



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0125616
(43) 공개일자 2024년08월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01B 25/30 (2006.01)
C01B 25/39 (2006.01) C01D 15/04 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01B 25/30 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7023838
- (22) 출원일자(국제) 2022년12월15일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년07월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2022/086072
- (87) 국제공개번호 WO 2023/111138
국제공개일자 2023년06월22일
- (30) 우선권주장
21215717.6 2021년12월17일
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
바스프 에스이
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎬 38
- 칼스루헤 인스티투트 뒤어 테흐놀로지
독일 칼스루헤 카이저슈트라쎬 12 (우: 76131)
- (72) 발명자
린 징
독일 76131 칼스루헤 카이저슈트라쎬 12
- 스트라우스 플로리안
독일 76131 칼스루헤 카이저슈트라쎬 12
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
제일특허법인(유)

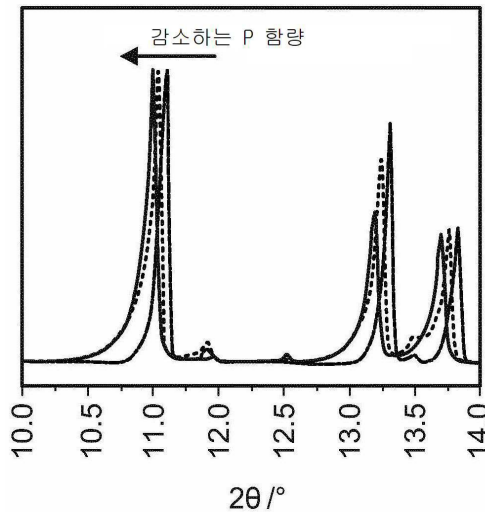
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온-전도성 고체 물질

(57) 요약

본 발명은 리튬 이온에 대한 이온 전도성을 갖는 고체 물질, 상기 고체 물질을 제조하는 방법, 전기화학 전지용 고체 전해질로서 상기 고체 물질의 용도, 상기 고체 물질을 포함하는 전기화학 전지를 위한 캐소드, 애노드 및 분리막으로 이루어진 균으로부터 선택되는 고체 구조물, 및 이러한 고체 구조물을 포함하는 전기화학 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1b



(52) CPC특허분류

C01B 25/39 (2013.01)

C01D 15/04 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(72) 발명자

브레제신스키 토르스텐

독일 76131 칼스루헤 카이저슈트라쎄 12

콘드라코프 알렉산더

독일 67056 루드비히스하펜 칼-보쉬-슈트라쎄 38

명세서

청구범위

청구항 1

하기 모 조성(parent composition)으로부터 유래하는 조성을 갖는 고체 물질:



상기 식에서,

X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종 이상이고;

Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종 이상이고;

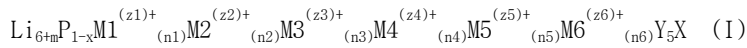
P의 10 내지 90 원자%는 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온에 의해 치환되고;

상기 군 중 3개 이상 6개 이하의 상이한 양이온이 존재한다.

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 화학식 I에 따른 조성을 갖는 고체 물질:



상기 식에서,

X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 F, Cl, Br 및 I 중 1종이고;

Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 O, S, Se 및 Te 중 1종이고;

$\text{M1}^{(z1)+}$ 내지 $\text{M6}^{(z6)+}$ 는 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

(n1) 내지 (n3)은 각각 0.05 내지 0.3 범위의 수이고;

(n4)는 0, 또는 0.05 내지 0.3 범위의 수이고;

(n5)는 0, 또는 0.05 내지 0.3 범위의 수이고;

(n6)은 0, 또는 0.05 내지 0.3 범위의 수이고;

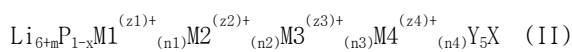
(n1), (n2), (n3), (n4), (n5) 및 (n6)은 서로 독립적으로 선택되며, $x = (n1) + (n2) + (n3) + (n4) + (n5) + (n6)$ 이고, 이때 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고;

$m = 5 - [5*(1-x) + (z1*n1) + (z2*n2) + (z3*n3) + (z4*n4) + (z5*n5) + (z6*n6)]$ 이다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

하기 화학식 II에 따른 조성을 갖는 고체 물질:



상기 식에서,

X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 F, Cl, Br 및 I 중 1종이고;

Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 O, S, Se 및 Te 중 1종이고;

$M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 는 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

(n1) 내지 (n3)은 각각 0.05 내지 0.3 범위의 수이고;

(n4)는 0, 또는 0.05 내지 0.3 범위의 수이고;

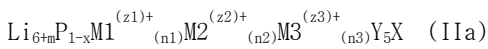
(n1), (n2), (n3) 및 (n4)는 서로 독립적으로 선택되며, $x = (n1) + (n2) + (n3) + (n4)$ 이고, 이때 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고;

$m = 5 - [5*(1-x) + (z1*n1) + (z2*n2) + (z3*n3) + (z4*n4)]$ 이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

하기 화학식 IIa에 따른 조성을 갖는 고체 물질 및 하기 화학식 IIb에 따른 조성을 갖는 고체 물질로부터 선택되는 고체 물질:



[상기 식에서,

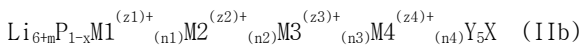
X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되고, 바람직하게는 I이고;

Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되고, 바람직하게는 S이고;

$M1^{(z1)+}$ 내지 $M3^{(z3)+}$ 는 Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 Sb^{5+} 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

(n1) 내지 (n3)은 각각 0.05 내지 0.3 범위의 수이고, 이때 (n1), (n2) 및 (n3)은 서로 독립적으로 선택되며, $x = (n1) + (n2) + (n3)$ 이고, $0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고;

$m = 5 - [5*(1-x) + (z1*n1) + (z2*n2) + (z3*n3)]$ 이다]



[상기 식에서,

X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되고, 바람직하게는 I이고;

Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되고, 바람직하게는 S이고;

$M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 는 Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 Sb^{5+} 이고;

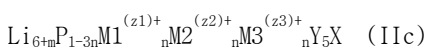
(n1) 내지 (n4)는 각각 0.05 내지 0.3 범위의 수이고, 이때 (n1), (n2), (n3) 및 (n4)는 서로 독립적으로 선택되며, $x = (n1) + (n2) + (n3) + (n4)$ 이고, $0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고;

$m = 5 - [(5*(1-x) + (z1*n1) + (z2*n2) + (z3*n3) + (z4*n4)]$ 이다].

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

하기 화학식 IIc에 따른 조성을 갖는 고체 물질 및 하기 화학식 IId에 따른 조성을 갖는 고체 물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 고체 물질:



[상기 식에서,

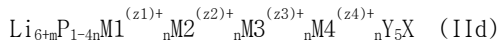
X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되고, 바람직하게는 I이고;

Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되고, 바람직하게는 S이고;

$M1^{(z1)+}$ 내지 $M3^{(z3)+}$ 는 Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 Sb^{5+} 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

n 은 0.05 내지 0.3, 바람직하게는 0.2 내지 0.28 범위의 수이고;

$m = 5 - [5*(1-x) + n*(z1 + z2 + z3)]$ 이다]



[상기 식에서,

X 는 Cl, Br 및 I로부터 선택되고, 바람직하게는 I이고;

Y 는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되고, 바람직하게는 S이고;

$M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 는 Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 Sb^{5+} 이고;

n 은 0.05 내지 0.22, 바람직하게는 0.15 내지 0.21 범위의 수이고;

$m = 5 - [5*(1-x) + n*(z1 + z2 + z3 + z4)]$ 이다].

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

아기로드ایت(argyrodite) 구조를 갖는 결정질 상을 포함하는 고체 물질.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고체 물질의 제조 방법으로서,

(a) (1) 리튬의 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드 및 텔루라이드 중 1종 이상;

(2) 인의 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드 및 텔루라이드 중 1종 이상;

(3) X 가 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 LiX ;

(4) Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 3개 이상 6개 이하의 양이온의 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드 및 텔루라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물; 및

(5) 임의적으로, 원소 형태의 S, Se 및 Te 중 1종 이상

인 전구체를 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계로서,

상기 반응 혼합물에서, 모든 원소의 몰비가, 하기 모 조성으로부터 유래하는 조성과 일치하도록 선택되는, 단계:



[상기 식에서,

X 는 Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종 이상이고;

Y 는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종 이상이고;

P 의 10 내지 90 원자%는 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 군으로부터의 양이온에 의해 치환된다]; 및

(b) 상기 전구체를 반응시켜 하기 모 조성으로부터 유래하는 조성을 갖는 고체 물질을 수득하는 단계:



[상기 식에서,

X 는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종 이상이고;

Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종 이상이고;

P의 10 내지 90 원자%는 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 군으로부터의 양이온에 의해 치환되고;

상기 군의 3개 이상 6개 이하의 상이한 양이온이 존재한다]

를 포함하는 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

단계 (a)에서, 반응 혼합물에서, 원소의 몰비가 화학식 I, 바람직하게는 화학식 II, 가장 바람직하게는 화학식 IIa, IIb, IIc 및 II d 중 1종과 일치하는, 제조 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

단계 (a)에서,

전구체 (1)이 Li_2S 이고/이거나,

전구체 (2)가 P_2S_5 이고/이거나,

전구체 (3)이 LiI 이고/이거나,

전구체 (4)가 SiS_2 , GeS_2 , SnS_2 및 Sb_2S_3 으로 이루어진 군으로부터 선택되고/되거나,

전구체 (5)가 원소 황이거나 존재하지 않는,

제조 방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

(a) 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 정의된 전구체를 포함하는 고체 반응 혼합물을 제조하거나 제공하는 단계; 및

(b1) 상기 반응 혼합물을 200°C 내지 600°C의 온도 범위에서 1시간 내지 48시간 이상의 총 기간 동안 열-처리하여 반응 생성물을 형성하고, 상기 반응 생성물을 냉각하여 화학식 I에 따른 조성을 갖는 고체 물질을 수득하는 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 11

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

(a) 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 정의된 전구체를 포함하는 고체 반응 혼합물을 제조하거나 제공하는 단계; 및

(b2) 상기 고체 반응 혼합물을 기계화학적으로 처리하여 화학식 I에 따른 조성을 갖는 고체 물질을 수득하는 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

(c) 기계화학적 처리에 의해 수득된 고체 물질을 200°C 내지 600°C의 온도 범위에서 1 내지 48시간의 총 기간

동안 어닐링(annealing)하고, 어닐링된 고체 물질을 냉각하는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 13

전기화학 전지용 고체 구조물로서,

상기 고체 구조물이 캐소드(cathode), 애노드(anode) 및 분리막(separator)으로 이루어진 균으로부터 선택되고, 상기 전기화학 전지용 고체 구조물이 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고체 물질을 포함하는, 고체 구조물.

