



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0000849  
(43) 공개일자 2020년01월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/0562 (2010.01) C01B 17/22 (2006.01)  
C01B 25/14 (2006.01) H01B 1/10 (2006.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 2/16 (2006.01)  
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)  
H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 10/0562 (2013.01)  
C01B 17/22 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7038013  
(22) 출원일자(국제) 2018년05월24일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2019년12월23일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/034447  
(87) 국제공개번호 WO 2018/218057  
국제공개일자 2018년11월29일  
(30) 우선권주장  
62/510,430 2017년05월24일 미국(US)
- (71) 출원인  
시온 파워 코퍼레이션  
미국 아리조나주 85756 텍슨 엘비라 로드 2900 이.  
바스프 에스이  
독일 루트빅샤펜 67056, 칼-보쉬-스트라세 38
- (72) 발명자  
슈나이더 홀거  
독일 67056 루트빅샤펜 칼-보쉬-스트라세 38  
두 후이  
미국 애리조나주 85712 투산 노쓰 사후아라 애비뉴 1312  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
제일특허법인(유)

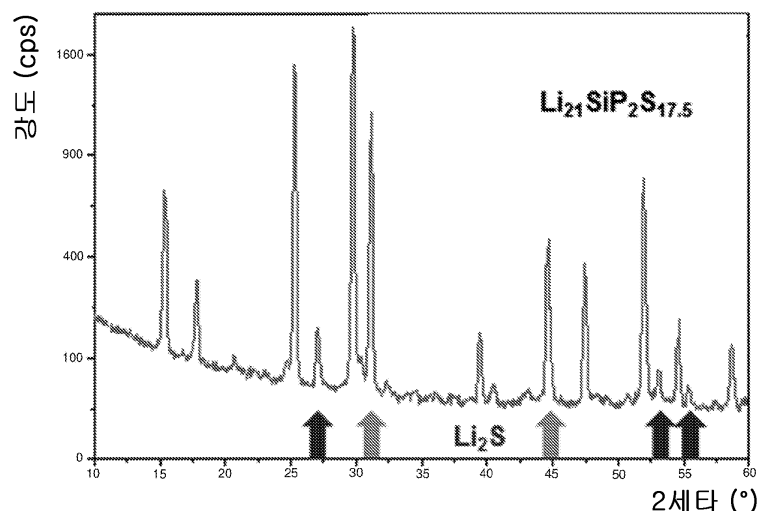
전체 청구항 수 : 총 61 항

(54) 발명의 명칭 이온 전도성 화합물 및 관련 용도

(57) 요약

이온 전도성 화합물을 포함하는 물품, 조성물 및 방법이 제공된다. 일부 실시양태에서, 상기 이온 전도성 화합물은 전기화학 셀에 유용하다. 개시된 이온 전도성 화합물은 예를 들어 전극용 보호층, 고체 전해질 층 및/또는 전기화학 셀 내의 임의의 다른 적절한 구성요소로서 전기화학 셀(예를 들어, 리튬-황 전기화학 셀, 리튬-이온 전기화학 셀, 인터칼레이션된-캐소드계 전기화학 셀)에 혼입될 수 있다. 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 이온 전도성 화합물을 포함하는 층을 포함하는 전극 구조 및/또는 전극 구조를 제조하는 방법이 제공된다.

대표도 - 도2a



(52) CPC특허분류

*C01B 25/14* (2013.01)

*H01B 1/10* (2013.01)

*H01M 10/052* (2013.01)

*H01M 2/1646* (2013.01)

*H01M 2/1686* (2013.01)

*H01M 4/134* (2013.01)

*H01M 4/38* (2013.01)

*H01M 4/62* (2013.01)

(72) 발명자

**라이트너 클라우스**

독일 67063 루트빅샤펜 휘텐뮐러스트라쎄 5

**테르 마아트 요한**

독일 68163 만하임 두러스트라쎄 101

**하르트만 파스칼**

독일 68163 만하임 라인담스트라쎄 34

**쿨리쉬 외른**

미국 69214 에펠하임 그렌즈호퍼스트라쎄 23

**사폰트-셈페레 마리나**

독일 67061 루트빅샤펜 폰타네스트라쎄 6

**켈리 트레이시 얼**

미국 애리조나주 85748 투산 이스트 와일드파이어  
드라이브 10541

**스코딜리스-켈리 채리클레어**

미국 애리조나주 85748 투산 이스트 와일드파이어  
드라이브 10541

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는, 전기화학 셀(cell)에서 사용하기 위한 물질(article):



상기 식에서,

M은 Na, K, Fe, Mg, Ag, Cu, Zr 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되고,

Q는 부재하거나 Cr, B, Sn, Ge, Si, Zr, Ta, Nb, V, P, Fe, Ga, Al, As 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 Q는, 존재하는 경우, M과 상이하고,

X는 부재(absent)하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군에서 선택되고,

x는 8 내지 22이고,

y는 0.1 내지 3이고,

w는 0 내지 3이고,

z는 0.1 내지 3이고,

u는 7 내지 20이고,

t는 0 내지 8이다.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

Q가 존재하고, 이때 Q는 Cr, B, Sn, Ge, Si, Zr, Ta, Nb, V, P, Fe, Ga 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택된 2 개 이상의 원자의 조합이고, Q에서의 각각의 원자의 화학량론적 비는, Q에 존재하는 원자의 총량이 w이고 0 내지 3이 되도록 하는, 물질.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 화합물이 아지로드ایت형(argyrodite-type) 결정 구조를 갖는, 물질.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

Q가 존재하고, Q의 적어도 일부 및 P는 아지로드ایت형 결정 구조에서 사면체형으로 배위되는, 물질.

#### 청구항 5

제 3 항에 있어서,

Li의 적어도 일부 및 M의 적어도 일부가 상기 결정 구조상의 리트벨트 리화인먼트(Rietveld Refinement) 리튬 격자 부위(lattice site)를 점유하는, 물질.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

Li의 적어도 일부 및 M의 적어도 일부가 상기 결정 구조상의 리트벨트 리화인먼트 48 h 격자 부위를 점유하는,

물품.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  
화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층을 포함하는 물품.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,  
층 상에 침착된 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 물품.

#### 청구항 9

아지로드ایت형 결정 구조를 갖는 하기 화학식 (I)의 화합물:



상기 식에서,

M은 Na, K, Fe, Mg, Ag, Cu, Zr 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되고,

Q는 부재하거나 Cr, B, Sn, Ge, Si, Zr, Ta, Nb, V, P, Fe, Ga, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 Q는, 존재하는 경우, M과 상이하고,

X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군에서 선택되고,

x는 8 내지 22이고,

y는 0.1 내지 3이고,

w는 0 내지 3이고,

z는 0.1 내지 3이고,

u는 7 내지 20이고,

t는 0 내지 8이다.

#### 청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 아지로드ایت형 결정 구조가 스페이스 그룹(space group) F43m인, 화합물.

#### 청구항 11

원소 Li, S, P, M, 임의적으로 Q 및 임의적으로 X의 원자를 포함하는 전구체의 혼합물을 3 시간 내지 24 시간의 기간 동안 500℃ 내지 1200℃ 범위의 온도로 가열하는 단계,

상기 혼합물을 냉각시키는 단계, 및

아지로드ایت형 결정 구조를 갖는 하기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 조성물을 형성하는 단계를 포함하는, 조성물의 형성 방법:



상기 식에서,

M은 Na, K, Fe, Mg, Ag, Cu, Zr 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되고,

Q는 부재하거나 Cr, B, Sn, Ge, Si, Zr, Ta, Nb, V, P, Fe, Ga, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 Q는, 존재하는 경우, M과 상이하고,

X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군에서 선택되고,  
 x는 8 내지 22이고,  
 y는 0.1 내지 3이고,  
 w는 0 내지 3이고,  
 z는 0.1 내지 3이고,  
 u는 7 내지 20이고,  
 t는 0 내지 8이다.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서,  
 상기 전구체의 혼합물이  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{MS}_a$ ,  $\text{P}_b\text{S}_c$ ,  $\text{QS}_d$ ,  $\text{LiX}$ , Q, 및 S 중 2 개 이상을 포함하고, 여기서  
 a는 0 내지 8이고;  
 b는 0 내지 2이고;  
 c는 0 내지 8이고, b+c는 1 이상이 되도록 하고;  
 d는 0 내지 3인, 형성 방법.

#### 청구항 13

제 1 항의 물품 또는 제 9 항의 화합물을 포함하는 전기화학 셀.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서,  
 액체 전해질을 추가로 포함하는 전기화학 셀.

#### 청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,  
 리튬 또는 규소를 포함하는 애노드를 포함하는 전기화학 셀.

#### 청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 황을 포함하는 캐소드를 포함하는 전기화학 셀.

#### 청구항 17

제 13 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 리튬-인터칼레이션(intercalation) 중을 포함하는 캐소드를 포함하는 전기화학 셀.

#### 청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 M이 1가인, 물품, 화합물 또는 방법.

#### 청구항 19

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 M이 2가인, 물품, 화합물 또는 방법.

**청구항 20**

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,  
M이 3개인, 물품, 화합물 또는 방법.

**청구항 21**

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,  
M이 4개인, 물품, 화합물 또는 방법.

**청구항 22**

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,  
M이 5개인, 물품, 화합물 또는 방법.

**청구항 23**

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,  
X가 부재하는, 물품, 화합물 또는 방법.

**청구항 24**

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,  
X가 존재하고 Cl, I 및 Br로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드인, 물품, 화합물 또는 방법.

**청구항 25**

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,  
M이 Fe인, 물품, 화합물 또는 방법.

**청구항 26**

제 1 항 내지 제 8 항 및 제 18 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 물품이 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자를 포함하는, 물품.

**청구항 27**

제 26 항에 있어서,  
상기 복수의 입자가 10 nm 이상 100 마이크로 이하의 평균 최대 단면 치수(dimension)를 갖는, 물품.

**청구항 28**

제 1 항 내지 제 8 항, 및 제 18 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이  $10^{-5}$  S/cm 이상의 평균 이온 전도도를 갖는, 물품.

**청구항 29**

제 28 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 전극과 직접 접촉하는, 물품.

**청구항 30**

제 28 항 또는 제 29 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 분리막(separator)인, 물품.

#### 청구항 31

제 28 항 또는 제 29 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 보호층인, 물품.

#### 청구항 32

제 28 항 또는 제 29 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 고체 전해질 층인, 물품.

#### 청구항 33

제 28 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층의 두께가 0.05 미크론 이상 200 미크론 이하인, 물품.

#### 청구항 34

제 28 항 내지 제 33 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 리튬-인터칼레이션 전극 상에 침착되는, 물품.

#### 청구항 35

제 28 항 내지 제 34 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층의 적어도 일부가 결정질인(또는 화학식 (I)의 화합물이 결정질인), 물품.

#### 청구항 36

제 28 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 50 중량% 이상 99 중량% 이하의 결정질인, 물품.

#### 청구항 37

제 11 항, 제 12 항 및 제 18 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,  
가열하기 전에, 상기 혼합물을 볼 밀링(ball milling)에 의해 혼합하는, 방법.

#### 청구항 38

제 11 항, 제 12 항, 제 18 항 내지 제 25 항 및 제 37 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 혼합물을 가열하는 것이 0.1 MPa 내지 0.3 MPa의 압력에서 수행되는, 방법.

#### 청구항 39

제 11 항, 제 12 항, 제 18 항 내지 제 25 항, 제 37 항 및 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 층 상에 화학식 (I)의 화합물을 침착시키는 것이 에어로졸 침착을 포함하는, 방법.

#### 청구항 40

제 11 항, 제 12 항, 제 18 항 내지 제 25 항 및 제 37 항 내지 제 39 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 층 상에 화학식 (I)의 화합물을 침착시키는 것이 진공 침착을 포함하는, 방법.

#### 청구항 41

제 11 항, 제 12 항, 제 18 항 내지 제 25 항 및 제 37 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 있어서,  
입자가 침착되는 층이 전극인, 방법.

#### 청구항 42

제 11 항, 제 12 항, 제 18 항 내지 제 25 항 및 제 37 항 내지 제 41 항 중 어느 한 항에 있어서,  
입자가 침착되는 층이 리튬 금속 층인, 방법.

#### 청구항 43

제 11 항, 제 12 항, 제 18 항 내지 제 25 항 및 제 37 항 내지 제 42 항 중 어느 한 항에 있어서,  
입자가 침착되는 층이 보호층 또는 분리막인, 방법.

#### 청구항 44

제 1 항 내지 제 8 항, 및 제 18 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 화합물이  $\text{Li}_{10}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{11}\text{FeP}_2\text{S}_{11}\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{12.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{13.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.25}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.25}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{12.5}$ ,  $\text{Li}_{14.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{12.5}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.75}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Li}_{15}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Li}_{22}\text{FeP}_2\text{S}_{18}$ ,  $\text{Li}_{18}\text{FeP}_2\text{S}_{16}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{10}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Fe}_2\text{PS}_{13.5}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}\text{Cl}_2$ , 및  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Br}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는, 물질.

#### 청구항 45

제 11 항, 제 12 항, 제 18 항 내지 제 25 항 및 제 37 항 내지 제 43 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 화합물이  $\text{Li}_{10}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{11}\text{FeP}_2\text{S}_{11}\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{12.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{13.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.25}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.25}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{12.5}$ ,  $\text{Li}_{14.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{12.5}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.75}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Li}_{15}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Li}_{22}\text{FeP}_2\text{S}_{18}$ ,  $\text{Li}_{18}\text{FeP}_2\text{S}_{16}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{10}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Fe}_2\text{PS}_{13.5}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}\text{Cl}_2$ , 및  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Br}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 46

제 11 항, 제 12 항, 제 18 항 내지 제 25 항, 제 37 항 내지 제 43 항, 및 제 45 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체의 혼합물이, 전구체 혼합물의 총 중량에 대해 20 중량% 이상 60 중량% 이하의  $\text{Li}_2\text{S}$ , 또는 27 중량% 이상 60 중량% 이하의  $\text{Li}_2\text{S}$ 를 포함하는, 방법.

#### 청구항 47

제 11 항, 제 12 항, 제 18 항 내지 제 25 항, 제 37 항 내지 제 43 항, 제 45 항 및 제 46 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체의 혼합물이, 전구체 혼합물의 총 중량에 대해 5 중량% 이상 30 중량% 이하의 MS, 또는 7 중량% 이상 26 중량% 이하의 MS를 포함하는, 방법.

#### 청구항 48

제 47 항에 있어서,

M이 Fe인, 방법.

#### 청구항 49

제 11 항, 제 12 항, 제 18 항 내지 제 25 항, 제 37 항 내지 제 43 항, 및 제 45 항 내지 제 48 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체의 혼합물이, 전구체 혼합물의 총 중량에 대해 10 중량% 이상 50 중량% 이하의  $\text{P}_2\text{S}_5$ , 또는 16 중량% 이상 40 중량% 이하의  $\text{P}_2\text{S}_5$ 를 포함하는, 방법.



#### 청구항 50

제 11 항, 제 12 항, 제 18 항 내지 제 25 항, 제 37 항 내지 제 43 항, 및 제 45 항 내지 제 48 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체의 혼합물이, 전구체 혼합물의 총 중량에 대해 0 중량% 이상 25 중량% 이하의 LiX, 또는 0 중량% 이상 20 중량% 이하의 LiX를 포함하는, 방법.

#### 청구항 51

제 50 항에 있어서,

X가 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 방법.

#### 청구항 52

제 11 항, 제 12 항, 제 18 항 내지 제 25 항, 제 37 항 내지 제 43 항, 및 제 45 항 내지 제 51 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체의 혼합물이, 전구체 혼합물의 총 중량에 대해 0 중량% 이상 15 중량% 이하의 과잉 황(excess sulfur), 또는 0 중량% 이상 10 중량% 이하의 과잉 황을 포함하는, 방법.

#### 청구항 53

제 1 항 내지 제 8 항, 제 18 항 내지 제 36 항 및 제 44 항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 적어도 부분적으로 Li를 치환하는, 물질.

#### 청구항 54

제 1 항 내지 제 8 항, 제 18 항 내지 제 36 항, 제 44 항 및 제 53 항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 Li와 구조적으로 유사한, 물질.

#### 청구항 55

제 1 항 내지 제 8 항, 제 18 항 내지 제 36 항, 제 44 항, 제 53 항 및 제 54 항 중 어느 한 항에 있어서,

M의 이온 반경이 Li의 이온 반경의 25% 이내, 20% 이내, 15% 이내, 10% 이내 또는 5% 이내인, 물질.

#### 청구항 56

제 9 항, 제 10 항 및 제 18 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 적어도 부분적으로 Li를 치환하는, 화합물.

#### 청구항 57

제 9 항, 제 10 항, 제 18 항 내지 제 25 항 및 제 56 항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 Li와 구조적으로 유사한, 화합물.

#### 청구항 58

제 9 항, 제 10 항, 제 18 항 내지 제 25 항, 제 56 항 및 제 57 항 중 어느 한 항에 있어서,

M의 이온 반경이 Li의 이온 반경의 25% 이내, 20% 이내, 15% 이내, 10% 이내 또는 5% 이내인, 화합물.

#### 청구항 59

제 11 항, 제 12 항, 제 18 항 내지 제 25 항, 제 37 항 내지 제 43 항, 및 제 45 항 내지 제 52 항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 적어도 부분적으로 Li를 치환하는, 방법.

## 청구항 60

제 11 항, 제 12 항, 제 18 항 내지 제 25 항, 제 37 항 내지 제 43 항, 제 45 항 내지 제 52 항 및 제 59 항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 Li와 구조적으로 유사한 것인, 방법.

## 청구항 61

제 11 항, 제 12 항, 제 18 항 내지 제 25 항, 제 37 항 내지 제 43 항, 제 45 항 내지 제 52 항, 제 59 항 및 제 60 항 중 어느 한 항에 있어서,

M의 이온 반경이 Li의 이온 반경의 25% 이내, 20% 이내, 15% 이내, 10% 이내 또는 5% 이내인, 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 이온 전도성 화합물을 포함하는 물품, 조성물 및 방법이 제공된다. 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 전기화학 셀에 유용하다.

### 배경 기술

[0002] 리튬 화합물-함유 전기화학 셀 및 이러한 셀을 포함하는 배터리는 에너지를 저장하기 위한 현대적 수단이다. 이들은 용량 및 수명과 관련하여 종래의 특정 2차 배터리를 초과하고, 종종 납과 같은 독성 물질의 사용을 피할 수 있다. 그러나, 종래의 납계 2차 배터리와는 달리, 다양한 기술적 문제가 아직 해결되지 않았다.

[0003]  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  및  $\text{LiFePO}_4$ 와 같은 리튬화된 금속 산화물을 포함하는 캐소드에 기초한 2차 배터리는 잘 확립되어 있다. 그러나 이러한 유형의 배터리 중 일부는 용량이 제한되어 있다. 이러한 이유로, 전극 물질을 개선하기 위한 많은 시도가 있어왔다. 특히 유망한 소위 리튬 황 배터리가 있다. 이러한 배터리에서는, 리튬이 산화되어  $\text{Li}_2\text{S}_{8-a}$ (여기서, a는 0 내지 7의 수임) 같은 리튬 설파이드로 전환된다. 재충전 동안, 리튬 및 황은 재생된다. 이러한 2차 배터리는 고용량이라는 이점을 갖는다.

[0004] 상이한 조성과 성질의 설파이드 물질이 리튬-이온 전도체로 알려져 있다(예를 들어,  $\text{Li}_2\text{S}_x/\text{P}_2\text{S}_5$  유리,  $\text{Li}_2\text{S}_x/\text{P}_2\text{S}_5$ -유도된 유리 세라믹,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ , 티오-LISICON, 옥시설파이드 유리). 그러나, 이러한 물질은 액체 유기 전해질 용액에 대한 안정성이 낮고, 금속 리튬 또는 고전압 캐소드 물질에 대한 안정성이 불충분하고, 습기 및/또는 공기 에 대한 극도의 민감성 및/또는 본질적으로 낮은 이온 전도도와 같은 문제를 겪을 수 있다.

[0005] 따라서, 개선된 리튬-이온 이온 전도성 화합물이 필요하다.

### 발명의 내용

[0006] 이온 전도성 화합물을 포함하는 물품, 조성물 및 방법이 제공된다. 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 전기화학 셀에 유용하다.

[0007] 본 발명의 주제는, 일부 경우에는, 상호 관련된 제품, 특정 문제에 대한 대안적인 해결책 및/또는 하나 이상의 시스템 및/또는 물품의 복수의 상이한 용도를 포함한다.

[0008] 일 양태에서, 전기화학 셀에서 사용하기 위한 물품이 제공된다. 일부 실시양태에서, 상기 물품은 하기 화학식 (I)의 화합물을 포함한다:

[0009]  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Q}_z\text{P}_w\text{S}_u\text{X}_t$  (I)

[0010] 상기 식에서,

[0011] M은 Na, K, Fe, Mg, Ag, Cu, Zr 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되고,

[0012] Q는 부재하거나 Cr, B, Sn, Ge, Si, Zr, Ta, Nb, V, P, Fe, Ga, Al, As 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 Q는, 존재하는 경우, M과 상이하고,

- [0013] X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군에서 선택되고,
- [0014] x는 8 내지 22이고,
- [0015] y는 0.1 내지 3이고,
- [0016] w는 0 내지 3이고,
- [0017] z는 0.1 내지 3이고,
- [0018] u는 7 내지 20이고,
- [0019] t는 0 내지 8이다.
- [0020] 특정 실시양태에서, Q가 존재하고, 이때 Q는 Cr, B, Sn, Ge, Si, Zr, Ta, Nb, V, P, Fe, Ga 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택된 2 개 이상의 원자의 조합이고, Q에서의 각각의 원자의 화학량론적 비는, Q에 존재하는 원자의 총량이 w이고 0 내지 3이 되도록 한다.
- [0021] 특정 실시양태에서, 상기 화합물은 아지로드ایت형 결정 구조를 갖는다.
- [0022] 특정 실시양태에서, Q가 존재하고, Q의 적어도 일부 및 P는 아지로드ایت형 결정 구조에서 사면체형으로 배위된다.
- [0023] 특정 실시양태에서, Li의 적어도 일부 및 M의 적어도 일부는 상기 결정 구조상의 리트벨트 리화인먼트(Rietveld Refinement) 리튬 격자 부위를 점유한다.
- [0024] 특정 실시양태에서, Li의 적어도 일부 및 M의 적어도 일부는 상기 결정 구조상의 리트벨트 리화인먼트 48 h 격자 부위를 점유한다.
- [0025] 특정 실시양태에서, 상기 물품은 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층을 포함한다.
- [0026] 특정 실시양태에서, 상기 물품은 층 상에 침착된 화학식 (I)의 화합물을 포함한다.
- [0027] 다른 양태에서, 화합물이 제공된다. 일부 실시양태에서, 하기 화학식 (I)의 화합물은 아지로드ایت형 결정 구조를 갖는다:
- [0028]  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Q}_w\text{P}_z\text{S}_u\text{X}_t$  (I)
- [0029] 상기 식에서,
- [0030] M은 Na, K, Fe, Mg, Ag, Cu, Zr 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되고,
- [0031] Q는 부재하거나 Cr, B, Sn, Ge, Si, Zr, Ta, Nb, V, P, Fe, Ga, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 Q는, 존재하는 경우, M과 상이하고,
- [0032] X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군에서 선택되고,
- [0033] x는 8 내지 22이고,
- [0034] y는 0.1 내지 3이고,
- [0035] w는 0 내지 3이고,
- [0036] z는 0.1 내지 3이고,
- [0037] u는 7 내지 20이고,
- [0038] t는 0 내지 8이다.
- [0039] 특정 실시양태에서, 상기 아지로드ایت형 결정 구조는 스페이스 그룹 F43m이다.
- [0040] 또 다른 양태에서, 조성물의 형성 방법이 제공된다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은, 원소 Li, S, P, M, 임의 적으로 Q 및 임의적으로 X의 원자를 포함하는 전구체의 혼합물을 3 시간 내지 24 시간의 기간 동안 500℃ 내지 1200℃ 범위의 온도로 가열하는 단계,
- [0041] 상기 혼합물을 냉각시키는 단계, 및

- [0042] 아지로드ایت형 결정 구조를 갖는 하기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 조성물을 형성하는 단계
- [0043] 를 포함한다:
- [0044]  $Li_xM_yQ_wP_zS_uX_t$  (I)
- [0045] 상기 식에서,
- [0046] M은 Na, K, Fe, Mg, Ag, Cu, Zr 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되고,
- [0047] Q는 부재하거나 Cr, B, Sn, Ge, Si, Zr, Ta, Nb, V, P, Fe, Ga, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 Q는, 존재하는 경우, M과 상이하고,
- [0048] X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군에서 선택되고,
- [0049] x는 8 내지 22이고,
- [0050] y는 0.1 내지 3이고,
- [0051] w는 0 내지 3이고,
- [0052] z는 0.1 내지 3이고,
- [0053] u는 7 내지 20이고,
- [0054] t는 0 내지 8이다.
- [0055] 특정 실시양태에서, 상기 전구체의 혼합물은  $Li_2S$ ,  $MS_a$ ,  $P_bS_c$ ,  $QS_d$ ,  $LiX$ , Q, 및 S 중 2 개 이상을 포함하고, 여기서 a는 0 내지 8이고, b는 0 내지 2이고, c는 0 내지 8이고, b+c는 1 이상이 되도록 하고, d는 0 내지 3이다.
- [0056] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 물품 또는 화합물을 포함하는 전기화학 셀이 제공된다.
- [0057] 특정 실시양태에서, 전기화학 셀은 액체 전해질을 추가로 포함한다.
- [0058] 특정 실시양태에서, 전기화학 셀은 리튬 또는 규소를 포함하는 애노드를 포함한다. 특정 실시양태에서, 전기화학 셀은 황을 포함하는 캐소드를 포함한다. 특정 실시양태에서, 전기화학 셀은 리튬-인터칼레이션 중을 포함하는 캐소드를 포함한다.
- [0059] 특정 실시양태에서, M은 1가이다. 특정 실시양태에서, M은 2가이다. 특정 실시양태에서, M은 3가이다. 특정 실시양태에서, M은 4가이다. 특정 실시양태에서, M은 5가이다. 특정 실시양태에서, M은 Fe이다.
- [0060] 특정 실시양태에서, X는 존재하지 않는다. 특정 실시양태에서, X가 존재하고 Cl, I 및 Br로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드이다.
- [0061] 특정 실시양태에서, 상기 물품은 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자를 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 복수의 입자는 10 nm 이상 100 미크론 이하의 평균 최대 단면 치수를 갖는다.
- [0062] 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은  $10^{-5}$  S/cm 이상의 평균 이온 전도도를 갖는다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 전극과 직접 접촉한다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 분리막이다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 보호층이다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 고체 전해질 층이다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층의 두께는 0.05 미크론 이상 200 미크론 이하이다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 리튬-인터칼레이션 전극 상에 침착된다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층의 적어도 일부는 결정질이다(또는 화학식 (I)의 화합물은 결정질이다). 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 50 중량% 이상 99 중량% 이하의 결정질이다.
- [0063] 특정 실시양태에서, 가열하기 전에, 혼합물을 볼 밀링에 의해 혼합한다.
- [0064] 특정 실시양태에서, 혼합물을 가열하는 것은 0.1 MPa 내지 0.3 MPa의 압력에서 수행된다.
- [0065] 특정 실시양태에서, 층 상에 화학식 (I)의 화합물을 침착시키는 것은 에어로졸 침착을 포함한다. 특정 실시양태에서, 층 상에 화학식 (I)의 화합물을 침착시키는 것은 진공 침착을 포함한다.
- [0066] 특정 실시양태에서, 입자가 침착되는 층은 전극이다. 특정 실시양태에서, 입자가 침착되는 층은 리튬 금속 층이

다. 특정 실시양태에서, 입자가 침착되는 층은 보호층 또는 분리막이다.

[0067]

본 발명의 다른 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 관련하여 고려될 때 본 발명의 다양한 비-제한적인 실시양태들의 다음의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 본 명세서 및 참조로 인용되는 문헌이 상충되고/되거나 일치되지 않는 개시내용을 포함하는 경우, 본 명세서가 우선할 것이다. 참조로 인용되는 둘 이상의 문헌이 서로 상충되고/되거나 일치되지 않는 개시내용을 포함하는 경우, 유효일이 늦은 문헌이 우선한다.

### 도면의 간단한 설명

[0068]

본 발명의 비-제한적인 실시양태는 개략적이고 실제 크기로 그려진 것이 아닌 도면을 참조하여 예로서 기재될 것이다. 도면에서, 도시된 각각의 동일하거나 거의 동일한 구성요소는 전형적으로 하나의 숫자로 표시된다. 명료함을 위해, 모든 구성요소가 모든 도면에 라벨링되는 것은 아니며, 당업자가 본 발명을 이해할 수 있도록 예시가 필요하지 않은 본 발명의 각각의 실시양태의 모든 구성요소는 도시되지 않는다.

도 1a 내지 1e는 일부 실시양태에 따른 이온 전도성 화합물을 혼입한 물품의 개략도이다.

도 2a 및 2b는 하나의 세트의 실시양태에 따른  $\text{Li}_{21}\text{SiP}_2\text{S}_{17.5}$  및  $\text{Li}_{21}\text{P}_3\text{S}_{18}$ 의 XRD 스펙트럼 플롯을 도시한다.

도 3a 내지 3d는 하나의 세트의 실시양태에 따른  $\text{Li}_{22}\text{FeP}_2\text{S}_{18}$ ,  $\text{Li}_{18}\text{FeP}_2\text{S}_{16}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ , 및  $\text{Li}_{10}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ 의 XRD 스펙트럼 플롯을 도시한다.

