독립적으로 Ga, Al, Mo, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb 및 Ta로부터 선택된), 또는 $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{Al}_d\text{Me}''_e\text{O}_f$ (여기서 $5 < a < 8.5$; $2 < b < 4$; $0 < c \leq 2.5$; $0 \leq d < 2$; $0 \leq e < 2$ 및 $10 < f < 13$ 이고, Me''은 Ga, Nb, Ta, V, W, Mo 및 Sb로부터 선택된 금속임)에 따른 조성 및 미국 특허 출원 공개 번호 U.S. 2015/0099190에 달리 기재된 바와 같은 조성을 갖는다. 본원에 사용된 바와 같이, 리튬-스터핑된 가

넷, 및 가넷은 일반적으로 $\text{Li}_{7.0}\text{La}_3(\text{Zr}_{t1} + \text{Nb}_{t2} + \text{Ta}_{t3})\text{O}_{12} + 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 포함하나 이에 제한되지는 않으며; 여기서 $\text{La}:(\text{Zr}/\text{Nb}/\text{Ta})$ 비가 3:2이도록 ($t1+t2+t3 = 2$)이다. 또한, 본원에 사용된 가넷은 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_F + y\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 포함하나 이에 제한되지는 않으며, 여기서 x 는 5.5 내지 9의 범위이고; y 는 0.05 내지 1의 범위이다. 이들 예에서, 아래첨자 x , y , 및 F 는 가넷이 전하 중성이 되도록 선택된다. 일부 예에서, x 는 7이고, y 는 1.0이다. 일부 예에서, x 는 5이고, y 는 1.0이다. 일부 예에서, x 는 6이고, y 는 1.0이다. 일부 예에서, x 는 8이고, y 는 1.0이다. 일부 예에서, x 는 9이고, y 는 1.0이다. 일부 예에서, x 는 7이고, y 는 0.35이다. 일부 예에서, x 는 5이고, y 는 0.35이다. 일부 예에서, x 는 6이고, y 는 0.35이다. 일부 예에서, x 는 8이고, y 는 0.35이다. 일부 예에서, x 는 9이고, y 는 0.35이다. 일부 예에서, x 는 7이고, y 는 0.7이다. 일부 예에서, x 는 5이고, y 는 0.7이다. 일부 예에서, x 는 6이고, y 는 0.7이다. 일부 예에서, x 는 8이고, y 는 0.7이다. 일부 예에서, x 는 9이고, y 는 0.7이다. 일부 예에서, x 는 7이고, y 는 0.75이다. 일부 예에서, x 는 5이고, y 는 0.75이다. 일부 예에서, x 는 6이고, y 는 0.75이다. 일부 예에서, x 는 8이고, y 는 0.75이다. 일부 예에서, x 는 9이고, y 는 0.75이다. 일부 예에서, x 는 7이고, y 는 0.8이다. 일부 예에서, x 는 5이고, y 는 0.8이다. 일부 예에서, x 는 6이고, y 는 0.8이다. 일부 예에서, x 는 8이고, y 는 0.8이다. 일부 예에서, x 는 9이고, y 는 0.8이다. 일부 예에서, x 는 7이고, y 는 0.5이다. 일부 예에서, x 는 5이고, y 는 0.5이다. 일부 예에서, x 는 6이고, y 는 0.5이다. 일부 예에서, x 는 8이고, y 는 0.5이다. 일부 예에서, x 는 9이고, y 는 0.5이다. 일부 예에서, x 는 7이고, y 는 0.4이다. 일부 예에서, x 는 5이고, y 는 0.4이다. 일부 예에서, x 는 6이고, y 는 0.4이다. 일부 예에서, x 는 8이고, y 는 0.4이다. 일부 예에서, x 는 9이고, y 는 0.4이다. 일부 예에서, x 는 7이고, y 는 0.3이다. 일부 예에서, x 는 5이고, y 는 0.3이다. 일부 예에서, x 는 6이고, y 는 0.3이다. 일부 예에서, x 는 8이고, y 는 0.3이다. 일부 예에서, x 는 9이고, y 는 0.3이다. 일부 예에서, x 는 7이고, y 는 0.22이다. 일부 예에서, x 는 5이고, y 는 0.22이다. 일부 예에서, x 는 6이고, y 는 0.22이다. 일부 예에서, x 는 8이고, y 는 0.22이다. 일부 예에서, x 는 9이고, y 는 0.22이다. 또한, 본원에 사용된 바와 같이, 가넷은 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + y\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 한 실시양태에서, 본원의 Li-스터핑된 가넷은 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 조성을 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 본원의 Li-스터핑된 가넷은 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 조성을 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 본원의 Li-스터핑된 가넷은 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.22\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 조성을 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 본원의 Li-스터핑된 가넷은 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 조성을 갖는다. 특징의 다른 실시양태에서, 본원의 Li-스터핑된 가넷은 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 조성을 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 본원의 Li-스터핑된 가넷은 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.75\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 조성을 갖는다.

[0037] 본원에 사용된 바와 같이, 가넷은 YAG-가넷 (즉, 이트륨 알루미늄 가넷, 또는 예를 들어 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)을 포함하지 않는다. 본원에 사용된 바와 같이, 가넷은 실리케이트-기재 가넷 예컨대 파이로프, 알만딘, 스페사르틴, 그로슬라, 해소나이트, 또는 시나몬-스톤, 차보라이트, 우바로바이트 및 안드라다이트 및 고용체 파이로프-알만딘-스페사라이트 및 우바로바이트-그로슬라-안드라다이트를 포함하지 않는다. 본원의 가넷은 화학식 $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ (여기서 X 는 Ca, Mg, Fe, 및, 또는, Mn이고; Y 는 Al, Fe, 및, 또는, Cr임)을 갖는 네소실리케이트를 포함하지 않는다.

[0038] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "리튬 계면 저항"은 Li^+ 이온의 혼입에 대한 물질의 계면 저항을 지칭한다. 리튬 계면 ASR ($\text{ASR}_{\text{계면}}$)은 계면 저항 ($R_{\text{계면}}$)으로부터, $\text{ASR}_{\text{계면}} = R_{\text{계면}} \cdot A/2$ (여기서 A 는 분리막과 접촉하고 있는 전극의 면적이고, 2의 인자는 셀이 대칭인 것으로 가정하여, 2개의 계면을 설명함)를 통해 계산된다.

[0039] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "양극"은 양이온, 예를 들어, Li^+ 가 배터리의 방전 동안 그를 향해 전도되는 2차 배터리 내 전극을 지칭한다. 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "음극"은 양이온, 예를 들어, Li^+ 가 배터리의 방전 동안 그로부터 전도되는 2차 배터리 내 전극을 지칭한다. Li-금속 전극 및 전환 화학 전극 (즉, 활성 물질; 예를 들어, NiF_x)으로 구성된 배터리에서, 전환 화학 물질을 갖는 전극이 양극으로서 지칭된다. 일부 통상의 사용법에서, 캐소드가 양극 대신에 사용되고, 애노드가 음극 대신에 사용된다. Li-2차 배터리가 충전될 때, Li 이온은 양극 (예를 들어, NiF_x)으로부터 음극 (Li-금속)을 향해 전도된다. Li-2차 배터리가 방전될 때, Li 이온은 음극 (예를 들어, Li-금속; 즉, 애노드)으로부터 양극 (예를 들어, NiF_x ; 즉, 캐소드)을 향해 전도된다.

[0040] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "분리막"은, Li^+ 이온을 전도하고, 전자에 대해 실질적으로 절연성이며, 전기화

학 셀 또는 재충전식 배터리에서 양극과 음극 사이의 물리적 배리어 또는 스페이서로서 사용하기에 적합한 고체 전해질을 지칭한다. 본원에 사용된 바와 같이, 분리막은 분리막의 리튬 이온 전도성이 분리막의 전자 전도성보다 적어도 10^3 배, 전형적으로 10^6 배 더 클 때 전자에 대해 실질적으로 절연성이다. 달리 명백하게 명시되지 않는 한, 본원에 사용된 바와 같이, 분리막은 리튬 금속과 접촉하고 있을 때 안정적이다.

[0041] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 " Li^+ 이온-전도성 분리막"은, Li^+ 이온을 전도하고, 전자에 대해 실질적으로 절연성이며 (예를 들어, 리튬 이온 전도성이 전자 전도성보다 적어도 10^3 배, 종종 10^6 배 더 큼), 전기화학 셀에서 양극과 음극 사이의 물리적 배리어 또는 스페이서로서 작용하는 전해질을 지칭한다.

[0042] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "고체 분리막", "고체 전해질", "고체-상태 분리막", 및 "고체-상태 전해질"은, 실온에서 고체이고 적어도 50 vol%의 세라믹 물질을 포함하는 Li^+ 이온-전도성 분리막을 지칭한다.

[0043] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "표면"은 2종의 상이한 상, 화학물질, 또는 물질 상태 사이의 계면에 또는 그 근처에 존재하는 물질 또는 물질의 일부를 지칭한다. 표면은 2종의 상이한 상 또는 물질 상태 (예를 들어, 고체-기체, 액체-기체, 또는 고체-액체) 사이의 접촉 구역이다. 예를 들어, 서로와 직접 접촉하고 있는 2종의 고체의 계면이 표면이다. 예를 들어, 박막 가넷 분리막은 공기에 노출될 때, 공기와 접촉하는 분리막의 주변부 또는 외측 부분에 의해 만들어진 표면을 갖는다. 직사각형-형상의 분리막의 경우에, 둘 다가 개별적으로 개별 4개의 측면 표면 각각보다 더 큰 총 기하학적 표면적을 갖는 상부 및 하부 표면이 존재한다. 이러한 직사각형-형상의 분리막 예에서, 상부 및 하부 표면의 어느 한 쪽보다 더 작은 기하학적 표면적을 각각 갖는 4개의 측면 표면이 존재한다. 디스크-형상의 분리막의 경우에, 둘 다가 개별적으로 디스크-형상의 분리막의 원주면보다 더 큰 기하학적 표면적을 갖는 상부 및 하부 표면이 존재한다. 정사각형 또는 직사각형 형상의 표면의 경우에, 기하학적 표면적은 표면의 길이에 표면의 폭을 곱함으로써 계산된다. 디스크-형상의 표면의 경우에, 기하학적 표면적은 π 에 디스크의 반경 제곱을 곱함으로써, 즉, πr^2 (여기서 r 은 디스크 표면의 반경임)에 의해 계산된다. 디스크의 측면의 경우에, 기하학적 표면적은 디스크 원주에 디스크의 측면의 폭을 곱함으로써 계산된다. 전기화학 셀에 전해질로서 사용될 때, 상부 또는 하부 표면은 음극 (예를 들어, Li 금속), 양극 (즉, 캐소드 또는 캐소드 내 캐소드액), 및/또는 분리막과 양극 사이에 배치된 층 또는 접착 결합제와 직접적으로 접촉하는 분리막의 표면이다. 표면은 z -축 물리적 치수보다 더 크거나, 또는 더 확장된 x - 및 y -축 물리적 치수를 갖는 구역에 의해 정의되며, 여기서 z -축 치수는 표면에 수직이다. 표면의 깊이, 조도 또는 두께는 분자 수준 (0.1 내지 10 나노미터)의 크기 또는 최대 1, 2, 3, 4 또는 5 μm 일 수 있다.

[0044] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "상부 및 하부 표면"은 2개 초과와 표면을 갖는 물질에 대해 가장 큰 총 기하학적 표면적을 갖는 2개의 표면을 지칭한다. 예를 들어, 직사각형은 6개의 표면 - 4개의 측면 표면 및 1개의 상부 표면 및 1개의 하부 표면을 갖는다. 이러한 직사각형에서, 서로 평행한 1개의 상부 표면 및 1개의 하부 표면이 존재한다. 직사각형에서, 상부 및 하부 표면 둘 다에 수직인 4개의 측면 표면이 존재한다. 직사각형에서, 상부 및 하부 표면은 개별적으로 개별 4개의 측면 표면 각각의 총 기하학적 표면적보다 더 큰 총 기하학적 표면적을 갖는다.

[0045] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "플루오린화된"은 플루오린 또는 플루오라이드를 포함하는 화학 종의 존재를 지칭한다.

[0046] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "플루오린화된 표면"은, XPS 또는 NMR에 의해 결정 시, 플루오라이드가 결합되거나 또는 혼입된 표면을 지칭한다. 달리 명백하게 명시되지 않는 한, 플루오린화된 표면 특색은 XPS에 의해 결정된다.

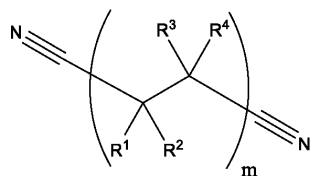
[0047] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "옥시플루오린화된"은 산소 및 플루오린, 또는 산소 및 플루오라이드를 포함하는 화학 종의 존재를 지칭한다.

[0048] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "옥시플루오린화된 표면"은, XPS 또는 NMR에 의해 결정 시, 산소 및 플루오린이 결합되거나 또는 혼입된 표면을 지칭한다. 달리 명백하게 명시되지 않는 한, 옥시플루오린화된 표면 특색은 XPS에 의해 결정된다.

[0049] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "실질적으로 함유하지 않는"은 XPS 검출가능 한계 미만의 화학 종의 존재를 지칭한다. 예를 들어, 그의 표면 상에 Li_2CO_3 을 실질적으로 함유하지 않는 리튬-스터핑된 가넷은 표면 상에 Li_2CO_3 을 XPS에 의해 측정된 1 원자% 미만의 양으로 갖는다. 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "미량의 오염물"은

XPS 검출가능 한계 미만의 화학 종의 존재를 지칭한다.

[0050] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "디니트릴" 또는 "디니트릴 용매"는 쇠의 양쪽 말단이 시아노 (즉, $-C\equiv N$) 기로 종결된 선형 탄화수소 쇠를 지칭한다. 디니트릴 용매의 예는 화학식 (I)을 특징으로 한다:



(I) ;

[0051]

[0052] 여기서:

[0053] R^1 , R^2 , R^3 , 및 R^4 는, 각각의 경우에 독립적으로, $-CN$, $-NO_2$, $-CO_2$, $-SO_4$, $-H$, $-SO_3$, $-SO_2$, $-CH_2-SO_3$, $-CHF-SO_3$, $-CF_2-SO_3$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, 및 $-I$ 로부터 선택되고; 여기서 아래첨자 m 은 1 내지 1000의 정수이다.

[0054] 일부 예시적인 니트릴 및 디니트릴 용매는 아디포니트릴 (헥산디니트릴), 아세토니트릴, 벤조니트릴, 부탄디니트릴 (숙시노니트릴), 부티로니트릴, 데칸니트릴, 에톡시아세토니트릴, 플루오로아세토니트릴, 글루타로니트릴, 헥산니트릴, 헵타니트릴, 헵타디니트릴, 이소-부티로니트릴, 말로노니트릴 (프로판디니트릴), 말로노디니트릴, 메톡시아세토니트릴, 니트로아세토니트릴, 노난니트릴, 노난디니트릴, 옥탄디니트릴 (수베로디니트릴), 옥탄니트릴, 프로판니트릴, 펜타니트릴, 펜타디니트릴, 세바코니트릴 (데칸디니트릴), 숙시노니트릴 및 그의 조합을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 일부 예에서, 조합은 혼화성 조합이다.

[0055] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "유기 황-포함 용매"는 에틸 메틸 술폰, 디메틸 술폰, 술폴란, 알릴 메틸 술폰, 부타디엔 술폰, 부틸 술폰, 메틸 메탄술포네이트, 및 디메틸 술페이트로부터 선택된 용매를 지칭한다.

[0056] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "결합 층"은 2개의 다른 층 사이의, 예를 들어, 캐소드와 고체 분리막 사이의 이온 전도성 층을 지칭한다. 예시적인 결합 층은, 그의 전체 내용이 모든 목적을 위해 그 전문으로 본원에 참조로 포함된 2017년 11월 16일에 공개된 미국 특허 출원 공개 번호 2017-0331092에 제시된 겔 전해질, 및 관련된 분리막 결합제를 포함한다.

[0057] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "HOMO" 또는 "최고 점유 분자 궤도"는, 진공 에너지를 기준으로 할 때, 최고 점유 분자 궤도를 점유하는 전자의 에너지를 지칭한다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "LUMO"는 "최저 비점유 분자 궤도"를 지칭한다. HOMO 및 LUMO 에너지 준위는 진공 준위를 기준으로 한 DFT 계산에 의해 계산된다. 달리 명시되지 않는 한, DFT 계산은 B3LYP 교환 및 상관 범함수 및 6-311++g** 바탕함수 집합을 사용한다.

[0058] 본원에 사용된 바와 같이, 어구 "안정성 윈도우"는 물질이 전기화학 셀에서 물질의 기능을 현저하게 또는 상당히 하게 저하시키는 어떠한 반응도 나타내지 않는 전압 범위를 지칭한다. 이는 전기화학 셀에서 충전/방전 사이클링 동안 셀 저항 및 쿨롱 효율을 측정함으로써 측정될 수 있다. 안정성 윈도우 내의 전압 (즉, 안정성 윈도우 내의 작업 전극 vs 기준 전극)의 경우에는, 셀 저항의 증가가 낮다. 예를 들어, 이러한 저항 증가는 100 사이클당 1% 미만일 수 있다. 예를 들어, 물질은 4V v. Li에서 안정적이다. 또 다른 예의 경우에, 물질은 4V v. Li 이상에서 안정적이다. 또 다른 예의 경우에, 물질은 4V, 4.1V, 4.2V, 4.3V, 4.4V, 4.5V, 4.6V, 4.7V, 4.8V, 4.9V, 5V, 5.1V 또는 5.2V v. Li에서 안정적이다. 예를 들어, 물질은 5.2V v. Li 이상에서 안정적이다.

[0059] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "높은 전압-안정적 캐소드액"은 실온에서 1주 동안 높은 전압에서 유지될 때, 캐소드액의 이온 전도성을 현저하게 또는 상당히 하게 저하시키는 방식으로 높은 전압 (Li 금속 대비 4.2 V 이상)에서 반응하지 않는 캐소드액을 지칭한다. 본원에서, 이온 전도성의 현저한 또는 상당한 저하는 한 자릿수 이상의 이온 전도성의 감소이다. 예를 들어, 캐소드액이 $10E-3$ S/cm의 이온 전도성을 갖고, 4.2V 이상으로 충전될 때 캐소드액이 $10E-4$ S/cm의 이온 전도성을 가지면, 캐소드액은 그의 이온 전도성이 4.2V 이상에서 현저하게 및 상당히 하게 저하되므로 상기 전압에서 안정적이지 않다. 본원에 사용된 바와 같이, 높은 전압은 리튬 금속 기준 전극 (0V에 있음) 대비 (즉, v. Li) 4V 이상을 의미한다. 높은 전압은 또한 더 높은 전압, 예를 들어, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 5.0 V 또는 그 초과를 지칭할 수 있다.

[0060] 본원에 사용된 바와 같이, "4V v. Li 이상에서 안정적인"은 리튬 금속 애노드 대비 4V 이상의 높은 전압에서 이

온 전도성을 현저하게 또는 상당히게 저하시키는 방식으로 반응하지 않는 물질을 지칭한다. 본원에 사용된 바와 같이, "4V, 4.1V, 4.2V, 4.3V, 4.4V, 4.5V, 4.6V, 4.7V, 4.8V, 4.9V, 5.0V, 5.1V 또는 5.2V v. Li에서 안정적인"은 열거된 리튬 금속 애노드 대비 전압에서 이온 전도성을 현저하게 또는 상당히게 저하시키는 방식으로 반응하지 않는 물질을 지칭한다.

[0061] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "화학적으로 상용성인"은, 물질이 서로에 물리적으로 노출될 수 있고 물질이 전기화학 성능을 현저하게 또는 상당히게 저하시키는 방식으로 반응하지 않는다면 2종 이상의 물질 또는 화합물이 서로 화학적으로 상용성임을 의미한다. 본원에서, 전기화학 성능은 이온 전도성 또는 면적-비저항 (ASR)을 지칭한다. 이온 전도성의 현저한 또는 상당한 저하는 한 자릿수 이상의 저하이다. ASR의 현저한 또는 상당한 저하는 실온에서 1주 동안 유지될 때 2배 이상의 저하이다.

[0062] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "LiBETI"는 리튬 비스(퍼플루오로에탄술포닐)이미드를 지칭한다.

[0063] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "LiTFSI"는 리튬 비스(트리플루오로메탄)술포이미드를 지칭한다.

[0064] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "LiFSI"는 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드를 지칭한다.

[0065] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "LiBOB"는 리튬 비스(옥살레이토)보레이트를 지칭한다.

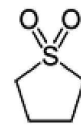
[0066] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "XPS"는 천분율 범위의 원소 조성, 실험식, 화학적 상태 및 물질 내에 존재하는 원소의 전자적 상태를 측정하는 표면-감수성 정량적 분광분석 기술인 X선 광전자 분광분석법을 지칭한다.

[0067] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "LLZO"는 리튬-란타넘-지르코늄-산소-함유 화합물을 지칭한다. 화합물이 가넷 결정 구조로 결정화되면, LLZO는 상기 정의된 바와 같은 리튬-스터핑된 가넷이다.

[0068] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "GITT"는 정전류식 간헐적 적정 기술을 지칭한다.

[0069] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "EIS"는 전기화학 임피던스 분광분석법을 지칭한다.

[0070] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "ECS"는 에틸렌 카르보네이트 및 술포란의 혼합물을 지칭한다. 본원에서, 술포



란은 하기에 제시된 시클릭 술포 구조를 갖는 테트라히드로티오펜 1,1-디옥시드를 지칭한다:

[0071] 본원에 사용된 바와 같이, "EDS"는 에너지 분산 분광분석법을 지칭한다.