청구항 14

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고체 물질을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고체 물질이 제13항에 따른 고체 구조물의 성분(component)인, 전기화학 전지.

발명의 설명

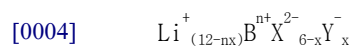
기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온에 대한 이온 전도성(ionic conductivity)을 갖는 고체 물질, 상기 고체 물질을 제조하는 방법, 전기화학 전지(electrochemical cell)용 고체 전해질로서 상기 고체 물질의 용도, 상기 고체 물질을 포함하는 전기화학 전지를 위한 캐소드(cathode), 애노드(anode) 및 분리막(separator)으로 이루어진 균으로부터 선택되는 고체 구조물(solid structure), 및 이러한 고체 구조물을 포함하는 전기화학 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 전고체 배터리(solid-state lithium battery)의 사용이 확대됨에 따라, 리튬 이온에 대한 높은 전도성을 갖는 고체-상태(solid-state) 전해질에 대한 수요가 증가하고 있다. 이러한 고체 전해질의 중요한 부류는 리튬 아기로다이트(argyrodite)이다.

[0003] US 2010/290969 A1은 하기 화학식의 리튬 아기로다이트를 개시한다:



[0005] 상기 식에서,

[0006] B는 P, As, Ge, Ga, Sb, Si, Sn, Al, In, Ti, V, Nb 및 Ta 균으로부터 선택되고;

[0007] X는 S, Se 및 Te 균으로부터 선택되고;

[0008] Y는 Cl, Br, I, F, CN, OCN, SCN 및 N₃ 균으로부터 선택되고;

[0009] $0 \leq x \leq 2$ 이다.

[0010] 하기 특정 물질만이 공개된다: Li₆PS₅I, Li₆PS₅Br, Li₆PS₅Cl, Li₇PS₅Se.

[0011] US 10,483,587 B2는 리튬, 인, 황, 및 할로젠 원소로부터 선택되는 2개 이상의 원소 X를 함유하는 설파이드 고체 전해질을 개시하고, 설파이드 고체 전해질은 아기로다이트형(argyrodite-type) 결정 구조를 갖고, 황 대 인 몰비 "b(S/P)" 및 원소 X 대 인 몰비 "c(X/P)"는 식 $0.23 < c/b < 0.57$ 을 만족한다.

[0012] 관련 기술은 또한 문헌[Oh Saneyuki et al., Chem. Mater. 2019, 31, 4936-4944] 및 [Zhou et al., J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 19002-19013]이다.

[0013] 리튬 전고체 배터리의 고체 전해질로 적용하기에 적합한 이온 전도성을 나타내는 고체 리튬-이온 전도체에 요구

가 지속적으로 존재한다.

발명의 내용

- [0014] 본 발명의 목적은 전기화학 전지용 고체 리튬-이온 전도성 전해질로 사용될 수 있는 고체 물질을 제공하는 것이다. 또한, 상기 고체 물질의 제조 방법, 전기화학 전지용 고체 전해질로서의 상기 고체 물질의 용도, 상기 물질을 포함하는, 전기화학 전지용 캐소드, 애노드 및 분리막으로 이루어진 균으로부터 선택되는 고체 구조물, 및 이러한 고체 구조물을 포함하는 전기화학 전지(이때, 상기 고체 구조물은 상기 고체 물질을 포함함)가 제공된다.
- [0015] 제1 양상에 따라서, 하기 모 조성(parent composition)으로부터 유래하는 조성을 갖는 고체 물질이 제공된다:
- [0016] Li_6PY_5X
- [0017] 상기 식에서,
- [0018] X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종 이상이고, Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종 이상이고;
- [0019] P의 10 내지 90 원자%는 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 균으로부터 선택되는 양이온에 의해 치환되고;
- [0020] 상기 균 중 3개 이상 6개 이하의 상이한 양이온이 존재한다.
- [0021] 모 조성 Li_6PY_5X 의 고체 물질은 당업계에 공지되어 있고, 예를 들어 US 2010/290969 A1에 개시된 고체 물질 Li_6PS_5I , Li_6PS_5Cl 및 Li_6PS_5Br 을 참조한다. 전형적으로, 모 조성 Li_6PY_5X 의 고체 물질은 아기로드ایت 구조를 갖는다. 상기 정의된 모 조성 Li_6PY_5X 를 갖는 고체 물질은 본 발명에 따른 고체 물질이 아닌 것으로 이해된다.
- [0022] 상기 모 조성으로부터 유래하는 조성을 갖는 본 발명에 따른 고체 물질에서, 인의 10 내지 90 원자%는 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 균으로부터 선택되는 양이온에 의해 치환된다. 본 발명에 따른 고체 물질에서, 인을 치환하는 3개 이상 6개 이하의 상기 양이온이 존재한다. 본원에 사용된 바와 같이, 전술한 양이온에 의한 인의 치환은, 본 발명에 따른 물질에서, 모 물질에서 인이 점유하는 격자 부위의 부분이 전술한 양이온에 의해 점유된다는 것을 의미한다. 따라서, 본 발명에 따른 고체 물질의 인 함량은 모 조성보다 낮고, 즉 모 조성의 인 함량의 10 내지 90 원자%이다.
- [0023] 인을 치환하는 양이온은 인과 상이한 화학적 원자가(이온 전하)를 가질 수 있다. 따라서, 전기적 중성을 달성하기 위해, 리튬 함량은 모 조성보다 낮을 수도 있고 높을 수도 있다.
- [0024] 임의의 이론에 얽매어려는 것은 아니지만, 현재 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 균으로부터 선택되는 3개 이상 6개 이하의 상이한 외래 양이온으로 인을 부분적으로 치환함에 의한 모 조성의 변화는, 외래 양이온의 도입으로 인한, 아기로드ایت 구조 내의 구성 엔트로피(configurational entropy)(즉, 조성 무질서)의 증가를 야기하는 것으로 가정된다. 더욱 구체적으로, 아기로드ایت 물질의 구성 엔트로피 및/또는 진동 엔트로피는, 모 조성의 인의 10 내지 90 원자%를 치환하는, Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 균으로부터 선택되는 3 내지 6개의 상이한 외래 양이온의 도입으로 인해 증가하는 것으로 가정된다. 이는 리튬-이온 이동의 증가에 영향을 미쳐 이온 전도성이 증가하는 것으로 추정된다.
- [0025] 본 발명의 제1 양상에 따른 바람직한 고체 물질은 하기 화학식 I에 따른 조성을 갖는다:
- [0026] $Li_{6+m}P_{1-x}M1^{(z1)+}_{(n1)}M2^{(z2)+}_{(n2)}M3^{(z3)+}_{(n3)}M4^{(z4)+}_{(n4)}M5^{(z5)+}_{(n5)}M6^{(z6)+}_{(n6)}Y_5X$ (I)
- [0027] 상기 식에서,
- [0028] X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 F, Cl, Br 및 I 중 1종이고;
- [0029] Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 O, S, Se 및 Te 중 1종이고;
- [0030] $M1^{(z1)+}$ 내지 $M6^{(z6)+}$ 는 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 균으로부터 선택되고;

- [0031] (n1) 내지 (n3)은 각각 0.05 내지 0.3 범위의 수이고;
- [0032] (n4)는 0, 또는 0.05 내지 0.3 범위의 수이고;
- [0033] (n5)는 0, 또는 0.05 내지 0.3 범위의 수이고;
- [0034] (n6)은 0, 또는 0.05 내지 0.3 범위의 수이고;
- [0035] (n1), (n2), (n3), (n4), (n5) 및 (n6)은 서로 독립적으로 선택되되, $x = (n1) + (n2) + (n3) + (n4) + (n5) + (n6)$ 이고, 이때 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고;
- [0036] $m = 5 - [5*(1-x) + (z1*n1) + (z2*n2) + (z3*n3) + (z4*n4) + (z5*n5) + (z6*n6)]$ 이다.
- [0037] 화학식 I에 따른 고체 물질에서, 3개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$, 또는 4개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$, $M4^{(z4)+}$ 또는 5개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$, $M4^{(z4)+}$, $M5^{(z5)+}$ 또는 6개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$, $M4^{(z4)+}$, $M5^{(z5)+}$, $M6^{(z6)+}$ 는 모 조성 Li_6PY_5X 의 인 함량의 부분을 치환한다. 3개, 4개, 5개 또는 6개의 상이한 양이온은 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 변수 (z1) 내지 (z6)은 관련 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M6^{(z6)+}$ 의 이온 전하(화학적 원자가)를 나타내고, 즉, (z1)은 양이온 $M1^{(z1)+}$ 의 이온 전하이므로, (z2)는 $M2^{(z2)+}$ 의 이온 전하이므로, (z3)은 $M3^{(z3)+}$ 의 이온 전하이므로, (z4)는 $M4^{(z4)+}$ 의 이온 전하이므로, (z5)는 $M5^{(z5)+}$ 의 이온 전하이므로, (z6)은 $M6^{(z6)+}$ 의 이온 전하이므로.
- [0038] 변수 (n1) 내지 (n6)은 화학식 I에 존재하는 관련 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M6^{(z6)+}$ 의 분율을 나타낸다. (n1) 내지 (n3)은 각각 0.05 내지 0.3 범위에서 독립적으로 선택되는 수이다. 단지 3개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$ 만이 존재하는 경우, (n4) = (n5) = (n6) = 0이다. 4개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$, $M4^{(z4)+}$ 가 존재하는 경우, (n1) 내지 (n4)는 0.05 내지 0.3 범위에서 독립적으로 선택되는 수이고, (n5) = (n6) = 0이다. 5개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$, $M4^{(z4)+}$, $M5^{(z5)+}$ 가 존재하는 경우, (n1) 내지 (n5)는 0.05 내지 0.3 범위에서 독립적으로 선택되는 수이고, (n6) = 0이다. 6개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$, $M4^{(z4)+}$, $M5^{(z5)+}$ 및 $M6^{(z6)+}$ 가 존재하는 경우, (n1) 내지 (n6)은 0.05 내지 0.3 범위에서 독립적으로 선택되는 수이다. 각각의 경우, (n1) 내지 (n6)은 하기 조건을 충족한다: (n1) 내지 (n6)의 합인 변수 x는 0.1 내지 0.9 범위에 속하고, 이는 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M6^{(z6)+}$ 에 의한 모 조성 Li_6PY_5X 의 인의 10 내지 90 원자%의 치환에 상응한다.
- [0039] 변수 m은 인(+5)의 화학적 원자가로부터 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M6^{(z6)+}$ 의 이온 전하의 편차에 대한 균형을 맞추기 위해 모 조성 Li_6PY_5X 와 비교되는 리튬 이온 함량이 어떻게 변하는지를 나타낸다. 5+ 미만의 이온 전하를 갖는 양이온의 기여가 5+ 이상의 이온 전하를 갖는 양이온의 기여보다 클 때 변수 m은 양수이다. m에 대한 5+ 초과 이온 전하를 갖는 양이온의 기여가 5+ 이하의 이온 전하를 갖는 양이온의 기여보다 클 때 변수 m은 음수이다. m에 대한 5+ 미만의 이온 전하를 갖는 양이온의 기여가 m에 대한 5+ 초과 이온 전하를 갖는 양이온의 기여와 균형을 이룰 때 변수 m은 0이다.
- [0040] 화학식 I에 따른 고체 물질에서, X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종 이상이고, Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종 이상이다. 바람직하게는, X는 F, Cl, Br 및 I 중 1종이고, Y는 O, S, Se 및 Te 중 1종이다. 더욱 바람직하게는 X는 F, Cl, Br 및 I 중 1종이고, Y는 S이다.
- [0041] 본 발명의 제1 양상에 따른 더욱 바람직한 고체 물질은 하기 화학식 II에 따른 조성을 갖는다:
- [0042] $Li_{6+m}P_{1-x}M1^{(z1)+}_{(n1)}M2^{(z2)+}_{(n2)}M3^{(z3)+}_{(n3)}M4^{(z4)+}_{(n4)}Y_5X$ (II)
- [0043] 상기 식에서,
- [0044] X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 F, Cl, Br 및 I 중 1종이고;
- [0045] Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 O, S, Se 및 Te 중 1종이고;

