



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월03일

(11) 등록번호 10-2563670

(24) 등록일자 2023년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 10/44 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)  
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)  
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
H01M 4/13 (2013.01)  
H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7009339

(22) 출원일자(국제) 2015년09월09일

심사청구일자 2020년09월09일

(85) 번역문제출일자 2017년04월06일

(65) 공개번호 10-2017-0048579

(43) 공개일자 2017년05월08일

(86) 국제출원번호 PCT/US2015/049155

(87) 국제공개번호 WO 2016/040461

국제공개일자 2016년03월17일

(30) 우선권주장

62/048,228 2014년09월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070092621 A\*

KR1020090027144 A\*

KR1020130107092 A\*

WO2009081594 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

시온 파워 코퍼레이션

미국 아리조나주 85756 텍슨 엘비라 로드 2900  
이.

(72) 발명자

리아오 자오후이

미국 애리조나주 85718 투손 노스 카미노 카트리  
나 6502

스코딜리스-켈리 차리클레아

미국 애리조나주 85748 투손 이스트 와일드파이어  
드라이브 10541

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 25 항

심사관 : 김은진

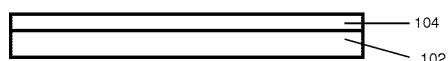
(54) 발명의 명칭 리튬 이온 전기화학 전지에서의 보호 층 및 관련된 전극 및 방법

### (57) 요약

리튬 이온 전기화학 전지에서의 보호 층, 및 관련된 전극 및 방법이 일반적으로 기재된다. 상기 보호 층은 리튬-이온-전도성 무기 세라믹 물질, 예컨대 리튬 옥사이드, 리튬 니트라이드, 및/또는 리튬 옥시설파이드를 포함할 수 있다. 생성된 리튬 이온 전기화학 전지는 감소된 용량 페이드아웃 및 감소된 자가 방전율을 비롯한 향상된 성능을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

*H01M 10/44* (2013.01)  
*H01M 4/131* (2013.01)  
*H01M 4/133* (2013.01)  
*H01M 4/134* (2013.01)  
*H01M 4/139* (2013.01)  
*H01M 4/366* (2022.01)  
*H01M 4/62* (2013.01)  
*H01M 4/628* (2013.01)  
*Y02P 70/50* (2020.08)

(72) 발명자

**켈리 트레이시 얼**

미국 애리조나주 85748 투손 이스트 와일드파이어  
드라이브 10541

**라래미 마이클 지**

미국 애리조나주 85743 투손 누에바 비스타 6693

**미카일리크 유리 브이**

미국 애리조나주 85748 투손 이스트 코빙톤 스트리트 10255

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬 층간(intercalation) 화합물인 제 1 전기활성 물질을 포함하는 층; 및

상기 전기활성 물질을 포함하는 층의 표면에 배치되고, 상기 전기활성 물질을 포함하는 층과 통합되는 다공성 무기 리튬-이온-전도성 층

을 포함하되,

상기 다공성 무기 리튬-이온-전도성 층이 주상(columnar) 입자를 포함하고,

상기 다공성 무기 리튬-이온-전도성 층이 리튬 옥사이드 및 리튬 옥시설파이드로부터 선택되는 세라믹 물질을 포함하는,

리튬 층간 전극.

#### 청구항 2

다공성 무기 리튬-이온-전도성 층을 리튬 층간 화합물인 제 1 전기활성 물질을 포함하는 층에 증착하는 단계로서, 상기 다공성 무기 리튬-이온-전도성 층이 상기 전기활성 물질을 포함하는 층과 통합되는, 단계를 포함하며,

상기 다공성 무기 리튬-이온-전도성 층이 주상 입자를 포함하고,

상기 다공성 무기 리튬-이온-전도성 층이 리튬 옥사이드 및 리튬 옥시설파이드로부터 선택되는 세라믹 물질을 포함하는,

리튬 층간 전극의 제작 방법.

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제 1 항에 따른 리튬 층간 전극으로서, 다공성 무기 리튬-이온-전도성 층이 리튬을 포함하는, 제 1 전극;

제 2 전극; 및

상기 제 1 전극의 적어도 일부에 접촉하는, 전해질

을 포함하는, 전기화학 전지.

#### 청구항 6

제 1 항에 따른 리튬 층간 전극으로서, 상기 다공성 무기 리튬-이온-전도성 층이 리튬을 포함하는, 제 1 전극을 포함하는 전기화학 전지를 순환시키는 단계로서, 상기 전기화학 전지가 제 2 전극을 포함하는, 단계; 및

상기 제 1 전극으로부터 분해된 종 또는 전해질로부터 분해된 종이 상기 제 2 전극에 체류하는 것을 억제하는 단계

를 포함하는, 전기화학 전지의 사용 방법.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 종이 제 2 전극에 증착(deposit)되는 것을 억제하는 단계를 포함하는, 사용 방법.

#### 청구항 8

제 5 항에 있어서,

제 2 전극이, 제 2 전기활성 물질을 포함하는 제 2 층, 및 상기 제 2 층과 통합되고 리튬을 포함하는 제 2 무기 리튬-이온-전도성 층을 포함하는, 전기화학 전지.

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서,

제 2 전기활성 물질의 적어도 일부가 전해질과 직접 접촉하고/하거나 제 2 층이 다공성이고/이거나 제 2 층이 제 2 전기활성 물질의 다수의 입자를 포함하는, 전기화학 전지.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

다공성 무기 리튬-이온-전도성 층이 0.1  $\mu\text{m}$  이상의 두께를 갖는, 리튬 층간 전극.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서,

전기활성 물질을 포함하는 층이 다공성인, 리튬 층간 전극.

#### 청구항 12

제 1 항에 있어서,

전기활성 물질을 포함하는 층이 전기활성 물질의 다수의 입자를 포함하는, 리튬 층간 전극.

#### 청구항 13

제 12 항에 있어서,

전기활성 물질의 다수의 입자 중 적어도 일부가 코팅을 갖는, 리튬 층간 전극.

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

제 1 항에 있어서,

다공성 무기 리튬-이온-전도성 층이 리튬을 포함하는, 리튬 층간 전극.

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

제 1 항에 있어서,

다공성 무기 리튬-이온-전도성 층이 단일 물질로부터 형성되는, 리튬 층간 전극.

#### 청구항 20

제 1 항에 있어서,

다공성 무기 리튬-이온-전도성 층이 20  $\mu\text{m}$  이하의 표면 거칠기  $R_z$ 를 갖는, 리튬 층간 전극.

#### 청구항 21

제 12 항에 있어서,

전기활성 물질을 포함하는 층의 다수의 입자가 15  $\mu\text{m}$  이하의 평균 최대 단면 치수를 갖는, 리튬 층간 전극.

#### 청구항 22

제 5 항에 있어서,

전해질이 액체 전해질인, 전기화학 전지.

#### 청구항 23

제 1 항에 있어서,

전기활성 물질을 포함하는 층이 10% 내지 70%의 공극률을 갖는, 리튬 층간 전극.

#### 청구항 24

제 1 항에 있어서,

전극이 캐소드인, 리튬 층간 전극.

#### 청구항 25

제 1 항에 있어서,

전기활성 물질이 층상 옥사이드, 전이 금속 다중음이온 옥사이드, 및/또는 스피넬인, 리튬 층간 전극.

#### 청구항 26

제 1 항에 있어서,

전기활성 물질이 리튬 코발트 옥사이드, 리튬 철 포스페이트, 리튬 니켈 옥사이드, 리튬 망간 옥사이드, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 옥사이드 및/또는 리튬 니켈 코발트 망간 옥사이드인, 리튬 층간 전극.

#### 청구항 27

제 1 항에 있어서,

전극이 애노드인, 리튬 층간 전극.

#### 청구항 28

제 5 항에 있어서,

제 1 전극과 제 2 전극 사이에 위치한 분리기 층을 추가로 포함하는, 전기화학 전지.

#### 청구항 29

제 1 항에 있어서,

다공성 무기 리튬-이온-전도성 층이 5 부피% 미만의 공극률을 갖는, 리튬 층간 전극.

#### 청구항 30

제 1 항에 있어서,

다공성 무기 리튬-이온-전도성 층이 1 부피% 이상의 공극률을 갖는, 리튬 층간 전극.

**청구항 31**

제 1 항에 있어서,

다공성 무기 리튬-이온-전도성 층이 비정질 무기 물질을 포함하는, 리튬 층간 전극.

**청구항 32**

삭제

**청구항 33**

삭제

**청구항 34**

삭제

**청구항 35**

삭제

**청구항 36**

삭제

**청구항 37**

삭제

**청구항 38**

삭제

**청구항 39**

삭제

**청구항 40**

삭제

**청구항 41**

삭제

**청구항 42**

삭제

**청구항 43**

삭제

**청구항 44**

삭제

**청구항 45**

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

## 청구항 78

삭제

## 청구항 79

삭제

## 청구항 80

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 리튬 이온 전기화학 전지에서의 보호 층, 및 관련된 전극 및 방법이 일반적으로 기재된다.

### 배경 기술

[0002] 리튬 이온 전기화학 전지(또한 종종 배터리로도 언급됨)는 리튬 이온이 충전 및 방전 동안 애노드와 캐소드 사이에 운반된 전기화학 전지의 하나의 계열이다. 전형적인 리튬 이온 전기화학 전지는 탄소-포함 애노드, 예컨대 그래파이트와 연결된 리튬 층간 화합물-기재 캐소드를 포함한다. 최근에 고-에너지-밀도 리튬 이온 전기화학 전지, 특히 가전 제품, 비히클, 및 항공우주 응용에서의 개발에 상당한 관심이 있었다. 그러나, 리튬 이온 전기화학 전지의 성능은 배터리 구성요소, 예컨대 전극 및 전해질 사이의 불리한 상호작용으로 인해 억제될 수 있다.

[0003] 따라서, 개선된 리튬 이온 전기화학 전지가 바람직하다.

### 발명의 내용

[0004] 리튬 이온 전기화학 전지에서의 보호 층, 및 관련된 전극 및 방법이 일반적으로 기재된다. 본 발명의 주제는, 일부 경우에, 서로 밀접한 생성물, 특정한 문제에 대한 대안적인 해법, 및/또는 하나 이상의 시스템 및/또는 제품의 다수의 다양한 용도를 수반한다.

[0005] 하나의 양상에서, 리튬 층간 전극이 기재된다. 일부 실시양태에 따라, 리튬 층간 전극은 전기활성 물질을 포함하는 층(즉, 전기활성 층)을 포함하고, 이때 전기활성 물질은 리튬 층간 화합물이다. 상기 전극은 또한 전기활성 물질을 포함하는 층의 표면에 배치된 무기 리튬-이온-전도성 층을 포함한다.

[0006] 일부 실시양태에 따라, 리튬 층간 전극은 전기활성 물질을 포함하는 층을 포함한다. 특정 실시양태에서, 전기활성 물질은 리튬 층간 화합물이다. 일부 실시양태에서, 무기 리튬-이온-전도성 층은 전기활성 물질을 포함하는 층과 통합된다. 리튬-이온-전도성 층은 0.1  $\mu\text{m}$  이상의 두께를 갖는다.

[0007] 또 하나의 양상에서, 리튬 층간 전극을 제작하는 방법이 기재된다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 무기 리튬-이온-전도성 층을 전기활성 물질을 포함하는 층에 증착하는 단계를 포함한다. 특정한 경우에, 전기활성 물질은 리튬 층간 화합물이다.

[0008] 또 하나의 양상에서, 전기화학 전지가 제공된다. 일부 실시양태에서, 상기전기화학 전지는 전기활성 물질을 포함하는 층, 및 전기활성 물질을 포함하는 층과 통합된 무기 리튬-이온-전도성 층을 포함하는 제 1 리튬 층간 전극을 포함한다. 무기 리튬-이온-전도성 층은 리튬을 포함할 수 있다. 전기화학 전지는 또한 제 2 전극 및 전해질을 포함한다. 제 1 리튬 층간 전극의 적어도 일부는 전해질과 접촉하고 있다.

[0009] 또 하나의 양상에서, 방법이 제공된다. 상기 방법은 전기활성 물질을 포함하는 층, 및 전기활성 물질을 포함하는 층과 통합된 무기 리튬-이온-전도성 층을 포함하는 제 1 리튬 층간 전극을 포함하는 전기화학 전지를 순환시키는 단계를 포함한다. 무기 리튬-이온-전도성 층은 리튬을 포함할 수 있다. 전기화학 전지는 또한 제 2 전극을 포함한다. 상기 방법은 제 1 리튬 층간 전극으로부터 분해된 종 또는 전해질로부터 분해된 종이 제 2 전극에 채류하는 것을 실질적으로 억제하는 단계를 수반한다.

[0010] 또 하나의 양상에서, 전극이 기재된다. 일부 실시양태에서, 상기 전극은 전기활성 물질을 포함하는 층을 포함

한다. 특정한 경우에, 전기활성 물질의 적어도 일부는 전해질과 직접 접촉하고 있고/있거나 상기 층은 다공성이고/있거나 전기활성 물질의 다수의 입자를 포함한다. 일부 실시양태에서, 제 1 전극은 전기활성 물질을 포함하는 층과 통합된 무기 리튬-이온-전도성 층을 포함한다.

[0011] 또 하나의 양상에서, 전극을 제작하는 방법이 기재된다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 무기 리튬-이온-전도성 층을 전기활성 물질을 포함하는 층에 증착하는 단계를 포함한다. 특정한 경우에, 전기활성 물질을 포함하는 층은 다공성이고/있거나 다수의 입자를 포함한다. 일부 실시양태에서, 무기 리튬-이온-전도성 층은 리튬을 포함한다.

[0012] 본 발명의 다른 장점 및 신규한 특징은 수반하는 도면과 함께 간주될 때 본 발명의 다양한 비제한적인 실시양태의 하기 상세한 설명으로부터 자명하게 될 것이다. 본 명세서 및 참조로서 혼입된 문헌이 모순되고/되거나 부합하지 않은 내용을 포함하는 경우, 본 명세서가 통제하여야 한다.

### 도면의 간단한 설명

[0013] 본 발명의 비제한적인 실시양태는 수반하는 도면을 참조하여 예시의 방식으로 기재되고, 이는 개략적이고 규모에 맞게 그려지도록 의도되지 않는다. 도면에서, 도시된 각각의 동일한 또는 거의 동일한 구성요소는 전형적으로 하나의 숫자로 대표된다. 명료함을 위해, 모든 구성요소가 모든 도면에 표시되는 것은 아니고, 당업자가 본 발명을 이해하도록 예시가 필요하지 않은 경우 본 발명의 각각의 실시양태의 모든 구성요소는 도시되어 있지 않다.

도 1은 일부 실시양태에 따른, 전극의 단면 개략도이다.

도 2는 일부 실시양태에 따른, 전극의 단면 개략도이다.

도 3a 및 3b는 일부 실시양태에 따른, 전기화학 전지의 단면 개략도이다: (a) 제 1 전기활성-물질-함유 층과 통합된 리튬-이온-전도성 층; 및 (B) 제 2 상이한 전기활성-물질-함유 층과 통합된 리튬-이온-전도성 층.

도 4는 일부 실시양태에 따른, 제 1 전기활성-물질-함유 층과 통합된 제 1 리튬-이온-전도성 층 및 제 2 전기활성-물질-함유 층과 통합된 제 2 리튬-이온-전도성 층을 포함하는 전기화학 전지의 단면 개략도이다.

도 5는 일부 실시양태에 따른, 제 1 및 제 2 전기활성-물질-함유 층, 리튬-이온-전도성 층, 분리기, 및 제 1 및 제 2 기판을 포함하는 전기화학 전지의 단면 개략도이다.

도 6은 일부 실시양태에 따른, 제 1 및 제 2 전기활성-물질-함유 층, 제 1 및 제 2 리튬-이온-전도성 층, 분리기, 및 제 1 및 제 2 기판을 포함하는 전기화학 전지의 단면 개략도이다.

도 7은 일부 실시양태에 따른, 그래파이트 애노드 및 리튬 옥사이드-코팅된 리튬 철 포스페이트(LFP) 캐소드를 포함하는 전기화학 전지에 대한 주기의 함수로서 방전 용량의 예시적인 플롯이다.

도 8a 및 8b는 일부 실시양태에 따른, 리튬 옥사이드-코팅된 LFP 캐소드의 단면도의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다: (A) 순환 전; 및 (B) 70 주기 후(초기에 실온에서 이어서 50°C에서 5 주기).

도 9a 및 9b는 70 주기 후 그래파이트 애노드의 에너지 분산형 분광학(EDS) 스펙트럼이다: (A) 그래파이트/LFP 제어 전지; 및 (B) 그래파이트/Li<sub>2</sub>O-코팅된 LFP 전지.

도 10은 일부 실시양태에 따른, 그래파이트 애노드 및 0.5 μm의 두꺼운 리튬 옥시설파이드 코팅을 갖는 LFP 캐소드를 포함하는 전기화학 전지에 대한 주기의 함수로서 방전 용량의 예시적인 플롯이고; 이때 전기화학 전지는 처음 5 주기 동안 실온에서 순환시키고, 이어서 50°C에서 순환시킨다.

도 11은 일부 실시양태에 따른, 그래파이트 애노드 및 0.5 μm의 두꺼운 리튬 옥시설파이드 코팅을 갖는 LFP 캐소드를 포함하는 전기화학 전지에 대한 주기의 함수로서 방전 용량의 예시적인 플롯이고, 이때 전기화학 전지는 처음 5주기 동안 실온에서 순환시키고, 60°C 오븐에서 1주 동안 완전 충전으로 저장하고, 이어서 추가 5 주기 동안 실온에서 순환시켰다.

도 12는 일부 실시양태에 따른, 그래파이트 애노드에서 2 μm의 두꺼운 리튬 옥사이드 층을 포함하는 전기화학 전지의 주기의 함수로서 방전 용량의 예시적인 플롯이고, 이때 전기화학 전지는 처음 5주기 동안 실온에서 순환시키고, 60°C 오븐에서 1주 동안 완전 충전으로 저장하고, 이어서 추가 5 주기 동안 실온에서 순환시켰다.

도 13은 일부 실시양태에 따른, 그래파이트 애노드에서 2 μm의 두꺼운 리튬 옥사이드 층 및 LFP 캐소드에서 2

$\mu\text{m}$ 의 두꺼운 리튬 옥사이드 층을 포함하는 전기화학 전지에 대한 주기의 함수로서 방전 용량의 예시적인 플롯이고, 이때 전기화학 전지는 처음 5주기 동안 실온에서 순환시키고, 60°C 오븐에서 1주 동안 완전 충전으로 저장하고, 이어서 추가 5 주기 동안 실온에서 순환시켰다.

도 14는 일부 실시양태에 따른, 그래파이트 애노드에서 2  $\mu\text{m}$ 의 두꺼운 리튬 옥사이드 층 및 리튬 니켈 망간 코발트 옥사이드("NMC" 또는 "NCM") 캐소드에서 2  $\mu\text{m}$ 의 두꺼운 리튬 옥사이드 층을 포함하는 전기화학 전지에 대한 주기의 함수로서 방전 용량의 예시적인 플롯이고, 이때 전기화학 전지는 처음 5주기 동안 실온에서 순환시키고, 60°C 오븐에서 1주 동안 완전 충전으로 저장하고, 이어서 추가 5 주기 동안 실온에서 순환시켰다.

도 15는 일부 실시양태에 따른, 그래파이트 애노드 및 LFP 캐소드, 그래파이트 애노드 및 0.5  $\mu\text{m}$ 의 두꺼운 층의 리튬 옥시설파이드로 코팅된 LFP 캐소드, 및 그래파이트 애노드 및 1  $\mu\text{m}$ 의 두꺼운 층의 리튬 옥시설파이드로 코팅된 LFP 캐소드를 포함하는 전기화학 전지에 대한 주기의 함수로서 방전 용량의 예시적인 플롯이고, 이때 전기화학 전지는 처음 5주기 동안 실온에서 순환시키고, 이어서 50°C에서 순환시킨다.

도 16은 일부 실시양태에 따른, 그래파이트 애노드 및 1  $\mu\text{m}$ 의 두꺼운 층의 리튬 옥시설파이드로 코팅된 LFP 캐소드를 포함하는 전기화학 전지에 대한 주기의 함수로서 방전 용량의 예시적인 플롯이고, 이때 전기화학 전지는 처음 5주기 동안 실온에서 순환시키고, 60°C 오븐에서 1주 동안 완전 충전으로 저장하고, 이어서 추가 5 주기 동안 실온에서 순환시켰다.

도 17은 일부 실시양태에 따른, 1  $\mu\text{m}$ 의 두꺼운 층의 리튬 옥시설파이드로 코팅된 그래파이트 애노드 및 LFP 캐소드를 포함하는 전기화학 전지에 대한 주기의 함수로서 방전 용량의 예시적인 플롯이고, 이때 전기화학 전지는 처음 5주기 동안 실온에서 순환시키고, 60°C 오븐에서 1주 동안 완전 충전으로 저장하고, 추가 5 주기 동안 실온에서 순환시켰다.

도 18a는 일부 실시양태에 따른, 비코팅된 NCM 캐소드의 SEM 이미지이다.

도 18b는 일부 실시양태에 따른, 1  $\mu\text{m}$ 의 두꺼운 층의 리튬 옥사이드로 코팅된 NCM 캐소드의 SEM 이미지이다.

도 19는 일부 실시양태에 따른, 그래파이트 애노드 및 1  $\mu\text{m}$ 의 두꺼운 층의 리튬 옥사이드로 코팅된 NCM 캐소드를 포함하는 전기화학 전지에 대한 주기의 함수로서 방전 용량의 예시적인 플롯이고, 이때 전기화학 전지는 처음 5주기 동안 실온에서 순환시키고, 이어서 50°C에서 순환시킨다.

도 20a는 일부 실시양태에 따른, 179 주기(처음에 실온에서 이어서 50°C에서 5 주기) 후 비코팅된 NCM 캐소드를 포함하는 전기화학 전지로부터 그래파이트 애노드의 EDS 스펙트럼 및 SEM 이미지(삽도)이다.

도 20b는 일부 실시양태에 따른, 191 주기(처음에 실온에서 이어서 50°C에서 5 주기) 후 리튬-옥사이드-코팅된 NCM 캐소드를 포함하는 전기화학 전지로부터 그래파이트 애노드의 EDS 스펙트럼 및 SEM 이미지(삽도)이다.

도 21a는 일부 실시양태에 따른, 실질적으로 연속적인 리튬-이온-전도성 층의 하향식의 SEM 이미지이다.

도 21b는 일부 실시양태에 따른, 실질적으로 다공성인 리튬-이온-전도성 층의 하향식의 SEM 이미지이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 리튬 이온 전기화학 전지, 및 관련된 전극 및 방법이 일반적으로 기재되어 있다. 특정한 실시양태는 보호성 리튬-이온-전도성 층이 리튬 이온 전기화학 전지 내에서 양극(예를 들면, 캐소드)과 음극(예를 들면, 애노드) 사이에 위치하여 양극과 음극 사이의 전기화학적 부산물(예를 들면, 부반응 부산물, 용해/침출 생성물)의 수송을 억제할 수 있는 인식에 관련한 것이다.

[0015] 리튬 이온 전기화학 전지의 성능은 다수의 메카니즘에 의해 억제될 수 있다. 예를 들면, 특정 리튬 이온 전기화학 전지에서, 활성 리튬은 리튬과 전해질의 부반응으로 인해 손실될 수 있다. 일부 경우에, 전해질은 전기화학 전지의 캐소드 및/또는 애노드에서 분해될 수 있고, 이는 전지 임피던스의 증가를 야기할 수 있다. 특정한 경우에, 전해질 분해는 유해한 산성 부산물, 예컨대 하이드로플루오르산(HF)을 야기할 수 있다. 일부 예에서, 리튬 이온 캐소드 내에서 비-리튬 금속 양이온은 용해되고, 이후 애노드에서 금속성 클러스터로 환원될 수 있고, 이는 애노드에서 부동태화 층을 분해할 수 있고 추가로 리튬과 전해질의 유해한 부반응을 초래할 수 있다. 비-리튬 금속 양이온의 손실은 또한 리튬 이온 캐소드 구조에서의 변화 및/또는 캐소드에서 활성 물질의 손실을 초래할 수 있다.

[0016] 본 발명의 특정 실시양태에 따라, 리튬 이온 전기화학 전지의 애노드와 캐소드 사이의 리튬-이온-전도성 물질

(예를 들면, 무기 리튬-이온-전도성 물질, 예컨대 리튬-이온-전도성 세라믹)의 포지셔닝(positioning)은 전기화학 전지 부산물에 대한 정도를 감소시킬 수 있거나 다른 바람직하지 않은 종은 리튬 이온 전기화학 전지의 전극 사이에 수송됨이 발견되었다. 전기화학 전지의 전극 사이에 그러한 부산물 또는 종의 수송을 억제함으로써, 전극의 구조가 더 좋게 유지되고 전해질이 덜 손실되거나 덜 분해되고/되거나, 활성 리튬이 전기화학 전지 내에서 덜 손실되어 전지 성능을 향상시키는 것(예를 들면, 수명의 증가)으로 여겨졌다.

