(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0032028
(43) 공개일자 2024년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 25/14 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 50/411* (2021.01)
H01M 50/431 (2021.01) *H01M 50/446* (2021.01)
(52) CPC특허분류
C01B 25/14 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7001431
(22) 출원일자(국제) 2022년07월04일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년01월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/068407
(87) 국제공개번호 WO 2023/280757
국제공개일자 2023년01월12일
(30) 우선권주장
21315121.0 2021년07월06일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
솔베이(소시에떼아노님)
벨기에왕국 비-1120 브룩셀스 뤼 드 랑스비크 310
상뜨르 나쇼날 드 라 러쉐르쉬 샹띠피끄
프랑스 에프-75016 파리 뤼 미셸-앙즈 3
위니베르시떼 드 피카르디 쥘 베른
프랑스 80025 아미앵 세덱스 1 슈망 뒤 틸
(72) 발명자
브레다 마르끄-다비
프랑스 94360 브리 쉬르 마른 뤼 드 뤼떼쓰 28
르 메르시에 티에리
프랑스 93110 로즈니-수-부아 뤼 뒤 랭 12
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

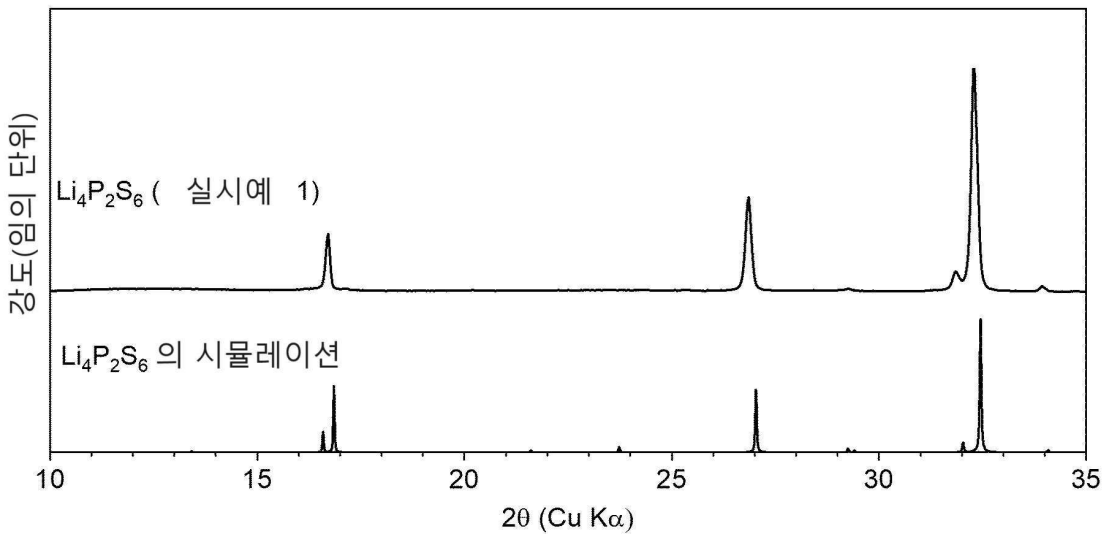
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **LI-P-S-O 생성물의 제조를 위한 신규 방법 및 상응하는 생성물**

(57) 요 약

본 발명은 Li-P-S-O 생성물의 신규 제조 방법뿐만 아니라, 상기 방법에 의해 수득 가능한 생성물, 및 특히 고체 전해질로서의 이의 용도에 관한 것이다. 대표도: 없음.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 50/411 (2023.08)
H01M 50/431 (2023.08)
H01M 50/446 (2021.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
(72) 발명자
쿠두 오메르 우라스
프랑스 80080 아미앙 뤼 라파예뜨 11 아파트먼트 14
마스께리에 크리스띠앙
프랑스 80440 보브 뤼 뒤 꼬망당 장 21

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 적어도 $Li_4P_2S_6$; 황; Li_2CO_3, Li_2O 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 산소 함유 시약; 및 선택적으로 Li_2S를 혼합하여 제1 혼합물을 수득하는 단계;