도 4의 (a) 및 (b)는 일부 실시양태에 따른, 화학식  $\text{Li}_x\text{FeP}_2\text{S}_{7+x/2}$ 을 갖는 화합물 및 화학식  $\text{Li}_x\text{SiP}_2\text{S}_{7+x/2}$ 을 갖는 화합물에 대한 x의 함수로서의 전도도(S/cm)의 플롯을 도시한다.

도 5의 (a) 및 (b)는 하나의 세트의 실시양태에 따른  $\text{Li}_{21}\text{SiP}_2\text{S}_{17.5}$  및  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ 의 XRD 스펙트럼 플롯을 도시한다.

도 6은 하나의 세트의 실시양태에 따른  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ 의 전자 임피던스 분광법(EIS) 측정의 플롯을 도시한다.

도 7a 내지 7d는 하나의 세트의 실시양태에 따른  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}\text{Cl}_2$ , 및  $\text{Li}_{11}\text{FeP}_2\text{S}_{11}\text{Cl}_3$ 의 XRD 스펙트럼 플롯을 도시하고;

도 8은, 일부 실시양태에 따른, 화학식  $\text{Li}_x\text{FeP}_2\text{S}_{7+x/2}$ 을 갖는 화합물, 화학식  $\text{Li}_x\text{SiP}_2\text{S}_{7+x/2}$ 을 갖는 화합물 및 각각 할라이드로 도핑된 화합물에 대한 x의 함수로서 전도도(S/cm)의 플롯을 도시한다.

도 9는 하나의 세트의 실시양태에 따른  $\text{Li}_{11}\text{FeP}_2\text{S}_{11}\text{Cl}_3$ 의 전자 임피던스 분광법(EIS) 측정의 플롯을 도시한다.

도 10a 내지 10c는 하나의 세트의 실시양태에 따른  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$ , 및  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Br}$ 의 XRD 스펙트럼 플롯을 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0069]

이온 전도성 화합물을 포함하는 물품, 조성물 및 방법이 제공된다. 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 전기화학 셀에 유용하다. 개시된 이온 전도성 화합물은 예를 들어 전극용 보호층, 고체 전해질 층 및/또는 전기화학 셀 내의 임의의 다른 적절한 구성요소로서 전기화학 셀(예를 들어, 리튬-황 전기화학 셀, 리튬-이온 전기화학 셀, 인터칼레이션된-캐소드 기반 전기화학 셀) 내로 혼입될 수 있다. 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 이온 전도성 화합물을 포함하는 층을 포함하는 전극 구조 및/또는 전극 구조를 제조하는 방법이 제공된다.

[0070]

본원에 기재된 이온 전도성 화합물을 전기화학 셀에 혼입시키는 것은 전기화학 셀에서 사용되는 기존의 특정 이온 전도성 화합물에 비해, 예를 들어, 전기화학 셀 내의 전극(예를 들어, 리튬 전극)의 안정성을 증가시키고, 이온 전도도를 증가시키고 및/또는 제조를 용이하게 할 수 있다. 유리하게는, 일부 경우, 전극의 안정성을 증가시키는 것은 또한 이온 전도도를 증가시킬 수도 있고/있거나 배터리의 전체 안전성을 증가시킬 수도 있다. 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 이온 전도성 화합물의 전기화학 셀에의 혼입은, 특정의 현존 이온 전도성 화합물을 갖는 전기화학 셀 및/또는 본원에 기술된 이온 전도성 화합물이 없는 전기화학 셀과 비교 시에 전해질 성분(예를 들어 폴리설파이드)과 애노드(예를 들어 금속 리튬과 같은 리튬을 포함하는 애노드)의 전기화학적 물질 간의 화학 반응의 발생을 방지하거나 감소시킬 수 있다.

- [0071] 본원에서보다 상세히 기재된 이온 전도성 화합물을 포함하는 층은 일부 경우에는 리튬 양이온을 선택적으로 전도하지만 음이온은 그렇지 않으며, 전해질(예를 들어 액체 전해질)을 위한 장벽(예를 들어 보호 구조)으로 작용할 수 있다. 예를 들어, 보호층(예를 들어 액체 전해질을 포함하는 전기화학 셀에서)에서 이온 전도성 화합물의 사용은 기존의 특정 보호층에 비해 전기화학 셀의 충/방전 동안 리튬(예를 들어 리튬 금속)의 소비 감소 등 몇 가지 장점을 제공할 수 있다. 보호층은 전극(예를 들어 애노드, 캐소드)과 전해질 및/또는 전해질에 존재하는 특정 종의 직접 접촉을 실질적으로 억제하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 고체 전해질 층(예를 들어 고체 상태 전기화학 셀에서)에서 본원에 기재된 이온 전도성 화합물의 사용은 증가된 이온 전도도 및/또는 증가된 화학적 안정성 등 기존의 특정 고체 전해질에 비해 몇 가지 이점을 제공할 수 있다.
- [0072] 개시된 이온 전도성 화합물은 다수 회 충전 및 방전될 수 있는 1차 배터리 또는 2차 배터리를 포함하는 전기화학 셀에 혼입될 수 있다. 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 물질, 조성물 및 방법은 액체 전해질을 포함하는 배터리와 관련하여 사용될 수 있다. 그러나, 다른 실시양태에서, 본원에 기재된 물질, 조성물 및 방법은 고체 상태 배터리와 관련하여 사용될 수 있다.
- [0073] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 물질, 시스템 및 방법은 리튬 배터리(예를 들어 리튬-황 배터리)와 관련하여 사용될 수 있다. 그러나 본원에서의 많은 내용이 리튬-황 배터리에 관한 것이지만, 본원에 기재된 이온 전도성 화합물 및 이온 전도성 화합물을 포함하는 층은 다른 알칼리 금속계 배터리를 포함하는 다른 리튬계 배터리에 적용될 수 있다는 것을 이해해야 한다.
- [0074] 본원에 기재된 전기화학 셀은 자동차, 컴퓨터, 개인 휴대 정보 단말기, 이동 전화, 시계, 캠코더, 디지털 카메라, 온도계, 계산기, 랩탑 BIOS, 통신 장비 또는 원격 차량 잠금 장치의 제조 또는 작동과 같은 다양한 적용례에 사용될 수 있다.
- [0075] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물 (및/또는 이온 전도성 화합물을 포함하는 층)의 안정성 및/또는 전도도는 상기 화합물을 음이온(예를 들어, 할라이드, 슈도할라이드)로 도핑함으로써 증가될 수 있다. 이론에 구속되지 않고, 특정 실시양태에서, 음이온은 화합물 내에서 황과 같은 원소를 적어도 부분적으로 치환할 수 있다.
- [0076] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물 (및/또는 이온 전도성 화합물을 포함하는 층)의 안정성 및/또는 전도도는 또한, 또는 대안적으로, 하나 이상의 양이온을 상기 화합물에 혼입함으로써 증가될 수 있다. 이론에 구속되지 않으면서, 특정 실시양태에서, 양이온은 인 기와 같은 원소를 (예를 들어, 규소, 주석, 게르마늄, 아연, 철, 지르코늄, 알루미늄과 같은 양이온으로) 적어도 부분적으로 치환할 수 있다.
- [0077] 본 발명자들은 본원의 설명의 맥락 내에서, 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물 (및/또는 이온 전도성 화합물을 포함하는 층)의 안정성 및/또는 전도도는 또한, 또는 대안적으로, Na, K, Fe, Mg, Ag, Cu, Zr, Zn 및 이들의 조합과 같은 하나 이상의 다른 양이온에 의한 상기 화합물에서의 리튬 이온의 부분 치환에 의해 증가될 수 있음을 발견하였다. 예를 들어, 양이온은, 경우에 따라, 양이온이 존재하지 않는 경우 리튬 이온에 의해 달리 점유될 수 있는 화합물의 격자 구조상의 하나 이상의 격자 부위를 점유할 수 있다. 예시적인 실시양태에서, 화합물의 리튬 이온은 철에 의해 적어도 부분적으로 치환된다. 이론에 구속됨이 없이, 양이온(예를 들어, Na, K, Fe, Mg, Ag, Cu, Zr, Zn)은 리튬 이온과 구조의 유사성(예를 들어, 이온 반경)으로 인해 리튬 이온을 적어도 부분적으로 치환할 수 있다. 예를 들어, 화합물에서 리튬 이온을 적어도 부분적으로 치환하는 양이온은, 일부 경우에서, 리튬 이온의 이온 반경의 25% 이내(예를 들어, 20% 이내, 15% 이내, 10% 이내, 5% 이내)인 이온 반경을 가질 수 있다.
- [0078] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 이온 전도성 화합물은 음이온으로 도핑 될 수 있고/있거나 하나 이상의 양이온을 포함(예를 들어, 적어도 부분적으로 인을 치환하고/하거나 적어도 부분적으로 리튬 이온을 치환함)하여, 예를 들어 이온 전도성 화합물의 안정성 및 전도도가 (예를 들어, 치환된 음이온 및/또는 하나 이상의 양이온이 없는 이온 전도성 화합물과 비교하여) 증가된다.
- [0079] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)의 조성물을 갖는다:
- [0080] 
$$\text{Li}_x\text{M}_y\text{Q}_w\text{P}_z\text{S}_u\text{X}_t \quad (\text{I})$$
- [0081] 상기 식에서,
- [0082] M은 Na, K, Fe, Mg, Ag, Cu, Zr 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되고,
- [0083] Q는 부재하거나 Cr, B, Sn, Ge, Si, Zr, Ta, Nb, V, P, Fe, Ga, Al, As 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서



선택되고, 이때 Q는, 존재하는 경우, M과 상이하고,

[0084] X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군에서 선택되고,

[0085] x는 8 내지 22이고,

[0086] y는 0.1 내지 3이고,

[0087] w는 0 내지 3이고,

[0088] z는 0.1 내지 3이고,

[0089] u는 7 내지 20이고,

[0090] t는 0 내지 8이다.

[0091] 일부 실시양태에서, Q는, 존재하는 경우, M과 상이하다.

[0092] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며 x는 8 내지 22, 8 내지 16, 8 내지 12, 10 내지 12, 10 내지 14, 12 내지 16, 14 내지 18, 16 내지 20, 또는 18 내지 22이다. 일부 실시양태에서, x는 8 이상, 8.5 이상, 9 이상, 9.5 이상, 10 이상, 10.5 이상, 11 이상, 11.5 이상, 12 이상, 12.5 이상, 13 이상, 13.5 이상, 14 이상, 14.5 이상, 15 이상, 15.5 이상, 16 이상, 16.5 이상, 17 이상, 17.5 이상, 18 이상, 18.5 이상, 19 이상, 19.5 이상, 20 이상, 20.5 이상, 21 이상, 또는 21.5 이상일 수 있다. 특정 실시양태에서, x는 22 이하, 21.5 이하, 21 이하, 20.5 이하, 20 이하, 19.5 이하, 19 이하, 18.5 이하, 18 이하, 17.5 이하, 17 이하, 16.5 이하, 16 이하, 15.5 이하, 15 이하, 14.5 이하, 14 이하, 13.5 이하, 13 이하, 12.5 이하, 12 이하, 11.5 이하, 11 이하, 10.5 이하, 10 이하, 9.5 이하, 또는 9 이하이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 8 이상 22 이하, 또는 10 이상 12 이하). 다른 범위도 가능하다. 일부 실시양태에서, x는 10이다. 특정 실시양태에서, x는 11이다. 특정 실시양태에서, x는 12이다. 특정 실시양태에서, x는 13이다. 특정 실시양태에서, x는 14이다. 특정 실시양태에서, x는 18이다. 특정 실시양태에서, x는 22이다.

[0093] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며 y는 0.1 내지 3, 0.1 내지 1, 0.1 내지 1.5, 0.1 내지 2, 0.5 내지 3, 0.8 내지 3, 1 내지 3, 또는 2 내지 3이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, y는 1이다. 일부 실시양태에서, y는 0.1 이상, 0.2 이상, 0.25 이상, 0.4 이상, 0.5 이상, 0.6 이상, 0.75 이상, 0.8 이상, 1 이상, 1.2 이상, 1.25 이상, 1.4 이상, 1.5 이상, 1.6 이상, 1.75 이상, 1.8 이상, 2.0 이상, 2.25 이상, 2.4 이상, 2.5 이상, 2.6 이상, 2.75 이상, 2.8 이상이다. 특정 실시양태에서, y는 3.0 이하, 2.8 이하, 2.75 이하, 2.6 이하, 2.5 이하, 2.4 이하, 2.2 이하, 2.0 이하, 1.8 이하, 1.75 이하, 1.6 이하, 1.5 이하, 1.4 이하, 1.25 이하, 1.2 이하, 1.0 이하, 0.8 이하, 0.75 이하, 0.6 이하, 0.5 이하, 0.4 이하, 0.25 이하 또는 0.2 이하이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어 0.1 이상 3.0 이하, 1 이상 3 이하, 0.1 이상 2.5 이하, 1.0 이상 2.0 이하). 다른 범위도 가능하다. 예시적 실시양태에서, y는 1이다. 또 다른 실시양태에서, y는 0.5이다. 일부 실시양태에서, y는 0.75이다.

[0094] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며 w는 0 내지 3, 0.1 내지 3, 0.1 내지 1, 0.1 내지 1.5, 0.1 내지 2, 0.5 내지 3, 0.8 내지 3, 1 내지 3, 또는 2 내지 3이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, w는 1이다. 일부 실시양태에서, w는 0 이상, 0.1 이상, 0.2 이상, 0.25 이상, 0.4 이상, 0.5 이상, 0.6 이상, 0.75 이상, 0.8 이상, 1 이상, 1.2 이상, 1.25 이상, 1.4 이상, 1.5 이상, 1.6 이상, 1.75 이상, 1.8 이상, 2.0 이상, 2.25 이상, 2.4 이상, 2.5 이상, 2.6 이상, 2.75 이상 또는 2.8 이상이다. 특정 실시양태에서, w는 3.0 이하, 2.8 이하, 2.75 이하, 2.6 이하, 2.5 이하, 2.4 이하, 2.25 이하, 2.2 이하, 2.0 이하, 1.8 이하, 1.75 이하, 1.6 이하, 1.5 이하, 1.4 이하, 1.25 이하, 1.2 이하, 1.0 이하, 0.8 이하, 0.75 이하, 0.6 이하, 0.5 이하, 0.4 이하, 0.25 이하, 0.2 이하 또는 0.1 이하이다. 또한 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예컨대 0 이하 3 이하, 0.1 이상 3.0 이하, 1 이상 3 이하, 0.1 이상 2.5 이하, 1.0 이상 2.0 이하). 또한 다른 범위도 가능하다. 예시적 실시양태에서, w는 1이다. 다른 예시적인 실시양태에서, w는 0.5이다. 일부 실시양태에서, w는 0.75이다. 일부 경우에서, w는 0이다.

[0095] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며 z는 0.1 내지 3, 0.1 내지 1, 0.1 내지 1.5, 0.1 내지 2, 0.5 내지 3, 0.8 내지 3, 1 내지 3, 또는 2 내지 3이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, z는 1이다. 일부 실시양태에서, z는 0.1 이상, 0.2 이상, 0.25 이상, 0.4 이상, 0.5 이상, 0.6 이상, 0.75 이상, 0.8 이상, 1 이상, 1.2 이상, 1.25 이상, 1.4 이상, 1.5 이상, 1.6 이상, 1.75 이상, 1.8 이상, 2.0 이상, 2.25 이상, 2.4 이상, 2.5 이상, 2.6 이상, 2.75 이상 또는 2.8 이상이다. 특정 실시양태에서, z는

3.0 이하, 2.8 이하, 2.75 이하, 2.6 이하, 2.5 이하, 2.4 이하, 2.25 이하, 2.2 이하, 2.0 이하, 1.8 이하, 1.75 이하, 1.6 이하, 1.5 이하, 1.4 이하, 1.25 이하, 1.2 이하, 1.0 이하, 0.8 이하, 0.75 이하, 0.6 이하, 0.5 이하, 0.4 이하, 0.25 이하, 또는 0.2 이하이다. 상기 언급된 범위의 조합도 또한 가능하다(예를 들어, 0.1 이상 3.0 이하, 1 이상 3 이하, 0.1 이상 2.5 이하, 1.0 이상 2.0 이하). 다른 범위도 가능하다. 예시적 실시양태에서,  $z$ 는 1이다. 다른 예시적 실시양태에서,  $z$ 는 2이다.

[0096] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며  $u$ 는 7 내지 20, 7 내지 10, 8 내지 14, 10 내지 16, 12 내지 18, 또는 14 내지 20이다. 예컨대, 일부 실시양태에서,  $u$ 는 7 이상, 7.5 이상, 8 이상, 8.5 이상, 9 이상, 9.5 이상, 10 이상, 10.25 이상, 10.5 이상, 10.75 이상, 11 이상, 11.25 이상, 11.5 이상, 11.75 이상, 12 이상, 12.25 이상, 12.5 이상, 12.75 이상, 13 이상, 13.25 이상, 13.5 이상, 13.75 이상, 14 이상, 14.25 이상, 14.5 이상, 14.75 이상, 15 이상, 15.25 이상, 15.5 이상, 15.75 이상, 16 이상, 16.5 이상, 17 이상, 17.5 이상, 18 이상, 18.5 이상, 19, 이상 또는 19.5 이상이다. 특정 실시양태에서,  $u$ 는 20 이하, 19.5 이하, 19 이하, 18.5 이하, 18 이하, 17.5 이하, 17 이하, 16.5 이하, 16 이하, 15.75 이하, 15.5 이하, 15.25 이하, 15 이하, 14.75 이하, 14.5 이하, 14.25 이하, 14 이하, 13.75 이하, 13.5 이하, 13.25 이하, 13 이하, 12.75 이하, 12.5 이하, 12.25 이하, 12 이하, 11.75 이하, 11.5 이하, 11.25 이하, 11 이하, 10.75 이하, 10.5 이하, 10.25 이하, 10 이하, 9.5 이하, 9 이하, 8.5 이하, 8, 또는 7.5 이하이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 7 이상 20 이하, 또는 11 이상 18 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0097] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며  $t$ 는 0 내지 8, 0.1 내지 8, 0.1 내지 1, 0.8 내지 2, 1 내지 3, 1.5 내지 3.5, 2 내지 4, 2.5 내지 5, 3 내지 6, 또는 4 내지 8이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서,  $t$ 는 1이다. 일부 실시양태에서,  $t$ 는 2일 수 있다. 특정 실시양태에서,  $t$ 는 3이다. 일부 실시양태에서,  $t$ 는 0 이상, 0.1 이상, 0.2 이상, 0.4 이상, 0.5 이상, 0.6 이상, 0.8 이상, 1 이상, 1.5 이상, 2 이상, 2.5 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상 또는 7 이상이다. 특정 실시양태에서,  $t$ 는 8 이하, 7 이하, 6 이하, 5 이하, 4 이하, 3 이하, 2.5 이하, 2 이하, 1.5 이하, 1 이하, 0.8 이하, 0.6 이하, 0.5 이하, 0.4 이하, 0.2 이하, 또는 0.1 이하이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 0 이상 8 이하, 0.1 이상 8 이하, 또는 1 이상 3 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0098] 일부 실시양태에서,  $M$ 은 1가 양이온, 2가 양이온, 3가 양이온, 4가 양이온 및 5가 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서,  $Q$ 가 부재하거나, 또는  $Q$ 가 존재하고 1가 양이온, 2가 양이온, 3가 양이온, 4가 양이온 및 5가 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시양태에서,  $Q$ 는  $M$ 과 상이하다.

[0099] 적합한 1가 양이온( $M$ 의 경우)의 비 제한적 예는 Na, K, Rb, Ag 및 Cu를 포함한다. 적합한 2가 양이온의 비 제한적 예는 Ca, Mg, Zn, Cu 및 Fe를 포함한다. 적합한 3가 양이온의 비 제한적 예는 Fe, Al, Ga, As, Cr, Mn 및 B를 포함한다. 적합한 4가 양이온의 비 제한적 예는 Mn, Sn, Ge, Zr 및 Si를 포함한다. 적합한 5가 양이온의 비 제한적 예는 Ta, Nb, As, V 및 P를 포함한다. 다른 양이온도 가능하다. 일부 경우에서, 양이온은 하나의 유형 또는 다른 유형의 원자가를 가질 수 있다(예를 들어, 일부 실시양태에서, Ga는 3가이고, 다른 실시양태에서 Ga는 2가이며, 또 다른 실시양태에서, Ga는 1가이다). 당업자는 본 기술 분야의 일반적인 지식과 공통된 본 명세서의 교시에 기초하여 본원에 기재된 이온 전도성 화합물에서 특정 원자의 하나 이상의 원자가를 결정할 수 있을 것이다.

[0100] 일부 실시양태에서,  $M$ 은 Na, K, Fe, Mg, Ag, Cu, Zr 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택된다. 특정 실시양태에서,  $Q$ 는 존재하지 않는다(예를 들어,  $w = 0$ ). 다른 실시양태에서,  $Q$ 는 존재하고  $M$ 과 상이하며, Cr, B, Sn, Ge, Si, Zr, Ta, Nb, V, P, Fe, Ga, Al, As 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0101]  $Q$ 가 2 개 이상의 원자(예를 들어, Cr, B, Sn, Ge, Si, Zr, Ta, Nb, V, P, Fe, Ga, Al, 및 As로 이루어진 군으로부터 선택된 2 개 이상의 원자)의 조합인 실시양태에서,  $Q$ 에서의 각각의 원자의 화학량론적 비는  $Q$ 에 존재하는 총 원자의 양이  $w$ 이고 0.1 내지 3이 되도록 한다. 특정 실시양태에서, 각각의 원자는 실질적으로 동일한 양으로  $Q$ 에 존재하고,  $Q$ 에 존재하는 원자의 총량은  $w$ 이고 0.1 내지 3의 범위 내에 있다. 다른 실시양태에서, 각각의 원자는  $Q$ 에 상이한 양으로 존재할 수 있고  $Q$ 에 존재하는 원자의 총량은  $w$  내지 0.1 내지 3의 범위 내에 있다. 예를 들어, 이러한 실시양태에서,  $Q_w$ 가  $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ 이기 때문에  $Q$ 의 각 원자는 실질적으로 동일한 양으로 존재하는 규소 또는 게르마늄일 수 있고  $w$ 는 1이다. 다른 예시적인 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며  $Q$ 의 각 원자는 규소 또는 게르마늄일 수 있고, 각각의 원자는  $Q_w$ 가  $Si_{w-p}Ge_p$ (여기서,  $p$ 는 0 내지  $w$ 임(예를 들어  $w$ 는 1이고  $p$ 는 0.25 또는 0.75임))이도록 상이한 양으로 존재한다. 다른 범위 및



조합도 가능하다. 당업자는 일부 실시양태에서  $w$ 의 값 및 범위가 2개 이상의 원자의 조합으로서  $Q$ 의 원자가에 좌우될 수 있고, 본원 명세서의 교시에 기초하여 선택 및/또는 결정될 수 있음을 이해할 것이다. 전술한 바와 같이, 화학식 (I)의 화합물이  $Q$ 에 1개 이상의 원자를 포함하는 실시양태에서, 전체  $w$ 는 0.1 내지 3의 범위일 수 있다.

[0102] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물(예를 들어, 화학식 (I)의 구조를 갖는 이온 전도성 화합물)은 아지로드ایت형 결정 구조를 갖는다. 이러한 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 입방 결정 구조를 갖는다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 스페이스 그룹  $F43m$ 에서 아지로드ایت형 결정 구조를 갖는다. 이온 전도성 화합물의 결정 구조는, 화합물을 포함하는 입자의 싱크로트론을 사용하여 1.541 nm의 파장에서 XPRD(x-ray power diffraction) 결정학을 사용하고 단상 리트벨트 리하인먼트를 사용하여 XPRD 패턴을 특성화함으로써 결정될 수 있다.

[0103] 특정 실시양태에서,  $Q$ 가 존재하는 경우, 구조에서  $Q$ 의 적어도 일부 및  $P$ 의 적어도 일부는 각각 아지로드ایت형 결정 구조에서 사면체 배위 부위를 점유한다. 일부 실시양태에서, 화합물 내의  $Q$ 의 적어도 일부는, 다르게는 아지로드ایت형 결정 구조에서  $Q$ 가 부재하는 경우  $P$ 에 의해 점유되는 사면체 배위 부위를 점유한다. 일부 실시양태에서, 사면체 배위 부위는 와이코프 위치 4b(예를 들어, 와이코프 위치 4b에 위치한  $PS_4$ -사면체 및/또는  $QS_4$ -사면체)에 있다. 일부 경우에서,  $S^{2-}$  이온은 와이코프 위치 4a 및/또는 4c에 있을 수 있다.

[0104] 일부 실시양태에서, 구조에서  $Li$ 의 적어도 일부 및  $M$ 의 적어도 일부는 각각 결정 구조상의 리트벨트 리하인먼트 리튬 격자 부위를 점유한다. 특정 실시양태에서, 화합물 중  $M$ 의 적어도 일부는  $M$ 이 없는 경우 결정 구조에서  $Li$ 가 차지하는 부위를 점유한다. 예를 들어, 일부 실시양태에서,  $Li$  및/또는 적어도 일부  $M$ 의 적어도 일부는 상기 결정 구조상의 리트벨트 리하인먼트 48 h 격자 부위를 점유한다.

[0105] 특정 실시양태 세트에서,  $M$ 은  $Fe$ 이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (IIA)와 같은 조성을 갖는다:

[0106]  $Li_xFe_yQ_wP_zS_uX_t$  (IIA)

[0107] 상기 식에서,

[0108]  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이고,

[0109]  $X$ 는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0110]  $Q$ 는 부재하거나  $Cr$ ,  $B$ ,  $Sn$ ,  $Ge$ ,  $Si$ ,  $Zr$ ,  $Ta$ ,  $Nb$ ,  $V$ ,  $P$ ,  $Ga$ ,  $Al$ ,  $As$  및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0111] 특정 실시양태에서,  $X$ 는 할라이드이다. 적합한 할라이드의 비 제한적인 예는  $Cl$ ,  $I$ ,  $F$  및  $Br$ 을 포함한다. 일부 실시양태에서,  $X$ 는 슈도할라이드이다. 적합한 슈도할라이드의 비 제한적인 예는 시아나이드, 이소시아나이드, 시아네이트, 이소시아네이트 및 아지드를 포함한다. 다른 슈도할라이드도 가능하다.

[0112] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)과 같은 조성을 가지며,  $Q$ 는 부재하고,  $M$ 은 1가 양이온이고,  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (II)의 조성을 가질 수 있다:

[0113]  $Li_{2x-y+2-t}M_y-zP_2S_{x+6-0.5z-t}X_t$  (II)

[0114] 상기 식에서,

[0115]  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이고,

[0116]  $X$ 는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0117]  $M$ 은 1가 양이온이고,

[0118]  $2x-y+2-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고/이거나  $x+6-0.5z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.

[0119] 일부 경우에서, 화학식 (II)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.

- [0120] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)과 같은 조성을 가지며, M은 1가 양이온이고, Q는 1가 양이온이고, x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (III)의 조성을 가질 수 있다:
- [0121] 
$$\text{Li}_{2x-y+2+4w-t}\text{M}_{y-z}\text{Q}_w\text{P}_{2-w}\text{S}_{x+6-0.5z-t}\text{X}_t \quad (\text{III})$$
- [0122] 상기 식에서,
- [0123] x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이고,
- [0124] X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0125] M은 1가 양이온이고, Q는 1가 양이온이고,
- [0126]  $2x-y+2+4w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-0.5z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.
- [0127] 일부 경우에서, 하기 화학식 (III)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0128] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, Q는 2가 양이온이고, M은 1가 양이온이고, x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (IV)의 조성을 가질 수 있다:
- [0129] 
$$\text{Li}_{2x-y+2+3w-t}\text{M}_{y-z}\text{Q}_w\text{P}_{2-w}\text{S}_{x+6-0.5z-t}\text{X}_t \quad (\text{IV})$$
- [0130] 상기 식에서,
- [0131] x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이고,
- [0132] X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되고
- [0133] M은 1가 양이온이고, Q는 2가 양이온이고,
- [0134]  $2x-y+2+3w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-0.5z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.
- [0135] 일부 경우에서, 화학식 (IV)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0136] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, M은 1가 양이온이고, Q는 3가 양이온이고, x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (V)에서와 같은 조성을 가질 수 있다:
- [0137] 
$$\text{Li}_{2x-y+2+2w-t}\text{M}_{y-z}\text{Q}_w\text{P}_{2-w}\text{S}_{x+6-0.5z-t}\text{X}_t \quad (\text{V})$$
- [0138] 상기 식에서,
- [0139] x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이고,
- [0140] X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0141] M은 1가 양이온이고, Q는 3가 양이온이고,
- [0142]  $2x-y+2+2w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-0.5z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.
- [0143] 일부 경우에서, 화학식 (V)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0144] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, Q는 4가 양이온이고, M은 1가 양이온이고, x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (VI)의 조성을 가질 수

있다:

[0145]  $Li_{2x-y+2+w-t}M_{y-z}Q_wP_{2-w}S_{x+6-0.5z-t}X_t$  (VI)

[0146] 상기 식에서,

[0147] x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이고,

[0148] X는 부재하거나 할라이트 및 슈도할라이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0149] M은 1가 양이온이고, Q는 4가 양이온이고,

[0150]  $2x-y+2+w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-0.5z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.

[0151] 일부 경우에서, 화학식 (VI)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.

[0152] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, M은 1가 양이온이고, Q는 5가 양이온이며, x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (VII)의 조성을 가질 수 있다:

[0153]  $Li_{2x-y+2-t}M_{y-z}Q_wP_{2-w}S_{x+6-0.5z-t}X_t$  (VII)

[0154] 상기 식에서,

[0155] x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이고,

[0156] X는 부재하거나 할라이트 및 슈도할라이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0157] M은 1가 양이온이고, Q는 5가 양이온이고,

[0158]  $2x-y+2-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-0.5z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.

