(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0089266
(43) 공개일자 2024년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *C01B 25/14* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 50/431* (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01B 25/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7014686
(22) 출원일자(국제) 2022년10월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년04월30일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/078257
(87) 국제공개번호 WO 2023/062011
국제공개일자 2023년04월20일
(30) 우선권주장
21306437.1 2021년10월14일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
스페셜티 오퍼레이션스 프랑스
프랑스 69003 리옹 임메블르 실렉스 2 솔베이 뤼 데 뀌하씨에 9
(72) 발명자
달랑송 로리안
프랑스 92130 이시-레-물리노 프로메나드 뒤 베르제 38
발랑뜨 쥘
프랑스 75019 파리 빌라 뀌리알 35 아파르뜨망 706
르 메르시에 티에리
프랑스 93110 로즈니-수-부아 뤼 뒤 랭 12
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **화학식 I LiaPSbXc의 고체 물질 입자의 분말**

(57) 요 약

본 개시내용은 화학식 I $Li_aPS_bX_c$(상기 식에서, - X는 적어도 하나의 할로겐 원소를 나타내고; - a는 2.0 내지 7.0의 수를 나타내고; - b는 3.0 내지 6.0의 수를 나타내고; - c는 0 내지 3.0의 수를 나타냄)의 고체 물질 입자의 분말에 관한 것으로, 상기 분말은 d_{50}-값이 50 μm 미만이고, L*a*b* 색체계(color system)에서의 이의 L* 값이 60.0 미만인 것을 특징으로 한다. 본 개시내용은 또한 그러한 분말의 제조 공정뿐만 아니라, 특히 고체 전해질 또는 배터리 물품을 제조하기 위한 그러한 분말의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/624 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 50/431 (2023.08)
H01M 2300/0068 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학식 I의 고체 물질 입자의 분말로서,

[화학식 I]

$Li_aPS_bX_c$

(상기 식에서,

- X는 적어도 하나의 할로겐 원소를 나타내고;

- a는 2.0 내지 7.0의 수를 나타내고;

- b는 3.0 내지 6.0의 수를 나타내고;

- c는 0 내지 3.0의 수를 나타냄)

상기 분말은 파라-자일렌을 사용하여 레이저 회절에 의해 결정될 때 d_{50}-값이 2 μm 내지 70 μm 미만의 범위이고,

L*a*b* 색체계(color system)에서의 이의 L* 값이 60.0 미만인 것을 특징으로 하는 것인, 분말.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고체 물질은 화학식 II에 따른 것인, 분말:

[화학식 II]

$Li_{7-x}PS_{6-x}X_x$

(상기 식에서,

- X는 F, Cl, Br 및 I의 군에서 선택되는 적어도 하나의 할로겐 원소 또는 이들의 조합을 나타내고;

- x는 0.5 내지 2.0의 양수를 나타냄).

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 고체 물질은 Li_6PS_5Cl, $Li_4P_2S_6$, Li_7PS_6, $Li_7P_3S_{11}$ 또는 Li_3PS_4인, 분말.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 파라-자일론 중에서 레이저 회절에 의해 측정될 때,

- 50 μm 미만의 d_{50}-값,

- 0.05 μm 초과의 d_{10}-값, 및/또는

- 100 μm 미만의 d_{90}-값

을 나타내는, 분말.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 임피던스 분광법에 의해, 가압된(500 MPa) 펠릿 상에서 측정될 때, 적어도 1.5 mS/cm의 이온 전도도를 나타내는, 분말.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분말은 탄산화된 용매를 사용하는 습식 기계화학(wet mechanochemistry)을 포함하는 공정에 의해 수득되는 것인, 분말.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 공정은

a) 혼합물(출발 물질(M)+탄산화된 용매(S)) 리터당 적어도 $7x10^5$회의 회전수의 에너지로, 혼합 수단, 바람직하게는 혼합 비드를 사용하여 출발 물질(M)을, 바람직하게는 지방족 탄화수소 및 방향족 탄화수소 중에서 선택되는 탄산화된 용매(S)와 혼합하여 슬러리 상태의 페이스트를 수득하는 단계,

b) 단계 a)로부터의 페이스트를 건조시켜 건조된 페이스트를 수득하는 단계,

b') 선택적으로, 단계 b)로부터의 건조된 페이스트를 가압하여 펠릿을 형성하는 단계, 및

c) 건조된 페이스트, 예를 들어 펠릿 형태의 것을 적어도 2시간의 기간 동안 350℃ 내지 580℃의 온도까지 가열하는 단계

를 포함하는 것인, 분말.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 출발 물질(M)은 적어도 황화리튬(Li_2S) 및 황화인인, 분말.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용매는 p-자일렌, 헵탄, 옥탄, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인, 분말.

청구항 10

화학식 I의 고체 물질 입자의 분말을 제조하기 위한 공정으로서,

[화학식 I]

$Li_aPS_bX_c$

(상기 식에서,

- X는 적어도 하나의 할로겐 원소를 나타내고;

- a는 2.0 내지 7.0의 수를 나타내고;

- b는 3.5 내지 6.0의 수를 나타내고;

- c는 0 내지 3.0의 수를 나타냄)

상기 분말은 d_{50}-값이 50 μm 미만이고,

L*a*b* 색체계에서의 이의 L* 값이 60.0 미만인 것을 특징으로 하고,

상기 공정은

a) 혼합물(출발 물질(M)+탄산화된 용매(S)) 리터당 적어도 $7.0x10^5$회의 회전수의 에너지로, 혼합 수단, 바람직하게는 혼합 비드를 사용하여 출발 물질(M)을, 바람직하게는 지방족 탄화수소 및 방향족 탄화수소 중에서 선택되는 탄산화된 용매(S)와 혼합하여 슬러리 상태의 페이스트를 수득하는 단계,

b) 단계 a)로부터의 페이스트를 건조시켜 건조된 페이스트를 수득하는 단계,

b') 선택적으로, 단계 b)로부터의 건조된 페이스트를 가압하여 펠릿을 형성하는 단계, 및

c) 건조된 페이스트, 예를 들어 펠릿 형태의 것을 적어도 2시간의 기간 동안 350℃ 내지 580℃의 온도까지 가열하는 단계

를 포함하는, 공정.

청구항 11

고체 전해질을 제조하기 위한 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 분말의 용도.

청구항 12

적어도 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 분말을 포함하는 고체 전해질.

청구항 13

적어도 제12항의 고체 전해질을 포함하는 고상 배터리(solid state battery).