(b) 불활성 분위기에서, 진공 하에서 또는 H_2S 유동 하에서, 0.1시간 내지 200시간에 포함되는 일정 기간 동안 그리고 150℃ 내지 600℃에 포함되는 온도에서 제1 혼합물을 가열하여 Li-P-S-O 생성물을 생성하는 단계; 및

(c) Li-P-S-O 생성물을 냉각시키고, 선택적으로 분말화하는 단계

를 포함하는 Li-P-S-O 생성물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Li-P-S-O 생성물은 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$, $Li_3PS_{4-x/2}O_{X/2}$ 및 $Li_7PS_{6-5x/2}O_{5x/2}$(여기서, $0 < x \leq 1$)로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산소 함유 시약은 Li_2CO_3를 포함하는 것인, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단계 (b)에서의 온도는 180℃ 내지 300℃에 포함되는 것인, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단계 (b)에서의 가열은 0.5시간 내지 100시간에 포함되는 일정 기간에 걸쳐 수행되는 것인, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, $Li_4P_2S_6$는 Li_2S와 P_2S_5 사이의 반응으로부터 수득되는 것인, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 방법에 의해 수득 가능한 Li-P-S-O 생성물.

청구항 8

공간군 P-1을 갖는 결정 구조를 가지며, X-선 회절에 의해 측정될 때 실온에서의 화학식 단위당 부피 V가 405 내지 415 세제곱 옹스트롬에 포함되는, 화학식 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$(여기서, $0 < x \leq 1$)의 Li-P-S-O 생성물.

청구항 9

제8항에 있어서, x = 1인, Li-P-S-O 생성물.

청구항 10

단독으로의 또는 임의의 결정질 또는 비정질 Li 물질과의 조합으로의, 고체 전해질로서의 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항의 Li-P-S-O 생성물의 용도.

청구항 11

적어도 하나의 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항의 Li-P-S-O 생성물을 포함하는 고체 전해질.

청구항 12

- 금속 지지체;

- 금속 기재와 접촉된 조성물(C)의 층

을 포함하는 전극으로서, 상기 조성물(C)은

(i) 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 Li-P-S-O 생성물;

(ii) 적어도 하나의 전기활성 화합물(EAC);

(iii) 선택적으로, 본 발명의 Li-P-S-O 생성물 이외의 Li 이온을 전도하는 적어도 하나의 물질;

(iv) 선택적으로, 적어도 하나의 전기전도성 물질(ECM);

(v) 선택적으로, 리튬 염(LIS);

(vi) 선택적으로, 적어도 하나의 중합체 바인더 물질(P)

을 포함하는, 전극.

청구항 13

- 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 Li-P-S-O 생성물;

- 선택적으로, 적어도 하나의 중합체 결합 물질(P);

- 선택적으로, 적어도 하나의 금속 염, 특히 리튬 염;

- 선택적으로, 적어도 하나의 가소제

를 포함하는, 세퍼레이터.

청구항 14

적어도 하나의 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 Li-P-S-O 생성물을 포함하는 배터리.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 유럽에서 2021년 7월 6일에 출원된 Nr 21315121.0에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위하여 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0002] 본 발명은 Li-P-S-O 생성물의 신규 제조 방법뿐만 아니라, 상기 방법에 의해 수득 가능한 생성물, 및 특히 고체 전해질로서의 이의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 리튬 배터리는 이의 높은 에너지 및 전력 밀도로 인해 휴대용 전자기기 및 전기 차량에 전력을 공급하는 데 사용된다. 통상적인 리튬 배터리는 유기 용매 중에 용해된 리튬 염으로 구성되는 액체 전해질을 사용한다. 상기 언급된 시스템은 유기 용매가 가연성이기 때문에 안전성 문제를 일으킨다. 액체 전해질 매질을 형성하고 이를 통과하는 리튬 수지상정은 단락을 야기하고 열을 발생시킬 수 있는데, 이는 심각한 손상으로 이어지는 사고를 초래한다.

[0004] 불연성 무기 고체 전해질은 안전성 문제에 대한 해결책을 제공한다. 더욱이, 그들의 기계적 안정성은 리튬 수지상정 형성을 억제하고, 자기-방전 및 가열 문제를 방지하고, 배터리의 수명을 연장시키는 것을 돕는다.