[0072] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "SCN"은 숙시노니트릴을 지칭한다.

[0073] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "리튬 염"은 실온에서 고체이며, 용매 예컨대 EMC에 침지될 때 적어도 부분적으로 해리되는 리튬-함유 화합물을 지칭한다. 리튬 염은 LiPF_6 , LiBOB , LiTFSi , LiFSI , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiI , LiBETI , 또는 LiBF_4 를 포함할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다.

[0074] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "카르보네이트 용매"는 카르보네이트 기 $\text{C}(=\text{O})(\text{O}^-)$ 를 함유하는 용매의 부류를 지칭한다. 카르보네이트 용매는 에틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디메틸 에틸렌 카르보네이트, 이소부틸렌 카르보네이트, 니트로에틸 카르보네이트, 모노플루오로에틸렌 카르보네이트, 플루오로메틸 에틸렌 카르보네이트, 1,2-부틸렌 카르보네이트, 메틸 프로필 카르보네이트, 이소프로필 메틸 카르보네이트 등을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

[0075] 본원에 사용된 바와 같이, 면적-비저항 (ASR)은, 달리 명시되지 않는 한, 아르빈(Arbin) 또는 바이올로지(Biologic)를 사용하여 전기화학 사이클링에 의해 측정된다.

[0076] 본원에 사용된 바와 같이, 이온 전도성은 전기 임피던스 분광분석법 방법에 의해 측정된다.

[0077] 본원에 사용된 바와 같이, "강한 루이스 산"은 F, OH, HF, PF_6 , 및/또는 H_2O , 또는 그의 음이온, 예를 들어, H^+ 와 경쟁적으로 결합할 수 있는 루이스 산으로서, H^+ 보다 잘 결합할 수 있는 것을 지칭한다. 관련 기술분야에서 루이스 산은 공여자 화합물 또는 종으로부터 전자를 수용할 수 있는 화학 종으로서 공지되어 있다. 전형적인 루이스 산은 양이온 H^+ 이다. 강한 루이스 산의 예는 리튬 비스(퍼플루오로에탄술포닐)이미드 (LiBETI), 비스

(트리플루오로메탄)술폰이미드 (LiTFSI), LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , 및 리튬 비스(플루오로술폰닐)이미드 (LiFSI)를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

[0078] III. 전기화학 셀

[0079] 한 실시양태에서, 양극, 음극, 및 그들 사이의 고체-상태 전해질을 포함하는 전기화학 셀이 본원에 제시된다. 양극은 리튬 염; 술폰란, 1,3-프로판 술폰, 술폰렌, 티오펜, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 제1 용매; 제2 용매; 및 강한 루이스 산 첨가제를 포함하는 캐소드액을 포함한다. 고체-상태 전해질은 리튬-스터핑된 가넷을 포함하고; 음극은 리튬 금속을 포함한다.

[0080] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 술폰란으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 1,3-프로판 술폰으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 술폰렌으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 티오펜으로부터 선택된다.

[0081] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 고체-상태 전해질은 박막이다.

[0082] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 고체-상태 전해질은 소결된 리튬-스터핑된 가넷 박막이다.

[0083] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 LiPF_6 , 리튬 비스(퍼플루오로에탄술폰닐)이미드 (LIBETI), 비스(트리플루오로메탄)술폰이미드 리튬 염 (LiTFSI), LiBF_4 , LiAsF_6 , 리튬 비스(플루오로술폰닐)이미드 (LiFSI), 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0084] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 LiPF_6 로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 리튬 비스(퍼플루오로에탄술폰닐)이미드 (LIBETI)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 비스(트리플루오로메탄)술폰이미드 (LiTFSI)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 LiBF_4 로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 LiAsF_6 로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 리튬 비스(플루오로술폰닐)이미드 (LiFSI)로부터 선택된다.

[0085] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M 내지 2.0 M의 농도로 존재한다.

[0086] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M 내지 1.5 M의 농도로 존재한다.

[0087] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 1.0M 내지 1.4 M의 농도로 존재한다.

[0088] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 또는 1.5 M의 농도로 존재한다.

[0089] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 약 0.5 M, 약 0.55 M, 약 0.6 M, 약 0.65 M, 약 0.7 M, 약 0.75 M, 약 0.8 M, 약 0.85 M, 약 0.9 M, 약 0.95 M, 또는 약 1.5 M의 농도로 존재한다.

[0090] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.5 M 내지 약 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 약 0.5 M, 약 0.55 M, 약 0.6 M, 약 0.65 M, 약 0.7 M, 약 0.75 M, 약 0.8 M, 약 0.85 M, 약 0.9 M, 약 0.95 M, 약 1.0 M, 약 1.05, 약 1.10, 약 1.15, 약 1.2, 약 1.25, 약 1.30, 약 1.35, 약 1.4, 약 1.45, 또는 약 1.5 M이다.

[0091] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.5 M 내지 약 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 1.0 M, 1.05, 1.10, 1.15, 1.2, 1.25, 1.30, 1.35, 1.4, 1.45, 또는 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.55 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.6 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.65 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.7 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.75 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.8 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.85 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.9 M이다.

상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.95 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.55 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.6 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.65 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.7 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.75 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.8 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.85 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.9 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.95 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 솔폴란이다.

[0092] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 또는 1.5 M의 농도로 존재한다.

[0093] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.5 M 내지 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 1.0 M, 1.05, 1.10, 1.15, 1.2, 1.25, 1.30, 1.35, 1.4, 1.45, 또는 1.5 M이다.

[0094] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.5 M 내지 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 1.0 M, 1.05, 1.10, 1.15, 1.2, 1.25, 1.30, 1.35, 1.4, 1.45, 또는 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.55 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.6 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.65 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.7 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.75 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.8 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.85 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.9 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.95 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.55 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.6 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.65 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.7 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.75 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.8 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.85 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.9 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.95 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 솔폴란이다.

[0095] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디메틸 카르보네이트 (DMC), 에틸-메틸 카르보네이트 (EMC), 프로필메틸 카르보네이트, 니트로에틸 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 (PC), 디에틸 카르보네이트 (DEC), 메틸 프로필 카르보네이트 (MPC), 2,5-디옥사헥산디오산 디메틸 에스테르, 테트라히드로푸란 (THF), γ -부티로락톤 (GBL), 감마 부틸-락톤, 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), 플루오로메틸 에틸렌 카르보네이트 (FMEC), 트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트 (F-EMC), 플루오린화된 3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)-1,1,2,2-테트라플루오로프로판/1,1,2,2-테트라플루오로-3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)프로판 (F-EPE), 플루오린화된 시클릭 카르보네이트 (F-AEC), 디옥솔란, 프로프-1-엔-1,3-술폰 (PES), 솔폴란, 아세토니트릴 (ACN), 숙시노니트릴 (SCN), 피멜로니트릴, 수베로니트릴, 프로피오니트릴, 프로판디니트릴, 글루타로니트릴 (GLN), 아디포니트릴 (ADN), 헥산디니트릴, 펜탄디니트릴, 아세토페논, 이소포론, 벤조니트릴, 에틸 프로피오네이트, 메틸 프로피오네이트, 메틸렌 메탄디술포네이트, 디메틸 술폰레이트, 디메틸 술폰 (DMSO), 에틸 아세테이트, 메틸 부티레이트, 디메틸 에테르 (DME), 디에틸 에테르, 디옥솔란, 메틸 벤조에이트, 2-메틸-5-옥소옥솔

란-2-카르보니트릴, 및 그의 조합으로부터 선택된다. 일부 예에서, 조합은 혼화성 조합이다.

- [0096] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 에틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 (DMC), 에틸-메틸 카르보네이트 (EMC), 프로필렌 카르보네이트 (PC), 디에틸 카르보네이트 (DEC), 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), 프로프-1-엔-1,3-술포 (PES), 술폴란, 아세토니트릴 (ACN), 숙시노니트릴 (SCN), 글루타로니트릴 (GLN), 아디포니트릴 (ADN), 및 그의 조합으로부터 선택된다. 일부 예에서, 용매의 조합은 혼화성인 조합이다.
- [0097] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 에틸렌 카르보네이트로부터 선택된다.
- [0098] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 20℃에서 15 mPa-s 미만의 점도를 갖는다.
- [0099] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 200 ppm 미만, 또는 150 ppm 미만, 또는 100 ppm 미만, 또는 60 ppm 미만, 또는 50 ppm 미만, 또는 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만, 또는 20 ppm 미만, 또는 10 ppm 미만의 물 함량을 갖는다.
- [0100] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 선행 술포로부터 선택된 제3 용매를 추가로 포함한다.
- [0101] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 선행 술포는 0 vol% 내지 15 vol%로 존재한다.
- [0102] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 선행 술포는 5 vol% 내지 10 vol%로 존재한다.
- [0103] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 선행 술포는 에틸 메틸 술포, 디메틸 술포, 디부틸 술포, 알릴 메틸 술포, 에틸 술포, 디프로필 술포, 에틸 페닐 술포, 디에틸 술페이트, 디메틸 술페이트, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 예에서, 용매의 조합은 혼화성인 조합이다.
- [0104] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 선행 술포는 디부틸술포, 디프로필술포, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0105] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 용매의 공용 혼합물이다.
- [0106] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 30℃ 미만에서 용융한다.
- [0107] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 술폴란은 가장 큰 부피 퍼센트로 캐소드액에 존재하는 용매이다.
- [0108] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매 대 제1 용매의 비는 30:70 vol/vol (v/v) 내지 50:50 v/v이다.
- [0109] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매 대 제1 용매의 비는 50:50 v/v 또는 45:55 v/v이다.
- [0110] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매 대 제1 용매의 비는 약 50:50 v/v 또는 약 45:55 v/v이다.
- [0111] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 술폴란이고, 여기서 제2 용매는 EC이고, 여기서 E C:술폴란의 비는 30:70 v/v 내지 50:50 v/v이다.
- [0112] 일부 예에서, EC:술폴란의 비는 45:55 vol%이다. 일부 예에서, EC:술폴란의 비는 3:7 내지 5:5 v/v의 범위일 수 있지만, 45:55 vol%일 수도 있다.
- [0113] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 술폴란이고, 여기서 제2 용매는 EC이고, 여기서 E C:술폴란의 비는 50:50 또는 45:55 v/v이다.
- [0114] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 F, OH, HF, PF₆, 및/또는 H₂O와 경쟁적으로 결합한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 그것이 LiPF₆에 결합하는 것보다 더 강하게 F, OH, HF, PF₆, 및/또는 H₂O와 경쟁적으로 결합한다.
- [0115] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 F, OH, HF, PF₆, 및 H₂O와 경쟁적으로 결합한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 그것이 LiPF₆에 결합하는

것보다 더 강하게 F, OH, HF, PF₆, 및 H₂O와 경쟁적으로 결합한다.

- [0116] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 PF₆의 음이온 분해 생성물과 경쟁적으로 결합한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 그것이 LiPF₆에 결합하는 것보다 더 강하게 F, OH, HF, PF₆, 및/또는 H₂O와 경쟁적으로 결합한다.
- [0117] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 리튬-스터핑된 가넷의 표면과 경쟁적으로 결합한다.
- [0118] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산은 그것이 리튬 비스(퍼플루오로에탄술포닐)이미드 (LIBETI), 비스(트리플루오로메탄)술포늄이미드 리튬 염 (LiTFSI), LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, 및 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드 (LiFSI)로 이루어진 군으로부터 선택된 리튬 염에 결합하는 것보다 더 강하게 리튬-스터핑된 가넷의 표면에 결합한다.
- [0119] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 HF로부터의 F⁻ 게터이다. F⁻ 게터는 HF의 존재 하에 F⁻를 격리하거나, 또는 그와 반응하거나, 또는 그와 결합하는 종을 지칭한다. 또한 게터는 스캐빈저로서 지칭될 수 있다. 예를 들어, F⁻ 게터는 HF의 존재 하에 F⁻를 스캐빈징하는 종을 지칭한다. F⁻ 게터의 예는 문헌 [HAN et al., "Distinct Reaction Characteristics of Electrolyte Additives for High-Voltage Lithium-Ion Batteries: Tris(trimethylsilyl) Phosphite, Borate, and Phosphate," *Electrochimica Acta* 215 (2016) 455-465, 및 QI et al., "Lifetime limit of tris(trimethylsilyl) phosphite as electrolyte additive for high voltage lithium ion batteries," *RSC Adv.*, 2016, 6, 38342-38349, 10.1039/C6RA06555D]에 개시되어 있다. 이들 공개물에 예시된 이러한 F⁻ 게터가 모든 가능한 F⁻ 게터를 총망라한 것은 아니다.
- [0120] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 H₂O로부터의 OH⁻ 게터이다. OH⁻ 게터는 H₂O의 존재 하에 OH⁻를 격리하거나, 또는 그와 반응하거나, 또는 그와 결합하는 종을 지칭한다. 또한 게터는 스캐빈저로서 지칭될 수 있다. 예를 들어, OH⁻ 게터는 H₂O의 존재 하에 OH⁻를 스캐빈징하는 종을 지칭한다. OH⁻ 게터의 예는 문헌 [HAN et al., "Distinct Reaction Characteristics of Electrolyte Additives for High-Voltage Lithium-Ion Batteries: Tris(trimethylsilyl) Phosphite, Borate, and Phosphate," *Electrochimica Acta* 215 (2016) 455-465, 및 QI et al., "Lifetime limit of tris(trimethylsilyl) phosphite as electrolyte additive for high voltage lithium ion batteries," *RSC Adv.*, 2016, 6, 38342-38349, 10.1039/C6RA06555D]에 개시되어 있다. 이들 공개물에 예시된 이러한 OH⁻ 게터가 모든 가능한 OH⁻ 게터를 총망라한 것은 아니다.
- [0121] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 3가 포스파이트, 포스페이트, 또는 보레이트 화합물이다.
- [0122] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (TTSPi), 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트 (TTSP), 트리메톡시보록신 (C₃H₉B₃O₆, TMOBX), 비닐렌 카르보네이트 (VC), 비닐 에틸렌 카르보네이트 (VEC), 메틸렌 메탄 디술포네이트 (MMDS), 프로프-1-엔-1,3 술포 (PES), 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), LiTFSi, LiBOB, 1,3-프로판 술포 (PS), 숙시노니트릴, 메틸렌 메탄디술포네이트 (MMDS), 트리메틸렌 술포이트 (TMS), 트리알릴 포스페이트 (TAP), 트리스(트리메틸실릴) 보레이트 (TMSB) 또는 트리스(펜타플루오로페닐)보란 (TPFPB), 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 예에서, 용매의 조합은 혼화성인 조합이다.
- [0123] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 TTSPi 및/또는 TTSP이다.
- [0124] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 TTSPi 및 TTSP로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0125] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 TMOBX 및 비닐렌 카르보네이트의 조합이다.

- [0126] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 VC이다.
- [0127] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 VC 및 MMDS의 조합이다.
- [0128] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 VC 및/또는 PES의 조합이다.
- [0129] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 PES, MDS, 및 TTSP의 조합이다.
- [0130] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 2 wt% PES를 포함한다.
- [0131] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 1 wt% MMDS 및 1 wt% TTSPi를 포함한다.
- [0132] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 1.4M LiPF₆, 45 v/v EC, 50 v/v 솔폴란, 및 5v/v 디부틸술폰을 포함한다.
- [0133] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산은 0.2 wt% 내지 5 wt%로 존재하며, 여기서 wt%는 염 + 용매 혼합물의 총 순 질량을 기준으로 한다.
- [0134] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 화학식 Li_xLa₃Zr₂O₁₂ + yAl₂O₃을 특징으로 하며, 여기서 x는 5.8 내지 7.0이고, y는 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 또는 1.0이다.
- [0135] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 Li_ALa_BM'_CM''_DZr_EO_F, Li_ALa_BM'_CM''_DTa_EO_F, 및 Li_ALa_BM'_CM''_DNb_EO_F로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 4<A<8.5, 1.5<B<4, 0≤C<2, 0≤D<2; 0<E<2, 10<F<14이고, 여기서 M' 및 M''은 각각 독립적으로 Al, Mo, W, Nb, Ga, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 및 Ta로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0136] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 화학식 Li_ALa_BM'_CM''_DZr_EO_F를 특징으로 하며, 여기서 4<A<8.5, 1.5<B<4, 0≤C≤2, 0≤D≤3; 0<E≤2, 10<F<14이고, 여기서 M' 및 M''은 각각 독립적으로 Al, Mo, W, Nb, Ga, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 및 Ta로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0137] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 Li_aLa_bZr_cAl_dMe''_eO_f로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 5<a<7.7; 2<b<4; 0<c<2.5; 0<d<2; 0≤e<2, 10<f<14이고, 여기서 Me''은 Nb, Ta, V, W, Mo, 및 Sb로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이다.
- [0138] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 Li_aLa_bZr_cAl_dO_f로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 5<a<7.7; 2<b<4; 0<c<2.5; 0<d<2; 10<f<14이다.
- [0139] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 Li_xLa₃Zr₂O₁₂ · 0.35Al₂O₃으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 4<x<8.5이다.
- [0140] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 Li_xLa₃Zr₂O₁₂ · 0.5Al₂O₃으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 4<x<8.5이다.
- [0141] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 Li_xLa₃Zr₂O₁₂ · 0.65Al₂O₃으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 4<x<8.5이다.
- [0142] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 Li_xLa₃Zr₂O₁₂ · Al₂O₃으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 4<x<8.5이다.
- [0143] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 하기 용액 중 어느 하나로부터 선택된 캐소드액을 포함한다: (a) 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 솔폴란, 및 1.0 M LiPF₆; (b) 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 솔폴란, 및 1.4 M LiPF₆; (c) 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 솔폴란, 및 1.5 M LiPF₆; (d) 에틸렌 카르보네이트:솔폴란, 및 1.0 M LiPF₆; 여기서 에틸렌 카르보네이트:솔폴란의 비는 3:7 내지 5:5 vol/vol의 범위임; (e) 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 솔폴란, 및 1.4 M LiPF₆; (f) 에틸렌 카르보네이트:솔폴란, 및 1.5 M LiPF₆; 여기서 에틸렌 카르보네이트:솔폴란의 비는 3:7 내지 5:5 vol/vol의 범위임;

45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 술폴란, 및 1.5 M LiPF_6 ; (g) 5 vol% 디부틸 또는 디프로필 술폰; 45 vol% EC; 50 vol% 술폴란; 1.0 M LiPF_6 및 2 wt% TTSPi; (h) 5 vol% 디부틸 또는 디프로필 술폰; 45 vol% EC; 50 vol% 술폴란; 1.4M LiPF_6 및 2 wt% TTSPi; (i) 5 vol% 디부틸 또는 디프로필 술폰; 45 vol% EC; 50 vol% 술폴란; 1.5 M LiPF_6 및 2 wt% TTSPi; (j) 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 술폴란, 및 1 M LiPF_6 및 0.3 중량 퍼센트 (wt%) 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (TTSPi); (k) 5 부피 퍼센트 (vol%) 디프로필 술폰과 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 50 vol% 술폴란, 및 1 M LiPF_6 및 0.3 중량 퍼센트 (wt%) TTSPi; (l) 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 술폴란, 및 1M LiPF_6 및 2 중량 퍼센트 (wt%) 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (TTSPi); (m) 5 부피 퍼센트 (vol%) 디프로필 술폰과 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 50 vol% 술폴란, 및 1 M LiPF_6 및 2 중량 퍼센트 (wt%) TTSPi.

[0144] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 하기 용액 중 어느 하나로부터 선택된 캐소드액을 포함한다: (a) 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 0.5 M - 2.0 M LiPF_6 ; (b) 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF_6 ; (c) 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF_6 ; (d) 에틸렌 카르보네이트:술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF_6 ; 여기서 에틸렌 카르보네이트:술폴란의 비는 3:7 내지 5:5 vol/vol의 범위임; (e) 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF_6 ; (f) 에틸렌 카르보네이트:술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF_6 ; 여기서 에틸렌 카르보네이트:술폴란의 비는 3:7 내지 5:5 vol/vol의 범위임; 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF_6 ; (g) 3-8 vol% 디부틸 또는 디프로필 술폰; 40-60 vol% EC; 50 vol% 술폴란; 0.5-2.0 M LiPF_6 및 1-4 wt% TTSPi; (h) 3-7 vol% 디부틸 또는 디프로필 술폰; 40-60 vol% EC; 40-60 vol% 술폴란; 0.5-2.0M LiPF_6 및 1-4 wt% TTSPi; (i) 4-6 vol% 디부틸 또는 디프로필 술폰; 40-60 vol% EC; 40-60 vol% 술폴란; 0.5-2.0 M LiPF_6 및 1-3 wt% TTSPi; (j) 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 1 M LiPF_6 및 0.3 중량 퍼센트 (wt%) 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (TTSPi); (k) 4-6 부피 퍼센트 (vol%) 디프로필 술폰과 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF_6 및 0.1-0.6 중량 퍼센트 (wt%) TTSPi; (l) 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF_6 및 1-5 중량 퍼센트 (wt%) 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (TTSPi); (m) 4-6 부피 퍼센트 (vol%) 디프로필 술폰과 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF_6 및 1-3 중량 퍼센트 (wt%) TTSPi.