[0017] 일부 실시양태에 따라, 리튬-이온-전도성 층은 예를 들면, 부산물 또는 종을 중화하고/하거나 완화함으로써 전극 사이에 특정한 유해한 전기화학 전지 부산물 또는 종의 수송을 억제할 수 있다. 예를 들면, 일부 전기화학 전지에서, 전해질 중에 특정한 리튬 염(예를 들면,  $\text{LiPF}_6$ )의 가수분해는 하이드로플루오르산(HF) 생성을 야기할 수 있다. 전기화학 전지 중에 리튬-이온-전도성 물질의 존재는 HF를 중화하는 산 포획으로서 작용할 수 있고/있거나, 물과 반응하고 리튬 염의 가수분해에 이용가능한 물의 양을 감소시킴으로써 가수분해를 완화하는 수증기 포획으로서 작용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 부산물의 수송을 물리적으로 방해함으로써 전극 사이에 특정한 유해한 전기화학 전지 부산물 또는 종의 수송을 억제할 수 있다. 예를 들면, 일부 전기화학 전지에서, 리튬-이온-전도성 층은 특정한 전기화학 전지 부산물(예를 들면, 비-리튬 금속 양이온)을 투과할 수 없는 물리적 차단층을 제공할 수 있다. 특정한 유해한 전기화학 전지 부산물 또는 종의 수송을 억제하기 위한 다른 메커니즘이 또한 이용가능하다.

[0018] 특정 실시양태에 따라, 리튬-이온-전도성 층은 다공성 및/또는 미립자성 전기활성 물질-함유 층과 통합될 수 있다. 상기 전극에 혼입된 리튬-이온-전도성 층은, 일부 실시양태에서, 충분히 얇지만 부산물 또는 종의 수송을 억제하거나 감소시키기에 효과적이고, 상기 층을 가로질러 리튬 이온을 효과적으로 수송하기에 충분한 이온 전도성을 갖고 제조될 수 있다.

[0019] 도 1은 특정 실시양태에 따른, 전극(100)의 예시적인 단면 개략도이다. 도 1에서, 전극(100)은 전기활성-물질-함유 층("전기활성 물질 층"으로도 지칭됨)(102) 및 리튬-이온-전도성 층(104)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층(104)은 전기활성-물질-함유 층(102)과 통합된다. 본원에 사용된 리튬-이온-전도성 층(104)은, 2개의 층 중 적어도 1개 층이 손상되지 않거나 2개 층 사이에 위치된 하나 이상의 개입 층이 손상되지 않고 분리될 수 없도록 2개의 층이 (직접적으로 또는 간접적으로) 결합되는 경우, 전기활성-물질-함유 층(102)과 통합된다. 일부 실시양태에서, 전기활성-물질-함유 층(102)은 리튬-이온-전도성 층(104)에 인접하게 위치된다. 도 1에 예시된 실시양태와 같이 특정한 경우, 전기활성-물질-함유 층(102)은 리튬-이온-전도성 층(104)과 직접 물리적 접촉한다. 그러나, 또 하나의 특정한 실시양태에서, 하나 이상의 개입 층(도 1에 나타나지 않음)은 전기활성-물질-함유 층(102)과 리튬-이온-전도성 층(104) 사이에 위치된다. 예를 들면, 전기활성-물질-함유 층(102)과 리튬-이온-전도성 층(104) 사이에 위치된 개입 층은 전기활성-물질-함유 층(102)의 표면보다 비교적 더 평활한 표면을 제공할 수 있다. 특정 실시양태에서, 전기활성-물질-함유 층(102)에서 리튬-이온-전도성 층(104)의 증착을 향상시키기 위해 더 평활한 표면을 제공하는 것이 이점일 수 있음을 인식하였다(예를 들면, 더 평활한 표면은 더욱 연속적인 방식으로 증착되는 리튬-이온-전도성 층(104)을 허용할 수 있고, 잠재적으로 리튬-이온-전도성 층(104)에서 평활도를 증가시키고/시키거나 결합의 수를 감소시킨다). 리튬-이온-전도성 층(104)의 증착을 위한 더 평활한 표면을 제공하기에 적절할 수 있는 개입 층의 비제한적인 예는 중합체 층이다. 적합한 중합체는 비제한적으로, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리에터, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 이들의 유도체, 이들의 공중합체, 이들의 가교 및 망상 구조, 및 이들의 배합물을 포함한다. 더 평활한 표면을 제공하는데 사용될 수 있는 개입층의 또 다른 비제한적인 예는 전기활성 물질의 입자(예를 들면, 나노입자) 및/또는 전기활성-물질-함유 층(102)의 첨가제를 포함하는 층이고, 상기 개입 층의 입자는 전기활성-물질-함유 층(102)의 입자보다 더 작은 평균 최대 단면 치수를 갖는다. 추가적으로, 비평면 배열, 나타낸 것과 상이한 물질의 비율을 갖는 배열, 및 다른 대안적인 배열이 본 발명과 관련하여 유용하다.

[0020] 본원에 사용되는 바와 같이, 층이 또 다른 층"에", 또 다른 층"의 상부에" 또는 또 다른 층에 "인접하게" 존재하는 (예를 들면, 배치되는) 것으로서 언급되는 경우, 이는 층에 직접적으로, 층의 상부에, 또는 층에 인접하게 존재할 수 있거나, 개입 층이 또한 존재할 수 있다. 또 다른 층"에 직접", 또 다른 층에 "직접 인접한" 또는 또 다른 층"과 접촉하는" 층은 개입 층이 존재하지 않음을 의미한다. 유사하게, 2개의 층 "사이에" 위치되는 층은 개입 층이 존재하지 않도록 또는 개입 층이 존재할 수 있도록 2개의 층 사이에 직접 존재할 수 있다.

[0021] 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 무기 물질을 포함한다. 예를 들면, 특정한 경우에, 리튬-이온-전도

성 층은 세라믹 물질을 포함한다. 세라믹 물질은 결정질, 다결정질, 부분적으로 결정질, 또는 비정질 구조를 가질 수 있다. 적합한 세라믹 물질은 비제한적으로, 금속 및/또는 메탈로이드의 옥사이드, 카보네이트, 니트라이드, 카바이드, 셀파이드, 옥시셀파이드 및/또는 옥시니트라이드를 포함한다. 일부 경우에, 세라믹 물질은 리튬을 포함한다. 리튬을 포함하는 적합한 세라믹 물질의 비제한적인 예는 리튬 옥사이드(예를 들면,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiO}$ ,  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{LiRO}_2$ 이되, 여기서 R은 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀 및/또는 루테튬임), 리튬 카보네이트( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), 리튬 니트라이드(예를 들면,  $\text{Li}_3\text{N}$ ), 리튬 옥시셀파이드, 리튬 옥시니트라이드, 리튬 가넷형 옥사이드(예를 들면,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ),  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ , 리튬 인 옥시니트라이드, 리튬 실리코셀파이드, 리튬 게르마노셀파이드, 리튬 란타넘 옥사이드, 리튬 티타늄 옥사이드, 리튬 보로셀파이드, 리튬 알루미늄셀파이드, 리튬 포스포셀파이드, 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 알루미늄에이트, 리튬 포스페이트, 리튬 할라이드, 및 이들의 조합을 포함한다. 특정한 경우에, 세라믹 물질은 리튬 옥사이드, 리튬 니트라이드, 또는 리튬 옥시셀파이드를 포함한다. 일부 실시양태에서, 세라믹은 카보네이트 및/또는 카바이드를 포함한다. 일부 특정한 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 옥사이드, 카보네이트, 및 일부 경우에, 카바이드를 포함하거나 이들의 혼합물의 형태이다. 예를 들면, 상기 물질은 리튬 옥사이드, 리튬 카보네이트, 및/또는 리튬 카바이드를 포함할 수 있다. 다른 물질이 또한 가능하다.

[0022] 본원에 기재된 많은 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 비-전기활성이도록 선택된다(예를 들면, 상기 층은 리튬 충전 과정 또는 리튬 전환 반응에 참여하지 않는다). 추가적으로, 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 특정한 중, 예컨대 특정한 비-리튬 이온의 통행을 실질적으로 방해하도록 선택된다. 예를 들면, 리튬-이온-전도성 층은 특정한 비-리튬 이온을 방해할 수 있거나, 이온을 중화하고/하거나 완화시키는 물리적 장벽을 제공할 수 있거나, 달리 리튬-이온-전도성 층을 통해 이온의 통과율을 억제하거나 감소시킬 수 있다. 특정 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 실질적으로 특정한 이온, 예컨대 특정한 비-리튬 금속 양이온(예를 들면,  $\text{Li}^+$ 를 포함하지 않는 금속 양이온)의 캐소드로부터 애노드까지, 및/또는 이의 리튬-이온-전도성 층을 가로질러 통과율을 방해하거나 감소시켜 캐소드의 용해 및/또는 침출을 야기할 수 있다. 그러나, 리튬-이온-전도성 층은 일반적으로 리튬 이온에 대하여 전도성이도록 선택된다(예를 들면, 리튬-이온-전도성 층은 애노드와 캐소드 사이의 리튬 이온의 통행을 허용하여 리튬 이온 전기화학 전지를 기능적으로 허용한다).

[0023] 리튬 이온 전도성을 측정하는 한가지 방법은 전기화학 임피던스 분광학(EIS)이다. 예를 들면, 리튬-이온-전도성 층은 2개의 전극 사이에 놓일 수 있고, 저항은 5 mV의 진폭에서 100,000 Hz 내지 0.01 Hz의 주파수 범위에 걸쳐 측정될 수 있다. 이어서, 리튬-이온-전도성 층의 리튬 이온 전도성은 측정된 저항 값으로부터 계산될 수 있다. 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 약  $10^{-8}$  S/cm 이상, 약  $10^{-7}$  S/cm 이상, 약  $10^{-6}$  S/cm 이상, 약  $10^{-5}$  S/cm 이상, 약  $10^{-4}$  S/cm 이상, 약  $10^{-3}$  S/cm 이상, 약  $10^{-2}$  S/cm 이상, 약  $10^{-1}$  S/cm, 또는 약 1 S/cm 이상의 리튬 이온 전도성을 갖는다. 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 약 1 S/cm 이하, 약  $10^{-1}$  S/cm 이하, 약  $10^{-2}$  S/cm 이하, 약  $10^{-3}$  S/cm 이하, 약  $10^{-4}$  S/cm 이하, 약  $10^{-5}$  S/cm 이하, 약  $10^{-6}$  S/cm 이하, 약  $10^{-7}$  S/cm, 또는 약  $10^{-8}$  S/cm 이하의 리튬 이온 전도성을 갖는다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.

[0024] 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 실질적으로 연속적이다. 예를 들면, 리튬-이온-전도성 층은 예를 들면, 층의 두께를 가로질러 공극, 갭, 결함 또는 단절이 실질적으로 없다. 도 21a는 예시적인 실질적으로 연속적인 리튬-이온-전도성 층의 하향식의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 나타낸다. 일부 경우에, 리튬-이온-전도성 층은 약 1000 nm 초과, 약 500 nm, 약 100 nm, 약 50 nm, 약 10 nm, 약 5 nm, 약 1 nm, 약 0.5 nm, 약 0.1 nm, 약 0.05 nm, 또는 약 0.01 nm인 단절(예를 들면, 홀, 공극 또는 결함)이 실질적으로 없다. 특정 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층 내의 단절(예컨대 상기 나타난 크기 범위 중 하나 이상 이내의 것)은 리튬-이온-전도성 층의 외부 기하학적 표면적의 약 5% 미만, 약 1% 미만, 또는 약 0.1% 미만을 차지한다. 본원에 사용된 바와 같이, "외부 기하학적 표면적"은 리튬-이온-전도성 층의 외부 기하학적 표면의 표면적을 지칭한다. 리튬-이온-전도성 층의 "외부 기하학적 표면"은 층의 최대 단면 치수와 실질적으로 동일한 규모에서 분석될 때 층의 외부 경계를 한정하는 표면을 지칭한다. 일반적으로, 층의 외부 기하학적 표면은 내부 표면, 예컨대 다공성 층 내의 공극에 의해 한정된 표면을 포함하지 않는다.

[0025] 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 실질적으로 다공성이다(예를 들면, 상기 층은 다수의 공극을 포함한다). 용어 "공극"은 일반적으로 공극이 형성되는 매질에 의해 둘러싸인 적어도 일부인 도관, 보이드(void), 또

는 통행 방식을 지칭한다. 일반적으로, 물질에 의해 완전히 둘러싸인(이에 따라 물질, 예를 들면 폐쇄된 전지가 외부로부터 접근할 수 없는) 물질 내의 보이드는 본원의 문맥 내에서 간주된 공극이 아니다.

[0026] 특정 실시양태에서, 다공성 리튬-이온-전도성 층은 다수의 입자를 포함한다. 리튬-이온-전도성 층이 다수의 입자를 포함하는 경우, 공극은 입자간 공극(즉, 공극이 예를 들면 간극과 함께 패킹될 때 입자 사이에 한정된 그러한 공극) 및 입자내 공극(즉, 개별 입자의 외피 내에 놓인 그러한 공극)을 둘 다 포함할 수 있다.

[0027] 리튬-이온-전도성 층이 입자(예를 들면, 리튬-이온-전도성 물질의 입자)를 포함하는 실시양태에서, 상기 입자는 임의의 적합한 외형을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서 입자의 적어도 일부는 실질적으로 연신된 외형(예를 들면, 원주형)을 가질 수 있다. 일부 경우에, 주상 구조는 모든 목적을 위해 전체가 참조로서 본원에 혼입된 문헌[Thornton et al, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", *Journal of Vacuum Science & Technology* 11, 666(1974)]에 나타난 구조와 비슷한 외형 및/또는 배열을 갖는다. 다수의 입자가 다수의 주상 구조를 포함하는 경우, 공극은 주상내 공극 및 주상간 공극을 둘 다 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 다공성 리튬-이온-전도성 층의 입자의 약 10% 이상, 약 20% 이상, 약 30% 이상, 약 40% 이상, 약 50% 이상, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 99% 이상, 또는 약 100%가 주상 구조이다. 특정 실시양태에서, 입자의 약 100% 미만, 약 90% 이하, 약 80% 이하, 약 70% 이하, 60% 이하, 약 50% 이하, 40% 이하, 약 30% 이하, 20% 이하, 또는 약 10% 이하는 주상 구조이다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.

[0028] 도 21b는 다수의 주상 구조를 포함하는 예시적으로 실질적인 다공성 리튬-이온-전도성 층의 하향식 SEM 이미지를 나타낸다. 그러나, 층의 입자는 또한 임의의 다른 적합한 외형(예를 들면, 실질적으로 구형, 실질적으로 타원형, 불규칙형)을 가질 수 있음이 이해되어야 한다. 상기 입자는 임의의 적합한 단면 외형, 예컨대, 원형, 타원형, 다각형(예를 들면, 삼각형, 직사각형 등), 불규칙형 등을 가질 수 있다.

[0029] 리튬-이온-전도성 층이 입자(예를 들면, 리튬-이온-전도성 물질의 입자)를 포함하는 실시양태에서, 상기 입자는 임의의 적합한 크기를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 입자는 약 10 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 이하, 약 5  $\mu\text{m}$  이하, 약 2  $\mu\text{m}$  이하, 약 1.5  $\mu\text{m}$  이하, 약 1  $\mu\text{m}$  이하, 약 500 나노미터(nm) 이하, 약 100 nm 이하, 약 50 nm 이하, 약 20 nm 이하, 또는 약 10 nm 이하의 평균 최대 치수(예를 들면, 길이)를 갖는다. 일부 실시양태에서, 상기 입자는 약 10 nm 이상, 약 20 nm 이상, 약 50 nm 이상, 약 100 nm 이상, 약 500 nm 이상, 약 1  $\mu\text{m}$  이상, 약 1.5  $\mu\text{m}$  이상, 약 2  $\mu\text{m}$  이상, 약 5  $\mu\text{m}$ , 또는 약 10  $\mu\text{m}$  이상의 평균 최대 치수를 갖는다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다. 본원에 사용된 바와 같이, 입자의 "최대 치수"는 측정할 수 있는 개별 입자의 2개 대립된 경계 사이의 가장 긴 거리를 지칭한다(예를 들면, 길이, 치수). 다수의 입자의 "평균 최대 치수"는 다수의 입자의 최대 치수의 수 평균을 지칭한다(예를 들면, n은 20 이상이다).

[0030] 일부 실시양태에서, 상기 입자(예를 들면, 리튬-이온-전도성 물질의 입자)는 다른 입자와 함께 적어도 부분적으로 융합될 수 있다. 융합된 입자는 일반적으로 이들이 단일 입자를 형성하도록 2개 이상의 입자의 물리적 결합을 지칭한다. 예를 들면, 일부 경우에, 융합 전에 단일 입자에 의해 점유된 부피(예를 들면, 입자의 외부 표면 내의 전체 부피)는 2개의 융합된 입자에 의해 점유된 부피의 절반에 실질적으로 동일하다. 당업자는 용어 "융합된"이 하나 이상의 표면에서 서로 단순히 접촉하는 입자를 지칭하지 않지만, 각각의 개별 입자의 원래 표면의 적어도 일부가 다른 입자로부터 더 이상 포착될 수 없는 입자를 지칭함을 이해할 수 있다.

[0031] 일부 경우에, 상기 입자는 다수의 입자 중 적어도 일부가 층을 가로질러(예를 들면, 층의 제 1 표면과 층의 제 2 표면 사이에) 연속 경로를 형성하도록 융합된다. 연속 경로는 예를 들면, 경로에서 갭, 파괴 또는 단절이 실질적으로 없는 층의 제 1 표면으로부터 제 2 반대 표면까지 이온적으로-전도성 경로를 포함할 수 있다. 층을 가로지르는 융합된 입자가 연속 경로를 형성할 수 있는 동안, 패킹된 비융합된 입자를 포함하는 경로는 연속적인 경로를 제공할 수 없는 입자 사이에 갭 또는 단절을 가질 수 있다. 특정 양상에서, 상기 층은 층을 가로질러 다수의 그러한 연속 경로를 포함한다. 일부 양상에서, 층의 10 부피% 이상, 30 부피% 이상, 50 부피%, 또는 70 부피% 이상은 융합된 입자(예를 들면, 이온적으로 전도성 물질을 포함할 수 있는 것)를 포함하는 하나 이상의 연속 경로를 포함한다. 특정 양상에서, 제 2 층의 약 100 부피% 이하, 약 90 부피% 이하, 약 70 부피% 이하, 약 50 부피% 이하, 약 30 부피% 이하, 약 10 부피% 이하, 또는 약 5 부피% 이하는 융합된 입자를 포함하는 하나 이상의 연속 경로를 포함한다. 상기 언급된 범위의 조합이 또한 가능하다(예를 들면, 약 10 부피% 이상 및 약 100 부피% 이하). 일부 경우에, 층의 100 부피%는 융합된 입자를 포함하는 하나 이상의 연속 경로를 포함한다. 일부 양상에서, 상기 층은 본질적으로 융합된 입자로 이루어진다(예를 들면, 상기 층은 실질적으로 비융합되지 않은 입자를 포함한다). 또 하나의 양상에서, 실질적으로 모든 입자는 비융합된다.

- [0032] 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층의 입자는 약 5  $\mu\text{m}$  이하, 약 2  $\mu\text{m}$  이하, 약 1.5  $\mu\text{m}$  이하, 약 1  $\mu\text{m}$  이하, 약 500 nm 이하, 약 100 nm 이하, 약 50 nm 이하, 약 20 nm 이하, 약 10 nm 이하, 약 5 nm 이하, 약 2 nm 이하, 또는 약 1 nm 이하의 평균 최대 단면 치수(예를 들면, 지름, 너비)를 갖는다. 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층의 입자는 약 1 nm 이상, 약 2 nm 이상, 약 5 nm 이상, 약 10 nm 이상, 약 20 nm 이상, 약 50 nm 이상, 약 100 nm 이상, 약 500 nm 이상, 약 1  $\mu\text{m}$  이상, 약 1.5  $\mu\text{m}$  이상, 약 2  $\mu\text{m}$  이상, 약 5  $\mu\text{m}$ , 또는 약 10  $\mu\text{m}$  이상의 평균 최대 단면 치수(예를 들면, 지름, 너비)를 갖는다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다. 본원에 사용된 바와 같이, 입자의 "최대 단면 치수"는 입자의 최대 치수가 측정될 수 있는 축을 따라 직각인 평면에서 측정될 수 있는 개별 입자의 2개의 반대 경계 사이의 최대 거리를 지칭한다. 다수의 입자의 "평균 최대 단면 치수"는 다수의 입자의 최대 단면 치수의 수 평균을 지칭한다(예를 들면, n은 20 이상이다).
- [0033] 당업자는 다수의 입자의 평균 최대 치수 및/또는 평균 최대 단면 치수를 계산할 수 있다. 예를 들면, 개별 입자의 최대 치수 및/또는 최대 단면 치수는 입자의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지의 분석을 통해 측정될 수 있다. 비제한적인 예시적인 예에서, 전기화학 전지의 두께를 통해 중간 깊이에서 전기화학 전지의 제 1 단면 평면은 SEM을 사용하여 이미지화될 수 있다. 생성된 이미지의 분석을 통해, 입자의 평균 최대 단면 치수를 측정할 수 있다. 특정한 경우에, 후방산란 검출기 및/또는 에너지 분산형 분광학(EDS) 검출기가 사용되어 리튬-이온-전도성 물질 입자의 식별(예를 들면, 존재할 수 있는 첨가제의 입자로부터 구별됨)을 용이하게 할 수 있다. 응집된 입자를 포함하는 실시양태에서, 상기 입자는 최대 단면 치수를 측정할 때 별도로 간주될 수 있다. 상기 측정은 각각의 응집된 입자 사이에 경계를 구별하고, 가상의 최대 단면 치수를 측정하여 수행되고, 상기 경계를 구별하여 야기된 입자를 개별화할 수 있다. 최대 단면 치수 및 입자 부피의 분포는 또한 SEM 분석을 사용하여 당업자에 의해 측정될 수 있다. 다수의 입자의 평균 최대 단면 치수는 입자의 최대 단면 치수의 산술적 평균을 계산하여 획득할 수 있다. 또 하나의 비제한적인 예시적인 예에서, 제 1 단면 평면에 직각이고 전기화학 전지의 길이 또는 너비를 통해 중간인 제 2 단면 평면은 SEM을 사용하여 이미지화될 수 있다. 일부 경우에, 입자의 평균 최대 치수는 생성된 이미지의 분석을 통해 측정될 수 있다. 일부 실시양태에서, 20회 이상의 측정이 평균 값을 계산하기 위해 사용될 수 있다.
- [0034] 일부 경우에, 리튬-이온-전도성 층의 입자의 적어도 일부(예를 들면, 주상 구조)는 실질적으로 정렬될 수 있다. 예를 들면, 다수의 입자가 다수의 주상 구조를 포함하는 실시양태에서, 주상 구조의 적어도 일부는 실질적으로 수직으로 정렬될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 애노드 및 캐소드를 포함하는 전기화학 전지에서 리튬-이온-전도성 층의 주상 구조는, 측정될 수 있는 주상 구조의 최대 치수(예를 들면, 길이)에 따른 축(예를 들면, 세로 축)과 애노드로부터 캐소드까지 실행하는 축 사이의 각이 약 45° 이하인 경우 "수직으로 정렬된다". 상기 각은 예를 들면, SEM 이미지 분석을 통해 측정될 수 있다. 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층의 입자의 약 10% 이상, 약 20% 이상, 약 30% 이상, 약 40% 이상, 약 50% 이상, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 99% 이상, 또는 약 100%가 실질적으로 정렬된다. 특정 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층의 입자의 약 100% 이하, 약 90% 이하, 약 80% 이하, 약 70% 이하, 약 60% 이하, 약 50% 이하, 약 40% 이하, 약 30% 이하, 약 20% 이하, 또는 약 10% 이하가 실질적으로 정렬된다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다. 특정 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층의 입자의 약 10% 이상, 약 20% 이상, 약 30% 이상, 약 40% 이상, 약 50% 이상, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 99% 이상, 또는 약 100%가 실질적으로 수직으로 정렬된다. 특정 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층의 입자의 약 100% 이하, 약 90% 이하, 약 80% 이하, 약 70% 이하, 약 60% 이하, 약 50% 이하, 약 40% 이하, 약 30% 이하, 약 20% 이하, 또는 약 10% 이하가 실질적으로 수직으로 정렬된다.
- [0035] 리튬-이온-전도성 층이 공극을 포함하는 일부 실시양태에서, 다공성 리튬-이온-전도성 층의 공극의 일부 또는 전부는 유체(예를 들면, 전해질)로 충전될 수 있다. 특정한 경우에 이상, 리튬-이온-전도성 층의 공극의 적어도 일부는 액체, 젤, 고체 중합체 및/또는 고체 무기 화합물인 전해질로 충전된다. 특정 실시양태에 따라, 다공성 리튬-이온-전도성 층의 적어도 일부는 유체(예를 들면, 전해질)에 대해 투과성이다.
- [0036] 다공성 리튬-이온-전도성 층은 임의의 적합한 공극물을 가질 수 있다. 예를 들면, 다공성 리튬-이온-전도성 층은 약 1% 이하, 약 2% 이하, 약 5% 이하, 약 10% 이하, 약 15% 이하, 약 20% 이하, 약 25% 이하, 약 30% 이하, 약 40% 이하, 약 50% 이하, 약 60% 이하, 또는 약 70% 이하의 공극물을 가질 수 있다(이때 백분율은 다공성 리튬-이온-전도성 층 내의 보이드 부피를 나타낸다). 일부 실시양태에서, 다공성 리튬-이온-전도성 층은 약 1 부피% 이상, 약 2 부피% 이상, 약 5 부피% 이상, 약 10 부피% 이상, 약 15 부피% 이상, 약 20 부피% 이상, 약 25 부피% 이상, 약 30 부피% 이상, 약 40 부피% 이상, 약 50 부피% 이상, 약 60 부피% 이상, 또는 약 70 부피% 이

상의 공극률을 갖는다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.