청구항 14

전극으로서,

적어도

- 금속 기재(substrate);

- 상기 금속 기재 상에 직접 접착된,

(i) 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 분말;

(ii) 적어도 하나의 전기-활성 화합물(EAC);

(iii) 선택적으로, 본 발명의 고체 물질 이외의 적어도 하나의 리튬 이온-전도성 물질(LiCM);

(iv) 선택적으로, 적어도 하나의 전기전도성 물질(ECM);

(v) 선택적으로, 리튬 염(LIS);

(vi) 선택적으로, 적어도 하나의 중합체 결합 물질(P)

을 포함하는 조성물로 제조된 적어도 하나의 층

을 포함하는, 전극.

청구항 15

세퍼레이터로서,

적어도

- 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 분말;

- 선택적으로, 적어도 하나의 중합체 결합 물질(P);

- 선택적으로, 적어도 하나의 금속 염, 특히 리튬 염;

- 선택적으로, 적어도 하나의 가소제

를 포함하는, 세퍼레이터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 특허 출원과의 상호참조**

[0002] 본 특허 출원은 2021년 10월 14일에 출원된 유럽 특허 출원 21306437.1로부터의 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 본원에 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 개시내용은 화학식 I의 고체 물질 입자의 분말에 관한 것으로,

[0005] [화학식 I]

[0006] $Li_aPS_bX_c$

[0007] (상기 식에서,

[0008] - X는 적어도 하나의 할로겐 원소를 나타내고;

[0009] - a는 2.0 내지 7.0의 수를 나타내고;

[0010] - b는 3.0 내지 6.0의 수를 나타내고;

[0011] - c는 0 내지 3.0의 수를 나타냄)

[0012] 상기 분말은 d_{50}-값이 70 μm 미만이고,

[0013] L*a*b* 색체계(color system)에서의 이의 L* 값이 60.0 미만인 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 개시내용은 또한 그러한 분말의 제조 공정뿐만 아니라, 특히 고체 전해질 또는 배터리 물품을 제조하기 위한 그러한 분말의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0015] 리튬 이온 배터리는, 특히 전기기구를 위한 전력 공급장치로서 널리 사용된다. 그러한 2차 배터리에서는, 유기 용매가 유기 액체 전해질로서 사용되고, 배터리가 충전 또는 방전되고 있는지의 여부에 따라, 리튬 이온이 한쪽 전극으로부터 다른 한쪽 전극으로 이동한다.

[0016] 전해질로서 사용되는 용매는 가연성이기 때문에, 유기 용매를 사용하지 않는 전고상(all-solid-state) 리튬 이온 배터리가 매우 매력적이다. 그러한 전고상 리튬 이온 배터리는 전고체(all solid)인 구성요소들, 즉, 캐소드, 애노드, 및 전해질을 사용하여 전체 배터리를 고화함으로써 형성된다. 전해질을 포함하여 고상 배터리의 모든 구성요소들은 고체이기 때문에, 전고상 배터리는 액체 전해질을 사용하는 배터리와 대비하여 큰 전기 저항을 가지며 작은 출력 전류를 제공한다. 이는, 높은 전도도뿐만 아니라, 시간 경과에 따라 이러한 높은 전도도를 유지하는 속성(aptitude)을 갖는 전해질에 대한 필요성이 있다는 것을 의미한다.

[0017] **EP 3 026 749 A1(Mitsui)**은, 공간군 F-43m에 속하고 조성식: $Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x$(Ha는 Cl 또는 Br임)로 나타낸 입방정계 결정 구조를 갖는 리튬 이온 배터리를 위한 황화물계 고체 전해질에 관한 것으로, 상기 식에서 x는 0.2 내지 1.8로 변동되고, 상기 전해질은 L*a*b* 색체계에서의 명도 L*의 a 값이 60.0 이상, 바람직하게는 70.0 이상, 더 바람직하게는 75.0 이상이다. 이 문헌에서, 고체 전해질 내의 황의 양은 L*a*b* 색체계에서의 상기 전해질의 L* 값과 상관된다. 더 정확하게 말하면, 고체 전해질 내의 황 결함(sulfur defect)이 명도의 감소로 이어지는 것으로 여겨지는데, 이때 명도의 감소는 성능 목적상 피해야 한다. 다시 말하면, L* 값이 높을수록 전도도는 더 우수해지는 것으로 여겨진다.

[0018] 그러나, 본 발명자들은 L*a*b* 색체계에서 높은 L* 값을 갖는 그러한 생성물은 세퍼레이터 및 캐소드액(catholyte)을 위한 복합 층을 제조할 때 사용하기가 매우 어려운 경향이 있다는 것을 확인하였다.

[0019] 본 발명의 목적은, 높은 전도도를 보존하면서, 세퍼레이터 및 전해질을 위한 복합 층을 제조하는 데 편리하게 사용될 수 있는 고체 물질 입자의 분말을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은, 시간 경과에 따라 높은 전도도를 유지하려는 속성을 포함하여, 에이징에 대한 저항성을 갖는 분말을 제공하는 것이다.

발명의 내용

[0020] 본 발명은 화학식 I의 고체 물질 입자의 분말에 관한 것으로,

[0021] [화학식 I]

[0022] $Li_aPS_bX_c$

[0023] (상기 식에서,

[0024] - X는 적어도 하나의 할로겐 원소를 나타내고;

[0025] - a는 2.0 내지 7.0의 수를 나타내고;

[0026] - b는 3.0 내지 6.0의 수를 나타내고;

[0027] - c는 0 내지 3.0의 수를 나타냄)

[0028] 상기 분말은 d_{50}-값이 70 μm 미만이고,

[0029] L*a*b* 색체계에서의 이의 L* 값이 60.0 미만인 것을 특징으로 한다.

[0030] 일부 구현예에서, 고체 물질은 화학식 II에 따른다:

[0031] [화학식 II]

[0032] $Li_{7-x}PS_{6-x}X_x$

[0033] (상기 식에서,

[0034] - X는 F, Cl, Br 및 I의 군에서 선택되는 적어도 하나의 할로겐 원소 또는 이들의 조합을 나타내고;

[0035] - x는 0.5 내지 2.0의 양수를 나타냄).

[0036] 고체 물질은 바람직하게는 Li_6PS_5Cl, $Li_4P_2S_6$, Li_7PS_6, $Li_7P_3S_{11}$ 또는 Li_3PS_4이다.