[0145] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 하기 용액 중 어느 하나로부터 선택된 캐소드액을 포함한다: (a) 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 술폴란, 및 1.0 M LiPF_6 ; (b) 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 술폴란, 및 1.4 M LiPF_6 ; (c) 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 술폴란, 및 1.5 M LiPF_6 ; (d) 에틸렌 카르보네이트:술폴란, 및 1.0 M LiPF_6 ; 여기서 에틸렌 카르보네이트:술폴란의 비는 3:7 내지 5:5 vol/vol의 범위임; (e) 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 술폴란, 및 1.4 M LiPF_6 ; (f) 에틸렌 카르보네이트:술폴란, 및 1.5 M LiPF_6 ; 여기서 에틸렌 카르보네이트:술폴란의 비는 3:7 내지 5:5 vol/vol의 범위임; 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 술폴란, 및 1.5 M LiPF_6 ; (g) 5 vol% 디부틸 또는 디프로필 술폰; 45 vol% EC; 50 vol% 술폴란; 1.0 M LiPF_6 및 2 wt% TTSPi; (h) 5 vol% 디부틸 또는 디프로필 술폰; 45 vol% EC; 50 vol% 술폴란; 1.4M LiPF_6 및 2 wt% TTSPi; (i) 5 vol% 디부틸 또는 디프로필 술폰; 45 vol% EC; 50 vol% 술폴란; 1.5 M LiPF_6 및 2 wt% TTSPi; (j) 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 술폴란, 및 1 M LiPF_6 및 0.3 중량 퍼센트 (wt%) 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (TTSPi); (k) 5 vol% 디프로필 술폰과 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 50 vol% 술폴란, 및 1 M LiPF_6 및 0.3 중량 퍼센트 (wt%) TTSPi; (l) 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 술폴란, 및 1M LiPF_6 및 2 중량 퍼센트 (wt%) 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (TTSPi); (m) 5 부피 퍼센트 (vol%) 디프로필 술폰과 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 50 vol% 술폴란, 및 1 M LiPF_6 및 2 중량 퍼센트 (wt%) TTSPi.

[0146] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol%

술폴란, 및 0.5 M - 2.0 M LiPF₆의 용액을 포함하는 캐소드액을 포함한다.

- [0147] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF₆의 용액을 포함하는 캐소드액을 포함한다.
- [0148] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 40-60vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60vol% 술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF₆의 용액을 포함하는 캐소드액을 포함한다.
- [0149] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 에틸렌 카르보네이트:술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF₆의 용액으로서; 여기서 에틸렌 카르보네이트:술폴란의 비는 3:7 내지 5:5 vol/vol의 범위인 용액을 포함하는 캐소드액을 포함한다.
- [0150] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF₆의 용액을 포함하는 캐소드액을 포함한다.
- [0151] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 에틸렌 카르보네이트:술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF₆의 용액으로서; 여기서 에틸렌 카르보네이트:술폴란의 비는 3:7 내지 5:5 vol/vol의 범위이고; 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF₆인 용액을 포함하는 캐소드액을 포함한다.
- [0152] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 3-8 vol% 디부틸 또는 디프로필 술폰; 40-60 vol% EC; 50 vol% 술폴란; 0.5-2.0 M LiPF₆ 및 1-4 wt% TTSPi의 용액을 포함하는 캐소드액을 포함한다.
- [0153] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 3-7 vol% 디부틸 또는 디프로필 술폰; 40-60 vol% EC; 40-60 vol% 술폴란; 0.5-2.0M LiPF₆ 및 1-4 wt% TTSPi의 용액을 포함하는 캐소드액을 포함한다.
- [0154] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 4-6 vol% 디부틸 또는 디프로필 술폰; 40-60 vol% EC; 40-60 vol% 술폴란; 0.5-2.0 M LiPF₆ 및 1-3 wt% TTSPi의 용액을 포함하는 캐소드액을 포함한다.
- [0155] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 1 M LiPF₆ 및 0.3 중량 퍼센트 (wt%) 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (TTSPi)의 용액을 포함하는 캐소드액을 포함한다.
- [0156] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 4-6 부피 퍼센트 (vol%) 디프로필 술폰과 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF₆ 및 0.1-0.6 중량 퍼센트 (wt%) TTSPi의 용액을 포함하는 캐소드액을 포함한다.
- [0157] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF₆ 및 1-5 중량 퍼센트 (wt%) 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (TTSPi)의 용액을 포함하는 캐소드액을 포함한다.
- [0158] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 4-6 부피 퍼센트 (vol%) 디프로필 술폰과 40-60 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 40-60 vol% 술폴란, 및 0.5-2.0 M LiPF₆ 및 1-3 중량 퍼센트 (wt%) TTSPi의 용액을 포함하는 캐소드액을 포함한다.
- [0159] IV. 리튬-스터핑된 가넷 전해질 분리막
- [0160] 일부 예에서, 강한 루이스 산의 표면 층을 갖는 리튬-스터핑된 가넷 전해질이 본원에 제시된다.
- [0161] 일부 예에서, 강한 루이스 산으로 부동태화된 적어도 하나의 표면을 갖는 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 전해질이 본원에 제시된다.
- [0162] 일부 예에서, 실질적으로 도 7-17 중 어느 하나에 제시된 바와 같은 표면 층을 갖는 리튬-스터핑된 가넷 전해질이 본원에 제시된다.
- [0163] V. 전기화학 셀을 제조하는 방법
- [0164] 하기 단계를 포함하는, 전기화학 셀을 제조하는 방법: 캐소드액으로 침윤된 양극을 제공하며, 캐소드액은 리튬

염; 술폴란, 1,3-프로판 술폴란, 술폴렌, 티오펜, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 제1 용매; 제2 용매; 및 강한 루이스 산 첨가제를 포함하는 것인 단계; 소결된 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막을 제공하는 단계; 및 소결된 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막을 양극에 접촉시키는 단계.

- [0165] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 접촉은 소결된 리튬-스터핑된 가넷 박막 또는 펠렛의 한 면과 양극의 한 면 사이에 이루어진다.
- [0166] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 방법은 리튬 금속을 포함하는 음극을 제공하는 것을 포함한다.
- [0167] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 고체-상태 전해질은 박막이다.
- [0168] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 고체-상태 전해질은 소결된 리튬-스터핑된 가넷 박막이다.
- [0169] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 LiPF_6 , 리튬 비스(퍼플루오로에탄술폴닐)이미드 (LIBETI), 비스(트리플루오로메탄)술폴이미드 리튬 염 (LiTFSI), LiBF_4 , LiAsF_6 , 리튬 비스(플루오로술폴닐)이미드 (LiFSI), 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0170] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M 내지 2.0 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M 내지 1.5 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 1.0 M 내지 1.4 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 또는 1.5 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M 내지 2.0 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M 내지 1.5 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 1.0M 내지 1.4 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 또는 1.5 M의 농도로 존재한다.
- [0171] 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M 내지 2.0 M의 농도의, LiPF_6 , 리튬 비스(퍼플루오로에탄술폴닐)이미드 (LIBETI), 비스(트리플루오로메탄)술폴이미드 리튬 염 (LiTFSI), LiBF_4 , LiAsF_6 , 리튬 비스(플루오로술폴닐)이미드 (LiFSI)로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0172] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 약 0.5 M, 약 0.55 M, 약 0.6 M, 약 0.65 M, 약 0.7 M, 약 0.75 M, 약 0.8 M, 약 0.85 M, 약 0.9 M, 약 0.95 M, 또는 약 1.5 M의 농도로 존재한다.
- [0173] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.5 M 내지 약 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 약 0.5 M, 약 0.55 M, 약 0.6 M, 약 0.65 M, 약 0.7 M, 약 0.75 M, 약 0.8 M, 약 0.85 M, 약 0.9 M, 약 0.95 M, 약 1.0 M, 약 1.05, 약 1.10, 약 1.15, 약 1.2, 약 1.25, 약 1.30, 약 1.35, 약 1.4, 약 1.45, 또는 약 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.5 M 내지 약 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 1.0 M, 1.05, 1.10, 1.15, 1.2, 1.25, 1.30, 1.35, 1.4, 1.45, 또는 1.5 M이다.
- [0174] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.5 M 내지 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 1.0 M, 1.05, 1.10, 1.15, 1.2, 1.25, 1.30, 1.35, 1.4, 1.45, 또는 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.5 M 내지 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 1.0 M, 1.05, 1.10, 1.15, 1.2, 1.25, 1.30, 1.35, 1.4, 1.45, 또는 1.5 M이다.
- [0175] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.55 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.6 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.65 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.7 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.75 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.8 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.85 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.9 M이

다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.95 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.55 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.6 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.65 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.7 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.75 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.8 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.85 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.9 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.95 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 솔폴란이다.

[0176] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.55 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.6 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.65 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.7 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.75 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.8 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.85 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.9 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.95 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.55 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.6 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.65 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.7 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.75 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.8 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.85 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.9 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.95 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 솔폴란이다.

[0177] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디메틸 카르보네이트 (DMC), 에틸-메틸 카르보네이트 (EMC), 프로필메틸 카르보네이트, 니트로에틸 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 (PC), 디에틸 카르보네이트 (DEC), 메틸 프로필 카르보네이트 (MPC), 2,5-디옥사헥산디오산 디메틸 에스테르, 테트라히드로푸란 (THF), γ -부티로락톤 (GBL), 감마 부틸-락톤, 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), 플루오로메틸 에틸렌 카르보네이트 (FMEC), 트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트 (F-EMC), 플루오린화된 3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)-1,1,2,2-테트라플루오로프로판/1,1,2,2-테트라플루오로-3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)프로판 (F-EPE), 플루오린화된 시클릭 카르보네이트 (F-AEC), 디옥솔란, 프로프-1-엔-1,3-솔톤 (PES), 솔폴란, 아세토니트릴 (ACN), 숙시노니트릴 (SCN), 피멜로니트릴, 수베로니트릴, 프로피오니트릴, 프로판디니트릴, 글루타로니트릴 (GLN), 아디포니트릴 (ADN), 헥산디니트릴, 펜탄디니트릴, 아세토페논, 이소포론, 벤조니트릴, 에틸 프로피오네이트, 메틸 프로피오네이트, 메틸렌 메탄디술포네이트, 디메틸 술페이트, 디메틸 술폭시드 (DMSO), 에틸 아세테이트, 메틸 부티레이트, 디메틸 에테르 (DME), 디에틸 에테르, 디옥솔란, 메틸 벤조에이트, 2-메틸-5-옥소옥솔란-2-카르보니트릴, 및 그의 조합으로부터 선택된다. 일부 예에서, 조합은 혼화성인 조합이다.

[0178] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디메틸 카르보네이트 (DMC)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 에틸-메틸 카르보네이트 (EMC)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 프로필메틸 카르보네이트로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 니트로에틸 카르보네이트로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 프로필렌 카르보네이트 (PC)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디에틸 카르보네이트 (DEC)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 메틸 프로필 카르보네이트 (MPC)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 2,5-디옥사헥산디오산 디메틸 에스테르, 테트라히드로푸란 (THF)으로부터

선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 γ -부티로락톤 (GBL)으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 감마 부틸-락톤으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 플루오로메틸 에틸렌 카르보네이트 (FMEC)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트 (F-EMC)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 플루오린화된 3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)-1,1,2,2-테트라플루오로프로판/1,1,2,2-테트라플루오로-3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)프로판 (F-EPE)으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 플루오린화된 시클릭 카르보네이트 (F-AEC)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디옥솔란으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 프로프-1-엔-1,3-술폰 (PES)으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 술폴란으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 아세토니트릴 (ACN)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 숙시노니트릴 (SCN)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 피멜로니트릴로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 수베로니트릴로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 프로피오니트릴로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 프로판디니트릴로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 글루타로니트릴 (GLN)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 아디포니트릴 (ADN)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 헥사디니트릴로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 펜타디니트릴로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 아세토페논으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 이소포론으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 벤조니트릴로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 에틸 프로피오네이트로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 메틸 프로피오네이트로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 메틸렌 메탄디술포네이트로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디메틸 술포이트로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디메틸 술폰 (DMSO)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 에틸 아세테이트로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 메틸 부티레이트로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디메틸 에테르 (DME)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디에틸 에테르로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디옥솔란으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 메틸 벤조에이트로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 2-메틸-5-옥소옥솔란-2-카르보니트릴로부터 선택된다. 일부 예에서, 조합은 혼화성인 조합이다.

- [0179] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 에틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 (DMC), 에틸-메틸 카르보네이트 (EMC), 프로필렌 카르보네이트 (PC), 디에틸 카르보네이트 (DEC), 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), 프로프-1-엔-1,3-술폰 (PES), 술폴란, 아세토니트릴 (ACN), 숙시노니트릴 (SCN), 글루타로니트릴 (GLN), 아디포니트릴 (ADN), 및 그의 조합으로부터 선택된다.
- [0180] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 에틸렌 카르보네이트로부터 선택된다.
- [0181] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 20℃에서 15 mPa-s 미만의 점도를 갖는다.
- [0182] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 200 ppm 미만, 또는 150 ppm 미만, 또는 100 ppm 미만, 또는 60 ppm 미만, 또는 50 ppm 미만, 또는 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만, 또는 20 ppm 미만, 또는 10 ppm 미만의 물 함량을 갖는다.
- [0183] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 방법은 선형 술폰으로부터 선택된 제3 용매를 추가로 포함한다.
- [0184] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 선형 술폰은 0 vol% 내지 15 vol%로 존재한다.
- [0185] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 선형 술폰은 5 vol% 내지 10 vol%로 존재한다.
- [0186] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 선형 술폰은 에틸 메틸 술폰, 디메틸 술폰, 디부틸 술폰, 알릴 메틸 술폰, 에틸 술폰, 디프로필 술폰, 에틸 페닐 술폰, 디에틸 술포이트, 디메틸 술포이트, 및 그의 조합으로

이루어진 군으로부터 선택된다.

- [0187] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 선형 술폰은 디부틸술폰, 디프로필술폰, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0188] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 용매의 공용 혼합물이다.
- [0189] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 30℃ 미만에서 용융한다.
- [0190] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 술폴란은 가장 큰 부피 퍼센트로 캐소드액에 존재하는 용매이다.
- [0191] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매 대 제1 용매의 비는 30:70 v/v 내지 50:50 v/v이다.
- [0192] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매 대 제1 용매의 비는 50:50 또는 45:55 v/v이다.
- [0193] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 술폴란이고, 여기서 제2 용매는 EC이고, 여기서 E C:술폴란의 비는 30:70 v/v 내지 50:50 v/v이다.
- [0194] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 술폴란이고, 여기서 제2 용매는 EC이고, 여기서 E C:술폴란의 비는 50:50 또는 45:55 v/v이다.
- [0195] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 F, OH, HF, 및/또는 H₂O와 경쟁적으로 결합한다.
- [0196] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 F, OH, HF, 및 H₂O와 경쟁적으로 결합한다.
- [0197] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 리튬-스터핑된 가넷의 표면과 경쟁적으로 결합한다.
- [0198] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산은 그것이 리튬 비스(퍼플루오로에탄술폴닐)이미드 (LIBETI), 비스(트리플루오로메탄)술폴닐이미드 리튬 염 (LiTFSI), LiBF₄, LiAsF₆, 및 리튬 비스(플루오로술폴닐)이미드 (LiFSI)로 이루어진 군으로부터 선택된 리튬 염에 결합하는 것보다 더 강하게 리튬-스터핑된 가넷의 표면에 결합한다.
- [0199] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 HF로부터의 F⁻ 계터이다.
- [0200] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 H₂O로부터의 OH⁻ 계터이다.
- [0201] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 3가 포스파이트, 포스페이트, 또는 보레이트 화합물이다.
- [0202] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (TTSPi), 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트 (TTSP), 트리메톡시보록신 (C₃H₉B₃O₆, TMOBX), 비닐렌 카르보네이트 (VC), 비닐 에틸렌 카르보네이트 (VEC), 메틸렌 메탄 디술폴네이트 (MMDS), 프로프-1-엔-1,3 술폴톤 (PES), 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), LiTFSi, LiBOB, 1,3-프로판 술폴톤 (PS), 숙시노니트릴, 메틸렌 메탄디술폴네이트 (MMDS), 트리메틸렌 술폴레이트 (TMS), 트리알릴 포스페이트 (TAP), 트리스(트리메틸실릴) 보레이트 (TMSB) 또는 트리스(펜타플루오로페닐)보란 (TPFPB), 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0203] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (TTSPi)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트 (TTSP)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 트리메톡시보록신 (C₃H₉B₃O₆, TMOBX)으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 비닐렌 카르보네이트 (VC)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 비닐 에틸렌 카르보네이트 (VEC)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 메틸렌 메탄 디술폴네이트 (MMDS)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 프로프-1-엔-1,3-술폴톤

(PES)으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 LiTFSi로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 LiBOB로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 1,3-프로판술포 (PS)으로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 숙시노니트릴로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 메틸렌 메탄디술포네이트 (MMDS)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 트리메틸렌 술페이트 (TMS)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 트리알릴 포스페이트 (TAP)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 트리스(트리메틸실릴) 보레이트 (TMSB)로부터 선택된다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 트리스(펜타플루오로페닐)보란 (TPFPB)으로부터 선택된다.

- [0204] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 TTSPi 및/또는 TTSP이다.
- [0205] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 TTSPi 및 TTSP로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0206] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 TMOBX 및 비닐렌 카르보네이트의 조합이다.
- [0207] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 VC이다.
- [0208] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 VC 및 MMDS의 조합이다.
- [0209] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 VC 및/또는 PES의 조합이다.
- [0210] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 PES, MDS, 및 TTSP의 조합이다.
- [0211] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 2 wt% PES를 포함한다.
- [0212] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 1 wt% MMDS 및 1 wt% TTSPi를 포함한다.
- [0213] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 1.4M LiPF₆, 45 v/v EC, 50 v/v 술폴란, 및 5 v/v 디부틸술포를 포함한다.
- [0214] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 루이스 산은 0.2 wt% 내지 5 wt%로 존재하며, 여기서 wt%는 염 + 용매 혼합물의 총 순 질량을 기준으로 한다.
- [0215] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 화학식 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + y\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 특징으로 하며, 여기서 x는 5.8 내지 7.0이고, y는 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 또는 1.0이다.
- [0216] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$, $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Ta}_E\text{O}_F$, 및 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Nb}_E\text{O}_F$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < A < 8.5$, $1.5 < B < 4$, $0 \leq C < 2$, $0 \leq D < 2$; $0 < E < 2$, $10 < F < 14$ 이고, 여기서 M' 및 M''은 각각 독립적으로 Al, Mo, W, Nb, Ga, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 및 Ta로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 예에서, M' 및 M''은 Al, Mo, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 및 Ta로 이루어진 군으로부터 선택된 동일한 원소이다. 그러나, 달리 명백하게 명시되지 않는 한, M' 및 M''은 동일한 원소가 아니다.
- [0217] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{Al}_d\text{Me}''_e\text{O}_f$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $5 < a < 7.7$; $2 < b < 4$; $0 < c < 2.5$; $0 < d < 2$; $0 \leq e < 2$, $10 < f < 14$ 이고, 여기서 Me''은 Nb, Ta, V, W, Mo, 및 Sb로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이다.
- [0218] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{Al}_d\text{O}_f$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $5 < a < 7.7$; $2 < b < 4$; $0 < c < 2.5$; $0 < d < 2$; $10 < f < 14$ 이다.
- [0219] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < x < 8.5$ 이다.

- [0220] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < x < 8.5$ 이다.
- [0221] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.65\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < x < 8.5$ 이다.
- [0222] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷은 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < x < 8.5$ 이다.
- [0223] VI. 양극 캐소드액을 제조하는 방법
- [0224] 일부 예에서, 캐소드액을 제조하는 방법이 본원에 제시된다. 방법은 리튬 염; 술폴란, 1,3-프로판 술폴론, 술폴렌, 티오펜, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 제1 용매; 제2 용매; 및 강한 루이스 산 첨가제를 혼합하는 것을 포함한다.
- [0225] 일부 예에서, 이러한 캐소드액은 양극이 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막과 접촉하기 전에 그를 침액시키는데 사용된다.
- [0226] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 LiPF_6 , 리튬 비스(퍼플루오로에탄술폴닐)이미드 (LIBETI), 비스(트리플루오로메탄)술폴이미드 리튬 염 (LiTFSI), LiBF_4 , LiAsF_6 , 리튬 비스(플루오로술폴닐)이미드 (LiFSI), 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0227] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 LiPF_6 이다.
- [0228] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 리튬 비스(퍼플루오로에탄술폴닐)이미드 (LIBETI)이다.
- [0229] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 비스(트리플루오로메탄)술폴이미드 리튬 염 (LiTFSI)이다.
- [0230] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 LiBF_4 이다.
- [0231] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 LiAsF_6 이다.
- [0232] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 리튬 비스(플루오로술폴닐)이미드 (LiFSI)이다.
- [0233] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 LiBF_4 또는 LiPF_6 이다.
- [0234] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 LiBF_4 및 LiPF_6 이다.
- [0235] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M 내지 2.0 M의 농도로 존재한다.
- [0236] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M 내지 1.5 M의 농도로 존재한다.
- [0237] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 1.0M 내지 1.4 M의 농도로 존재한다.
- [0238] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 또는 1.5 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M 내지 2.0 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M 내지 1.5 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 1.0M 내지 1.4 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 또는 1.5 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 약 0.5 M, 약 0.55 M, 약 0.6 M, 약 0.65 M, 약 0.7 M, 약 0.75 M, 약 0.8 M, 약 0.85 M, 약 0.9 M, 약 0.95 M, 또는 약 1.5 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.5 M 내지 약 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 약 0.5 M, 약 0.55 M, 약 0.6 M, 약 0.65 M, 약 0.7 M, 약 0.75 M, 약 0.8 M, 약 0.85 M, 약 0.9 M, 약 0.95 M, 약 1.0 M, 약 1.05, 약 1.10, 약 1.15, 약 1.2, 약 1.25, 약 1.30, 약 1.35, 약 1.4, 약 1.45, 또는 약 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 약 0.5 M

내지 약 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 1.0 M, 1.05, 1.10, 1.15, 1.2, 1.25, 1.30, 1.35, 1.4, 1.45, 또는 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.55 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.6 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.65 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.7 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.75 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.8 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.85 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.9 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.95 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 약 0.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 약 0.55 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 약 0.6 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 약 0.65 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 약 0.7 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 약 0.75 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 약 0.8 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 약 0.85 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 약 0.9 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 약 0.95 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 약 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 술폴란이다.