[0037] 리튬-이온-전도성 층의 공극은 임의의 적합한 크기 및 외형을 가질 수 있다. 상기 공극은 임의의 적합한 단면 외형, 예컨대, 원형, 타원형, 다각형(예를 들면, 직사각형, 삼각형 등), 불규칙형 등을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 다공성 리튬-이온-전도성 층은 약 1  $\mu\text{m}$  이하, 약 500 nm 이하, 약 200 nm 이하, 약 100 nm 이하, 약 50 nm 이하, 약 20 nm 이하, 약 10 nm 이하, 약 5 nm 이하, 약 2 nm 이하, 또는 약 1 nm 이하의 평균 공극 크기를 갖는다. 일부 경우에, 다공성 리튬-이온-전도성 층은 약 1 nm 이상, 약 2 nm 이상, 약 5 nm 이상, 약 10 nm 이상, 약 20 nm 이상, 약 50 nm 이상, 약 100 nm 이상, 약 200 nm 이상, 약 500 nm 이상, 또는 약 1  $\mu\text{m}$  이상의 평균 공극 크기를 갖는다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.

[0038] 당업자는 ASTM 표준 D4284-92(이의 전체는 본원에 참조로 혼입됨)에 기재된 바와 같이 수은압입법(mercury intrusion porosimetry)을 사용하여 층 내에서 다수의 공극의 공극률, 공극 크기 분포 및 평균 공극 크기를 계산할 수 있다. 예를 들면, ASTM 표준 D4284-92에 기재된 방법은 공극 지름의 함수와 같이 누적 침입된 공극 부피로서 플롯팅된 공극 크기의 분포를 생성하기 위해 사용될 수 있다. 공극 지름의 주어진 범위 내에서 공극에 의해 점유되는 샘플 내에서 총 공극 부피의 백분율을 계산하기 위해 다음과 같이 계산할 수 있다: (1) x-축에 대하여 주어진 범위를 회전한 곡선 하 면적을 계산하고, (2) 단계 (1)에서 계산된 면적을 곡선 하 전체 면적으로 나누고, (3) 100%를 곱한다. 이어서, 평균 공극 크기는 이 정보로부터 계산될 수 있다. 임의적으로, 층이 ASTM 표준 D4284-92를 사용하여 정확하게 측정될 수 있는 공극 크기의 범위 이외에 놓인 공극 크기를 포함하는 경우, 다공성 측정은 예를 들면, 문헌[S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309](이의 전체는 참조로서 본원에 혼입됨)에 기재된 바와 같이, BET 표면 분석을 사용하여 보충될 수 있다.

[0039] 일부 실시양태에서, 다공성 리튬-이온-전도성 층은 비교적 균일한 최대 단면 치수를 갖는 공극을 포함할 수 있다. 임의의 이론에 얽매이지 않고, 상기 균일성은 다공성 리튬-이온-전도성 층의 벌크 전체에 걸쳐 비교적 일정한 구조적 안정성을 유지하는데 유용할 수 있다. 또한, 비교적 좁은 범위 내에서 공극 크기를 제어하는 능력은, 다공성 리튬-이온-전도성 층의 구조적 안정성을 보존하기에 충분히 작은 공극을 유지하면서 유체 침투(예를 들면, 전해질 침투)를 허용할 만큼 충분히 큰 다수의 공극을 혼입할 수 있게 한다. 일부 실시양태에서, 다공성 리튬-이온-전도성 층 내에서 공극 크기의 분포는 다수의 공극의 평균 최대 단면 치수의 약 50% 미만, 약 25% 미만, 약 20% 미만, 약 10% 미만, 약 5% 미만, 약 2% 미만, 또는 약 1% 미만의 표준 편차를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 다공성 리튬-이온-전도성 층 내에 공극 크기의 분포는 다수의 공극의 평균 최대 단면 치수의 약 1% 이상, 약 2% 이상, 약 5% 이상, 약 10% 이상, 약 20% 이상, 약 25% 이상, 또는 약 50% 이상의 표준 편차를 가질 수 있다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다. 표준 편차(소문자 시그마)는 당해 분야에서 통상적인 의미를 갖고, 다음과 같이 계산할 수 있다:

## 수학식 1

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - D_{avg})^2}{n-1}}$$

[0040]

상기 식에서,

[0041]

[0042]  $D_i$ 는 공극  $i$ 의 최대 단면 치수이고,  $D_{avg}$ 는 다수의 공극의 최대 단면 치수의 수 평균이고,  $n$ 은 공극의 수이다. 상기 요약된 표준 편차와 평균 공극 크기 사이의 % 비교는 표준 편차를 평균으로 나누고 100%를 곱하여 수득될 수 있다.

[0043]

일부 경우에, 리튬-이온-전도성 층은 단일 물질로부터 형성된다. 단일 물질은 물질을 형성하는데 사용된 임의의 개별 입자가 개별 입자로서 용이하게 분리될 수 없도록 제작된 것을 지칭할 수 있다. 예를 들면, 단일 물질은 일부 실시양태에서 특정 증착 조건 하에 기상 증착 공정 및/또는 에어로졸 증착 공정을 통해 형성될 수 있다.

[0044]

본원에 기재된 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층(예를 들면, 실질적으로 연속적인 리튬-이온-전도성 층 또는 실질적으로 다공성인 리튬-이온-전도성 층)은 비제한적으로, 스퍼터링(sputtering)(예를 들면, 다이오드 스퍼터

링, 직류(DC) 자전관 스퍼터링, 무선 주파수(RF) 스퍼터링, RF 자전관 스퍼터링, 펄스 스퍼터링, 이중 자전관 스퍼터링, 교류(AC) 스퍼터링, 중주파수(MF) 스퍼터링, 반응성 스퍼터링, 전자 빔 증발, 진공 열 증발, 레이저 절제, 화학 기상 증착(CVD), 열 증발(예를 들면, 저항성, 유도성, 방사선, 및 전자 빔 가열), 플라즈마-강화 화학 진공 증착(PECVD), 레이저-강화 화학 기상 증착, 에어로졸 증착, 이온 도금, 음극 아크, 및 제트 기상 증착을 비롯한 임의의 적합한 방법에 의해 증착될 수 있다. 사용된 기술은 증착될 물질의 유형, 층 두께, 및 리튬-이온-전도성 층이 증착되는 기본 층을 비롯한 다양한 인자에 따라 다를 수 있다.

[0045] 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 실질적으로 평활할 수 있다. 특정 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층의 평활도(smoothness) 증가는 예를 들면, 특정한 작동 조건 하에 리튬 이온 전기화학 전지의 성능을 강화시킬 수 있다. 따라서, 리튬-이온-전도성 층은 비교적 적은 표면 거칠기를 가질 수 있다. 그러나, 또 하나의 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 실질적으로 거칠 수 있다. 따라서, 리튬-이온-전도성 층은 비교적 높은 표면 거칠기를 가질 수 있다.

[0046] 표면 거칠기는 임의의 적절한 방법을 사용하여 정량화될 수 있다. 예를 들면, 일부 경우에, 리튬-이온-전도성 층의 표면 거칠기 프로파일은 조면계(예를 들면, 접촉 조면계, 광학 조면계)를 사용하여 취득될 수 있다. 표면 거칠기 프로파일로부터,  $R_z$ (예를 들면, 10개의 가장 높은 피크의 평균에서 10개의 가장 낮은 골의 평균을 뺀 값),  $R_a$ (예를 들면, 산술적 평균 표면 거칠기), 및  $R_q$ (예를 들면, 제곱 평균 표면 거칠기)를 비롯한 표면 거칠기의 특정한 측정치를 취득할 수 있다. 일반적으로, 리튬-이온-전도성 층의 표면 거칠기는 5x 배율에서 층을 조사하여 측정된다.

[0047] 표면 거칠기  $R_z$ 는 다음과 같이 계산할 수 있다:

## 수학식 2

$$\frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} R_{pi} - R_{vi}$$

[0048]

[0049] 상기 식에서,

[0050]  $R_{pi}$ 는 i번째 가장 높은 피크의 높이이고,  $R_{vi}$ 는 표면 거칠기 프로파일 중 i번째 가장 낮은 골의 높이이다.

[0051] 일부 경우에, 리튬-이온-전도성 층은 약 20  $\mu\text{m}$  이하, 약 15  $\mu\text{m}$  이하, 약 10  $\mu\text{m}$  이하, 약 5  $\mu\text{m}$  이하, 약 2  $\mu\text{m}$  이하, 약 1  $\mu\text{m}$  이하, 약 500 nm 이하, 약 200 nm 이하, 약 100 nm 이하, 약 50 nm 이하, 약 20 nm 이하, 또는 약 10 nm 이하의 표면 거칠기( $R_z$ )를 갖는다. 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 약 10 nm 이상, 약 20 nm 이상, 약 50 nm 이상, 약 100 nm 이상, 약 200 nm 이상, 약 500 nm 이상, 약 1  $\mu\text{m}$  이상, 약 2  $\mu\text{m}$  이상, 약 5  $\mu\text{m}$  이상, 약 10  $\mu\text{m}$  이상, 약 15  $\mu\text{m}$  이상, 또는 약 20  $\mu\text{m}$  이상의 표면 거칠기  $R_z$ 를 갖는다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.

[0052] 산술적 평균 표면 거칠기  $R_a$ 는 다음과 같이 계산할 수 있다:

## 수학식 3

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |R_i|$$

[0053]

[0054] 상기 식에서,

[0055]  $R_i$ 는 표면 거칠기 프로파일에서 i번째 지점에서 높이이고, N은 측정된 지점의 수이다.

[0056] 일부 경우에, 리튬-이온-전도성 층은 약 20  $\mu\text{m}$  이하, 약 15  $\mu\text{m}$  이하, 약 10  $\mu\text{m}$  이하, 약 5  $\mu\text{m}$  이하, 약 2

$\mu\text{m}$  이하, 약  $1\ \mu\text{m}$  이하, 약  $500\ \text{nm}$  이하, 약  $200\ \text{nm}$  이하, 약  $100\ \text{nm}$  이하, 약  $50\ \text{nm}$  이하, 약  $20\ \text{nm}$  이하, 또는 약  $10\ \text{nm}$  이하의 산술적 평균 표면 거칠기  $R_a$ 를 갖는다. 특정 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 약  $10\ \text{nm}$  이상, 약  $20\ \text{nm}$  이상, 약  $50\ \text{nm}$  이상, 약  $100\ \text{nm}$  이상, 약  $200\ \text{nm}$  이상, 약  $500\ \text{nm}$  이상, 약  $1\ \mu\text{m}$  이상, 약  $2\ \mu\text{m}$  이상, 약  $5\ \mu\text{m}$  이상, 약  $10\ \mu\text{m}$  이상, 약  $15\ \mu\text{m}$  이상, 또는 약  $20\ \mu\text{m}$  이상의 산술적 평균 표면 거칠기  $R_a$ 를 갖는다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.

[0057] RMS 표면 거칠기  $R_q$ 는 다음과 같이 계산할 수 있다:

#### 수학식 4

$$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N R_i^2}$$

[0058]

상기 식에서,

[0059]

$R_i$ 는 표면 거칠기 프로파일에서  $i$ 번째 지점에서 높이이고,  $N$ 은 측정된 지점의 수이다.

[0060]

일부 경우에, 리튬-이온-전도성 층은 약  $20\ \mu\text{m}$  이하, 약  $15\ \mu\text{m}$  이하, 약  $10\ \mu\text{m}$  이하, 약  $5\ \mu\text{m}$  이하, 약  $2\ \mu\text{m}$  이하, 약  $1\ \mu\text{m}$  이하, 약  $500\ \text{nm}$  이하, 약  $200\ \text{nm}$  이하, 약  $100\ \text{nm}$  이하, 약  $50\ \text{nm}$  이하, 약  $20\ \text{nm}$  이하, 또는 약  $10\ \text{nm}$  이하의 제곱 평균 표면 거칠기  $R_q$ 를 갖는다. 특정 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 약  $10\ \text{nm}$  이상, 약  $20\ \text{nm}$  이상, 약  $50\ \text{nm}$  이상, 약  $100\ \text{nm}$  이상, 약  $200\ \text{nm}$  이상, 약  $500\ \text{nm}$  이상, 약  $1\ \mu\text{m}$  이상, 약  $2\ \mu\text{m}$  이상, 약  $5\ \mu\text{m}$  이상, 약  $10\ \mu\text{m}$  이상, 약  $15\ \mu\text{m}$  이상, 또는 약  $20\ \mu\text{m}$  이상의 제곱 평균 표면 거칠기  $R_q$ 를 갖는다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.

[0061]

일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 두께(예를 들면, 애노드로부터 캐소드까지 실행하는 축에 평행한 방향으로 층의 첫번째 말단에서 층의 두번째 말단까지 측정된 가장 큰 치수)에 의해 특성 규명될 수 있다. 일부 경우에, 리튬-이온-전도성 층은 비교적 얇을 수 있다(예를 들면, 상기 두께는 상기 층의 다른 2개의 치수와 비교하여 비교적 작을 수 있다). 일부 경우에, 리튬-이온-전도성 층은 약  $10\ \mu\text{m}$  이하, 약  $5\ \mu\text{m}$  이하, 약  $2\ \mu\text{m}$  이하, 약  $1.5\ \mu\text{m}$  이하, 약  $1\ \mu\text{m}$  이하, 약  $0.5\ \mu\text{m}$  이하, 또는 약  $0.1\ \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다. 상대적으로, 특정 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 약  $0.1\ \mu\text{m}$  이상, 약  $0.2\ \mu\text{m}$  이상, 약  $0.3\ \mu\text{m}$  이상, 약  $0.5\ \mu\text{m}$  이상, 약  $0.7\ \mu\text{m}$  이상, 약  $1\ \mu\text{m}$  이상, 약  $1.5\ \mu\text{m}$  이상, 약  $2\ \mu\text{m}$  이상, 약  $5\ \mu\text{m}$  이상, 또는 약  $10\ \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다. 특정한 경우에, 리튬-이온-전도성 층의 두께는 실질적으로 균일하다. 예를 들면, 리튬-이온-전도성 층의 두께의 가장 큰 측정치와 가장 작은 측정치 사이의 % 차이는 약 80% 미만, 약 50% 미만, 약 20% 미만, 약 10% 미만, 약 5% 미만, 또는 약 1% 미만일 수 있다.

[0062]

일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 비교적 염기성이다. 예를 들면, 리튬-이온-전도성 층은 전자 쌍(예를 들면, 루이스 염기)을 제공할 수 있는 종으로부터 선택된 물질을 포함할 수 있다. 적합한 전자-공여 물질의 예는 비제한적으로, 리튬 옥사이드(예를 들면,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiO}$ ,  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{LiRO}_2$ 이되, 이때 R은 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 및/또는 루테튬임), 리튬 카보네이트( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), 리튬 니트라이드(예를 들면,  $\text{Li}_3\text{N}$ ), 리튬 옥시설파이드, 리튬 옥시니트라이드, 리튬 가넷형 옥사이드(예를 들면,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ),  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ , 리튬 인 옥시니트라이드, 리튬 실리코설파이드, 리튬 게르마노설파이드, 리튬 란타넘 옥사이드, 리튬 티타늄 옥사이드, 리튬 보로설파이드, 리튬 알루미늄설파이드, 리튬 포스포설파이드, 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 알루미늄네이트, 리튬 포스페이트, 리튬 할라이드, 및 이들의 조합을 포함한다. 예를 들면, 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층의 1몰의 물질(예를 들면,  $\text{Li}_2\text{O}$ )은 1 몰의 산(예를 들면,  $\text{HF}$ )으로 중화될 수 있다. 일부 실시양태에서, 비교적 염기성인 리튬-이온-전도성 층(예를 들면, 루이스 염기를 포함함)이 유리할 수 있는 것으로 인식되는데, 이는 염기성 물질이 특정한 부반응으로부터 초래된 유해한 산성 부산물을 적어도 부분적으로 중화할 수 있기 때문이다. 예를 들면, 리튬 이온 전기화학 전지에서 전해질의 특정한 구성요소, 예컨대 리튬 염(예를 들면,

[0063]

LiPF<sub>6</sub>)의 가수분해는 산성 부산물, 예컨대 HF를 생성할 수 있다. 특정 실시양태에서, 전기화학 전지에서 리튬-이온-전도성 층의 존재는 형성될 수 있는 임의의 HF의 적어도 일부를 중화할 수 있다.

[0064]

도 1에 도시된 바와 같이, 전극은 리튬 층간 공정에 참여할 수 있는 물질(예를 들면, 리튬 이온이 가역적으로 삽입되고 추출될 수 있는 물질) 및/또는 리튬과 화학적으로 반응할 수 있는 물질(예를 들면, 리튬 전환 반응에서 참여할 수 있는 물질)과 같은 전기활성 물질을 포함하는 층을 추가로 포함할 수 있다. 리튬 층간 공정에 참여할 수 있는 전기활성 물질을 포함하는 전극을 "리튬 층간 전극"이라 칭한다. 리튬 전환 반응에 참여할 수 있는 전기활성 물질을 포함하는 전극을 "리튬 전환 전극"이라 칭한다. 일부 실시양태에서, 전기활성 물질 층과 통합된 리튬-이온-전도성 층을 포함하는 전극은 캐소드이다. 리튬 이온 전기화학 전지에서 사용하기 위한 캐소드는 일반적으로 리튬 이온이 충전 동안 자유롭게 되고 리튬 이온이 방전 동안 통합되는(예를 들면, 개입되고, 화학적으로 결합되는) 전극을 지칭한다.

[0065]

일부 실시양태에서, 캐소드의 전기활성 물질은 리튬 층간 화합물(예를 들면, 격자 부위 및/또는 틈새 부위에서 리튬 이온을 역으로 삽입할 수 있는 화합물)을 포함한다. 특정한 경우에, 캐소드의 전기활성 물질은 층상 옥사이드를 포함한다. 층상 옥사이드는 일반적으로 층판 구조(예를 들면, 다수의 시트, 또는 서로 적층된 층)를 갖는 옥사이드를 지칭한다. 적합한 층상 옥사이드의 비제한적인 예는 리튬 코발트 옥사이드(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 옥사이드(LiNiO<sub>2</sub>) 및 리튬 망간 옥사이드(LiMnO<sub>2</sub>)를 포함한다. 일부 실시양태에서, 층상 옥사이드는 리튬 니켈 망간 코발트 옥사이드(LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub>, "NMC" 또는 "NCM"으로도 지칭됨)이다. 일부 상기 실시양태에서, x, y 및 z의 합은 1이다. 예를 들면, 적합한 NMC 화합물의 비제한적인 예는 LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>이다. 일부 실시양태에서, 층상 옥사이드는 리튬 니켈 코발트 알루미늄 옥사이드(LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>2</sub>, "NCA"로도 지칭됨)이다. 일부 상기 실시양태에서, x, y 및 z의 합은 1이다. 예를 들면, 적합한 NCA 화합물의 비제한적인 예는 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>이다. 특정 실시양태에서, 캐소드의 전기활성 물질은 전이 금속 다중음이온 옥사이드(예를 들면, 전이 금속, 산소 및/또는 1보다 큰 절대 값을 갖는 전하를 갖는 음이온을 포함하는 화합물)이다. 적합한 전이 금속 다중음이온 옥사이드의 비제한적인 예는 리튬 철 포스페이트(LiFePO<sub>4</sub>, "LFP"로도 지칭됨)이다. 적합한 전이 금속 다중음이온 옥사이드의 또 하나의 비제한적인 예는 리튬 망간 철 포스페이트(LiMn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>, "LMFP"로도 지칭됨)이다. 적합한 LMFP 화합물의 비제한적인 예는 LiMn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub>이다. 일부 실시양태에서, 캐소드의 전기활성 물질은 스피넬(예를 들면, AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 구조를 갖는 화합물로, 여기서 A는 Li, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Ti 또는 Si일 수 있고, B는 Al, Fe, Cr, Mn 또는 V일 수 있음)이다. 적합한 스피넬의 비제한적인 예는 리튬 망간 옥사이드(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, "LMO"로도 지칭됨)이다. 또 하나의 비제한적인 예는 리튬 망간 니켈 옥사이드(LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>, "LMNO"로도 지칭됨)이다. 적합한 LMNO 화합물의 비제한적인 예는 is LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>이다. 특정한 경우에, 캐소드의 전기활성 물질은 Li<sub>1.14</sub>Mn<sub>0.42</sub>Ni<sub>0.25</sub>Co<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>("HC-MNC"), 리튬 카보네이트(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 리튬 카바이드(예를 들면, Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, Li<sub>4</sub>C, Li<sub>6</sub>C<sub>2</sub>, Li<sub>8</sub>C<sub>3</sub>, Li<sub>6</sub>C<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>C<sub>5</sub>), 바나듐 옥사이드(예를 들면, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>), 및/또는 바나듐 포스페이트(예를 들면, 리튬 바나듐 포스페이트, 예컨대 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0066]

일부 실시양태에서, 캐소드의 전기활성 물질은 전환 화합물을 포함한다. 예를 들면, 캐소드는 리튬 전환 전극/캐소드일 수 있다. 전환 화합물을 포함하는 캐소드는 비교적 큰 비유전율을 가질 수 있음이 인지되었다. 특정 이론에 구애됨이 없이, 비교적 큰 비유전율은 (예를 들면, 층간 화합물에서 0.1 내지 1개 전자 이동과 비교하여) 하나 초과된 전자 이동이 전이 금속당 발생하는 전환 반응을 통해 화합물의 모든 가능한 산화 상태를 이용함으로써 달성될 수 있다. 적합한 전환 화합물은, 비제한적으로, 전이 금속 옥사이드(예를 들면, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 전이 금속 하이드라이드, 전이 금속 설파이드, 전이 금속 니트라이드 및 전이 금속 플루오라이드(예를 들면, CuF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub>, FeF<sub>3</sub>)를 포함한다. 전이 금속은 일반적으로 부분적으로 충전된 하위-셸(sub-shell)을 갖는 원자를 갖는 원소를 지칭한다(예를 들면, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Rf, Db, Sg, Bh, Hs).

[0067]

일부 경우에, 캐소드의 전기활성 물질은 하나 이상의 도판트로 도핑되어 전기활성 물질의 전기적 특성(예를 들면, 전기적 전도성)을 변경시킬 수 있다. 적합한 도판트의 비제한적인 예는 알루미늄, 니오븀, 은 및 지르코늄을 포함한다.