[0005] 고체 황화물 전해질이 그들의 높은 이온 전도도 및 기계적 특성으로 인해 리튬 배터리 용품에 유리하다. 이들 전해질은 펠릿화되고 냉간 압축(cold pressing)에 의해 전극 물질에 부착될 수 있는데, 이는 고온 조립 단계에 대한 필요성을 제거한다. 고온 소결 단계의 제거는 리튬 배터리에서 리튬 금속 애노드를 사용하는 것에 대한 난

제들 중 하나를 제거한다.

[0006] 따라서, 새로운 고체 황화물 전해질에 대한 필요성이 있다.

[0007] $Li_7P_3S_{11}$은 Li-P-S 생성물로서, 이는 매우 높은 Li^+ 전도도를 갖는다(냉간 프레싱(cold pressing) 후 25℃에서 1.4×10^{-3} S cm^{-1})(문헌[Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries*, Energy Environ. Sci. 7 (2014) 627-631]; 참고문헌 [16] 참조). 그러나, 이에는 낮은 화학적 및 전기화학적 안정성 문제가 있다. 이들 결점을 피하기 위해, 이의 구조 내에 O^{2-} 이온을 도입함으로써 이의 안정성을 증가시키기 위한 약간의 노력을 기울여 왔다[9~12, 15]. 통상적으로, 유리-세라믹 $Li_7P_3S_{11}$[7]은 P_2S_5와 Li_2S를 반응시킴으로써 합성되며, 이 중 후자는 상당히 고가이다. $Li_7P_3S_{11}$의 산황화물 유도체는 일반적으로 통상적인 전구체 혼합물(Li_2S-P_2S_5)(이는 수분 민감성임) 중에 수분-안정성 Li_2O, P_2O_5 또는 Li_3PO_4를 첨가함으로써 합성된다. 산황화물 최종 생성물이 화학적으로 그리고 전기화학적으로 더 안정하다 할지라도[9~12, 15], 이러한 합성은 여전히 수분-민감성 시약 Li_2S 및 P_2S_5로 인해 불활성 분위기에서 수행될 필요가 있는데, 이들은 주위 분위기에서 화학적으로 안정하지 않으며, 규모가 확대된(up-scaled) 합성의 경우에 고가라는 문제가 남아 있다.

발명의 내용

[0008] 본 발명의 목적은 신규 고체 전해질을 제공하는 것으로, 상기 고체 전해질은 구체적으로 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$(여기서, $0 < x \leq 1$)를 포함한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은, 시약으로서의 Li_2S 및 P_2S_5의 사용을 필요로 하지 않는, Li-P-S-O 생성물, 예컨대 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$(여기서, $0 < x \leq 1$)의 신규 제조 공정을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은, 전체 공정에 대해 보호된 분위기에서의 작업을 필요로 하지 않는, Li-P-S-O 생성물, 예컨대 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$(여기서, $0 < x \leq 1$)의 신규 제조 공정을 제공하는 것이다.

[0011] 따라서, 본 발명은 적어도 하기 단계들을 포함하는 Li-P-S-O 생성물의 제조 방법에 관한 것이다:

[0012] (a) 적어도 $Li_4P_2S_6$; 황; Li_2CO_3, Li_2O 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 산소 함유 시약; 및 선택적으로 Li_2S를 혼합하여 제1 혼합물을 수득하는 단계;

[0013] (b) 불활성 분위기에서, 진공 하에서 또는 H_2S 유동 하에서, Li-P-S-O 생성물을 생성하기에 충분한 온도에서 그리고 일정 기간 동안 제1 혼합물을 가열하는 단계; 및

[0014] (c) Li-P-S-O 생성물을 냉각시키고, 선택적으로 분말화하는 단계.

[0015] 그러한 공정은 높은 이온 전도도를 갖는 화학식 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$에 따른 고체 산황화물 전해질의 합성을 위한 신규 합성 경로이다. 단지 예로서, $70Li_2S \cdot 27P_2S_5 \cdot 3P_2O_5$(또는 $Li_7P_3S_{10.25}O_{0.75}$) 전해질은 2.61×10^{-3} S.cm^{-1}의 이온 전도도를 나타내는데, 이는 1.35×10^{-3} S.cm^{-1}의 이온 전도도를 나타내는 프리스틴(pristine) $Li_7P_3S_{11}$에 비해 우수한 성능을 나타낸다[17].