- [0046] $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 는 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0047] (n1) 내지 (n3)은 각각 0.05 내지 0.3 범위의 수이고;
- [0048] (n4)는 0, 또는 0.05 내지 0.3 범위의 수이고;
- [0049] (n1), (n2), (n3) 및 (n4)는 서로 독립적으로 선택되며, $x = (n1) + (n2) + (n3) + (n4)$ 이고, 이때 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고;
- [0050] $m = 5 - [5*(1-x) + (z1*n1) + (z2*n2) + (z3*n3) + (z4*n4)]$ 이다.
- [0051] 화학식 II에 따른 고체 물질에서, 3개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$, 또는 4개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$, $M4^{(z4)+}$ 는 모 조성 Li_6PY_5X 의 인 함량의 일부를 치환한다. 3 또는 4개의 양이온은 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 변수 (z1) 내지 (z4)는 관련 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 의 이온 전하(화학적 원자가)를 나타내고, 즉, (z1)은 양이온 $M1^{(z1)+}$ 의 이온 전하이므로, (z2)는 $M2^{(z2)+}$ 의 이온 전하이므로, (z3)은 $M3^{(z3)+}$ 의 이온 전하이므로, (z4)는 $M4^{(z4)+}$ 의 이온 전하이므로.
- [0052] 변수 (n1) 내지 (n4)는 화학식 II에 존재하는 관련 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 의 분율을 나타낸다. (n1) 내지 (n3)은 각각 0.05 내지 0.3 범위에서 독립적으로 선택되는 수이다. 4개의 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$, $M4^{(z4)+}$ 가 존재하는 경우, (n4)는 0.05 내지 0.3 범위에서 독립적으로 선택되는 다른 수이다. 3개의 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$ 만 존재하는 경우, (n4) = 0이다. 각각의 경우, (n1) 내지 (n4)는 하기 조건을 충족한다: (n1) 내지 (n4)의 합인 변수 x는 0.1 내지 0.9 범위에 속하고, 이는 모 조성 Li_6PY_5X 의 인의 10 내지 90 원자%가 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 또는 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M3^{(z3)+}$ (제4 양이온 $M4^{(z4)+}$ 가 존재하지 않는 경우)에 의해 치환되는 것에 상응한다.
- [0053] 변수 m은 인의 화학적 원자가(+5)로부터 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 또는 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M3^{(z3)+}$ (제4 양이온 $M4^{(z4)+}$ 가 존재하지 않는 경우)의 이온 전하의 임의의 편차에 대한 균형을 맞추기 위해 모 조성 Li_6PY_5X 와 비교하여 리튬 이온 함량이 어떻게 변하는지를 나타낸다. 5+ 미만의 이온 전하를 갖는 양이온의 기여가 5+ 이상의 이온 전하를 갖는 양이온의 기여보다 클 때 변수 m은 양수이다. m에 대한 5+ 초과와 5+ 이하의 이온 전하를 갖는 양이온의 기여가 m에 대한 5+ 미만의 이온 전하를 갖는 양이온의 기여와 균형을 이룰 때 변수 m은 0이다.
- [0054] 화학식 II에 따른 고체 물질에서, X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종 이상이고, Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종 이상이다. 바람직하게는, X는 F, Cl, Br 및 I 중 1종이고, Y는 O, S, Se 및 Te 중 1종이다. 더욱 바람직하게는, X는 F, Cl, Br 및 I 중 1종이고, Y는 S이다.
- [0055] 본 발명에 따른 특히 바람직한 고체 물질의 제1군에서, 모 조성 Li_6PY_5X 의 인 함량의 일부를 치환하는 3개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$ 가 존재한다.
- [0056] 상기 제1군의 특정한 바람직한 고체 물질은 하기 화학식 IIa에 따른 조성을 갖는다:
- [0057] $Li_{6+m}P_{1-x}M1^{(z1)+}_{(n1)}M2^{(z2)+}_{(n2)}M3^{(z3)+}_{(n3)}Y_5X$ (IIa)
- [0058] 상기 식에서,
- [0059] X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되고, 바람직하게는 I이고;
- [0060] Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되고, 바람직하게는 S이고;
- [0061] $M1^{(z1)+}$ 내지 $M3^{(z3)+}$ 는 Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 Sb^{5+} 로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0062] (n1) 내지 (n3)은 각각 0.05 내지 0.3 범위의 수이고, 이때 (n1), (n2) 및 (n3)은 서로 독립적으로 선택되며, $x = (n1) + (n2) + (n3)$ 이고, $0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고;

- [0063] $m = 5 - [5*(1-x) + (z1*n1) + (z2*n2) + (z3*n3)]$ 이다.
- [0064] 화학식 IIa에 따른 고체 물질에서, 3개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$ 는 모 조성 Li_6PY_5X 의 인 함량의 일부를 치환한다. 3개의 상이한 양이온은 Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 Sb^{5+} 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 변수 (z1) 내지 (z3)은 관련 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M3^{(z3)+}$ 의 이온 전하(화학적 원자가)를 나타내고, 즉, (z1)은 양이온 $M1^{(z1)+}$ 의 이온 전하이므로, (z2)는 $M2^{(z2)+}$ 의 이온 전하이므로, (z3)은 $M3^{(z3)+}$ 의 이온 전하이므로.
- [0065] 변수 (n1) 내지 (n3)은 화학식 IIa에 존재하는 관련 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 의 분율을 나타낸다. (n1) 내지 (n3)은 각각 0.05 내지 0.3 범위에서 독립적으로 선택되는 수이고, 하기 조건을 충족한다: (n1) 내지 (n3)의 합인 변수 x는 0.1 내지 0.9 범위에 속하고, 이는 모 조성 Li_6PY_5X 의 인의 10 내지 90 원자%가 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M3^{(z3)+}$ 에 의해 치환되는 것에 상응한다.
- [0066] 변수 m은 인의 화학적 원자가(+5)로부터 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M3^{(z3)+}$ 의 이온 전하의 임의의 편차에 대한 균형을 맞추기 위해 모 조성 Li_6PY_5X 와 비교하여 리튬 이온의 함량이 어떻게 변하는지를 나타낸다. 5+ 초과와 전하를 갖는 양이온이 존재하지 않으므로, 변수 m은 양수이다.
- [0067] 화학식 IIa에 따른 고체 물질에서, X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종이고, Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종이다. 바람직하게는, X는 I(요오드)이다. 바람직하게는, Y는 S(황)이다.
- [0068] 더욱 바람직하게는, X는 I(요오드)이고, Y는 S(황)이다. 이러한 바람직한 경우에, 고체 물질은 하기 화학식 IIa'에 따른 조성을 갖는다:
- [0069] $Li_{6+m}P_{1-x}M1^{(z1)+}_{(n1)}M2^{(z2)+}_{(n2)}M3^{(z3)+}_{(n3)}S_5I$ (IIa')
- [0070] 상기 식에서,
- [0071] x, n1, n2, n3, z1, z2, z3 및 m은 화학식 IIa에 대해 상기 정의된 바와 같다.
- [0072] 가장 바람직하게는, $M1^{(z1)+}$ 는 Si^{4+} 이고, $M2^{(z2)+}$ 는 Ge^{4+} 이고, $M3^{(z3)+}$ 는 Sb^{5+} 이고, X는 I(요오드)이고, Y는 S(황)이다. 이러한 바람직한 경우에, 고체 물질은 하기 화학식 IIa"에 따른 조성을 갖는다:
- [0073] $Li_{6+m}P_{1-x}Si_{(n1)}Ge_{(n2)}Sb_{(n3)}S_5I$ (IIa")
- [0074] 상기 식에서,
- [0075] x, n1, n2, n3 및 m은 화학식 IIa에 대해 상기 정의된 바와 같다.
- [0076] 본 발명에 따른 바람직한 고체 물질의 상기 정의된 제1군의 더욱 바람직한 물질에서, 모 조성 Li_6PY_5X 의 인 함량의 일부를 치환하는 3개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$ 는 동일한 분율의 n으로 존재한다. 이러한 상기 제1군의 더욱 바람직한 고체 물질은 하기 화학식 IIc에 따른 조성을 갖는다:
- [0077] $Li_{6+m}P_{1-3n}M1^{(z1)+}_nM2^{(z2)+}_nM3^{(z3)+}_nY_5X$ (IIc)
- [0078] 상기 식에서,
- [0079] X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되고, 바람직하게는 I이고;
- [0080] Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되고, 바람직하게는 S이고;
- [0081] $M1^{(z1)+}$ 내지 $M3^{(z3)+}$ 는 Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 Sb^{5+} 로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0082] n은 0.05 내지 0.3, 바람직하게는 0.2 내지 0.28 범위의 수이되, $x = 3n$ 이고, 이때 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고;
- [0083] $m = 5 - [5*(1-3n) + n*(z1 + z2 + z3)]$ 이다.
- [0084] 화학식 IIc에 따른 고체 물질에서, 3개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$ 는 모 조성 Li_6PY_5X 의 인 함량의