[0159] 일부 경우에서, 화학식 (VII)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.

[0160] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, Q는 부재하고, M은 2가 양이온이고, x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (VIII)의 조성을 가질 수 있다:

[0161]  $Li_{2x-2y+2-t}M_{y-z}P_2S_{x+6-z-t}X_t$  (VIII)

[0162] 상기 식에서,

[0163] x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이고, X는 부재하거나 할라이트 및 슈도할라이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0164] M은 2가 양이온이고,

[0165]  $2x-2y+2-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고/이거나  $x+6-z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.

[0166] 일부 경우에서, 화학식 (VIII)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.

[0167] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, M은 2가 양이온이고, Q는 1가 양이온이고, x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (IX)에서와 같은 조성을 가질 수 있다:

[0168]  $Li_{2x-2y+2+4w-t}M_{y-z}Q_wP_{2-w}S_{x+6-z-t}X_t$  (IX)

[0169] 상기 식에서,

[0170] x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0

내지 8이고,

[0171] X는 부재하거나 할라이트 및 슈도할라이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0172] M은 2가 양이온이고, Q는 1가 양이온이고,

[0173]  $2x-2y+2+4w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.

[0174] 일부 경우에서, 화학식 (IX)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.

[0175] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, Q는 2가 양이온이고, M은 2가 양이온이고, x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (X)에서와 같은 조성을 가질 수 있다:

[0176]  $Li_{2x-2y+2+3w-t}M_{y-z}Q_wP_{2-w}S_{x+6-z-t}X_t$  (X)

[0177] 상기 식에서,

[0178] x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이고,

[0179] X는 부재하거나 할라이트 및 슈도할라이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0180] M은 2가 양이온이고, Q는 2가 양이온이고,

[0181]  $2x-2y+2+3w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.

[0182] 일부 경우에서, 화학식 (X)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.

[0183] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, M은 2가 양이온이고, Q는 3가 양이온이고, x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (XI)의 조성을 가질 수 있다:

[0184]  $Li_{2x-2y+2+2w-t}M_{y-z}Q_wP_{2-w}S_{x+6-z-t}X_t$  (XI)

[0185] 상기 식에서,

[0186] x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이고,

[0187] X는 부재하거나 할라이트 및 슈도할라이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0188] M은 2가 양이온이고, Q는 3가 양이온이고,

[0189]  $2x-2y+2+2w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.

[0190] 일부 경우에서, 화학식 (XI)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.

[0191] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, Q는 4가 양이온이고, M은 2가 양이온이고, x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (XII)에서와 같은 조성을 가질 수 있다:

[0192]  $Li_{2x-2y+2+w-t}M_{y-z}Q_wP_{2-w}S_{x+6-z-t}X_t$  (XII)

[0193] 상기 식에서,

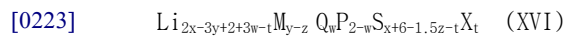
[0194] x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이고,

[0195] X는 부재하거나 할라이트 및 슈도할라이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0196] M은 2가 양이온이고, Q는 4가 양이온이고,

- [0197]  $2x-2y+2+w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.
- [0198] 일부 경우에서, 화학식 (XII)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0199] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, M은 2가 양이온이고, Q는 5가 양이온이고,  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (XIII)의 조성을 가질 수 있다:
- [0200]  $Li_{2x-2y+2-t}M_{y-z}Q_wP_{2-w}S_{x+6-z-t}X_t$  (XIII)
- [0201] 상기 식에서,
- [0202]  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이고,
- [0203] X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0204] M은 2가 양이온이고, Q는 5가 양이온이고,
- [0205]  $2x-2y+2-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.
- [0206] 일부 경우에서, 화학식 (XIII)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0207] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, Q는 부재하고, M은 3가 양이온이고,  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (XIV)에서와 같은 조성을 가질 수 있다:
- [0208]  $Li_{2x-3y+2-t}M_{y-z}P_2S_{x+6-1.5z-t}X_t$  (XIV)
- [0209] 상기 식에서,
- [0210]  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이고,
- [0211] X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0212] M은 3가 양이온이고,
- [0213]  $2x-3y+2-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고/이거나  $x+6-1.5z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.
- [0214] 일부 경우에서, 화학식 (XIV)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0215] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, M은 3가 양이온이고, Q는 1가 양이온이고,  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (XV)에서와 같은 조성을 가질 수 있다:
- [0216]  $Li_{2x-3y+2+4w-t}M_{y-z}Q_wP_{2-w}S_{x+6-1.5z-t}X_t$  (XV)
- [0217] 상기 식에서,
- [0218]  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이고, X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0219] M은 3가 양이온이고, Q는 1가 양이온이고,
- [0220]  $2x-3y+2+4w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-1.5z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.
- [0221] 일부 경우에서, 화학식 (XV)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0222] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, Q는 2가 양이온이고, M은 3가 양이온이고,  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20

이고,  $t$ 는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (XVI)의 조성을 가질 수 있다:



[0224] 상기 식에서,

[0225]  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이고,

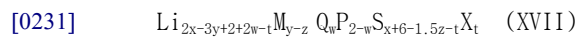
[0226]  $X$ 는 부재하거나 할라이트 및 슈도할라이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0227]  $M$ 은 3가 양이온이고,  $Q$ 는 2가 양이온이고,

[0228]  $2x-3y+2+3w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-1.5z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.

[0229] 일부 경우에서, 화학식 (XVI)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.

[0230] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 I의 조성을 가지며,  $M$ 은 3가 양이온이고,  $Q$ 는 3가 양이온이고,  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (XVII)에서와 같은 조성을 가질 수 있다:



[0232] 상기 식에서,

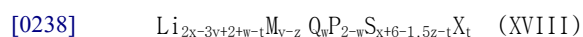
[0233]  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이고,  $X$ 는 부재하거나 할라이트 및 슈도할라이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0234]  $M$ 은 3가 양이온이고,  $Q$ 는 3가 양이온이고,

[0235]  $2x-3y+2+w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-1.5z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.

[0236] 일부 경우에서, 화학식 (XVII)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.

[0237] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며,  $Q$ 는 4가 양이온이고,  $M$ 은 3가 양이온이고,  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (XVIII)에서와 같은 조성을 가질 수 있다:



[0239] 상기 식에서,

[0240]  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이고,

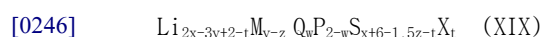
[0241]  $X$ 는 부재하거나 할라이트 및 슈도할라이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0242]  $M$ 은 3가 양이온이고,  $Q$ 는 4가 양이온이고,

[0243]  $2x-3y+2+w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-1.5z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.

[0244] 일부 경우에서, 화학식 (XVIII)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.

[0245] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며,  $M$ 은 3가 양이온이고,  $Q$ 는 5가 양이온이고,  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (XIX)에서와 같은 조성을 가질 수 있다:



[0247] 상기 식에서,

- [0248] x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이고,
- [0249] X는 부재하거나 할라이트 및 슈도할라이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0250] M은 3가 양이온이고, Q는 5가 양이온이고,
- [0251]  $2x-3y+2+w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-1.5z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.
- [0252] 일부 경우에서, 화학식 (XIX)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0253] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, Q는 부재하고, M은 4가 양이온이고, x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (XX)의 조성을 가질 수 있다:
- [0254]  $Li_{2x-4y+2-t}M_{y-z}P_2S_{x+6-2z-t}X_t$  (XX)
- [0255] 상기 식에서,
- [0256] x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이고,
- [0257] X는 부재하거나 할라이트 및 슈도할라이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0258] M은 4가 양이온이고,
- [0259]  $2x-4y+2-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고/이거나  $x+6-2z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.
- [0260] 일부 경우에서, 화학식 (XX)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0261] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, M은 4가 양이온이고, Q는 1가 양이온이고, x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (XXI)에서와 같은 조성을 가질 수 있다:
- [0262]  $Li_{2x-4y+2+4w-t}M_{y-z}Q_wP_{2-w}S_{x+6-2z-t}X_t$  (XXI)
- [0263] 상기 식에서,
- [0264] x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이고,
- [0265] X는 부재하거나 할라이트 및 슈도할라이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0266] M은 4가 양이온이고, Q는 1가 양이온이고,
- [0267]  $2x-4y+2+4w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-2z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.
- [0268] 일부 경우에서, 화학식 (XXI)에서와 같은 조성은 아지로드ایت형 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0269] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, Q는 2가 양이온이고, M은 4가 양이온이고, x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (XXII)에서와 같은 조성을 가질 수 있다:
- [0270]  $Li_{2x-4y+2+3w-t}M_{y-z}Q_wP_{2-w}S_{x+6-2z-t}X_t$  (XXII)
- [0271] 상기 식에서,
- [0272] x는 8 내지 22이고, y는 0.1 내지 3이고, w는 0 내지 3이고, z는 0.1 내지 3이고, u는 7 내지 20이고, t는 0 내지 8이고,
- [0273] X는 부재하거나 할라이트 및 슈도할라이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0274] M은 4가 양이온이고, Q는 2가 양이온이고,



- [0275]  $2x-4y+2+3w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-2z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.
- [0276] 일부 경우에서, 화학식 (XXIII)에서와 같은 조성은 아지로다이트형 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0277] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, M은 4가 양이온이고, Q는 3가 양이온이고,  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (XXIII)에서와 같은 조성을 가질 수 있다:
- [0278]  $Li_{2x-4y+2+2w-t}M_{y-z}Q_wP_{2-w}S_{x+6-2z-t}X_t$  (XXIII)
- [0279] 상기 식에서,
- [0280]  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이고,
- [0281] X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0282] M은 4가 양이온이고, Q는 3가 양이온이고,
- [0283]  $2x-4y+2+2w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-2z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.
- [0284] 일부 경우에서, 화학식 (XXIII)에서와 같은 조성은 아지로다이트형 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0285] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, Q는 4가 양이온이고, M은 4가 양이온이고,  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (XXIV)에서와 같은 조성을 가질 수 있다:
- [0286]  $Li_{2x-4y+2+w-t}M_{y-z}Q_wP_{2-w}S_{x+6-2z-t}X_t$  (XXIV)
- [0287] 상기 식에서,
- [0288]  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이고,
- [0289] X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0290] M은 4가 양이온이고, Q는 4가 양이온이고,
- [0291]  $2x-4y+2+w-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-2z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.
- [0292] 일부 경우에서, 화학식 (XXIV)에서와 같은 조성은 아지로다이트형 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0293] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며, M은 4가 양이온이고, Q는 5가 양이온이고,  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이며,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이다. 이러한 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (XXV)에서와 같은 조성을 가질 수 있다:
- [0294]  $Li_{2x-4y+2-t}M_{y-z}Q_wP_{2-w}S_{x+6-2z-t}X_t$  (XXV)
- [0295] 상기 식에서,
- [0296]  $x$ 는 8 내지 22이고,  $y$ 는 0.1 내지 3이고,  $w$ 는 0 내지 3이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $u$ 는 7 내지 20이고,  $t$ 는 0 내지 8이고,
- [0297] X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0298] M은 4가 양이온이고, Q는 5가 양이온이고,
- [0299]  $2x-4y+2-t$ 는 8-22이고,  $y-z$ 는 0.1 내지 3이고,  $2-w$ 는 0.1-3이고/이거나  $x+6-2z-t$ 는 7-20이 되도록 한다.
- [0300] 일부 경우에서, 화학식 (XXV)에서와 같은 조성은 아지로다이트형 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0301] 예시적인 실시양태에서, Q 및 X는 부재하고 이온 전도성 화합물은  $Li_{22}MP_2S_{18}$ 에서와 같은 조성을 가지며, 이때 M



은 4가 양이온이다. 다른 예시적인 실시양태에서, Q 및 X는 부재하고 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{18}\text{MP}_2\text{S}_{16}$ 에서와 같은 조성을 가지며, 이때 M은 4가 양이온이다. 다른 예시적인 실시양태에서, Q 및 X는 부재하고 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{14}\text{MP}_2\text{S}_{14}$ 에서와 같은 조성을 가지며, 이때 M은 4가 양이온이다. 다른 예시적인 실시양태에서, Q 및 X는 부재하고 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{12}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ 에서와 같은 조성을 가지며, 이때 M은 4가 양이온이다. 또 다른 예시적인 실시양태에서, Q 및 X는 부재하고 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ 에서와 같은 조성을 가지며, 이때 M은 4가 양이온이다. 또 다른 예시적인 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{14}\text{M}_2\text{P}_2\text{S}_{13.5}$ 에서와 같은 조성을 가지며, 여기서 M은 4가 양이온이다.

[0302] 예시적인 실시양태에서, Q는 부재하고 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{13}\text{MP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$ 에서와 같은 조성을 갖는다. 다른 예시적인 실시양태에서, Q는 부재하고 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{12}\text{MP}_2\text{S}_{12}\text{Cl}_2$ 에서와 같은 조성을 갖는다. 또 다른 예시적인 실시양태에서, Q는 부재하고 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{11}\text{MP}_2\text{S}_{11}\text{Cl}_3$ 에서와 같은 조성을 갖는다. 또 다른 예시적인 실시양태에서, Q는 부재하고 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{11}\text{MP}_2\text{S}_{11}\text{Br}_3$ 에서와 같은 조성을 갖는다.

[0303] 화학식 (I)에서와 같은 조성물을 갖는 화합물의 비 제한적인 예는  $\text{Li}_{10}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{11}\text{FeP}_2\text{S}_{11}\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{12.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{13.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.25}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.25}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{12.5}$ ,  $\text{Li}_{14.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{12.5}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.75}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Li}_{15}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Li}_{22}\text{FeP}_2\text{S}_{18}$ ,  $\text{Li}_{18}\text{FeP}_2\text{S}_{16}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{10}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{FePS}_{13.5}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}\text{Cl}_2$ , 및  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Br}$ 를 포함한다.

[0304] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물(예를 들어, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물)은 입자 형태이다. 이온 전도성 화합물을 포함하는 복수의 입자는 전기활성 물질(예를 들어, 리튬)의 이온에 대해 전도성일 수 있고, 예컨대 리튬 이온에 대해 실질적으로 전도성일 수 있다. 일부 경우에서, 복수의 입자는  $10^{-5}$  S/cm 이상의 평균 이온 전도도(예를 들어, 리튬 이온 전도도)를 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 복수의 입자의 평균 이온 전도도는  $10^{-5}$  S/cm 이상,  $10^{-4}$  S/cm 이상,  $10^{-3}$  S/cm 이상,  $10^{-2}$  S/cm 이상, 또는  $10^{-1}$  S/cm 이상이다. 일부 실시양태에서, 복수의 입자의 평균 이온 전도도는 1 S/cm 이하,  $10^{-1}$  S/cm 이하,  $10^{-2}$  S/cm 이하,  $10^{-3}$  S/cm 이하,  $10^{-4}$  S/cm 이하이다. 상기 언급된 범위들의 조합도 가능하다(예를 들어, 이온 전도도는  $10^{-5}$  S/cm 이상  $10^{-1}$  S/cm 이하,  $10^{-4}$  S/cm 이상  $10^{-2}$  S/cm 이하). 다른 이온 전도도가 또한 가능하다.

[0305] 일부 실시양태에서, 복수의 입자의 평균 이온 전도도는 입자가 전기화학 셀의 층(예를 들어, 보호층, 고체 전해질 층, 인터칼레이션된 전극 층)에 혼입되기 전에 결정될 수 있다. 평균 이온 전도도는 최대 4 톤/cm<sup>2</sup>의 압력에서 2개의 구리 실린더 사이에서 입자를 가압하여 측정할 수 있다. 본원에서 사용된 "톤"은 계량 톤을 의미한다. 특정 실시양태에서, 평균 이온 전도도(즉, 평균 저항의 역수)는 1 kHz에서 작동하는 전도성 브리지(bridge)(즉, 임피던스 측정 회로)를 사용하여 500 kg/cm<sup>2</sup> 단위로 측정될 수 있다. 일부 이러한 실시양태에서, 평균 이온 전도도의 변화가 샘플에서 더 이상 관찰되지 않을 때까지 압력을 증가시킨다. 전도도는 실온(예를 들어, 섭씨 25도)에서 측정할 수 있다.

[0306] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물을 포함하는 복수의 입자의 평균 최대 단면적 치수(예를 들어, 전기화학 셀 층 내 또는 층에 혼입되기 이전의 것)은 예를 들어 100 미크론 이하, 50 미크론 이하, 25 미크론 이하, 10 미크론 이하, 5 미크론 이하, 2 미크론 이하, 1 미크론 이하, 500 nm 이하, 100 nm 이하 또는 50 nm 이하이다. 일부 실시양태에서, 복수의 입자의 평균 최대 단면적 치수는 10 nm 이상, 100 nm 이상, 500 nm 이상, 1 미크론 이상, 2 미크론 이상, 5 미크론 이상, 10 미크론 이상, 25 미크론 이상, 또는 50 미크론 이상이다. 상기 언급된 범위의 조합도 또한 가능하다(예를 들어, 100 미크론 미만 10 미크론 초과, 25 미크론 미만 1 미크론 초과, 2 미크론 미만 100 nm 초과, 500 nm 미만 10 nm 초과)의 최대 단면적 치수).

[0307] 복수의 입자의 평균 최대 단면적 치수는 예를 들어 주사 전자 현미경(SEM)으로 입자를 이미징함으로써 결정될 수 있다. 이미지는 복수의 입자의 전체 치수에 따라 10X 내지 100,000X의 배율로 획득될 수 있다. 당업자라면 샘플을 이미징하기 위해 적절한 배율을 선택할 수 있을 것이다. 복수의 입자의 평균 최대 단면 치수는 각 입자의 가장 긴 단면 치수를 취하여 가장 긴 단면 치수를 평균함으로써(예를 들어, 10개의 입자에 대해 가장 긴 단면 치수를 평균함으로써) 결정될 수 있다.

[0308] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 이온 전도성 화합물을 포함하는 입자는 본원에서 보다 상세히 기재된 바와

같이 전구체들의 혼합물을 가열함으로써 형성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 전구체는 원소 Li, S, P, M, Q(존재하는 경우), 및 X(존재하는 경우)의 혼합물을 포함하며, 여기서 M은 Na, K, Fe, Mg, Ag, Cu, Zr 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Q는 부재하거나 Cr, B, Sn, Ge, Si, Zr, Ta, Nb, V, P, Fe, Ga, Al, As 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, X는 부재하거나 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어진 군에서 선택된다.

[0309] 일부 실시양태에서, 원소 Li, S, P, M, Q(존재하는 경우) 및 X(존재하는 경우)는 원소 형태 또는 화학적으로 결합된 형태로 존재한다. 예를 들어, Li, S, P, M, Q 및/또는 X는 화학적으로 결합된 형태, 예를 들어 Li, S, P, M, Q 및/또는 X와 전술된 원소 S, P, M, Q 및/또는 X 중 하나 이상의 원자를 포함하는 화합물의 형태로 제공될 수 있다(예를 들어,  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{SiS}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MgS}$ ,  $\text{ZnS}$ , 여기서 M, Q, X, P 및 S는 원소 형태로 제공될 수 있음). 일부 실시양태에서, 전구체는 원소 Li, S, P 및 M의 혼합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 전구체는 원소 Li, S, P 및 Fe의 혼합물을 포함한다. 일부 경우에서, 전구체는 원소 Li, S, P, Fe 및 Q의 혼합물을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전구체는 원소 Li 및 X의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0310] 일부 실시양태에서, 전구체의 혼합물은  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{MS}_a$ ,  $\text{P}_b\text{S}_c$ ,  $\text{QS}_d$ ,  $\text{LiX}$  및 S 중 2개 이상의 혼합물을 포함하며, 여기서 a는 0 내지 8이고, b는 0 내지 2이고, c는 0 내지 8이고,  $b+c$ 는 1 이상이 되도록 하고, d는 0 내지 3이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, a는 0 내지 3이고, b는 2이고, c는 0 내지 5이며, d는 0 내지 2이다. 적합한 전구체의 비 제한적 예는  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{SiS}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MgS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnS}_2$ , Si, Ge, Sn, Fe,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_4$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ , P, LiCl, LiBr, LiI, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0311] 일부 실시양태에서, a는 0 이상, 1 이상, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 또는 7 이상일 수 있다. 특정 실시양태에서, a는 8 이하, 7 이하, 6 이하, 5 이하, 4 이하, 3 이하, 또는 2 이하일 수 있다. 상기 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 0 이상 8 이하, 1 이상 4 이하, 2 이상 6 이하, 4 이상 8 이하). 일부 경우에서, a는 0일 수 있다(즉, 전구체는 M 원소이다).

[0312] 특정 실시양태에서, b는 0 이상 또는 1 이상이다. 일부 경우에서, b는 2 이하 또는 1 이하일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 또한 가능하다(예를 들어, 0 이상 2 이하). 일부 실시양태에서, b는 0이다(즉, 전구체는 황 원소이다). 특정 실시양태에서, b는 1이다. 일부 경우, b는 2일 수 있다.

[0313] 일부 실시양태에서, c는 0 이상, 1 이상, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 또는 7 이상일 수 있다. 특정 실시양태에서, c는 8 이하, 7 이하, 6 이하, 5 이하, 4 이하, 3 이하, 또는 2 이하일 수 있다. 상기 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 0 이상 8 이하, 1 이상 4 이하, 2 이상 6 이하, 4 이상 8 이하). 특정 실시양태에서, c는 0이다(즉, 전구체는 인 원소이다). 일부 실시양태에서, c는 1이다.

[0314] 일부 실시양태에서, b 및 c는  $b+c$ 가 1 이상(예를 들어, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상, 8 이상 또는 9 이상)이도록 선택된다. 일부 경우에서,  $b+c$ 는 10 이하, 9 이하, 8 이하, 7 이하, 6 이하, 5 이하, 4 이하, 3 이하 또는 2 이하일 수 있다. 상기 범위의 조합도 가능하다.

[0315] 특정 실시양태에서, d는 0 이상, 또는 1 이상이다. 일부 경우, d는 2 이하 또는 1 이하일 수 있다. 상기 범위의 조합도 가능하다(예컨대, 0 이상 2 이하). 일부 실시양태에서, d는 0이다(즉, 전구체는 원소 Q이다). 특정 실시양태에서, d는 1이다. 일부 경우, d는 2일 수 있다.

[0316] 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 전구체들의 혼합물은 전술한 바와 같이 화학식 (I)(예:  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Q}_z\text{P}_u\text{S}_v\text{X}_t$ )에서와 같은 원소 Li, S, P, M, X(존재하는 경우) 및 Q(존재하는 경우)의 화학양론 비를 갖는다. 일부 실시양태에서, Li, S, P, M, X(존재하는 경우) 및 Q(존재하는 경우)은 혼합물로부터 형성된 복수의 입자가 화학식 (I)의 화합물을 포함하도록 화학양론 비를 갖는다. 예를 들어, 일부 경우에서, 전구체들의 혼합물은 원소 Li, S, P, M, X 및 Q의 비가  $\text{Li}_{10}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{11}\text{FeP}_2\text{S}_{11}\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{12.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{13.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.25}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.25}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{12.5}$ ,  $\text{Li}_{14.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{12.5}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.75}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Li}_{15}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Li}_{22}\text{FeP}_2\text{S}_{18}$ ,  $\text{Li}_{18}\text{FeP}_2\text{S}_{16}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{10}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Fe}_2\text{PS}_{13.5}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}\text{Cl}_2$ , 및  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Br}$ 과 같이 본원에 기재된 이온 전도성 화합물의 형성을 초래하도록 선택된다.

[0317] 화학식 (I)에서와 같은 화합물을 형성하기에 적합한 다른 비도 가능하다. 예를 들어, 특정의 경우에, 과량의 S(예를 들어, 본원에 기재된 이온 전도성 화합물의 화학식에 포함된 것을 초과하는 황)가 혼합물에 존재할 수 있다. 과량의 S는 예를 들어 혼합 중에 황의 손실을 보상할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 본원에 기재

된 전구체들의 혼합물은 원소  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{LiX}$ ,  $\text{MS}_a$ ,  $\text{P}_b\text{S}_c$ ,  $\text{QS}_d$ ,  $\text{LiX}$ , 및  $\text{S}$  중 2 개 이상의 화학양론 비를 가지며, 여기서 a, b, c, 및 d는 상기 기재된 바와 같다.

[0318] 일부 실시양태에서, 전구체들의 혼합물은  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{MS}_2$ (예:  $\text{FeS}_2$ ) 및  $\text{P}_2\text{S}_5$ ; 또는  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{MS}$ (예:  $\text{FeS}$ ), 및  $\text{P}_2\text{S}_5$ ; 또는  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{M}$ (예:  $\text{Fe}$ ),  $\text{S}_8$  및  $\text{P}_2\text{S}_5$ ; 또는  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{M}$ (예:  $\text{Fe}$ ),  $\text{S}_8$  및  $\text{P}$ ; 또는  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{MS}_2$ (예:  $\text{FeS}_2$ ),  $\text{LiX}$ (예:  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ) 및  $\text{P}_2\text{S}_5$ ; 또는  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{MS}$ (예:  $\text{FeS}$ ),  $\text{LiX}$ (예:  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ) 및  $\text{P}_2\text{S}_5$ 를 포함하거나 또는 이들로 구성된다. 전구체들의 다른 혼합물도 또한 가능하다.

[0319] 예를 들어, 일부 실시양태에서,  $\text{Li}_2\text{S}$ 는 전구체 혼합물의 총 중량에 대해 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 27 중량% 이상, 30 중량% 이상, 35 중량% 이상, 40 중량% 이상, 45 중량% 이상, 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상의 양으로 전구체의 혼합물에 (예를 들어, 혼합물을 가열하기 전에, 혼합물을 가열하는 동안) 존재한다. 특정 실시양태에서,  $\text{Li}_2\text{S}$ 는 전구체 혼합물의 총 중량에 대해 60 중량% 이하, 55 중량% 이하, 50 중량% 이하, 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하, 27 중량% 이하, 또는 25 중량% 이하의 양으로 전구체의 혼합물에 (예를 들어, 혼합물을 가열하기 전에, 혼합물을 가열하는 동안) 존재한다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 20 중량% 이상 60 중량% 이하, 27 중량% 이상 및 60 중량% 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0320] 특정 실시양태에서,  $\text{MS}$ (예컨대,  $\text{FeS}$ )는 전구체 혼합물의 총 중량에 대해 5 중량% 이상, 7 중량% 이상, 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 26 중량% 이상, 또는 29 중량% 이상의 양으로 전구체의 혼합물에 (예를 들어, 혼합물을 가열하기 전에, 혼합물을 가열하는 동안) 존재할 수 있다. 일부 실시양태에서,  $\text{MS}$ 는 전구체 혼합물의 총 중량에 대해 30 중량% 이하, 29 중량% 이하, 26 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 또는 7 중량% 이하의 양으로 전구체의 혼합물에 (예를 들어, 혼합물을 가열하기 전에, 혼합물을 가열하는 동안) 존재할 수 있다. 또한 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예컨대, 5 중량% 이상 30 중량% 이하, 7 중량% 이상 26 중량% 이하). 또한 다른 범위도 가능하다.

[0321] 일부 실시양태에서,  $\text{P}_2\text{S}_5$ 는 전구체 혼합물의 총 중량에 대해 10 중량% 이상, 12 중량% 이상, 14 중량% 이상, 16 중량% 이상, 18 중량% 이상, 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 30 중량% 이상, 35 중량% 이상, 40 중량% 이상, 또는 45 중량% 이상의 양으로 전구체의 혼합물에 (예를 들어, 혼합물을 가열하기 전에, 혼합물을 가열하는 동안) 존재할 수 있다. 일부 실시양태에서,  $\text{P}_2\text{S}_5$ 는 전구체 혼합물의 총 중량에 대해 50 중량% 이하, 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 18 중량% 이하, 16 중량% 이하, 14 중량% 이하, 또는 12 중량% 이하의 양으로 전구체의 혼합물에 (예를 들어, 혼합물을 가열하기 전에, 혼합물을 가열하는 동안) 존재할 수 있다. 또한 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예컨대, 10 중량% 이상 50 중량% 이하, 16 중량% 이상 40 중량% 이하). 또한 다른 범위도 가능하다.

[0322] 특정 실시양태에서,  $\text{LiX}$ (예컨대,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ )는 전구체 혼합물의 총 중량에 대해 0 중량% 이상, 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상의 양으로 전구체의 혼합물에 (예를 들어, 혼합물을 가열하기 전에, 혼합물을 가열하는 동안) 존재할 수 있다. 일부 실시양태에서,  $\text{LiX}$ 는 전구체 혼합물의 총 중량에 대해 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하의 양으로 전구체의 혼합물에 (예를 들어, 혼합물을 가열하기 전에, 혼합물을 가열하는 동안) 존재할 수 있다. 또한 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예컨대, 0 중량% 이상 25 중량% 이하, 0 중량% 이상 20 중량% 이하). 또한 다른 범위도 가능하다.

[0323] 일부 실시양태에서, 황(예컨대, 과잉 황, 예를 들면  $\text{S}$  및/또는  $\text{S}_8$ ,  $\text{LiS}$ ,  $\text{MS}$ , 또는  $\text{P}_2\text{S}_5$ 와 같이 다른 성분과 전구체의 혼합물 중에 이미 존재하지 않는 것)은 전구체 혼합물의 총 중량에 대해 0 중량% 이상, 2 중량% 이상, 5 중량% 이상, 7 중량% 이상, 10 중량% 이상, 또는 12 중량% 이상의 양으로 전구체의 혼합물에 (예를 들어, 혼합물을 가열하기 전에, 혼합물을 가열하는 동안) 존재할 수 있다. 특정 실시양태에서, 황(예컨대, 과잉 황)은 전구체 혼합물의 총 중량에 대해 15 중량% 이하, 12 중량% 이하, 10 중량% 이하, 7 중량% 이하, 5 중량% 이하, 또는 2 중량% 이하의 양으로 전구체의 혼합물에 (예를 들어, 혼합물을 가열하기 전에, 혼합물을 가열하는 동안) 존재할 수 있다. 또한 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예컨대, 0 중량% 이상 15 중량% 이하, 0 중량% 이상 10 중량% 이하). 또한 다른 범위도 가능하다.