[0016] 시약으로서 주위 분위기에서 화학적으로 안정하지 않은 Li_2S 및 P_2S_5의 사용을 필요로 하는 기존 반응 경로와는 대조적으로, 이 공정은 Li-P-S-O 화합물(즉, 상기 언급된 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$)의 합성을 위한 시약으로서 Li-P-S 화합물(즉, $Li_4P_2S_6$)을 사용한다. 이러한 특이적 반응의 이점은 그것이 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$의 합성 전에 단지 건조실(dry room) 내에 저장 물질로서 $Li_4P_2S_6$의 사용 가능성을 촉진시킨다는 것인데, 반면 통상적인 시약 Li_2S 및 P_2S_5는 보호된 분위기, 예컨대 Ar 또는 N에서 저장될 것을 필요로 한다. 또 다른 이점은, 저렴한 수분-안정성 시약인 Li_2CO_3(또는 Li_2O)의 사용이다.

[0017] **정의**

[0018] 본 명세서 전체에 걸쳐, 문맥상 달리 필요로 하지 않는 한, 단어 "포함하다(comprise)" 또는 "구비하다(include)", 또는 변형 형태, 예컨대 "포함한다", "포함하는", "구비한다", "구비하는"은 언급된 요소 또는 방법 단계 또는 요소들 또는 방법 단계들의 군을 포함하지만, 어떠한 다른 요소 또는 방법 단계 또는 요소들 또는 방법 단계들의 군을 배제하지는 않음을 내포하는 것으로 이해될 것이다. 바람직한 구현예에 따르면, 단어 "포함하다" 및 "구비하다", 및 이들의 변형 형태는 "~로 배타적으로 구성되다"를 의미한다.

[0019] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 단수 형태("a", "an" 및 "the")는 문맥상 달리 명확하게 지시하지 않는 한 복수의 지시대상을 포함한다. 용어 "및/또는"은 "및", "또는"의 의미, 및 이 용어와 관련된 요소들의 모든 다른 가능한 조합을 포함한다.

[0020] 용어 "내지"는 한계치를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0021] 비, 농도, 양, 및 기타 다른 수치 데이터는 본 명세서에서 범위 형식으로 제시될 수 있다. 그러한 범위 형식은 단지 편의상 그리고 간략함을 위하여 사용되고, 범위의 한계치로서 명시적으로 언급된 수치 값을 포함할 뿐만 아니라 그러한 범위 내에 포함된 모든 개별적인 수치 값 또는 하위범위도 마치 각각의 수치 값 및 하위범위가 명시적으로 언급되어 있는 것처럼 포함하는 것으로 융통성 있게 해석되어야 함이 이해되어야 한다. 예를 들어, 약 120℃ 내지 약 150℃의 온도 범위는 약 120℃ 내지 약 150℃의 명시적으로 언급된 한계치를 포함할 뿐만 아니라 하위범위, 예컨대 125℃ 내지 145℃, 130℃ 내지 150℃ 등과, 이러한 명시된 범위 내의, 예를 들어 122.2℃, 140.6℃, 및 141.3℃와 같은 개별적인 양(분수 양을 포함함)도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

[0022] **발명의 상세한 설명**

[0023] 따라서, 본 발명의 방법은 Li-P-S-O 생성물, 즉, 리튬(Li), 인(P) 및 황(S)과 산소(O)를 포함하는 생성물로 이어진다.

[0024] 일 구현예에 따르면, Li-P-S-O 생성물은 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$, $Li_3PS_{4-x/2}O_{x/2}$ 및 $Li_7PS_{6-5x/2}O_{5x/2}$(여기서, $0< x \leq 1$)로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0025] 더 바람직하게는, Li-P-S-O 생성물은 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$이다.