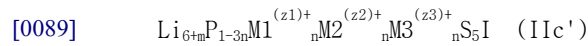
일부를 치환한다. 3개의 양이온은 Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 Sb^{5+} 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 변수 (z1) 내지 (z3)은 관련 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M3^{(z3)+}$ 의 이온 전하(화학적 원자가)를 나타내고, 즉, (z1)은 양이온 $M1^{(z1)+}$ 의 이온 전하이고, (z2)는 $M2^{(z2)+}$ 의 이온 전하이고, (z3)은 $M3^{(z3)+}$ 의 이온 전하이다.

[0085] 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M3^{(z3)+}$ 는 각각 변수 n으로 표시되는 동일한 분율로 존재하고, 이는 0.05 내지 0.3, 바람직하게는 0.2 내지 0.28 범위의 수이고, 하기 조건을 충족한다: 3개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M3^{(z3)+}$ 의 분율의 합인 변수 x(즉, $x = 3n$)는 0.1 내지 0.9 범위에 속하고, 이는 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M3^{(z3)+}$ 에 의한 모 조성 Li_6PY_5X 의 인의 10 내지 90 원자%의 치환에 상응한다.

[0086] 변수 m은 인의 화학적 원자가(+5)로부터 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M3^{(z3)+}$ 의 이온 전하의 임의의 편차에 대한 균형을 맞추기 위해 모 조성 Li_6PY_5X 와 비교하여 리튬 이온의 함량이 어떻게 변하는지를 나타낸다. 5+ 초과와 전하를 갖는 양이온이 존재하지 않으므로, 변수 m은 양수이다.

[0087] 화학식 IIc에 따른 고체 물질에서, X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종이고, Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종이다. 바람직하게는, X는 I(요오드)이다. 바람직하게는, Y는 S(황)이다.

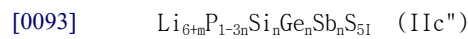
[0088] 가장 바람직하게는, X는 I(요오드)이고, Y는 S(황)이다. 이러한 바람직한 경우에, 고체 물질은 하기 화학식 IIc'에 따른 조성을 갖는다:



[0090] 상기 식에서,

[0091] n, z1, z2, z3 및 m은 화학식 IIc에 대해 상기 정의된 바와 같다.

[0092] 가장 바람직하게는, $M1^{(z1)+}$ 는 Si^{4+} 이고, $M2^{(z2)+}$ 는 Ge^{4+} 이고, $M3^{(z3)+}$ 는 Sb^{5+} 이고, X는 I(요오드)이고, Y는 S(황)이다. 이러한 바람직한 경우에, 고체 물질은 하기 화학식 IIc"에 따른 조성을 갖는다:



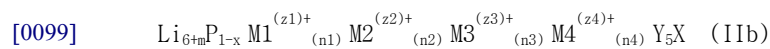
[0094] 상기 식에서,

[0095] n 및 m은 화학식 IIc에 대해 상기 정의된 바와 같다.

[0096] 상기 정의된 제1군의 바람직한 고체 물질은 $Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S_5I$, $Li_{6.342}P_{0.5}Si_{0.166}Ge_{0.166}Sb_{0.166}S_5I$ 및 $Li_{6.171}P_{0.75}Si_{0.083}Ge_{0.083}Sb_{0.083}S_5I$ 이다.

[0097] 본 발명에 따른 특히 바람직한 고체 물질의 제2군에서, 4개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$ 및 $M4^{(z4)+}$ 가 존재하고, 이는 모 조성 Li_6PY_5X 의 인 함량의 일부를 치환한다.

[0098] 상기 제2군의 특정한 바람직한 고체 물질은 화학식 IIb에 따른 조성을 갖는다:



[0100] 상기 식에서,

[0101] X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되고, 바람직하게는 I이고;

[0102] Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되고, 바람직하게는 S이고;

[0103] $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 는 Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 Sb^{5+} 이고;

[0104] (n1) 내지 (n4)는 각각 0.05 내지 0.3 범위의 수이고, 이때 (n1), (n2), (n3) 및 (n4)는 서로 독립적으로 선택되며, $x = (n1) + (n2) + (n3) + (n4)$ 이고, $0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고;

[0105] $m = 5 - [(5*(1-x)) + (z1*n1) + (z2*n2) + (z3*n3) + (z4*n4)]$ 이다.

- [0106] 화학식 IIb에 따른 고체 물질에서, 4개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$, $M4^{(z4)+}$ 는 모 조성 Li_6PY_5X 의 인 함량의 일부를 치환한다. 4개의 양이온은 Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 Sb^{5+} 이다. 변수 (z1) 내지 (z4)는 관련 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 의 이온 전하(화학적 원자가)를 나타내고, 즉, (z1)은 양이온 $M1^{(z1)+}$ 의 이온 전하이므로, (z2)는 $M2^{(z2)+}$ 의 이온 전하이므로, (z3)은 $M3^{(z3)+}$ 의 이온 전하이므로, (z4)는 $M4^{(z4)+}$ 의 이온 전하이므로.
- [0107] 변수 (n1) 내지 (n4)는 화학식 IIb에 존재하는 관련 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 의 분율을 나타낸다. (n1) 내지 (n4)는 각각 0.05 내지 0.3 범위에서 독립적으로 선택되는 수이고, 하기 조건을 충족한다: (n1) 내지 (n4)의 합인 변수 x는 0.1 내지 0.9 범위에 속하고, 이는 모 조성 Li_6PY_5X 의 인의 10 내지 90 원자%가 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 에 의해 치환되는 것에 상응한다.
- [0108] 변수 m은 인의 화학적 원자가(+5)로부터 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 의 이온 전하의 임의의 편차에 대한 균형을 맞추기 위해 모 조성 Li_6PY_5X 와 비교하여 리튬 이온의 함량이 어떻게 변하는지를 나타낸다. 5+ 초과와 전하를 갖는 양이온이 존재하지 않으므로, 변수 m은 양수이다.
- [0109] 화학식 IIb에 따른 고체 물질에서, X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종이고, Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종이다. 바람직하게는, X는 I(요오드)이다. 바람직하게는, Y는 S(황)이다.
- [0110] 가장 바람직하게는, X는 I(요오드)이고, Y는 S(황)이다. 이러한 바람직한 경우에, 고체 물질은 하기 화학식 IIb'에 따른 조성을 갖는다:
- [0111] $Li_{6+m}P_{1-x}Si_{(n1)}Ge_{(n2)}Sn_{(n3)}Sb_{(n4)}S_5I$ (IIb')
- [0112] 상기 식에서,
- [0113] x, n1, n2, n3, n4 및 m은 화학식 IIb에 대해 상기 정의된 바와 같다.
- [0114] 본 발명에 따른 바람직한 고체 물질의 상기 정의된 제2군의 더욱 바람직한 물질에서, 모 조성 Li_6PY_5X 의 인 함량의 일부를 치환하는 4개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$, $M4^{(z4)+}$ 는 동일한 분율 n으로 존재한다. 상기 제1군의 더욱 바람직한 고체 물질은 하기 화학식 IIId에 따른 조성을 갖는다:
- [0115] $Li_{6+m}P_{1-4n}M1_n^{(z1)+}M2_n^{(z2)+}M3_n^{(z3)+}M4_n^{(z4)+}Y_5X$ (IIId)
- [0116] 상기 식에서,
- [0117] X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되고, 바람직하게는 I이고;
- [0118] Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되고, 바람직하게는 S이고;
- [0119] $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 는 Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 Sb^{5+} 이고;
- [0120] n은 0.05 내지 0.22, 바람직하게는 0.15 내지 0.21 범위의 수이므로, $x = 4n$ 이고, $0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고;
- [0121] $m = 5 - [(5*(1-4n) + n*(z1 + z2 + z3 + z4))]$ 이다.
- [0122] 화학식 IIId에 따른 고체 물질에서, 4개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$, $M2^{(z2)+}$, $M3^{(z3)+}$, $M4^{(z4)+}$ 는 모 조성 Li_6PY_5X 의 인 함량의 일부를 치환한다. 4개의 양이온은 Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 Sb^{5+} 이다. 변수 (z1) 내지 (z4)는 관련 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 의 이온 전하(화학적 원자가)를 나타내고, 즉, (z1)은 양이온 $M1^{(z1)+}$ 의 이온 전하이므로, (z2)는 $M2^{(z2)+}$ 의 이온 전하이므로, (z3)은 $M3^{(z3)+}$ 의 이온 전하이므로, (z4)는 $M4^{(z4)+}$ 의 이온 전하이므로.
- [0123] $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 는 각각 변수 n으로 표시되는 동일한 분율로 존재하고, 이는 0.05 내지 0.22, 바람직하게는 0.15 내지 0.21 범위의 수이고, 하기 조건을 충족한다: 4개의 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 의 분율의 합인 변수 x(즉, $x = 4n$)는 0.1 내지 0.9 범위에 속하고, 이는 상이한 양이온 $M1^{(z1)+}$ 내지 $M4^{(z4)+}$ 에 의한 모 조성

$\text{Li}_6\text{PY}_{5x}$ 의 인의 10 내지 90 원자%의 치환에 상응한다.