- [0068] 일부 실시양태에서, 전기활성 물질과 통합된 리튬-이온-전도성 층을 포함하는 전극은 애노드이다.
- [0069] 일부 경우에, 전기활성-물질-함유 층과 결합된 리튬-이온-전도성 층을 가질 수 있는 전기활성-물질-함유 층은 전기활성 물질의 다수의 입자를 포함할 수 있다. 도 2는 특정 실시양태에 따른, 예시적인 전극(200)의 단면 개략도이다. 도 2에서, 전극(200)은 리튬-이온-전도성 층(206) 및 전기활성 물질을 포함하는 다수의 입자(202)를 포함한다. 도 2에 예시된 실시양태와 같은 특정 실시양태에서, 공극(204)은 입자(202) 사이의 간극에 형성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 다수의 입자 중 적어도 일부는(예를 들면, 활성 물질의 용해를 방지하기 위해) 코팅을 갖는다. 코팅은 전기적으로 전도성일 수 있다. 코팅에 적합한 물질의 비제한적인 예는 탄소 및 탄소-함유 물질을 포함한다. 전극을 형성하기 위해, 전기활성 물질을 포함하는 다수의 입자는 결합제 및 하나 이상의 첨가제와 혼합되어 혼합물(예를 들면, 슬러리)을 형성할 수 있다. 이어서, 혼합물은 기판 및/또는 집전 장치에 코팅된 후 건조될 수 있다. 특정 실시양태에서, 결합제는 하나 이상의 중합체(예를 들면, 스티렌 부타다이엔 공중합체, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF))를 포함한다. 일부 경우에, 첨가제는 전극의 성능을 강화하기 위해 선택될 수 있다. 예를 들면, 첨가제는 전자 전도성을 증가시킬 수 있다. 적합한 첨가제의 예는 비제한적으로, 탄소-함유 물질, 예컨대 카본 블랙을 포함한다.
- [0070] 실시양태의 하나의 특정한 세트에서, 및 도 2에 예시적으로 도시된 바와 같이, 리튬-이온-전도성 층(206)은 전기활성 물질의 입자를 포함하는 층(즉, 전기활성 층)의 한쪽 면 또는 표면(예를 들면, 단일 면 또는 표면)에서 층을 형성한다. 즉, 무기 리튬-이온-전도성 층은 전기활성 물질을 포함하는 층의 한쪽 면 또는 표면에 배치될 수 있다. 리튬-이온-전도성 층은 전기활성 층의 한쪽 면 또는 표면을 코팅할 수 있다(코팅을 형성할 수 있다). 일부 상기 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 전기활성 층의 한쪽 면 또는 표면과 통합될 수 있다. 리튬-이온-전도성 물질은 고체 내부 일부 및/또는 전기활성 층의 반대쪽 면/표면으로부터 부재할 수 있다. 상기 실시양태에서, 전기활성 물질의 입자의 전부가 아니라 일부(예를 들면, 층의 표면에서 전기활성 물질의 입자의 일부)는 리튬-이온-전도성 물질/층으로 코팅된다. 예를 들면, 일부 경우에, 전기활성 층에서 전기활성 물질의 입자(예를 들면, 층의 내부에서 전기활성 층 및/또는 입자의 반대쪽 면/표면에서의 입자)의 적어도 일부(예를 들면, 10 중량% 이상, 20 중량% 이상, 30 중량% 이상, 40 중량% 이상, 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 90 중량% 이상, 및/또는 100 중량% 미만, 95 중량% 이하, 90 중량% 이하)는 리튬-이온-전도성 물질로 코팅되지 않는다(리튬-이온-전도성 물질의 코팅은 상기 입자가 부재할 수 있다). 또 하나의 실시양태에서, 제 2 리튬-이온-전도성 층은 전기활성 물질의 입자를 포함하는 층의 반대쪽 면 또는 표면에서 형성될 수 있다. 리튬-이온-전도성 물질의 단일 층을 수반하는 실시양태와 유사하게, 리튬-이온-전도성 물질은 전기활성 층의 고체 내부 일부로부터 부재할 수 있다. 이러한 실시양태는 예를 들면, 전기활성 층을 형성하고(예를 들면, 전기활성 입자의 슬러리로부터, 또는 또 다른 적합한 공정에 의해), 이어서 전기활성 층이 형성된 후 리튬-이온-전도성 층을 전기활성 층에 증착하여 형성될 수 있다. 상기 방법은 입자가 전기활성 층을 형성하기 전에 전기활성 물질의 개별 전기활성 입자를 코팅하는 것과 대조적이다.
- [0071] 전기활성 물질을 포함하는 입자는 임의의 적합한 외형 또는 크기로 존재할 수 있다. 예를 들면, 상기 입자는 구형, 타원형, 원통형, 또는 각기둥형(예를 들면, 삼각형 프리즘, 직사각형 프리즘 등)일 수 있거나, 불규칙 외형을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 다수의 입자는 약 50  $\mu\text{m}$  이하, 약 25  $\mu\text{m}$  이하, 약 20  $\mu\text{m}$  이하, 약 15  $\mu\text{m}$  이하, 약 10  $\mu\text{m}$  이하, 약 5  $\mu\text{m}$  이하, 약 1  $\mu\text{m}$  이하, 약 500 nm 이하, 약 200 nm 이하, 약 100 nm 이하, 약 90 nm 이하, 약 80 nm 이하, 약 70 nm 이하, 약 60 nm 이하, 약 50 nm 이하, 약 40 nm 이하, 약 30 nm 이하, 약 20 nm 이하, 약 10 nm 이하, 약 5 nm 이하, 또는 약 1 nm의 평균 최대 단면 치수를 갖는다. 일부 실시양태에서, 다수의 입자는 약 1 nm 이상, 약 5 nm 이상, 약 10 nm 이상, 약 20 nm 이상, 약 30 nm 이상, 약 40 nm 이상, 약 50 nm 이상, 약 60 nm 이상, 약 70 nm 이상, 약 80 nm 이상, 약 90 nm 이상, 약 100 nm 이상, 약 200 nm 이상, 약 500 nm 이상, 약 1  $\mu\text{m}$  이상, 약 5  $\mu\text{m}$  이상, 약 10  $\mu\text{m}$  이상, 약 15  $\mu\text{m}$  이상, 약 20  $\mu\text{m}$  이상, 약 25  $\mu\text{m}$  이상, 또는 약 50  $\mu\text{m}$  이상의 평균 최대 단면 치수를 갖는다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다. 평균 최대 단면 치수는 전술된 바와 같이 SEM 및/또는 EDS 분석을 사용하여 측정될 수 있다.
- [0072] 일부 경우에, 전기활성 물질을 포함하는 층은 다공성일 수 있다(예를 들면, 상기 층은 다수의 공극을 포함할 수 있다). 전기활성-물질-함유 층이 입자의 응집을 포함하는 경우에, 공극은 입자간 공극(즉, 예를 들면 간극과 함께 팩킹될 때 입자 사이에 한정된 그러한 공극) 및 입자내 공극(즉, 개별 입자의 외피 내에 놓인 그러한 공극)을 둘 다 포함함이 이해되어야 한다.
- [0073] 다공성 전기활성-물질-함유 층은 임의의 적합한 공극률을 가질 수 있다. 예를 들면, 다공성 전기활성-물질-함유 층은 약 10% 이하, 약 15% 이하, 약 20% 이하, 약 25% 이하, 약 30% 이하, 약 40% 이하, 약 50% 이하, 약 60% 이하, 또는 약 70% 이하의 공극률을 가질 수 있다(이때 백분율은 다공성 전기활성-물질-함유 층 내의 보이

드 부피를 나타낸다). 일부 실시양태에서, 다공성 전기활성-물질-함유 층은 약 10 부피% 이상, 약 15 부피% 이상, 약 20 부피% 이상, 약 25 부피% 이상, 약 30 부피% 이상, 약 40 부피% 이상, 약 50 부피% 이상, 약 60 부피% 이상, 또는 약 70 부피% 이상의 공극률을 갖는다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.

[0074] 전기활성-물질-함유 층의 공극은 임의의 적합한 크기 및 외형을 가질 수 있다. 상기 공극은 임의의 적합한 단면 외형, 예컨대, 원형, 타원형, 다각형(예를 들면, 직사각형, 삼각형, 등), 불규칙형 등을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 다공성 전기활성-물질-함유 층은 약 300  $\mu\text{m}$  미만, 예를 들면 미만, 약 100  $\mu\text{m}$ , 약 0.5  $\mu\text{m}$  내지 약 300  $\mu\text{m}$ , 약 50  $\mu\text{m}$  내지 약 200  $\mu\text{m}$ , 또는 약 100  $\mu\text{m}$  내지 약 200  $\mu\text{m}$ 의 평균 공극 크기를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 공극률의 일부 또는 전부는 전해질로 충전될 수 있다. 일부 경우에, 전기활성-물질-함유 층의 공극의 적어도 일부는 액체, 젤, 고체 중합체 및/또는 고체 무기 화합물인 전해질로 충전된다. 전술된 바와 같이, 당업자는 수은압입법 및/또는 BET 표면 분석을 사용하여 층 내에서 다수의 공극의 공극 크기 분포 및 평균 공극 크기를 계산할 수 있다.

[0075] 일부 실시양태에서, 다공성 전기활성-물질-함유 층은 비교적 균일한 최대 단면 치수(예를 들면, 지름)를 갖는 공극을 포함할 수 있다. 특정 이론에 구애됨이 없이, 상기 균일성은 다공성 층의 벌크를 통해 비교적 일정한 구조적 안정성을 유지하는데 유용할 수 있다. 또한, 상대적으로 좁은 범위 내에서 공극 크기를 제어하는 능력은, 다공성 전기활성-물질-함유 층의 구조적 안정성을 보존하기에 충분히 작은 공극을 유지하면서 유체 침투(예를 들면, 전해질 침투)를 허용하기에 충분히 큰 다수의 공극을 혼입하는 것을 허용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 다공성 전기활성-물질-함유 층 내에서 공극 크기의 분포는 다수의 공극의 평균 최대 단면 치수의 약 50% 미만, 약 25% 미만, 약 10% 미만, 약 5% 미만, 약 2%, 또는 약 1% 미만의 표준 편차를 가질 수 있다.

[0076] 또 하나의 실시양태에서, 전기활성 물질 층과 함께 결합된 리튬-이온-전도성 층을 가질 수 있는 본원에 기재된 전기활성 물질 층은 실질적으로 비-다공성이다.

[0077] 특정한 실시양태는 전기화학 전지에 관한 것이다. 도 3a는 캐소드(102), 애노드(106), 캐소드(102)와 애노드(106) 사이에 위치한 분리기(108), 및 캐소드(102)와 분리기(108) 사이에 위치한 리튬-이온-전도성 층(104)을 포함하는 전기화학 전지(300)의 예시적인 단면 개략도를 나타낸다. 특정한 경우에, 리튬-이온-전도성 층(104)은 캐소드(102)에 인접하게 위치된다. 도 3a에 나타난 바와 같이, 리튬-이온-전도성 층(104)은 캐소드(102)와 직접 물리적 접촉할 수 있다. 일부 경우에, 리튬-이온-전도성 층(104)은 캐소드(102)와 통합된다.

[0078] 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층은 애노드에 인접하게 위치될 수 있다. 예를 들면, 도 3b에 예시된 실시양태를 포함하여 특정한 경우에, 리튬-이온-전도성 층(104)은 애노드(106)에 인접하게 위치된다. 도 3b에 나타난 바와 같이, 리튬-이온-전도성 층(104)은 애노드(106)와 직접 물리적 접촉할 수 있다. 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층(104)은 애노드(106)와 통합된다.

[0079] 일부 실시양태에서, 전기화학 전지는 캐소드와 통합된 제 1 리튬-이온-전도성 층 및 애노드와 통합된 제 2 리튬-이온-전도성 층을 포함할 수 있다. 도 4는 제 1 리튬-이온-전도성 층(104)과 통합된 캐소드(102) 및 제 2 리튬-이온-전도성 층(110)과 통합된 애노드(106)를 포함하는 전기화학 전지(400)의 예시적인 단면 개략도를 나타낸다. 도 4에 나타난 바와 같이, 분리기 층(108)은 제 1 리튬-이온-전도성 층(104)과 제 2 리튬-이온-전도성 층(110) 사이에 위치된다. 특정 실시양태에서, 제 1 리튬-이온-전도성 층(104) 및 제 2 리튬-이온-전도성 층(110)은 동일한 물질(예를 들면, 세라믹 물질)을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 제 1 리튬-이온-전도성 층(104) 및 제 2 리튬-이온-전도성 층(110)은 상이한 물질(예를 들면, 제 1 세라믹 물질 및 상이한 제 2 세라믹 물질)을 포함할 수 있다.

[0080] 일부 실시양태에서, 전기화학 전지는 추가의 구성요소, 예컨대 전해질, 하나 이상의 기관, 및/또는 하나 이상의 집전 장치를 포함한다. 도 5는 캐소드(102), 리튬-이온-전도성 층(104), 애노드(106), 분리기(108), 제 1 기관 및/또는 집전 장치(112), 및 제 2 기관 및/또는 집전 장치(114)를 포함하는 전기화학 전지(500)의 예시적인 단면 개략도를 나타낸다. 도 5에 나타난 바와 같이, 전기화학 전지(500)는 캐소드(102)와 애노드(106) 사이에 위치한 분리기(108)를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 분리기(108)는 하기에 추가로 상세히 논의된 전해질을 포함할 수 있다. 도 5에 나타난 바와 같이, 일부 경우에, 리튬-이온-전도성 층(104)은 캐소드(102)와 분리기/전해질(108) 사이에 위치된다. 일부 경우에, 리튬-이온-전도성 층(104)은 애노드(102)와 분리기/전해질(108) 사이에 위치된다. 일부 경우에, 전기화학 전지(500)는 제 1 기관(112)을 추가로 포함한다. 제 1 기관(112)은 캐소드(102)에 인접하게 위치될 수 있다. 도 5에 나타난 바와 같이, 일부 실시양태에서, 기관(112)은 캐소드(102)와 직접 물리적 접촉한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 개입 층은 기관(112)과 캐소드(102) 사이에 위치될 수 있다. 특정한 경우에, 기관(112)은 금속(예를 들면, 알루미늄)을 포함할 수 있고, 기관(112)은 캐소드(10

2)를 위한 집전 장치로서 작용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기화학 전지는 제 2 기관(114)을 추가로 포함한다. 도 5에 나타낸 바와 같이, 일부 실시양태에서, 제 2 기관(114)은 애노드(106)와 직접 물리적 접촉한다. 특정한 경우에, 제 2 기관(114)은 금속(예를 들면, 구리)을 포함할 수 있고, 제 2 기관(114)은 애노드(106)를 위한 집전 장치로서 작용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 개입 층은 제 2 기관(114)과 애노드(106) 사이에 위치될 수 있다.

[0081] 일부 실시양태에서, 전기화학 전지는 전해질, 분리기, 제 1 및 제 2 기관 및/또는 집전 장치, 캐소드와 통합된 제 1 리튬-이온-전도성 층, 및 애노드와 통합된 제 2 리튬-이온-전도성 층을 포함한다. 도 6은 캐소드(102), 제 1 리튬-이온-전도성 층(104), 애노드(106), 제 2 리튬-이온-전도성 층(110), 분리기(108), 제 1 기관 및/또는 집전 장치(112), 및 제 2 기관 및/또는 집전 장치(114)를 포함하는 전기화학 전지(600)의 예시적인 단면 개략도를 나타낸다. 도 6에 나타낸 바와 같이, 애노드(106)와 통합된 제 2 리튬-이온-전도성 층(110)은 애노드(106)와 분리기(108) 사이에 위치된다.

[0082] 전기화학 전지의 전해질은 일반적으로 애노드와 캐소드 사이에 위치되어, 애노드와 캐소드 사이에 이온 경로를 제공한다(예를 들면, 전해질은 일반적으로 리튬 이온을 전도할 수 있다). 상기 전해질은 리튬 이온을 저장하고 수송할 수 있는 임의의 액체, 고체 또는 겔 물질을 포함할 수 있다. 일반적으로, 상기 전해질은 애노드와 캐소드 사이에 단락(short circuiting)을 방지하기 위해 전자적으로 비-전도성이다.

[0083] 임의의 적합한 애노드는 본원에 기재된 전기화학 전지에 포함될 수 있다. 일부 실시양태에서, 애노드는 리튬 이온이 방전 동안 자유롭게 되고 리튬 이온이 충전 동안 통합되는(예를 들면, 개입되는) 전극이다. 일부 실시양태에서, 애노드의 전기활성 물질은 리튬 층간 화합물(예를 들면, 격자 부위 및/또는 틈새 부위에서 리튬 이온을 가역적으로 삽입할 수 있는 화합물)이다. 일부 실시양태에서, 애노드의 전기활성 물질은 탄소를 포함한다. 특정한 경우에, 애노드의 전기활성 물질은 그래파이트 물질(예를 들면, 그래파이트)이거나 이를 포함한다. 그래파이트 물질은 일반적으로 그래펜의 다수의 층(예를 들면, 육방 격자에 배열된 탄소 원자를 포함하는 층)을 포함하는 물질을 지칭한다. 인접한 그래펜 층은 전형적으로 반데르발스 힘(van der Waals force)을 통해 서로 부착되지만, 공유 결합은 일부 경우에 하나 이상의 시트 사이에 존재할 수 있다. 일부 경우에, 애노드의 탄소-포함 전기활성 물질은 코크(예를 들면, 석유 코크)이거나 이를 포함한다. 특정 실시양태에서, 애노드의 전기화학 물질은 규소, 리튬, 및/또는 이들의 조합의 임의의 합금을 포함한다. 특정 실시양태에서, 애노드의 전기활성 물질은 리튬 티타네이트( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , "LTO"로도 지칭됨), 주석-코발트 옥사이드, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0084] 일부 실시양태에서, 애노드(예를 들면, 제 1 전극, 제 2 전극)는 리튬(예를 들면, 리튬 금속), 예컨대 리튬 호일, 전도성 기관에 증착된 리튬, 및 리튬 합금(예를 들면, 리튬-알루미늄 합금 및 리튬-주석 합금)을 포함한다. 리튬은 하나의 필름으로서 또는 여러 필름으로서 함유될 수 있고, 이는 임의적으로 본원에 기재된 보호 구조/물질, 예컨대 세라믹 물질 또는 이온-전도성 물질에 의해 분리된다. 본원에 기재된 상기 양상에 사용하기에 적합한 리튬 합금은 리튬 및 알루미늄, 마그네슘, 실리콘(규소), 인듐, 및/또는 주석의 합금을 포함할 수 있다.

[0085] 보호 구조(예를 들면, 애노드를 위한)는 보호 층, 예컨대 이온-전도성 층을 포함할 수 있고, 이는 애노드의 전기활성 물질을 접촉하여 전해질에서 종을 억제하는데 도움을 줄 수 있다. 일부 실시양태에서, 이온-전도성 물질은 특정한 이온, 예컨대 금속 이온에 전도성하도록 선택될 수 있다. 이온-전도성 물질은 일부 실시양태에 따라 리튬 이온 또는 다른 알칼리 금속 이온에 전도성일 수 있다. 일부 경우에, 이온-전도성 물질은 금속 이온에 전도성인 무기 물질, 예컨대 세라믹 및/또는 유리를 포함할 수 있다. 적합한 유리는 당해 분야에 공지된 바와 같이, 비제한적으로 "개질제" 부분 및 "네트워크" 부분을 함유함으로써 특성 규명될 수 있는 것을 포함한다. 개질제는 유리에서 금속 이온 전도성의 금속 옥사이드를 포함할 수 있다. 네트워크 부분은 금속 칼코게나이드, 예컨대, 금속 옥사이드 또는 설파이드를 포함할 수 있다. 또 하나의 경우에, 이온-전도성 물질은 중합체성 물질이거나 이를 포함할 수 있다. 보호 구조 내에서 이온-전도성 물질과 이온-전도성 물질 층의 조합(예를 들면, 세라믹을 포함하는 제 1 이온-전도성 층 및 중합체를 포함하는 제 2 이온-전도성 층)이 또한 가능하다. 애노드를 위한 보호 층은 실질적으로 (예를 들면, 애노드를 비롯한 전기화학 전지와 사용된 전해질에) 불투과성일 수 있다.

[0086] 일부 실시양태에서, 이온-전도성 물질은 리튬 니트라이드, 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 알루미늄네이트, 리튬 포스페이트, 리튬 인 옥시니트라이드, 리튬 실리코설파이드, 리튬 게르마노설파이드, 리튬 옥사이드(예를 들면,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiO}$ ,  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{LiRO}_2$ 이되, 이때 R은 희토류 금속임), 리튬 란타늄 옥사이드, 리튬 티타늄 옥사이드, 리튬 보로설파이드, 리튬 알루미늄보로설파이드, 리튬 포스포설파이드, 옥시설파이드, 및 이들의 조합

으로 이루어진 군으로부터 선택된 물질을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 이온-전도성 물질은  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $CeO_2$  및/또는  $Al_2TiO_5$ 를 포함할 수 있다. 이온-전도성 물질의 선택은 비제한적으로 전해질의 특성 및 전지에 사용된 애노드 및 캐소드를 비롯한 다수의 인자에 따라 것이다.

[0087]

보호 구조에(예를 들면, 중합체 층으로서) 사용하기에 적합할 수 있는 중합체 부류의 예는 비제한적으로, 폴리아민[예를 들면, 폴리(에틸렌 이민) 및 폴리프로필렌 이민(PPI)]; 폴리아미드[예를 들면, 폴리아미드(나일론(Nylon)), 폴리( $\epsilon$ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드)(나일론 66)], 폴리아미드[예를 들면, 폴리아미드, 폴리아크릴아미드 및 폴리(피로멜리트이미드-1,4-다이페닐 에터)(캡톤(Kapton))]; 비닐 중합체[예를 들면, 폴리아크릴아미드, 폴리(2-비닐 피리딘), 폴리(N-비닐피롤리돈), 폴리(메틸시아노아크릴레이트), 폴리(에틸시아노아크릴레이트), 폴리(부틸시아노아크릴레이트), 폴리(이소부틸시아노아크릴레이트), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(2-비닐 피리딘), 비닐 중합체, 폴리클로로트라이플루오로 에틸렌, 및 폴리(이소헥실시아노아크릴레이트)]; 폴리아세탈; 폴리오레핀[예를 들면, 폴리(부텐-1), 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌]; 폴리에스터(예를 들면, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리하이드록시부티레이트); 폴리에터[폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리(프로필렌 옥사이드)(PPO), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)(PTMO)]; 비닐리덴 중합체(예를 들면, 폴리이소부틸렌, 폴리(메틸 스티렌), 폴리(메틸메타아크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)]; 폴리아르아미드[예를 들면, 폴리(이미노-1,3-페닐렌 이미노이소프탈로일) 및 폴리(이미노-1,4-페닐렌 이미노테레프탈로일)]; 폴리헤테로방향족 화합물[예를 들면, 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리벤조비스옥사졸(PBO) 및 폴리벤조비스티아졸(PBT)]; 폴리헤테로환형 화합물(예를 들면, 폴리피롤); 폴리우레탄; 페놀계 중합체(예를 들면, 페놀-포름알데하이드); 폴리알킨(예를 들면, 폴리아세틸렌); 폴리아디엔(예를 들면, 1,2-폴리부타다이엔, 시스 또는 트랜스-1,4-폴리부타다이엔); 폴리실록산[예를 들면, 폴리(다이메틸실록산)(PDMS), 폴리(다이에틸실록산)(PDES), 폴리다이페닐실록산(PDPS), 및 폴리메틸페닐실록산(PMPS)]; 및 무기 중합체(예를 들면, 폴리포스파젠, 폴리포스포네이트, 폴리실란, 폴리실라잔)를 포함한다. 일부 실시양태에서, 중합체는 폴리비닐 알코올, 폴리이소부틸렌, 에폭시, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 이러한 중합체의 기계적 및 전자적 특성(예를 들면, 전도성, 저항성)은 공지되어 있다.

[0088]

보호 층의 다른 적합한 물질 및/또는 특성은 2010년 6월 1일자로 출원되고 2010년 12월 30일자로 공개된 미국 특허 공개 제 2010/0327811(발명의 명칭: "충전식 리튬 배터리를 비롯한 수성 및 비수성 전기화학 전지 모두에서 전극 보호")(모든 목적을 위해 이의 전체가 참조로서 본원에 혼입됨)에 기재되어 있다.

[0089]

특정 실시양태에서, 애노드의 적어도 일부 및/또는 캐소드의 일부는 전해질과 직접 물리적 접촉한다. 특정 실시양태에서, 애노드의 전기활성 물질의 적어도 일부 및/또는 캐소드의 전기활성 물질의 일부는 전해질과 직접 물리적 접촉한다. 예를 들면, 전해질은 애노드의 전기활성 물질 및/또는 캐소드의 전기활성 물질과 접촉하여 전기화학 전지에서 전극을 가로질러  $Li$  이온의 수송을 용이하게 할 수 있다. 예를 들면, 일부 실시양태에서, 전해질은 전극의 공극 또는 간극에 존재한다. 일부 실시양태에서, 전해질은 전극의 리튬 종과 직접 물리적 접촉할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전해질은 애노드 및/또는 캐소드의 2개 이상의 면과 접촉한다(예를 들면, 직접 물리적 접촉한다). 특정 실시양태에 따라, 예를 들면, 전해질은 애노드 및/또는 캐소드의 2개 이상의 면을 둘러싸는 액체일 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기화학 전지는 파우치 전지이고, 애노드 및 캐소드는 애노드 및/또는 캐소드의 2개 이상의 면을 둘러싸는 전해질(예를 들면, 액체 전해질)로 충전된 파우치 내에 위치된다.