[0026] 어떠한 이론에도 구애받지 않고서, Li-P-S-O 생성물을 수득하기에 적합한 반응은 다음과 같이 기재될 수 있다(여기서, $0 < x \leq 1$):

[0027] - $3\ Li_4P_2S_6 + 3S + (1-x)\ Li_2S + x\ Li_2CO_3 = 2\ Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2} + x\ CO_2$

[0028] - $3\ Li_4P_2S_6 + 3S + (1-x)\ Li_2S + x\ Li_2O = 2\ Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$

[0029] - $Li_4P_2S_6 + S + (1-x)\ Li_2S + x\ Li_2CO_3 = 2\ Li_3PS_{4-x/2}O_{X/2} + x\ CO_2$

[0030] - $Li_4P_2S_6 + S + (1-x)\ Li_2S + x\ Li_2O = 2\ Li_3PS_{4-x/2}O_{x/2}$

[0031] - $2\ Li_4P_2S_6 + 2S + (10-10x)\ Li_2S + 10x\ Li_2CO_3 = 4\ Li_7PS_{6-5x/2}O_{5x/2} + 10x\ CO_2$

[0032] - $2\ Li_4P_2S_6 + 2S + (10-10x)\ Li_2S + 10x\ Li_2O = 4\ Li_7PS_{6-5x/2}O_{5x/2}$.

[0033] 상기에 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 공정의 단계 (a)는 $Li_4P_2S_6$; 황; Li_2CO_3, Li_2O 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 산소 함유 시약; 및 선택적으로 Li_2S로부터 제1 혼합물을 제조하는 것으로 구성된다.

[0034] 일부 구현예에서, 산소 함유 시약은 Li_2O를 포함한다. 일부 다른 구현예에서, 산소 함유 시약은 Li_2O를 포함하고, 제1 혼합물에는 Li_2S가 없다. 일부 구현예에서, 제1 혼합물은 $Li_4P_2S_6$, 황 및 Li_2O로 구성된다.

[0035] 일부 구현예에서, 산소 함유 시약은 Li_2CO_3를 포함한다. 일부 다른 구현예에서, 산소 함유 시약은 Li_2CO_3를 포함하고, 제1 혼합물에는 Li_2S가 없다. $Li_4P_2S_6$, 황 및 Li_2CO_3로 구성되는 제1 혼합물에 대해 우수한 결과가 획득되었다.

[0036] 그러한 단계 (a)는 당업자로부터 잘 알려진 통상적인 수단을 구현함으로써 수행된다.

[0037] 바람직하게는, 단계 (a)는 화학기계적 또는 기계화학적 반응으로 구성된다.

[0038] 이어서, 단계 (b)에 따르면, 불활성 분위기에서, 진공 하에서 또는 H_2S 유동 하에서, Li-P-S-O 생성물을 생성하기에 충분한 온도에서 그리고 일정 기간 동안 상기 혼합물을 가열한다.

[0039] 상기에 언급된 바와 같이, 단계 (b)는 불활성 분위기에서 또는 진공 하에서 수행될 수 있다. 단계 (b)는, 이 단계가 H_2S 유동 하에서 수행될 때, 추가의 황 공급원을 또한 포함할 수 있다.

[0040] 그러한 가열 단계는 당업자로부터 잘 알려진 통상적인 수단을 구현함으로써, 예를 들어, 아르곤, 질소 또는 H_2S 유동 하에서 작업을 가능하게 하는 진공-밀봉된 석영 튜브, 배치로(batch furnace) 또는 회전로(rotary furnace)를 사용함으로써 수행된다.

[0041] 일 구현예에 따르면, 단계 (b)에서의 온도는 150℃ 내지 600℃, 바람직하게는 180℃ 내지 300℃에 포함된다.

[0042] 일 구현예에 따르면, 단계 (b)에서의 가열은 0.1시간 내지 200시간, 예를 들어 0.5시간 내지 100시간에 포함되는 일정 기간에 걸쳐 수행된다.

[0043] 단계 (c)는 단계 (b) 후에 수득된 생성물을 냉각시키는 것으로 구성된다. 바람직하게는, 이 생성물을 실온에 도달할 때까지 냉각시킨다. 그러한 냉각 단계는 당업자로부터 잘 알려진 통상적인 수단을 구현함으로써, 예를 들어 노를 실온에서 5℃/분의 속도로 냉각되게 둠으로써 수행된다.

[0044] 구체적으로는, 이러한 냉각은 대략 실온의 온도를 갖는 냉각된 생성물을 수득하기에 충분한 시간 동안 자연 냉각 하에서 수행된다. 본 발명 내에서, 실온은 약 25℃ ± 2℃로 정의된다.