- [0124] 변수 m 은 인의 화학적 원자가(+5)로부터 양이온 $\text{M1}^{(z1)+}$ 내지 $\text{M4}^{(z4)+}$ 의 이온 전하의 임의의 편차에 대한 균형을 맞추기 위해 모 조성 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 와 비교하여 리튬 이온의 함량이 어떻게 변하는지를 나타낸다. 5+ 초과와 전하를 갖는 양이온이 존재하지 않으므로, 변수 m 은 양수이다.
- [0125] 화학식 IID에 따른 고체 물질에서, X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종이고, Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종이다. 바람직하게는, X는 I(요오드)이다. 바람직하게는, Y는 S(황)이다.
- [0126] 가장 바람직하게는, X는 I(요오드)이고, Y는 S(황)이다. 이러한 바람직한 경우에, 고체 물질은 하기 화학식 IID'에 따른 조성을 갖는다:
- [0127] $\text{Li}_{6+m}\text{P}_{1-4n}\text{Si}_n\text{Ge}_n\text{Sn}_n\text{Sb}_n\text{Y}_5\text{X}$ (IID')
- [0128] 상기 식에서,
- [0129] n 및 m 은 화학식 IID에 대해 상기 정의된 바와 같다.
- [0130] 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질은 X-선 회절(XRD) 기술에 의해 검출가능한 결정질일 수 있다. XRD 패턴에서 명확하게 정의된 반사의 존재로 표시되는 바와 같이, 결정의 특징인 장거리 질서(long-range order)를 나타낼 때, 고체 물질은 결정질로 지칭된다. 이러한 맥락에서, 반사 강도가 배경보다 10% 초과로 높은 경우, 반사가 명확하게 정의된 것으로 간주된다.
- [0131] 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질은 단일 상 또는 1개 초과와 상, 예를 들어 주요 상(1차 상) 및 소량의 불순물 및 2차 상으로 이루어질 수 있다. 화학식 I은 원소 분석에 의해 결정될 수 있는 실험식(총 식)인 것으로 이해된다. 따라서, 화학식 I은 고체 물질에 존재하는 모든 상에 대해 평균을 낸 조성을 정의한다. 그러나, 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질은 그 자체로 화학식 I에 따른 조성을 갖는 하나 이상의 상을 포함한다. 상기 정의된 제1 양상에 따른 결정질 고체 물질이 1개 초과와 상을 함유하는 경우, 그 자체로 화학식 I에 따른 조성을 갖지 않는 상(예를 들어, 불순물 상, 2차 상)의 중량 분율은 너무 작아서 모든 상에 걸쳐 평균된 조성은 화학식 I에 따른다. 2차 상 및 불순물 상의 총 중량 분율은 고체 물질의 총 중량을 기준으로 20% 이하, 바람직하게는 10% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하, 가장 바람직하게는 3% 이하일 수 있다. 존재하는 경우, 2차 상 및 불순물 상은 주로 고체 물질을 제조하는 데 사용되는 전구체, 예를 들어 LiX (이때, X는 상기 정의된 바와 같음) 및 Li_2Y (이때, Y는 상기 정의된 바와 같음), 및 때때로 전구체의 불순물이나 전구체의 부반응에 의해 형성된 생성물(예컨대, Li_3PS_4)에서 유래할 수 있는 불순물 상으로 이루어진다. 상기 정의된 제1 양상에 따라 고체 물질을 제조하는 방법에 대한 자세한 내용은 본 개시내용의 제2 양상과 관련하여 하기 제공된 정보를 참조한다.
- [0132] 특정 경우에, 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질은 다결정질 분말 형태 또는 단결정 형태이다.
- [0133] 상기 정의된 제1 양상에 따른 결정질 고체 물질은 입방 공간군 $F-43m$ 을 특징으로 하는 아기로드ایت 구조를 가질 수 있다. 아기로드ایت 구조는 당업계에 일반적으로 공지된 분말 XRD 측정에 의해 결정된다. 자세한 내용은 실시예 섹션에 설명되어 있다.
- [0134] 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질은 각 경우 25°C의 온도에서 0.1 mS/cm 이상, 바람직하게는 1 mS/cm 이상, 더욱 바람직하게는 10 mS/cm 이상의 이온 전도성을 가질 수 있다. 이온 전도성은 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy)을 사용하여 배터리 물질 개발 분야에서 공지된 일반적인 방식으로 측정된다(자세한 내용은 하기 실시예 섹션 참조).
- [0135] 상기 정의된 제1 양상에 따른 바람직한 고체 물질은 상기 개시된 특정한 바람직한 특징 중 하나 이상을 갖는 물질이다.
- [0136] 제2 양상에 따르면, 상기 정의된 제1 양상에 따라 고체 물질을 수득하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0137] (a) 하기 전구체를 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계:
- [0138] (1) 리튬의 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드 및 텔루라이드 중 1종 이상,
- [0139] (2) 인의 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드 및 텔루라이드 중 1종 이상,

- [0140] (3) X가 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 LiX,
- [0141] (4) Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 3개 이상 6개 이하의 양이온의 금속 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드 및 텔루라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물,
- [0142] (5) 임의적으로 원소 형태의 S, Se 및 Te 중 1종 이상
- [0143] (이때, 상기 반응 혼합물에서, 모든 원소의 몰비는 하기 모 조성으로부터 유래하는 조성과 일치하도록 선택된다:
- [0144] Li_6PY_5X
- [0145] 상기 식에서,
- [0146] X는 Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종 이상이고, Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종 이상이고,
- [0147] P의 10 내지 90 원자%는 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 군으로부터의 양이온에 의해 치환된다);
- [0148] (b) 상기 전구체를 반응시켜 하기 모 조성으로부터 유래하는 조성을 갖는 고체 물질을 획득하는 단계:
- [0149] Li_6PY_5X
- [0150] 상기 식에서,
- [0151] X는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종 이상이고, Y는 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 1종 이상이고,
- [0152] P의 10 내지 90 원자%는 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 군으로부터의 양이온에 의해 치환되고,
- [0153] 상기 군의 3개 이상 6개 이하의 상이한 양이온이 존재한다.
- [0154] 상기 정의된 제2 양상에 따른 방법의 단계 a)에서, 단계 b)에서 형성될 반응 생성물에 대한 전구체를 포함하는 반응 혼합물이 제공된다. 상기 전구체는 다음과 같다:
- [0155] (1) 리튬의 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드 및 텔루라이드 중 1종 이상,
- [0156] (2) 인의 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드 및 텔루라이드 중 1종 이상,
- [0157] (3) X가 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 LiX,
- [0158] (4) Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 3개 이상 6개 이하의 양이온의 금속 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드 및 텔루라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물,
- [0159] (5) 임의적으로 원소 형태의 S, Se 및 Te 중 1종 이상.
- [0160] 바람직하게는, 단계 (a)에서 제공된 상기 반응 혼합물은 상기 정의된 전구체 (1) 내지 (4), 또는 전구체 (1) 내지 (5)로 이루어진다.
- [0161] 바람직하게는, 단계 (a)에서 제공된 반응 혼합물에서, 원소의 몰비는 상기 정의된 화학식 I, 바람직하게는 상기 정의된 화학식 II, 가장 바람직하게는 상기 정의된 화학식 IIa, IIa', IIa'', IIb, IIb', IIc, IIc', IIc'', IId 및 IId' 중 하나와 일치한다.
- [0162] 화학식 I에 따른 조성을 갖는 고체 물질을 제조하기 위해, 전구체 (4)는 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 3개 이상 6개 이하의 금속 양이온의 금속 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드 또는 텔루라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하거나 이로 이루어진다.
- [0163] 화학식 II에 따른 조성을 갖는 고체 물질을 제조하기 위해, 전구체 (4)는 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} 및 W^{6+} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 3 또는 4개의 금속 양이온의 금속 옥사이드, 설파이드, 셀레나이드 또는 텔루라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하거나 이로 이루어진다.

- [0164] 특정 바람직한 방법에서,
- [0165] 상기 전구체 (1)은 Li_2S 이고/이거나
- [0166] 상기 전구체 (2)는 P_2S_5 이고/이거나,
- [0167] 상기 전구체 (3)은 LiI 이고/이거나,
- [0168] 상기 전구체 (4)는 SiS_2 , GeS_2 , SnS_2 및 Sb_2S_3 으로 이루어진 군으로부터 선택되고/되거나,
- [0169] 상기 전구체 (5)는 원소 황이거나 존재하지 않는다.
- [0170] 화학식 IIa 또는 IIc에 따른 조성을 갖는 고체 물질을 제조하기 위해, 전구체 (4)는 Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 Sb^{5+} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 3개의 양이온의 금속 옥사이드, 셀파이드, 셀레나이드 또는 텔루라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하거나 이로 이루어진다.
- [0171] 화학식 IIa' 또는 IIc'에 따른 조성을 갖는 고체 물질의 제조를 위해
- [0172] 전구체 (1)은 Li_2S 를 포함하거나 이로 이루어지고,
- [0173] 전구체 (2)는 P_2S_5 를 포함하거나 이로 이루어지고,
- [0174] 전구체 (3)은 LiI 를 포함하거나 이로 이루어지고,
- [0175] 전구체 (4)는 SiS_2 , GeS_2 , SnS_2 및 Sb_2S_3 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 3개의 화합물을 포함하거나 이로 이루어지고,
- [0176] 전구체 (5)는 원소 황을 포함하거나 이로 이루어지거나 존재하지 않는다.
- [0177] 화학식 IIa" 또는 IIc"에 따른 조성을 갖는 고체 물질의 제조를 위해
- [0178] 전구체 (1)은 Li_2S 를 포함하거나 이로 이루어지고,
- [0179] 전구체 (2)는 P_2S_5 를 포함하거나 이로 이루어지고,
- [0180] 전구체 (3)은 LiI 를 포함하거나 이로 이루어지고,
- [0181] 전구체 (4)는 SiS_2 , GeS_2 및 Sb_2S_3 을 포함하거나 이로 이루어지고,
- [0182] 전구체 (5)는 원소 황을 포함하거나 이로 이루어지거나 존재하지 않는다.
- [0183] 화학식 IIb 또는 IId에 따른 조성을 갖는 고체 물질의 제조를 위해 전구체 (4)는 Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 Sb^{5+} 모두의 옥사이드, 셀파이드, 셀레나이드 또는 텔루라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하거나 이로 이루어진다.
- [0184] 화학식 IIb' 또는 IId'에 따른 조성을 갖는 고체 물질의 제조를 위해
- [0185] 전구체 (1)은 Li_2S 를 포함하거나 이로 이루어지고,
- [0186] 전구체 (2)는 P_2S_5 를 포함하거나 이로 이루어지고,
- [0187] 전구체 (3)은 LiI 를 포함하거나 이로 이루어지고,
- [0188] 전구체 (4)는 SiS_2 , GeS_2 , SnS_2 및 Sb_2S_3 을 포함하거나 이로 이루어지고,
- [0189] 전구체 (5)는 원소 황을 포함하거나 이로 이루어지거나 존재하지 않는다.
- [0190] 상기 정의된 방법의 단계 (a)에서, 반응 혼합물은 전구체를 혼합함으로써 획득될 수 있다. 전구체의 혼합은 전구체를 함께 분쇄(grinding)함으로써 수행될 수 있다. 분쇄는 임의의 적절한 수단을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0191] 단계 (a)에서, 임의의 취급은 보호 기체 분위기 하에서 수행되는 것이 유용하다.
- [0192] 상기 정의된 방법의 단계 (b)에서, 전구체는 반응하여 상기 정의된 고체 물질을 획득한다. 즉, 단계 (b)에서,