[0239] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 또는 1.5 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M 내지 2.0 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M 내지 1.5 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 1.0M 내지 1.4 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 또는 1.5 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬 염은 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 또는 1.5 M의 농도로 존재한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.5 M 내지 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 1.0 M, 1.05, 1.10, 1.15, 1.2, 1.25, 1.30, 1.35, 1.4, 1.45, 또는 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 용액의 리튬 염의 농도는 0.5 M 내지 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.5 M, 0.55 M, 0.6 M, 0.65 M, 0.7 M, 0.75 M, 0.8 M, 0.85 M, 0.9 M, 0.95 M, 1.0 M, 1.05, 1.10, 1.15, 1.2, 1.25, 1.30, 1.35, 1.4, 1.45, 또는 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.55 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.6 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.65 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.7 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.75 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.8 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.85 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.9 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.95 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.55 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.6 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.65 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.7 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.75 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.8 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.85 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.9 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 0.95 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 농도는 1.5 M이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 술폴란이다.

[0240] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디메틸 카르보네이트 (DMC), 에틸-메틸 카르보네이트 (EMC), 프로필메틸 카르보네이트, 니트로에틸 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 (PC), 디에틸 카르보네이트 (DEC), 메틸 프로필 카르보네이트 (MPC), 2,5-디옥사헥산디오산 디메틸 에스테르, 테트라히드로푸란 (THF), γ -부티로락톤 (GBL), 감마 부틸-락톤, 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), 플루오로메틸 에틸렌 카르보네이트 (FMEC), 트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트 (F-EMC), 플루오린화된 3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡

시)-1,1,2,2-테트라플루오로프로판/1,1,2,2-테트라플루오로-3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)프로판 (F-EPE), 플루오린화된 시클릭 카르보네이트 (F-AEC), 디옥솔란, 프로프-1-엔-1,3-술포 (PES), 술폴란, 아세토니트릴 (ACN), 숙시노니트릴 (SCN), 피멜로니트릴, 수베로니트릴, 프로피오니트릴, 프로판디니트릴, 글루타로니트릴 (GLN), 아디포니트릴 (ADN), 헥산디니트릴, 펜탄디니트릴, 아세토페논, 이소포론, 벤조니트릴, 에틸 프로피오네이트, 메틸 프로피오네이트, 메틸렌 메탄디술포네이트, 디메틸 술페이트, 디메틸 술폰 (DMSO), 에틸 아세테이트, 메틸 부티레이트, 디메틸 에테르 (DME), 디에틸 에테르, 디옥솔란, 메틸 벤조에이트, 2-메틸-5-옥소옥솔란-2-카르보니트릴, 및 그의 조합으로부터 선택된다. 일부 예에서, 조합은 혼화성인 것들이다.

- [0241] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 에틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 (DMC), 에틸-메틸 카르보네이트 (EMC), 프로필렌 카르보네이트 (PC), 디에틸 카르보네이트 (DEC), 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), 프로프-1-엔-1,3-술포 (PES), 술폴란, 아세토니트릴 (ACN), 숙시노니트릴 (SCN), 글루타로니트릴 (GLN), 아디포니트릴 (ADN), 및 그의 조합으로부터 선택된다.
- [0242] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 에틸렌 카르보네이트로부터 선택된다.
- [0243] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 20℃에서 15 mPa-s 미만의 점도를 갖는다.
- [0244] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 200 ppm 미만, 또는 150 ppm 미만, 또는 100 ppm 미만, 또는 60 ppm 미만, 또는 50 ppm 미만, 또는 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만, 또는 20 ppm 미만, 또는 10 ppm 미만의 물 함량을 갖는다.
- [0245] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 방법은 선형 술포로부터 선택된 제3 용매를 추가로 포함한다.
- [0246] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 선형 술포는 0 내지 15 vol%로 존재한다.
- [0247] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 선형 술포는 5 내지 10 vol%로 존재한다.
- [0248] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 선형 술포는 에틸 메틸 술포, 디메틸 술포, 디부틸 술포, 알릴 메틸 술포, 에틸 술포, 디프로필 술포, 에틸 페닐 술포, 디에틸 술페이트, 디메틸 술페이트, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0249] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 선형 술포는 디부틸술포, 디프로필술포, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0250] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 용매의 공용 혼합물이다.
- [0251] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 35℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 34℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 33℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 32℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 31℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 30℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 29℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 28℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 27℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 26℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 25℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 24℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 23℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 22℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 21℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 20℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 19℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 18℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 17℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 16℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 15℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 14℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 13℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 12℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 11℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공용 혼합물은 10℃ 미만에서 용융한다.

용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공융 혼합물은 9℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공융 혼합물은 8℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공융 혼합물은 7℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공융 혼합물은 6℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공융 혼합물은 5℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공융 혼합물은 4℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공융 혼합물은 3℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공융 혼합물은 2℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공융 혼합물은 1℃ 미만에서 용융한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 공융 혼합물은 0℃ 미만에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 34℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 33℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 32℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 31℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 30℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 29℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 28℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 27℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 26℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 25℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 24℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 23℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 22℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 21℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 20℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 19℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 18℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 17℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 16℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 15℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 14℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 13℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 12℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 11℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 10℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 9℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 8℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 7℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 6℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 5℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 4℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 3℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 2℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 1℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 0℃ 초과에서 용융한다. 일부 예에서, 공융 혼합물은 이 단락에서 열거된 온도들 사이의 온도에서 용융한다.

- [0252] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 술폴란은 가장 큰 부피 퍼센트로 캐소드액에 존재하는 용매이다.
- [0253] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매 대 제1 용매의 비는 30:70 v/v 내지 50:50 v/v이다.
- [0254] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매 대 제1 용매의 비는 50:50 v/v 또는 45:55 v/v이다.
- [0255] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 술폴란이고, 여기서 제2 용매는 EC이고, 여기서 E C:술폴란의 비는 30:70 v/v 내지 50:50 v/v이다.
- [0256] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제1 용매는 술폴란이고, 여기서 제2 용매는 EC이고, 여기서 E C:술폴란의 비는 50:50 v/v 또는 45:55 v/v이다.
- [0257] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 F, OH, HF, 및/또는 H₂O와 경쟁적으로 결합한다.
- [0258] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 F, OH, HF, 및 H₂O와 경쟁적으로 결합한다.
- [0259] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 리튬-스터핑된 가넷의 표면과 경쟁적으로 결합한다.
- [0260] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산은 그것이 리튬 비스(퍼플루오로에탄술폴닐)이미드 (LIBETI), 비스(트리플루오로메탄)술폴이미드 리튬 염 (LiTFSI), LiBF₄, LiAsF₆, 및 리튬 비스(플루오로에탄술폴닐)이미드 (LiFSI)로 이루어진 군으로부터 선택된 리튬 염에 결합하는 것보다 더 강하게 리튬-스터핑된 가넷의 표면에 결합한다.

- [0261] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 HF로부터의 F^- 게터이다.
- [0262] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 H_2O 로부터의 OH^- 게터이다.
- [0263] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 3가 포스파이트, 포스페이트, 또는 보레이트 화합물이다.
- [0264] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (TTSPi), 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트 (TTSP), 트리메톡시보록신 ($C_3H_9B_3O_6$, TMOBX), 비닐렌 카르보네이트 (VC), 비닐 에틸렌 카르보네이트 (VEC), 메틸렌 메탄 디술포네이트 (MMDS), 프로프-1-엔-1,3 술포 (PES), 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), LiTFSi, LiBOB, 1,3-프로판 술포 (PS), 숙시노니트릴, 메틸렌 메탄디술포네이트 (MMDS), 트리메틸렌 술포이트 (TMS), 트리알릴 포스페이트 (TAP), 트리스(트리메틸실릴) 보레이트 (TMSB) 또는 트리스(펜타플루오로페닐)보란 (TPFPB), 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0265] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 TTSPi 및/또는 TTSP이다.
- [0266] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 TTSPi 및 TTSP로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0267] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 TMOBX 및 비닐렌 카르보네이트의 조합이다.
- [0268] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 VC이다.
- [0269] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 VC 및 MMDS의 조합이다.
- [0270] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 VC 및/또는 PES의 조합이다.
- [0271] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 PES, MDS, 및 TTSP의 조합이다.
- [0272] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 2 wt% PES를 포함한다.
- [0273] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 강한 루이스 산 첨가제는 1 wt% MMDS 및 1 wt% TTSPi를 포함한다.
- [0274] 일부 예에서, TTSPi는 약 0.5 wt% 내지 약 4 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 3 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 2 wt%, 또는 약 0.5 wt% 내지 약 1 wt%로 캐소드액 용액에 존재한다. 일부 예에서, TTSPi는 약 1 wt% 내지 약 2 wt%로 캐소드액 용액에 존재한다.
- [0275] 일부 예에서, MMDS는 약 0.5 wt% 내지 약 4 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 3 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 2 wt%, 또는 약 0.5 wt% 내지 약 1 wt%로 캐소드액 용액에 존재한다. 일부 예에서, MMDS는 약 1 wt% 내지 약 2 wt%로 캐소드액 용액에 존재한다.
- [0276] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 약 0.5 wt% 내지 약 4 wt% MMDS 및 0.5 wt% 내지 약 4 wt% TTSPi를 포함한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 약 0.5 wt% 내지 약 2 wt% MMDS 및 0.5 wt% 내지 약 2 wt% TTSPi를 포함한다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 약 0.5 wt% 내지 약 1 wt% MMDS 및 0.5 wt% 내지 약 1 wt% TTSPi를 포함한다.
- [0277] 일부 예에서, 캐소드액은 약 1:1의 wt% 비로 MMDS 및 TTSPi를 포함한다. 일부 예에서, 캐소드액은 약 10:1의 wt% 비 내지 약 1:10의 wt% 비로 MMDS 및 TTSPi를 포함한다.
- [0278] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 1.4 M $LiPF_6$, 45 v/v EC, 50 v/v 솔폴란, 및 5 v/v 디부틸술포를 포함한다.
- [0279] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 루이스 산은 0.2 wt% 내지 5 wt%로 존재하며, 여기서 wt%는 염 + 용매 혼합물의 총 순 질량을 기준으로 한다.
- [0280] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 에틸렌 카르보네이트 (EC)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디에틸렌 카르보네이트이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디메틸 카르보네이트 (DMC)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매

는 에틸-메틸 카르보네이트 (EMC)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 프로필메틸 카르보네이트이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 니트로에틸 카르보네이트이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 프로필렌 카르보네이트 (PC)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디에틸 카르보네이트 (DEC)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 메틸 프로필 카르보네이트 (MPC)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 2,5-디옥사핵산디옥산 디메틸 에스테르이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 테트라히드로푸란 (THF)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 γ -부티로락톤 (GBL)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 플루오로메틸 에틸렌 카르보네이트 (FMEC)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트 (F-EMC)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 플루오린화된 3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)-1,1,2,2-테트라플루오로프로판/1,1,2,2-테트라플루오로-3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)프로판 (F-EPE)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 플루오린화된 시클릭 카르보네이트 (F-AEC)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디옥솔란이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 프로프-1-엔-1,3-술폰 (PES)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 술폴란이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 아세토니트릴 (ACN)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 숙시노니트릴 (SCN)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 피멜로니트릴이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 수베로니트릴이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 프로피오니트릴이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 글루타로니트릴 (GLN)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 아디포니트릴 (ADN)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 핵산 디니트릴이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 펜탄디니트릴이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 아세토폰이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 이소포론이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 벤조니트릴이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 에틸 프로피오네이트이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 메틸 프로피오네이트이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 메틸렌 메탄디술폰에이트이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디메틸 술폰에이트이다. 디메틸 술폰 (DMSO). 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 에틸 아세테이트이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 메틸 부티레이트이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디메틸 에테르 (DME)이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디에틸 에테르이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 디옥솔란이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 감마 부틸-락톤이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 메틸 벤조에이트이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 2-메틸-5-옥소옥솔란-2-카르보니트릴이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 제2 용매는 숙시노니트릴 (SCN), 글루타로니트릴 (GLN), 술폴란, 에틸렌 카르보네이트 (EC), 에틸-메틸 카르보네이트 (EMC), 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0281] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 2017년 11월 16일에 공개된 미국 특허 출원 공개 번호 US20170331092A1 (발명의 명칭: Solid electrolyte separator bonding agent)에 개시된 임의의 용액 또는 전해질을 포함하며, 이 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위해 그 전문이 참조로 포함된다.

[0282] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 200 ppm 미만, 또는 150 ppm 미만, 또는 100 ppm 미만, 또는 60 ppm 미만, 또는 50 ppm 미만, 또는 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만, 또는 20 ppm 미만, 또는 10 ppm 미만의 물 함량을 갖는다. 용매의 물 함량 또는 전체 전해질 혼합물 수분은 메틀러 톨레도(Mettler Toledo) C20을 사용하여, 칼 피셔(Karl Fischer) 전기량 적정에 의해 측정된다. 캐소드액 "쿨로매트 (Coulomat) CG-K" 및 애노드액 "히드라날(Hydranal) AK"가 적정에 사용되고, 전해질은 수분 분석을 위한 시스템에 직접적으로 주입된다.

[0283] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 캐소드액은 2017년 11월 16일에 공개된 미국 특허 출원 공개 번호 US20170331092A1 (발명의 명칭: SOLID ELECTROLYTE SEPARATOR BONDING AGENT)에 개시된 것들로부터 선택된 용액을 포함하며, 이 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위해 그 전문이 참조로 포함된다.

- [0284] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 방법의 온도는 약 20℃이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 방법의 온도는 약 25℃이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 방법의 온도는 약 30℃이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 방법의 온도는 약 35℃이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 방법의 온도는 약 40℃이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 방법의 온도는 약 45℃이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 방법의 온도는 약 50℃이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 방법의 온도는 약 55℃이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 방법의 온도는 약 60℃이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 방법의 온도는 20℃, 25℃, 및 30℃로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 소결된 박막 가넷의 적어도 표면이 약 20 내지 약 60℃의 범위의 온도에서 전해질 용액에 침액된다. 일부 실시양태에서, 온도는 20 내지 25℃, 20 내지 30℃, 20 내지 35℃, 20 내지 40℃, 20 내지 45℃, 20 내지 50℃, 25 내지 30℃, 25 내지 35℃, 25 내지 40℃, 30 내지 35℃, 30 내지 40℃, 35 내지 40℃, 35 내지 45℃, 35 내지 50℃, 또는 40 내지 50℃의 범위이다.
- [0285] 일부 실시양태에서, 온도는 약 20℃, 약 25℃, 약 30℃, 약 35℃, 약 40℃, 약 45℃, 약 50℃, 및 약 55℃로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0286] 일부 실시양태에서, 온도는 20℃, 25℃, 30℃, 35℃, 40℃, 45℃, 50℃, 및 55℃로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0287] 일부 실시양태에서, 온도는 35℃, 40℃, 45℃, 50℃, 55℃, 또는 60℃이다.
- [0288] 일부 실시양태에서, 온도는 60℃이다.
- [0289] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 온도는 60℃이다.
- [0290] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 상부 표면, 또는 하부 표면, 또는 이들 둘 다가 플루오린화되고, 미량의 오염물을 포함한다. 일부 예에서, 미량의 오염물은 1.0 wt%, 0.9 wt%, 0.8 wt%, 0.7 wt%, 0.6 wt%, 0.5 wt%, 0.4 wt%, 0.3 wt%, 0.2 wt%, 또는 0.1 wt% 미만이다.
- [0291] VII. 본원에 제시된 캐소드액 또는 전기화학 셀을 사용하는 방법
- [0292] 일부 예에서, 전기화학 셀을 3.9 V (v. Li) 이상의 전압에서 유지시키는 것을 포함하는, 본원에 제시된 전기화학 셀을 사용하는 방법이 본원에 제시된다.
- [0293] 일부 예에서, 전압은 5V (v. Li) 미만이다. 일부 예에서, 전압은 4.9V (v. Li) 미만이다. 일부 예에서, 전압은 4.8V (v. Li) 미만이다. 일부 예에서, 전압은 4.7V (v. Li) 미만이다. 일부 예에서, 전압은 4.6V (v. Li) 미만이다. 일부 예에서, 전압은 4.5V (v. Li) 미만이다. 일부 예에서, 전압은 4.3V (v. Li) 미만이다. 일부 예에서, 전압은 4.2V (v. Li) 미만이다. 일부 예에서, 전압은 4.1V (v. Li) 미만이다. 일부 예에서, 전압은 4V (v. Li) 미만이다. 일부 예에서, 전압은 적어도 1시간, 적어도 1일, 적어도 30일, 또는 적어도 1년 동안 유지된다.
- [0294] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 100% 충전 상태로 있다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 90% 충전 상태로 있다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 80% 충전 상태로 있다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 70% 충전 상태로 있다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 60% 충전 상태로 있다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 50% 충전 상태로 있다.
- [0295] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀은 100% 충전 상태로 있다.
- [0296] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀의 ASR은 적어도 1일 동안 10% 이내로 안정적이다.
- [0297] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀의 ASR은 적어도 30일 동안 10% 이내로 안정적이다.
- [0298] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀의 계면 리튬-스터핑된 가넷/양극 ASR은 적어도 1일 동안 10% 이내로 안정적이다.
- [0299] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전기화학 셀의 계면 리튬-스터핑된 가넷/양극 ASR은 적어도 30일 동안 10% 이내로 안정적이다.
- [0300] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 방법은 전기화학 셀을 0 내지 4.5 V에서 충전하고 방전하는 것을 포함한다.

- [0301] 일부 예에서, 전기화학 셀을 3.9 V (v. Li) 이상의 전압에서 유지시키는 것을 포함하는, 본원에 제시된 전기화학 셀을 사용하는 방법이 본원에 제시된다.
- [0302] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 전압은 5V (v. Li) 미만이다.
- [0303] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 방법은 전기화학 셀을 0 내지 4.5 V에서 충전하고 방전하는 것을 추가로 포함한다.
- [0304] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 본원에 제시된 캐소드액 또는 전기화학 셀을 제공하고, 캐소드액 또는 전기화학 셀을 높은 전압에서 연장된 기간 동안 유지시키는 것을 포함하는 방법이 본원에 제시된다.
- [0305] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 높은 전압은 4 V (v. Li) 초과와 전압이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 높은 전압은 4.1 V (v. Li) 초과와 전압이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 높은 전압은 4.2 V (v. Li) 초과와 전압이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 높은 전압은 4.3 V (v. Li) 초과와 전압이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 높은 전압은 4.4 V (v. Li) 초과와 전압이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 높은 전압은 4.5 V (v. Li) 초과와 전압이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 높은 전압은 5 V (v. Li) 미만의 전압이다.
- [0306] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷 분리막과 양극 사이의 계면은 연장된 기간 동안 ASR의 인지가능한 증가를 제시하지 않는다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR의 인지가능한 증가는 50% 이상의 ASR의 증가이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR의 인지가능한 증가는 40% 이상의 ASR의 증가이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR의 인지가능한 증가는 30% 이상의 ASR의 증가이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR의 인지가능한 증가는 20% 이상의 ASR의 증가이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR의 인지가능한 증가는 10% 이상의 ASR의 증가이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR의 인지가능한 증가는 9% 이상의 ASR의 증가이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR의 인지가능한 증가는 8% 이상의 ASR의 증가이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR의 인지가능한 증가는 7% 이상의 ASR의 증가이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR의 인지가능한 증가는 6% 이상의 ASR의 증가이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR의 인지가능한 증가는 5% 이상의 ASR의 증가이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR의 인지가능한 증가는 4% 이상의 ASR의 증가이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR의 인지가능한 증가는 3% 이상의 ASR의 증가이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR의 인지가능한 증가는 2% 이상의 ASR의 증가이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR의 인지가능한 증가는 1% 이상의 ASR의 증가이다.
- [0307] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 연장된 기간은 적어도 1분이다.
- [0308] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 연장된 기간은 적어도 60분이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 연장된 기간은 적어도 1시간이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 연장된 기간은 적어도 1일이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 연장된 기간은 적어도 1주이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 연장된 기간은 적어도 1개월이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 연장된 기간은 적어도 1년이다. 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 연장된 기간은 10년 미만이다.
- [0309] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷 분리막의 ASR은 적어도 10 mm^2 의 표면적에 걸쳐 10% 초과만큼 변화하지 않는다.
- [0310] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷 분리막의 ASR은 적어도 1일 동안의 시간의 함수로서 10% 초과만큼 변화하지 않는다.
- [0311] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷 분리막의 ASR은 적어도 365일 동안의 시간의 함수로서 10% 초과만큼 변화하지 않는다.
- [0312] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 리튬-스터핑된 가넷 분리막의 ASR은 10% 초과만큼 증가하지 않는다.
- [0313] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, 면적 비저항 (ASR)은 45°C 에서 $100 \Omega \text{ cm}^2$ 미만이다. 일부 예에

서, ASR은 45℃에서 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 또는 10 Ωcm^2 미만이다.

[0314] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR은 45℃에서 30 Ωcm^2 미만이다. 일부 예에서, ASR은 45℃에서 10 Ωcm^2 미만이다. 일부 예에서, ASR은 45℃에서 5 Ωcm^2 미만이다. 일부 예에서, ASR은 25℃에서 30 Ωcm^2 미만이다. 일부 예에서, ASR은 25℃에서 10 Ωcm^2 미만이다.