[0045] 본 발명의 방법은 또한 분말화라는 추가의 단계를 포함할 수 있다. 그러한 단계는 냉각 단계 후에 수행된다. 그러한 분말화 단계는 당업자로부터 잘 알려진 통상적인 수단을 구현함으로써, 예를 들어 막자사발 내에서 샘플을 파쇄함으로써, 또는 저에너지 탈집괴화(deagglomeration) 단계를 적용함으로써 수행된다.

[0046] 이어서, 단계 (c) 후에, Li-P-S-O를 당업자에게 잘 알려진 임의의 수단에 의해, 예를 들어 분말을 체분리함으로써 회수한다.

[0047] 일 구현예에 따르면, 단계 (a)에서 첨가되는 $Li_4P_2S_6$는 Li_2S와 P_2S_5 사이의 반응으로부터 수득된다. 그러한 반응은 종래 기술에 충분히 기재되어 있고, 당업자로부터 잘 알려져 있으며, 예를 들어 문헌[Journal of Solid State Chemistry, 43 (1982), pp. 151-162]에 기재된 바와 같은 고온 고상(solid state) 반응이 있다.

[0048] 본 발명은 또한 상기에 정의된 바와 같은 방법에 의해 수득 가능한 Li-P-S-O 생성물에 관한 것이다.

[0049] 상기에 언급된 바와 같이, Li-P-S-O 생성물은 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$, $Li_3PS_{4-x/2}O_{x/2}$ 및 $Li_7PS_{6-5x/2}O_{5x/2}$(여기서, $0 < x \leq 1$)로 구성되는 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 따라서 본 발명은 상기에 정의된 바와 같은 방법에 의해 수득 가능한 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$에 관한 것이다.

[0050] 본 발명의 방법의 구현은 종래 기술 방법에 의해 수득되는 Li-P-S-O 생성물의 공간군 및 격자 파라미터와 대비하여 동일한 공간군(P-1) 및 상이한 격자 파라미터를 갖는 결정 구조를 갖는 화학식 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$의 특정 Li-P-S-O 생성물을 제공한다.

[0051] 따라서, 본 발명은 또한 화학식 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$의 Li-P-S-O 생성물에 관한 것으로, 상기 Li-P-S-O 생성물은 (공간군 P-1을 갖는) 결정 구조를 가지며, X-선 회절에 의해 측정될 때 실온에서의 화학식 단위당 부피 V(V/z)가 405 내지 415 세제곱 옹스트롬에 포함된다.

[0052] 따라서, 본 발명은 또한 화학식 $Li_7P_3S_{10.5}O_{0.5}$(x = 1)의 Li-P-S-O 생성물에 관한 것으로, 상기 Li-P-S-O 생성물은 (공간군 P-1을 갖는) 결정 구조를 가지며, X-선 회절에 의해 측정될 때 실온에서의 화학식 단위당 부피 V(V/z)가 405 내지 415 세제곱 옹스트롬에 포함된다.

[0053] 예를 들어 D8 브루커 회절계 내에서 Cu(K-알파1, K-알파2) 방사선과 함께 브랙-브렌타노 지오메트리(Bragg-Brentano geometry)를 사용하여, X-선 회절(XRD) 측정을 수행하였다. 바람직한 측정 조건은 0.03도 스텝당 15초였다.

[0054] 화학식 단위당 부피 V는 분말 샘플 상에서 표준 기압(101325 Pa)에서 획득된 셀(격자) 파라미터를 사용하여 결

정된다.

[0055] 화학식 단위당 부피 V는 격자 부피 V'을 셀 내의 화학식 단위 Z의 수로 나눈 값이며, Z는 2이다(문헌[Solid State Ionics, 178 (2007), pp. 1163-1167]).

[0056] 잘 알려진 바와 같이, V'은 셀(격자) 파라미터(a, b, c, α, β, γ)로부터 도출된다.

[0057] $V' = a.b.c.sqrt(1 + 2\cos\alpha.\cos\beta.\cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma)$

[0058] (a, b 및 c는 변(에지)의 길이(단위: 옹스트롬(Å))이고, α, β 및 γ는 이들 사이의 각(°)임).

[0059] 일 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 화학식 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$의 Li-P-S-O 생성물은 또한 비정질 상을 포함할 수 있다.