[0090]

특정 실시양태에서, 제 2 전극(예를 들면, 애노드)이 아닌 1개 전극(예를 들면, 캐소드)의 적어도 일부는 전해질과 직접 물리적 접촉한다. 예를 들면, 제 2 전극(예를 들면, 애노드)은 전극과 전해질의 직접 접촉을 실질적으로 억제하는 보호 층(예를 들면, 실질적으로 불투과성 층)을 포함할 수 있다. 보호 층은 전극의 전기활성 물질 대신에 전해질과 직접 물리적 접촉할 수 있지만, 보호 층에서 사소한 불완전부(예를 들면, 결함)는 일부 실시양태에서(예를 들면, 보호 층을 통해) 전해질과 전기활성 물질의 간접 접촉을 야기할 수 있다.

[0091]

특정 실시양태에서, 전해질은 유기 용매를 포함할 수 있다. 적합한 유기 용매의 예는 비제한적으로, 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트, 에틸-메틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 및 프로필렌 카보네이트를 포함한다. 일부 실시양태에서, 전해질은 하나 이상의 고체 중합체를 포함한다. 유용한 겔 중합체 전해질의 예는 비제한적으로, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 폴리아미드, 폴리포스파젠, 폴리에터, 설포화된 폴리아미드, 퍼플루오르화된 막(나피온(NAFION) 수지), 폴리다이비닐 폴리에틸

렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이메트아크릴레이트, 이들의 유도체, 이들의 공중합체, 이들의 가교된 및 네트워크 구조, 및 이들의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 것, 및 임의적으로 하나 이상의 가소제를 포함한다. 유용한 고체 중합체 전해질의 예는 비제한적으로, 폴리에터, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 이들의 유도체, 이들의 공중합체, 이들의 가교된 및 네트워크 구조, 및 이들의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 것을 포함한다. 일부 경우에, 전해질은 리튬 염을 추가로 포함한다. 적합한 리튬 염의 비제한적인 염은 리튬 헥사플루오로포스페이트( $\text{LiPF}_6$ ), 리튬 테트라플루오로보레이트( $\text{LiBF}_4$ ), 리튬 퍼클로레이트( $\text{LiClO}_4$ ), 리튬 헥사플루오로아르세네이트 일수화물( $\text{LiAsF}_6$ ), 리튬 트라이플레이트( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ),  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ , 및  $\text{LiC}(\text{SO}_2(\text{CF}_3)_3)_3$ 을 포함한다.

[0092] 일부 실시양태에서, 전해질은 비교적 높은 리튬 이온 전도성을 갖는다. 일부 실시양태에서, 전해질은 약  $10^{-5}$  S/cm 이상, 약  $10^{-4}$  S/cm 이상, 약  $10^{-3}$  S/cm 이상, 약  $10^{-2}$  S/cm 이상, 약  $10^{-1}$  S/cm 이상, 또는 약 1 S/cm 이상의 리튬 이온 전도성을 갖는다. 일부 실시양태에서, 전해질은 약  $10^{-5}$  S/cm 내지 약  $10^{-4}$  S/cm, 약  $10^{-5}$  S/cm 내지 약  $10^{-3}$  S/cm, 약  $10^{-5}$  S/cm 내지 약  $10^{-2}$  S/cm, 약  $10^{-5}$  S/cm 내지 약  $10^{-1}$  S/cm, 약  $10^{-5}$  S/cm 내지 약 1 S/cm, 약  $10^{-4}$  S/cm 내지 약  $10^{-3}$  S/cm, 약  $10^{-4}$  S/cm 내지 약  $10^{-2}$  S/cm, 약  $10^{-4}$  S/cm 내지 약  $10^{-1}$  S/cm, 약  $10^{-4}$  S/cm 내지 약 1 S/cm, 약  $10^{-3}$  S/cm 내지 약  $10^{-2}$  S/cm, 약  $10^{-3}$  S/cm 내지 약  $10^{-1}$  S/cm, 약  $10^{-3}$  S/cm 내지 약 1 S/cm, 또는 약  $10^{-2}$  S/cm 내지 약 1 S/cm의 리튬 이온 전도성을 갖는다. 전해질의 리튬 이온 전도성은 전술된 바와 같이 EIS를 사용하여 측정될 수 있다.

[0093] 특정한 경우에, 전해질은 임의적으로 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 예를 들면, 애노드 및/또는 캐소드의 임피던스를 줄이고/줄이거나 필름의 형성을 촉진할 수 있다. 적합한 첨가제의 비제한적인 예는 비닐리덴 카보네이트, 비닐 에틸렌 카보네이트,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , 에틸렌 설파이트 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0094] 전기화학 전지의 분리기(예를 들면, 도 4에서 전기화학 전지(400)의 분리기(108))는 일반적으로 애노드와 캐소드 사이에 위치된다. 상기 분리기는 고체 비-전자적으로 전도성 또는 전기적으로 절연 물질일 수 있다. 일부 경우에, 상기 분리기는 애노드 및 캐소드를 서로로부터 분리시키거나 절연시켜 단락을 방지하면서, 애노드와 캐소드 사이의 이온의 수송을 허용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 분리기는 다공성일 수 있다(예를 들면, 상기 분리기는 다수의 공극을 포함할 수 있다). 특정한 경우에, 다공성 분리기는 전해질에 대해 투과성일 수 있다.

상기 분리기의 공극은 부분적으로 또는 실질적으로 전해질로 충전될 수 있다. 분리기는 전지의 제작 동안 애노드 및 캐소드가 끼워져 있는 다공성 자유 스탠딩 필름으로서 공급될 수 있다. 다르게는, 다공성 분리기 층은 예를 들면, 카를슨(Carlson) 등의 PCT 공개 제 WO 99/33125 호 및 배글레이(Bagley) 등의 미국 특허 제 5,194,341 호에 기재된 바와 같이, 전극의 하나의 표면에 직접적으로 적용될 수 있다.

[0095] 다양한 분리기 물질은 당해 분야에 공지되어 있다. 적합한 고체 다공성 분리기 물질의 예는 비제한적으로, 폴리올레핀, 예컨대, 폴리에틸렌[예를 들면, 토넨 케미칼 코퍼레이션(Tonen Chemical Corp)에 의해 제조된 세텔라(SETELA: 상표)] 및 폴리프로필렌, 유리 섬유 필터지, 및 세라믹 물질을 포함한다. 예를 들면, 일부 실시양태에서, 분리기는 미세다공성 폴리에틸렌 필름을 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적합한 분리기 및 분리기 물질의 추가의 예는 미세다공성 제로겔 층, 예를 들면, 미세다공성 유사-비마이트 층을 포함하는 것이고, 이는 카를슨 등의 일반적인 양수인에 의한 미국 특허 제 6,153,337 호 및 제 6,306,545 호에 기재된 바와 같이, 자유 스탠딩 필름으로서 또는 전극의 한쪽에서 직접 코팅 적용에 의해 제공될 수 있다. 고체 전해질 및 겔 전해질은 또한 이들의 전해질 기능뿐만 아니라 분리기로서 기능할 수 있다.

[0096] 적합한 분리기 물질의 예는 비제한적으로, 폴리올레핀[예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리(부텐-1), 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌], 폴리아민(예를 들면, 폴리(에틸렌 이민) 및 폴리프로필렌 이민(PPI)); 폴리아미드[예를 들면, 폴리아미드(나일론), 폴리( $\epsilon$ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드)(나일론 66)], 폴리아미드[예를 들면, 폴리아미드, 폴리아크릴아미드, 및 폴리(피로멜리트이미드-1,4-다이페닐에터)(카톤(상표))(노멕스(NOMEX: 상표))(케브라(KEVLAR: 상표))]; 폴리에터 에터 케톤(PEEK); 비닐 중합체[예를 들면, 폴리아크릴아미드, 폴리(2-비닐 피리딘), 폴리(N-비닐피롤리돈), 폴리(메틸시아노아크릴레이트), 폴리(에틸시아노아크릴레이트), 폴리(부틸시아노아크릴레이트), 폴리(이소부틸시아노아크릴레이트), 폴리(비닐 아세

테이트), 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(2-비닐 피리딘), 비닐 중합체, 폴리클로로트라이플루오로 에틸렌, 및 폴리(이소헥실시아노아크릴레이트)]; 폴리아세탈; 폴리에스터(예를 들면, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리하이드록시부티레이트); 폴리에터[폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리(프로필렌 옥사이드)(PPO), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)(PTMO)]; 비닐리덴 중합체[예를 들면, 폴리이소부틸렌, 폴리(메틸 스티렌), 폴리(메틸메트아크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)]; 폴리아르아미드[예를 들면, 폴리(이미노-1,3-페닐렌 이미노이소프탈로일) 및 폴리(이미노-1,4-페닐렌 이미노테레프탈로일)]; 폴리헤테로방향족 화합물[예를 들면, 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리벤조비스옥사졸(PBO) 및 폴리벤조비스티아졸(PBT)]; 폴리헤테로환형 화합물(예를 들면, 폴리피롤); 폴리우레탄; 페놀계 중합체(예를 들면, 페놀-포름알데하이드); 폴리알킨(예를 들면, 폴리아세틸렌); 폴리다이엔(예를 들면, 1,2-폴리부타다이엔, 시스 또는 트랜스-1,4-폴리부타다이엔); 폴리실록산[예를 들면, 폴리(다이메틸실록산)(PDMS), 폴리(다이에틸실록산)(PDES), 폴리다이페닐실록산(PDPS), 및 폴리메틸페닐실록산(PMPS)]; 및 무기 중합체(예를 들면, 폴리포스파젠, 폴리포스포네이트, 폴리실란, 폴리실라잔)를 포함한다. 일부 실시양태에서, 중합체는 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아미드(예를 들면, 폴리아미드(나일론), 폴리( $\epsilon$ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드)(나일론 66)), 폴리이미드[예를 들면, 폴리니트릴, 및 폴리(피로멜리트이미드-1,4-다이페닐 에터)(카톤(상표))(노멕스(상표))(케브라(상표))], 폴리에터 에터 케톤(PEEK), 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0097] 전기화학 전지는 임의의 적합한 외형을 가질 수 있다. 일부 경우에, 전기화학 전지는 원통형(예를 들면, 단일 스푼(spool)로 말아 놓은 캐소드, 분리기 및 애노드의 샌드위치)이다. 특정한 경우에, 전기화학 전지는 각기둥형이다. 일부 실시양태에서, 전기화학 전지는 파우치 전지이다. 예를 들면, 전기화학 전지의 애노드 및 캐소드는 중합체 필름으로부터 형성된 파우치 내에 밀봉될 수 있고, 상기 파우치는 전해질(예를 들면, 액체 전해질)로 충전될 수 있다. 금속 탭(예를 들면, Ni, Al)은 외부 전기 회로에 대한 전기 접속을 위해 애노드 및 캐소드에 부착될 수 있다.

[0098] 또한, 전형적인 전기화학 전지는, 물론, 집전 장치, 외부 회로, 하우징 구조, 등을 포함할 수 있다. 당업자는 본원에 기재되고 도면에 나타난 바와 같이 일반적인 도시적 배열을 이용할 수 있는 많은 배열을 잘 알고 있다.

[0099] 다른 곳에서 언급했듯이, 본원에 기재된 에너지 저장 장치는 향상된 성능을 달성할 수 있다. 예를 들면, 리튬-이온-전도성 층을 혼입하는 특정한 전기화학 전지는 상기 리튬-이온-전도성 층이 부족하지만 달리 동일한 구성요소를 포함하는 전기화학 전지에 비해 감소된 용량 페이드아웃(예를 들면, 주기당 용량의 손실)을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기화학 전지 용량은 약 2 이상, 약 10 이상, 약 20 이상, 약 30 이상, 약 50 이상, 약 75 이상, 약 100 이상, 약 125 이상, 또는 약 135 이상의 주기에 걸쳐 충전 및 방전 주기당 약 5% 미만, 약 2% 미만, 약 1% 미만, 약 0.8% 미만, 약 0.6% 미만, 약 0.4% 미만, 약 0.2% 미만, 또는 약 0.1% 미만까지 감소한 후 약 25°C 이상, 약 40°C 이상, 또는 약 60°C 이상의 온도에서 제 1 충전 및 방전 주기가 감소한다. 일부 실시양태에서, 전기화학 전지 용량은 충전 및 방전 주기당 약 0.1% 초과, 약 0.2% 초과, 약 0.4% 초과, 약 0.6% 초과, 약 0.8% 초과, 약 1% 초과, 약 2% 초과, 또는 약 5% 초과까지 감소한다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다. 용량 페이드아웃은 충전 및 방전의 각각의 주기 동안 용량을 측정하여 측정될 수 있다.

[0100] 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층을 포함하는 전기화학 전지는 리튬-이온-전도성 층을 포함하지 않지만 달리 동일한 구성요소를 포함하는 동등한 전기화학 전지의 용량 페이드아웃보다 약 1% 이상, 약 5% 이상, 약 10% 이상, 약 20% 이상, 약 50% 이상, 약 75% 이상, 또는 100% 이상 적은 용량 페이드아웃을 나타낼 수 있다.

[0101] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 전기화학 전지는 전지의 반복된 주기 후 비교적 높은 용량을 나타낼 수 있다. 예를 들면, 일부 실시양태에서, 전지를 5회 교대로 충전 및 방전시킨 후, 전지는 5번째 주기의 끝에서 전지의 초기 용량의 약 50% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상을 나타낸다. 일부 경우에, 전지를 10회 교대로 충전 및 방전시킨 후, 전지는 10번째 주기의 끝에서 전지의 초기 용량의 약 50% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상을 나타낸다. 또 다른 경우에, 전지를 25회 교대로 충전 및 방전시킨 후, 전지는 25번째 주기의 끝에서 전지의 초기 용량의 약 50% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상을 나타낸다.

[0102] 일부 리튬 이온 전기화학 전지는 자가 방전(예를 들면, 전기화학 전지의 방전, 예를 들면, 전기화학 전지의 저장 동안 용량의 손실)에 취약할 수 있다. 일부 경우에, 본원에 기재된 특정한 전기화학 전지의 자가 방전율은 리튬-이온-전도성 층이 부족하지만 달리 동일한 구성요소를 포함하는 전기화학 전지에 비해 감소될 수 있다. 특정한 경우에, 전기화학 전지의 자가 방전율은 60°C에서 주당 약 90% 이하, 약 80% 이하, 약 70% 이하, 약 60%

이하, 약 50% 이하, 약 40% 이하, 약 30% 이하, 약 20% 이하, 또는 약 10% 이하일 수 있다. 특정 실시양태에서, 전기화학 전지의 자가 방전율은 60℃에서 주당 약 10% 이상, 약 20% 이상, 약 30% 이상, 약 40% 이상, 약 50% 이상, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 또는 약 90% 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기화학 전지의 자가 방전율은 실온(예를 들면, 약 25℃)에서 주당 약 90% 이하, 약 80% 이하, 약 70% 이하, 약 60% 이하, 약 50% 이하, 약 40% 이하, 약 30% 이하, 약 20% 이하, 또는 약 10% 이하일 수 있다. 일부 경우에, 전기화학 전지의 자가 방전율은 실온(예를 들면, 약 25℃)에서 주당 약 10% 이상, 약 20% 이상, 약 30% 이상, 약 40% 이상, 약 50% 이상, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 또는 약 90% 이상일 수 있다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.

[0103] 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층을 포함하는 전기화학 전지는 리튬-이온-전도성 층을 포함하지 않지만 달리 동일한 구성요소를 포함하는 동등한 전기화학 전지의 자가 방전율보다 약 1% 이상, 약 5% 이상, 약 10% 이상, 약 20% 이상, 약 50% 이상, 약 75% 이상, 또는 약 100% 이상 적은 자가 방전율을 나타낼 수 있다. 상대적으로, 특정한 경우에, 리튬-이온-전도성 층을 포함하는 전기화학 전지는 리튬-이온-전도성 층을 포함하지 않지만 달리 동일한 구성요소를 포함하는 동등한 전기화학 전지의 자가 방전율보다 약 100% 미만, 약 75% 미만, 약 50% 미만, 약 20% 미만, 약 10% 미만, 약 5% 미만, 또는 약 1% 미만 적은 자가 방전율을 나타낼 수 있다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.

[0104] 특정 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층을 포함하는 전기화학 전지는 저장 동안 및/또는 저장 후 초기 방전 후 비가역적인 전력 손실에서의 감소를 경험할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기화학 전지는 또한 이후 방전시(예를 들면, 실온 또는 고온, 예컨대 50℃에서, 또는 본원에 기재된 다른 고온에서 재충전 후) 비가역적인 전력 손실에서의 감소를 경험할 수 있다. 예를 들면, 전기화학 전지는 유사한 구성요소 및 양을 포함하지만 리튬-이온-전도성 층이 없는(즉, 모든 다른 인자는 동일함) 유사한 전기화학 전지를 사용하여 수행되는 것과 비교하여 전기화학 전지의 저장 동안, 초기 방전 후, 또는 2번째, 3번째, 4번째, 5번째, 6번째, 7번째, 8번째, 9번째, 또는 10번째 방전 후 5% 이상, 10% 이상, 20% 이상, 30% 이상, 40% 이상, 또는 50% 이상의 비가역적인 전력 손실에서의 감소를 경험할 수 있다. 일부 실시양태에서, 비가역적인 전력 손실에서의 감소는 리튬-이온-전도성 층이 없지만, 모든 다른 인자는 동일한 유사한 전기화학 전지를 사용하여 수행되는 것과 비교하여 전기화학 전지의 저장 동안, 초기 방전 후, 또는 2번째, 3번째, 4번째, 5번째, 6번째, 7번째, 8번째, 9번째, 또는 10번째 방전 후 80% 이하, 60% 이하, 40% 이하, 20% 이하, 또는 10% 이하일 수 있다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.

[0105] 특정 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층을 포함하는 전기화학 전지는 리튬-이온-전도성 층을 포함하지만 동일한 양의 동일한 구성요소를 포함하는(즉, 모든 다른 인자는 동일함) 전기화학 전지에 비해 임피던스의 감소율의 증가를 경험할 수 있다. 일부 실시양태에서, 리튬-이온-전도성 층을 포함하는 전기화학 전지는 리튬-이온-전도성 층을 포함하지 않지만 동일한 구성요소를 포함하는 동등한 전기화학 전지의 임피던스 증가율보다 약 1% 이상, 약 5% 이상, 약 10% 이상, 약 20% 이상, 약 50% 이상, 약 75% 이상, 또는 약 100% 이상 적은 임피던스 증가율을 가질 수 있다. 특정한 경우에, 리튬-이온-전도성 층을 포함하는 전기화학 전지는 리튬-이온-전도성 층을 포함하지 않지만 동일한 구성요소를 포함하는 동등한 전기화학 전지의 임피던스 증가율 보다 약 100% 미만, 약 75% 미만, 약 50% 미만, 약 20% 미만, 약 10% 미만, 약 5% 미만, 또는 약 1% 미만 적은 임피던스 증가율을 가질 수 있다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.

[0106] 특정 실시양태에서, 전기화학 전지는 리튬-이온-전도성 층을 포함하는 제 1 전극(예를 들면, 리튬-층간 전극), 제 2 전극(예를 들면, 층간 전극, 리튬 금속 전극), 및 전해질을 포함하고, 종은 제 1 전극, 또는 전기화학 전지가 약 10 주기 이상, 약 25 주기 이상, 약 50 주기 이상, 약 75 주기 이상, 약 100 주기 이상, 약 125 주기 이상, 약 150 주기 이상, 약 175 주기 이상, 약 200 주기 이상, 약 250 주기 이상, 또는 약 300 주기 이상을 겪은 후 제 2 전극에서 존재하는 전해질로부터 분해되지 않는다. 일부 실시양태에서, 종은 제 1 전극, 또는 전기화학 전지가 약 300 주기 이하, 약 250 주기 이하, 약 200 주기 이하, 약 175 주기 이하, 약 150 주기 이하, 약 125 주기 이하, 약 100 주기 이하, 약 75 주기 이하, 약 50 주기 이하, 약 25 주기 이하, 또는 약 10 주기 이하를 겪은 후 제 2 전극에서 존재하는 전해질로부터 분해되지 않는다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다. 제 2 전극에서 존재하는 종은 예를 들면, 에너지 분산형 분광학(EDS)을 통해 검출될 수 있다.

[0107] 일부 실시양태는 이방성 힘의 적용이 장치의 성능을 향상시키기 위해 사용되는 전기화학 장치를 포함할 수 있다. 전기화학 전지에 힘을 적용하면 전지의 주기 수명 및 성능을 향상시킬 수 있다. 임의의 전극 특성(예를 들면, 다공성, 평균 공극 크기 등) 및/또는 상기 열거된 성능 지표는(이방성 힘이 전기화학 전지에 적용되는 동안(예를 들면, 전지의 충전 및/또는 방전 동안)) 단독으로 또는 서로 조합하여 달성될 수 있다. 이방성 힘의

규모는 후술된 임의의 범위 내에 놓일 수 있다.

- [0108] 일부 실시양태에서, 에너지 저장 장치에 적용된 이방성 힘은 에너지 저장 장치의 전극(예를 들면, 리튬 이온 전기화학 전지의 애노드)의 활성 표면에 수직인 구성요소를 포함한다. 평면의 경우에, 상기 힘은, 힘이 적용되는 지점에서 표면에 수직인 구성요소를 갖는 이방성 힘을 포함할 수 있다. 곡면, 예를 들면, 오목면 또는 볼록면의 경우에, 상기 힘은, 힘이 적용되는 지점에서 곡면에 접선하는 면에 수직인 구성요소를 갖는 이방성 힘을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 애노드의 활성 표면에 수직인 구성요소를 갖는 이방성 힘은 전기화학 전지의 충전 및/또는 방전 동안 일정 시간 동안 적용된다. 일부 실시양태에서, 상기 힘은 연속적으로, 일정 시간 동안, 또는 기간 및/또는 빈도가 달라질 수 있는 여러 시간 동안 적용될 수 있다. 이방성 힘은, 일부 경우에, 임의적으로 1개 또는 2개의 전극의 활성 표면 상에 분포된 하나 이상의 미리 결정된 위치에서 적용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 이방성 힘은 전극의 활성 표면에 걸쳐 균일하게 적용된다.
- [0109] "이방성 힘"은 당해 분야에서의 원래 의미로 주어지고, 모든 방향에서 동일하지 않은 힘을 의미한다. 모든 방향에서 동일한 힘은, 예를 들면, 유체 또는 물질 내에서 유체 또는 물질의 내압, 예컨대 물체의 내부 기압이다. 모든 방향에서 동일하지 않은 힘의 예는 특정한 방향에서 유도된 힘, 예컨대 중력을 통해 테이블 위의 물체에 의해 적용된 테이블에서의 힘을 포함한다. 이방성 힘의 또 하나의 예는 물체의 주위를 둘러싸고 배열된 밴드에 의해 적용된 힘을 포함한다. 예를 들면, 고무 밴드 또는 턴버클(turnbuckle)은 랩핑된 것을 둘러싸는 물체의 주위를 둘러싸는 힘을 적용할 수 있다. 그러나, 상기 밴드는 밴드와 접촉하지 않는 물체의 외부 표면의 임의의 부분에서 임의의 힘을 직접 적용할 수 없다. 또한, 상기 밴드가 제 2 축보다 매우 큰 정도로 제 1 축을 따라 연장될 때, 밴드는 제 2 축에 평행하게 적용되는 힘보다 제 1 축에 평행한 방향으로 큰 힘을 적용할 수 있다. 표면, 예를 들면, 전극의 활성 표면에 "수직인 구성요소"가 갖는 힘은 당업자에 의해 이해될 수 있는 원래의 의미를 제공하고, 예를 들면, 표면에 실질적으로 수직인 방향으로 자체가 적어도 부분적으로 작용하는 힘을 포함한다.
- [0110] 일부 실시양태에서, 전극(예를 들면, 캐소드)의 활성 표면에 수직인 구성요소를 갖는 이방성 힘은, 전기화학 전지의 충전 및/또는 방전 동안 적어도 일정 시간 동안 적용된다. 전극 활성 표면에 수직인 이방성 힘의 구성요소는, 예를 들면, 평방 센티미터당 약 5 이상, 약 10 이상, 약 25 이상, 약 50 이상, 약 75 이상, 약 100 이상, 약 120 이상, 약 150 이상, 약 175 이상, 약 200 이상, 약 225 이상, 또는 약 250 이상 뉴턴의 압력을 한정할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전극 활성 표면에 수직인 이방성 힘의 구성요소는 예를 들면, 평방 센티미터당 약 250 미만, 약 225 미만, 약 200 미만, 약 150 미만, 약 120 미만, 약 100 미만, 약 50 미만, 약 25 미만, 또는 약 10 미만 뉴턴의 압력을 한정할 수 있다. 일부 경우에, 애노드 활성 표면에 수직인 이방성 힘의 구성요소는 평방 센티미터당 약 5 내지 약 150 뉴턴, 약 50 내지 약 120 뉴턴, 약 70 내지 약 100 뉴턴, 약 80 내지 약 110 뉴턴, 약 5 내지 약 250 뉴턴, 약 50 내지 약 250 뉴턴, 약 80 내지 약 250 뉴턴, 약 90 내지 약 250 뉴턴, 또는 약 100 내지 약 250 뉴턴의 압력을 한정할 수 있다. 힘 및 압력이 일반적으로 각각 뉴턴의 단위 및 단위 면적당 뉴턴으로 본원에 기재되는 동안, 힘 및 압력은 또한 각각 킬로그램-힘의 단위 및 단위 면적당 킬로그램-힘으로 표시될 수 있다. 당업자는 킬로그램-힘-기초 단위에 익숙하고, 1 킬로그램-힘(kgf)이 약 9.8 뉴턴임을 이해할 것이다.
- [0111] 일부 실시양태는 본원에 기재된 하나 이상의 구성요소를 수반하는 방법에 관한 것이다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 제 1 전극(예를 들면, 리튬 충전 전극, 리튬 전환 전극), 제 2 전극, 및 전해질을 포함하는 전기화학 전지를 순환시키는 단계를 포함한다. 특정 실시양태에 따라, 제 1 전극은 무기 리튬-이온-전도성 층과 통합된 전기활성 물질을 포함하는 층을 포함한다. 본원에 기재된 특정한 장점(예를 들면, 수명 증가, 전해질 손실 감소, 전극에서 존재하는 특정 종의 억제)은 상기 순환 단계 동안 달성될 수 있다.
- [0112] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 약 20℃ 이상, 약 25℃ 이상, 약 30℃ 이상, 약 35℃ 이상, 약 40℃ 이상, 약 45℃ 이상, 약 50℃ 이상, 약 55℃ 이상, 또는 약 60℃ 이상, 65℃ 이상의 온도에서 전기화학 전지를 순환시키는 단계를 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 약 70℃ 이하, 약 65℃ 이하, 약 60℃ 이하, 약 55℃ 이하, 약 50℃ 이하, 약 45℃ 이하, 약 40℃ 이하, 약 35℃ 이하, 약 30℃ 이하, 약 25℃ 이하, 또는 약 20℃ 이하의 온도에서 전기화학 전지를 순환시키는 단계를 포함한다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.
- [0113] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 전기화학 전지를 약 4.2 V 이상, 약 4.3 V 이상, 약 4.4 V 이상, 약 4.5 V 이상, 약 4.6 V 이상, 약 4.7 V 이상, 약 4.8 V 이상, 또는 약 4.9 V 이상의 충전 전압 종료로 순환시키는 단계를 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 전기화학 전지를 약 5.0 V 이하, 약 4.9 V 이하, 약 4.8 V 이하, 약 4.7 V 이하, 약 4.6 V 이하, 약 4.5 V 이하, 약 4.4 V 이하, 약 4.3 V 이하, 또는 약 4.2 V 이하의 충전 전

압 종료로 순환시키는 단계를 포함한다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.