[0315] 상기한 것 중 임의의 것을 포함한 일부 예에서, ASR 안정성은 도 2 또는 도 5에 제시된 바와 같다. 일부 예에서, ASR은 25℃에서 10 Ωcm^2 미만이다.

[0316] VIII. 장치 및 차량

[0317] 일부 예에서, 본원에 제시된 전해질을 포함하는 전기화학 장치가 본원에 제시된다.

[0318] 일부 예에서, 본원에 제시된 캐소드액을 포함하는 전기화학 장치가 본원에 제시된다.

[0319] 일부 예에서, 본원에 제시된 소결된 리튬-스터핑된 가넷 박막을 포함하는 전기화학 장치가 본원에 제시된다.

[0320] 일부 예에서, 본원에 제시된 전기화학 장치를 포함하는 전기 차량이 본원에 제시된다.

[0321] 일부 예에서, 본원에 제시된 소결된 리튬-스터핑된 가넷 박막을 포함하는 전기화학 장치를 포함하는 전기 차량이 본원에 제시된다.

[0322] 일부 예에서, 본원에 제시된 소결된 리튬-스터핑된 가넷 박막을 포함하는 전기 차량이 본원에 제시된다.

[0323] 본원의 실시예에 제공된 EDS 화학적 분석은, 첨가제가 존재하지 않고 전기화학 셀이 4.2V 초과에서 충전될 때, 리튬-스터핑된 가넷의 표면 화학에서의 변화가 표면 플루오린화 및 카르보네이트의 점진적인 손실과 일치한다는 것을 제시한다.

[0324] 본원의 일부 예에서, 캐소드액으로부터 HF를 탈리하는 것에 추가하여, TTSPi (트리스-트리메틸실릴포스파이트)의 첨가는 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막의 표면을 4.2V 초과에서의 저하 (산화)에 대해 안정화시키고 보호한다. 예를 들어, 최대 2 wt% TTSPi 존재 하의 캐소드액 (ECS 중 1.4M LiPF_6)은, TTSPi 부재 하의 ECS 전해질과 비교 시, 4.3V, 45℃에서 3일 및 7일의 정전위 유지 후에 보다 안정적이다. 이러한 조건에서 캐소드액 가넷 계면 임피던스는, TTSPi 첨가제 부재 하의 1일당 $\sim 5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 비교하여, 1일당 $\sim 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 만큼 증가한다.

[0325] IX. 실시예

[0326] 시약, 화학물질, 및 물질은, 달리 명시되지 않는 한, 상업적으로 구입하였다. 파우치 셀 컨테이너는 쇼와 덴코 (Showa Denko)로부터 구입하였다. 사용된 전기화학 정전위기는 아르빈 정전위기였다. 전기 임피던스 분광분석법 (EIS)은 바이올로직 VMP3, VSP, VSP-300, SP-150, 또는 SP-200으로 수행하였다. 전자 현미경검사는 FEI 퀀타(Quanta) SEM, 헬리오스(Helios) 600i, 또는 헬리오스 660 FIB-SEM으로 수행하였다. XRD는 브루커 D8 어드밴스 ECO(Bruker D8 Advance ECO) 또는 리가쿠 미니플렉스(Rigaku MiniFlex) 2에서, Cu K- α 방사선, 6mm 슬릿 폭을 사용하여, 스텝당 76 ms 또는 스텝당 0.4초의 스캔 시간으로, 실온에서 수행하였다. 점도는 안톤 파르 모듈라 콤팩트 레오미터(Anton Parr Modular Compact Rheometer) MCR302 상에서의 레올로지 측정에 의해 측정한다.

[0327] 밀링은 레취(Retsch) PM 400 플래너터리 볼 밀을 사용하여 수행하였다. 혼합은 피셔 사이언티픽(Fischer Scientific) 볼텍스 믹서, 플렉텍(Flaktek) 스피드 믹서, 또는 프리믹스 필믹스(Primix filmix) 균질화기를 사용하여 수행하였다. 캐스팅은 TQC 드로우다운 테이블 상에서 수행하였다. 캘린더링은 IMC 캘린더 상에서 수행하였다. 광 산란은 호리바(Horiba) 모델: 파르티카(Partica), 모델 번호: LA-950V2, 일반 명칭: 레이저 산란 입자 크기 분포 분석기 상에서 수행하였다.

[0328] X선 광전자 분광분석법 (XPS) 측정은 써모 사이언티픽(Thermo Scientific) 모델 K-알파 1 XPS 기기 상에서 수행하였다. 1486.6 eV의 X선 에너지를 갖는 단색광 및 Al X선원을 400 μm 의 스폿 사이즈로 사용하였다. 측정을 수행할 때의 기저 압력은 2×10^{-9} mbar 이하이다.

[0329] 실시예 1: 캐소드액의 제조 및 시험

[0330] 일련의 혼합물을 제조하고, 각각의 혼합물의 점도를 분석하였다.

- [0331] 하나의 시리즈에서는, 에틸렌 카르보네이트 및 술폴란을 각각 1:9, 3:7, 및 5:5의 부피비로 혼합하였다. 이 시리즈의 각각의 샘플에 대한 점도는 도 1의 좌측 패널에 제시되어 있다. 20℃ 및 1000 [1/s]의 전단 속도에서, 에틸렌 카르보네이트:술폴란 용액의 점도는 5 내지 11 mPa-s의 범위이다.
- [0332] 제2 시리즈에서는, 술폴란을 에틸 메틸 술폰과 각각 7:3, 8:2, 및 9:1의 부피비로 혼합하였다. 이 시리즈의 각각의 샘플에 대한 점도는 도 1의 우측 패널에 제시되어 있다. 20℃ 및 1000 [1/s]의 전단 속도에서, 에틸 메틸 술폰:술폴란 용액의 점도는 15 mPa-s 미만이었다.
- [0333] 실시예 2: 첨가제의 존재 및 부재 하의 캐소드액을 갖는 전기화학 셀의 제조
- [0334] 본 실시예는 전기화학 셀을 제조하는 방법을 보여준다.
- [0335] 전기화학 셀을 스웨즈락 셀에 조립하였다.
- [0336] 3종의 캐소드액 용액 (캐소드액 용액 A, 캐소드액 용액 B, 및 캐소드액 용액 C)을 제조하였다. 용액을 먼저 혼합한 다음에, 리튬 염 및 첨가제를 마지막에 첨가하였다. 첨가제는, 첨가제가 첨가된 캐소드액 용액의 질량 대비 질량당 기준으로 보고된다. 용액에 대한 용매 성분은 캐소드액 용액의 총 부피 대비 부피당 기준으로 보고된다.
- [0337] 캐소드액 용액 A는 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 술폴란을 포함하였다. 캐소드액은 또한 1M LiPF₆을 포함하였다.
- [0338] 캐소드액 용액 B는 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 55 vol% 술폴란을 포함하였다. 캐소드액은 또한 1M LiPF₆ 및 0.3 중량 퍼센트 (wt%) 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (TTSPi)를 포함하였다.
- [0339] 캐소드액 용액 C는 5 부피 퍼센트 (vol%) 디프로필 술폰과 45 vol% 에틸렌 카르보네이트 및 50 vol% 술폴란을 포함하였다. 캐소드액은 또한 1M LiPF₆ 및 0.3 중량 퍼센트 (wt%) TTSPi를 포함하였다.
- [0340] 양극을 제조하였다. 양극은 알루미늄 호일 상에 4mAh*cm² 로딩을 가졌고; 활성 영역은 두께가 90-120 μm였고, 입자 크기 d₅₀이 6-20 μm인 NMC 622의 활성 물질을 대략 70 vol%로 가졌다. 캐소드를 캘린더링하고, 캐소드액 용액 A, B 또는 C를 침윤시켰다.
- [0341] 리튬-스터핑된 가넷 박막 고체-상태 전해질 분리막을 제조하였다. 그의 전체 내용이 모든 목적을 위해 그 전문으로 본원에 참조로 포함된 2018년 5월 8일에 공개된 미국 특허 출원 공개 번호 US20170214084A1 (발명의 명칭: ANNEALED GARNET ELECTROLYTE SEPARATORS)의 특정 절차를 이용하였다. 리튬-스터핑된 가넷 분말을 제조하였다. 소성된 리튬-스터핑된 가넷 분말을 하기 일련의 단계에 의해 제조하였다. 먼저, 리튬 히드록시드 (LiOH), 알루미늄 니트레이트 [Al(NO₃)₃·9H₂O], 지르코니아 (ZrO₂), 및 란타넘 옥사이드 (La₂O₃)를 구성 원소의 몰비가 Li_{7.1}Zr₂La₃O₁₂+0.5Al₂O₃인 조합물이 되도록 질량측정 (즉, 칭량)하고 혼합하였다. 이 조합물을 혼합하고, 습식-밀링 기술 및 ZrO₂ 밀링 매체를 사용하여, 조합물이 100 nm - 5 μm의 d₅₀ 입자 크기를 가질 때까지 밀링하였다. 밀링 매체와 함께 로달린(Rhodamine)TM 분산제를 또한 포함시켰다. 반응물의 밀링된 조합물을 밀링 후에 밀링 매체로부터 분리하였다. 밀링된 반응물의 d₅₀ 입자 크기를 평가하였다. 이어서, 밀링되고 분리된 반응물을 알루미늄 도가니에 넣고, 오븐에서 소성 반응물과 접촉하고 있는 제어된 산화 분위기 하에 대략 6시간 동안 섭씨 약 900도 (900℃)에서 소성시켰다. 소성 공정은 잔류 용매 뿐만 아니라 분산제, 결합제, 및 계면활성제를 태우고/거나 연소시켰다. 소성은 무기 반응물이 반응하도록 하여 리튬-스터핑된 가넷을 형성하였다. 소성된 생성물이 실온으로 냉각된 후에 그를 알루미늄 도가니로부터 꺼내었다. 생성물을 X선 분말 회절 (XRD) 및 스캐닝 전자 현미경검사를 포함한 다양한 분석 기술에 의해 특징화하였다. 이 생성물은 소성된 리튬-스터핑된 가넷으로서 지칭되며, 대략 Li_{7.1}Zr₂La₃O₁₂+0.5Al₂O₃인 실험식을 갖는다.
- [0342] 이어서, 밀링되고 소성된 생성물을 가소제 (S160), 결합제 (B72)와 혼합하였다. 제2 시리즈에서는, 아크릴, 폴리비닐부티랄 (PVB), 또는 폴리비닐아세테이트 (PVA)를 사용하였다. 용매는 디메틸 에테르/테트라히드로푸란 (DME/THF)의 혼합물이었다. 유기 성분은 슬러리의 10-20 중량 퍼센트를 구성하였다. 슬러리의 나머지는 대략 Li_{7.1}Zr₂La₃O₁₂+0.5Al₂O₃의 실험식을 갖는 고체 소성된 리튬-스터핑된 가넷이었다.
- [0343] 이어서, 슬러리 혼합물을 테이프 캐스팅하여 계면활성제, 결합제, 가소제, 및 분산제와 조합된, 소성되었지만

소결되지는 않은 리튬-스터핑된 가넷의 10 μm - 200 μm 박막을 제조하였다.

- [0344] 테이프 캐스팅된 박막을 건조되도록 두었다. 이들 소성되었지만 소결되지는 않은 건조 박막을 미가공 막이라 지칭한다.
- [0345] 미가공 막을 가넷 세라믹 세터 플레이트 사이에 두고, 아르곤: H_2O 혼합물이 충전된 오븐에서 소성시키고 (소성 단계), 이어서 아르곤: H_2 혼합물을 충전하여 6시간 동안 1200 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하였다 (소결 단계). 세터 플레이트는 실질적으로, 그의 전체 내용이 모든 목적을 위해 그 전문으로 본원에 참조로 포함된 2016년 10월 20일에 공개된 국제 PCT 특허 공개 출원 번호 WO2016168691A1 (발명의 명칭: LITHIUM STUFFED GARNET SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION)에 제시된 바와 같이 사용되었다. 세터 플레이트는 세터로 형성된 리튬-스터핑된 가넷으로 주로 구성되었다. 일부 샘플에서는, 미가공 막을 오븐에서 소성 반응물과 접촉하고 있는 제어된 분위기 하에 6시간 동안 1125 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결시켰다.
- [0346] 완전 셀
- [0347] 3종의 완전 셀을 제조하였다:
- [0348] a. 하나의 양극을 캐소드액 용액 A에 침액시키고, 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막 위에 배치하고, 파우치 셀에 밀봉하였다.
- [0349] b. 하나의 양극을 캐소드액 용액 B에 침액시키고, 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막 위에 배치하고, 파우치 셀에 밀봉하였다.
- [0350] c. 하나의 양극을 캐소드액 용액 C에 침액시키고, 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막 위에 배치하고, 파우치 셀에 밀봉하였다.
- [0351] 리튬 금속 음극을 각각의 양극의 반대 면에서 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막 상으로 증발시켰다. 니켈 호일 음전류 집전체를 애노드에 부착시켰다.
- [0352] 전기화학 스택을 셀 외부로 이어지는 탭을 갖는 파우치 셀 내부에 진공 밀봉하였다. 셀을 압력 하에 두었다. 완전 셀을 마일라(Mylar)의 가열-밀봉 파우치 셀 내부에 밀봉하였다.
- [0353] 전기화학 셀을 45 $^{\circ}\text{C}$ 에서 최대 30일 동안 세류 전류 하에 4.3V (v. Li)에서 유지시켰다. 도 2에 제시된 바와 같이, 중앙값 전하 ASR은 2 wt% TTSPi 및 5 vol% 선행 술폰 (디프로필 술폰) 공-용매를 갖는 전해질을 함유하는 캐소드액 용액 C의 경우에 가장 낮았다. TTSPi 첨가제 부재 (캐소드액 용액 A) 하의 전기화학 셀은 초기 ASR의 최대 30x까지 ASR 증대를 갖는 것으로 관찰되었다. 캐소드액 용액 B는 캐소드액 용액 A와 C의 ASR 사이의 중앙값 전하 ASR을 가졌다.
- [0354] 실시예 3: 대칭 전기화학 셀의 제조
- [0355] 대칭 셀
- [0356] 캐소드액 용액 A, B, 또는 C에 침액된 양극을 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막 위에 쌓아올려 대칭 전기화학 셀을 제조하였다.
- [0357] 전기화학 스택을 셀 외부로 이어지는 포스트를 갖는 스웨즈락 셀 내부에 진공 밀봉하였다. 도 3은 이들 대칭 셀이 조립된 구성을 제시한다. 셀을 또한 압력 하에 둔다. 이러한 구성에서, 캐소드-전해질-가넷 계면의 임피던스는 스웨즈락 셀 내에서 분리될 수 있다. NMC-가넷-NMC의 대칭 스택은 완전 셀에서 관찰되는 다른 임피던스 반응으로부터 디컨볼루션된 계면 전하 전달의 측정을 가능하게 하였다. 양극을 스택으로 구축하기 전에 3.9V로 충전하였다. 3.9V는 캐소드의 대략 50% 충전 상태를 나타내고, 조사되는 셀에서 양극 전하 전달 저항을 가넷 전하 전달로부터 구별하도록 한다.
- [0358] 전기화학 셀에 대해 전기 임피던스 분광분석법을 수행하였다. 결과는 도 4에 제시되어 있다. 대칭 스웨즈락 셀의 EIS 스캔은 가넷 전하 전달 저항의 용이한 측정을 가능하게 한다.
- [0359] 도 5는 제조된 일련의 대칭 전기화학 셀의 ASR 결과를 제시한다. 양극 내 캐소드액은 일련의 첨가제를 0.3 wt%의 농도로 포함하였다. 특정 시리즈의 시험 캐소드액은 약 50 ppm HF를 포함하였다.
- [0360] 이론에 얽매이지는 않지만, 주요 ASR 증대 모드는, 임피던스 분광분석법에 의해 측정된 바와 같이, 가넷 표면 전하 전달의 증가와 관련있는 것으로 여겨진다. TTSPi 첨가제는 리튬-스터핑된 가넷의 표면 플루오린화에 의해

야기되는 ASR 증대 모드를 완화시킬 수 있다. 플루오린 음이온은 일련의 음이온성 PF_6^- 분해 생성물 중 어느 하나 이상에 의해 리튬-스터핑된 가넷에 도입될 수 있다. 리튬-스터핑된 가넷 상의 표면 층은 LiF , AlF_3 , 또는 셀 성분의 분해로부터 유래된 다른 금속 플루오라이드를 포함할 수 있으며, 이는 높은 임피던스, 즉, ASR 증대를 초래한다.

- [0361] 실시예 4: 첨가제를 갖거나 또는 갖지 않는 캐소드액을 갖는 전기화학 셀 내 리튬-스터핑된 가넷 분리막의 표면 분석
- [0362] 리튬-스터핑된 가넷 표면을 상승된 수준의 HF를 갖는 캐소드액에 침액시켰다. 전해질은 3:7의 EC:숄폴란 비의 ECS, 1M LiPF_6 , 및 추가의 50ppm HF를 포함하는 용액이었다. 표면은 이차 전자 및 후방산란 SEM 영상화 기술 둘 다를 통해, 결정립계를 따라 산 에칭의 증거를 제시하였다. 이들 SEM 결과는 도 6에 제시되어 있다.
- [0363] 이론에 얽매이는 것을 원하지는 않지만, 이러한 에칭은 HF와 리튬-스터핑된 가넷 사이의 반응으로 인한 결과일 수 있고, 첨가제가 존재하지 않아 플루오린화 반응을 억제할 수 없을 때 도 2에서 관찰된 ASR의 증가에 대한 원인이 될 수 있다.
- [0364] 본 실시예는 리튬-스터핑된 가넷 표면의 플루오린화가 발생하고, 이는 불리한 전기화학 성능을 초래할 수 있다는 것을 제시한다.
- [0365] 실시예 5: 첨가제를 갖거나 또는 갖지 않는 캐소드액을 갖는 전기화학 셀 내 리튬-스터핑된 가넷 분리막의 표면 분석
- [0366] 본 실시예는 첨가제를 갖는 캐소드액 용액에 노출될 때 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막 상에 형성된 표면 화학 층에 대한 표면 분석 데이터를 제시한다. 본 실시예는 또한 높은 전압에서 첨가제를 갖지 않는 캐소드액 용액에 노출될 때 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막 상에 가해진 손상에 대한 표면 분석 데이터를 제시한다.
- [0367] 셀이 스웨즈라 셀이 아닌 파우치 셀에 조립된 것을 제외하고는, 전기화학 셀을 실시예 2에서와 같이 제조하였다.
- [0368] 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막을 약 20일 후에 사이클링된 셀로부터 제거하였으며, 여기서 셀은 4.3V 및 45°C에서 유지되었다.
- [0369] 하나의 전기화학 셀은 TTSPi 첨가제를 포함하였다. TTSPi 첨가제를 갖는 전해질은 45:55 vol/vol의 EC:숄폴란 비의 ECS, 1.4 M LiPF_6 , 및 2 wt% TTSPi의 용액이었다. 이 샘플은 도 7에 제시되어 있다. 보다 어두운 구역과 보다 밝은 구역 사이에서 높은 콘트라스트의 영역이 관찰되며, 이는 가넷 막 계면에서의 화학 층의 두께 차이를 나타낸다.
- [0370] 이어서, 계면의 화학적 스펙시에이션을 증강시키기 위해 1kV의 낮은 입사 전자 빔 에너지에서 영상을 수집하였다. 대부분의 구역이 밝고 (에너지-분산 전자 스펙트럼에 상응함), 표면 층에 탄소 또는 플루오린을 거의 함유하지 않는다. 도 8-9를 참조한다. 대신에 스펙트럼에는, 아마도 가넷 단일 이온 전도체로부터의 O, La 및 Zr 원소가 우세하였다. 이는 액체와 고체 전해질 사이의 계면이 밝은 영역에서 매우 얇다는 것을 확증한다. 아마도 이로 인해 이 계면에서의 급속한 리튬 전도가 가능할 것이다. 반점같은 어두운 영역은 탄소 풍부 층으로 구성된다.
- [0371] 하나의 전기화학 셀은 TTSPi 첨가제를 포함하지 않았다. 첨가제를 갖지 않는 이 대조군은 45:55 vol/vol의 EC:숄폴란 비의 ECS 및 1.4 M LiPF_6 의 용액이었다. 도 10에 이 샘플의 영상이 제시되어 있다. 보다 어두운 구역과 보다 밝은 구역 사이의 낮은 콘트라스트는 막 계면에서의 보다 균일한 화학적 조성을 나타낸다. 계면의 화학적 스펙시에이션을 증강시키기 위해 1kV의 낮은 입사 전자 빔 에너지에서 영상을 수집하였다. 도 11은 막 계면에 전해질 염 및 용매의 분해로부터의 탄소 및 플루오라이드가 균일하게 풍부하다는 것을 제시한다.
- [0372] 또 다른 실험 라운드에서, 실시예 2의 단계에 따라 새로 제조된 전기화학 셀로부터의 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막을 약 20일 후에 사이클링된 셀로부터 제거하였으며, 여기서 셀은 4.25 V (v. Li) 및 45°C에서 유지되었다.
- [0373] 캐소드액은 높은 산화 전위에서 계면을 손상으로부터 보호하는 어떠한 첨가제도 함유하지 않았다. 캐소드액은

3:7의 EC:숄폴란 + 1M LiPF₆을 포함하였다. 백색 및 암색 콘트라스트 영역은 표면 층 화학 균질성에서의 차이에 상응한다. 도 12를 참조한다. 계면의 화학적 스펙시에이션을 증강시키기 위해 1kV의 낮은 입사 전자 빔 에너지에서 영상을 수집하였다. 도 13-14를 참조한다.