[0060] 바람직하게는, 본 발명에 따른 화학식 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$의 Li-P-S-O 생성물은, X-선 회절에 의해 측정될 때 결정 구조의 격자 파라미터가 이들 값 사이인 생성물이다:

[0061] - a = 12.35 내지 12.50 Å(르 바일(Le Bail) 방법에 따름)

[0062] - b = 6.01 내지 6.05 Å(르 바일 방법에 따름)

[0063] - c = 12.43 내지 12.53 Å(르 바일 방법에 따름)

[0064] 일 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 화학식 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$의 Li-P-S-O 생성물은, X-선 회절에 의해 측정될 때 결정 구조의 격자 파라미터가 이들 값 사이인 생성물이다:

[0065] - 알파 = 102.44° 내지 103.14° (르 바일 방법에 따름)

[0066] - 베타 = 112.88° 내지 113.33° (르 바일 방법에 따름)

[0067] - 감마 = 74.47° 내지 74.71° (르 바일 방법에 따름)

[0068] 본 발명은 또한 단독으로의 또는 임의의 결정질 또는 비정질 전도성 Li 물질과의 조합으로의, 고체 전해질로서의 상기에 정의된 바와 같은 Li-P-S-O 생성물의 용도에 관한 것이다.

[0069] 바람직하게는, 본 발명은 단독으로의, 고체 전해질로서의 상기에 정의된 바와 같은 화학식 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$의 Li-P-S-O 생성물의 용도에 관한 것으로, 상기 Li-P-S-O 생성물은 구체적으로 (공간군 P-1을 갖는) 결정 구조를 가지며, X-선 회절에 의해 측정될 때 실온에서의 화학식 단위당 부피 V(V/z)가 405 내지 415 세제곱 옹스트롬에 포함된다.

[0070] 이어서, 상기 고체 전해질은 적어도 상기에 정의된 바와 같은 화학식 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$의 Li-P-S-O 생성물, 및 선택적으로 또 다른 고체 전해질, 예컨대 리튬 아지로다이트, 리튬 티오포스페이트, 예컨대 유리 또는 유리 세라믹 Li_3PS_4, $Li_7P_3S_{11}$, 및 리튬 전도성 산화물, 예컨대 리튬 충전된 가넷 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO), 황화물을 포함한다.

[0071] 일 구현예에 따르면, 상기 Li-P-S-O 생성물은 임의의 결정질 또는 비정질 전도성 Li 물질, 예를 들어 베타-Li_3PS_4 또는 유리질 Li_3PS_4와 조합하여 사용될 수 있다.

[0072] 상기 고체 전해질은 또한 선택적으로 중합체, 예컨대 스티렌 부타디엔 고무, 유기 또는 무기 안정제, 예컨대 SiO_2 또는 분산제를 포함할 수 있다.

[0073] 본 발명은 또한 상기에 정의된 바와 같은 적어도 하나의 Li-P-S-O 생성물을 포함하는 고체 전해질에 관한 것이다.

[0074] 바람직하게는, 본 발명에 따른 고체 전해질은 상기에 정의된 바와 같은 화학식 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$의 Li-P-S-O 생성물을 포함하며, 상기 Li-P-S-O 생성물은 구체적으로 (공간군 P-1을 갖는) 결정 구조를 가지며, X-선 회절에 의해 측정될 때 실온에서의 화학식 단위당 부피 V(V/z)가 405 내지 415 세제곱 옹스트롬에 포함된다.

[0075] 본 발명은 또한 고체 전해질을 포함하는 전기화학 디바이스에 관한 것으로, 상기 고체 전해질은 적어도 상기에 정의된 바와 같은 화학식 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$의 Li-P-S-O 생성물을 포함하며, 상기 Li-P-S-O 생성물은 구체적으로 (공간군 P-1을 갖는) 결정 구조를 가지며, X-선 회절에 의해 측정될 때 실온에서의 화학식 단위당 부피 V(V/z)가

405 내지 415 세제곱 옹스트롬에 포함된다.

[0076] 바람직하게는, 전기화학 디바이스, 특히 재충전가능 전기화학 디바이스에서, 고체 전해질은 캐소드, 애노드 및 세퍼레이터로 구성되는 군으로부터 선택되는 전기화학 디바이스용 고체 구조물의 구성요소이다.