[0037] 본 발명은 또한 본 발명의 분말을 생성하기 위한 방법에 관한 것으로, 상기 방법은

[0038] a) 혼합물(출발 물질(M)+탄산화된 용매(S)) 리터당 적어도 $7x10^5$회의 회전수의 에너지로, 혼합 수단, 바람직하게는 혼합 비드(바람직하게는 세라믹으로 제조된 것)를 사용하여 출발 물질(M)을, 바람직하게는 비양성자성 사슬 탄화수소 및 방향족 탄화수소 중에서 선택되는 탄산화된 용매(S)와 혼합하여 슬러리 상태의 페이스트를 수득하는 단계,

[0039] b) 단계 a)로부터의 페이스트를 건조시켜 건조된 페이스트를 수득하는 단계,

[0040] b') 선택적으로, 단계 b)로부터의 건조된 페이스트를 가압하여 펠릿을 형성하는 단계, 및

[0041] c) 건조된 페이스트, 예를 들어 펠릿 형태의 것을 적어도 2시간, 예를 들어 적어도 4시간, 적어도 6시간, 적어도 8시간, 적어도 10시간 또는 적어도 12시간의 기간 동안 350℃ 내지 580℃에 포함되는 온도까지 가열하는 단계

[0042] 를 포함한다.

[0043] 본 발명은 또한 고체 전해질을 제조하기 위한 본 발명의 분말의 용도, 적어도 그러한 분말을 포함하는 고체 전해질, 적어도 그러한 고체 전해질을 포함하는 전기화학 디바이스, 적어도 그러한 고체 전해질을 포함하는 고상 배터리, 및 적어도 그러한 분말을 포함하는 전극 또는 배터리 세퍼레이터에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 본 출원에서,

[0045] - 임의의 설명은, 설령 구체적인 구현예와 관련하여 기재되어 있을지라도, 본 발명의 기타 다른 구현예에 적용 가능하고 이들과 상호교환 가능하고;

[0046] - 원소 또는 성분이 언급된 원소들 또는 성분들의 목록 내에 포함되어 있고/있거나 그로부터 선택되는 것으로 되어 있는 경우, 본원에서 명시적으로 고려되고 있는 관련 구현예에서, 원소 또는 성분은 또한 개별적으로 언급된 원소들 또는 성분들 중 어느 하나일 수 있거나, 또한 명시적으로 열거된 원소들 또는 성분들의 임의의 둘 이상으로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있으며; 원소들 또는 성분들의 목록에 열거된 임의의 원소 또는 성분이 그러한 목록으로부터 생략될 수 있음이 이해되어야 하고;

[0047] - 종점에 의한 수치 범위의 본원에서의 임의의 언급은 언급된 범위 내에 포함된 모든 수뿐만 아니라, 그러한 범위의 종점 및 등가적 표현을 포함한다.

[0048] 본 발명은 화학식 I의 고체 물질 입자의 분말에 관한 것으로,

[0049] [화학식 I]

[0050] $Li_aPS_bX_c$

[0051] (상기 식에서,

[0052] - X는 적어도 하나의 할로겐 원소를 나타내고;

[0053] - a는 2.0 내지 7.0, 예를 들어 3.0 내지 6.0, 4.0 내지 6.0 또는 5.0 내지 6.0의 수를 나타내고;

[0054] - b는 3.0 내지 5.0, 예를 들어 3.5 내지 5.0 또는 3.9 내지 5.0의 수를 나타내고;

[0055] - c는 0 내지 3.0, 예를 들어 약 0.9 내지 약 2.9 또는 약 1.0 내지 약 2.5 또는 심지어 약 1.0 내지 약 2.0의 수를 나타냄)

[0056] 상기 분말은 d_{50}-값이 50 μm 미만이고,

[0057] L*a*b* 색체계에서의 이의 L* 값이 60.0 미만인 것을 특징으로 한다.

[0058] 본 발명자들은 놀랍게도 L*a*b* 색체계에서의 L* 값이 60.0 미만인 그러한 생성물이, 특히, 세퍼레이터 및 캐소드액 층을 위한 복합 층을 제조할 때 슬러리에 사용하는 데 매우 적합하다는 것을 알아내었다.

[0059] 임의의 특정 이론에 구애되지 않고서, 60.0 미만의 L* 값을 나타내는 분말은 복합 층의 제조에 사용되는 용매와 혼합되는 데 매우 적합한 소수성을 나타내는 것으로 여겨진다. 본 발명자들의 지식에 따르면, 예를 들어 접촉각의 측정을 수행할 때 그러한 물질의 표면과 상호작용하지 않을 용매의 확인의 결여로 인해 그러한 물질의 소수성을 특징짓는 것은 불가능하지만, 본 발명자들은 분말의 L* 값과 그의 소수성 사이의 직접 상관관계(direct correlation)가 형성될 수 있는 것으로 여긴다. 그러한 바와 같이, 그러한 물질의 소수성은 그러한 물질의 L*a*b* 색체계에서의 L* 값을 측정함으로써 간접적으로 평가될 수 있다. 종래 기술의 교시내용과 대조적으로, 본 발명의 분말은 실제로 L*a*b* 색체계에서의 L* 값이 종래 기술에 교시된 것보다 더 낮게 나타난다.

[0060] 또한, 분말의 소수성은 시간 경과에 따른 에이징에 대한 그의 저항성에 긍정적인 영향을 준다는 것을 알아내었다. 역시, 임의의 특정 이론에 구애되지 않고서, 분말이 소수성일수록, 물이 덜 흡수되고(물은, 특히 시간 경과에 따라, 황화물 분말에 대해 해로운 효과를 미치는 것으로 확인됨), 분말이 에이징에 덜 취약해지는 것으로 여겨진다.

[0061] 그러한 낮은 L* 값을 나타내는 고체 물질 입자의 분말은 특히, 특정 에너지량과 조합하여 선택된 탄산화된 용매를 사용하는 습식 기계화학(wet mechanochemistry)에 의해 제조될 수 있다. 분말의 제조 공정 동안 그러한 탄산화된 용매의 사용은 특정 탄소종이 분말의 표면에 있게 한다.

[0062] 탄소 잔기가 이온 전도도에 해로울 수 있고(이온 전도도가 결정립 경계로 인해 감소될 수 있음) 전기 전도도에 해로울 수 있는 것(탄소 함량이 높으면 전기 전도도가 증가할 수 있음)으로 일반적으로 받아들여져 있지만, 본원에서 본 발명자들은 분말의 표면에서의 탄소 잔기의 존재가 실제로 상기 물질의 전도도와, 에이징에 대한 그의 저항성과, 전해질 복합 층의 제조에서의 이의 사용 편의성 사이에 개선된 절충을 제공한다는 것을 알아내었다. 이는 본 발명의 물질이 전고상 리튬 이온 배터리의 제조에 사용되는 데 매우 적합하게 한다.