- [0374] 또 다른 실험 라운드에서, 실시예 2의 단계에 따라 새로 제조된 전기화학 셀로부터의 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막을 약 20일 후에 사이클링된 셀로부터 제거하였으며, 여기서 셀은 4.05 V (v. Li) 및 45°C에서 유지되었다.
- [0375] 캐소드액은 높은 산화 전위에서 계면을 손상으로부터 보호하는 어떠한 첨가제도 함유하지 않았다. 영상은 콘트라스트의 현저한 차이를 제시하지 않았으며, 이는 표면 화학 층이 보다 높은 산화 전위로 충전된 셀보다 더 균질하다는 것을 나타낸다. 도 15를 참조한다. 계면의 화학적 스펙시에이션을 증강시키기 위해 1kV의 낮은 입사 전자 빔 에너지에서 영상을 수집하였다. 도 16-17을 참조한다.
- [0376] 상기 기재된 실시양태 및 실시예는 단지 예시적이며 비-제한적인 것으로 의도된다. 관련 기술분야의 통상의 기술자는 단지 상용 실험을 사용하여, 구체적 화합물, 물질 및 절차의 수많은 등가물을 인식할 것이거나 또는 확언할 수 있을 것이다. 모든 이러한 등가물은 첨부된 청구범위의 범주 내에 포함되는 것으로 간주되며 그에 의해 포괄된다.
- [0377] 실시양태
- [0378] 1. 양극, 음극, 및 그들 사이의 고체-상태 전해질을 포함하는 전기화학 셀로서;
- [0379] 여기서 양극은 하기를 포함하는 캐소드액을 포함하고:
- [0380] 리튬 염;
- [0381] 숄폴란, 1,3-프로판 숄톤, 숄폴렌, 티오펜, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 제1 용매;
- [0382] 제2 용매; 및
- [0383] 강한 루이스 산;
- [0384] 여기서 고체-상태 전해질은 리튬-스터핑된 가넷을 포함하고;
- [0385] 여기서 음극은 리튬 금속을 포함하는 것인
- [0386] 전기화학 셀.
- [0387] 2. 실시양태 1에 있어서, 고체-상태 전해질이 박막인 전기화학 셀.
- [0388] 3. 실시양태 1 또는 2에 있어서, 고체-상태 전해질이 소결된 리튬-스터핑된 가넷 박막인 전기화학 셀.
- [0389] 4. 실시양태 1-3 중 어느 하나에 있어서, 리튬 염이 LiPF₆, 리튬 비스(퍼플루오로에탄숄포닐)이미드 (LIBETI), 비스(트리플루오로메탄)숄폰이미드 (LiTFSI), LiBF₄, LiAsF₆, 리튬 비스(플루오로숄포닐)이미드 (LiFSI), 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전기화학 셀.
- [0390] 5. 실시양태 1-4 중 어느 하나에 있어서, 리튬 염이 약 0.5 M 내지 약 2.0 M의 농도로 존재하는 것인 전기화학 셀.
- [0391] 6. 실시양태 1-5 중 어느 하나에 있어서, 리튬 염이 약 0.5 M 내지 약 1.5 M의 농도로 존재하는 것인 전기화학 셀.
- [0392] 7. 실시양태 1-6 중 어느 하나에 있어서, 리튬 염이 약 1.0 M 내지 약 1.4 M의 농도로 존재하는 것인 전기화학 셀.
- [0393] 8. 실시양태 1-6 중 어느 하나에 있어서, 리튬 염이 약 0.5 M, 약 0.55 M, 약 0.6 M, 약 0.65 M, 약 0.7 M, 약 0.75 M, 약 0.8 M, 약 0.85 M, 약 0.9 M, 약 0.95 M, 또는 약 1.5 M의 농도로 존재하는 것인 전기화학 셀.
- [0394] 9. 실시양태 1-8 중 어느 하나에 있어서, 제1 용매가 숄폴란인 전기화학 셀.
- [0395] 10. 실시양태 1-9 중 어느 하나에 있어서, 제2 용매가 디메틸 카르보네이트 (DMC), 에틸-메틸 카르보네이트 (EMC), 프로필메틸 카르보네이트, 니트로에틸 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 (PC), 디에틸 카르보네이트 (DEC), 메틸 프로필 카르보네이트 (MPC), 2,5-디옥사헥산디오산 디메틸 에스테르, 테트라히드로푸란 (THF), γ-

부티로락톤 (GBL), 감마 부틸-락톤, 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), 플루오로메틸 에틸렌 카르보네이트 (FMEC), 트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트 (F-EMC), 플루오린화된 3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)-1,1,2,2-테트라플루오로프로판/1,1,2,2-테트라플루오로-3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)프로판 (F-EPE), 플루오린화된 시클릭 카르보네이트 (F-AEC), 디옥솔란, 프로프-1-엔-1,3-술폰 (PES), 술폴란, 아세토니트릴 (ACN), 숙시노니트릴 (SCN), 피멜로니트릴, 수베로니트릴, 프로피오니트릴, 프로판디니트릴, 글루타로니트릴 (GLN), 아디포니트릴 (ADN), 헥산디니트릴, 펜탄디니트릴, 아세토페논, 이소포론, 벤조니트릴, 에틸 프로피오네이트, 메틸 프로피오네이트, 메틸렌 메탄디술포네이트, 디메틸 술페이트, 디메틸 술폭시드 (DMSO), 에틸 아세테이트, 메틸 부티레이트, 디메틸 에테르 (DME), 디에틸 에테르, 디옥솔란, 메틸 벤조에이트, 2-메틸-5-옥소옥솔란-2-카르보니트릴, 및 그의 조합으로부터 선택되는 것인 전기화학 셀.

- [0396] 11. 실시양태 10에 있어서, 제2 용매가 에틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 (DMC), 에틸-메틸 카르보네이트 (EMC), 프로필렌 카르보네이트 (PC), 디에틸 카르보네이트 (DEC), 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), 프로프-1-엔-1,3-술폰 (PES), 술폴란, 아세토니트릴 (ACN), 숙시노니트릴 (SCN), 글루타로니트릴 (GLN), 아디포니트릴 (ADN), 및 그의 조합으로부터 선택되는 것인 전기화학 셀.
- [0397] 12. 실시양태 10 또는 11에 있어서, 제2 용매가 에틸렌 카르보네이트인 전기화학 셀.
- [0398] 13. 실시양태 1-12 중 어느 하나에 있어서, 캐소드액이 20℃에서 15 mPa·s 미만의 점도를 갖는 것인 전기화학 셀.
- [0399] 14. 실시양태 1-14 중 어느 하나에 있어서, 캐소드액이 200 ppm 미만, 또는 150 ppm 미만, 또는 100 ppm 미만, 또는 60 ppm 미만, 또는 50 ppm 미만, 또는 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만, 또는 20 ppm 미만, 또는 10 ppm 미만의 물 함량을 갖는 것인 전기화학 셀.
- [0400] 15. 실시양태 1-14 중 어느 하나에 있어서, 전기화학 셀이 선형 술폰으로부터 선택된 제3 용매를 추가로 포함하는 것인 전기화학 셀.
- [0401] 16. 실시양태 15에 있어서, 선형 술폰이 0 내지 15 vol%로 존재하는 것인 전기화학 셀.
- [0402] 17. 실시양태 16에 있어서, 선형 술폰이 5 내지 10 vol%로 존재하는 것인 전기화학 셀.
- [0403] 18. 실시양태 15-17 중 어느 하나에 있어서, 선형 술폰이 에틸 메틸 술폰, 디메틸 술폰, 디부틸 술폰, 알릴 메틸 술폰, 에틸 술폰, 디프로필 술폰, 에틸 페닐 술폰, 디에틸 술페이트, 디메틸 술페이트, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전기화학 셀.
- [0404] 19. 실시양태 18에 있어서, 선형 술폰이 디부틸술폰, 디프로필술폰, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전기화학 셀.
- [0405] 20. 실시양태 1-19 중 어느 하나에 있어서, 술폴란이 가장 큰 부피 퍼센트로 캐소드액에 존재하는 용매인 전기화학 셀.
- [0406] 21. 실시양태 1-12 중 어느 하나에 있어서, 제2 용매 대 제1 용매의 비가 30:70 vol/vol (v/v) 내지 50:50 v/v인 전기화학 셀.
- [0407] 22. 실시양태 1-12 중 어느 하나에 있어서, 제2 용매 대 제1 용매의 비가 50:50 v/v 또는 45:55 v/v인 전기화학 셀.
- [0408] 23. 실시양태 21에 있어서, 제1 용매가 술폴란이고, 제2 용매가 EC이고, EC:술폴란의 비가 30:70 v/v 내지 50:50 v/v인 전기화학 셀.
- [0409] 24. 실시양태 22에 있어서, 제1 용매가 술폴란이고, 제2 용매가 EC이고, EC:술폴란의 비가 50:50 v/v 또는 45:55 v/v인 전기화학 셀.
- [0410] 25. 실시양태 1-24 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 F, OH, HF, 및/또는 H₂O와 경쟁적으로 결합하는 것인 전기화학 셀.
- [0411] 26. 실시양태 1-25 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 F, OH, HF, 및 H₂O와 경쟁적으로 결합하는 것인 전기화학 셀.
- [0412] 27. 실시양태 1-26 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 리튬-스터핑된 가넷의 표면과 경쟁적으로 결합하

는 것인 전기화학 셀.

- [0413] 28. 실시양태 1-27 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 그것이 리튬 비스(퍼플루오로에탄술폰닐)이미드 (LIBETI), 비스(트리플루오로메탄)술폰이미드 (LiTFSI), LiBF_4 , LiAsF_6 , 및 리튬 비스(플루오로술폰닐)이미드 (LiFSI)로 이루어진 군으로부터 선택된 리튬 염에 결합하는 것보다 더 강하게 리튬-스터핑된 가넷의 표면에 결합하는 것인 전기화학 셀.
- [0414] 29. 실시양태 1-28 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 HF 로부터의 F^- 케터인 전기화학 셀.
- [0415] 30. 실시양태 1-29 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 H_2O 로부터의 OH^- 케터인 전기화학 셀.
- [0416] 31. 실시양태 1-30 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 3가 포스파이트, 포스페이트, 또는 보레이트 화합물인 전기화학 셀.
- [0417] 32. 실시양태 1-31 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (TTSPi), 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트 (TTSP 또는 TTSPa), 트리메톡시보록신 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_3\text{O}_6$, TMOBX), 비닐렌 카르보네이트 (VC), 비닐 에틸렌 카르보네이트 (VEC), 메틸렌 메탄 디술폰네이트 (MMDS), 프로프-1-엔-1,3 술폰 (PES), 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), LiTFSi, LiBOB, 1,3-프로판 술폰 (PS), 숙시노니트릴, 트리메틸렌 술페이트 (TMS), 트리알릴 포스페이트 (TAP), 트리스(트리메틸실릴) 보레이트 (TMSB), 트리스(펜타플루오로페닐) 보란 (TPFPB), 트리스(트리메틸실릴) 보레이트 (TMSB) 또는 트리스(펜타플루오로페닐)보란 (TPFPB), 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전기화학 셀.
- [0418] 33. 실시양태 32에 있어서, 강한 루이스 산이 TTSPi 및/또는 TTSP인 전기화학 셀.
- [0419] 34. 실시양태 32에 있어서, 강한 루이스 산이 TTSPi 및 TTSP로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전기화학 셀.
- [0420] 35. 실시양태 32에 있어서, 강한 루이스 산이 TMOBX 및 비닐렌 카르보네이트의 조합인 전기화학 셀.
- [0421] 36. 실시양태 32에 있어서, 강한 루이스 산이 VC인 전기화학 셀.
- [0422] 37. 실시양태 32에 있어서, 강한 루이스 산이 VC 및 MMDS의 조합인 전기화학 셀.
- [0423] 38. 실시양태 32에 있어서, 강한 루이스 산이 VC 및/또는 PES의 조합인 전기화학 셀.
- [0424] 39. 실시양태 32에 있어서, 강한 루이스 산이 PES, MMDS, 및 TTSP의 조합인 전기화학 셀.
- [0425] 40. 실시양태 32에 있어서, 강한 루이스 산이 2 wt% PES를 포함하는 것인 전기화학 셀.
- [0426] 41. 실시양태 1에 있어서, 강한 루이스 산이 1 wt% MMDS 및 1 wt% TTSPi를 포함하는 것인 전기화학 셀.
- [0427] 42. 실시양태 1에 있어서, 캐소드액이 1.4 M LiPF_6 , 45 v/v EC, 50 v/v 술폴란, 및 5 v/v 디부틸술폰을 포함하는 것인 전기화학 셀.
- [0428] 43. 실시양태 1-42 중 어느 하나에 있어서, 루이스 산이 0.2 wt% 내지 5 wt%로 존재하며, 여기서 wt%는 염 + 용매 혼합물의 총 순 질량을 기준으로 하는 것인 전기화학 셀.
- [0429] 44. 실시양태 1-42 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 화학식 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + y\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 특징으로 하며, 여기서 x는 5.8 내지 7.0이고, y는 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 또는 1.0인 전기화학 셀.
- [0430] 45. 실시양태 1-42 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$, $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Ta}_E\text{O}_F$, 및 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Nb}_E\text{O}_F$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < A < 8.5$, $1.5 < B < 4$, $0 \leq C < 2$, $0 \leq D < 2$; $0 < E < 2$, $10 < F < 14$ 이고, 여기서 M' 및 M''은 각각 독립적으로 Al, Mo, W, Nb, Ga, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 및 Ta로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전기화학 셀.
- [0431] 46. 실시양태 1-42 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{Al}_d\text{Me}''_e\text{O}_f$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $5 < a < 7.7$; $2 < b < 4$; $0 < c < 2.5$; $0 < d < 2$; $0 \leq e < 2$, $10 < f < 14$ 이고, 여기서 Me''은 Nb, Ta, V, W, Mo, 및 Sb로 이루어진 군으로부터 선택된 금속인 전기화학 셀.

- [0432] 47. 실시양태 1-42 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{Al}_d\text{O}_f$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $5 < a < 7.7$; $2 < b < 4$; $0 < c < 2.5$; $0 < d < 2$; $10 < f < 14$ 인 전기화학 셀.
- [0433] 48. 실시양태 1-42 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < x < 8.5$ 인 전기화학 셀.
- [0434] 49. 실시양태 1-42 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < x < 8.5$ 인 전기화학 셀.
- [0435] 50. 실시양태 1-42 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.65\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < x < 8.5$ 인 전기화학 셀.
- [0436] 51. 실시양태 1-42 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < x < 8.5$ 인 전기화학 셀.
- [0437] 52. 강한 루이스 산의 표면 층을 갖는 리튬-스터핑된 가넷 전해질.
- [0438] 53. 강한 루이스 산으로 부동태화된 적어도 하나의 표면을 갖는 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 전해질.
- [0439] 54. 실질적으로 도 7-17 중 어느 하나에 제시된 바와 같거나 또는 그를 특징으로 하는 표면 층을 갖는 리튬-스터핑된 가넷 전해질.
- [0440] 55. 하기 단계를 포함하는, 전기화학 셀을 제조하는 방법:
- [0441] 캐소드액으로 침윤된 양극을 제공하며, 캐소드액은 하기를 포함하는 것인 단계:
- [0442] 리튬 염;
- [0443] 술폴란, 1,3-프로판 술폴론, 술폴렌, 티오펜, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 제1 용매;
- [0444] 제2 용매; 및
- [0445] 강한 루이스 산;
- [0446] 소결된 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막을 제공하는 단계; 및
- [0447] 소결된 리튬-스터핑된 가넷 고체-상태 분리막을 양극에 접촉시키는 단계.
- [0448] 56. 실시양태 55에 있어서, 접촉이 소결된 리튬-스터핑된 가넷 박막 또는 펠릿의 한 면과 양극의 한 면 사이에 이루어지는 것인 방법.
- [0449] 57. 실시양태 55 또는 56에 있어서, 리튬 금속을 포함하는 음극을 제공하는 것을 추가로 포함하는 방법.
- [0450] 58. 실시양태 56에 있어서, 고체-상태 전해질이 박막인 방법.
- [0451] 59. 실시양태 56에 있어서, 고체-상태 전해질이 소결된 리튬-스터핑된 가넷 박막인 방법.
- [0452] 60. 실시양태 55-59 중 어느 하나에 있어서, 리튬 염이 LiPF_6 , 리튬 비스(퍼플루오로에탄술폴닐)이미드 (LIBETI), 비스(트리플루오로메탄)술폴이미드 (LiTFSI), LiBF_4 , LiAsF_6 , 리튬 비스(플루오로술폴닐)이미드 (LiFSI), 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.
- [0453] 61. 실시양태 55-59 중 어느 하나에 있어서, 리튬 염이 약 0.5 M 내지 2.0 M의 농도로 존재하는 것인 방법.
- [0454] 62. 실시양태 55-59 중 어느 하나에 있어서, 리튬 염이 약 0.5 M 내지 약 1.5 M의 농도로 존재하는 것인 방법.
- [0455] 63. 실시양태 55-62 중 어느 하나에 있어서, 리튬 염이 약 1.0 M 내지 약 1.4 M의 농도로 존재하는 것인 방법.
- [0456] 64. 실시양태 55-62 중 어느 하나에 있어서, 리튬 염이 약 0.5 M, 약 0.55 M, 약 0.6 M, 약 0.65 M, 약 0.7 M, 약 0.75 M, 약 0.8 M, 약 0.85 M, 약 0.9 M, 약 0.95 M, 또는 약 1.5 M의 농도로 존재하는 것인 방법.
- [0457] 65. 실시양태 55-64 중 어느 하나에 있어서, 제1 용매가 술폴란인 방법.
- [0458] 66. 실시양태 55-65 중 어느 하나에 있어서, 제2 용매가 디메틸 카르보네이트 (DMC), 에틸-메틸 카르보네이트 (EMC), 프로필메틸 카르보네이트, 니트로에틸 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 (PC), 디에틸 카르보네이트

(DEC), 메틸 프로필 카르보네이트 (MPC), 2,5-디옥사헥산디오산 디메틸 에스테르, 테트라히드로푸란 (THF), γ -부티로락톤 (GBL), 감마 부틸-락톤, 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), 플루오로메틸 에틸렌 카르보네이트 (FMEC), 트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트 (F-EMC), 플루오린화된 3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)-1,1,2,2-테트라플루오로프로판/1,1,2,2-테트라플루오로-3-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)프로판 (F-EPE), 플루오린화된 시클릭 카르보네이트 (F-AEC), 디옥솔란, 프로프-1-엔-1,3-술폰 (PES), 술폴란, 아세토니트릴 (ACN), 숙시노니트릴 (SCN), 피멜로니트릴, 수베로니트릴, 프로피오니트릴, 프로판디니트릴, 글루타로니트릴 (GLN), 아디포니트릴 (ADN), 헥산디니트릴, 펜탄디니트릴, 아세토페논, 이소포론, 벤조니트릴, 에틸 프로피오네이트, 메틸 프로피오네이트, 메틸렌 메탄디술포네이트, 디메틸 술페이트, 디메틸 술폰 (DMSO), 에틸 아세테이트, 메틸 부티레이트, 디메틸 에테르 (DME), 디에틸 에테르, 디옥솔란, 메틸 벤조에이트, 2-메틸-5-옥소옥솔란-2-카르보니트릴, 및 그의 조합으로부터 선택되는 것인 방법.