반응 혼합물의 전구체는 서로 반응하여 화학식 I에 따른 조성을 갖는 고체 물질을 수득한다. 전구체의 반응은, 예를 들어 열화학적 처리 또는 기계화학적 처리에 의해 달성될 수 있다.

- [0193] 본 발명에 따른 방법의 제1 바람직한 대안에서, 단계 b)에서의 전구체의 반응은 열화학적 처리에 의해 달성된다. 이러한 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0194] (a) 상기 정의된 전구체를 포함하는 고체 반응 혼합물을 제조하거나 제공하는 단계;
- [0195] (b1) 상기 반응 혼합물을 200°C 내지 600°C의 온도 범위에서 총 1시간 내지 48시간 이상의 총 기간 동안 열-처리하여 반응 생성물을 형성하고, 상기 반응 생성물을 냉각하여 화학식 I에 따른 조성을 갖는 고체 물질을 수득하는 단계.
- [0196] 단계 (a)에서 제공되는 반응 혼합물은 단계 (b1)에서 열-처리되는 펠릿으로 형성될 수 있다. 이어서, 펠릿 또는 덩어리 형태의 고체 물질이 수득되고, 이는 추가 가공을 위해 분말로 분쇄될 수 있다.
- [0197] 공정 단계 (a)에서 제조된 반응 혼합물은 단계 (b1)에서 열-처리되어 전구체의 반응을 가능하게 한다. 상기 반응은 실질적으로 고체-상태 반응인 것으로 간주되고, 즉, 반응 혼합물이 고체 상태인 상태에서 발생한다.
- [0198] 열-처리는 밀폐된 용기에서 수행될 수 있다. 폐쇄된 용기는 밀봉된 석영 튜브(quartz tube)일 수 있거나, 열-처리 온도를 견딜 수 있고 유리 탄소 도가니(crucible) 또는 탄탈륨 도가니와 같은 임의의 전구체와 반응하지 않는 다른 유형의 용기일 수 있다.
- [0199] 단계 (b1)에서, 반응 혼합물은 200°C 내지 600°C의 온도 범위에서 총 1시간 내지 48시간 동안 열-처리되어 반응 생성물이 형성될 수 있다. 더욱 구체적으로, 단계 (b1)에서, 반응 혼합물은 350°C 내지 550°C의 온도 범위에서 총 5시간 내지 30시간의 총 기간 동안 열-처리될 수 있다. 단계 (b1)의 열-처리는 진공 또는 보호가스 분위기 하에서 수행될 수 있다.
- [0200] 단계 (b1)의 열-처리 기간이 종료되면, 형성된 반응 생성물은 냉각된다. 따라서, 화학식 I에 따른 조성을 갖는 고체 물질이 수득된다. 반응 생성물의 냉각은 분 당 1 내지 10°C의 냉각 속도를 사용하여 수행될 수 있다. 다르게는, 열-처리 기간이 완료된 후 가열을 꺼서(switching off) 냉각을 수행한다(소위 자연 냉각).
- [0201] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 제2 대안에서, 단계 (b)에서 전구체의 반응은 기계화학적 처리에 의해 달성된다. 이러한 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0202] (a) 상기 정의된 전구체를 포함하는 고체 반응 혼합물을 제조하거나 제공하는 단계;
- [0203] (b2) 고체 반응 혼합물을 기계화학적으로 처리하여 화학식 I에 따른 조성을 갖는 고체 물질을 수득하는 단계.
- [0204] 단계 (b2)에서, 기계화학적 처리는 기계화학적 밀링(milling), 예를 들어 볼-밀링(ball-milling)에 의해 달성될 수 있다. 장치, 예를 들어 볼 밀, 및 기계화학적 처리를 위한 이들의 용도는 일반적으로 당업계에 공지되어 있다. 기계화학적 처리는 바람직하게는 15 내지 30시간에 걸쳐 100 rpm 내지 500 rpm의 회전 속도로 수행된다. 특정 경우에, 기계화학적 처리는 100 rpm 내지 300 rpm 범위의 속도로 0.5 내지 3시간 동안 수행되고, 이어서 400 rpm 내지 500 rpm의 속도로 추가로 12 내지 29시간 동안 수행된다.
- [0205] 볼 밀링에 의해 수득된 반응 생성물은 일반적으로 분말 형태이다.
- [0206] 상기 정의된 바람직한 대안에 따른 방법은 하기 단계를 추가로 포함할 수 있다:
- [0207] (c) 기계화학적 처리에 수득된 고체 물질을 200°C 내지 600°C의 온도 범위에서 1 내지 48시간의 총 기간 동안 어닐링하고, 어닐링된 고체 물질을 냉각하는 단계.
- [0208] 단계 (b1)에서 기계화학적 처리에 의해 수득된 반응 생성물의 어닐링은 동일한 조성을 갖고 단계 (c) 없이 동일한 방식(즉, 동일한 단계 (a) 및 (b2))으로 제조된 고체 물질과 비교하여 X-선 회절 패턴에서 더 명확하게 정의된 반사의 존재에 의해 표시되는 증가된 결정화도(crystallinity)를 야기한다.
- [0209] 바람직하게는, 단계 (b2)에 의해 수득된 분말은 단계 (c2)에서 어닐링되는 펠릿으로 압축된다.
- [0210] 어닐링은 밀폐된 용기에서 수행될 수 있다. 폐쇄된 용기는 밀봉된 석영 튜브, 또는 어닐링 온도를 견딜 수 있고 유리 탄소 도가니 또는 탄탈륨 도가니와 같은 임의의 전구체와 반응하지 않는 다른 유형의 용기일 수 있다.
- [0211] 단계 (c)에서, 반응 혼합물은 200°C 내지 600°C의 온도 범위에서 1시간 내지 48시간의 총 기간 동안 어닐링될 수 있다. 더욱 구체적으로, 단계 (c)에서, 반응 혼합물은 350°C 내지 550°C의 온도 범위에서 5시간 내지 30시간

의 총 기간 동안 어닐링될 수 있다. 단계 (c)의 열-처리는 진공 또는 보호 가스 분위기 하에서 수행될 수 있다.

- [0212] 단계 (c)의 열-처리의 기간이 완료되면, 형성된 반응 생성물을 냉각시킨다. 따라서, 화학식 I에 따른 조성을 갖는 고체 물질이 수득된다. 반응 생성물의 냉각은 분 당 1 내지 10°C의 냉각 속도를 사용하거나, 예를 들어 액체 질소에서 급냉(quenching)시킴으로써 수행될 수 있다. 다르게는, 열-처리 기간이 완료된 후 가열을 꺼서 냉각을 수행한다(소위 자연 냉각).
- [0213] 본원에 정의된 제2 양상에 따른 바람직한 방법은 상기 개시된 특정 특징 중 하나 이상을 갖는 방법이다.
- [0214] 상기 정의된 제2 양상에 따른 방법에 의해 수득되거나 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질은 전기화학 전지용 고체 전해질로서 사용될 수 있다. 이때, 고체 전해질은 화학 전지용 고체 구조물의 성분(component)을 형성할 수 있고, 이때 상기 고체 구조물은 캐소드, 애노드 및 분리막으로 이루어진 균으로부터 선택된다. 따라서, 상기 정의된 제2 양상에 따른 방법에 의해 수득되거나 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질은 캐소드, 애노드 또는 분리막과 같은 전기화학 전지용 고체 구조물을 제조하기 위해 (필요한 경우, 추가 성분과 조합으로) 사용될 수 있다.
- [0215] 따라서, 본 개시내용은 상기 정의된 제2 양상에 따른 방법에 의해 수득되거나 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질의 전기화학 전지용 고체 전해질로서의 용도를 추가로 제공한다. 이때, 상기 정의된 제2 양상에 따른 방법에 의해 수득되거나 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질은 상기 정의된 화학식 I, 바람직하게는 상기 정의된 화학식 II, 가장 바람직하게는 상기 정의된 화학식 IIa, IIa', IIa'', IIb, IIb', IIc, IIc', IIc'', IIc''' 및 IIc'''' 중 하나에 따른 조성을 가질 수 있다. 상기 정의된 제2 양상에 따른 방법에 의해 수득되거나 상기 정의된 제1 양상에 따른 특정 및 바람직한 고체 물질에 관하여, 제1 양상의 맥락에서 상기 개시된 바와 동일하게 적용된다.
- [0216] 더욱 구체적으로, 본 개시내용은 상기 정의된 제2 양상에 따른 방법에 의해 수득되거나 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질의 전기화학 전지용 고체 구조물의 성분으로서의 용도를 추가로 제공하고, 이때 상기 고체 구조물은 캐소드, 애노드 및 분리막으로 이루어진 균으로부터 선택된다.
- [0217] 본 발명의 맥락에서, 방전 동안 순 음전하가 발생하는 전극은 애노드라고 불리고, 방전 동안 순 양전하가 발생하는 전극은 캐소드라고 불린다. 적합한 전기화학적 활성 캐소드 물질 및 적합한 전기화학적 활성 애노드 물질은 당업계에 공지되어 있다. 고체-상태 전기화학 전지의 캐소드는 일반적으로 추가 성분으로서 활성 캐소드 물질 외에 고체 전해질을 포함한다. 또한, 고체-상태 전기화학 전지의 애노드는 일반적으로 활성 애노드 물질 외에 추가 성분으로서 고체 전해질을 포함한다. 상기 고체 전해질은 각각 상기 정의된 제2 양상에 따른 방법에 의해 수득된 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질일 수 있다.
- [0218] 전기화학 전지에서, 분리막은 캐소드와 애노드를 서로 전자적으로 분리한다. 고체-상태 전기화학 전지에서 분리막은 고체 전해질을 포함한다. 상기 고체 전해질은 각각 상기 정의된 제2 양상에 따른 방법에 의해 수득된 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질일 수 있다.
- [0219] 본 개시내용은 전기화학 전지용 고체 구조물을 추가로 제공하고, 이때 고체 구조물은 캐소드, 애노드 및 분리막으로 이루어진 균으로부터 선택되고, 전기화학 전지용 고체 구조물은 각각 상기 정의된 제2 양상에 따른 방법에 의해 수득된 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질일 수 있다. 이때, 각각 상기 정의된 제2 양상에 따른 방법에 의해 수득된 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질은 상기 정의된 화학식 I, 바람직하게는 상기 정의된 화학식 II, 가장 바람직하게는 상기 정의된 화학식 IIa, IIa', IIa'', IIb, IIb', IIc, IIc', IIc'', IIc''' 및 IIc'''' 중 하나에 따른 조성을 가질 수 있다.
- [0220] 전기화학 전지, 특히 전고체 리튬 배터리의 고체 구조물의 형태는 특히 전기화학 전지 자체의 형태에 따라 달라진다.
- [0221] 본 개시내용은 전기화학 전지용 고체 구조물을 추가로 제공하고, 이때 고체 구조물은 캐소드, 애노드 및 분리막으로 이루어진 균으로부터 선택되고, 전기화학 전지용 고체 구조물은 각각 상기 정의된 제2 양상에 따른 방법에 의해 수득된 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질을 포함한다.
- [0222] 본 개시내용은 각각 상기 정의된 제2 양상에 따른 방법에 의해 수득된 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질을 포함하는 전기화학 전지를 추가로 제공한다. 상기 전기화학 전지에서, 각각 상기 정의된 제2 양상에 따른 방법에 의해 수득된 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질은 캐소드, 애노드 및 분리막으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 고체 구조물의 성분을 형성할 수 있다.