[0063] 따라서, 본 발명의 분말은 L*a*b* 색체계에서의 L* 값이 60.0 미만, 바람직하게는 59.0 미만, 더 바람직하게는 58.0 미만, 훨씬 더 바람직하게는 56.0 미만인 것을 특징으로 한다.

[0064] 실시예에 더 정확하게 기재되어 있는 바와 같이, L* 값은 특히, 소프트웨어 OnColor에 의해 작동되는 X-Rite Ci52 분광광도계를 사용하여 측정될 수 있다. 이 장치는 어떠한 측정이 황화물에 대해 수행되기 전에 백색 표준(L*a*b = 95.82 - 0.60 2.15) 및 흑색 트랩의 도움으로 보정된다. 분석하려는 분말의 얇은 층을, 측정 동안 샘플의 안정성을 보장하기 위해 석영 윈도우를 갖는 샘플 홀더 내에 넣는다.

[0065] 본 발명의 분말은 또한 C-함량이 0.4 내지 2.5 중량%, 예를 들어 0.5 내지 2.0 중량% 또는 0.6 내지 1.9 중량%에 포함된다는 것에 의해 특징지어질 수 있다.

[0066] 화학식 I에 따르면, c는 0일 수 있다. 이 경우에, 고체 물질은 어떠한 할로겐 성분도 포함하지 않으며, 고체 물질은 화학식 I'에 따른다:

[0067] [화학식 I']

[0068] Li_aPS_b

[0069] (상기 식에서,

[0070] - a는 2.0 내지 7.0, 예를 들어 3.0 내지 7.0의 수를 나타내고;

[0071] - b는 3.0 내지 5.0, 예를 들어 3.9 내지 4.9 또는 4.0 내지 4.5의 수를 나타냄).

[0072] 화학식 I에 따르면, c는 0.9 내지 1.1일 수 있다. 이 경우에, 고체 물질은 화학식 I"에 따를 수 있다:

[0073] [화학식 I"]

[0074] $Li_aPS_bX_c$

[0075] (상기 식에서,

[0076] - c'은 0.9 내지 1.1의 수를 나타내며, 예를 들어 1.0임).

[0077] 이 화학식 I"에 따르면, X는 바람직하게는 Cl이다. 이 경우에, 화학식 I"은 다음과 같다:

[0078] [화학식 I"]

[0079] $Li_aPS_bCl_{c'}$.

[0080] 일부 구현예에서, 고체 물질은 화학식 II에 따른다:

[0081] [화학식 II]

[0082] $Li_{7-x}PS_{6-x}X_x$

[0083] (상기 식에서,

[0084] - X는 F, Cl, Br 및 I의 군에서 선택되는 적어도 하나의 할로겐 원소 또는 이들의 조합을 나타내고;

[0085] - x는 0.5 내지 2.0의 양수를 나타냄).

[0086] 이들 구현예에 따르면,

[0087] - x는 더 특히 0.8 내지 1.8로 변동될 수 있고; x는, 예를 들어 1.0 또는 1.5일 수 있고; x는 또한 0.95 내지 1.05 또는 1.45 내지 1.55로 변동될 수 있고/있거나;

[0088] - X는 더 특히 Cl, Br 또는 이들의 조합이고; X는 또한 더 특히 Cl일 수 있다.

[0089] 일부 바람직한 구현예에서, 고체 물질은 Li_6PS_5Cl, $Li_4P_2S_6$, Li_7PS_6, $Li_7P_3S_{11}$ 또는 Li_3PS_4, 더 바람직하게는 Li_6PS_5Cl 또는 Li_3PS_4이다.

[0090] 본 개시내용에 기재된 고체 물질의 화학식은 잘 알려진 분석 기법에 따라 결정될 수 있다.

[0091] 본 발명에서, 화학식(본원에서 화학식 I 또는 화학식 II)에 의해 특징지어지는 고체 물질은 분말의 주요 성분일 수 있다. 이 고체 물질의 비율은 분말의 총 중량을 기준으로 적어도 60 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 80 중량%, 적어도 90 중량%, 적어도 95 중량% 또는 심지어 적어도 98 중량% 또는 99 중량%일 수 있다.

[0092] 분말은 또한, 예를 들어, 비정질 상(amorphous phase), 및 분말을 제조하는 데 사용되는 출발 물질, 예를 들어 LiX(X는 할로겐, 예를 들어 Cl임), Li_2S, 황화인(예를 들어, P_2S_5), 및/또는 Li_3PO_4를 포함할 수 있다.

[0093] 분말은 또한 이의 크기 또는 입자 크기 분포(PSD)에 의해 특징지어진다. 분말의 입자 크기는 파라-자일론 중에서 레이저 회절에 의해 측정될 때 분말이

[0094] - 70 μm 미만, 예를 들어 65 μm 미만, 50 μm 미만 또는 40 μm 미만의 d_{50}-값,

[0095] - 0.05 μm 초과의 d_{10}-값, 및/또는

[0096] - 100 μm 미만, 예를 들어 90 μm 미만, 80 μm 미만 또는 70 μm 미만의 d_{90}-값

[0097] 을 나타내도록 하는 것일 수 있다.

[0098] 바람직하게는, 파라-자일론 중에서 레이저 회절에 의해 측정될 때, d_{50}-값은 2 μm 내지 70 μm 미만의 범위이다.

[0099] 분말은 입자들로 구성될 수 있으며, 이들은 응집된다.

[0100] d_{50}-값은 입자의 직경 수치의 분포의 중앙값에 상응한다. 입자 크기 분포(PSD), 예를 들어 d_{50}-값, d_{10}-값 및 d_{90}-값의 측정은 입자수(이는 적어도 150임)에 따라 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 수행될 수 있다. 대안적으로, 이는 파라-자일렌 중에서 레이저 회절에 의해 수행될 수 있다.

[0101] 분말의 입자는 회전타원체 형상일 수 있다.

[0102] 분말의 입자는 0.8 내지 1.0, 더 특히 0.85 내지 1.0, 훨씬 더 특히 0.90 내지 1.0의 구형도 비(sphericity ratio) SR을 나타낼 수 있다. SR은 바람직하게는 0.90 내지 1.0 또는 0.95 내지 1.0일 수 있다. 입자의 구형도 비는 다음 식을 사용하여 입자 투영의 측정된 둘레 P 및 면적 A로부터 계산된다:

[0103] $SR = 4\pi A/P^2$.