- [0459] 67. 실시양태 66에 있어서, 제2 용매가 에틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 (DMC), 에틸-메틸 카르보네이트 (EMC), 프로필렌 카르보네이트 (PC), 디에틸 카르보네이트 (DEC), 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), 프로프-1-엔-1,3-술폰 (PES), 술폴란, 아세토니트릴 (ACN), 숙시노니트릴 (SCN), 글루타로니트릴 (GLN), 아디포니트릴 (ADN), 및 그의 조합으로부터 선택되는 것인 방법.
- [0460] 68. 실시양태 67에 있어서, 제2 용매가 에틸렌 카르보네이트로부터 선택되는 것인 방법.
- [0461] 69. 실시양태 55-68 중 어느 하나에 있어서, 캐소드액이 20℃에서 15 mPa-s 미만의 점도를 갖는 것인 방법.
- [0462] 70. 실시양태 55-69 중 어느 하나에 있어서, 캐소드액이 200 ppm 미만, 또는 150 ppm 미만, 또는 100 ppm 미만, 또는 60 ppm 미만, 또는 50 ppm 미만, 또는 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만, 또는 20 ppm 미만, 또는 10 ppm 미만의 물 함량을 갖는 것인 방법.
- [0463] 71. 실시양태 55-70 중 어느 하나에 있어서, 방법이 선행 술폰으로부터 선택된 제3 용매를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0464] 72. 실시양태 71에 있어서, 선행 술폰이 0 내지 15 vol%로 존재하는 것인 방법.
- [0465] 73. 실시양태 71 또는 72에 있어서, 선행 술폰이 5 내지 10 vol%로 존재하는 것인 방법.
- [0466] 74. 실시양태 72-73 중 어느 하나에 있어서, 선행 술폰이 에틸 메틸 술폰, 디메틸 술폰, 디부틸 술폰, 알릴 메틸 술폰, 에틸 술폰, 디프로필 술폰, 에틸 페닐 술폰, 디에틸 술페이트, 디메틸 술페이트, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.
- [0467] 75. 실시양태 72-74 중 어느 하나에 있어서, 선행 술폰이 디부틸술폰, 디프로필술폰, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.
- [0468] 76. 실시양태 55-75 중 어느 하나에 있어서, 술폴란이 가장 큰 부피 퍼센트로 캐소드액에 존재하는 용매인 방법.
- [0469] 77. 실시양태 55-76 중 어느 하나에 있어서, 제2 용매 대 제1 용매의 비가 30:70 v/v 내지 50:50 v/v인 방법.
- [0470] 78. 실시양태 55-75 중 어느 하나에 있어서, 제2 용매 대 제1 용매의 비가 50:50 v/v 또는 45:55 v/v인 방법.
- [0471] 79. 실시양태 55-78 중 어느 하나에 있어서, 제1 용매가 술폴란이고, 제2 용매가 EC이고, EC:술폴란의 비가 30:70 v/v 내지 50:50 v/v인 방법.
- [0472] 80. 실시양태 79에 있어서, 제1 용매가 술폴란이고, 제2 용매가 EC이고, EC:술폴란의 비가 50:50 또는 45:55 v/v인 방법.
- [0473] 81. 실시양태 55-80 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 F, OH, HF, 및/또는 H₂O와 경쟁적으로 결합하는 것인 방법.
- [0474] 82. 실시양태 55-81 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 F, OH, HF, 및 H₂O와 경쟁적으로 결합하는 것인 방법.
- [0475] 83. 실시양태 55-82 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 리튬-스터핑된 가넷의 표면과 경쟁적으로 결합하는 것인 방법.
- [0476] 84. 실시양태 55-83 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 그것이 리튬 비스(퍼플루오로에탄술포닐)이미드

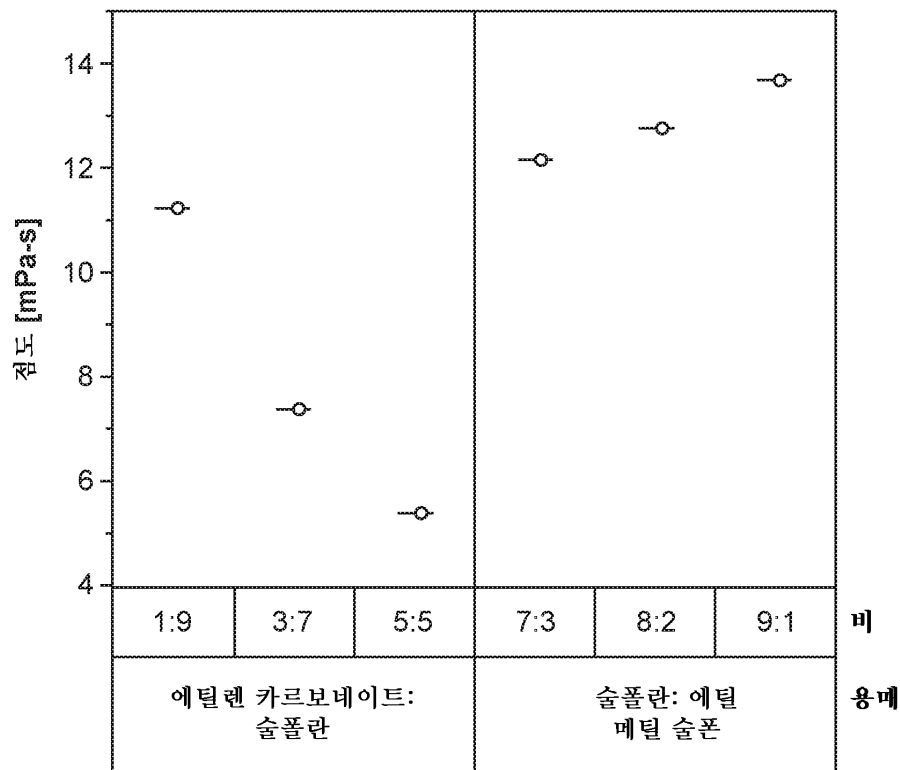
(LIBETI), 비스(트리플루오로메탄)술폰이미드 (LiTFSI), LiBF_4 , LiAsF_6 , 및 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드 (LiFSI)로 이루어진 군으로부터 선택된 리튬 염에 결합하는 것보다 더 강하게 리튬-스터핑된 가넷의 표면에 결합하는 것인 방법.

- [0477] 85. 실시양태 55-84 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 HF로부터의 F^- 게터인 방법.
- [0478] 86. 실시양태 55-85 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 H_2O 로부터의 OH^- 게터인 방법.
- [0479] 87. 실시양태 55-86 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 3가 포스파이트, 포스페이트, 또는 보레이트 화합물인 방법.
- [0480] 88. 실시양태 55-87 중 어느 하나에 있어서, 강한 루이스 산이 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트 (TTSPi), 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트 (TTSP), 트리메톡시보록신 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_3\text{O}_6$, TMOBX), 비닐렌 카르보네이트 (VC), 비닐 에틸렌 카르보네이트 (VEC), 메틸렌 메탄 디술포네이트 (MMDS), 프로프-1-엔-1,3 술포 (PES), 플루오로에틸렌 카르보네이트 (FEC), LiTFSi, LiBOB, 1,3-프로판 술포 (PS), 숙시노니트릴, 트리메틸렌 술포이트 (TMS), 트리알릴 포스페이트 (TAP), 트리스(트리메틸실릴) 보레이트 (TMSB), 트리스(펜타플루오로페닐) 보란 (TPFPB), 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.
- [0481] 89. 실시양태 88에 있어서, 강한 루이스 산이 TTSPi 및/또는 TTSP인 방법.
- [0482] 90. 실시양태 88에 있어서, 강한 루이스 산이 TTSPi 및 TTSP로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.
- [0483] 91. 실시양태 87에 있어서, 강한 루이스 산이 TMOBX 및 비닐렌 카르보네이트의 조합인 방법.
- [0484] 92. 실시양태 87에 있어서, 강한 루이스 산이 VC인 방법.
- [0485] 93. 실시양태 87에 있어서, 강한 루이스 산이 VC 및 MMDS의 조합인 방법.
- [0486] 94. 실시양태 87에 있어서, 강한 루이스 산이 VC 및/또는 PES의 조합인 방법.
- [0487] 95. 실시양태 87에 있어서, 강한 루이스 산이 PES, MMDS, 및 TTSP의 조합인 방법.
- [0488] 96. 실시양태 87에 있어서, 강한 루이스 산이 2 wt% PES를 포함하는 것인 방법.
- [0489] 97. 실시양태 55에 있어서, 강한 루이스 산이 1 wt% MMDS 및 1 wt% TTSPi를 포함하는 것인 방법.
- [0490] 98. 실시양태 55에 있어서, 캐소드액이 1.4 M LiPF_6 , 45 v/v EC, 50 v/v 술폴란, 및 5 v/v 디부틸술포를 포함하는 것인 방법.
- [0491] 99. 실시양태 55-95 중 어느 하나에 있어서, 루이스 산이 0.2 wt% 내지 5 wt%로 존재하며, 여기서 wt%는 염 + 용매 혼합물의 총 순 질량을 기준으로 하는 것인 방법.
- [0492] 100. 실시양태 55-95 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 화학식 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + y\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 특징으로 하며, 여기서 x는 5.8 내지 7.0이고, y는 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 또는 1.0인 방법.
- [0493] 101. 실시양태 55-95 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$, $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Ta}_E\text{O}_F$, 및 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Nb}_E\text{O}_F$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < A < 8.5$, $1.5 < B < 4$, $0 \leq C < 2$, $0 \leq D < 2$, $0 < E < 2$, $10 < F < 14$ 이고, 여기서 M' 및 M''은 각각 독립적으로 Al, Mo, W, Nb, Ga, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb, 및 Ta로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.
- [0494] 102. 실시양태 55-99 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{Al}_d\text{Me}''_e\text{O}_f$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $5 < a < 7.7$; $2 < b < 4$; $0 < c < 2.5$; $0 < d < 2$; $0 \leq e < 2$, $10 < f < 14$ 이고, 여기서 Me''은 Nb, Ta, V, W, Mo, 및 Sb로 이루어진 군으로부터 선택된 금속인 방법.
- [0495] 103. 실시양태 55-99 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{Al}_d\text{O}_f$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $5 < a < 7.7$; $2 < b < 4$; $0 < c < 2.5$; $0 < d < 2$; $10 < f < 14$ 인 방법.
- [0496] 104. 실시양태 55-99 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < x < 8.5$ 인 방법.

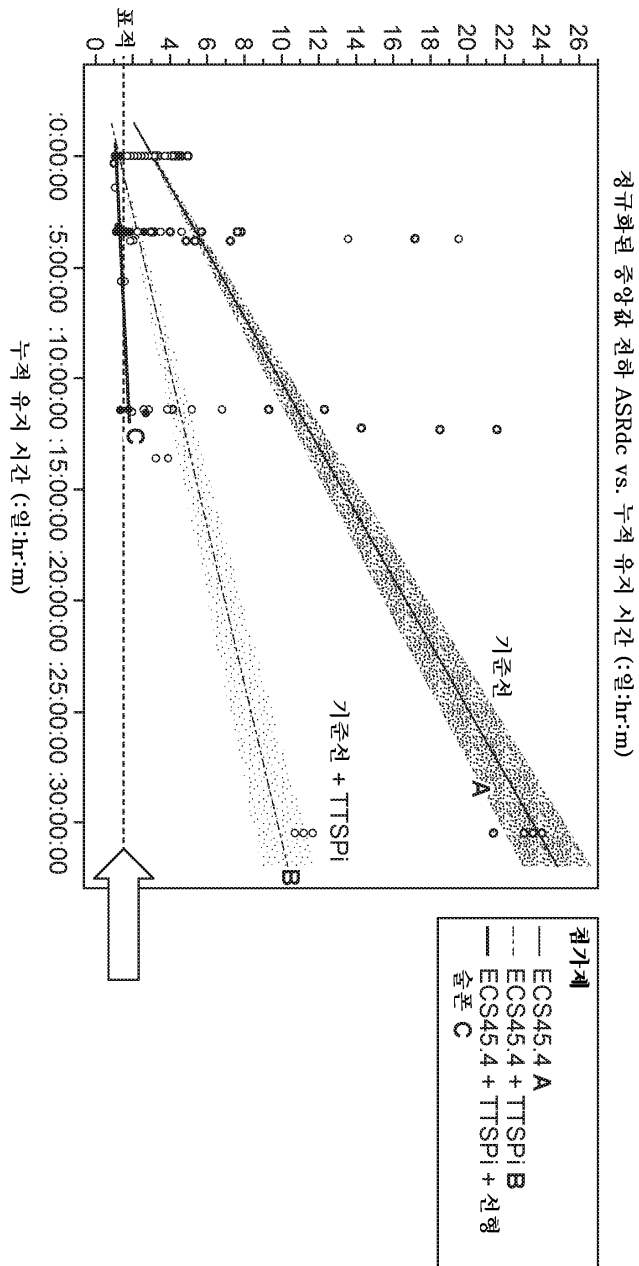
- [0497] 105. 실시양태 55-99 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < x < 8.5$ 인 방법.
- [0498] 106. 실시양태 55-99 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.65\text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < x < 8.5$ 인 방법.
- [0499] 107. 실시양태 55-99 중 어느 하나에 있어서, 리튬-스터핑된 가넷이 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 특징으로 하며, 여기서 $4 < x < 8.5$ 인 방법.
- [0500] 108. 실시양태 1-54 중 어느 하나의 리튬-스터핑된 가넷 전해질로서, 전기화학 셀에서 양극 내 캐소드액을 갖는 양극과 접촉하고 있는 리튬-스터핑된 가넷 전해질.
- [0501] 109. 전기화학 셀을 3.9 V (v. Li) 이상의 전압에서 유지시키는 것을 포함하는, 실시양태 1-54 중 어느 하나의 전기화학 셀을 사용하는 방법.
- [0502] 110. 실시양태 109에 있어서, 전압이 5V (v. Li) 미만인 방법.
- [0503] 111. 실시양태 109에 있어서, 전기화학 셀을 0 내지 4.5 V에서 충전하고 방전하는 것을 추가로 포함하는 방법.
- [0504] 112. 실시양태 55-107 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된 전기화학 셀.
- [0505] 113. 실시양태 1-54, 또는 112 중 어느 하나의 전기화학 셀 또는 실시양태 108의 리튬-스터핑된 가넷 전해질을 포함하는 재충전식 배터리.
- [0506] 114. 실시양태 113의 재충전식 배터리를 포함하는 전기 차량.

도면

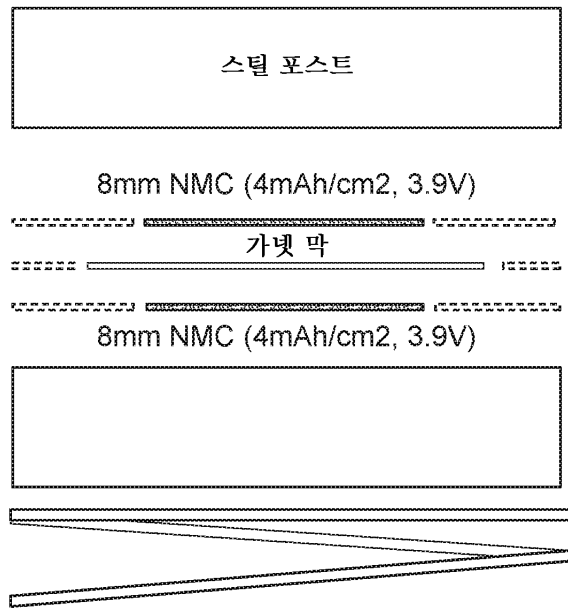
도면1



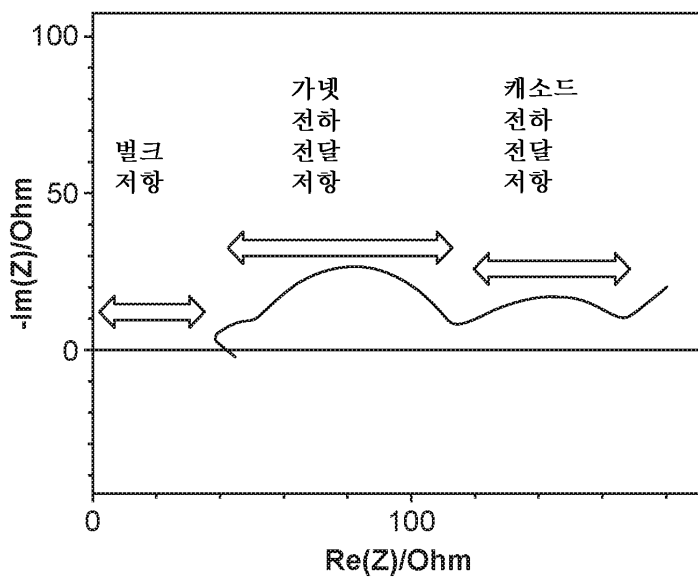
도면2



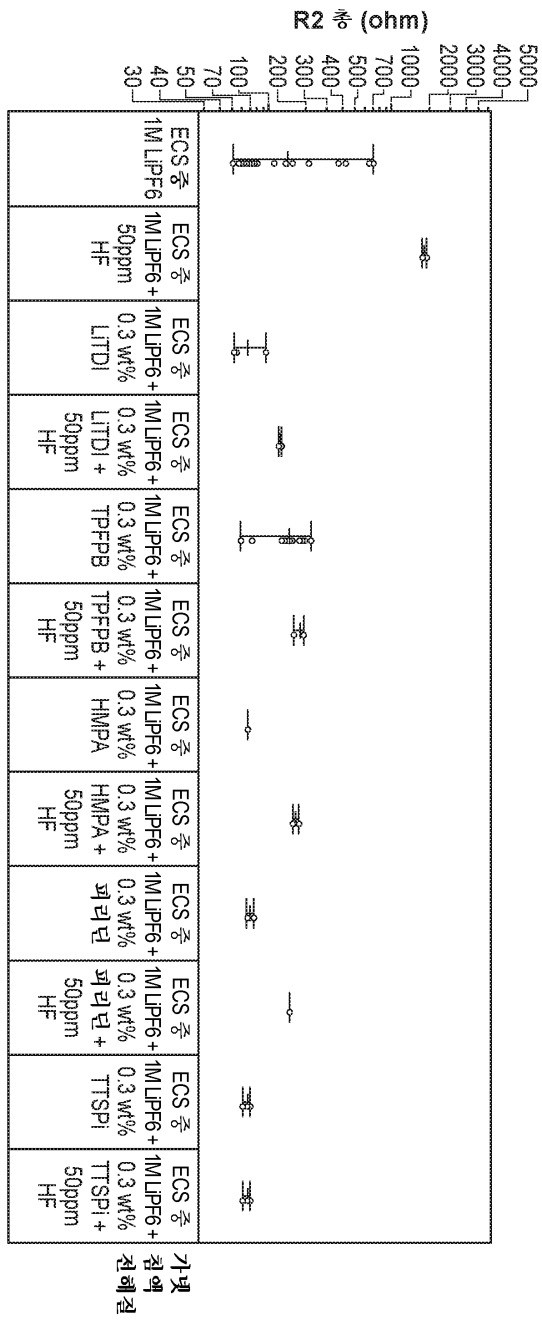
도면3



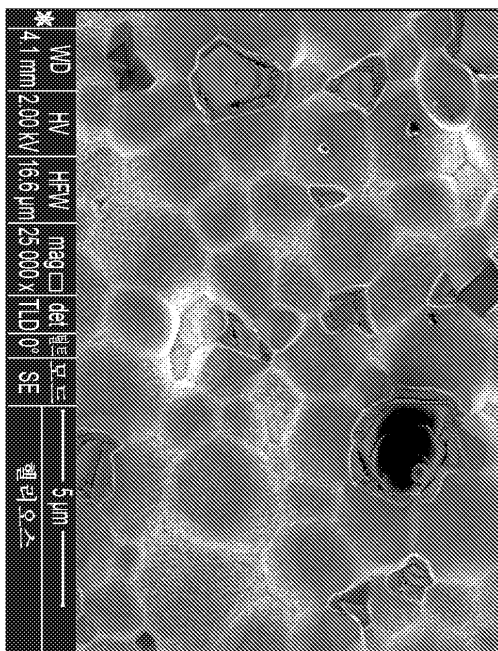
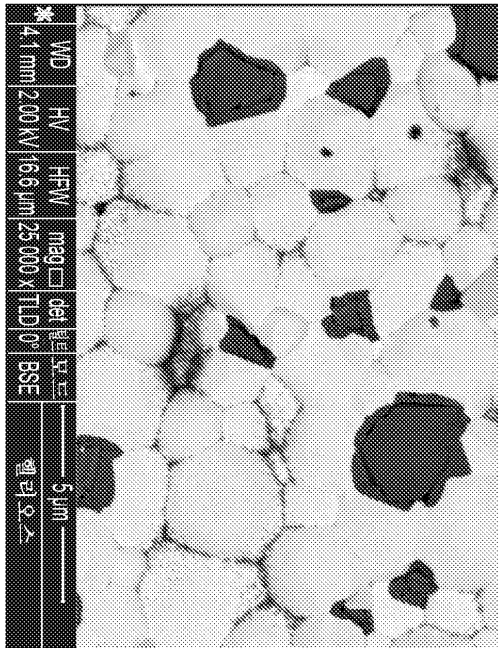
도면4