- [0223] 상기 정의된 전기화학 전지는 하기 구성요소를 포함하는 재충전가능한 전기화학 전지일 수 있다:
- [0224] α) 1종 이상의 애노드,
- [0225] β) 1종 이상의 캐소드,
- [0226] γ) 1종 이상의 분리막
- [0227] (이때, 3개의 구성요소 중 1종 이상은 캐소드, 애노드 및 분리막으로 이루어진 군으로부터 선택되는 고체 구조물이고, 상기 정의된 제2 양상에 따른 방법에 의해 수득되거나 상기 정의된 제1 양상에 따른 고체 물질을 포함함).
- [0228] 적합한 전기화학적 활성 캐소드 물질 및 적합한 전기화학적 활성 애노드 물질은 당업계에 공지되어 있다. 상기 기재된 전기화학 전지에서, 애노드 α)는 애노드 활성 물질로서 흑연 탄소, 금속 리튬, 또는 리튬을 포함하는 금속 합금을 포함할 수 있다.
- [0229] 전술한 전기화학 전지는 알칼리 금속 함유 전지, 특히 리튬-이온 함유 전지일 수 있다. 리튬-이온 함유 전지에서, 전하 수송은 Li^+ 이온에 의해 수행된다.
- [0230] 전기화학 전지는 디스크형(disc-like) 또는 각기둥 형상(prismatic shape)을 가질 수 있다. 전기화학 전지는 강철(steel) 또는 알루미늄으로부터 유래할 수 있는하우징을 포함할 수 있다.
- [0231] 전술한 복수의 전기화학 전지는, 고체 전극과 고체 전해질을 둘 다 갖는 전고체 배터리로 조합될 수 있다. 본 개시내용의 추가 양상은 배터리, 더욱 구체적으로는 알칼리 금속 이온 배터리, 특히 전술한 1종 이상의 전기화학 전지, 예를 들어 전술한 2개 이상의 전기화학 전지를 포함하는 리튬-이온 배터리에 관한 것이다. 전술한 전기화학 전지는 알칼리 금속 이온 배터리에서, 예를 들어 직렬 연결 또는 병렬 연결로 서로 조합될 수 있다. 직렬 연결이 선호된다.
- [0232] 본원에 기술된 전기화학 전지 또는 배터리는 자동차, 컴퓨터, 개인 휴대용 단말기(personal digital assistant), 휴대폰, 시계, 캠코더, 디지털 카메라, 온도계, 계산기, 랩톱 BIOS, 통신 장비 또는 원격 자동차 잠금 장치, 및 발전소용 에너지 저장 장치와 같은 고정식 적용례(stationary application)를 제조하거나 작동하는 데 사용될 수 있다. 본 개시내용의 추가 양상은, 1종 이상의 본 발명의 배터리 또는 1종 이상의 본 발명의 전기화학 전지를 사용함으로써, 자동차, 컴퓨터, 개인 휴대용 단말기, 휴대폰, 시계, 캠코더, 디지털 카메라, 온도계, 계산기, 랩톱 BIOS, 통신 장비, 원격 자동차 잠금 장치, 및 발전소용 에너지 저장 장치와 같은 고정식 적용례를 제조하거나 작동하는 방법이다.
- [0233] 본 개시내용의 추가 양상은 자동차, 전기 모터에 의해 작동되는 자전거, 로봇, 항공기(예를 들어, 드론을 비롯한 무인 항공기), 선박 또는 고정식 에너지 저장소(stationary energy store)에서의 상기 기술된 전기화학 전지의 용도이다.
- [0234] 본 개시내용은 전술한 1종 이상의 본 발명의 전기화학 전지를 포함하는 장치를 추가로 제공한다. 차량, 예를 들어 자동차, 자전거, 항공기, 또는 보트나 선박과 같은 수상 차량과 같은 모바일 장치가 바람직하다. 모바일 장치의 다른 예는 휴대용 장치, 예를 들어 컴퓨터, 특히 랩톱, 전자기 또는 전동 공구(electrical power tool)(예를 들어, 건설 부문으로부터), 특히 드릴, 배터리-구동 드라이버(battery-driven screwdriver) 또는 배터리 구동 태커(battery-driven tacker)이다.

도면의 간단한 설명

- [0235] 도 1a는 화학식 $Li_{(6+m)}P_{(1-3n)}Si_nGe_nSb_nS_5I$ 에 따른 조성을 갖는 3개의 상이한 물질의 XRD 패턴을 도시한다. 도 1b는 인 함량에 따른 2θ 각도를 도시한다.
- 도 2는 조성 $Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S_5I$ 의 물질에 대한, 자연 냉각으로 이어지는, 어닐링 없이 수득된 샘플(단계 (c) 없음)과 어닐링을 통해 수득된 다른 샘플(단계 (c))의 XRD 패턴을 도시한다.
- 도 3은 $Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S_5I$ 및 $Li_{6.7}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sb_{0.33}S_5I$ (둘 다 500°C에서 어닐링됨)의 XRD 패턴을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0236] 본 발명은 제한되지 않는 하기 실시예에 의해 추가로 예시된다.
- [0237] 실시예
- [0238] 1. 재료 준비
- [0239] 모든 단계는 아르곤 분위기에서 수행되었다.
- [0240] 단계 (a)에서, 전구체 Li_2S (99.99%, Sigma Aldrich), P_2S_5 (99%, Sigma Aldrich), GeS_2 (99.9%, GoodFellow), SiS_2 (99.99%, GoodFellow), Sb_2S_3 (99.99%, Alfa Aesar), S_8 (99.99%, Sigma Aldrich) 및 LiI (99.999%, Sigma Aldrich)로 이루어진 4개의 상이한 반응 혼합물(총량 약 1.5 g)을, 10개의 지르코니아 밀링 볼(직경 10 mm)을 갖는 70 mL 지르코니아 밀링 자르(milling jar)에 로딩하였다. 전구체의 화학양론적 비율은 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.342}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.166}\text{Ge}_{0.166}\text{Sb}_{0.166}\text{S}_5\text{I}$ 및 $\text{Li}_{6.171}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.083}\text{Ge}_{0.083}\text{Sb}_{0.083}\text{S}_5\text{I}$ 로부터 선택되는 조성 과 일치하도록 선택되었다.
- [0241] 비교를 위해, P_2S_5 를 제외하고는 전술한 전구체로 이루어진 반응 혼합물을 제공하였다. 이때, 전구체의 화학양론적 비율은 조성 $\text{Li}_{6.7}\text{Si}_{0.33}\text{Ge}_{0.33}\text{Sb}_{0.33}\text{S}_5\text{I}$ 와 일치하도록 선택되었다.
- [0242] 전구체의 반응은 기계화학적 처리를 통해 달성되었다. 따라서, 단계 (b)에서, 반응 혼합물을 250 rpm에서 1시간 동안 밀링한 다음, 속도를 450 rpm으로 증가시키고, 밀링을 추가 20시간 동안 계속하였다.
- [0243] 회수된 분말을 3 t에서 펠릿(약 300 mg, 직경 10 mm)으로 압축하고, 석영 앰플(quartz ampule)에 진공 밀봉(10^{-3} bar)하였다. 앰플은 미량의 물을 피하기 위해 동적 진공(10^{-3} mbar) 하에 히트 건(heat gun)을 사용하여 500°C 에서 10분 동안 사전-건조되었다.
- [0244] 이어서, 샘플을 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 가열 및 냉각 속도로 400°C 에서 24시간 동안 어닐링하였다(단계 (c)). 냉각 속도는 자연 냉각에 해당한다.
- [0245] 조성 $\text{Li}_{6.7}\text{Si}_{0.33}\text{Ge}_{0.33}\text{Sb}_{0.33}\text{S}_5\text{I}$ (본 발명에 따르지 않음)를 갖는 샘플 및 조성 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 의 추가 샘플을 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 가열 및 냉각 속도로 500°C 에서 24시간 동안(단계 (c)) 어닐링하였다.
- [0246] 조성 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 에 대해, 어닐링 없이 추가 샘플을 준비하였다(단계 (c)).
- [0247] 조성 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 의 경우, 단계 (c)에서 하기 대체 냉각 조건의 영향을 연구하기 위해 추가 샘플을 준비하였다: 48시간에 걸쳐 천천히 냉각하거나 액체 질소에서 급냉시켰다.
- [0248] 2. 구조 분석
- [0249] X-선 분말 회절(XRD) 측정은 실온에서 Mo-K α 1 방사선($\lambda = 0.70931715 \text{ \AA}$)과 Mythen 1k 검출기(Dectris)가 장착된 환형 콜리메이터(collimator)를 사용하여 STADI P 회절계(STOE)에서 수행되었다. 샘플은 아르곤 분위기 하에서 보로실리케이트 모세관(내경 0.48 mm, 벽 두께 0.01 mm, Hilgenberg)에 밀봉되었다.
- [0250] 화학식 $\text{Li}_{(6+m)}\text{P}_{(1-3n)}\text{Si}_n\text{Ge}_n\text{Sb}_n\text{S}_5\text{I}$ 에 따른 조성을 갖는 3개의 상이한 물질은 소위 입방 아기로다이트 구조를 참조하는 전형적인 단일 상 XRD 패턴을 나타낸다(도 1a). 더욱이, 인 함량이 감소함에 따라 반사가 더 낮은 2θ 각도로 점진적으로 이동하는 것이 관찰되었고(도 1b), 이는 상이한 양이온 치환기(P, Si, Ge 및 Sb) 사이에 고용체(solid solution)의 존재를 나타낸다.
- [0251] 조성 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 의 물질에 대해, 자연 냉각으로 이어지는, 어닐링 없이 수득된 샘플(단계 (c) 없음)과 어닐링을 통해 수득된 다른 샘플(단계 (c))의 XRD 패턴을 비교하였다. 어닐링 후, XRD 패턴의 반사가 더 명확하게 정의되어, 어닐링 없이 불 밀링한 후보다 결정성이 증가했음을 나타낸다(도 2).
- [0252] 냉각 조건(자연 냉각, 또는 급랭에 의한 신속 냉각, 또는 48시간에 걸친 저속 냉각)은 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 의 XRD 패턴에 대한 유의한 영향을 나타내지 않았다.
- [0253] 도 3은 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 및 $\text{Li}_{6.7}\text{Si}_{0.33}\text{Ge}_{0.33}\text{Sb}_{0.33}\text{S}_5\text{I}$ (둘 다 500°C 에서 어닐링됨)의 XRD 패턴(도 3 참조)을 도시한다. 모 물질 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 에서는 인이 점유하는 격자 부위에 4개의 상이한 원소(P, Si, Ge, Sb)를 갖는