[0104] 이상적인 구체의 경우, SR은 1.0이며, 이는 회전타원체형 입자의 경우 1.0 미만이다. SR은 동적 이미지 분석(Dynamic Image Analysis, DIA)에 의해 결정될 수 있다. DIA를 수행하는 데 사용될 수 있는 기기의 예는 Retsch의 CAMSIZER®P4 또는 Sympatec의 QicPic®이다. 구형도 비는 더 특히 ISO 13322-2 (2006)에 따라 측정될 수 있다. DIA는 일반적으로 통계학적으로 유의미하려면 다수의 입자의 분석을 필요로 한다(예를 들어, 적어도 500개 또는 심지어 적어도 1000개).

[0105] (공간군 F-43m에 속하는 입방정계 결정 구조에 상응하는) 분말의 결정질 상(crystalline phase)은 Cu 방사선원을 사용하여 X선 회절법(XRD)에 의해 평가될 수 있다.

[0106] 분말은 임피던스 분광법에 의해, 가압된(500 MPa) 펠릿 상에서 측정될 때, 유리하게는 적어도 1.5 mS/cm, 예를 들어 적어도 1.7 mS/cm, 또는 1.9 내지 5.0 mS/cm의 이온 전도도, 예를 들어 2.0 내지 4.5 mS/cm의 이온 전도도를 나타낼 수 있다.

[0107] 이온 전도도의 측정은 가압된 펠릿 상에서 수행되었다. 통상적으로, 일축 압력 또는 등압을 사용하여 가압된 펠릿이 제조된다. 일축 압력을 인가하여 펠릿을 형성할 때에는, 100 MPa 초과, 우선적으로는 300 MPa 초과의 압력이 적어도 30초의 지속시간 동안 가해진다. 측정을, 통상적으로 2 MPa 내지 200 MPa의 일축 압력 하에서 그리고 실온에서 행한 후, 값을 30℃에 대한 것으로 변환시켰다.

[0108] 본 발명의 분말은 또한, 특히 시간 경과에 따른 전도도 변화 및 중량 변화에 의해 측정된 그의 에이징 저항성에 의해 특징지어질 수 있다.

[0109] 본 발명은 또한 탄산화된 용매를 사용하는 습식 기계화학을 포함하는 공정에 의해 수득된 분말에 관한 것이다.

[0110] 본 발명은 또한 상기에 기재된 분말을 생성하기 위한 그러한 공정에 관한 것으로, 상기 공정은

[0111] a) 혼합물(출발 물질(M)+탄산화된 용매(S)) 리터당 적어도 $7x10^5$회의 회전수의 에너지로, 혼합 수단, 바람직하게는 혼합 비드(예를 들어, 세라믹으로 제조된 것)를 사용하여 출발 물질(M)을, 바람직하게는 지방족 탄화수소(예컨대, 헵탄) 및 방향족 탄화수소(예컨대, 자일렌) 중에서 선택되는 탄산화된 용매(S)와 혼합하여 슬러리 상태의 페이스트를 수득하는 단계,

[0112] b) 단계 a)로부터의 페이스트를 건조시켜 건조된 페이스트를 수득하는 단계,

[0113] b') 선택적으로, 단계 b)로부터의 건조된 페이스트를 가압하여 펠릿을 형성하는 단계, 및

[0114] c) 건조된 페이스트, 예를 들어 펠릿 형태의 것을 적어도 2시간, 예를 들어 적어도 4시간, 적어도 6시간, 적어도 8시간, 적어도 10시간 또는 적어도 12시간의 기간 동안 350℃ 내지 580℃에 포함되는 온도까지 가열하는 단계

[0115] 를 포함한다.

[0116] 출발 물질(M)은 바람직하게는 적어도 황화리튬(Li_2S) 및 황화인이다.

[0117] 탄산화된 용매(S)는 바람직하게는 지방족 탄화수소(예를 들어, 헥산, 헵탄, 옥탄 또는 노난, 바람직하게는 헵탄) 및 방향족 탄화수소(예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 또는 액체 나프텐, 바람직하게는 자일렌) 중에서 선택된다. 더 바람직하게는, 탄산화된 용매(S)는 자일렌, 파라-자일렌, 헵탄, 옥탄, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0118] 일부 구현예에서, 단계 a)의 출발 물질은 적어도 황화리튬(Li_2S) 및 황화인이다.

[0119] 단계 a)에서, 출발 물질(M), 예를 들어 Li_2S, LiCl 및 P_2S_5는 함께 혼합된다. 이들 출발 물질은 친밀한 혼합물을 수득하기 위해 일반적으로 분말 형태이다. 이들 출발 물질의 양은 목표 화학량론을 획득하도록 규정된다. 약간 과량의 Li_2S가 사용될 수 있으며, 구체적으로는, 하소 동안 S의 잠재적인 손실을 보상하는 데 사용될 수 있다. 과량의 Li_2S는, 예를 들어 목표 화학량론 대비 최대 추가 10 중량%까지일 수 있다.

[0120] 단계 a)는 편의상 출발 물질(M)을 탄산화된 용매(S) 중에서 습식 볼-밀링함으로써 수행된다.

[0121] 중량비 "용매(S) / 혼합물(M+S)"은 0.2 내지 3.0, 예를 들어 0.4 내지 2.0 또는 0.5 내지 1.5일 수 있다.

[0122] 혼합, 예를 들어 밀링의 지속시간은 1 내지 130시간, 예를 들어 바람직하게는 3 내지 70시간 또는 6 내지 40시간일 수 있다.

[0123] 슬러리 상태의 페이스트를 수득하는 단계 a)는 혼합물(M+S) 리터당 적어도 $7x10^5$회의 회전수, 예를 들어 적어도 $7.1x10^5$회의 회전수/혼합물(M+S)의 L, 적어도 $7.5x10^5$회의 회전수, 적어도 $8.0x10^5$회의 회전수/혼합물(M+S)의 L 또는 적어도 $8.5x10^5$회의 회전수/혼합물(M+S)의 L인 에너지를 사용하여 수행된다.

[0124] 단계 b)에 따르면, 단계 a)로부터의 페이스트는 건조된다. 건조는 편의상 액체 탄화수소의 증발을 통해 수행된다. 액체 탄화수소의 증발은 바람직하게는 100℃ 내지 150℃, 더 특히 105℃ 내지 135℃의 온도에서 수행된다. 증발은 진공 하에서 수행될 수 있다. 증발의 지속시간은 일반적으로 1 내지 20시간, 더 특히 2 내지 20시간 또는 3 내지 7시간이다.