- [0114] 특정 실시양태에서, 전기화학 전지는 약 10 주기 이상, 약 25 주기 이상, 약 50 주기 이상, 약 75 주기 이상, 약 100 주기 이상, 약 125 주기 이상, 약 150 주기 이상, 약 175 주기 이상, 약 200 주기 이상, 약 250 주기 이상, 또는 약 300 주기 이상 동안 순환된다. 일부 실시양태에서, 전기화학 전지는 약 300 주기 이하, 약 250 주기 이하, 약 200 주기 이하, 약 175 주기 이하, 약 150 주기 이하, 약 125 주기 이하, 약 100 주기 이하, 약 75 주기 이하, 약 50 주기 이하, 약 25 주기 이하, 또는 약 10 주기 이하 동안 순환된다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.
- [0115] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 제 1 전극으로부터 분해된 종 또는 전해질로부터 분해된 종이 제 2 전극에 체류하는 것을 실질적으로 억제하는 단계를 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 제 2 전극에서 증착하는 종을 실질적으로 억제하는 단계를 포함한다.
- [0116] 일부 실시양태에 따라, 상기 방법은 제 1 전극으로부터 분해된 종 또는 전해질로부터 분해된 종이 제 2 전극에 체류하는 것을 약 20℃ 이상, 약 25℃ 이상, 약 30℃ 이상, 약 35℃ 이상, 약 40℃ 이상, 약 45℃ 이상, 또는 약 50℃ 이상의 온도에서 억제하는 단계를 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 제 1 전극으로부터 분해된 종 또는 전해질로부터 분해된 종이 제 2 전극에 체류하는 것을 약 50℃ 이하, 약 45℃ 이하, 약 40℃ 이하, 약 35℃ 이하, 약 30℃ 이하, 약 25℃ 이하, 또는 약 20℃ 이하의 온도에서 억제하는 단계를 포함한다. 상기 인용된 범위의 조합이 또한 가능하다.
- [0117] 일부 실시양태는 전극 및/또는 전기화학 전지를 제작하는 방법에 관한 것이다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 리튬-이온-전도성 층을 전기활성-물질-함유 층에 증착하는 단계를 포함한다. 증착 단계는 비제한적으로, 전자 빔 증발, 화학 기상 증착(CVD), 플라즈마-강화 화학 기상 증착(PECVD), 레이저-강화 화학 기상 증착, 열 증발(비제한적으로, 저항성, 유도성, 방사선 및 전자 빔 가열 포함), 에어로졸 증착, 스퍼터링(비제한적으로, 다이오드, DC 자전판, RF, RF 자전판, 펄스, 이중 자전판, AC, MF, 및 반응성 포함), 레이저 절제, 이온 도금, 음극 아크, 및 제트 기상 증착을 비롯한 임의의 적합한 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 사용된 기술은 증착된 물질의 유형, 층의 두께, 및 리튬-이온-전도성 층이 증착되는 기본 층을 비롯한 다양한 인자에 따를 수 있다. 예를 들면, 에어로졸 증착은 결정질 구조를 갖는 세라믹, 예컨대  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  및/또는  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 를 포함하는 리튬-이온-전도성 층을 증착하기 위해 이용될 수 있다.
- [0118] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 방법은 애노드 및/또는 캐소드의 적어도 일부를 전해질에 노출하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 방법은 애노드의 전기활성 물질 및/또는 캐소드의 전기활성 물질의 적어도 일부를 전해질에 노출하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0119] 하기 문헌은 모든 목적을 위해 이들의 전체가 참조로서 본원에 혼입된다: 2001년 5월 23일자로 출원된 미국 특허 제 7,247,408 호(발명의 명칭: Lithium Anodes for Electrochemical Cells); 1996년 3월 19일자로 출원된 미국 특허 제 5,648,187 호(발명의 명칭: Stabilized Anode for Lithium-Polymer Batteries); 1997년 7월 7일자로 출원된 미국 특허 제 5,961,672 호(발명의 명칭: Stabilized Anode for Lithium-Polymer Batteries); 1997년 5월 21자로 출원된 미국 특허 제 5,919,587 호(발명의 명칭: Novel Composite Cathodes, Electrochemical Cells Comprising Novel Composite Cathodes, and Processes for Fabricating Same); 미국 공개 번호 2007-0221265로 공개된, 2006년 4월 6일자로 출원된 미국 특허 출원 제 11/400,781 호(발명의 명칭: Rechargeable Lithium/Water, Lithium/Air Batteries); 국제 공개 번호 WO/2009017726으로 공개된, 2008년 7월 29일자로 출원된 국제 특허 출원 번호 제 PCT/US2008/009158 호(발명의 명칭: Swelling Inhibition in Lithium Batteries); 미국 공개 번호 2010-0129699로 공개된, 2009년 5월 26일자로 출원된 미국 특허 출원 제 12/312,764 호(발명의 명칭: Separation of Electrolytes); 국제 공개 번호 WO/2009054987로 공개된, 2008년 10월 23일자로 출원된 국제 특허 출원 번호 제 PCT/US2008/012042 호(발명의 명칭: Primer for Battery Electrode); 미국 공개 번호 2009-0200986으로 공개된, 2008년 2월 8일자로 출원된 미국 특허 출원 제 12/069,335 호(발명의 명칭: Protective Circuit for Energy-Storage Device); 미국 공개 번호 2007-0224502로 공개된, 2006년 4월 6일자로 출원된 미국 특허 출원 제 11/400,025 호(발명의 명칭: Electrode Protection in both Aqueous and Non-Aqueous Electrochemical Cells, including Rechargeable Lithium Batteries); 미국 공개 번호 2008/0318128로 공개된, 2007년 6월 22일자로 출원된 미국 특허 출원 제 11/821,576 호(발명의 명칭: Lithium Alloy/Sulfur Batteries); 미국 공개 번호 2006-0238203으로 공개된, 2005년 4월 20일자로 출원된 특허 출원 제 11/111,262 호(발명의 명칭: Lithium Sulfur Rechargeable Battery Fuel Gauge Systems and Methods); 미국 공개 번호 2008-0187663으로 공개된, 2007년 3월 23일자로 출원된 미국 특허 출원 제

11/728,197 호(발명의 명칭: Co-Flash Evaporation of Polymerizable Monomers and Non-Polymerizable Carrier Solvent/Salt Mixtures/Solutions); 국제 공개 번호 WO/2009/042071로 공개된, 2008년 9월 19일자로 출원된 국제 특허 출원 번호 제 PCT/US2008/010894 호(발명의 명칭: Electrolyte Additives for Lithium Batteries and Related Methods); 국제 공개 번호 WO/2009/089018로 공개된, 2009년 1월 8일자로 출원된 국제 특허 출원 번호 제 PCT/US2009/000090 호(발명의 명칭: Porous Electrodes and Associated Methods); 미국 공개 번호 2010/0035128로 공개된, 2009년 8월 4일자로 출원된 미국 특허 출원 제 12/535,328 호(발명의 명칭: Application of Force In Electrochemical Cells); 2010년 3월 19일자로 출원된 미국 특허 출원 제 12/727,862 호(발명의 명칭: Cathode for Lithium Battery); 2009년 5월 22일자로 출원된 미국 특허 출원 제 12,471,095 호(발명의 명칭: Hermetic Sample Holder and Method for Performing Microanalysis Under Controlled Atmosphere Environment); 2010년 8월 24일자로 출원된 미국 특허 출원 제 12/862,513 호(발명의 명칭: Release System for Electrochemical cells)(이는 2009년 8월 24일자로 출원된 가특허 출원 제 61/236,322 호(발명의 명칭: Release System for Electrochemical Cells)를 우선권 주장함); 미국 특허 공개 번호 2012/0048729로 공개된, 2011년 8월 24일자로 출원된 미국 특허 출원 제 13/216,559 호(발명의 명칭: Electrically Non-Conductive Materials for Electrochemical Cells); 2010년 8월 24일자로 출원된 미국 가특허 출원 제 61/376,554 호(발명의 명칭: Electrically Non-Conductive Materials for Electrochemical Cells); 미국 특허 공개 번호 2011/0177398로 공개된, 2010년 8월 24일자로 출원된 미국 특허 출원 제 12/862,528 호(발명의 명칭: Electrochemical Cell); 미국 공개 번호 2011/0070494로 공개된, 2010년 8월 24일자로 출원된 미국 특허 출원 제 12/862,563 호(발명의 명칭: Electrochemical Cells Comprising Porous Structures Comprising Sulfur [S1583.70029US00]); 미국 공개 번호 2011/0070491로 공개된, 2010년 8월 24일자로 출원된 미국 특허 출원 제 12/862,551 호(발명의 명칭: Electrochemical Cells Comprising Porous Structures Comprising Sulfur [S1583.70030US00]); 미국 공개 번호 2011/0059361로 공개된, 2010년 8월 24일자로 출원된 미국 특허 출원 제 12/862,576 호(발명의 명칭: Electrochemical Cells Comprising Porous Structures Comprising Sulfur [S1583.70031US00]); 미국 공개 번호 2011/0076560으로 공개된, 2010년 8월 24일자로 출원된 미국 특허 출원 제 12/862,581 호(발명의 명칭: Electrochemical Cells Comprising Porous Structures Comprising Sulfur [S1583.70024US01]); 미국 특허 공개 번호 2012/0070746으로 공개된, 2011년 9월 22일자로 출원된 미국 특허 출원 제 13/240,113 호(발명의 명칭: Low Electrolyte Electrochemical Cells); 2010년 9월 22일자로 출원된 미국 특허 출원 제 61/385,343 호(발명의 명칭: Low Electrolyte Electrochemical Cells); 미국 특허 공개 번호 2011/0206992로 공개된, 2011년 2월 23일자로 출원된 미국 특허 출원 제 13/033,419 호(발명의 명칭: Porous Structures for Energy Storage Devices [S1583.70034US00]); 미국 특허 공개 번호 2013/0252103으로 공개된, 2012년 3월 9일자로 출원된 미국 특허 출원 제 13/789,783 호(발명의 명칭: Porous Support Structures, Electrodes Containing Same, and Associated Methods); 미국 특허 공개 번호 2013/0095380으로 공개된, 2012년 10월 4일자로 출원된 미국 특허 공개 제 13/644,933 호(발명의 명칭: Electrode Structure and Method for Making the Same [S1583.70044US01]); 2014년 1월 8일자로 출원된 미국 특허 출원 제 14/150,156 호(발명의 명칭: Conductivity Control in Electrochemical Cells [S1583.70049US01]); 2013년 3월 15일자로 출원된 미국 특허 출원 제 13/833,377 호(발명의 명칭: Protective Structures for Electrodes [S1583.70051US00]); 미국 특허 공개 번호 2014/0272597로 공개된, 2014년 3월 13일자로 출원된 미국 특허 출원 제 14/209,274 호(발명의 명칭: Protected Electrode Structures and Methods [S1583.70052US01]); 미국 특허 공개 번호 2014/0193713으로 공개된, 2014년 1월 8일자로 출원된 미국 특허 출원 제 14/150,196 호(발명의 명칭: Passivation of Electrodes in Electrochemical Cells [S1583.70058US01]); 미국 특허 공개 번호 2015/0086837로 공개된, 2014년 11월 25일자로 출원된 미국 특허 출원 제 14/552,608 호(발명의 명칭: Ceramic/Polymer Matrix for Electrode Protection in Electrochemical Cells, including Rechargeable Lithium Batteries [S1583.70062US02]); 미국 특허 공개 번호 2015/0044517로 공개된, 2014년 8월 8일자로 출원된 미국 특허 출원 제 14/455,230 호(발명의 명칭: Self-Healing Electrode Protection in Electrochemical Cells [S1583.70064US01]); 미국 특허 공개 번호 2015/0236322로 공개된, 2014년 2월 19일자로 출원된 미국 특허 출원 제 14/184,037 호(발명의 명칭: Electrode Protection Using Electrolyte-Inhibiting Ion Conductor [S1583.70065US01]). 또한, 본원에 개시된 모든 다른 특허 및 특허 출원은 모든 목적을 위해 이의 전체가 참조로서 본원에 혼입된다.

[0120] 하기 실시예는 본 발명의 특정 실시양태를 예시하는 것으로 의도되지만, 본 발명의 모든 범주를 예시하지 않는다.

#### [0121] 실시예 1

- [0122] 이 실시예는 애노드, 리튬-이온-전도성 세라믹으로 코팅된 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이에 위치한 다공성 분리기를 포함하는 전기화학 전지의 제작 및 시험을 기술한다.
- [0123] 전기화학 전지에서, 애노드는 그래파이트이고, 10  $\mu\text{m}$  Cu 호일은 기관 및 집전 장치로서 작용된다. 다공성 분리기는 25  $\mu\text{m}$ 의 두꺼운 층의 폴리올레핀(셀가드(Celgard) 2325)이었다. 캐소드는 알루미늄 기관에 코팅된 리튬 철 포스페이트(LFP)였다. 캐소드는 약 1.21 mAh/cm<sup>2</sup>의 용량을 갖는다. 리튬 옥사이드는 산소-함유 기체를 리튬 증기와 반응시키는 기상 증착에 의해 LFP 캐소드에 코팅되었다. 애노드 및 캐소드 둘 다에서, PVDF는 결합제로서 사용하였다.
- [0124] 상기 구성요소를 단일-층 전지에서, 애노드와 캐소드 사이에 위치한 분리기로 조립하고, 전지 구성요소를 포일 파우치에 놓았다. 총 활성 캐소드 표면적은 16.574 cm<sup>2</sup>였다. 0.3 mL의 LP30 전해질(다이메틸 카보네이트 44.1%, 에틸렌 카보네이트 44.1% 및 리튬 헥사플루오로포스페이트 11.8%)을 상기 호일 파우치에 첨가하고, 이어서 전지 포장을 진공 밀봉하였다. 상기 전지를 전해질로 24 시간 동안 무제한으로 침지하도록 하고, 이어서 10 kg/cm<sup>2</sup> 압력을 적용하였다. 전지를 10 kg/cm<sup>2</sup> 압력 하에 순환시켰다.
- [0125] 충전 및 방전 주기는 4.2 V의 충전 컷오프 전압 이어서 4.2 V 내지 0.5 mA에서 테이퍼(taper), 및 2.5 V의 방전 컷오프 전압을 사용하여 각각 표준 C/8(2.5 mA) 및 C/5(4 mA) 속도로 수행하였다. 전지는 5 주기 동안 실온에서 순환시켰다. 6번째 주기부터, 전지는 50℃에서 순환시켰다.
- [0126] 도 8a는 순환 전 리튬 옥사이드-코팅된 LFP 캐소드의 단면도의 SEM 이미지를 나타내고, 도 8b는 대략 70 주기 후 캐소드의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 8a 및 8b로부터, 리튬 옥사이드 세라믹 코팅이 대략 70 주기 후 온전히 남아있는 것으로 보인다.
- [0127] **비교예 1**
- [0128] 이 비교예는 비코팅된 그래파이트 애노드 및 비코팅된 LFP 캐소드를 포함하는 제어 전지의 제작 및 시험을 기재한다. LFP 캐소드가 리튬-이온-전도성 세라믹 물질로 코팅되지 않은 것을 제외하고, 실시예 1에 나타난 물질 및 과정을 사용하고 따랐다.
- [0129] 도 7은, 실시예 1(702)로부터 전기화학 전지에 대한 50℃ 주기 온도에서 방전 용량 페이드율이 비교예 1(704)로부터 전기화학 전지에 대한 속도와 비교하여 상당히 향상되었음을 나타낸다.
- [0130] 도 9a 및 9b는 비교예 1(9a)의 전기화학 전지 및 실시예 1(9b)의 전기화학 전지로부터 그래파이트 애노드의 에너지 분산형 분광학(EDS) 스펙트럼을 나타낸다. SEM에 의해 나타난 바와 같이(도 8), 제어 전지와 세라믹-코팅된 LFP 전지 사이의 형태학에서 주목할만한 차이가 없을지라고, EDS는 제어 전지의 그래파이트 애노드에서 Fe를 검출하였지만, Fe는 세라믹-코팅된 LFP 전지로부터 그래파이트 애노드에서는 부재하였다. 이 결과는 리튬 옥사이드가 LFP로부터 Fe 용해 및 그래파이트 애노드에서 후속 감소를 나타내고, 이에 따라 용량 페이드율이 향상됨을 시사한다.
- [0131] **실시예 2**
- [0132] 이 실시예는 옥시설파이드-코팅된 LFP 캐소드를 포함하는 전기화학 전지의 제작 및 시험을 기재한다.
- [0133] LFP 캐소드가 리튬 옥사이드 대신에 옥시설파이드로 코팅된 것을 제외하고, 실시예 1에 나타난 물질 및 방법을 사용하고 따랐다. 0.5  $\mu\text{m}$ 의 두꺼운 코팅의 옥시설파이드 세라믹을 LFP 전극에 스퍼터링하였다. 도 10은 비교예 1(1020)의 제어 전지에 비해 옥시설파이드-코팅된 LFP(1000)를 함유하는 전지에서 향상된 방전 용량 페이드율을 나타낸다.
- [0134] **실시예 3**
- [0135] 이 실시예는 리튬 옥사이드-코팅된 LFP 캐소드를 포함하는 전기화학 전지의 제작 및 시험을 기재한다.
- [0136] 2  $\mu\text{m}$ 의 두꺼운 리튬 옥사이드 층을 LFP 전극에 진공 증착하였다. 전지를 실시예 1에서와 동일한 방식으로 제조하고 실온에서 5 주기 동안 순환시켰다. 완전히 충전된 전지를 60℃에서 1주 동안 저장한 후 실온에서 순환시켰다. 규칙적 LFP 캐소드를 갖는 제어 전지를 제조하고 동일한 방식으로 순환시켰다/저장하였다. 도 11에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 제어 전지로부터 100% 자가 방전됨을 발견하였다(1120). LFP 캐소드에서 리튬 옥사이드 세라믹 코팅의 존재 하에, 전지 자가 방전율은 56%까지 감소하였다(1100).

[0137] **실시예 4**

[0138] 이 실시예는 리튬 옥사이드-코팅된 애노드를 포함하는 전기화학 전지의 제작 및 시험을 기재한다.

[0139] 2  $\mu\text{m}$ 의 두꺼운 리튬 옥사이드 층을 그래파이트 전극에 진공 증착하였다. 전지를 실시예 1에서와 동일한 방식으로 제조하고 실온에서 5 주기 동안 순환시켰다. 완전히 충전된 전지를 60°C에서 1주 동안 저장한 후 실온에서 추가로 순환시켰다. 도 12에서 나타낸 바와 같이, 비교예 1의 제어 전지로부터 100% 자가 방전됨을 발견하였다(1220). 그래파이트 애노드에서 리튬 옥사이드 세라믹 코팅의 존재 하에, 전지 자가 방전율은 91%까지 감소하였다(1200).

[0140] **실시예 5**

[0141] 이 실시예는 리튬 옥사이드-코팅된 그래파이트 애노드 및 리튬 옥사이드-코팅된 LFP 캐소드를 포함하는 전기화학 전지의 제작 및 시험을 기재한다.

[0142] 2  $\mu\text{m}$  층의 리튬 옥사이드를 그래파이트 전극 및 LFP 전극에 진공 증착하였다. 옥사이드-코팅된 그래파이트 및 옥사이드-코팅된 LFP를 사용하여 전지를 실시예 1에서와 같이 동일한 방식으로 제조하고 실온에서 5 주기 동안 순환시켰다. 이어서, 완전히 충전된 전지를 60°C에서 1주 동안 저장한 후 실온에서 추가로 순환시켰다. 도 13에 나타낸 바와 같이, 비교예 1의 제어 전지로부터 100% 자가 방전됨을 발견하였다(1320). 그래파이트 및 LFP 전극 둘 다에서 리튬 옥사이드 세라믹 코팅의 존재 하에, 전지 자가 방전율은 55%까지 감소하였다(1300).

[0143] **실시예 6**

[0144] 이 실시예는 리튬 옥사이드-코팅된 애노드 및 리튬 옥사이드-코팅된 NMC 캐소드를 포함하는 전기화학 전지의 제작 및 시험을 기재한다.

[0145] 2  $\mu\text{m}$  층의 리튬 옥사이드를 그래파이트 전극 및 NMC 전극에 진공 증착하였다. 옥사이드-코팅된 그래파이트 및 옥사이드-코팅된 NMC를 사용하여 전지를 실시예 1에서와 같이 동일한 방식으로 제조하였다. 충전 및 방전 주기를 4.2 V의 충전 컷오프 전압 및 3.2 V의 방전 컷오프 전압으로, 각각 표준 C/8(3.3 mA) 및 C/5(5.2 mA) 속도로 수행하였다. 전지를 실온에서 5 주기 동안 순환시켰다. 완전히 충전된 전지를 60°C에서 1주 동안 저장한 후 실온에서 추가로 순환시켰다. 규칙적 그래파이트 및 NMC 전극을 갖는 제어 전지를 제조하고 동일한 방식으로 순환시켰다/저장하였다. 도 14에 나타낸 바와 같이, 제어 전지로부터 41% 자가 방전됨을 발견하였다(1420). 그래파이트 및 NMC 둘 다에서 리튬 옥사이드 세라믹 코팅의 존재 하에, 전지 자가 방전율은 30%까지 감소하였다(1400).

[0146] **실시예 7**

[0147] 이 실시예는 옥시설파이드-코팅된 LFP 캐소드를 포함하는 전기화학 전지의 제작 및 시험을 기재한다.

[0148] 1  $\mu\text{m}$  층의 전자 빔 옥시설파이드 세라믹을 보호성 Li-이온-전도성 세라믹으로서 LFP 전극에 코팅하였다. 도 15는 비코팅된 LFP를 갖는 제어 전지에 비해 옥시설파이드-코팅된 LFP를 함유하는 전지에서 향상된 방전 용량 페이드아웃을 나타낸다. 또한, 도 15로부터, 1  $\mu\text{m}$ 의 옥시설파이드 코팅(1500)은 0.5  $\mu\text{m}$ 의 옥시설파이드 코팅을 함유하는 것(1520) 또는 코팅을 함유하지 않은 것(1540)보다 용량 페이드아웃이 향상됨을 볼 수 있다.