[0324] 일부 경우에서,  $\text{Li}_2\text{S}$  및  $\text{MS}$ (예를 들어,  $\text{FeS}$ )는 특정 비율로 전구체의 혼합물에 존재할 수 있다. 일부 실시양태에서, (예를 들어, 혼합물을 가열하기 전에, 혼합물을 가열하는 동안) 전구체의 혼합물 중의  $\text{Li}_2\text{S}$  대  $\text{MS}$ 의 비는

12:1 이하, 10:1 이하, 8:1 이하, 6:1 이하, 4:1 이하, 2:1 이하, 1:1 이하 또는 0.8:1 이하이다. 특정 실시양태에서, (예를 들어, 혼합물을 가열하기 전에, 혼합물을 가열하는 동안) 전구체의 혼합물 중의  $\text{Li}_2\text{S}$  대 MS의 비는 0.6:1 이상, 0.8:1 이상, 1:1 이상, 2:1 이상, 4:1 이상, 6:1 이상, 8:1 이상, 또는 10:1 이상이다. 상기 언급된 범위의 조합이 또한 가능하다(예를 들어, 0.6:1 이상 12:1 이하). 다른 범위도 가능하다. 예시적인 세트의 실시양태에서, (예를 들어, 혼합물을 가열하기 전에, 혼합물을 가열하는 동안) 전구체의 혼합물은 (전구체 혼합물의 총 중량 대비) 20 중량% 이상 60 중량% 이하의  $\text{Li}_2\text{S}$ , 5 중량% 이상 30 중량% 이하의 MS(예를 들어, FeS), 10 중량% 이상 50 중량% 이하의  $\text{P}_2\text{S}_5$ , 0 중량% 이상 25 중량% 이하의 LiX(예를 들어, LiCl, LiBr, LiI), 및 0 중량% 이상 15 중량% 이하의 과잉 황을 포함한다. 다른 실시양태에서, (예를 들어, 혼합물을 가열하기 전에, 혼합물을 가열하는 동안) 전구체의 혼합물은 (전구체 혼합물의 총 중량 대비) 27 중량% 이상 60 중량% 이하의  $\text{Li}_2\text{S}$ , 7 중량% 이상 26 중량% 이하의 MS(예를 들어, FeS), 16 중량% 이상 40 중량% 이하의  $\text{P}_2\text{S}_5$ , 0 중량% 이상 20 중량% 이하의 LiX(예를 들어, LiCl, LiBr, LiI), 및 0 중량% 이상 10 중량% 이하의 과잉 황을 포함한다. 일부 실시양태에서, 과잉 황은 전구체의 혼합물에 존재하지 않는다.

[0325] 당업자는 본 명세서의 교시에 기초하여, 각 성분(예를 들어,  $\text{Li}_2\text{S}$ , MS,  $\text{P}_2\text{S}_5$ , LiX, S 및/또는 다른 성분)의 양이 본원에 기재된 화합물과 관련하여 상기 기재된 것과 같은 특정 화학량론을 생성하도록 선택될 수 있음을 이해할 것이다.

[0326] (예를 들어, Li, S, P, M, Q(존재하는 경우) 및 X(존재하는 경우) 원소의 혼합물을 포함하는) 전구체들의 혼합물은 본원에 기재된 화합물을 형성하기 위한 임의의 적합한 온도로 가열될 수 있다. 특정 실시양태에서, 전구체들의 혼합물은 500°C 이상, 550°C 이상, 600°C 이상, 650°C 이상, 700°C 이상, 750°C 이상, 800°C 이상, 850°C 이상, 900°C 이상, 950°C 이상, 1000°C 이상, 1050°C 이상, 1100°C 이상, 또는 1150°C 이상의 온도로 가열된다. 일부 실시양태에서, 전구체들의 혼합물은 1200°C 이하, 1150°C 이하, 1100°C 이하, 1050°C 이하, 1000°C 이하, 950°C 이하, 900°C 이하, 850°C 이하, 800°C 이하, 750°C 이하, 700°C 이하, 650°C 이하, 600°C 이하, 또는 550°C 이하의 온도로 가열된다. 상기 언급된 범위의 조합도 또한 가능하다(예를 들어, 500°C 이상 1200°C 이하, 400°C 이상 900°C 이하, 500°C 이상 800°C 이하, 500°C 이상 700°C 이하, 600°C 이상 800°C 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0327] 전구체들의 혼합물은 임의의 적절한시간 동안 가열될 수 있다. 일부 경우, 전구체들의 혼합물은 3시간 이상, 5시간 이상, 8시간 이상, 12시간 이상, 16시간 이상, 또는 20시간 이상 동안 가열될 수 있다. 특정 실시양태에서, 전구체들의 혼합물은 24시간 이하, 48시간 이하, 36시간 이하, 24시간 이하, 20시간 이하, 16시간 이하, 12시간 이하, 8시간 이하, 또는 5시간 이하 동안 가열된다. 상기 언급된 범위의 조합도 또한 가능하다(예를 들어, 3시간 이상 24시간 이하, 5시간 이상 12시간 이하, 8시간 이상 20시간 이하, 12시간 이상 24시간 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0328] 전구체들의 혼합물은 임의의 적절한 압력에서 가열될 수 있다. 일부 실시양태에서, 전구체들의 혼합물은 비교적 낮은 압력에서 가열된다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 전구체들의 혼합물은 0.1 MPa 내지 0.3 MPa의 압력 또는 다른 적절한 압력에서 가열된다.

[0329] 특정 실시양태에서, 전구체들의 혼합물을 가열한 후, 혼합물을 냉각시킨다. 예를 들어, 전구체들의 혼합물은 3시간 내지 24시간 동안 500°C 내지 1200°C(예를 들어, 500°C 내지 900°C)의 온도로 가열될 수 있고, 상기 혼합물은 실온과 같이 500°C 미만의 온도로 냉각된다. 이어서, 혼합물을 원하는 크기의 복수의 입자로 분쇄할 수 있다. 당업자는 물질을 입자로 분쇄하기 위한 적합한 방법을 선택할 수 있으며, 예를 들어, 볼 밀링 또는 블렌더 분쇄를 포함한다. 일부 실시양태에서, 전구체들의 혼합물은 가열 전에 및/또는 가열하는 동안 볼 밀에서 분쇄될 수 있다. 몇몇 경우, 복수의 입자의 분쇄는 상대적으로 낮은 압력에서 수행된다. 예를 들어, 복수의 입자의 분쇄는 약 1 GPa 이하, 약 500 MPa 이하, 약 100 MPa 이하, 약 50 MPa 이하, 약 10 MPa 이하, 약 5 MPa 이하, 약 1 MPa 이하, 또는 약 0.5 MPa 이하의 압력에서 수행될 수 있다. 특정 실시양태에서, 복수의 입자의 분쇄는 적어도 약 0.1 MPa 이상, 약 0.5 MPa 이상, 약 1 MPa 이상, 약 5 MPa 이상, 약 10 MPa 이상, 약 50 MPa 이상, 약 100 MPa 이상, 또는 약 500 MPa 이상의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 또한 가능하다(예를 들어, 약 0.1 MPa 이상 약 1 GPa 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0330] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 화합물(예를 들어, 화학식 (I)-(XXV) 중 어느 하나의 화합물)은 층으로서 침착된다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자는 (예를 들어, 전기화학 셀에서) 층으로서 침착된다. 당업자에게 이해될 바와 같이, 화학식 (I)-(XXV) 중 어느 하나의 화합물은, 화학식 (I)의 화



합물, 화학식 (IIA)의 화합물, 화학식 (II)의 화합물, 화학식 (III)의 화합물, 화학식 (IV)의 화합물, 화학식 (V)의 화합물, 화학식 (VI)의 화합물, 화학식 (VII)의 화합물, 화학식 (VIII)의 화합물, 화학식 (IX)의 화합물, 화학식 (X)의 화합물, 화학식 (XI)의 화합물, 화학식 (XII)의 화합물, 화학식 (XIII)의 화합물, 화학식 (XIV)의 화합물, 화학식 (XV)의 화합물, 화학식 (XVI)의 화합물, 화학식 (XVII)의 화합물, 화학식 (XVIII)의 화합물, 화학식 (XIX)의 화합물, 화학식 (XX)의 화합물, 화학식 (XXI)의 화합물, 화학식 (XXII)의 화합물, 화학식 (XXIII)의 화합물, 화학식 (XXIV)의 화합물, 또는 화학식 (XXV)의 화합물을 지칭한다.

[0331] 본원에 기재된 화합물(예를 들어, 화학식 (I)-(XXV) 중 어느 하나의 화합물)을 포함하는 층은 스퍼터링(예를 들어, 마그네트론 스퍼터링), 이온빔 침착, 분자 빔 에피택시, 전자 빔 증발, 진공 열 증발, 에어로졸 침착, 졸-겔 레이저 어블레이션, 화학 기상 증착(CVD), 열 증발, 플라즈마 강화 화학적 진공 증착(PECVD), 레이저 강화 화학 기상 증착, 제트 기상 증착 등 임의의 적절한 방법에 의해 표면(예를 들어 또 다른 층)상에 침착될 수 있다. 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 화합물을 포함하는 층은 냉간 압축에 의해 제조된다. 사용된 기술은 층의 원하는 두께, 침착되는 물질 등에 따라 달라질 수 있다. 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)은 경우에 따라 분말 형태로 침착될 수 있다. 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 입자는 표면 상에 침착되고 소결된다.

[0332] 예시적 실시양태에서, 본원에 기술된 화합물(예: 화학식 (I)-(XXV)의 화합물)은 에어로졸 침착을 이용하여 (예컨대, 층 상에) 침착될 수 있다.

[0333] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 전극/전기활성 물질(예를 들어, 애노드, 캐소드) 상에 침착된다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 전기화학 셀의 분리막, 보호층, 전해질 층 또는 또 다른 층 상에 침착된다.

[0334] 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 층은 실질적으로 결정질이다. 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 층 또는 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 복수의 입자는 1 중량% 내지 100 중량%의 결정질이다. 즉, 일부 실시양태에서, 층(또는 입자)에 포함된 화학식 (I)의 화합물의 결정질 분획은 층(또는 입자)에 포함된 화학식 (I)의 화합물의 총 중량을 기준으로 1% 내지 100%의 범위이다. 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 층 또는 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 복수의 입자는 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 50 중량% 이상, 75 중량% 이상, 90 중량% 이상, 95 중량% 이상, 98 중량% 이상, 99 중량% 이상 또는 99.9 중량% 이상의 결정질이다. 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층 또는 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자는 99.9 중량% 이하, 98 중량% 이하, 95 중량% 이하, 90 중량% 이하, 75 중량% 이하, 50 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 10 중량% 이하, 5 중량% 이하, 또는 2 중량% 이하의 결정질이다.

[0335] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 층 또는 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 복수의 입자는 99.2 중량% 이상, 99.5 중량% 이상, 99.8 중량% 이상, 또는 99.9 중량% 이상의 결정질이다. 몇몇 경우, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 층 또는 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 복수의 입자는 100% 결정질일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 1 중량% 이상 100 중량% 이하, 50 중량% 이상 100 중량% 이하).

[0336] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)은 전체 층 중량에 대해 약 1 중량% 이상, 약 2 중량% 이상, 약 5 중량% 이상, 약 10 중량% 이상, 약 20 중량% 이상, 약 30 중량% 이상, 약 40 중량% 이상, 약 50 중량% 이상, 약 60 중량% 이상, 약 70 중량% 이상, 약 80 중량% 이상, 약 85 중량% 이상, 약 90 중량% 이상, 약 95 중량% 이상, 또는 약 98 중량% 이상의 양으로 층(예를 들어, 분리막, 보호층)에 존재할 수 있다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)은 전체 층 중량에 대해 약 100 중량% 이하, 약 99 중량% 이하, 약 98 중량% 이하, 약 95 중량% 이하, 약 90 중량% 이하, 약 85 중량% 이하, 약 80 중량% 이하, 약 70 중량% 이하, 약 60 중량% 이하, 약 50 중량% 이하, 약 40 중량% 이하, 약 30 중량% 이하, 약 20 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 5 중량% 이하 또는 약 2 중량% 이하의 양으로 층에 존재할 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합(예를 들어, 약 1 중량%

% 이상 약 100 중량% 이하)이 또한 가능하다. 다른 범위도 가능하다.

- [0337] 일부 경우에서, 층은, 하기에 보다 상세히 기재된 바와 같이, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상) 및 하나 이상의 추가적인 물질(예를 들어, 중합체, 금속, 세라믹, 이온-전도성 물질)을 포함할 수 있다.
- [0338] 일부 실시양태에서, 전기화학 셀의 하나 이상의 층은 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함할 수 있다. 일부 경우에서, 하나 이상의 층 내의 화합물은 복수의 입자 형태이다. 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 층은 전극(예를 들어, 전극의 전기활성 물질)과 직접 접촉한다.
- [0339] 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 층은 이온(예를 들어, 리튬 이온과 같은 전기화학적 활성 이온)이 층을 통과할 수 있게 하지만 전자가 층을 통과하는 것을 실질적으로 방해할 수 있다. "실질적으로 방해한다"는 것은, 본원의 문맥에서, 이 실시양태에서 상기 층이 전자 통과보다 10배 이상 큰 리튬 이온 플럭스를 허용한다는 것을 의미한다. 유리하게는, (예를 들어, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는) 본원에 기재된 입자 및 층은 특정 음이온(예를 들어, 폴리설파이드 음이온)을 전도시키지 않으면서 특정 양이온(예를 들어, 리튬 양이온)을 전도할 수 있고/있거나 전극용 전해질 및/또는 전해질의 구성요소(예를 들어, 폴리설파이드 중)에 대한 장벽 역할을 할 수 있다.
- [0340] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 층(예를 들어, 분리막, 보호층, 고체 전해질 층)은 이온 전도성이다. 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 층의 평균 이온 전도도는  $10^{-5}$  S/cm 이상,  $10^{-4}$  S/cm 이상,  $10^{-3}$  S/cm 이상 또는  $10^{-2}$  S/cm 이상, 또는  $10^{-1}$  S/cm 이상이다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 층의 평균 이온 전도도는 1 S/cm 이하,  $10^{-1}$  S/cm 이하,  $10^{-2}$  S/cm 이하,  $10^{-3}$  S/cm 이하, 또는  $10^{-4}$  S/cm 이하일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 평균 이온 전도도가  $10^{-5}$  S/cm 이상  $10^{-1}$  S/cm 이하). 다른 이온 전도도가 또한 가능하다.
- [0341] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 층의 평균 이온 전도도는 3 톤/cm<sup>2</sup> 이하의 압력에서 2개의 구리 실린더 사이에서 층을 가압함으로써 결정될 수 있다. 특정 실시양태에서, 평균 이온 전도도(즉, 평균 저항의 역수)는 1 kHz에서 작동하는 전도성 브리지(즉, 임피던스 측정 회로)를 사용하여 500 kg/cm<sup>2</sup> 단위로 측정될 수 있다. 일부 이러한 실시양태에서, 평균 이온 전도도의 변화가 샘플에서 더 이상 관찰되지 않을 때까지 압력을 증가시킨다. 전도도는 실온(예를 들어, 섭씨 25도)에서 측정할 수 있다.
- [0342] 본원에 기재된 바와 같이, 본원에 기재된 화합물을 포함하는 층이 특정 전기화학 시스템을 위한 다른 물질로 형성된 층과 비교하여 유리한 특성을 갖는지를 결정하는 것이 바람직할 수 있다. 간단한 스크리닝 검사를 통해 후보 물질들을 선택할 수 있다. 하나의 간단한 스크리닝 테스트는 예를 들어 셀의 보호층과 같이 전기화학 셀 내에 (예를 들어, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는) 층을 위치시키는 것을 포함한다. 그 다음, 전기화학 셀은 다중 방전/충전 사이클을 겪을 수 있고, 전기화학 셀은 억제 또는 다른 파괴적인 거동이 제어 시스템의 것과 비교하여 발생하는지 여부에 대해 관찰될 수 있다. 제어 시스템과 비교하여 셀의 사이클링 중에 억제 또는 다른 파괴적인 행동이 관찰되면, 이는 조립된 전기화학 셀 내에서 문제의 층의 열화 또는 다른 장애를 나타낼 수 있다. 본원에 기재되고 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 층의 전기 전도도 및/또는 이온 전도도를 평가하는 것도 가능하다. 측정된 값은 후보 물질들 사이에서 선택하기 위해 비교될 수 있으며 대조군의 기준 물질(들)(예컨대, 본원에 기술된 화합물을 포함하지 않는 물질)과 비교하기 위해 사용될 수 있다.
- [0343] 일부 실시양태에서, 전기화학 셀에서 사용되는 특정 전해질 또는 용매의 존재하에 팽윤시키기 위해 층(예를 들어, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층)을 시험하는 것이 바람직할 수 있다. 간단한 스크리닝 테스트는 예를 들어 칭량된 후 임의의 적당한 시간(예를 들어, 24시간) 동안 전기화학 셀에서 사용되는 용매 또는 전해질에 배치된 층 조각을 포함할 수 있다. 용매 또는 전해질을 첨가하기 전후의 층의 중량(또는 부피) 차이 백분율은 전해질 또는 용매의 존재 하에서 층의 팽윤 양을 결정할 수 있다.
- [0344] 또 다른 간단한 스크리닝 테스트는 폴리설파이드에 대한 층(예를 들어, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층)의 안정성(즉, 무결성)을 결정하는 것을 포함할 수 있다. 간단히 말해서, 상기 층은 임의의 적절한 시간(예를

들어, 72시간) 동안 폴리 설퍼이드 용액/혼합물에 노출될 수 있고, 폴리설퍼이드 용액에 노출된 후 상기 층의 퍼센트 중량 손실은 노출 전후의 층의 중량 차이를 계산함으로써 결정될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 폴리설퍼이드 용액에 노출된 후의 층의 퍼센트 중량 손실은 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 5 중량% 이하, 2 중량% 이하, 1 중량% 이하, 또는 0.5 중량% 이하일 수 있다. 특정 실시양태에서, 폴리설퍼이드 용액에 노출된 후 층의 퍼센트 중량 손실은 0.1 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상이다. 상기 언급된 범위의 조합(예를 들어, 0.1 중량% 이상 5 중량% 이하)도 또한 가능하다.

[0345] 또 다른 간단한 스크리닝 테스트는 금속 리튬에 대한 층(예를 들어, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층)의 안정성(즉, 무결성)을 결정하는 것을 포함할 수 있다. 간단히 말해서, 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 층 또는 펠렛은 전기화학 셀 내의 2개의 리튬 금속 호일 사이에 배치될 수 있고 임의의 적절한 시간(예를 들어, 72시간) 동안 임피던스 변화를 측정할 수 있다. 일반적으로, 낮은 임피던스는 금속 리튬에 대한 층의 더 큰 안정성을 초래할 수 있다.

[0346] 상기 기재된 스크리닝 테스트는 또한 층의 개별 성분들(예를 들어, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자)의 성질을 결정하는 데 적용되고 사용될 수 있다.

[0347] 이제 도면들을 참조하면, 본 발명의 다양한 실시양태가 이하 더 상세하게 설명된다. 도면들에 도시된 특정 층들은 서로 직접적으로 배치되지만, 특정 실시양태에서는 도시된 층들 사이에 다른 중간층들이 또한 존재할 수 있음을 알아야 한다. 따라서, 본원에 사용된 바와 같이, 층이 또 다른 층에 "배치된", "침착된" 또는 "위에" 있는 것으로 언급될 때, 이는 층 위에 직접 배치되거나, 침착되거나, 위에 존재하거나, 또는 중간층이 또한 존재할 수 있다. 대조적으로, 또 다른 층 위에 "직접 배치된", "접촉된", "직접 침착된" 또는 "직접적으로 위에" 있는 층은 중간층이 존재하지 않음을 나타낸다.

[0348] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 하나 이상의 이온 전도성 화합물은 분리막(예를 들어, 도 1a의 분리막(30))에 혼입될 수 있다. 일반적으로, 분리막은 전기화학 셀의 캐소드와 애노드 사이에 개재된다. 분리막은 애노드와 캐소드를 서로 분리 또는 절연시켜 단락을 방지할 수 있으며, 애노드와 캐소드 사이에서 이온의 이동을 허용할 수 있다. 분리막은 다공성일 수 있고, 이때 기공은 부분적으로 또는 실질적으로 전해질로 채워질 수 있다. 분리막은 셀의 제작 중에 애노드 및 캐소드와 인터리빙된(interleaved) 다공성 자립 필름으로 공급될 수 있다. 대안적으로, 분리막 층은 전극들 중 하나의 전극의 표면에 직접 적용될 수 있다.

[0349] 도 1a는 전기화학 셀에 혼입될 수 있는 물품의 예를 도시한다. 물품(10)은 전기활성 물질을 포함하는 전극(20)(예를 들어, 애노드 또는 캐소드) 및 상기 전극에 인접한 분리막(30)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 분리막(예를 들어, 분리막(30))은 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상) 및/또는 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 복수의 입자를 포함한다. 그러나, 다른 물질도 분리막을 형성하는 데 사용될 수 있다. 전극은 이하에서 보다 상세히 설명되는 전기활성 물질(예를 들어, 애노드 활성 전극 물질, 캐소드 활성 전극 물질)을 포함할 수 있다.

[0350] 일부 실시양태에서, 전기화학 셀은 전해질을 포함한다. 일부 실시양태에서, 분리막은 전해질과 전극(예를 들어, 애노드, 캐소드) 사이에 위치한다. 예를 들어, 도 1b에 도시된 바와 같이, 물품(11)은 전기활성 물질을 포함하는 전극(20)(예를 들어, 애노드 또는 캐소드), 전극에 인접한 전해질(40) 및 전해질에 인접한 분리막(30)을 포함한다. 전해질은 이온의 저장 및 수송을 위한 매질로서 기능할 수 있다. 전해질은 본원에 더욱 상세히 기재되는 바와 같이 액체 전해질, 고체 전해질 또는 겔 중합체 전해질과 같은 임의의 적절한 구성을 가질 수 있다.

[0351] 일부 실시양태에서, 분리막은 중합체성 물질(예를 들어, 전해질에 노출시 팽윤되거나 팽윤되지 않는 중합체성 물질)을 포함한다. 분리막은 임의적으로 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 상기 화합물을 포함하는 복수의 입자)(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 분리막의 표면의 적어도 일부 상에 직접 침착된다. 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 분리막에 혼입된다.

[0352] 분리막은, 전기화학 셀의 단락을 야기할 수 있는 제1 전극과 제2 전극 사이의 물리적 접촉을 억제(예를 들어, 방지)하도록 구성될 수 있다. 분리막은 실질적으로 전자적으로 비전도성이 되도록 구성될 수 있으며, 이는 상기 분리막이 전기화학 셀의 단락을 발생시키는 정도를 억제할 수 있다. 특정 실시양태에서, 분리막의 전부 또는 일부는  $10^4$  옴-미터(Ohm-meter) 이상,  $10^5$  이상,  $10^{10}$  이상,  $10^{15}$  이상, 또는  $10^{20}$  옴-미터 이상의 벌크 전기 저항을 갖는 물질로 형성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 벌크 전기 저항은  $10^{50}$  옴-미터 이하일 수 있다. 벌

크 전기 저항은 실온(예를 들어, 섭씨 25도)에서 측정할 수 있다.

- [0353] 일부 실시양태에서, 분리막은 고체일 수 있다. 분리막은 전해질 용매가 통과할 수 있도록 다공성일 수 있다. 몇몇 경우, 분리막은 분리막의 기공을 통과하거나 분리막의 기공에 존재할 수 있는 용매를 제외하고는 (겔에서와 같은) 용매를 실질적으로 포함하지 않는다. 다른 실시양태에서, 분리막은 겔의 형태일 수 있다.
- [0354] 일부 실시양태에서, 분리막의 다공율은 예를 들어 30 부피% 이상, 40 부피% 이상, 50 부피% 이상, 60 부피% 이상, 70 부피% 이상, 80 부피% 이상, 또는 90 부피% 이상일 수 있다. 특정 실시양태에서, 다공율은 90 부피% 이하, 80 부피% 이하, 70 부피% 이하, 60 부피% 이하, 50 부피% 이하, 40 부피% 이하, 또는 30 부피% 이하이다. 다른 다공율도 가능하다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다. 본원에 사용된 다공율은 층 내의 공극 부피를 층의 전체 부피로 나눈 분율을 의미하며, 수는 다공도측정법(porosimetry)을 사용하여 측정된다.
- [0355] 분리막은 다양한 물질로 제조될 수 있다. 일부 실시양태에서, 분리막은 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함한다. 추가로 또는 대안적으로, 분리막은 중합체 물질과 같은 적합한 분리막 물질을 포함할 수 있다. 적합한 중합체 물질의 예로는 폴리올레핀(예컨대, 폴리에틸렌, 폴리(부텐-1), 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌), 폴리아민(예컨대, 폴리(에틸렌 이민) 및 폴리프로필렌 이민 (PPI)); 폴리아마이드(예컨대, 폴리아마이드(나일론), 폴리( $\epsilon$ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아마이드)(나일론 66)), 폴리아미드(예컨대, 폴리아미드, 폴리니트릴, 및 폴리(피로멜리트 이미드-1,4-다이페닐 에터)(캡톤(등록상표))(노맥스(등록상표))(케블라(등록상표))); 폴리에터 에터 케톤(PEEK); 비닐 중합체(예컨대, 폴리아크릴아마이드, 폴리(2-비닐 피리딘), 폴리(N-비닐피롤리돈), 폴리(메틸시아노아크릴레이트), 폴리(에틸시아노아크릴레이트), 폴리(부틸시아노아크릴레이트), 폴리(이소부틸시아노아크릴레이트), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(2-비닐 피리딘), 비닐 중합체, 폴리클로로트라이플루오로 에틸렌, 및 폴리(이소헥시실시아노아크릴레이트)); 폴리아세탈; 폴리에스터(예컨대, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리하이드록시부티레이트); 폴리에터(폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리(프로필렌 옥사이드)(PPO), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)(PTMO)); 비닐리덴 중합체(예컨대, 폴리이소부틸렌, 폴리(메틸 스티렌), 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)); 폴리아라마이드(예컨대, 폴리(이미노-1,3-페닐렌 이미노이소프탈로일) 및 폴리(이미노-1,4-페닐렌 이미노테레프탈로일)); 폴리헥테로방향족 화합물(예컨대, 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리벤조비속사졸(PBO) 및 폴리벤조비스티아졸(PBT)); 폴리헥테로환형 화합물(예컨대, 폴리피롤); 폴리아세탈; 페놀성 중합체(예컨대, 페놀-포름알데하이드); 폴리알킨(예컨대, 폴리아세틸렌); 폴리디엔(예컨대, 1,2-폴리부타디엔, 시스 또는 트랜스-1,4-폴리부타디엔); 폴리실록산(예컨대, 폴리(다이메틸실록산)(PDMS), 폴리(다이에틸실록산)(PDES), 폴리다이페닐실록산(PDPS), 및 폴리메틸페닐실록산(PMPS)); 및 무기 중합체(예컨대, 폴리포스파젠, 폴리포스포네이트, 폴리실이란, 폴리실라잔)를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 일부 실시양태에서, 중합체는 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아마이드(예컨대, 폴리아마이드(나일론), 폴리( $\epsilon$ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아마이드)(나일론 66)), 폴리아미드(예컨대, 폴리니트릴, 및 폴리(피로멜리트 이미드-1,4-다이페닐 에터)(캡톤(등록상표))(노맥스(등록상표))(케블라(등록상표))), 폴리에터 에터 케톤(PEEK), 및 이들의 조합을 포함하나 이들로 한정되지 않는다.
- [0356] 이들 중합체의 기계적 및 전기적 특성(예컨대, 전도도, 비저항)은 공지되어 있다. 따라서, 당업자는 중합체의 기계적 및/또는 전기적 특성(예컨대, 이온 및/또는 전기 전도도/비저항)에 기초하여 적합한 물질을 선택할 수 있고/있거나, 이들 중합체를, 본원의 설명과 함께 당업계의 지식에 기초하여 이온적으로 전도성(예컨대, 단일 이온에 대해 전도성)이 되도록 개질할 수 있다. 예를 들면, 필요한 경우, 상기 열거된 중합체 물질은, 이온 전도도를 증진시키기 위해 염, 예를 들면, 리튬 염(예컨대, LiSCN, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB(Ph)<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 및 LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 및/또는 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 추가로 포함할 수 있다.
- [0357] 분리막은 다공성일 수 있다. 일부 실시양태에서, 분리막 기공 크기는 예를 들어 5 미크론 미만일 수 있다. 일부 실시양태에서, 기공 크기는 5 미크론 이하, 3 미크론 이하, 2 미크론 이하, 1 미크론 이하, 500 nm 이하, 300 nm 이하, 100 nm 이하 또는 50 nm 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 기공 크기는 50 nm 이상, 100 nm 이상, 300 nm 이상, 500 nm 이상 또는 1 미크론 이상일 수 있다. 다른 값도 가능하다. 상기 범위의 조합(예를 들어, 300 nm 미만 100 nm 이상의 기공 크기)이 또한 가능하다. 특정 실시양태에서, 분리막은 실질적으로 비-다공성일 수 있다.
- [0358] 분리막은 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 분리막은 500 nm 이상, 1 미크론 이상, 5 미



크론 이상, 10 미크론 이상, 15 미크론 이상, 15 미크론 이상, 20 미크론 이상, 25 미크론 이상, 30 미크론 이상, 40 미크론 이상, 50 미크론 이상, 60 미크론 이상, 70 미크론 이상, 80 미크론 이상, 90 미크론 이상, 100 미크론 이상, 120 미크론 이상, 140 미크론 이상, 160 미크론 이상, 또는 180 미크론 이상의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 분리막의 두께는 200 미크론 이하, 180 미크론 이하, 160 미크론 이하, 140 미크론 이하, 120 미크론 이하, 100 미크론 이하, 90 미크론 이하, 80 미크론 이하, 70 미크론 이하, 60 미크론 이하, 50 미크론 이하, 40 미크론 이하, 30 미크론 이하, 20 미크론 이하 또는 10 미크론 이하, 또는 5 미크론 이하이다. 다른 값도 가능하다. 위에서 언급한 범위의 조합도 가능하다(예: 500 nm 이상 200 미크론 이하, 1 미크론 이상 50 미크론 이하). 다른 범위도 또한 가능하다.