[0125] 단계 c)에서, 단계 b)의 혼합물은, 예를 들어, 350℃ 내지 580℃, 예를 들어 370℃ 내지 550℃ 또는 390 내지 530℃의 온도에서 회전식 오븐 내에서 가열(또는 하소)된다. 단계 c)는 바람직하게는 불활성 분위기 하에서, 예를 들어 N_2 또는 Ar 또는 H_2S의 분위기 하에서 수행된다. 단계 c)의 지속시간은 1 내지 12시간, 더 특히 2 내지 10시간 또는 3 내지 7시간이다. 단계 c) 동안, 혼합물의 결정화도는 개선되고, 결과적으로 전도도가 개선된다.

[0126] 단계 b)로부터의 건조된 페이스트 또는 단계 b')으로부터의 펠릿을 하소하는 데 사용될 수 있는 회전식 오븐은 0.5 내지 10.0 rpm의 회전 속도로 회전될 수 있다. 과립의 크기는 속도의 변동을 통해 변동될 수 있다. 회전 속도가 높을수록, 입자 크기는 더 커진다. 이는 또한, 회전 속도가 높을수록, 목표 크기를 나타내는 조성물의 수율이 더 높음을 의미한다.

[0127] 상기 공정은 과립을 체분리(sieving)하여 특정 크기 범위를 선택하는 추가의 단계 d)를 포함할 수 있다. 이 작업은 수동으로 또는 자동으로 수행될 수 있다. 실험실에서 사용되는 조건에서, 그것은 유리하게는 수동으로 수행된다.

[0128] 본 발명은 또한 본원에 기재된 분말의 다양한 최종-용도 용품에 관한 것이다.

[0129] 본 발명의 분말은 고체 전해질을 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0130] 본 발명은 또한 하기를 포함한다:

[0131] - 적어도 본원에 기재된 분말을 포함하는 고체 전해질,

[0132] - 적어도 본원에 기재된 고체 전해질을 포함하는 전기화학 디바이스,

[0133] - 적어도 본원에 기재된 고체 전해질을 포함하는 고상 배터리,

[0134] - 전극으로서, 적어도

[0135] - 금속 기재(substrate);

[0136] - 상기 금속 기재 상에 직접 접착된,

[0137] (i) 본 발명의 분말;

[0138] (ii) 적어도 하나의 전기-활성 화합물(EAC);

[0139] (iii) 선택적으로, 본 발명의 고체 물질 이외의 적어도 하나의 리튬 이온-전도성 물질(LiCM);

[0140] (iv) 선택적으로, 적어도 하나의 전기전도성 물질(ECM);

[0141] (v) 선택적으로, 리튬 염(LIS);

[0142] (vi) 선택적으로, 적어도 하나의 중합체 결합 물질(P)

[0143] 을 포함하는 조성물로 제조된 적어도 하나의 층

[0144] 을 포함하는, 전극, 및

[0145] - 세퍼레이터로서, 적어도

[0146] - 본 발명의 분말;

[0147] - 선택적으로, 적어도 하나의 중합체 결합 물질(P);

[0148] - 선택적으로, 적어도 하나의 금속 염, 특히 리튬 염;

[0149] - 선택적으로, 적어도 하나의 가소제

[0150] 를 포함하는, 세퍼레이터.

[0151] 본원에 참고로 포함된 임의의 특허, 특허 출원, 및 간행물의 개시내용이 용어를 불명확하게 할 수 있는 정도로 본 출원의 설명과 상충된다면, 본 설명이 우선시될 것이다.

[0152] **실시예**

[0153] 이제, 본 개시내용을 하기 실시예를 참조하여 더 상세히 설명할 것이며, 하기 실시예의 목적은 단지 예시적일 뿐이며 본 개시내용의 범주를 제한하고자 하지 않는다.

[0154] **물질**

[0155] 본 발명의 물질 #1

[0156] 본 발명의 물질 Li_6PS_5Cl을 다음과 같은 공정으로 수득한다.

[0157] 첫 번째 단계에서는, 15.8 g의 LiCl(Sigma-Aldrich, 순도: 99% 초과); 41.4 g의 P_2S_5(Sigma-Aldrich, 순도: 99% 초과) 및 42.5 g의 Li_2S(Sigma-Aldrich)를 ZrO_2 볼(10 mm)을 갖는 500 mL 지르코니아 자르(jar) 내로 첨가하였다. 이어서, 100.5 g의 파라-자일렌(Sigma-Aldrich, 순도: 99% 초과, 건조)을 첨가하였다. 기밀 자르를 신속하게 밀봉하여 어떠한 용매 증발도 방지하였다. 유성 볼-밀을 사용하여 습식-볼 밀링을 수행하였다. 밀링을 500 rpm으로 21시간 동안 수행하였으며, 이것은 출발 물질들과 용매의 혼합물 리터당 대략 $3.8x10^6$회의 회전수의 에너지에 상응한다. 슬러리 페이스트가 수득된다.

[0158] 두 번째 단계에서는, 페이스트를 건조 알루미나 도가니 내에 옮기고, 오븐 내에서 130℃에서 동적 진공 하에서 건조시켜 용매를 제거하였다. 5시간 건조 후에, 밀링 볼을 4 mm에서의 체분리를 통해, 건조된 분말로부터 분리하였다.

[0159] 세 번째 단계에서는, 건조된 혼합물을 알루미나 도가니 내에서 아르곤 분위기(10 ppm 미만의 물을 함유함) 하에서 투입하였다. 이어서, 도가니를 관상로(tubular furnace) 내에 삽입하고, 생성물을 N_2 유동(20 L/h) 하에서 400℃보다 더 높은 온도에서 12시간 동안 결정화하였다. 이어서, 오븐을 냉각시킨 후, 도가니를 수집하였다.

[0160] 최종 생성물은 상이한 크기의 일부 집괴를 갖는 다분산 분말의 형태였다. 최종 생성물을 건식 균질화에 의해 수득하였다.

[0161] 본 발명의 물질 #2

[0162] 첫 번째 단계에서는, 19.7 g의 LiCl(Sigma-Aldrich, 순도: 99% 초과); 51.7 g의 P_2S_5(Sigma-Aldrich, 순도: 99% 초과) 및 53.4 g의 Li_2S(Sigma-Aldrich)를 ZrO_2 볼(10 mm)을 갖는 지르코니아 자르 내로 첨가하였다. 이어서, 125 g의 파라-자일렌(Sigma-Aldrich, 순도: 99% 초과, 건조)을 첨가하였다. 기밀 자르를 신속하게 밀봉하여 어떠한 용매 증발도 방지하였다. 유성 볼-밀을 사용하여 습식-볼 밀링을 수행하였다. 밀링을 290 rpm으로 65시간 동안 수행하였다. 슬러리 페이스트를 제조하는 데 소비된 에너지는 출발 물질들과 용매의 혼합물 리터당 대략 $6.8x10^6$회의 회전수였다.