[0149] **실시예 8**

[0150] 이 실시예는 옥시설파이드-코팅된 LFP 캐소드를 포함하는 전기화학 전지의 제작 및 시험을 기재한다.

[0151] 1  $\mu\text{m}$  층의 전자 빔 옥시설파이드 세라믹을 보호성 Li-이온-전도성 세라믹으로서 LFP 전극에 코팅하였다. 전지를 동일한 방식으로 제조하고 실온에서 5 주기 동안 순환시켰다. 완전히 충전된 전지를 60°C에서 1주 동안 저장한 후 실온에서 추가로 순환시켰다. 규칙적 그래파이트 및 LFP 전극을 갖는 제어 전지를 제조하고 동일한 방식으로 순환시켰다/저장하였다. 도 16에 나타낸 바와 같이, 제어 전지로부터 100% 자가 방전됨을 발견하였다(1620). LFP에서 1  $\mu\text{m}$  리튬 옥시설파이드 세라믹 코팅의 존재 하에, 전지 자가 방전율은 78%까지 감소하였다(1600).

[0152] **실시예 9**

[0153] 이 실시예는 옥시설파이드-코팅된 그래파이트 애노드를 포함하는 전기화학 전지의 제작 및 시험을 기재한다.

- [0154] 1  $\mu\text{m}$  층의 전자 빔 리튬 옥시설파이드를 그래파이트 전극에 진공 증착하였다. 전지를 동일한 방식으로 제조하고 실온에서 5 주기 동안 순환시켰다. 완전히 충전된 전지를 60℃에서 1주 동안 저장한 후 실온에서 추가로 순환시켰다. 규칙적 그래파이트 및 LFP 전극을 갖는 제어 전지를 제조하고 동일한 방식으로 순환시켰다/저장하였다. 도 17에 나타난 바와 같이, 제어 전지로부터 100% 자가 방전됨을 발견하였다(1720). 그래파이트에서 리튬 옥시설파이드 세라믹 코팅의 존재 하에, 전지 자가 방전율은 84%까지 감소하였다(1700).
- [0155] **실시예 10**
- [0156] 이 실시예는 그래파이트 애노드 및 실질적으로 다공성인 리튬 옥사이드 층으로 코팅된 NCM 캐소드를 포함하는 전기화학 전지의 제작 및 시험을 기재한다.
- [0157] 도 18a는 비코팅된 NCM 캐소드의 SEM 이미지를 나타낸다. 1  $\mu\text{m}$ 의 두꺼운 리튬 옥사이드 층을 보호성 리튬-이온-전도성 세라믹 층으로서 기상 증착에 의해 NCM 캐소드에 코팅하였다. 도 18b는 리튬 옥사이드 세라믹 코팅을 갖는 NCM 캐소드의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 18b로부터, 리튬 옥사이드 세라믹 코팅은 다공성임을 알 수 있다.
- [0158] 전기화학 전지는 다이메틸 카보네이트 44.1%, 에틸렌 카보네이트 44.1% 및 리튬 헥사플루오로포스페이트 11.8%로 구성된 LP30 전해질을 포함하였다.
- [0159] 전기화학 전지를 실온에서 5 주기 동안 순환시키고 6번째 주기부터 50℃에서 시작하였다. 도 19는 비코팅된 NCM 캐소드를 갖는 대조군 전기화학 전지(1910)에 비해 리튬-옥사이드-코팅된 NCM 캐소드를 포함하는 전기화학 전지(1900)에서 향상된 방전 용량 페이드아웃을 나타낸다.
- [0160] 도 20a 및 20b는 179 주기 후 비코팅된 NCM 전극을 갖는 전기화학 전지(도 20a) 및 191 주기 후 리튬-옥사이드-코팅된 NCM 전극을 갖는 전기화학 전지(도 20b)로부터 그래파이트 애노드의 EDS 스펙트럼 및 SEM 이미지(삽도)를 나타낸다. 도 20a 및 20b에서 EDS 스펙트럼으로부터, EDS는 리튬-옥사이드-코팅된 NCM 전극을 갖는 전지의 그래파이트 애노드가 아니라 비코팅된 NCM 전극을 갖는 전지의 그래파이트 애노드에서 Mn이 검출됨을 볼 수 있다. 이 결과는, NCM 캐소드에서 다공성 리튬 옥사이드 코팅이 NCM 캐소드로부터 Mn 부식 및 그래파이트 애노드에서 후속 감소를 억제함을 시사한다. 또한, 이는 리튬-옥사이드-코팅된 NCM 캐소드를 갖는 전기화학 전지의 용량 페이드아웃을 향상시킬 수 있다.
- [0161] 본 발명의 여러 실시양태가 본원에서 기재되고 예시되었지만, 당업자는 기능을 수행하고/하거나 본원에 기재된 결과 및/또는 하나 이상의 이점을 획득하기 위해 다양한 다른 방식 및/또는 구조를 용이하게 예상할 것이고, 각각의 상기 변경 및/또는 변형은 본 발명의 범주 내에서 간주된다. 더욱 일반적으로, 당업자는 본원에 기재된 모든 파라미터, 치수, 물질 및 배열이 예시적인 것을 의미하고, 실제 파라미터, 치수, 물질 및/또는 배열은 본 발명의 교시가 사용되기 위한 특이적 적용례에 따름을 용이하게 이해할 것이다. 당업자는 통상의 시험만을 사용하여 본원에 기재된 본 발명의 특정 실시양태에 대한 많은 등가물을 인식하거나 확인할 수 있을 것이다. 따라서, 전술한 실시양태는 단지 예시로서 제시되고, 청구된 청구범위 및 대응하는 범주 내에서, 본 발명은 구체적으로 개시되고 청구되는 것과 다르게 실시될 수 있음이 이해되어야 한다. 본 발명은 본원에 기재된 각각의 개별 특징, 시스템, 제품, 물질 및/또는 방법에 관한 것이다. 또한, 상기 특징, 시스템, 제품, 물질 및/또는 방법이 상호간에 모순되는 경우, 상기 특징, 시스템, 제품, 물질 및/또는 방법 중 둘 이상의 임의의 조합이 본 발명의 범주 내에 포함된다.
- [0162] 명세서 및 청구범위에 사용된 단수형은, 달리 나타내지 않는 한, "하나 이상"을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0163] 명세서 및 청구범위에서 사용된 어구 "및/또는"은 이와 같이 결합된 요소, 즉, 일부 경우에 결합하여 존재하고 다른 경우에 분리하여 존재하는 요소의 "어느 하나 또는 둘 다"를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 달리 명확하게 나타내지 않는 한, 구체적으로 확인된 그러한 요소와 관련 여부에 상관없이, "및/또는" 절에 의해 구체적으로 확인된 요소 이외에 다른 요소가 임의적으로 존재할 수 있다. 따라서, 비제한적인 예로서, "A 및/또는 B"에 대한 언급은, "포함하는"과 같은 개방형 언어와 함께 사용될 때, 하나의 실시양태에서 B를 포함하지 않는 A(임의적으로 B 이외의 요소를 포함함), 또 하나의 실시양태에서 A를 포함하지 않는 B(임의적으로 A 이외의 요소를 포함함), 추가의 또 하나의 실시양태에서 A 및 B 둘 다(임의적으로 다른 요소를 포함함) 등을 지칭할 수 있다.
- [0164] 본원에서 사용된 바와 같이 명세서 및 청구범위에서, "또는"은 상기 정의된 "및/또는"과 동일한 의미를 갖는 것

으로 이해되어야 한다. 예를 들면, 목록에서 항목을 분리할 때, "또는" 또는 "및/또는"은 포괄적인 것으로서, 즉, 요소의 수 또는 목록 중 하나 이상뿐만 아니라 하나 초과를 포함하고 임의적으로 추가로 미등록된 품목을 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 반대를 분명하게 나타내는 용어, 예컨대 "~ 중 단지 하나" 또는 "~ 중 정확히 하나", 또는 청구범위에서 사용될 때 "~로 이루어지는"은, 요소의 수 또는 목록 중 정확히 하나의 요소를 포괄하는 것을 지칭할 것이다. 일반적으로, 본원에 사용된 용어 "또는"은, 배타성의 용어, 예컨대 "어느 하나", "~ 중 하나", "~ 중 오직 하나" 또는 "~ 중 정확히 하나"로 우선할 때 독점적인 대안(즉, "하나 또는 둘 다가 아니라 다른 하나")을 나타내는 것으로 해석하여야 한다. "~로 본질적으로 이루어진"은, 청구범위에서 사용될 때, 특허법 분야에서 사용되는 것과 같은 통상적인 의미를 가질 것이다.

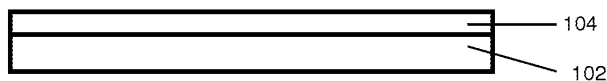
[0165] 본원에서 사용된 바와 같이 명세서 및 청구범위에서, 하나 이상의 요소의 목록에 대한 언급에서 "하나 이상"이라는 어구는, 요소의 목록 내에 구체적으로 열거된 각각의 요소 및 모든 요소 중 하나 이상을 포함하고 요소의 목록에서 요소의 임의의 조합을 배제하지 않을 필요는 없지만, 요소의 목록에서 요소의 임의의 하나 이상으로부터 선택된 하나 이상의 요소를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 이러한 정의는 또한 요소가, "하나 이상"이라는 어구가 언급된 요소의 목록 내에서 구체적으로 확인된 요소 이외에, 구체적으로 확인된 그러한 요소의 관련 여부와 상관없이 임의적으로 존재할 수 있음을 허용한다. 따라서, 비제한적인 예로서, "A 및 B 중 하나 이상"(또는 동등하게, "A 또는 B 중 하나 이상", 또는 동등하게 "A 및/또는 B 중 하나 이상")은, 하나의 실시양태에서 B는 존재하지 않는 하나 이상의, 임의적으로 하나 초과 A를 포함하는(및 임의적으로 B 이외의 요소를 포함함), 또 하나의 실시양태에서 A가 존재하지 않는 하나 이상의, 임의적으로 하나 초과 B를 포함하는(및 임의적으로 A 이외의 요소를 포함함), 추가의 또 하나의 실시양태에서 하나 이상의, 임의적으로 하나 초과 A를 포함하고 하나 이상의, 임의적으로 하나 초과 B를 포함하는(및 임의적으로 다른 요소를 포함함) 등을 지칭할 수 있다.

[0166] 청구범위 및 상기 명세서에서, "포함하는", "포괄하는", "가지고 있는", "갖는", "함유하는", "수반하는", "보유하는" 등과 같은 모든 연결구는 개방형으로, 즉 비제한적으로 포함함을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 단지 "~로 이루어진" 및 "~로 본질적으로 이루어진"과 같은 연결구는 각각 미국 특허청 특허 심사 절차 매뉴얼 섹션 2111.03에 제시된 바와 같이 폐쇄형 또는 반폐쇄형 연결구일 수 있다.