[0359] 본원에 기재된 분리막 또는 다른 층의 평균 두께는 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 결정된다. 간단히 말해서, 상기 층은 형성 후에 단면을 따라(예를 들어, 층을 절단함으로써) 이미징될 수 있고, 이미지는 SEM에 의해 획득될 수 있다. 평균 두께는 단면을 따라 몇 개의 상이한 위치(예를 들어, 적어도 10개소)에서 샘플의 두께의 평균을 취함으로써 결정될 수 있다. 당업자라면 샘플을 이미징하기 위해 적절한 배율을 선택할 수 있을 것이다.

[0360] 특정 실시양태에서, 보호층은 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상) 및/또는 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 복수의 입자를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 이온 전도성 화합물을 포함하는 보호층은 전해질에 실질적으로 불투과성이다. 보호층은 전해질의 존재 하에서 팽윤되지 않도록 구성될 수 있다. 그러나, 다른 실시양태에서, 보호층의 적어도 일부는 전해질의 존재 하에서 팽창될 수 있다. 보호층은 일부 경우에는 실질적으로 비-다공성일 수 있다. 보호층은 전극에 직접 인접하거나 또는 개재 층(예를 들어, 또 다른 보호층)을 통해 전극에 인접하여 위치될 수 있다. 이제 도 1을 참조하면, 일부 실시양태에서, 물품(12)은 전극(20), 전기활성 표면(20')의 적어도 일부 상에 또는 인접하여 배치된 보호층(32), 및 임의적인 전해질(40)을 포함한다. 다른 실시양태에서, 보호층(32)에 인접한 제2 보호층(도 1c에는 도시되지 않음)이 존재할 수 있다. 일부 실시양태에서, 보호층(32) 및 제2 보호층 중 적어도 하나 또는 둘 다는 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 이온-전도성 층을 포함한다. 다른 구성도 가능하다.

[0361] 일부 실시양태에서 보호층은 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 이온-전도성 층이지만, 다른 물질이 또한 보호층을 형성하기 위해 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)에 추가로 또는 대안적으로 사용될 수도 있다. 또한, 하나 초과 보호층이 존재할 수 있는 경우, 각각의 층은 독립적으로 본원에 기재된 하나 이상의 물질로 형성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 보호층은 세라믹 및/또는 유리(예를 들어, 리튬 이온에 전도성인 이온 전도성 세라믹/유리)를 포함한다. 적절한 유리 및/또는 세라믹은 당업계에 공지된 바와 같이 "개질제" 부분 및 "네트워크" 부분을 함유하는 것으로 특성화될 수 있는 것들을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 개질제는 유리 또는 세라믹에 전도성인 금속 이온의 금속 산화물을 포함할 수 있다. 네트워크 부분은 예를 들어 금속 산화물 또는 설파이드와 같은 금속 칼코겐화물을 포함할 수 있다. 리튬 금속 및 다른 리튬-함유 전극의 경우, 리튬 이온을 가로질러 통과시키기 위해 이온 전도성 층을 리튬화하거나 리튬을 함유시킬 수 있다. 이온 전도성 층은 리튬 니트라이드, 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 알루미늄에이트, 리튬 포스페이트, 리튬 인 옥시니트라이드, 리튬 실리코 설파이드, 리튬 게르마노설파이드, 리튬 산화물(예를 들어,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiO}$ ,  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{LiRO}_2$ , 여기서 R은 희토류 금속 임), 리튬 란탄 산화물, 리튬 란탄 지르코늄 산화물, 리튬 티탄 산화물, 리튬 보로설파이드, 리튬 알루미늄설파이드, 리튬 포스페이트 및 리튬 포스포설파이드, 및 이들의 조합과 같은 물질을 포함하는 층을 포함할 수 있다. 물질의 선택은 셀에서 사용되는 전해질, 애노드 및 캐소드의 특성을 포함하되 이에 국한되지 않는 여러 인자에 따라 달라질 것이다.

[0362] 일련의 실시양태에서, 보호층은 비-전기활성 금속 층이다. 비-전기활성 금속층은 금속 합금 층 예를 들어 특히 리튬 애노드가 사용되는 경우에 리튬화된 금속층을 포함할 수 있다. 금속 합금 층의 리튬 함량은 예를 들어 금속의 특정 선택, 바람직한 리튬 이온 전도도 및 바람직한 금속 합금 층의 가요성에 따라 0.5 중량% 내지 20 중량%로 다양할 수 있다. 이온 전도성 물질에 사용하기에 적합한 금속은 Al, Zn, Mg, Ag, Pb, Cd, Bi, Ga, In, Ge, Sb, As 및 Sn을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 때로는 위에 나열된 것과 같은 금속들의 조합이 이온 전도성 물질에 사용될 수 있다.

[0363] 보호층은 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 보호층은 1 nm 이상, 2 nm 이상, 5 nm 이상, 10 nm 이상, 20 nm 이상, 50 nm 이상, 100 nm 이상, 500 nm 이상, 1 미크론 이상, 2 미크론 이상, 또는 5 미크론 이상의 두께를 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 보호층은 10 미크론 이하, 5 미크론 이하,

2 미크론 이하, 1 미크론 이하, 500 nm 이하, 100 nm 이하, 50 nm 이하, 20 nm 이하, 10 nm 이하, 5 nm 이하 또는 2 nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 다른 값도 가능하다. 위에서 언급한 범위의 조합도 가능하다(예컨대, 1 nm 이상 10 미크론 이하, 500 nm 이상 2 미크론 이하). 다른 범위도 또한 가능하다.

[0364] 일부 실시양태에서, 보호층은 중합체 층 또는 중합체성 물질을 포함하는 층이다. 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)은 중합체 층에 혼입된다. 전기화학 셀에서 사용하기에 적합한 중합체 층은 예를 들어 리튬에 대해 고도로 전도성이고 전자에 대해 최소 전도성일 수 있다. 이러한 중합체는 예를 들어 이온 전도성 중합체, 설폰화된 중합체 및 탄화수소 중합체를 포함할 수 있다. 중합체의 선택은 셀에서 사용되는 전해질, 애노드 및 캐소드의 특성을 포함하는 다수의 인자에 좌우될 것이다. 적합한 이온 전도성 중합체는 예를 들어 고체 중합체 전해질에 유용한 것으로 알려진 이온 전도성 중합체 및 리튬 전기화학 셀용 겔 중합체 전해질, 예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드를 포함한다. 적합한 설폰화된 중합체는 예를 들어 설폰화된 실록산 중합체, 설폰화된 폴리스티렌-에틸렌-부틸렌 중합체 및 설폰화된 폴리스티렌 중합체를 포함한다. 적합한 탄화수소 중합체는 예를 들어 에틸렌-프로필렌 중합체, 폴리스티렌 중합체 등을 포함한다.

[0365] 중합체 층은 또한 알킬 아크릴레이트, 글리콜 아크릴레이트, 폴리글리콜 아크릴레이트, 폴리글리콜 비닐 에터 및 폴리글리콜 다이비닐 에터와 같은 단량체의 중합으로부터 형성된 가교결합된 중합체 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 이러한 가교결합된 중합체 물질 중 하나는 폴리다이비닐 폴리(에틸렌 글리콜)이다. 가교결합된 중합체 물질은 이온 전도도를 향상시키기 위해 염 예를 들어 리튬 염을 추가로 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, 중합체 층은 가교결합된 중합체를 포함한다.

[0366] 중합체 층에서 사용하기에 적합할 수 있는 다른 부류의 중합체는, 폴리아민(예컨대, 폴리(에틸렌 이민) 및 폴리프로필렌 이민 (PPI)); 폴리아마이드(예컨대, 폴리아마이드(나일론), 폴리( $\epsilon$ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아마이드)(나일론 66)), 폴리이미드(예컨대, 폴리이미드, 폴리니트릴, 및 폴리(피로멜리트이미드-1,4-다이페닐 에터)(캡톤)); 비닐 중합체(예컨대, 폴리아크릴아마이드, 폴리(2-비닐 피리딘), 폴리(N-비닐피롤리돈), 폴리(메틸시아노아크릴레이트), 폴리(에틸시아노아크릴레이트), 폴리(부틸시아노아크릴레이트), 폴리(이소부틸시아노아크릴레이트), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(2-비닐 피리딘), 비닐 중합체, 폴리클로로트라이플루오로 에틸렌, 및 폴리(이소헥시실시아노아크릴레이트)); 폴리아세탈; 폴리올레핀s (예컨대, 폴리(부텐-1), 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌); 폴리에스터(예컨대, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리하이드록시부티레이트); 폴리에터 (폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리(프로필렌 옥사이드)(PPO), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)(PTMO)); 비닐리덴 중합체(예컨대, 폴리이소부틸렌, 폴리(메틸 스티렌), 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)); 폴리아라마이드(예컨대, 폴리(이미노-1,3-페닐렌 이미노이소프탈로일) 및 폴리(이미노-1,4-페닐렌 이미노테레프탈로일)); 폴리헥테로방향족 화합물(예컨대, 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리벤조비속사졸(PBO) 및 폴리벤조비스티아졸(PBT)); 폴리헥테로환형 화합물(예컨대, 폴리피롤); 폴리우레탄; 페놀성 중합체(예컨대, 페놀-포르말데하이드); 폴리알킨(예컨대, 폴리아세틸렌); 폴리디엔(예컨대, 1,2-폴리부타디엔, 시스 또는 트랜스-1,4-폴리부타디엔); 폴리실록산(예컨대, 폴리(다이메틸실록산)(PDMS), 폴리(다이에틸실록산)(PDES), 폴리다이페닐실록산(PDPS), 및 폴리메틸페닐실록산(PMPS)); 및 무기 중합체(예컨대, 폴리포스파젠, 폴리포스포네이트, 폴리실이판, 폴리실라잔)을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 이들 중합체의 기계적 및 전기적 특성(예컨대, 전도도, 저항률)은 공지되어 있다. 따라서, 당업자는 예를 들어 중합체의 기계적 및/또는 전기적 특성(예컨대, 이온 및/또는 전기 전도도)에 기초하여 리튬 배터리에 사용하기에 적합한 물질을 선택할 수 있고/있거나, 이들 중합체를, 본원의 설명과 함께 당업계의 지식에 기초하여 이온 전도성(예컨대, 단일 이온에 대해 전도성) 및/또는 전기 전도성이 되도록 개질할 수 있다. 예를 들면, 필요한 경우, 상기 열거된 중합체 물질은, 이온 전도도를 증진시키기 위해 염, 예를 들면, 리튬 염(예컨대, LiSCN, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB(Ph)<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 및 LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)를 추가로 포함할 수 있다.

[0367] 중합체성 물질은 예를 들어 중합체 블렌드 성분들의 양을 조절하거나 가교결합(존재하는 경우)의 정도 등을 조정하여 적절한 물리적/기계적 특성을 가지도록 선택되거나 제형화될 수 있다.

[0368] 일부 실시양태에서, 복합체 층은 중합체 물질 및 본원에 기재된 이온 전도성 화합물(예를 들어, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물)을 포함한다. 이러한 복합체 층은 예를 들어 중합체 물질 및 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 기판 상에 공-분무(예를 들어, 에어로졸 침착을 통

해)하는 단계; 상기 중합체 물질 및 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 슬러리, 용액 또는 현탁액으로부터 상기 복합체 층을 캐스팅하는 단계; 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 입자를 중합체 물질을 포함하는 중합체 층 내로 가압하는 단계; 및/또는 중합체 물질로 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 층의 기공을 채우는 단계를 포함하는 임의의 적합한 방법에 의해 형성될 수 있다. 복합체 층을 형성하기 위한 다른 방법도 가능하며 당업계에 일반적으로 공지되어 있다. 복합체 층은 본원에 기재된 전기화학 셀의 임의의 적합한 구성요소 예컨대 보호층에 사용될 수 있다. 이러한 복합체 층을 형성하기 위한 이들 및 다른 방법은 2015년 5월 20일자로 출원되고 "전극용 보호층"이라는 명칭의 미국 특허 공보 제2016/0344067호에 보다 상세히 기술되어 있으며, 이를 그 전체로 본원에 참고로 인용한다.

[0369] 본원에 기재된 바와 같이, 특정 실시양태에서, 전기화학 셀은 전해질(예를 들어, 도 1b 및 1c의 전해질(40))을 포함한다. 전기화학 또는 배터리 셀에서 사용 되는 전해질은 이온의 저장 및 전달을 위한 매질로서 기능할 수 있고, 고체 전해질 및 겔 전해질의 특별한 경우에, 이들 물질은 추가로 애노드와 캐소드 사이의 분리막로서 기능할 수 있다. 상기 물질이 애노드와 캐소드 사이의 이온(예를 들어, 리튬 이온)의 전달을 촉진하는 한, 이온을 저장하고 전달할 수 있는 임의의 적합한 액체, 고체 또는 겔 물질이 사용될 수 있다. 전해질은 전자적으로 비전도성이어서 애노드와 캐소드 사이의 단락을 방지할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전해질은 비-고체 전해질을 포함할 수 있다.

[0370] 일부 실시양태에서, 전해질은 특정 두께를 갖는 층의 형태이다. 전해질 층은 예를 들어 50 nm 이상, 100 nm 이상, 200 nm 이상, 500 nm 이상, 1 마이크로 이상, 5 마이크로 이상, 10 마이크로 이상, 15 마이크로 이상, 20 마이크로 이상, 25 마이크로 이상, 30 마이크로 이상, 40 마이크로 이상, 50 마이크로 이상, 70 마이크로 이상, 100 마이크로 이상, 200 마이크로 이상, 500 마이크로 이상, 또는 1 mm 이상의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 전해질 층의 두께는 1 mm 이하, 500 마이크로 이하, 200 마이크로 이하, 100 마이크로 이하, 70 마이크로 이하, 50 마이크로 이하, 40 마이크로 이하, 30 마이크로 이하, 20 마이크로 이하, 10 마이크로 이하, 50 마이크로 이하, 40 마이크로 이하, 30 마이크로 이하, 25 마이크로 이하, 20 마이크로 이하, 15 마이크로 이하, 10 마이크로 이하, 5 마이크로 이하, 1 마이크로 이하, 500 nm 이하, 500 nm 이하, 200 nm 이하, 또는 100 nm 이하이다. 다른 값도 가능하다. 위에서 언급한 범위의 조합도 가능하다.

[0371] 일부 실시양태에서, 전해질은 비-수성 전해질을 포함한다. 적합한 비-수성 전해질은 액체 전해질, 겔 중합체 전해질 및 고체 중합체 전해질과 같은 유기 전해질을 포함할 수 있다. 이들 전해질은 임의적으로 본원에 기재된 하나 이상의 이온성 전해질 염을 (예를 들어, 이온 전도도를 제공하거나 향상시키기 위해) 포함할 수 있다. 유용한 비-수성 액체 전해질 용매의 예로는 비-수성 유기 용매 예를 들어 N-메틸 아세트아미드, 아세트니트릴, 아세탈, 케탈, 에스터(예를 들어, 카본산의 에스터), 카보네이트(예를 들어, 에틸렌 카보네이트, 다이메틸 카보네이트), 설펜, 설파이트, 설펜란, 설펜이미드(예를 들어, 비스(트라이플루오로메탄)설펜이미드 리튬 염), 지방족 에터, 비환형 에터, 환형 에터, 글라임, 폴리에터, 포스페이트 에스터(예를 들어, 헥사플루오로포스페이트), 실록산, 다이옥솔란, N-알킬피롤리돈, 니트레이트 함유 화합물, 이들의 치환된 형태 및 이들의 블렌드가 포함되나, 이들에 한정되지 않는다. 사용될 수 있는 비환형 에터의 예는 다이에틸 에터, 다이프로필 에터, 다이부틸 에터, 다이메톡시메탄, 트라이메톡시메탄, 1,2-다이메톡시에탄, 다이에톡시에탄, 1,2-다이메톡시프로판 및 1,3-다이메톡시프로판을 포함하나 이들에 한정되지 않는다. 사용될 수 있는 환형 에터의 예는 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥산, 1,3-다이옥솔란 및 트라이옥산을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 사용될 수 있는 폴리에터의 예로는 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(다이글라임), 트라이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(트라이글라임), 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(테트라글라임), 고급 글라임, 에틸렌 글리콜 다이비닐 에터, 다이에틸렌 글리콜 다이비닐 에터, 트라이에틸렌 글리콜 다이비닐 에터, 다이프로필렌 글리콜 다이메틸 에터 및 부틸렌 글리콜 에터가 포함되나 이들에 한정되지 않는다. 사용될 수 있는 설펜의 예는 설펜란, 3-메틸 설펜란 및 3-설펜란을 포함하지만 이들에 한정되지 않는다. 전술한 것들의 플루오르화된 유도체가 또한 액체 전해질 용매로서 유용하다.

[0372] 일부 경우에서, 본원에 기재된 용매들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 용매 혼합물은 1,3-다이옥솔란 및 다이메톡시에탄, 1,3-다이옥솔란 및 다이에틸렌글리콜 다이메틸 에터, 1,3-다이옥솔란 및 트라이에틸렌글리콜 다이메틸 에터, 및 1,3-다이옥솔란 및 설펜란으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 혼합물 중의 두 용매의 중량비는, 일부 경우에서, 5 중량%:95 중량% 내지 95 중량%:5 중량% 범위일 수 있다.

[0373] 적합한 겔 중합체 전해질의 비-제한적인 예는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리에터, 설펜화된 폴리이미드, 퍼플루오르화된 멤브레인(NAFION

수지), 폴리다이비닐 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 이들의 유도체, 이들의 공중합체, 이들의 가교결합된 및 네트워크 구조, 및 이들의 블렌드를 포함한다.

[0374] 일부 실시양태에서, 비-수성 전해질은 하나 이상의 리튬 염을 포함한다. 예를 들어, 일부 경우에서, 하나 이상의 리튬 염은  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ , 리튬 비스-옥살라토보레이트,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ,  $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ (여기서,  $n$ 은 1 내지 20의 정수), 및  $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{QLi}$ (여기서,  $n$ 은 1 내지 20의 정수이고,  $Q$ 가 산소 또는 황으로부터 선택되는 경우,  $m$ 은 1이고,  $X$ 가 질소 또는 인로부터 선택되는 경우,  $m$ 은 2이고,  $Q$ 가 탄소 또는 규소로부터 선택되는 경우,  $m$ 은 3임)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 비-수성(예컨대, 고체) 전해질은 안티-페로브스카이트 물질(예:  $\text{Li}_3\text{OBr}$ ,  $\text{Li}_3\text{OCl}$ )을 포함한다.

[0375] 일부 경우에서, 전해질은 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 고체 전해질 층이다. 도 1d를 참조하면, 일 실시양태에서, 물품(13)은 전극(20)(예를 들어, 애노드 또는 캐소드) 및 전극(20)과 직접 접촉하는 고체 전해질(42)을 포함한다. 특정 실시양태에서, 도 1e에 도시된 바와 같이, 물품(14)은 각각 제1 전극 표면(20') 및 제2 전극 표면(22')에서 고체 전해질(42)과 직접 접촉하는 전극(20)(예를 들어, 캐소드) 및 전극(22)(예를 들어, 애노드)을 포함한다. 고체 전해질은 예를 들어 전기화학 셀에서 유기 또는 비-수성 액체 전해질을 대체할 수 있다.

[0376] 고체 중합체 전해질에 적합할 수 있는 다른 물질의 비-제한적인 예는 폴리에터, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 이들의 유도체, 이들의 공중합체, 이들의 가교-결합된 및 네트워크 구조, 및 이들의 블렌드를 포함한다.

[0377] 고체 전해질 층(예를 들어, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 고체 전해질 층)은 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 고체 전해질 층은 50 nm 이상, 100 nm 이상, 200 nm 이상, 500 nm 이상, 1 마이크로 이상, 5 마이크로 이상, 10 마이크로 이상, 15 마이크로 이상, 20 마이크로 이상의 두께를 갖는다. 일부 실시양태에서, 고체 전해질 층의 두께는 25 마이크로 이하, 20 마이크로 이하, 10 마이크로 이하, 5 마이크로 이하, 1 마이크로 이하, 500 nm 이하, 200 nm 이하, 또는 100 nm 이하이다. 다른 값도 가능하다. 상기 언급된 범위의 조합도 또한 가능하다(예를 들어, 50 nm 이상 25 마이크로 이하, 5 마이크로 이상 25 마이크로 이하). 다른 범위들도 또한 가능하다.

[0378] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 전극은 캐소드(예를 들어, 전기화학 셀의 캐소드)일 수 있다. 일부 실시양태에서, 캐소드와 같은 전극은 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 층은 본원에 기재된 바와 같이 캐소드 상에 침착된다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)은 (예를 들어, 캐소드의 형성 전에 캐소드 활성 전극 물질과 혼합함으로써) 캐소드에 혼입된다.

[0379] 일부 실시양태에서, 캐소드 내의 전기활성 물질은 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함한다. 즉, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)은 캐소드의 활성 전극 중일 수 있다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)은 리튬 인터칼레이션 화합물(예를 들어, 격자 부위 및/또는 격자간 부위에 리튬 이온을 가역적으로 삽입할 수 있는 화합물)이다. 일부 실시양태에서, 캐소드는 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 화학식 (IIA)-(XXV)의 화합물 중 하나 이상)을 포함하는 인터칼레이션 전극일 수 있다. 예시적인 실시양태에서, 캐소드는  $\text{Li}_{10}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{11}\text{FeP}_2\text{S}_{11}\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_{12.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{13.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.25}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.25}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{12.5}$ ,  $\text{Li}_{14.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{12.5}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.75}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Li}_{15}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Li}_{22}\text{FeP}_2\text{S}_{18}$ ,  $\text{Li}_{18}\text{FeP}_2\text{S}_{16}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{10}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_{13.5}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}\text{Cl}_2$ , 및  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Br}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 포함한다. 상기 기재된 것 이외에 또는 대안으로 다른 이온 전도성 화합물의 혼입도 가능하다.

[0380] 전기활성 물질(예를 들어, 알칼리 금속 이온)의 이온을 인터칼레이션할 수 있고 전극(예컨대, 캐소드)에 포함될 수 있는 적합한 물질의 추가적인 비-제한적 예는 옥사이드, 티타늄 설파이드 및 철 설파이드를 포함한다. 구체적인 예는  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{CoPO}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{MnPO}_4$ , 및  $\text{Li}_x\text{NiPO}_4$ (여기서,  $0 < x \leq$



1)), 및  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (여기서,  $(x + y + z = 1)$ )를 포함한다.

[0381] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 캐소드 내의 전기활성 물질은 전체 캐소드 중량에 대해 약 30 중량% 이상, 약 40 중량% 이상, 약 50 중량% 이상, 약 60 중량% 이상, 약 70 중량% 이상, 약 80 중량% 이상, 약 85 중량% 이상, 약 90 중량% 이상, 약 95 중량% 이상 또는 약 98 중량% 이상의 양으로 캐소드에 존재한다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 캐소드 내의 전기활성 물질은 전체 캐소드 중량에 대해 약 100 중량% 이하, 약 99 중량% 이하, 약 98 중량% 이하, 약 95 중량% 이하, 약 90 중량% 이하, 약 85 중량% 이하, 약 80 중량% 이하, 약 70 중량% 이하, 약 60 중량% 이하 또는 약 50 중량% 이하의 양으로 캐소드에 존재한다. 상기 언급된 범위의 조합(예를 들어, 약 40 중량% 이상 약 95 중량% 이하)이 또한 가능하다. 다른 범위도 가능하다.

[0382] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 전기화학 셀의 캐소드 내의 캐소드 활성 물질로서 사용하기 위한 활성 전극 물질은 전기활성 전이 금속 칼코겐화물, 전기활성 전도성 중합체, 황, 탄소 및/또는 이들의 조합을 포함할 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 본원에 사용된 용어 "칼코겐화물"은 산소, 황 및 셀레늄 원소 중 하나 이상을 함유하는 화합물에 관한 것이다. 적합한 전이 금속 칼코겐화물의 예는 Mn, V, Cr, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os 및 Ir로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속의 전기활성 산화물, 설파이드 및 셀레나이드를 포함하지만, 이들에 한정되지 않는다. 일 실시양태에서, 전이 금속 칼코겐화물은 니켈, 망간, 코발트 및 바나듐의 전기활성 산화물 및 철의 전기활성 설파이드로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 캐소드는 전기활성 중으로서 황, 설파이드 및/또는 폴리설파이드 원소를 포함할 수 있다.

[0383] 일 실시양태에서, 캐소드는 이산화망간, 요오드, 실버 크로메이트, 은 옥사이드 및 바나듐 펜톡사이드, 구리 옥사이드, 구리 옥시포스페이트, 납 설파이드, 구리 설파이드, 철 설파이드, 납 비스무테이트, 비스무트 트라이옥사이드, 코발트 다이옥사이드, 염화 구리, 이산화망간 및 탄소 중 하나 이상을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 캐소드 활성층은 전기활성 전도성 중합체를 포함한다. 적합한 전기활성 전도성 중합체의 예는 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리페닐렌, 폴리티오펜 및 폴리아세틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 전기활성 및 전기 전도성 중합체를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 전도성 중합체의 예는 폴리피롤, 폴리아닐린 및 폴리아세틸렌을 포함한다.

[0384] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 전기화학 셀에서 캐소드 활성 물질로서 사용하기 위한 활성 전극 물질은 전기활성 황-함유 물질(예를 들어, 리튬-황 전기화학 셀)을 포함한다. 본원에 사용된 "전기활성 황-함유 물질"은 전기화학적 활성이 황 원자 또는 잔기의 산화 또는 환원을 수반하는 임의의 형태의 황 원소를 포함하는 캐소드 활성 물질에 관한 것이다. 본 발명의 실시예에 유용한 전기활성 황-함유 물질의 성질은 당업계에 공지된 바와 같이 광범위하게 변할 수 있다. 예를 들어, 일 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 원소 황을 포함한다. 다른 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 원소 황과 황-함유 중합체의 혼합물을 포함한다. 따라서, 적합한 전기활성 황-함유 물질은 비-제한적으로 황 원소, 및 황 원자 및 탄소 원자를 포함하는 유기 물질을 포함할 수 있으며, 이는 중합체성일 수도 있고 아닐 수도 있다. 적절한 유기 물질은 헤테로원자, 전도성 중합체 단편, 복합체 및 전도성 중합체를 추가로 포함하는 것들을 포함한다.

[0385] 특정 실시양태에서, 황-함유 물질(예를 들어, 산화된 형태)은 공유결합  $S_m$  잔기, 이온성  $S_m$  잔기 및 이온성  $S_m^{2-}$  잔기(여기서,  $m$ 은 3 이상의 정수임)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리설파이드 잔기( $S_m$ )를 포함한다. 일부 실시양태에서, 황-함유 중합체의 폴리설파이드 잔기( $S_m$ )의  $m$ 은 6 이상의 정수 또는 8 이상의 정수이다. 일부 경우에서, 황-함유 물질은 황-함유 중합체일 수 있다. 일부 실시양태에서, 황-함유 중합체는 중합체 주쇄를 갖고 폴리설파이드 잔기( $S_m$ )는 측쇄로서의 말단 황 원자 중 하나 또는 둘 모두에 의해 중합체 주쇄에 공유 결합된다. 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 중합체 주쇄를 갖고, 폴리설파이드 잔기( $S_m$ )는 폴리설파이드 잔기의 말단 황 원자의 공유결합에 의해 중합체 주쇄에 혼입된다.

[0386] 일부 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 50 중량% 초과 황을 포함한다. 특정 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 75 중량% 초과 황(예를 들어, 90 중량% 초과 황)을 포함한다.

[0387] 당업자에게 공지된 바와 같이, 본원에 기재된 전기활성 황-함유 물질의 성질은 광범위하게 변할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 원소 황을 포함한다. 특정 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 원소 황과 황-함유 중합체의 혼합물을 포함한다.