도면5

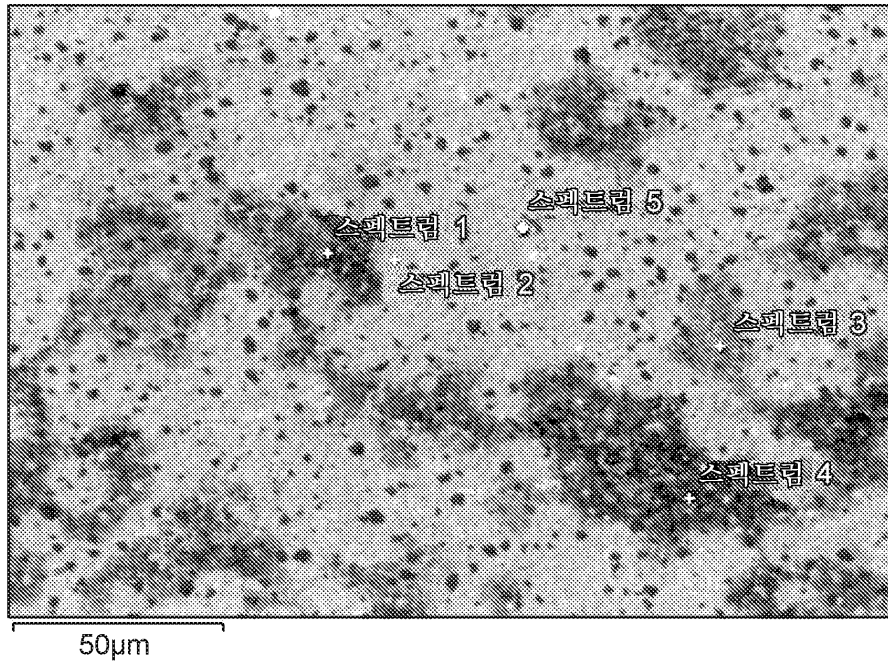


도면6

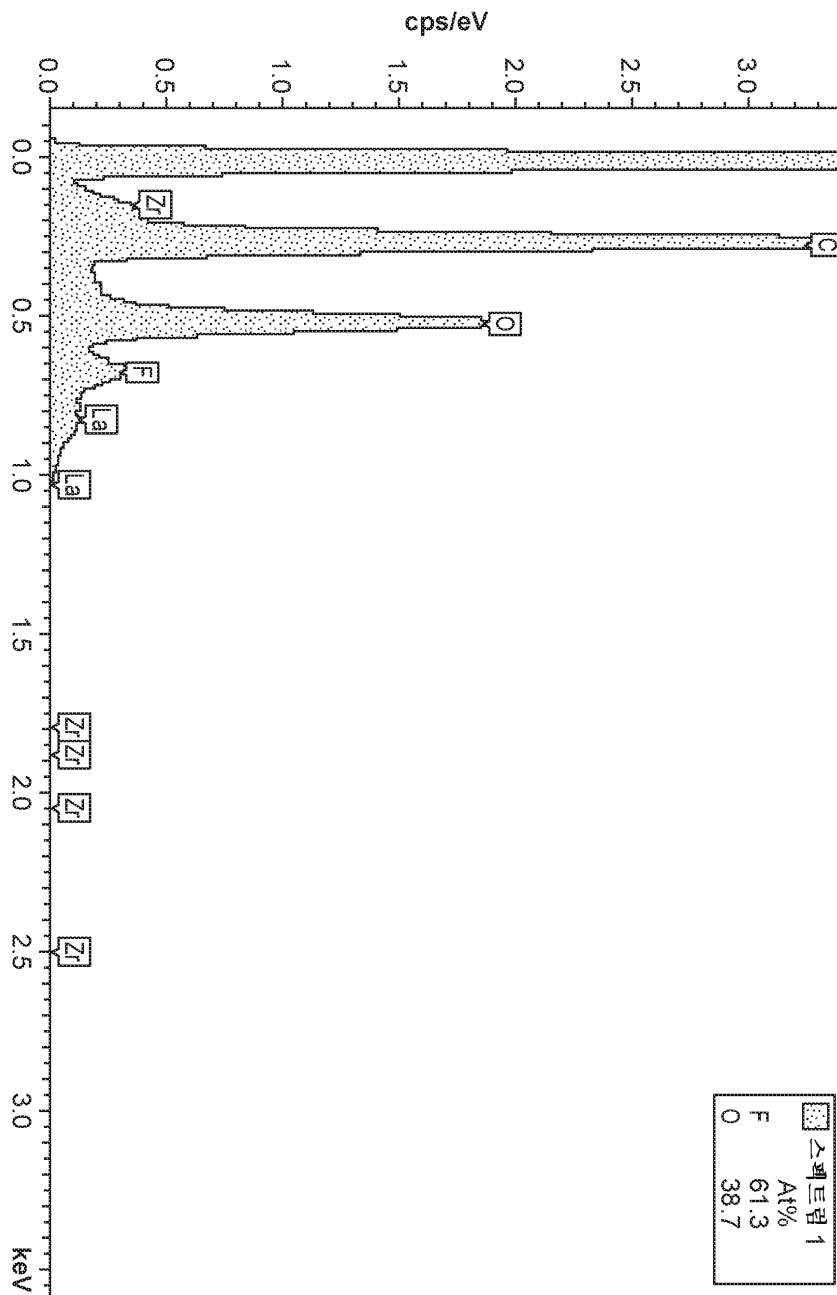


도면7

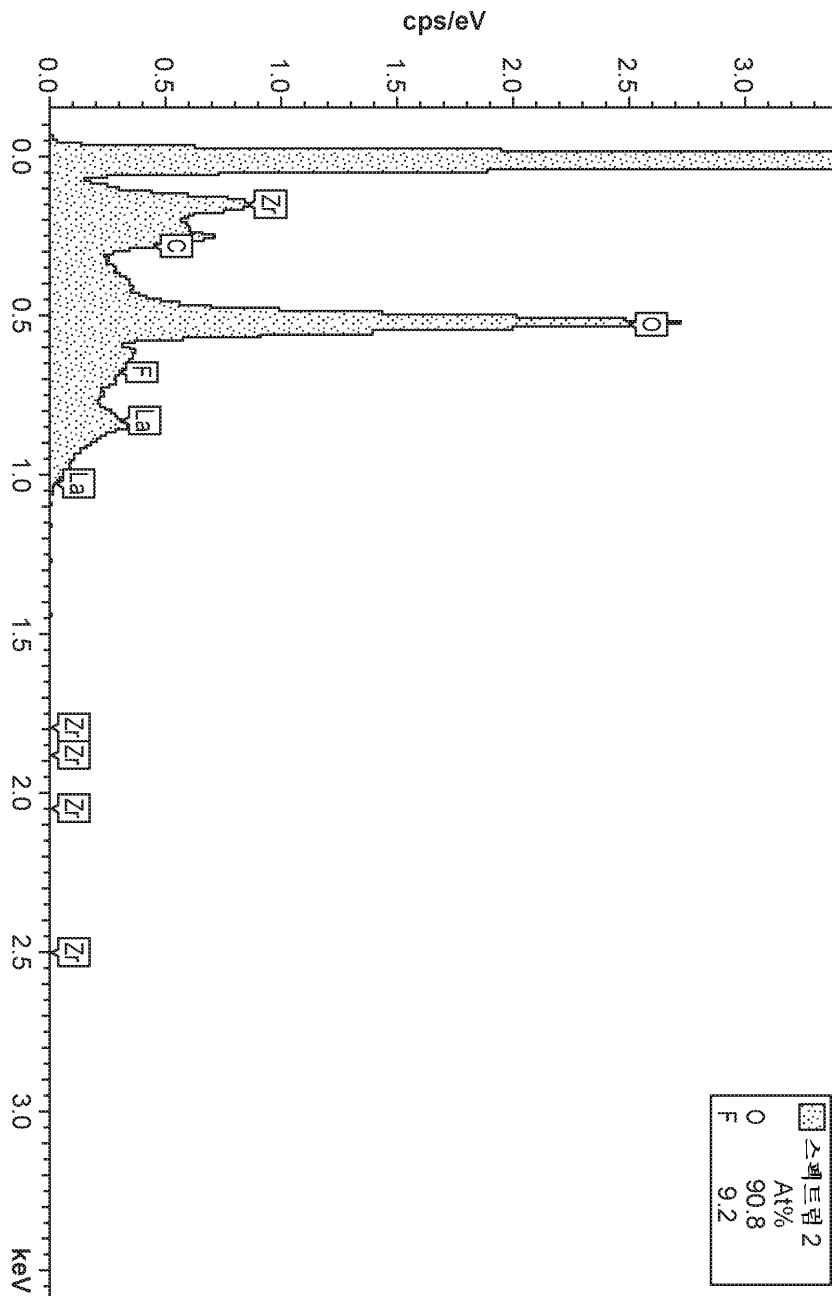
전자 영상 2



도면8

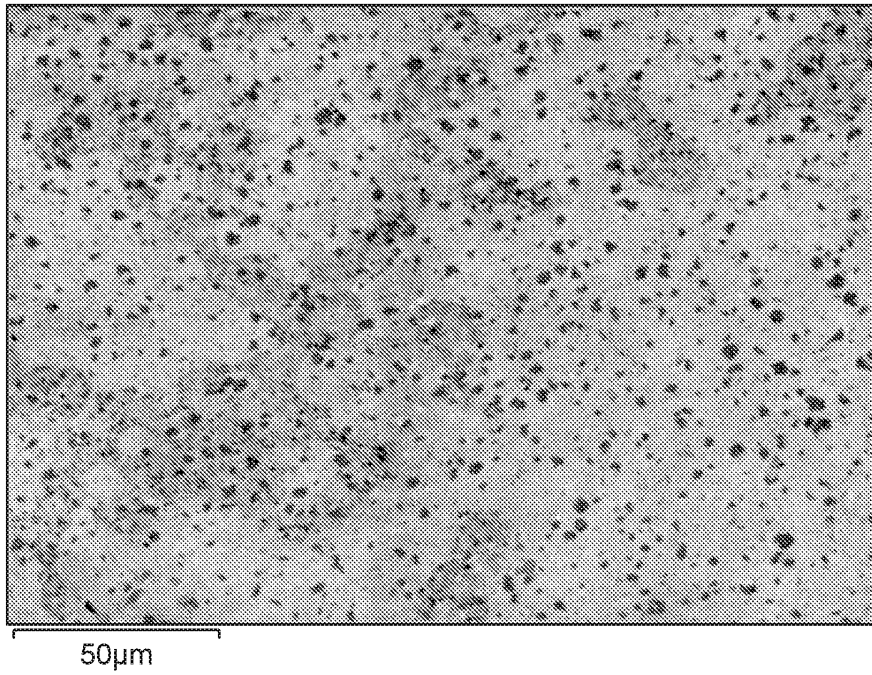


도면9

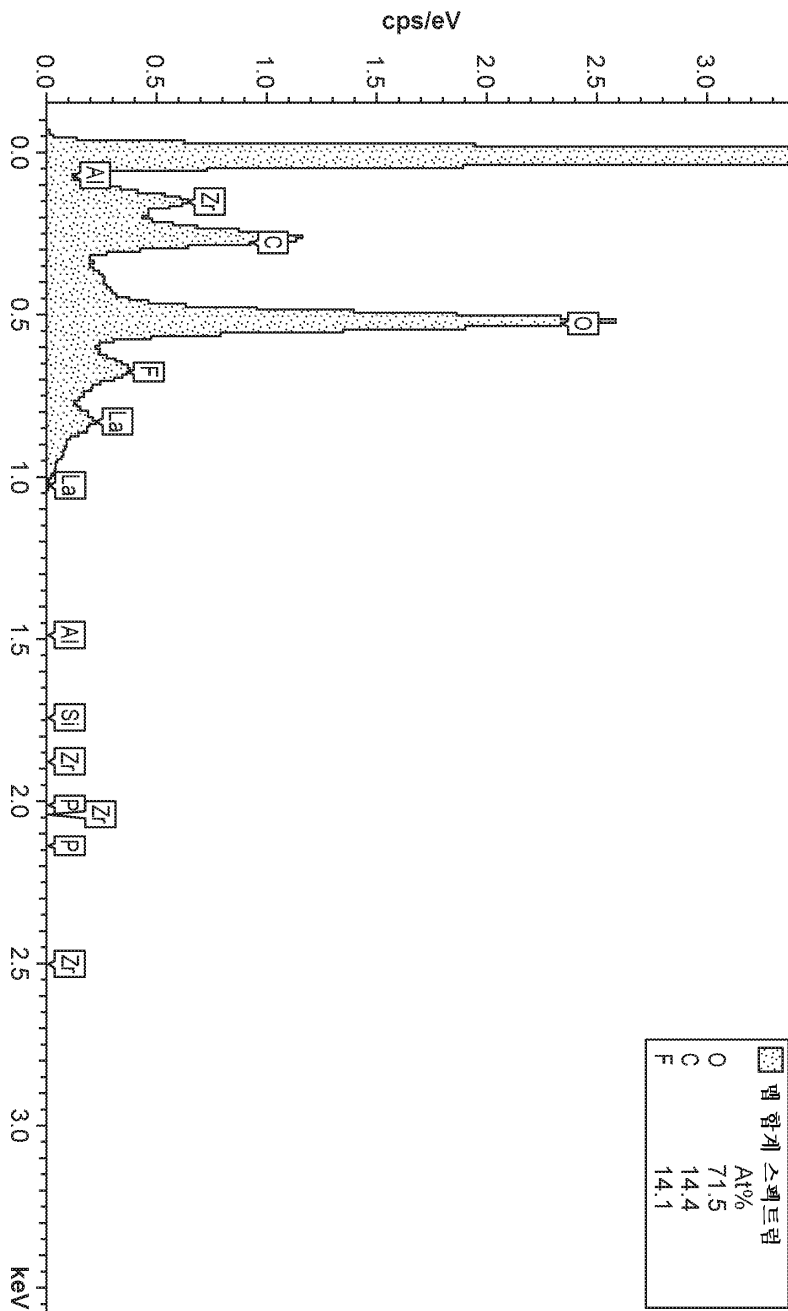


도면10

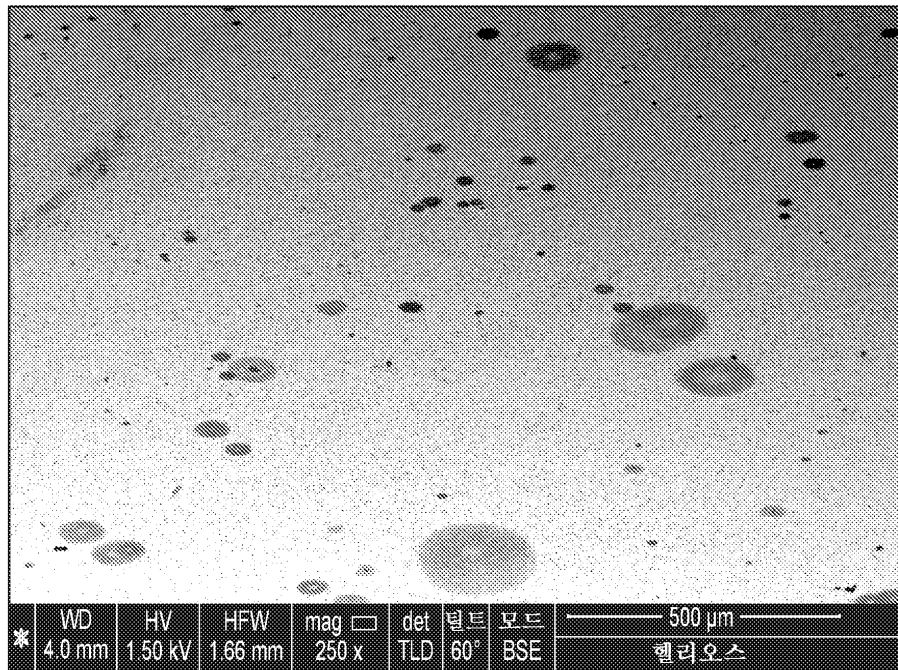
전자 영상 1



도면11

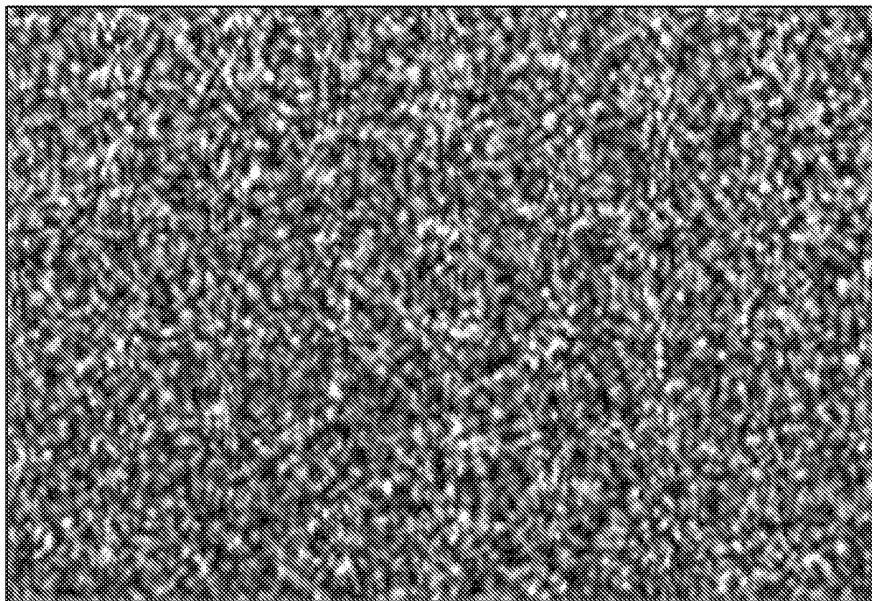


도면12



도면13

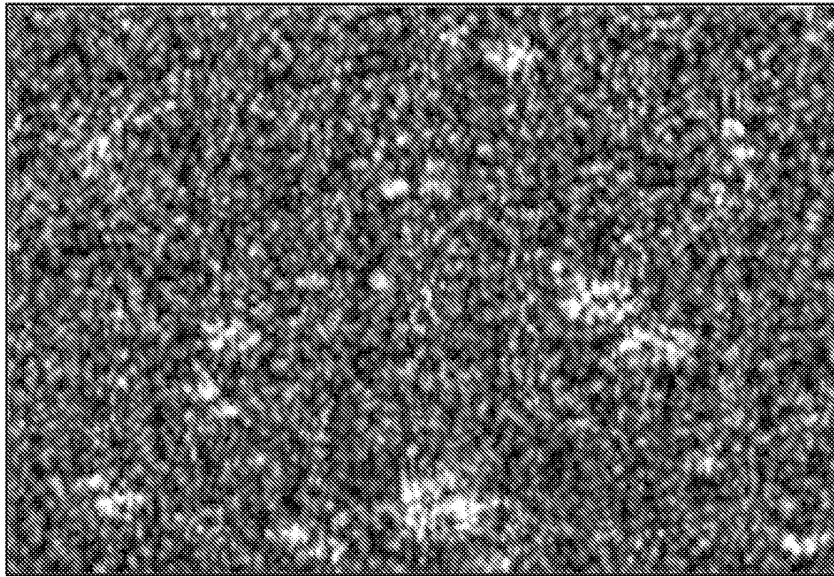
C K 시리즈



500μm

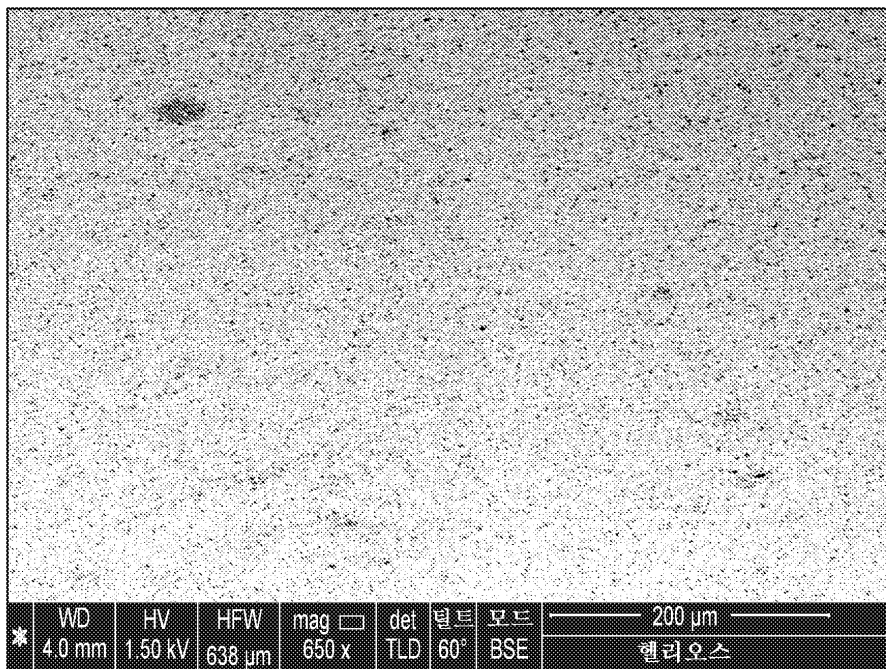
도면14

FK 시리즈



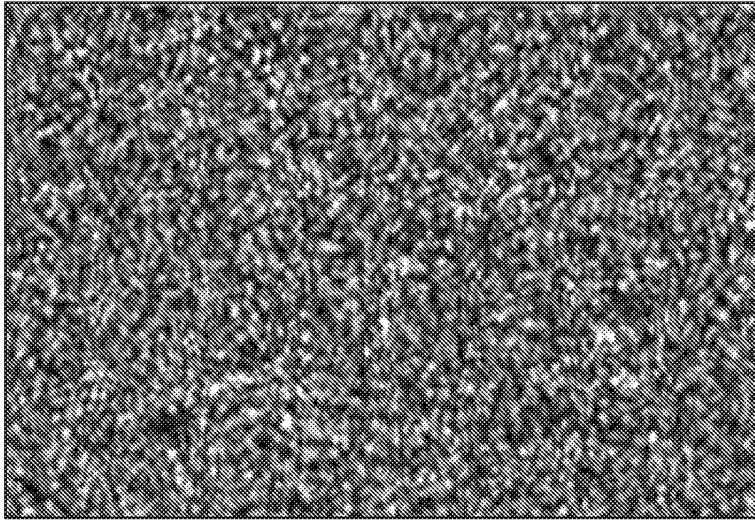
500µm

도면15



도면16

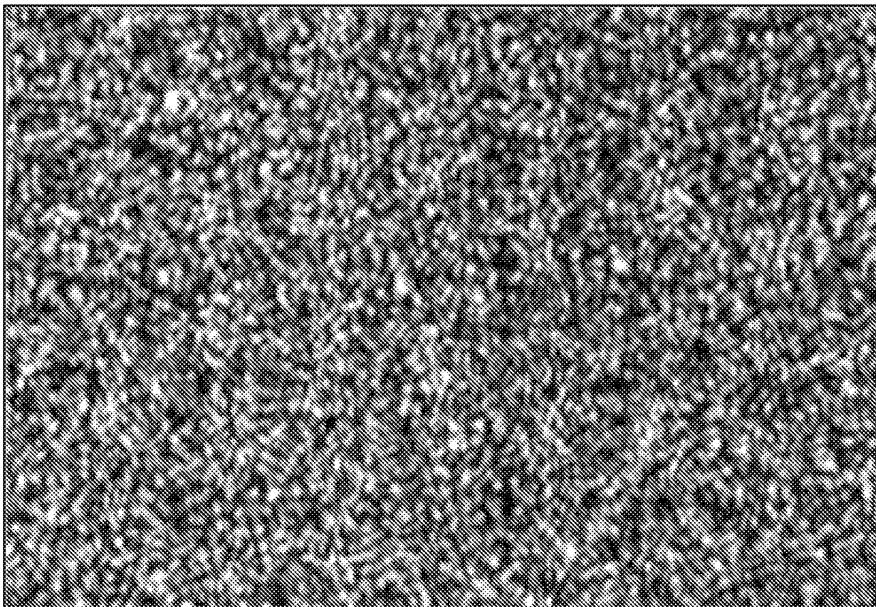
C K 시리즈



250μm

도면17

F K 시리즈



250μm