$\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 의 XRD 패턴은 유리체(educt) LiI 및 Li_2S 의 흔적만이 있는 단일 상을 나타낸다. 모 물질 $\text{L}_6\text{PS}_5\text{I}$ 에서는 인이 점유하는 격자 부위에 3개의 상이한 원소(Si, Ge, Sb)를 갖는 $\text{Li}_{6.7}\text{Si}_{0.33}\text{Ge}_{0.33}\text{Sb}_{0.33}\text{S}_5\text{I}$ 의 XRD 패턴은 LiSbS_2 및 여러 비공지된 상을 비롯한 여러 상을 나타낸다. 따라서, 모 물질 $\text{L}_6\text{PS}_5\text{I}$ 에서는 인이 점유하는 격자 위치에서의 4개의 상이한 원소(P, Si, Ge, Sb)의 존재는 엔트로피가 안정화되어 단일 상이 수득되는 것으로 가정될 수 있다.

[0254] 3. 이온 전도성

[0255] 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)은 2개의 스테인레스 강 플런저(plunger)와 내부 직경이 10 mm인 PEEK 슬리브를 비롯한 맞춤형(custom-made) 2-전극 전지를 사용하여 측정되었다. 약 150 mg의 분말을 전지에 도입하고, 3 t에서 3분 동안 압착하였다(즉, 냉-압착(cold-pressed)). EIS는 실온에서 SP-200 전위가변기(potentiostat)(BioLogic)를 사용하여 20 mV 전압 진폭으로 0.1 Hz 내지 7 MHz에서 측정되었다. 측정 중에는 2 t의 외부 압력이 가해졌다.

[0256] 결과는 하기 표 1에 제시된다.

[표 1]

물질 조성	제법 (세부사항에 대하여, 상기 섹션 1 참고)	25°C/mS/cm ¹ 에서의 이온 전도성
$\text{Li}_{6.171}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.083}\text{Ge}_{0.083}\text{Sb}_{0.083}\text{S}_5\text{I}$	기계화학적 처리, 및 후속 어닐링 및 자연 냉각	0.063
$\text{Li}_{6.345}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.166}\text{Ge}_{0.166}\text{Sb}_{0.083}\text{S}_5\text{I}$		1.89
$\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$		10.7
$\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$	기계화학적 처리, 및 후속 어닐링 및 급랭	7.0
$\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$	기계화학적 처리, 및 후속 어닐링 및 저속 냉각	5.2

[0258]

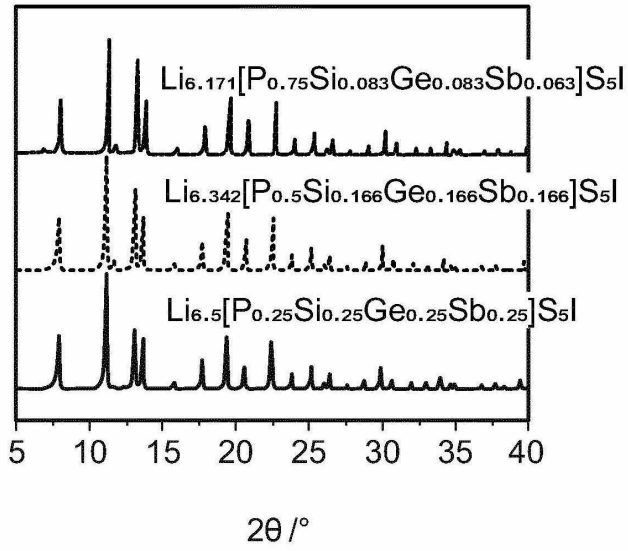
[0259] 표 1에 제공된 데이터에서 하기 추세를 확인할 수 있다.

[0260] 화학식 $\text{Li}_{(6+m)}\text{P}_{(1-3n)}\text{Si}_n\text{Ge}_n\text{Sb}_n\text{S}_5\text{I}$ 에 따른 조성을 갖는 3개의 상이한 물질의 경우, 이온 전도성은 인 함량이 감소함에 따라 증가한다.

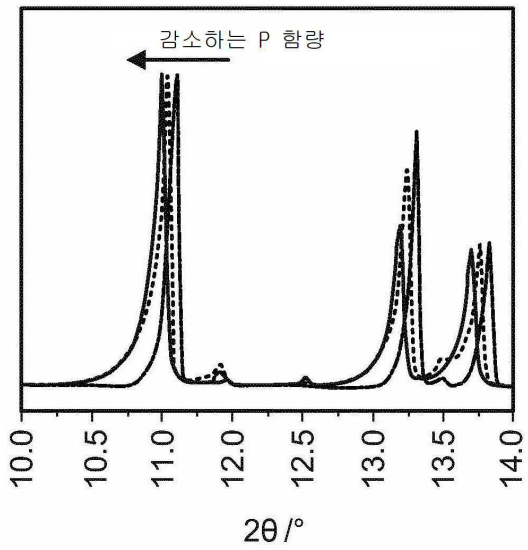
[0261] 놀랍게도, 냉각 조건(자연 냉각, 또는 급랭에 의한 급속 냉각, 또는 48시간에 걸칠 저속 냉각)이 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 의 이온 전도성에 유의한 영향을 미치는 것으로 나타난다. 따라서, 자연 냉각(분당 약 5°C의 냉각 속도)은 급랭 및 저속 냉각에 비해 유리한 것으로 나타난다.

도면

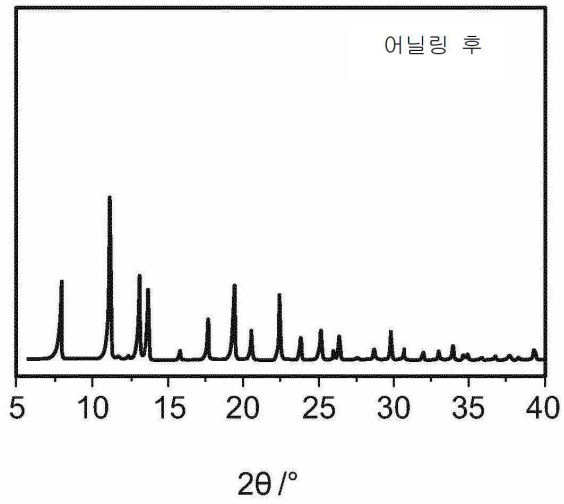
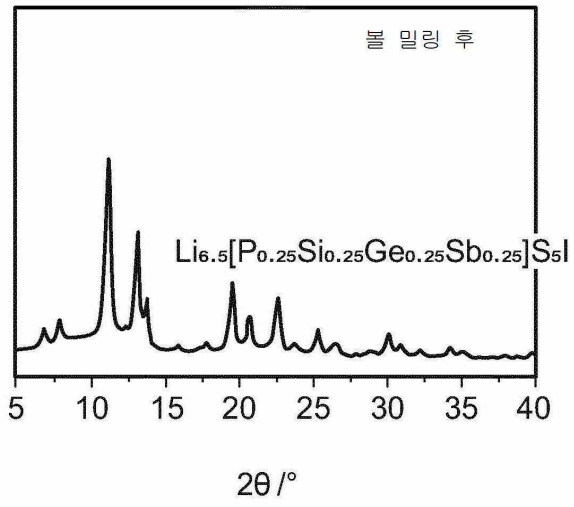
도면1a



도면1b



도면2



도면3