- [0388] 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 전기화학 셀은 캐소드 활성 물질로서 황을 포함하는 하나 이상의 캐소드를 포함한다. 일부 이러한 실시양태에서, 캐소드는 캐소드 활성 물질로서 원소 황을 포함한다. 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 화학식 (I)의 화합물이 캐소드 활성 물질과 상이하고 애노드 활성 물질과 상이하도록 선택된다.
- [0389] 본원에 기재된 바와 같이, 전기화학 셀 또는 전기화학 셀에서 사용하기 위한 물품은 애노드 활성 물질을 포함하는 전극(예를 들어, 애노드)을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 애노드 상에 침착된다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 (예를 들어, 애노드의 형성 이전에 활성 전극 물질과 혼합됨으로써) 전극에 혼입된다.
- [0390] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 전체 애노드 중량에 대해 약 40 중량% 이상, 약 50 중량% 이상, 약 60 중량% 이상, 약 70 중량% 이상, 약 80 중량% 이상, 또는 약 85 중량% 이상의 양으로 애노드에 존재할 수 있다(예: 애노드 상의 층으로서 또는 애노드로 혼입되어 존재함). 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 전체 애노드 중량에 대해 약 90 중량% 이하, 약 85 중량% 이하, 약 80 중량% 이하, 약 70 중량% 이하, 약 60 중량% 이하, 또는 약 50 중량% 이하의 양으로 애노드에 존재할 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합(예를 들어, 약 40 중량% 이상 약 90 중량% 이하)이 또한 가능하다. 다른 범위도 가능하다. 일부 실시양태에서, 총 애노드 중량은 애노드 활성층 자체 또는 임의의 보호층을 포함하는 애노드 활성 물질로서 측정될 수 있다.
- [0391] 본원에 기재된 전기화학 셀에서 캐소드 활성 물질로서 사용하기에 적합한 활성 전극 물질은 전도성 기판 상에 침착된 리튬 호일 및 리튬과 같은 리튬 금속, 리튬 합금(예를 들어, 리튬-알루미늄 합금 및 리튬-주석 합금) 및 그래파이트를 포함하나 이들에 한정되지 않는다. 리튬은 하나의 필름으로서 또는 임의적으로는 본원에 기재된 세라믹 물질 또는 이온 전도성 물질과 같은 보호 물질에 의해 분리된 수 개의 필름으로서 함유될 수 있다. 적절한 세라믹 물질은 실리카, 알루미늄 또는 리튬 함유 유리질 물질 예를 들어 리튬 포스페이트, 리튬 알루미늄이트, 리튬 실리케이트, 리튬 인 옥시니트라이드, 리튬 탄탈 옥사이드, 리튬 알루미늄노셀파이드, 리튬 티탄 옥사이드, 리튬 실코셀파이드, 리튬 게르마노셀파이드, 리튬 알루미늄노셀파이드, 리튬 보로셀파이드 및 리튬 포스포셀파이드, 및 이들 중 둘 이상의 조합을 포함한다. 본원에 기재된 실시양태에서 사용하기에 적합한 리튬 합금은 리튬 및 알루미늄, 마그네슘, 실리콘(규소), 인듐 및/또는 주석의 합금을 포함할 수 있다. 이들 물질이 일부 실시양태에서 바람직할 수 있지만, 다른 셀 화학이 또한 고려된다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 특정 전극(예를 들어, 애노드)은 일부 경우에 다른 알칼리 금속(예를 들어, 1족 원자)을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 애노드는 하나 이상의 결합제 물질(예를 들어, 중합체 등)을 포함할 수 있다.
- [0392] 다른 실시양태에서, 규소-함유 또는 규소계 애노드가 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 애노드의 두께는 예를 들어 2 내지 200 마이크론으로 다양할 수 있다. 예를 들어, 애노드는 200 마이크론 미만, 100 마이크론 미만, 50 마이크론 미만, 25 마이크론 미만, 10 마이크론 미만 또는 5 마이크론 미만의 두께를 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 애노드는 2 마이크론 이상, 5 마이크론 이상, 10 마이크론 이상, 25 마이크론 이상, 50 마이크론 이상, 100 마이크론 이상, 또는 150 마이크론 이상의 두께를 가질 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 2 마이크론 이상 200 마이크론 이하, 2 마이크론 이상 100 마이크론 이하, 5 마이크론 이상 50 마이크론 이하, 5 마이크론 이상 25 마이크론 이하, 또는 10 마이크론 이상 25 마이크론 이하). 다른 범위도 가능하다. 두께의 선택은 원하는 리튬의 과잉량, 사이클 수명 및 캐소드 전극의 두께와 같은 셀 설계 파라미터에 의존할 수 있다.
- [0393] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 전기화학 셀은 적어도 하나의 집전체를 포함한다. 집전체에 대한 물질은, 일부 경우에서, 금속(예를 들어, 구리, 니켈, 알루미늄, 부동태화된 금속 및 다른 적절한 금속), 금속화된 중합체, 전기 전도성 중합체, 내부에 전도성 입자가 분산된 중합체 및 기타 적절한 물질로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 집전체는 물리적 기상 증착, 화학적 기상 증착, 전기화학 침착, 스퍼터링, 닥터 블레이딩, 플래시 증발 또는 선택된 물질에 대한 임의의 다른 적절한 침착 기술을 사용하여 전극층 상에 침착된다. 일부 경우에서, 집전체는 개별적으로 형성되어 전극 구조에 결합될 수 있다. 그러나, 일부 실시양태에서, 전기활성 층과 분리된 집전체는 존재하지 않을 수도 있거나 필요하지 않을 수도 있음을 알아야 한다.
- [0394] 일부 실시양태에서, 전기화학 셀은 리튬- 또는 규소-계 애노드, 캐소드(예를 들어, 전기활성 황-함유 물질을 포함하는 캐소드, 인터칼레이션 캐소드) 및 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 고체 전해질 층을 포함한다. 전기화학 셀은 본원에 기재된 다른 성분들을 포함할 수 있다.
- [0395] 특정 실시양태에서, 전기화학 셀은 리튬- 또는 규소-계 애노드, 캐소드(예를 들어, 전기활성 황-함유 물질을 포함하는 캐소드, 인터칼레이션 캐소드), 액체 전해질, 및 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 보호층을 포함한다.

전기화학 셀은 본원에 기재된 다른 성분들을 포함할 수 있다.

- [0396] 일부 실시양태에서, 전기화학 셀은 리튬- 또는 규소-계 애노드, 캐소드(예를 들어, 전기활성 황-함유 물질을 포함하는 캐소드, 인터칼레이션 캐소드), 액체 전해질 및 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 분리막을 포함한다. 전기화학 셀은 본원에 기재된 다른 성분들을 포함할 수 있다.
- [0397] 특정 실시양태에서, 전기화학 셀은 리튬- 또는 규소-계 애노드, 인터칼레이션된 캐소드(예를 들어, 인터칼레이션 종으로서 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 캐소드) 및 전해질(예를 들어, 액체 전해질)을 포함한다. 전기화학 셀은 본원에 기재된 다른 성분들을 포함할 수 있다.
- [0398] 하기 실시예는 본 발명의 특정 실시양태를 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 전체 범위를 예시하지는 않는다.
- [0399] 실시예
- [0400] 본 실시예는 화학식 (I)에서와 같은 화학식을 갖는 각종 이온 전도성 화합물의 전도도 및 조성을 기술한다.
- [0401] **실시예 1**
- [0402] **일반 합성**
- [0403] 실시예 2 내지 3에서 형성되는 이온 전도성 물질에 대해, 다음 절차를 따랐다. 전구체 물질  $\text{Li}_2\text{S}$ (99.9% 순도),  $\text{P}_2\text{S}_5$ (99% 순도),  $\text{FeS}$ (99.9% 순도) 및 원소 황(99.9% 순도)을 각각의 화학량론적 비율로 완전히 혼합하였다.  $\text{FeS}$ 를  $\text{FeS}_2$ 로 산화시키기 위해 이러한 양으로 황을 첨가하였다(예를 들어, 반응 용기에서의 증발로 인한 손실을 보충하기 위해 10% 잉여를 포함함). 할라이드를 포함하는 조성물에서,  $\text{LiCl}$ (99% 순도) 또는  $\text{LiBr}$ (99.9% 순도)을 각각의 화학량론적 양으로 첨가하였다. 다소 작은 반응 배취(전체적으로 5 내지 15g)로 인해, 모타르(mortar) 및 피스틸(pistil)을 사용하여 분말을 조심스럽게 함께 분쇄함으로써 균일하고 미세한 혼합물이 생성되었다.
- [0404] 생성된 혼합물을 밀봉된 스틸 실린더(콘플랫(conflat; CF) 플랜지 상의 Cu 개스킷)에 둘러싸인 유리질(vitreous) 탄소 도가니(crucible)에서 밤새(일반적으로 14 내지 18 시간) 불활성 분위기(Ar)하에 750°C로 가열하였다. 오븐은 (예를 들어, 스틸 반응 용기의 누출이 발생하더라도 바람직하지 않은 부반응을 피하기 위해) Ar로 플러싱되었다. 이어서 스틸 실린더를 열기 전에 반응물을 실온으로 천천히 냉각시켰다. 이론에 구속되지 않으면서, 미 반응 황이 먼저 실린더 벽에서 기체 상으로부터 응축되고 생성물 혼합물로 다시 유입되지 않을 것으로 예상되었다(이러한 이유로, 잉여 황은 개시를 위해 안전하게 사용될 수 있다). 이어서, 반응된 분말을 Ar-충전된 글러브 박스에서 도가니로부터 제거하고 분석을 위해 샘플을 추출하기 전에 분쇄하였다.
- [0405] **분석 방법**
- [0406] EDX 측정은, 샘플의 조성을 확인하고, 예를 들어 반응 용기의 누출의 경우에서의 산화와 같은 바람직하지 않은 부반응으로부터의 불순물 및 오염을 식별하기 위해 수행되었다.
- [0407] 다이에서 압력을 증가시키면서 특정 양의 분말을 조밀화함으로써 분말 전도도 측정을 수행하였다(측정은 2 개의 알루미늄 판 사이에서 이루어지며, 이는 2 개의 알루미늄 판 사이에 개재됨). 매우 높은 압력 값(1" 펄렛 상에서 최대 5t, 약 968.5 bar에 해당)에서 측정 곡선과 실험 전도도 값에서 고려 중인 물질의 벌크 전도도가 외삽되었다.
- [0408] EIS(전자 임피던스 분광법) 측정은, 전체 분말 전도도에 대한 전자 기여와 이온 기여를 구별하도록 동일한 조건 및 설정 하에서 수행되었다.
- [0409] XRD 측정을 사용하여 합성의 성공 및 재현성을 검증하였다(최종 반응 생성물은 결정질임). XRD 패턴은, 리튬계 아지로드라이트를 연상시키는 것으로 나타났다. 일반적으로,  $\text{Li}_{21}\text{SiP}_2\text{S}_{17.5}$ 를 비교에 사용하였다.
- [0410] **실시예 2 - 이온 전도성 화합물**
- [0411]  $\text{Li}_{2x}\text{SiP}_2\text{S}_{x+7}$ ( $x=10-14$ ) 및  $\text{Li}_{21}\text{P}_3\text{S}_{18}$ (비교예 화합물)
- [0412] 전형적인 대표로서  $\text{Li}_{21}\text{SiP}_2\text{S}_{17.5}$ 의 XRD 분말 회절도가 도 2a에 도시되어 있다. 이 패턴은, 리튬 아지로드라이트(입방 상, 스페이스 그룹 F-43m)를 나타내는 몇 가지 예리한 피크를 나타내지만, 일부 잔류  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 여전히 관찰될 수 있다(도 2a에서 화살표로 표시). 보다 밝은 음영의 화살표는,  $\text{Li}_2\text{S}$  위치가 강한 아지로드라이트 신호와 겹치는

것을 나타낸다.

[0413]  $\text{Li}_{21}\text{SiP}_2\text{S}_{17.5}$ (도 2a) 및  $\text{Li}_{21}\text{P}_3\text{S}_{18}$ (도 2b)의 회절도 둘 다의 비교는, 두 화합물 모두 아지로드ایت에 대해 동일한 패턴 특성을 공유한다는 것을 보여준다. 그러나,  $\text{Li}_{21}\text{P}_3\text{S}_{18}$ 의 스펙트럼에서 일부 피크 분할 및 확장이 관찰될 수 있다(화살표로 표시). 이들은 현재 제조 절차에 기초하여 최종 제품에 존재하는 고온(HT) 및 저온(LT) 변형의 존재를 나타내는 것일 가능성이 높다. 이러한 특징들은 매우 다른 전도도( $\text{Li}_{21}\text{SiP}_2\text{S}_{17.5}$ 의 경우 약  $10^{-3}$  S/cm,  $\text{Li}_{21}\text{P}_3\text{S}_{18}$ 의 경우 약  $10^{-6}$  S/cm)와 함께 두 화합물을 구별하는 데 사용할 수 있다.

[0414]  $\text{Li}_x\text{FeP}_2\text{S}_{x/2+7}$  ( $x = 10-22$ )( $x$ 가 10-22이고,  $y$ 가 1이고,  $z$ 가 2이고,  $u$ 가 12-18이고,  $M$ 이 Fe이고,  $Q$ 가 부재이고,  $X$ 가 부재인 화학식 I의 구조를 갖는 실시예 화합물).

[0415] 도 3a 내지 3d는  $\text{Li}_{22}\text{FeP}_2\text{S}_{18}$ ,  $\text{Li}_{18}\text{FeP}_2\text{S}_{16}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$  및  $\text{Li}_{10}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ 의 XRD 분말 회절도이다.  $M$ 이 Si 대신 Fe인 것을 제외하고는, 비교예  $\text{Li}_{22}\text{SiP}_2\text{S}_{18}$ 과 동일한 조성으로 출발하여, 화학식 (I)의 구조를 갖는 화합물을 다양한  $\text{Li}_2\text{S}$  함량으로 합성하였다. 흥미롭게도,  $\text{Li}_{22}\text{FeP}_2\text{S}_{18}$ 의 스펙트럼(도 3a)은 Si-화합물(도 2a)과 같은 아지로드ایت형 결정 구조를 나타내는 동일한 특성 패턴을 보여준다. 그러나, 반응하지 않은  $\text{Li}_2\text{S}$ 에 기인한 매우 강한 피크가 발견될 수 있다(화살표로 표시). 전구체 혼합물에서  $\text{Li}_2\text{S}$ 의 양을 감소시켜 공칭 조성물  $\text{Li}_{18}\text{FeP}_2\text{S}_{16}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$  및  $\text{Li}_{10}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ 의 화합물을 수득하였다. 이들 각각의 XRD 패턴(도 3b 내지 3d)은 화학량론적 조성물에서  $\text{Li}_2\text{S}$ 의 상대적 양이 감소함에 따라 최종 생성물 혼합물에서 잔류 미 반응  $\text{Li}_2\text{S}$ 의 급격한 감소를 나타낸다.  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ 의 XRD 분말 회절도는 Si계 화합물에 대해 기록된 것과 매우 유사한 패턴을 보여준다.

[0416] 도 4는,  $x$ 의 함수( $\text{Li}_2\text{S}$  함량)로서  $\text{Li}_x\text{SiP}_2\text{S}_{x/2+7}$  및  $\text{Li}_x\text{FeP}_2\text{S}_{x/2+7}$ 의 분말 전도도의 비교를 도시한다. 점선은  $\text{Li}_x\text{SiP}_2\text{S}_{x/2+7}$  및  $\text{Li}_x\text{FeP}_2\text{S}_{x/2+7}$  둘 다에 대해 최대 전도도가 발견된 조성을 나타낸다. 측정된 분말 전도도는 XRD 회절도에서 관찰된 것과 동일한 패턴을 따랐다(도 4 및 표 1): 약  $7.5 \cdot 10^{-5}$  S/cm의 전도도는  $\text{Li}_{14}\text{Fe}_2\text{S}_{14}$ 에 대해 측정되었으며, 이는 XRD 패턴(도 2)에서 관찰된 아지로드ایت와 구조적 유사성을 반영하고,  $\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$ 에 대해 약  $1 \cdot 10^{-4}$  S/cm을 측정하였다.

[0417] 표 1:  $\text{Li}_x\text{FeP}_2\text{S}_{x/2+7}$ 의 분말 전도도. 기준 물질로서  $\text{Li}_{21}\text{SiP}_2\text{S}_{17.5}$ 의 전도도 역시 열거되어 있다. 그로스 화학식(gross formula)은, 실시예 1에 전술된 XRD 데이터의 분석, 구조적 XRD 데이터의 리트벨트 리화인먼트(Rietveld refinement) 및 EDX 측정을 기반으로 하여 샘플의 조성을 확인하고 불순물 및 오염을 식별한다.

물질 분류	그로스 화학식	온도(합성 동안) [°C]	전도도 [mS/cm]
Si계 아지로드ایت (기준)	$\text{Li}_{21}\text{SiP}_2\text{S}_{17.5}$	700	약 2.5
Fe계 화합물 (무-할로젠)			
	$\text{Li}_{22}\text{FeP}_2\text{S}_{18}$	700	0.02
	$\text{Li}_{18}\text{FeP}_2\text{S}_{16}$	700	0.049
	$\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$	700	약 0.075
	$\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$	750	약 0.1
	$\text{Li}_{10}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$	700	0.024

[0418]

[0419]  $\text{Li}_{21}\text{SiP}_2\text{S}_{17.5}$  및  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$  화합물 둘 다의 회절도(도 5)의 비교는 특징적인 아지로드ایت 패턴을 나타내며, Fe계 물질의 경우 더 높은  $2\theta$  값으로의 일반적인 피크 이동이 관찰될 수 있다. 이론에 구속되지 않으면서, 이러한 피크 이동은 단위 셀의 수축을 나타낼 수 있으며, 이는 결국 이온 전도성의 상대적인 하락의 원인 중 하나일 수 있다.  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ 의 전자 임피던스 분광법(EIS) 측정이 도 6에 도시되어 있다. 주파수가 낮을수록 두 번째 반



원은 발견되지 않고  $Z''$  값이 선형으로 증가하여 리튬 이온 전도도만이 관여하고 전자 전도도는 관여하지 않음을 나타낸다. 이 측정으로부터 전체 리튬 이온 기여는 약  $8.7 \cdot 10^{-5}$  S/cm로 유도되었다.

[0420] **실시예 3 -  $\text{Li}_x\text{FeP}_2\text{S}_{x/2+7}$  ( $x=10-22$ ) + LiX.**

[0421] 할로젠으로 도핑하는 것은 합성된 아지로드ایت의 전도도를 증가시키는 하나의 실행가능한 전략일 수 있다. 따라서,  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ 는 개시를 위해 선택되었고, 고유(intrinsic) 전도도가 가장 높고 가장 순수한 아지로드ایت형 스펙트럼 패턴을 갖는 (무-할로젠) Fe계 화합물인 것으로 밝혀졌다(실시예 2 참조). 체계적인 방식으로 할로젠 도핑의 영향을 조사하기 위해,  $\text{Li}_2\text{S}$  유닛을  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$  물질에서 LiCl 개체(entity)로 연속적으로 대체하여  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}\text{Cl}_2$  및  $\text{Li}_{11}\text{FeP}_2\text{S}_{11}\text{Cl}_3$ 을 생성하였다. 각각의 XRD 스펙트럼은 도 7a 내지 7d에 도시되어 있다. 흥미롭게도,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$ 을 제조하기 위해  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ 에서 하나의  $\text{Li}_2\text{S}$  유닛을 교체하는 것은, 회절도에서 남아 있는 약한  $\text{Li}_2\text{S}$  신호가 완전히 사라지는 반면, 약하지만 아직 정의되지 않은 다른 피크가 나타난다. 아지로드ایت의 전반적인 전형적인 스펙트럼 패턴은 완전히 보존된다.  $\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}\text{Cl}_2$  및  $\text{Li}_{11}\text{FeP}_2\text{S}_{11}\text{Cl}_3$ 에 대한 LiCl 함량을 각각 증가시키는 것은, LiCl 비율이 증가함에 따라 강도가 증가하기 시작하는 LiCl에 상응하는 스펙트럼 패턴의 출현을 수반한다. 이는, 전체 반응 혼합물에서 불완전한 반응 및 일부 양의 미 반응 LiCl을 나타내며, 이는 경우에 따라 완전한 반응 과정을 유지하면서 하나 이상의  $\text{Li}_2\text{S}$  단위가  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ 에서 대체되지 않을 수 있음을 의미한다.  $\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}\text{Cl}_2$  및  $\text{Li}_{11}\text{FeP}_2\text{S}_{11}\text{Cl}_3$ 의 회절도에 일부 추가 피크가 나타나서 부반응 및 생성물의 양이 증가하고 원하는 아지로드ایت형 스펙트럼 패턴의 후속적인 느린 손실을 나타낸다.

[0422] 이 점에서, 도 8에 도시되고 표 2에 요약된, XRD 패턴에 대해 기재된 결과를 동일한 화합물에 대한 분말 전도도와 비교하는 것은 흥미롭다. 측정된 분말 전도도는  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ 의 경우 약  $7.5 \cdot 10^{-5}$  S/cm에서  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$ 의 경우 약  $2.9 \cdot 10^{-4}$  S/cm로 증가한다.

[0423] XRD 스펙트럼으로부터 예상한 바와 같이,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$ 에 대해 가장 높은 전도도 값이 얻어지며, 가장 순수한 아지로드ایت형 스펙트럼을 나타낸다. 그러나, LiCl의 추가 증가는 생성물 믹스 내에서 반응하지 않은 LiCl의 양이 증가함에도 불구하고 (이러한 측정/합성 절차의 오차 내에서) 전도도의 약간의 감소를 수반한다는 점에 유의해야 한다. 전체 분말 전도도가 순수한 이온임을 나타내기 위해, EIS 스펙트럼이 기록되었다.  $\text{Li}_{11}\text{FeP}_2\text{S}_{11}\text{Cl}_3$ 의 스펙트럼이 예시적으로 도 9에 도시되어 있다. 도 9의 그래프로부터 도출될 수 있는 바와 같이, 전자 전도도는 관찰되지 않지만 약  $6.5 \cdot 10^{-5}$  S/cm의 이온 전도도가 측정된다.

[0424] 표 2

물질 분류	그로스 화학식	온도(합성 동안) [°C]	리튬 이온 전도도 [mS/cm]
Si계 아지로드ایت (기준)	$\text{Li}_{21}\text{SiP}_2\text{S}_{17.5}$	700	약 2.5
Fe계 화합물 (무-할로젠)			
	$\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$	700	0.29
	$\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}\text{Cl}_2$	700	약 0.26
	$\text{Li}_{11}\text{FeP}_2\text{S}_{11}\text{Cl}_3$	750	0.26
	$\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Br}$	700	0.21

[0425]

[0426] 상이한 할로젠 원자의 영향을 확인하기 위해,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Br}$ 을 합성하기 위해 LiCl 대신 LiBr을 사용하였다. XRD 분말 회절도는, 비교의 용이성을 위해  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$  및  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$  둘 모두의 회절도와 함께 도 10에 도시되어 있다.  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Br}$  및  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$ 의 스펙트럼은 서로 매우 유사하며, 둘 다 특징적인 아지로드ایت형 패턴을 보

여준다. "모(parent)" 화합물  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ 의 회절도와 비교하여, 두 경우 모두  $\text{LiCl}$  또는  $\text{LiBr}$ 에 의해 하나의  $\text{Li}_2\text{S}$  단위를 형식적으로 대체하면 XRD 회절도에서 나머지  $\text{Li}_2\text{S}$  신호가 사라진다는 점에 주목하는 것이 흥미롭다.  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Br}$ 의 분말 전도도 측정 값은 약  $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이다.

#### [0427] 실시예 4 - 이온 전도성 화합물

[0428] 표 3은, 본원에 기재된 바와 같이 합성된, 이온 전도성 화합물에 대한 예시적인 전구체의 혼합물, 합성 온도, 전도도 및 그로스 화학식을 요약한다.

[0429] 표 3

그로스 화학식	전도도 (S/cm)	$\text{Li}_2\text{S}$ (중량%)	$\text{FeS}$ (중량%)	$\text{P}_2\text{S}_5$ (중량%)	$\text{LiX} = \text{LiCl}$ 또는 $\text{LiBr}$ (중량%)	과잉 황 (중량%)	합성 온도 (°C)
$\text{Li}_{10}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$	$2.4\text{E-}05$	40	15	39	0	6	700
$\text{Li}_{11}\text{FeP}_2\text{S}_{11}\text{Cl}_3$	$2.6\text{E-}04$	28	13	34	19	5	750
$\text{Li}_{12.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12}$	$5.6\text{E-}05$	50	11	39	0	0	750
$\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}$	$1.9\text{E-}05$	47	15	38	0	0	750
$\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}\text{Cl}_2$	$3.1\text{E-}04$	37	13	33	12	5	700
$\text{Li}_{12}\text{FeP}_2\text{S}_{12}\text{Cl}_2$	$2.1\text{E-}04$	35	13	34	13	5	750
$\text{Li}_{13.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.25}$	$1.2\text{E-}04$	52	11	37	0	0	750
$\text{Li}_{13}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{12}$	$2.6\text{E-}05$	53	8	40	0	0	750
$\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{12.5}$	$1.4\text{E-}04$	49	14	37	0	0	750
$\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Br}$	$1.8\text{E-}04$	39	12	32	12	5	700
$\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$	$2.9\text{E-}04$	41	13	34	6	5	700
$\text{Li}_{14.5}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{13}$	$5.3\text{E-}05$	53	11	36	0	0	750
$\text{Li}_{14}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{12.5}$	$1.8\text{E-}05$	55	7	38	0	0	750
$\text{Li}_{14}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{S}_{12.75}$	$5.1\text{E-}05$	53	11	37	0	0	750
$\text{Li}_{14}\text{Fe}_2\text{PS}_{13.5}$	$2.2\text{E-}05$	47	26	16	0	10	700
$\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{13}$	$8.4\text{E-}05$	51	14	35	0	0	750
$\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$	$4.4\text{E-}05$	48	13	34	0	5	700
$\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$	$1.1\text{E-}04$	48	13	34	0	5	750
$\text{Li}_{15}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_{13}$	$1.6\text{E-}05$	56	7	37	0	0	750
$\text{Li}_{18}\text{FeP}_2\text{S}_{16}$	$4.9\text{E-}05$	54	12	29	0	5	700
$\text{Li}_{22}\text{FeP}_2\text{S}_{18}$	$2.0\text{E-}05$	59	10	26	0	4	700

#### [0430] 실시예 5 - $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ 및 $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{X}$ 의 결정학(X = Cl, Br)

[0431]  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Br}$ , 및  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ 의 샘플을 x-선 회절 측정을 위해 아르곤-충진된 글로브 박스에 넣었다. 소량의 샘플을 마노(agate) 모타르로 분쇄하고 보로실리케이트 유리로 제조된 모세관(힐젠베르크 게엠베하, 외경 0.3 mm 및 0.01 mm 벽 두께)에 채우고 불꽃-밀봉시켰다. 표준 분말 X-선 회절 데이터는, 5-90° 2θ 범위에서 텍트리스 마이텐(DECTRIS MYTHEN) 1K 스트립 검출기가 장착된 STOE 스타디(Stadi) P 분말 회절계에서  $\text{Ge}(111)$ -단색화  $\text{Cu-K}\alpha 1$  방사선(1.540596 Å)을 298K에서 데이비-쉬어러(Debye-Scherrer) 형상으로 기록했다. 토파스 아카데미(Topas Academic) 소프트웨어가 회절 패턴의 분석에 사용되었다.

[0432]  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$  샘플의 측정 결과, 아지로드ایت 구조 유형에 전형적인 격자 패턴  $a = 9.86888(10) \text{ Å}$ 을 갖는 입방 메트릭을 나타내는 회절 패턴이 생성되었다. 아지로드ایت 화합물  $\text{Li}_7(\text{PS}_4)_2\text{S}_2$ 의 구조는 와이코프(Wyckoff) 위치 4b의  $\text{PS}_4^{3-}$ -사면체, 4a 및 4c의  $\text{S}^{2-}$  이온 및 48h의  $\text{Li}^+$  이온을 포함한다(ICSD 421130; 추가 Li 부위는 또 다른 48h 및 24g 부위이다). 실시예 2-3에 기술된 바와 같이, 철은, 예를 들어 Fe에 의해 P를 치환하고 조성물  $\text{Li}_x\text{-M}_y\text{P}_{3-y}\text{S}_{z-t}\text{X}_t$ 의 아지로드ایت 유도체(M = Fe 및 X = Br, Cl)를 합성하는 것과 같은 구조에 혼입될 수 있다. 정량적 리트벨트 분석을 위해 상기 언급된 구조 모델을 출발점으로 사용하였다.

[0433] 리화인먼트의 첫 번째 시도에서, Fe는 그 부위의 완전한 점유를 유지하면서 P를 대체할 수 있었다. 이는, P 부위 상에 15%의 Fe-비율(33% 대신, 공칭 조성물  $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ 로 예상됨)을 갖는 조성물  $\text{Li}_{14.6(5)}(\text{Fe}_{0.15(2)}\text{P}_{0.85(2)}\text{S}_4)_2\text{S}_2$ 를

생성하였다.  $\text{Li}^+$  이온의 점유는 전하 밸런싱(charge balancing)에 예상되고 필요한 값의 두 배(7이 아닌 14)로 리화인먼트되었다. 또한, 상기 구조는 Fe의 영향이 없는 순수한 P-S 결합에 특징적인 2.038 (5) Å의 P/Fe-S 결합 길이를 나타냈다(고체에서의 전형적인 결합 길이는 P-S: 2.04 Å; Fe-S: 2.3-2.4 Å이다). 이러한 결과는 모두, Li 부위에 위치한 Fe 이온(Fe(II) 또는 Fe(III), 뮌스터(Münster) 분광법에 의해 결정됨)에 대한 강한 표시이다. Li 부위에서 Fe를 허용하는 리화인먼트는 표 4 내지 6에 제시된 구조 모델(추정 표준 편차(esd) 포함)을 생성했다.

[0435] 표 4. 두 샘플에 대한 " $\text{Li}_{14}\text{FeP}_2\text{S}_{14}$ "의 리트벨트 리화인먼트 결과(esd는 괄호 안에 표시).

	샘플 1	샘플 2
결정 구조 데이터		
화학식	$\text{Li}_{(1.2)}\text{Fe}_{(0.12)}(\text{PS}_4)_2\text{S}_2$	$\text{Li}_{(1.2)}\text{Fe}_{(0.12)}(\text{PS}_4)_2\text{S}_2$
결정 시스템	입방체	입방체
스페이스 그룹	$F\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$
셀 파라미터 / Å	$a = 9.86811(7)$	$a = 9.86388(10)$
셀 부피 / Å <sup>3</sup>	$V = 960.95(2)$	$V = 961.18(3)$
화학식 유닛 Z / 셀	4	4
구조		
데이터 포인트	7075	7075
관찰된 반사의 개수	35	35
파라미터의 개수	67	77
배경 함수 / 파라미터	이동된 셰비쇼프 / 32	이동된 셰비쇼프 / 32
R 지수	$R_p = 0.02218$	$R_p = 0.02673$
	$wR_p = 0.02966$	$wR_p = 0.03463$
	$R_{\text{bragg}} = 0.0053$	$R_{\text{bragg}} = 0.0045$
	$\text{GoF} = 1.2068$	$\text{GoF} = 1.0384$

[0436]

[0437] 표 5. 샘플 1:  $\text{Li}_{6(6)}\text{Fe}_{(0.6)(12)}(\text{PS}_4)_2$  내의 원자에 대한 원자 좌표, 와이크로프 기호 및 등방성 치환 파라미터  $B_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$ (esd는 괄호 안에 표시).