[0163] 두 번째 단계에서는, 페이스트를 건조 알루미나 도가니 내에 옮기고, 오븐 내에서 130℃에서 동적 진공 하에서 건조시켜 용매를 제거하였다. 5시간 건조 후에, 밀링 볼을 4 mm에서의 체분리를 통해, 건조된 분말로부터 분리하였다.

[0164] 세 번째 단계에서는, 건조된 혼합물을 알루미나 도가니 내에서 아르곤 분위기(10 ppm 미만의 물을 함유함) 하에서 투입하였다. 이어서, 도가니를 관상로 내에 삽입하고, 생성물을 N_2 유동(20 L/h) 하에서 400℃보다 더 높은 온도에서 12시간 동안 결정화하였다. 이어서, 오븐을 냉각시킨 후, 도가니를 수집하였다.

[0165] 최종 생성물은 상이한 크기의 일부 집괴를 갖는 다분산 분말의 형태였다. 최종 생성물을 건식 균질화에 의해 수득하였다.

[0166] 본 발명의 물질 #3

[0167] 첫 번째 단계에서는, 16.2 g의 LiCl; 52.9 g의 P_2S_5, 33.1 g의 LiBr 및 41.6 g의 Li_2S를 ZrO_2 볼(10 mm)을 갖는 지르코니아 자르 내로 첨가하였다. 이어서, 129.4 g의 자일렌을 첨가하였다. 기밀 자르를 신속하게 밀봉하여 어떠한 용매 증발도 방지하였다. 유성 볼-밀을 사용하여 습식-볼 밀링을 수행하였다. 밀링을 350 rpm으로 15시간 동안 수행하였다. 슬러리 페이스트를 제조하는 데 소비된 에너지는 출발 물질들과 용매의 혼합물 리터당 대략 $1.9x10^6$회의 회전수였다.

[0168] 두 번째 단계에서는, 페이스트를 건조 둥근바닥 플라스크 내에 옮기고, 회전 증발기 내에서 60℃에서 동적 진공 하에서 건조시켜 용매를 제거하였다. 3시간 건조 후에, 밀링 볼을 4 mm에서의 체분리를 통해, 건조된 분말로부터 분리하였다.

[0169] 세 번째 단계에서는, 건조된 혼합물을 알루미나 도가니 내에서 아르곤 분위기(10 ppm 미만의 물을 함유함) 하에서 투입하였다. 이어서, 도가니를 관상로 내에 삽입하고, 생성물을 N_2 유동(20 L/h) 하에서 500℃에서 6시간 동안 결정화하였다. 이어서, 오븐을 냉각시킨 후, 도가니를 수집하였다.

[0170] 최종 생성물은 상이한 크기의 일부 집괴를 갖는 다분산 분말의 형태였다. 최종 생성물을 건식 균질화에 의해 수득하였다.

[0171] 본 발명의 물질 #4

[0172] 첫 번째 단계에서는, 14.7 g의 LiCl; 25.7 g의 P_2S_5 및 21.2 g의 Li_2S를 ZrO_2 볼(10 mm)을 갖는 지르코니아 자르 내로 첨가하였다. 이어서, 123 g의 자일렌을 첨가하였다. 기밀 자르를 신속하게 밀봉하여 어떠한 용매 증발도 방지하였다. 유성 볼-밀을 사용하여 습식-볼 밀링을 수행하였다. 밀링을 350 rpm으로 15시간 동안 수행하였다. 슬러리 페이스트를 제조하는 데 소비된 에너지는 출발 물질들과 용매의 혼합물 리터당 대략 $1.9x10^6$회의 회전수였다.

[0173] 두 번째 단계에서는, 페이스트를 건조 둥근바닥 플라스크 내에 옮기고, 회전 증발기 내에서 60℃에서 동적 진공 하에서 건조시켜 용매를 제거하였다. 3시간 건조 후에, 밀링 볼을 4 mm에서의 체분리를 통해, 건조된 분말로부터 분리하였다.

[0174] 세 번째 단계에서는, 건조된 혼합물을 Papyex 시트로 코팅된 건조 탄화규소 도가니 내에서 아르곤 분위기(10 ppm 미만의 물을 함유함) 하에서 투입하였다. 이어서, 도가니를 관상로 내에 삽입하였으며, 생성물을 N_2 유동(20 L/h) 하에서 520℃에서 12시간 동안 결정화한다. 이어서, 오븐을 냉각시킨 후, 도가니를 수집하였다.

[0175] 최종 생성물은 상이한 크기의 일부 집괴를 갖는 다분산 분말의 형태였다. 최종 생성물을 건식 균질화에 의해

수득하였다.

[0176] 본 발명의 물질 #5

[0177] 첫 번째 단계에서는, 6.2 g의 LiCl; 16.3 g의 P_2S_5 및 16.8 g의 Li_2S를 ZrO_2 볼(10 mm)을 갖는 지르코니아 자르 내로 첨가하였다. 이어서, 91 g의 자일렌을 첨가하였다. 기밀 자르를 신속하게 밀봉하여 어떠한 용매 증발도 방지하였다. 유성 볼-밀을 사용하여 습식-볼 밀링을 수행하였다. 밀링을 300 rpm으로 8시간 동안 수행하였다. 슬러리 페이스트를 제조하는 데 소비된 에너지는 출발 물질들과 용매의 혼합물 리터당 대략 $8.6x10^5$회의 회전수였다.

[0178] 두 번째 단계에서는, 페이스트를 건조 둥근바닥 플라스크 내에 옮기고, 회전 증발기 내에서 60℃에서 동적 진공 하에서 건조시켜 용매를 제거하였다. 3시간 건조 후에, 밀링 볼을 4 mm에서의 체분리를 통해, 건조된 분말로부터 분리하였다.

[0179] 세 번째 단계에서는, 건조된 혼합물을 알루미나 도가니 내에서 아르곤 분위기(10 ppm 미만의 물을 함유함) 하에서 투입하였다. 이어서, 도가니를 관상로 내에 삽입하고, 생성물을 N_2 유동(20 L/h) 하에서 510℃에서 6시간 동안 결정화하였다. 이어서, 오븐을 냉각시킨 후, 도가니를 수집하였다.

[0180] 최종 생성물은 상이한 크기의 일부 집괴를 갖는 다분산 분말의 형태였다. 최종 생성물을 건식 균질화에 의해 수득하였다.