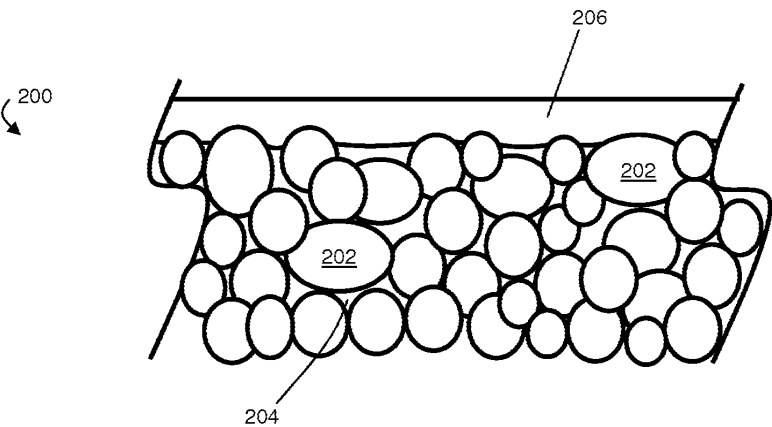
## 도면

### 도면1

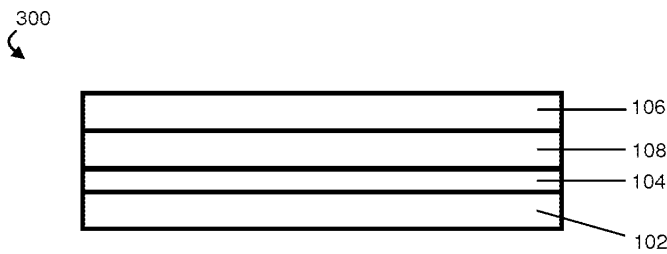
100  
↙



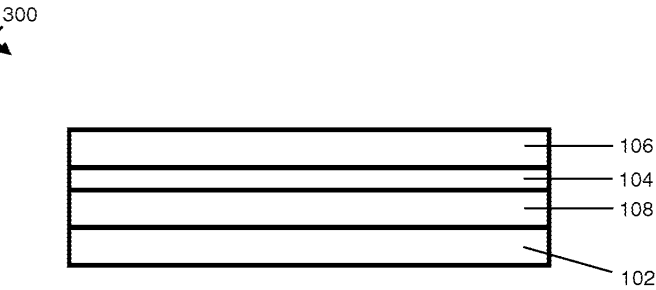
도면2



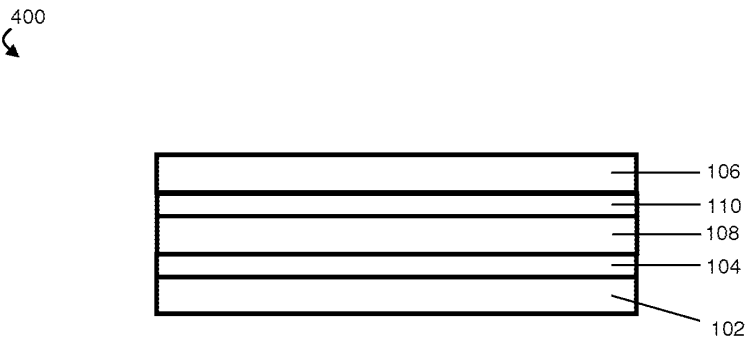
도면3a



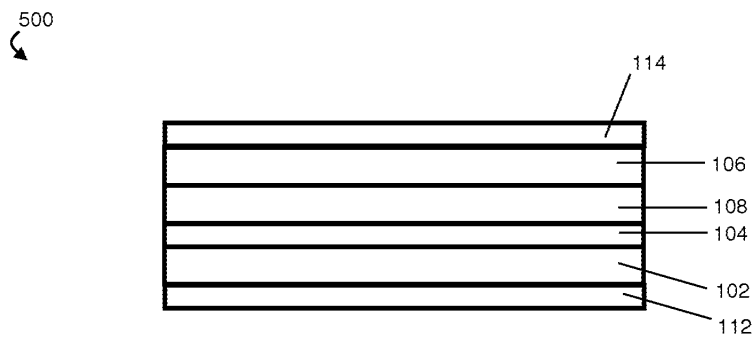
도면3b



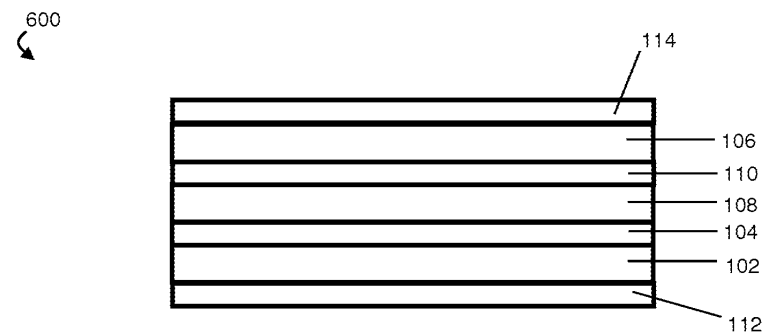
도면4



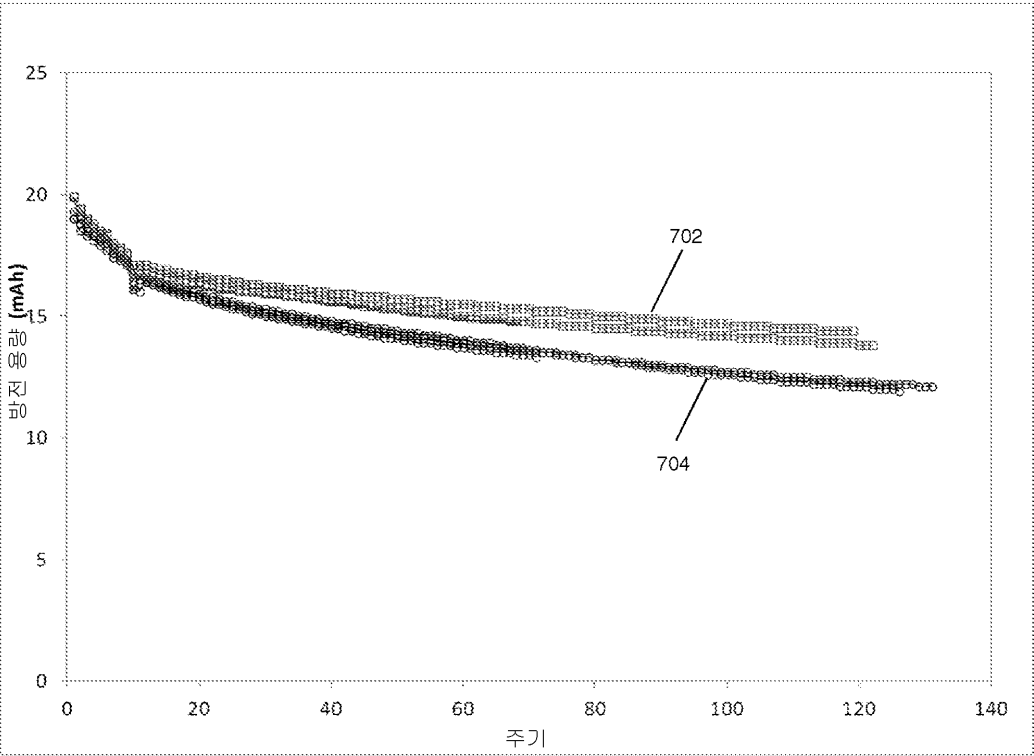
도면5



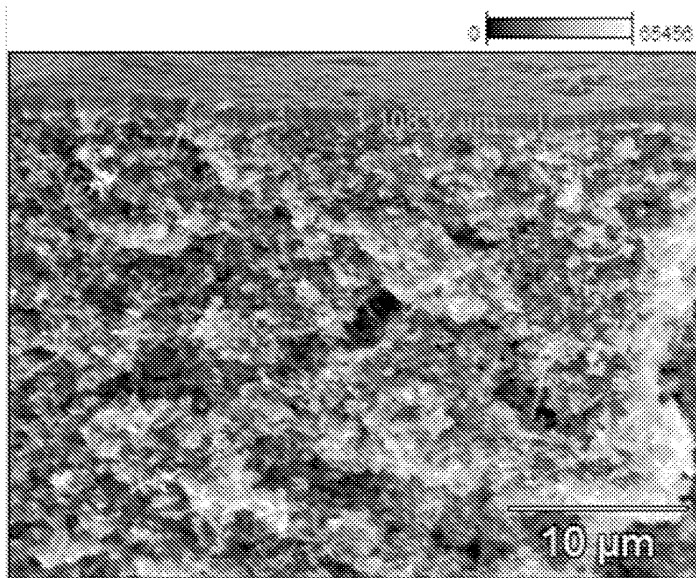
도면6



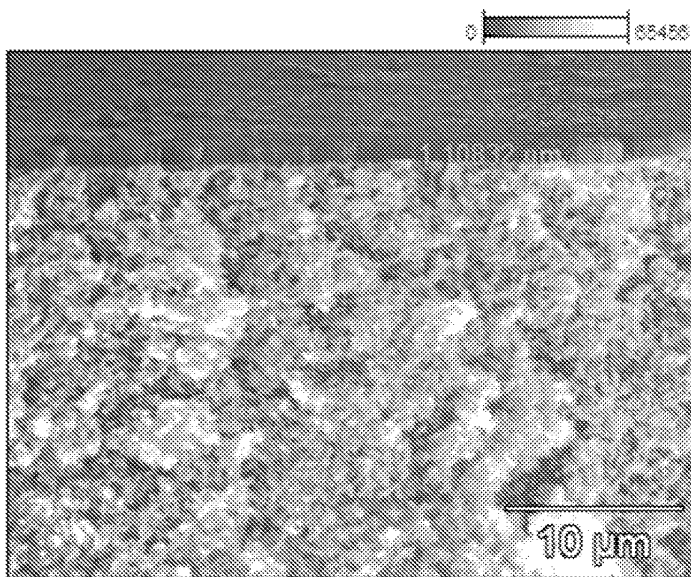
도면7



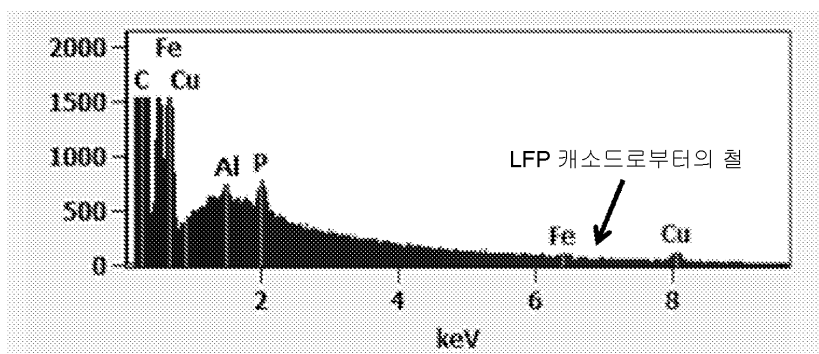
도면8a



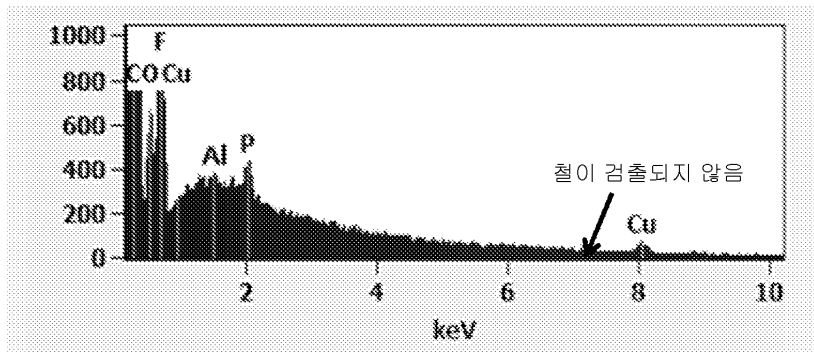
도면8b



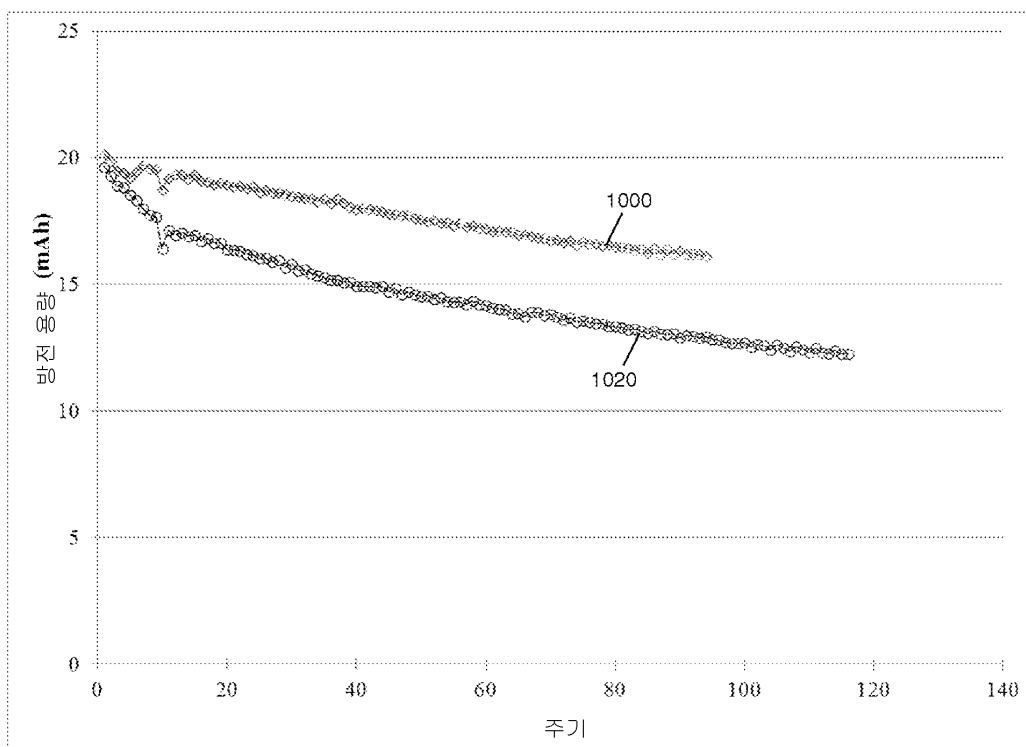
도면9a



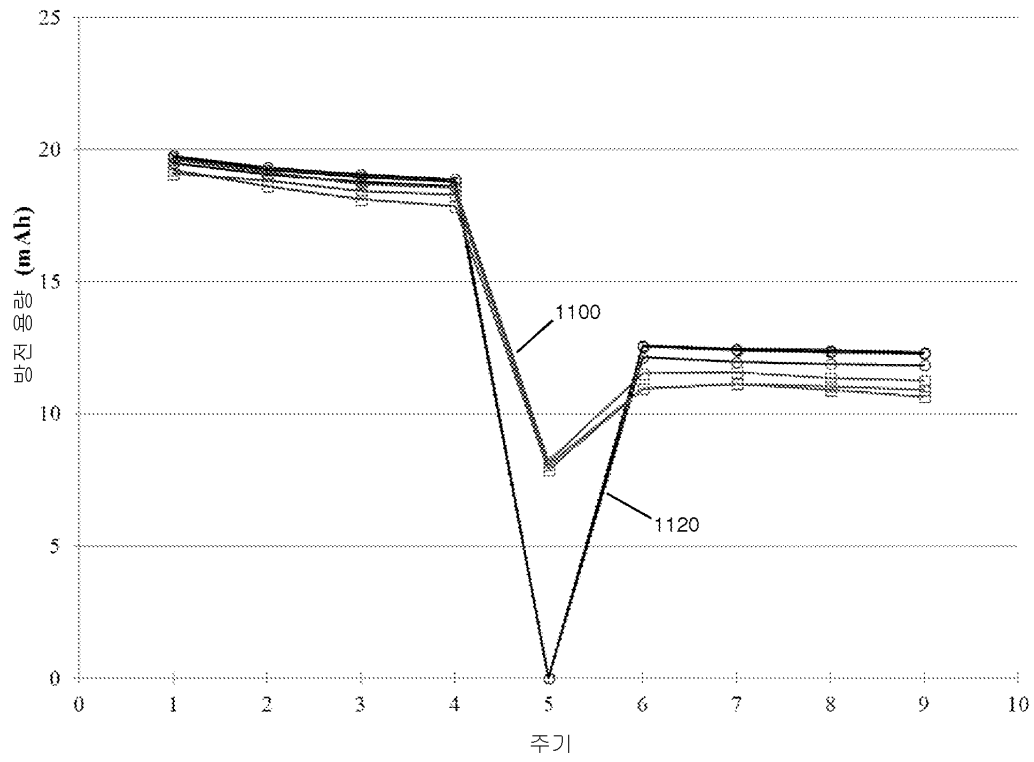
도면9b



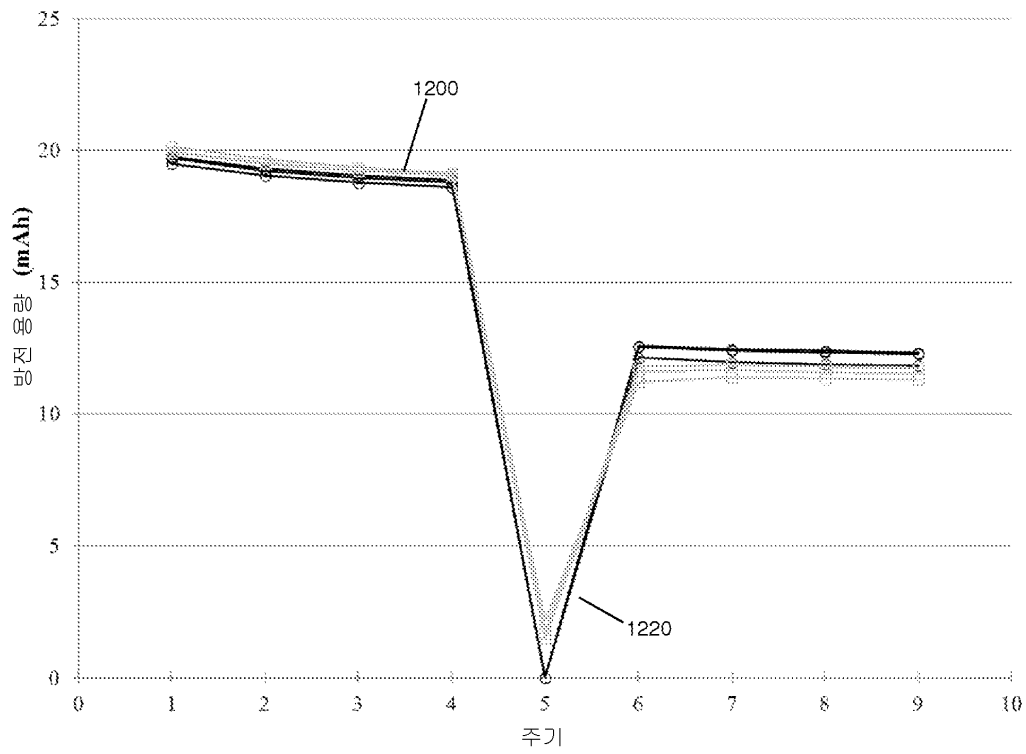
도면10



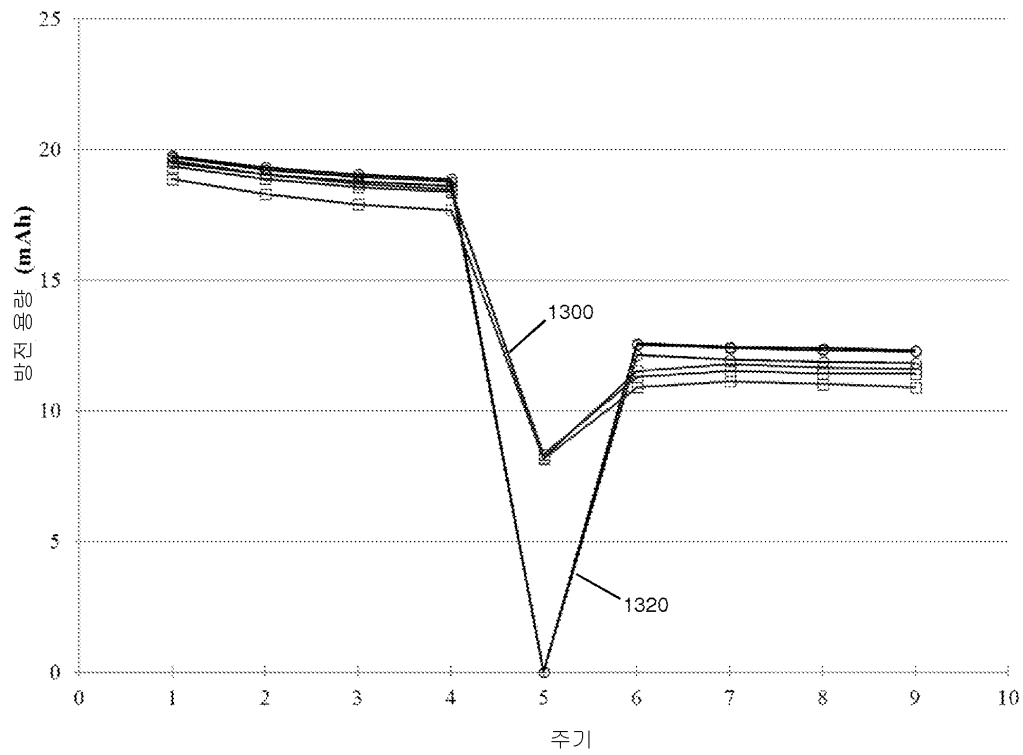
도면11



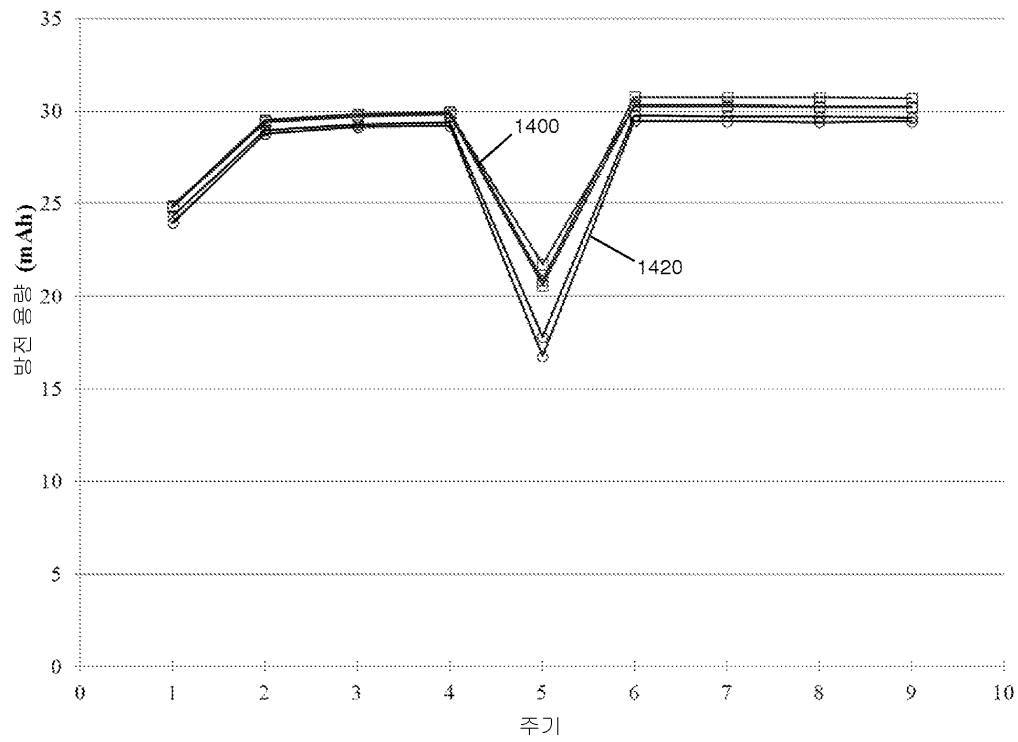
도면12



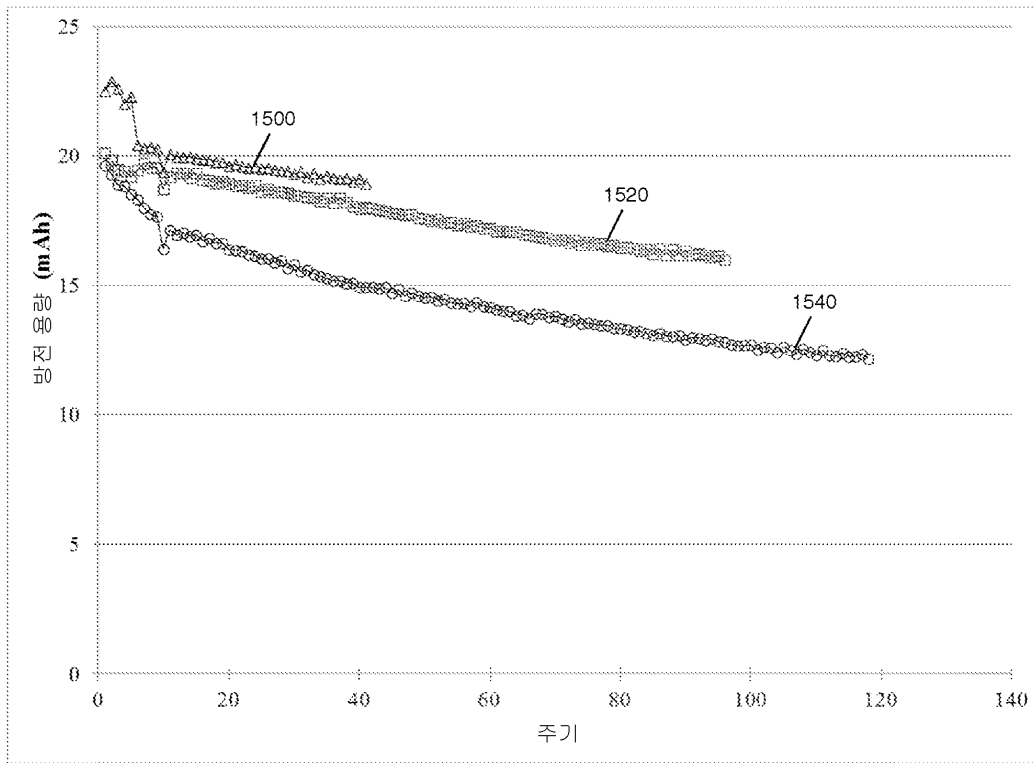
도면13



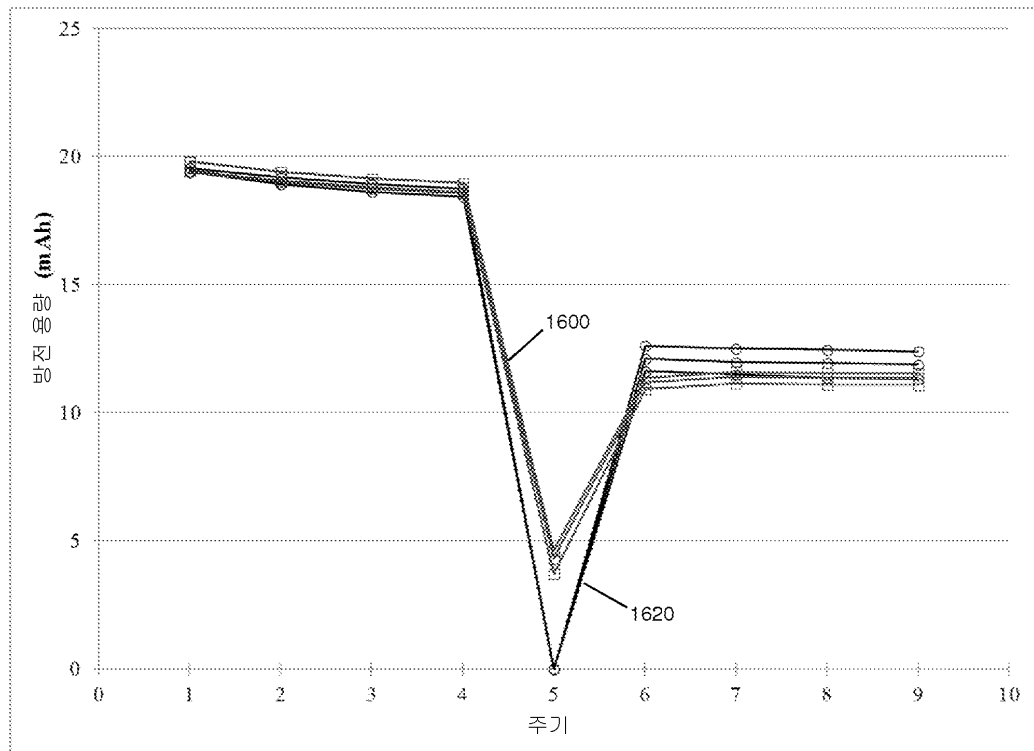
도면14



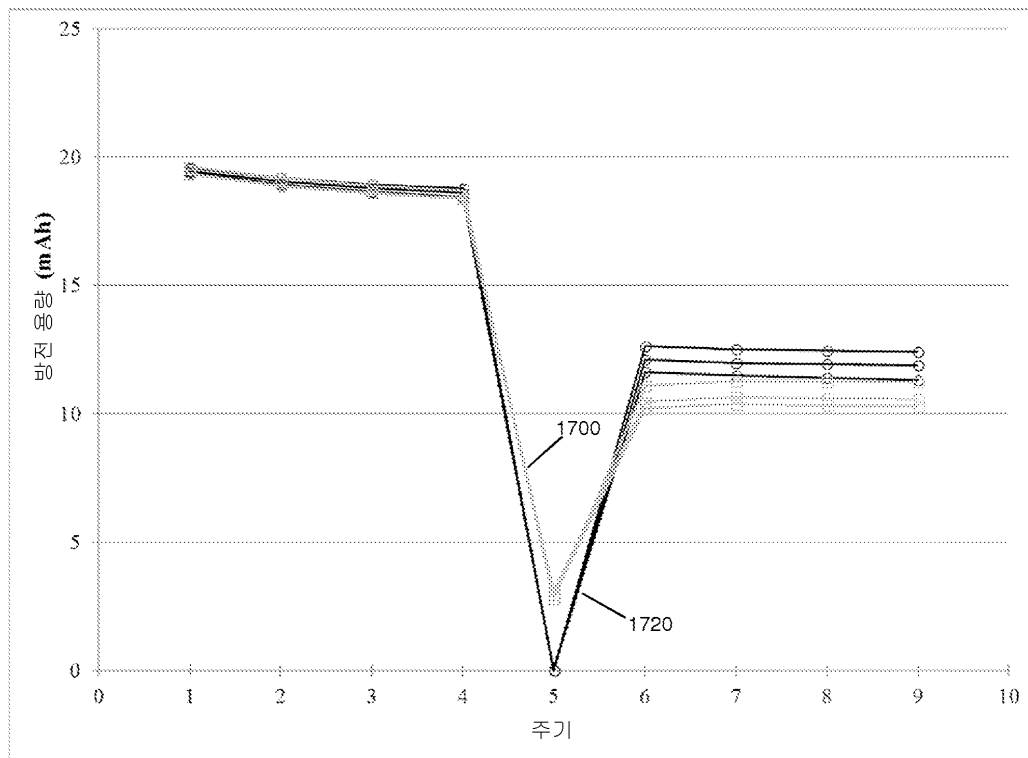
도면15



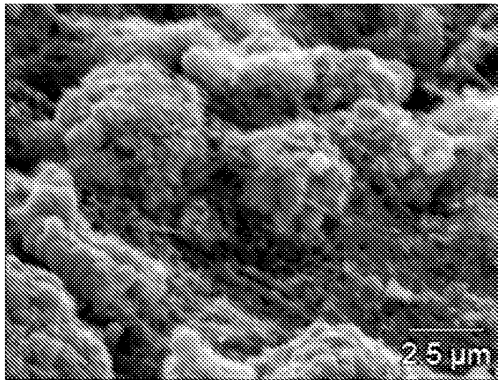
도면16



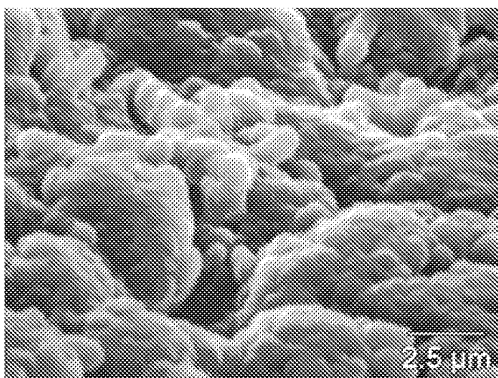
도면17



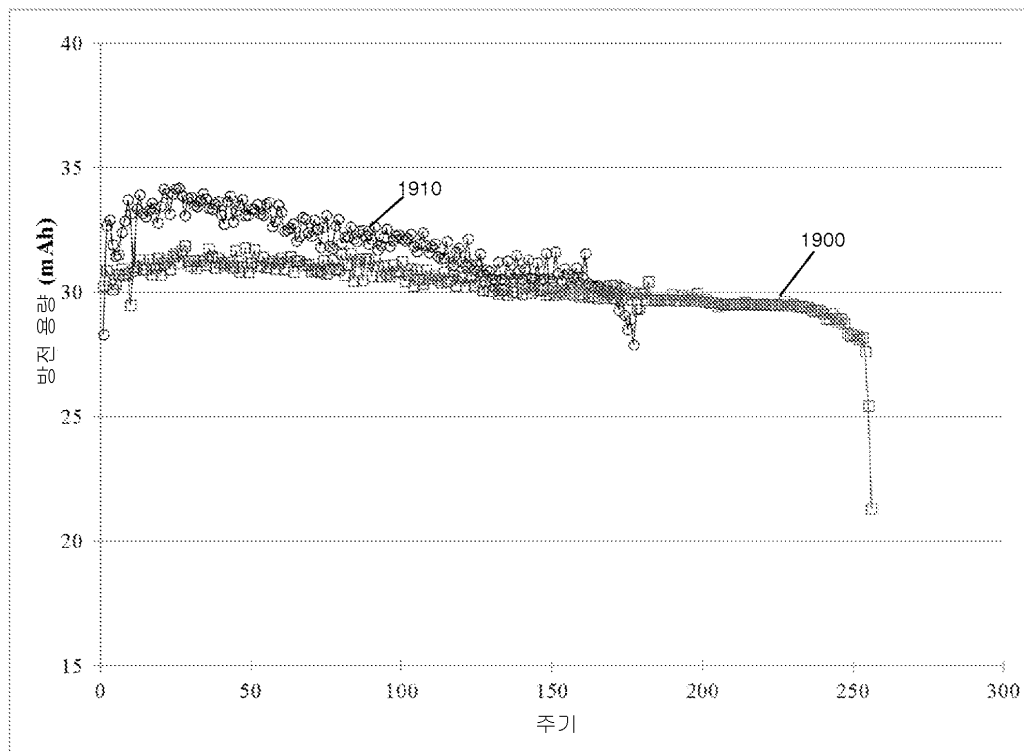
도면18a



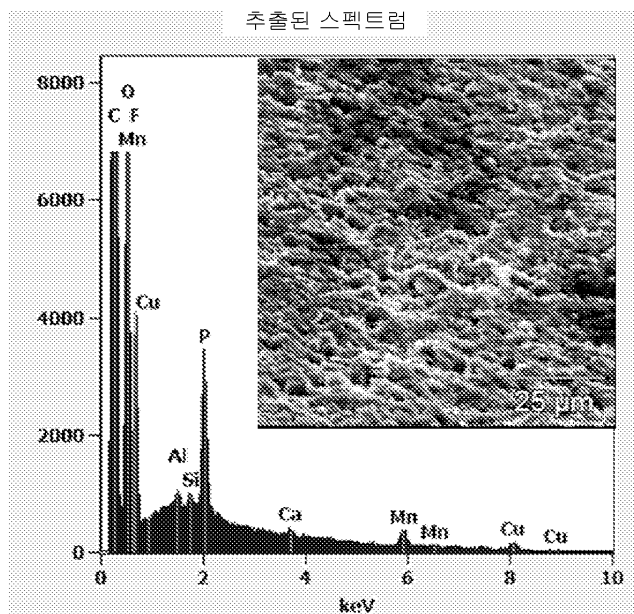
도면18b



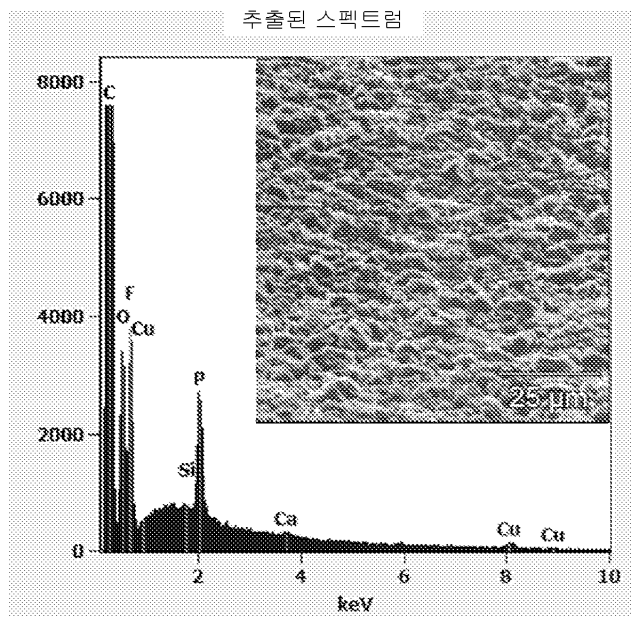
도면19



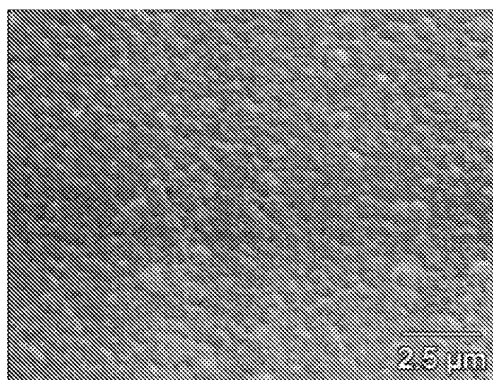
도면20a



도면20b



도면21a



도면21b