원자	와이크로프 기호	x	y	z	점유	$B_{\text{iso}}$
P(1)	4b	0.5	0.5	0.5	1	0.82(13)
S(1)	16e	0.8195(3)	0.8195(3)	0.8195(3)	1	1.09(6)
S(2)	4a	0	0	0	1	1.62(12)
S(3)	4d	0.25	0.25	0.25	1	1.27(10)
Li(1)	24g	0.52(12)	0.25	0.25	0.0(13) <sup>f</sup>	1.7(7)
Fe(1)	24g	0.52(12)	0.25	0.25	0.00(12) <sup>f</sup>	1.7(7)
Li(2)	48h	0.1778(17)	0.1789(17)	0.020(3)	0.3(5) <sup>f</sup>	1.7(7)
Fe(2)	48h	0.1778(17)	0.1789(17)	0.020(3)	0.04(5) <sup>f</sup>	1.7(7)
Li(3)	48h	0.091(2)	0.091(2)	0.789(3)	0.2(6) <sup>f</sup>	1.7(7)
Fe(3)	48h	0.091(2)	0.091(2)	0.789(3)	0.01(5) <sup>f</sup>	1.7(7)

[0438]

[0439] 표 6. 샘플 2:  $\text{Li}_{6(6)}\text{Fe}_{(0.6)(12)}(\text{PS}_4)_2$  내의 원자에 대한 원자 좌표, 와이크로프 기호 및 등방성 치환 파라미터  $B_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$ (esd는 괄호 안에 표시).

원자	와이코프 기호	x	y	z	점유	B <sub>eq</sub>
P(1)	4b	0.5	0.5	0.5	1	1.08(14)
S(1)	16e	0.6180(5)	0.6180(5)	0.6180(5)	1	2.18(7)
S(2)	4a	0	0	0	1	2.00(15)
S(3)	4d	0.25	0.25	0.25	1	1.48(12)
Li(1)	24g	0.48(19)	0.25	0.25	0(3) <sup>†</sup>	3.2(7)
Fe(1)	24g	0.48(19)	0.25	0.25	0.0(2) <sup>†</sup>	3.2(7)
Li(2)	48h	0.1768(17)	0.1768(17)	0.025(3)	0.3(6) <sup>†</sup>	3.2(7)
Fe(2)	48h	0.1768(17)	0.1768(17)	0.025(3)	0.0(6) <sup>†</sup>	3.2(7)
Li(3)	48h	0.092(6)	0.092(6)	0.780(8)	0.2(7) <sup>†</sup>	3.2(7)
Fe(3)	48h	0.092(6)	0.092(6)	0.780(8)	0.0(6) <sup>†</sup>	3.2(7)

<sup>†</sup> Li/Fe 점유 개수에서의 높은 오차는 낮은 데이터 대 파라미터 비율에 기인함

[0440]

[0441]

점유에 대한 표준 편차는 높지만 Li 위치에서 Fe에 의한 제 2 리화인먼트로 인한 화학식은 다른 구조 모델(P 위치에서 Fe를 사용함)보다 공칭 구성에 더 근접한다. 결과적으로, 합성 혼합물에 첨가된 모든 Fe가 아지로드ایت 상에 함유되어 있다는 가정은, (비정질 상 및 승화도 고려되어야 하지만) 회절 패턴에서 다른 Fe-함유 상이 검출되지 않았다는 사실에 의해 뒷받침된다. P 위치에서 15%의 Fe를 갖는 구조 모델을 사용하면, 남은 FeS, FeS<sub>2</sub> 또는 다른 Fe-함유 상이 예상될 수 있다. 또한, Li<sup>+</sup> 위치에 Fe 이온을 갖는 구조 모델은 또한 Li<sub>7</sub>(PS<sub>4</sub>)S<sub>2</sub>와 비교하여 Fe-함유상의 격자 파라미터에서 유의한 확대가 없음을 설명할 수 있다. 예를 들어, 이온 반경  $r = 49\text{pm}$ 인 Fe<sup>3+</sup> (CN = 4의 배위 수 (CN))는  $r = 59\text{pm}$  (CN = 4)인 Li<sup>+</sup>의 이온 반경보다 작다. Fe가, 보다 긴 Fe-S 거리로 인해 P를 대체하는 경우, 격자 파라미터의 확장이 예상되는 반면, 상기 개략적으로 설명된 바와 같이, 실험적으로 가장 가능한 작은 수축이 관찰되었다.

[0442]

Br- 및 Cl-샘플로부터 측정된 회절 패턴의 모델링 결과는 표 7 내지 9에 제시되어 있다. 이들 화합물에서, 대부분의 Fe 이온은 Li 위치에 위치하는 것으로 보인다. P-S 거리는 다시 확장을 나타내지 않는다. 이들 샘플로의 Br의 혼입은 성공적으로 수행된 것으로 보인다: 4a 및 4d 위치에서 과량의 전자 밀도가 발견되었고 패턴에서 잔류 LiBr은 발견되지 않았다. 4a 및 4d 위치에서의 S<sup>2-</sup> 및 Cl<sup>-</sup>이 XRD에 의해 구별될 수 없기 때문에, Cl의 혼입은 패턴에서의 LiCl의 부재에 의해 작용 및 간접적으로 제안된 것으로 보인다(예컨대, 이는 동일한 양의 전자 및 따라서 동일한 산란 파워를 가짐). 두 샘플에서 측면 상은 Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 및 리튬 황화철인 것으로 검출되었다. Li<sub>2</sub>S는 이러한 샘플에서 발견되지 않았다.

[0443] 표 7.  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Cl}$  및  $\text{Li}_{13}\text{FeP}_2\text{S}_{13}\text{Br}$ 의 리트벤트 리화인먼트 결과(esd는 괄호 안에 표시).

	X=Cl	X=Br
결정 구조 데이터		
화학식	$\text{Li}_{13.85}\text{Fe}_{10.48}(\text{PS}_4)(\text{S/Cl})_2$	$\text{Li}_{14.2}\text{Fe}_{10.5}(\text{PS}_4)\text{S}_{1.81(3)}\text{Br}_{0.38(3)}$
결정 시스템	입방체	입방체
스페이스 그룹	$F43m$	$F43m$
셀 파라미터 / Å	$a = 9.85716(6)$	$a = 9.90400(6)$
셀 부피 / Å <sup>3</sup>	$V = 957.757(19)$	$V = 971.475(18)$
화학식 유닛 Z / 셀	4	4
구조		
데이터 포인트	7075	7075
관찰된 반사의 개수	35	37
파라미터의 개수	77	80
배경 함수 / 파라미터	이동된 셰비쇼프 / 32	이동된 셰비쇼프 / 32
	$R_p = 0.02900$	$R_p = 0.02583$
	$wR_p = 0.03809$	$wR_p = 0.03673$
R 지수	$R_{\text{bragg}} = 0.0070$	$R_{\text{bragg}} = 0.0033$
	$\text{GoF} = 1.1063$	$\text{GoF} = 1.4319$

[0444]

[0445] 표 8.  $\text{Li}_{14.58}(\text{Fe}_{0.15(2)}\text{P}_{0.85(2)}\text{S}_4)\text{S}_2$  내의 원자에 대한 원자 좌표, 와이크로프 기호 및 등방성 치환 파라미터  $B_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$ (esd는 괄호 안에 표시).

원자	와이크로프 기호	x	y	z	점유	$B_{\text{iso}}$
P(1)	4b	0.5	0.5	0.5	1	0.27(13)
S(1)	16e	0.6197(4)	0.6197(4)	0.6197(4)	1	1.79(9)
S/Cl(2)	4a	0	0	0	1	1.48(14)
S/Cl(3)	4d	0.25	0.25	0.25	1	0.77(16)
Li(1)	24g	0.5(11)	0.25	0.25	0(2) <sup>†</sup>	0.4(8)
Fe(1)	24g	0.5(11)	0.25	0.25	0.00(18) <sup>†</sup>	0.4(8)
Li(2)	48h	0.1711(11)	0.1711(11)	0.0287(16)	0.0(8) <sup>†</sup>	0.4(8)
Fe(2)	48h	0.1711(11)	0.1711(11)	0.0287(16)	0.06(7) <sup>†</sup>	0.4(8)
Li(3)	48h	0(12)	0(12)	0.735(10)	0.1(11) <sup>†</sup>	0.4(8)
Fe(3)	48h	0(12)	0(12)	0.735(10)	0.00(10) <sup>†</sup>	0.4(8)

<sup>†</sup> Li/Fe 점유 개수에서의 높은 오차는 낮은 데이터 대 파라미터 비율에 기인함

[0446]

[0447] 표 9.  $\text{Li}_{7.0}(\text{Fe}_{0.15(2)}\text{P}_{0.85(2)}\text{S}_4)\text{S}_{1.731(18)}\text{Br}_{0.269(18)}$  내의 원자에 대한 원자 좌표, 와이크로프 기호 및 등방성 치환 파라미터  $B_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$ (esd는 괄호 안에 표시).

원자	와이코프 기호	x	y	z	점유	$B_{iso}$
P(1)	4b	0.5	0.5	0.5	1	1.40(19)
S(1)	16e	0.6189(6)	0.6189(6)	0.6189(6)	1	2.24(14)
S(2)	4a	0	0	0	0.76(18)	2.1(2)
Br(2)	4a	0	0	0	0.24(18)	2.1(2)
S(3)	4d	0.25	0.25	0.25	0.85(3)	1.1(3)
Br(3)	4d	0.25	0.25	0.25	0.15(3)	1.1(3)
Li(1)	24g	0.46(12)	0.25	0.25	0(4) <sup>†</sup>	0.6(11)
Fe(1)	24g	0.46(12)	0.25	0.25	0.0(4) <sup>†</sup>	0.6(11)
Li(2)	48h	0.177(3)	0.177(3)	0.023(4)	0.1(18) <sup>†</sup>	0.6(11)
Fe(2)	48h	0.177(3)	0.177(3)	0.023(4)	0.04(16) <sup>†</sup>	0.6(11)
Li(3)	48h	0.103(10)	0.103(10)	0.803(16)	0.0(3) <sup>†</sup>	0.6(11)
Fe(3)	48h	0.103(10)	0.103(10)	0.803(16)	0.00(3) <sup>†</sup>	0.6(11)

[0448]

[0449]

본 발명의 몇몇 실시양태가 본원에서 기술되고 예시되었지만, 당업자는 본원에 기재된 기능을 수행하고/하거나 본원에 기재된 결과 및/또는 하나 이상의 이점을 얻기 위한 다양한 다른 수단 및/또는 구조를 쉽게 구상할 것이며, 각각의 이러한 변형 및/또는 수정은 본 발명의 범주 내에 있는 것으로 간주된다. 보다 일반적으로, 당업자들은 본원에 기재된 모든 파라미터들, 치수들, 물질들 및 구성들이 예시적인 것으로 의도되고 실제 파라미터들, 치수들, 물질들 및/또는 구성들은 본 발명의 교시가 사용되는 특정 적용례(들)에 따라 달라질 것이라는 점을 쉽게 이해할 것이다. 당업자라면 일상적인 실험을 사용하거나 본원에 기재된 본 발명의 특정 실시양태에 대한 많은 균등물을 사용하여 알 수 있거나 확인할 수 있을 것이다. 따라서, 전술한 실시양태는 단지 예시로서 제공되며, 첨부된 청구 범위 및 이에 상응하는 균등 범위 내에서, 본 발명은 구체적으로 설명되고 청구된 것과 달리 실시될 수 있음을 이해해야 한다. 본 발명은 본원에 기재된 각각의 개별적인 특징, 시스템, 물품, 물질, 키트 및/또는 방법에 관한 것이다. 또한, 이러한 특징, 시스템, 물품, 물질, 키트 및/또는 방법이 상호 불일치하지 않는 경우, 둘 이상의 상기 특징, 시스템, 물품, 물질, 키트 및/또는 방법의 임의의 조합이 본 발명의 범주 내에 포함된다.

[0450]

본원에 정의되고 사용된 모든 정의가 사전적 정의, 참조로 인용된 문헌에서의 정의 및/또는 정의된 용어의 통상적인 의미에 우선하는 것으로 이해해야 한다.

[0451]

본원 명세서 및 청구범위에서 사용된 단수형 표현은, 달리 명확히 기재되지 않는 한, "하나 이상"이 존재함을 의미하는 것으로 이해해야 한다.

[0452]

본원 명세서 및 청구범위에서 사용된 "및/또는"이라는 문구는 함께 결합된 요소들 중 "어느 하나 또는 둘 다", 즉, 어떤 경우에는 결합적으로 존재하고 다른 경우에는 분리적으로 존재하는 요소를 의미하는 것으로 이해해야 한다.

[0453]

"및/또는"과 함께 열거된 여러 요소들도 동일한 방식, 즉, 함께 결합된 요소들의 "하나 또는 그 이상"으로 해석되어야 한다. 구체적으로 식별된 요소와 관련이 있는지 여부와 상관없이 "및/또는"이라는 문구에 의해 구체적으로 식별되는 요소들 이외에 다른 요소들도 임의적으로 존재할 수 있다. 따라서, 비-제한적인 예로서, "포함하는"과 같은 개방형 용어와 함께 사용될 때, "A 및/또는 B"라는 표현은, 일 실시양태에서, A만(임의적으로 B 이외의 요소들을 포함함); 다른 실시양태에서는 B만(임의적으로 A 이외의 요소들을 포함함); 또 다른 실시양태에서는 A 및 B 둘 다(임의적으로 다른 요소들을 포함함) 등을 나타낼 수 있다.

[0454]

본원 명세서 및 청구범위에 사용된 "또는"은 상기에서 정의된 "및/또는"과 동일한 의미를 갖는 것으로 이해해야 한다. 예를 들어, 목록에서 항목들을 분리할 때, "또는" 또는 "및/또는"은 포괄적인 것으로 해석되어야 하며, 즉 여러 개의 또는 목록의 요소들 중 하나 이상을 포함하지만, 여러 개의 또는 목록의 요소 중 하나 초과 및 임의적으로는 열거되지 않은 부가적인 항목까지 포함할 수 있는 것으로 해석되어야 한다. "오직 하나" 또는 "정확히 하나" 또는 청구범위에 사용되는 "~로 이루어진"과 같이 달리 명확히 표시된 용어는 여러 또는 목록의 요소들 중 정확히 하나의 요소만을 포함하는 것을 의미할 것이다. 일반적으로, 본원에 사용된 "또는"이라는 용어가 예를 들어 "둘 중 하나", "중 하나", "중 단지 하나" 또는 "중 정확하게 하나"와 같은 배타적인 용어 앞에 사용되는 경우, 배타적인 대안(즉, 하나 또는 다른 하나, 그러나 둘 다는 안됨)을 의미하는 것으로만 해석될 것이다. 청구범위에 사용된 "~으로 본질적으로 이루어진"은 특허법 분야에 사용되는 바와 같은 통상적인 의미를



갖는다.

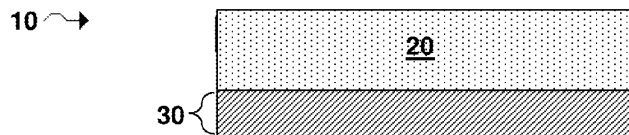
[0455] 본원 명세서 및 청구범위에서 사용될 때, 하나 이상의 요소들의 목록과 관련하여 "하나 이상"이라는 어구는, 요소의 목록에서 요소들 중 하나 이상으로부터 선택된 하나 이상의 요소를 의미하고, 필수적이지는 않지만, 요소의 목록 중 요소의 임의의 조합을 배제하지 않고 요소들의 목록 중에 구체적으로 열거된 모든 요소 및 각각의 요소들 중 하나 이상을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 상기 정의는 또한, 구체적으로 확인된 요소들과 관련되거나 관련되지 않거나, "하나 이상"이라는 어구가 지칭하는 요소의 목록에서 구체적으로 확인되는 요소 이외에 요소들이 선택적으로 존재할 수도 있음을 허용한다. 따라서, 비-제한적인 예로서, "A 및 B 중 하나 이상"(또는 동등하게, "A 또는 B 중 하나 이상", 또는 동등하게, "A 및/또는 B 중 하나")은, 하나의 실시양태에서, 어떠한 B도 존재하지 않으면서(임의적으로 B 이외의 요소를 포함함), 하나 초과를 임의적으로 포함하는, 하나 이상의 A를 지칭하거나; 또 다른 실시양태에서, 어떠한 A도 존재하지 않으면서(임의적으로 A 이외의 요소를 포함함), 하나 초과를 선택적으로 포함하는, 하나 이상의 B를 지칭하거나; 또 다른 실시양태에서, 하나 초과를 선택적으로 포함하는, 하나 이상의 A 및 하나 초과를 임의적으로 포함하는 하나 이상의 B(임의적으로, 다른 요소를 포함함)를 지칭할 수 있다.

[0456] 달리 명확히 지시되지 않는 한, 하나 초과를 단계 또는 작용을 포함하는 본원에 청구된 임의의 방법에서, 방법의 단계 또는 작용의 순서는 반드시 상기 방법의 단계 또는 작용이 기재되는 순서에 한정되는 것은 아니라는 것을 이해해야 한다.

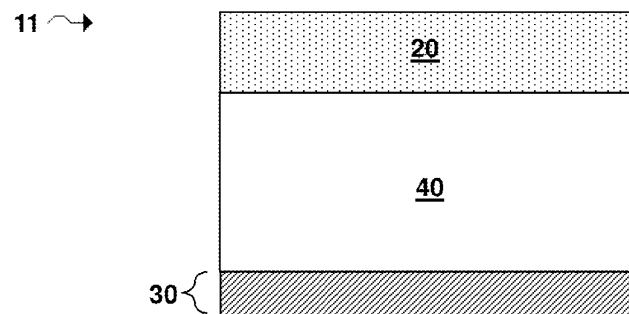
[0457] 전술한 명세서뿐만 아니라 청구범위에서, "포함하는", "비롯한", "수반하는", "갖는", "함유하는", "포괄하는", "보유하는", "~로 구성된" 등의 모든 전이 어구(transitional phrase)는, 개방형으로, 즉 이로서 한정하는 것이 아니라 이를 포함하는 것으로 이해되어야만 한다. 단지 "~으로 이루어진" 및 "~으로 본질적으로 이루어진"과 같은 전이 어구는, 미국 특허청의 특허심사지침서 섹션 2111.03.에 개시된 바와 같이, 각각 폐쇄형 또는 반-폐쇄형 어구가 된다.