[0181] 비교용 물질 #A

[0182] 첫 번째 단계에서는, 22.7 g의 LiCl(Sigma-Aldrich, 순도: 99% 초과); 59.5 g의 P_2S_5(Sigma-Aldrich, 20 순도: 99% 초과) 및 61.5 g의 Li_2S를 ZrO_2 볼(10 mm)을 갖는 지르코니아 자르 내로 첨가하였다. 이어서, 130 g의 파라-자일렌(Sigma-Aldrich, 순도: 99% 초과, 건조)을 첨가하였다. 기밀 자르를 신속하게 밀봉하여 어떠한 용매 증발도 방지하였다. 유성 볼-밀을 사용하여 습식-볼 밀링을 수행하였다. 혼합물 리터당 $5x10^5$회의 회전수(이 회전수는 리터당 $7x10^5$회의 회전수보다 적음)에 상응하는, 200 rpm에서의 7시간의 밀링 후에, 슬러리 페이스트를 수득하였다.

[0183] 그러한 물질은 L*a*b* 색체계에서의 L* 값이 60.0을 초과하였으며, 예상된 성능 특성을 갖는 고상 배터리를 위한 물질로서 사용되기에 적합하지 않았다.

[0184] 비교용 물질 #B

[0185] 표준 물질 Li_6PS_5Cl을 하기 공정으로 수득하였다.

[0186] 첫 번째 단계에서는, 0.631 g의 LiCl(순도: 99% 초과); 1.655 g의 P_2S_5(순도: 99% 초과) 및 1.713 g의 Li_2S(순도: 99% 초과)를 5 mm ZrO_2 볼을 갖는 45 mL 지르코니아 자르 내로 첨가한다. 유성 볼-밀을 사용하여 볼 밀링을 수행하였다. 500 rpm으로 2시간 밀링 후에, 혼합된 분말을 수득하였다.

[0187] 두 번째 단계에서는, 분말을 Ar 충전된 글로브박스(1 ppm 미만의 H_2O, 1 ppm 미만의 O_2) 내부에서 막자사발 내에서 균질화하고, 이어서 500 MPa 하에서 펠릿화하여, 300 내지 500 mg 범위의 질량을 갖는 6 mm 직경의 펠릿을 제조하였다. 이들 펠릿을 탄소 피복된 석영관 내에서 진공 하에서 밀봉하였다. 생성물을 0.5℃/분의 가열 및 냉각 램프(ramp)를 사용하여 550℃에서 7시간 동안 결정화하였다.

[0188] 최종 생성물은 고밀화된 펠릿 형태였다. Ar 충전된 글로브박스 내에서 막자사발을 사용한 건식 균질화에 의해 최종 생성물을 수득하였다.

[0189] **시험 방법**

[0190] **L*a*b* 색체계에서의 L* 값**

[0191] L* 값을 소프트웨어 OnColor에 의해 작동되는 X-Rite Ci52 분광광도계를 사용하여 측정한다. 이 장치는 어떠한 측정이 황화물에 대해 수행되기 전에 백색 표준(L*a*b = 95.82 - 0.60 2.15) 및 흑색 트랩을 사용하여 보정된다. 분석하려는 분말의 얇은 층을, 측정 동안 샘플의 안정성을 보장하기 위해 석영 윈도우를 갖는 샘플 홀더 내에 넣는다.

[0192] **PSD**

[0193] 분산물의 PSD는 Malvern Mastersizer 3000에서 파라-자일렌을 사용하여 레이저 회절에 의해 측정된다.

[0194] **전도도 및 전기화학 임피던스 분광법(EIS)**

[0195] 임피던스 분광법 측정 전에, 분말 샘플을 Ar 충전된 글로브박스 내에서 500 MPa에서 냉간 프레싱하였다. 500 MPa에서 작동되는 일축 프레스를 사용하여 제조된 펠릿에 대해 전도도를 획득하였다. 무수분 아르곤 분위기로 충전된 글로브박스 내에서 실험실 규모 일축 프레스를 사용하여 펠릿화를 행하였다. 2개의 카본지 포일(Papyex 연질 흑연 N998 Ref: 496300120050000, 0.2 mm 두께; Mersen으로부터 입수)을 집전체로서 사용한다. 이어서, 탄소 전극이 부착된 펠릿을 기밀 샘플 홀더 내로 로딩하고, 40 MPa의 압력을 측정을 위해 샘플 홀더 상에 인가한다. 임피던스 스펙트럼을 Biologic VMP3 디바이스 상에서 획득한다. 샘플을 Binder 서모스탯 챔버 내에 넣어서 상이한 온도에서의 임피던스 측정을 수행한다. 목표 온도에서 2시간의 안정화 후에 각각의 스펙트럼을 획득한다. 온도 범위는 10℃의 스텝으로 -20℃부터 60℃까지에 이른다. 20 mV의 진폭 및 1 MHz 내지 1 kHz의 주파수 범위를 사용하여 PEIS 모드에서 임피던스 분광법을 획득한다(10개(decade)당 25개의 포인트 및 주파수 포인트당 평균 50회의 측정).

[0196] **결과**

[0197] PSD 결과

[0198] 본 발명의 물질 #1

[0199] ● d_{10}-값 = 27 μm

[0200] ● d_{50}-값 = 61 μm

[0201] ● d_{90}-값 = 107 μm

[0202] 본 발명의 물질 #2

[0203] ● d_{10}-값 = 4 μm

[0204] ● d_{50}-값 = 16 μm

[0205] ● d_{90}-값 = 43 μm

[0206] 본 발명의 물질 #3

[0207] ● d_{10}-값 = 7 μm

[0208] ● d_{50}-값 = 26 μm

[0209] ● d_{90}-값 = 62 μm

[0210] 본 발명의 물질 #4

[0211] ● d_{10}-값 = 8 μm

[0212] ● d_{50}-값 = 22 μm

[0213] ● d_{90}-값 = 50 μm

[0214] 본 발명의 물질 #5

[0215] ● d_{10}-값 = 3 μm

[0216] ● d_{50}-값 = 10 μm

[0217] ● d_{90}-값 = 48 μm

[0218] 비교용 물질 #B

[0219] ● d_{10}-값 = 7 ㎛

[0220] ● d_{50}-값 = 27 ㎛

[0221] ● d_{90}-값 = 103 ㎛

[0222]

	본 발명의 물질					비교용 물질
	#1	#2	#3	#4	#5	#B
L* 값	46.9	52.5	58.0	50.0	54.3	71.0
30℃에서의 σi(mS/cm)	1.45	2.20	9.40	7.00	7.00	3.50
C-함량	1.6%	1.1%	0.21%	0.37%	2.8%	측정되지 않음