## 도면

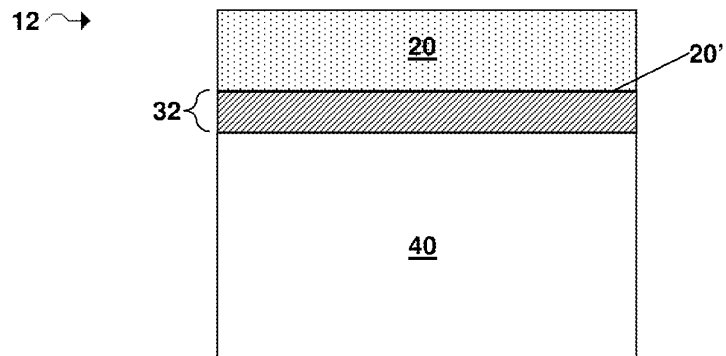
### 도면1a



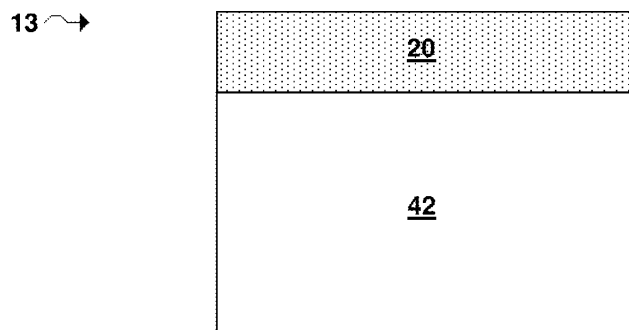
### 도면1b



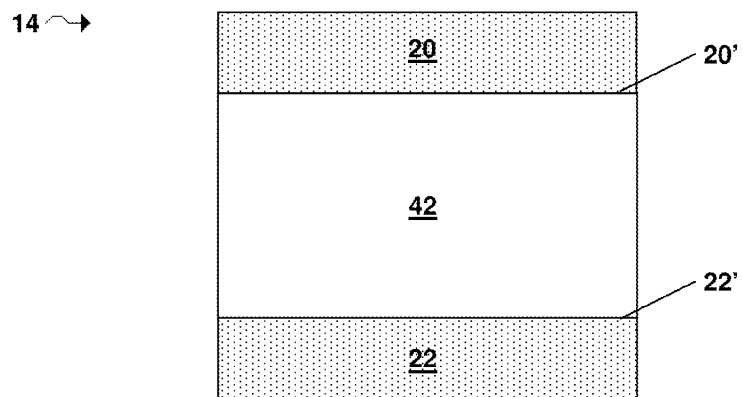
도면1c



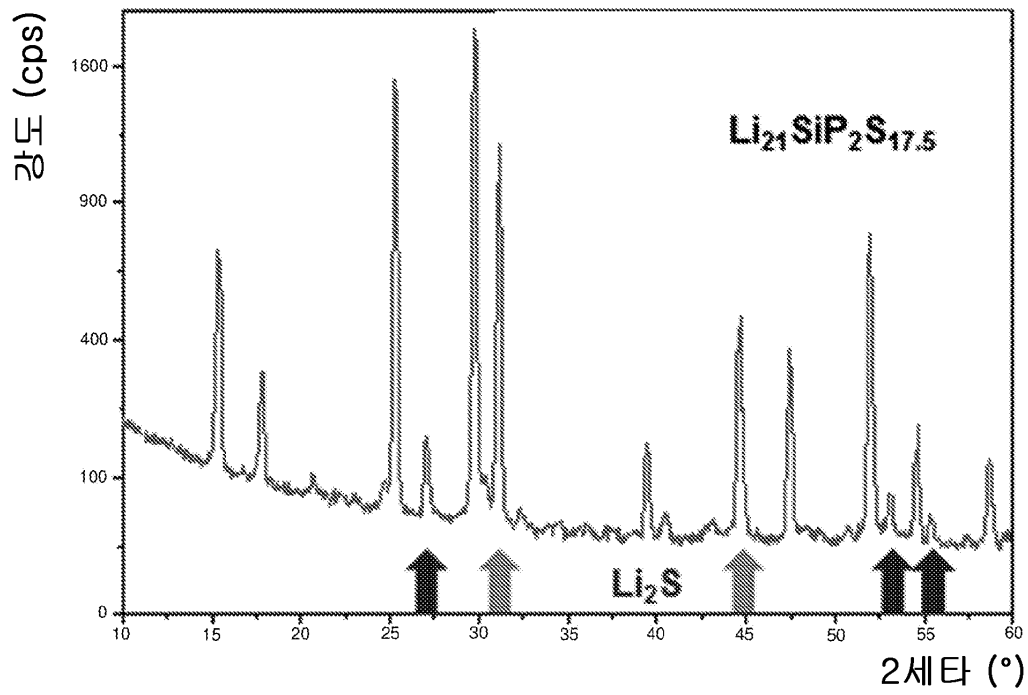
도면1d



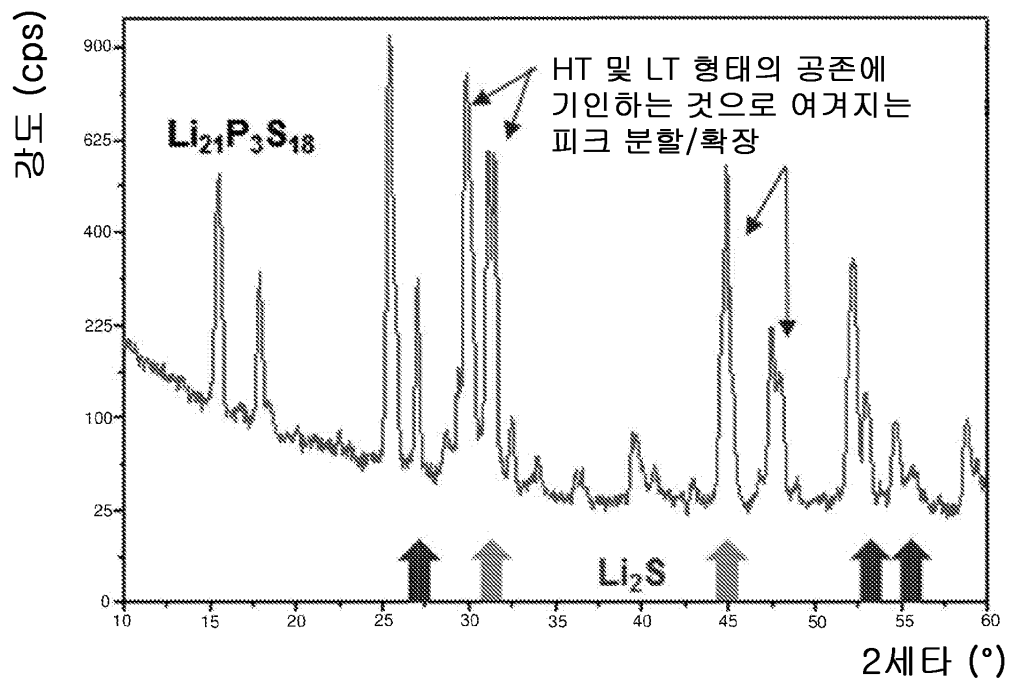
도면1e



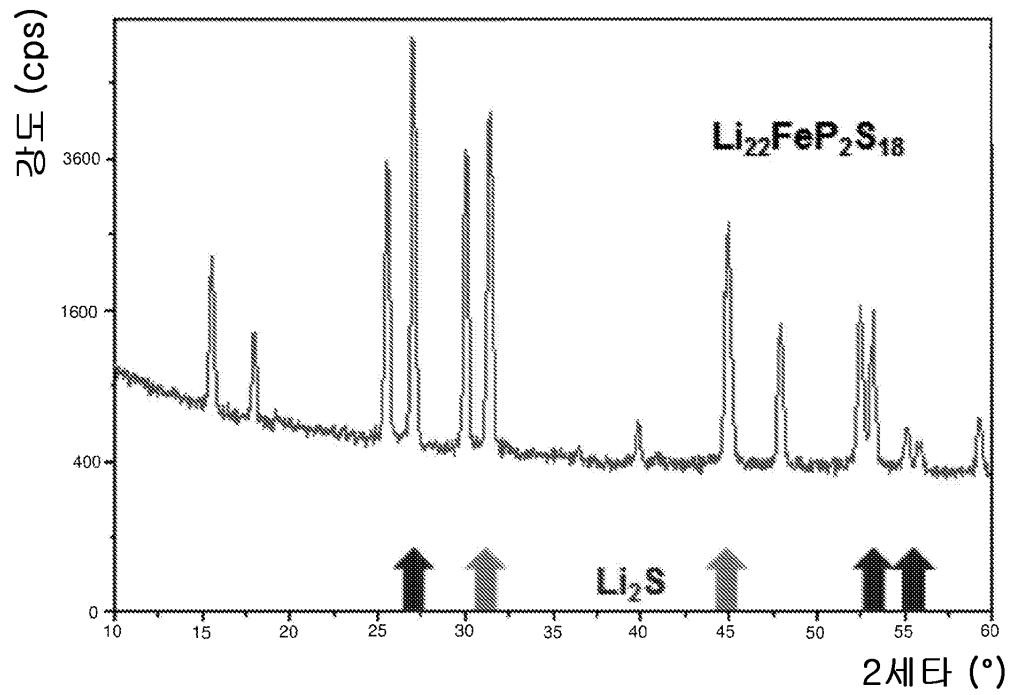
도면2a



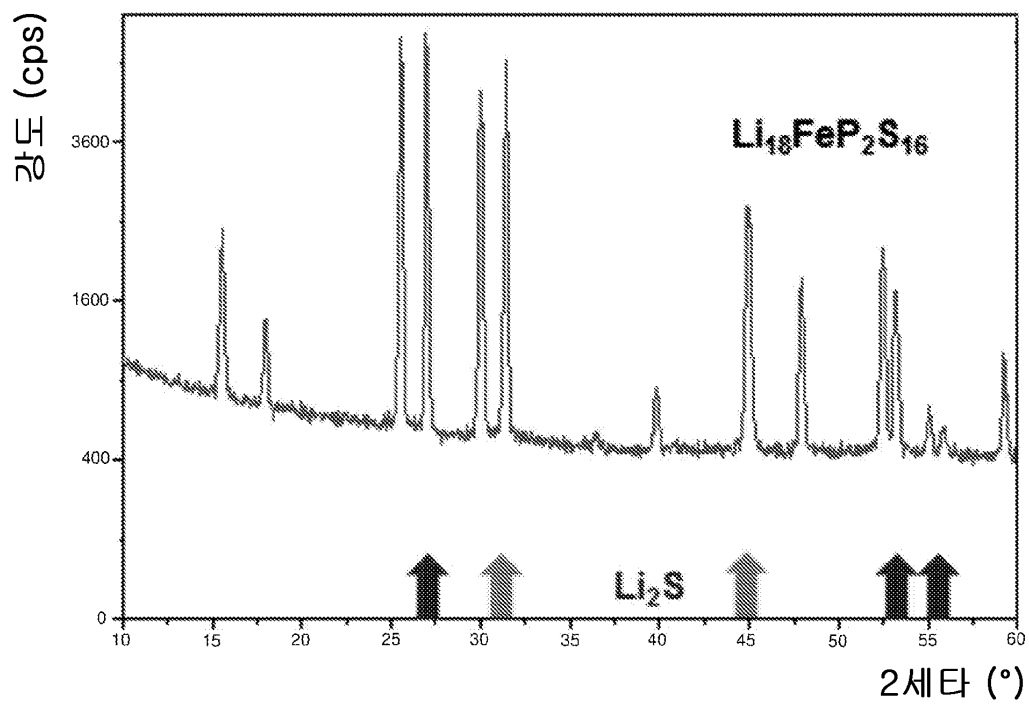
도면2b



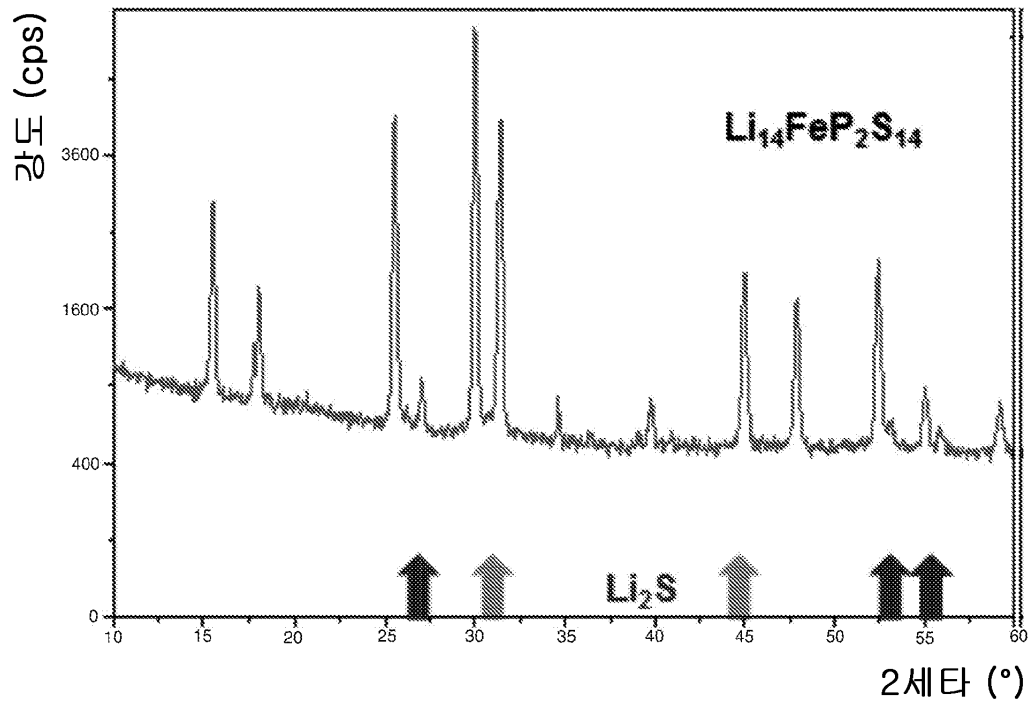
도면3a



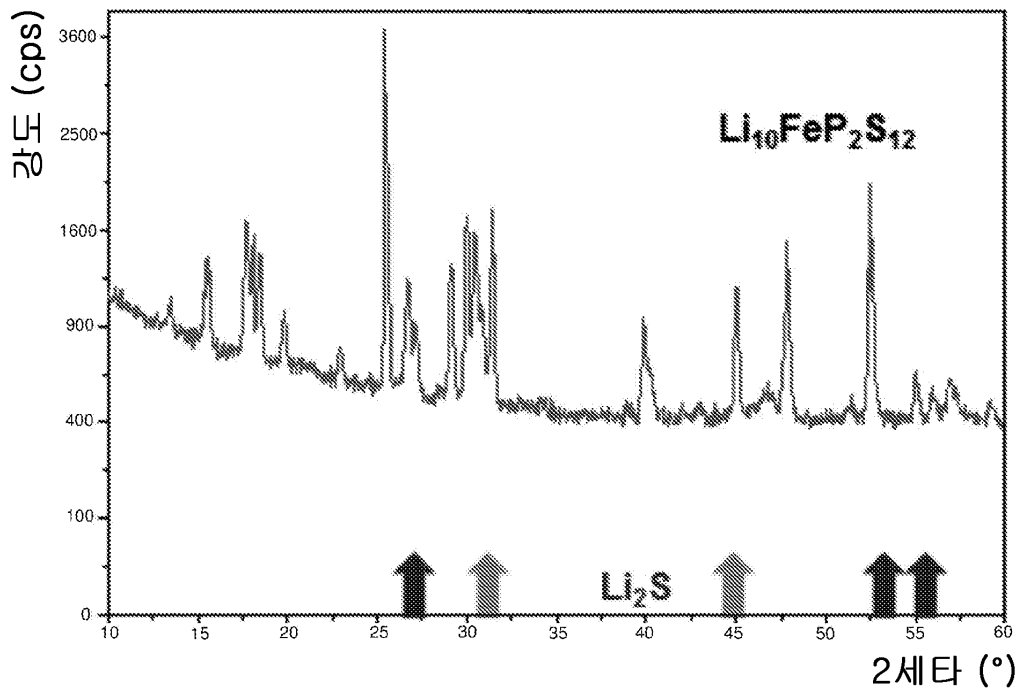
도면3b



도면3c

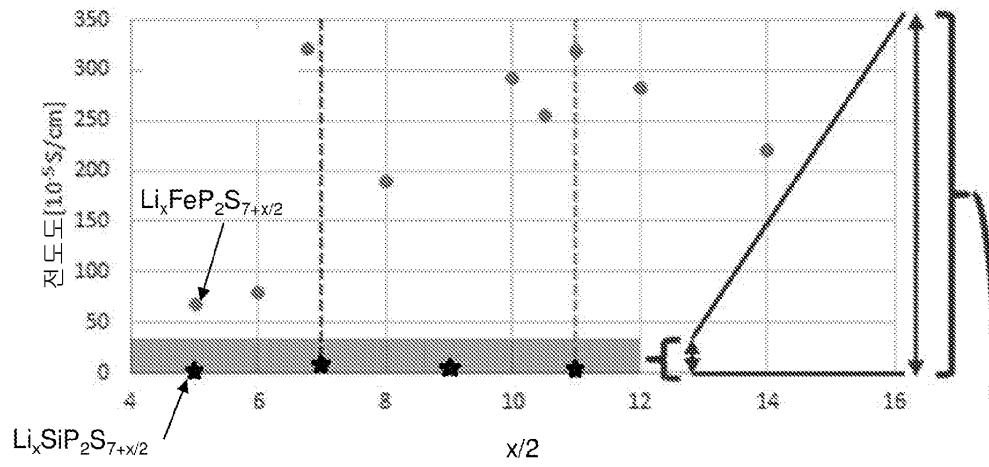


도면3d

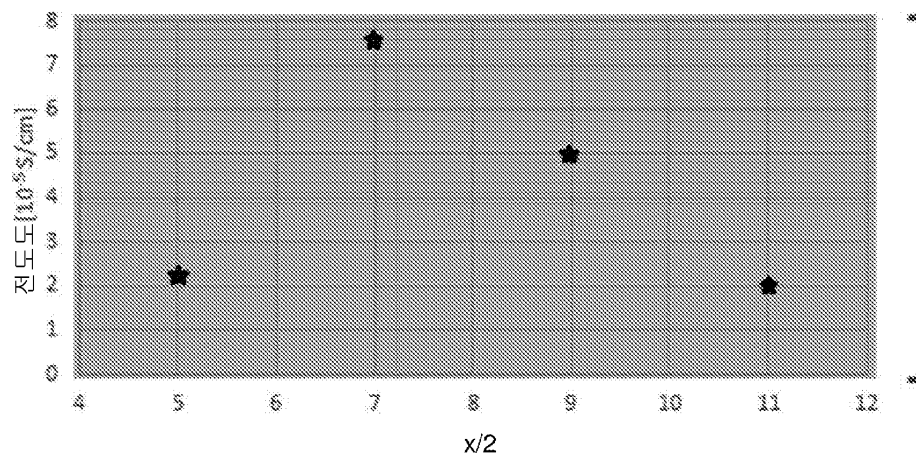


도면4

(a)

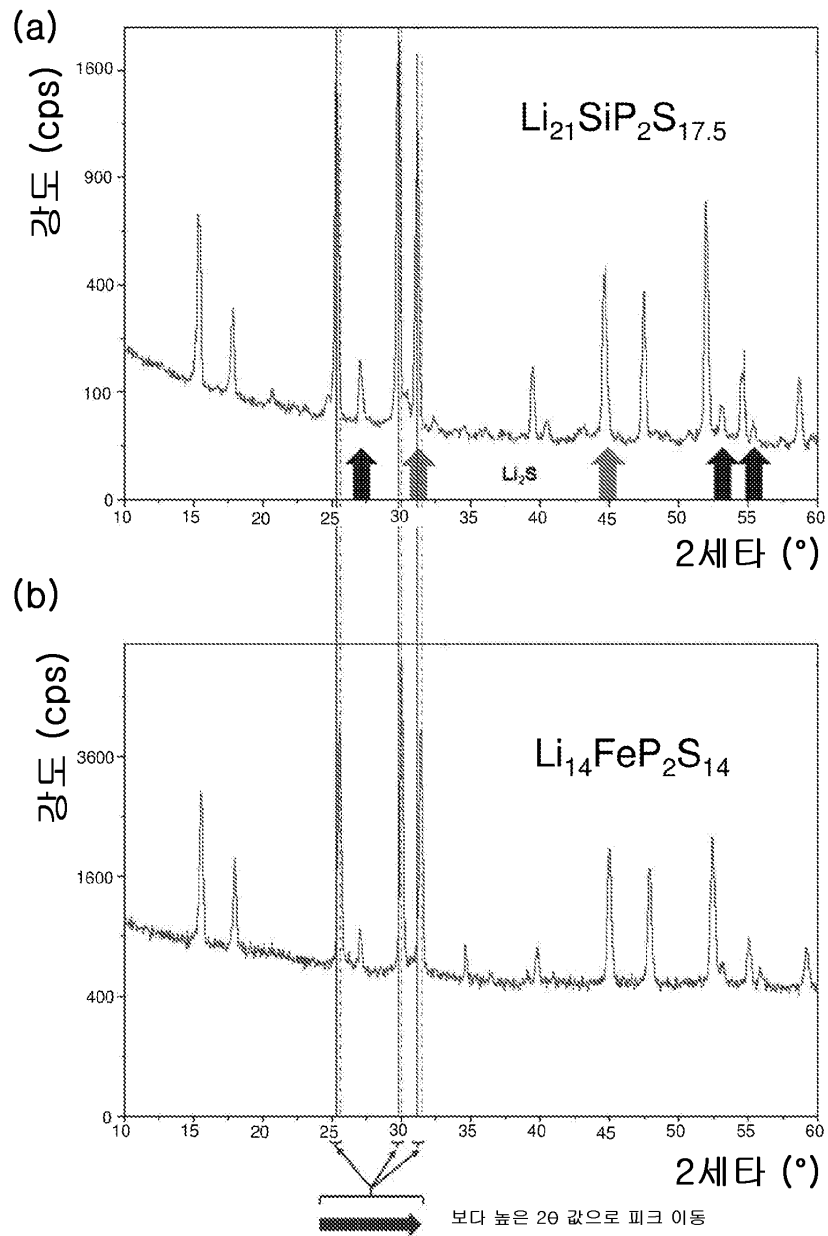


(b)

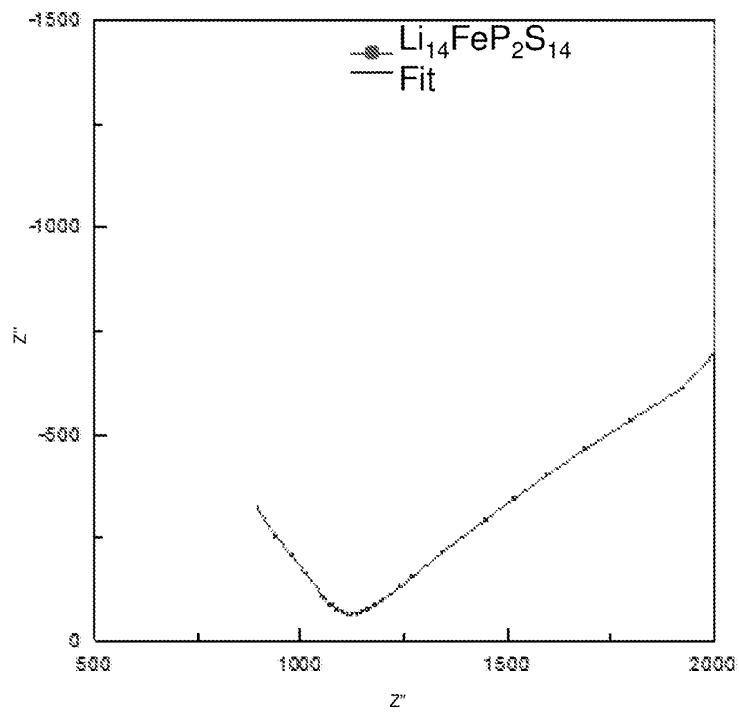




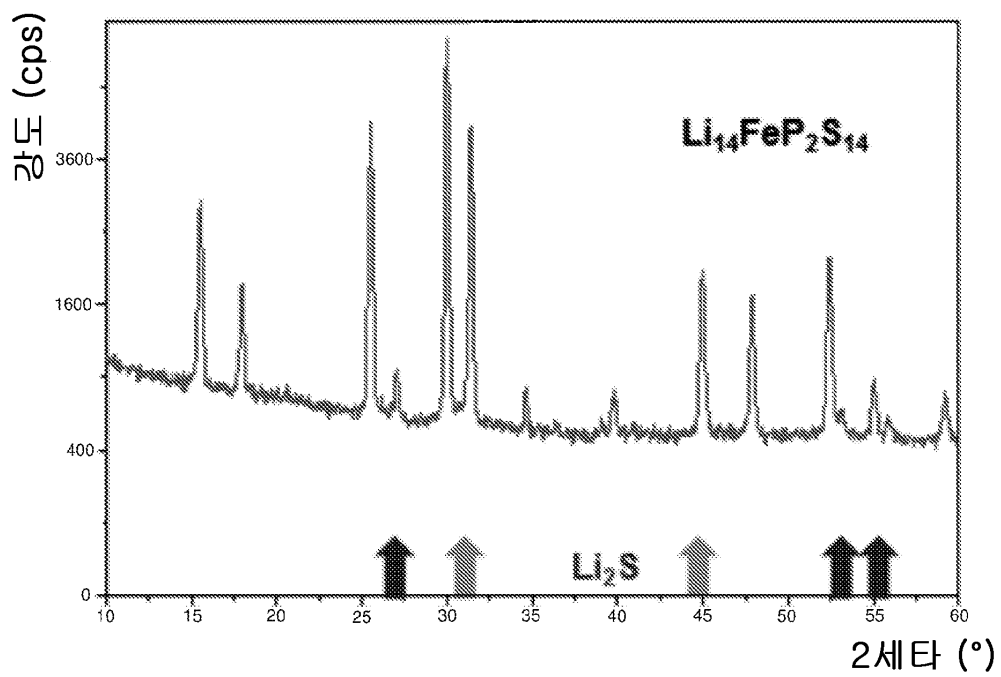
도면5



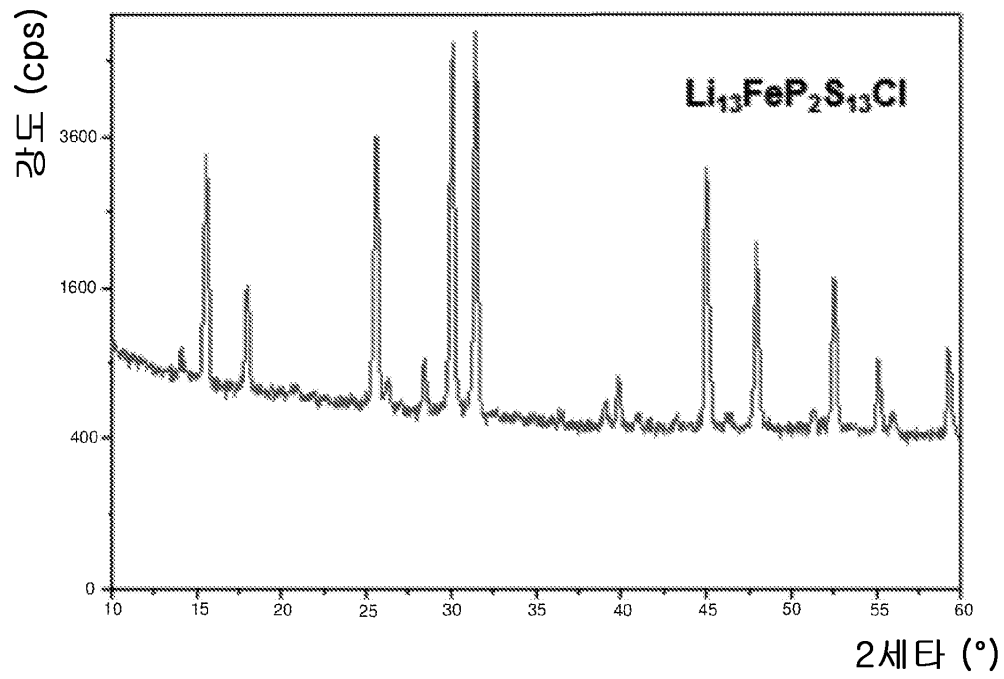
도면6



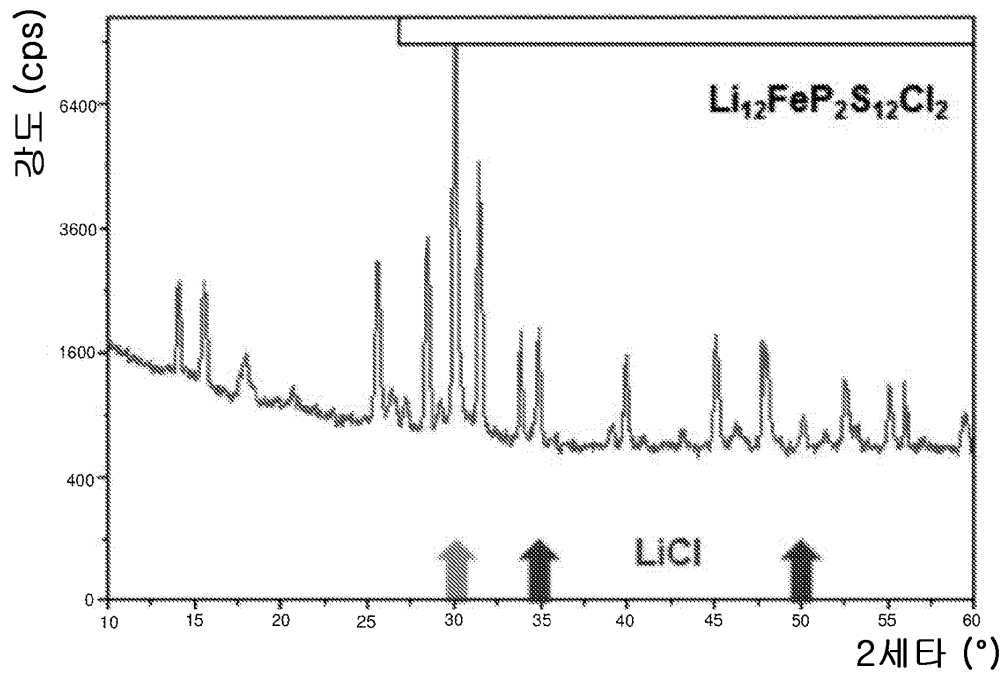
도면7a



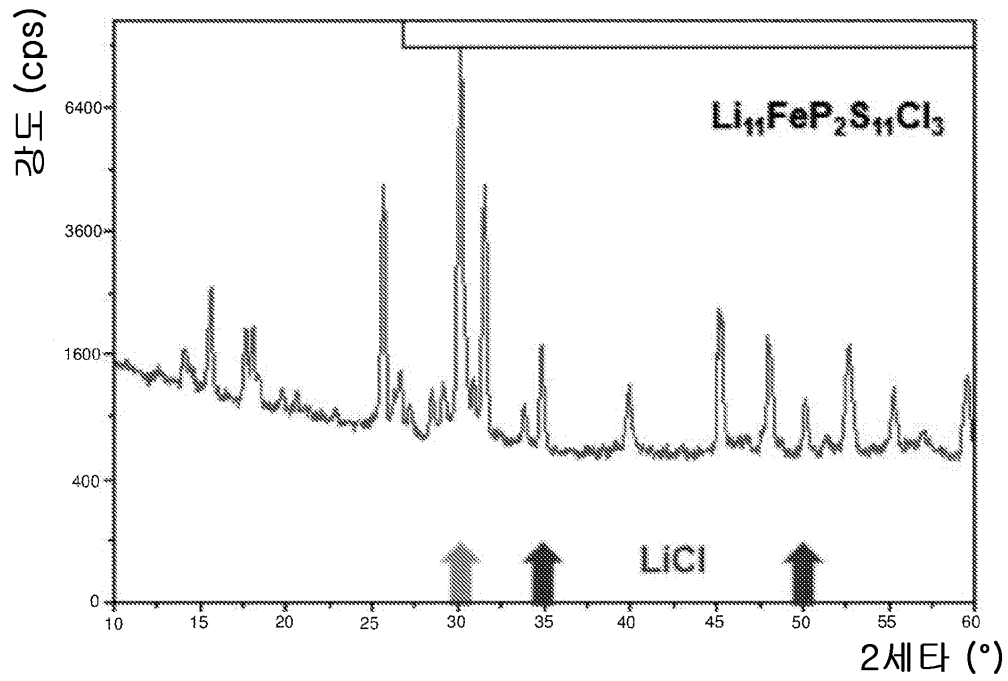
도면7b



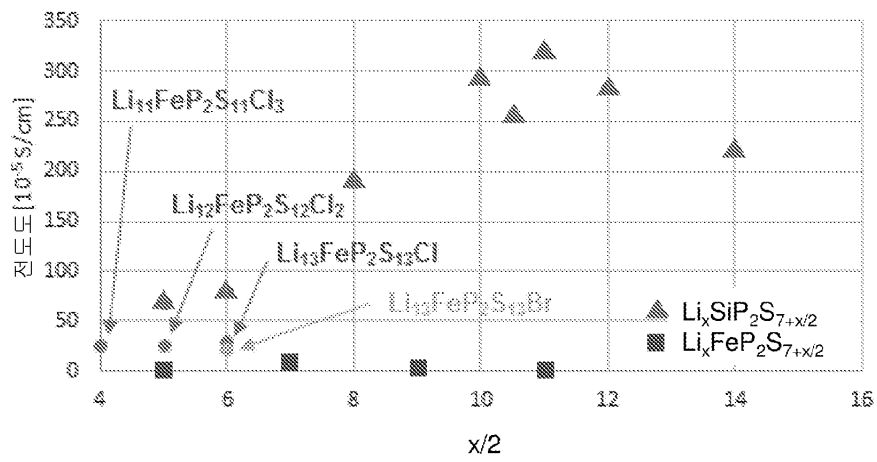
도면7c



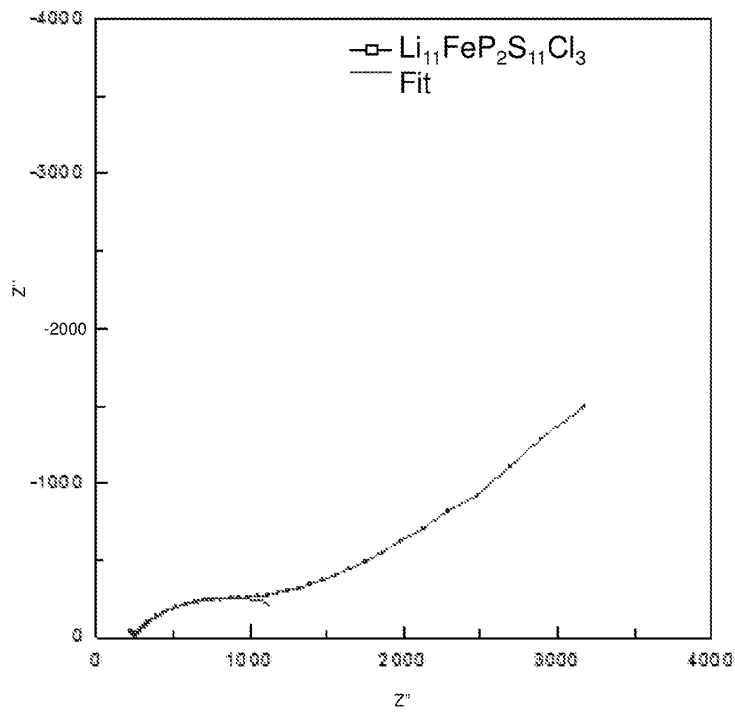
도면7d



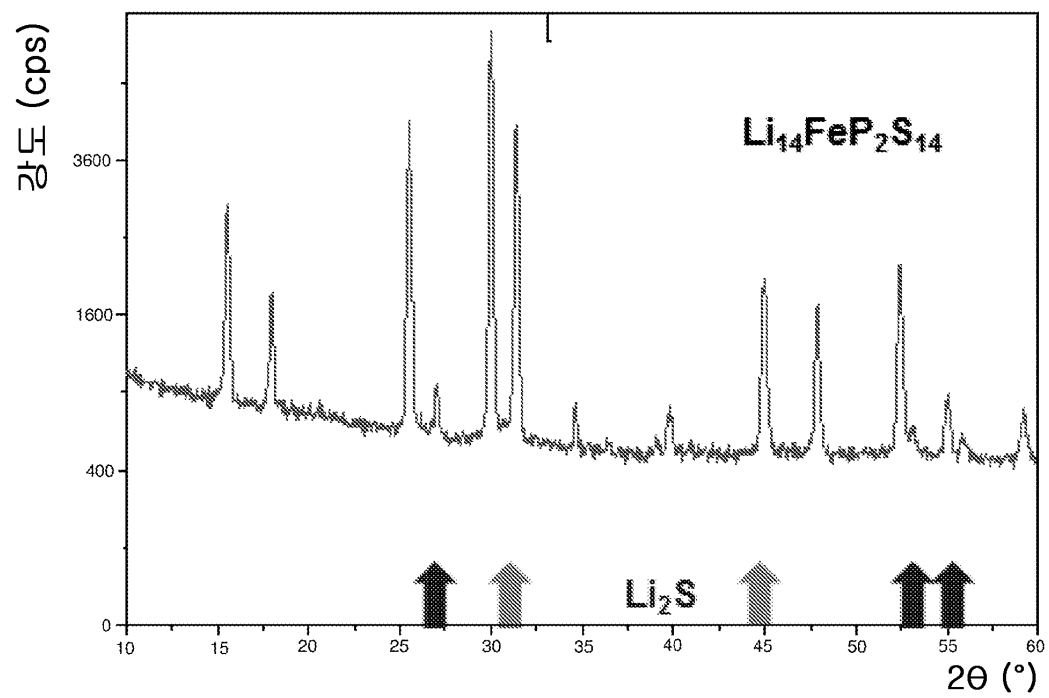
도면8



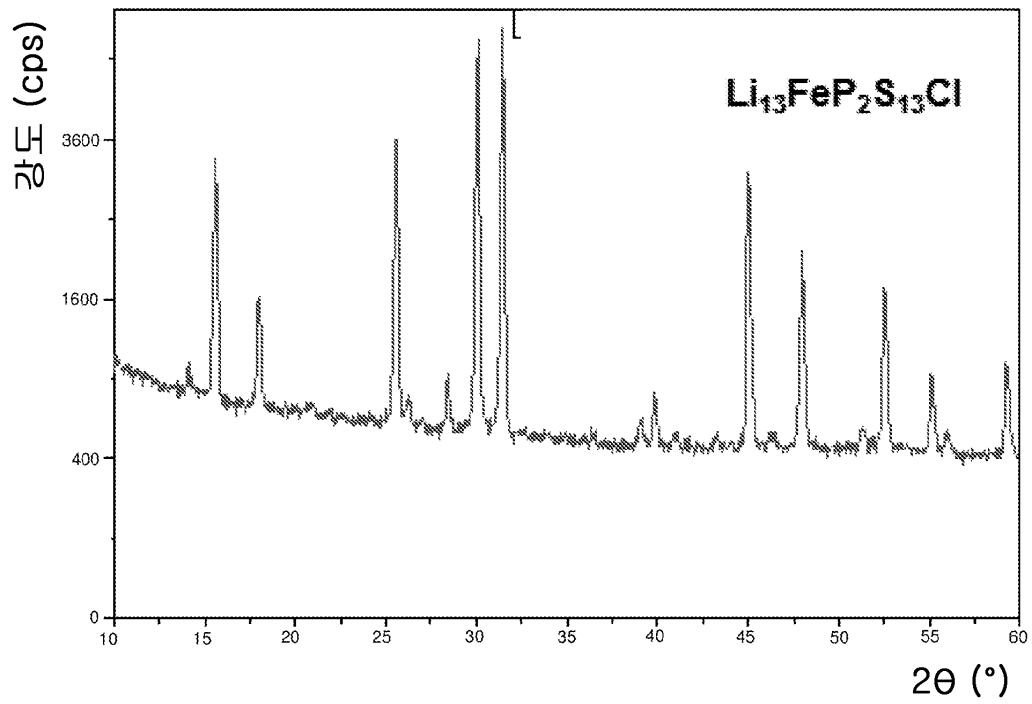
도면9



도면10a



도면10b



도면10c