[0077] 본 명세서에서 바람직하게는 고체 전해질은 전기화학 디바이스용 고체 구조물의 구성요소이며, 이때 고체 구조물은 캐소드, 애노드 및 세퍼레이터로 구성되는 군으로부터 선택된다. 따라서, 본 발명에 따른 Li-P-S-O 생성물은 단독으로 사용되거나 전기화학 디바이스용 고체 구조물, 예컨대 캐소드, 애노드 또는 세퍼레이터를 생성하기 위한 추가의 성분들과 조합하여 사용될 수 있다.

[0078] 방전 동안 순(net) 음전하가 발생하는 전극은 애노드라 불리고, 방전 동안 순 양전하가 발생하는 전극은 캐소드라 불린다. 세퍼레이터는 전기화학 디바이스에서 캐소드와 애노드를 서로 전자적으로 분리한다.

[0079] 적합한 전기화학적으로 활성인 캐소드 물질 및 적합한 전기화학적으로 활성인 애노드 물질이 당업계에 잘 알려져 있다. 본 발명에 따른 전기화학 디바이스에서, 애노드는 바람직하게는 흑연질 탄소, 금속 리튬, 규소 화합물, 예컨대 Si, SiO_x, 티탄산리튬, 예컨대 $Li_4Ti_5O_{12}$, 또는 애노드 활성 물질로서 리튬을 포함하는 금속 합금, 예컨대 Sn을 포함한다.

[0080] 본 발명에 따른 전기화학 디바이스에서, 캐소드는 바람직하게는 화학식 $LiMQ_2$의 금속 칼코겐화물을 포함하며, 여기서 M은 Co, Ni, Fe, Mn, Cr 및 V와 같은 전이 금속으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속이고, Q는 칼코겐, 예컨대 O 또는 S이다. 이들 중에서, 화학식 $LiMO_2$의 리튬-기반 복합 금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하며, 여기서 M은 상기에 정의된 것과 동일하다. 이의 바람직한 예에는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_xCo_{1-x}O_2(0 < x < 1)$, 및 스피넬-구조 $LiMn_2O_4$ 및 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$가 포함될 수 있다. 이의 또 다른 바람직한 예에는 화학식 $LiNi_xMn_yCo_zO_2(x+y+z=1$, 이는 NMC로 지칭됨), 예를 들어 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$의 리튬-니켈-망간-코발트-기반 금속 산화물, 및 화학식 $LiNi_xCo_yAl_zO_2(x+y+z=1$, 이는 NCA로 지칭됨), 예를 들어 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$의 리튬-니켈-코발트-알루미늄-기반 금속 산화물이 포함된다. 캐소드는 리튬화된 또는 부분 리튬화된 전이 금속 옥시음이온-기반 물질, 예컨대 $LiFePO_4$를 포함할 수 있다.

[0081] 예를 들어, 전기화학 디바이스는 원통형-유사 또는 각주형 형상을 갖는다. 전기화학 디바이스는 강 또는 알루미늄 또는 다층 필름 중합체/금속 포일로부터 유래될 수 있는 하우징을 포함할 수 있다.

[0082] 본 발명의 추가의 양태는 배터리, 더 바람직하게는 알칼리 금속 배터리, 구체적으로는 적어도 하나의, 예를 들어 2개 이상의 본 발명의 전기화학 디바이스를 포함하는 리튬 배터리에 관한 것이다. 전기화학 디바이스들은 본 발명의 알칼리 금속 배터리에서, 예를 들어 직렬 연결로 또는 병렬 연결로 서로 조합될 수 있다.

[0083] 본 발명은 또한 배터리, 바람직하게는 리튬 배터리에 관한 것으로, 상기 배터리는 적어도 본 발명의 방법에 의해 수득 가능한 Li-P-S-O 생성물 또는 화학식 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$의 생성물을 포함하며, 상기 생성물은 (공간군 P-1을 갖는) 결정 구조를 가지며, X-선 회절에 의해 측정될 때 실온에서의 화학식 단위당 부피 V(V/z)가 405 내지 415 세제곱 옹스트롬에 포함된다.

[0084] 본 발명의 Li-P-S-O 생성물이 사용되는 배터리는 리튬 이온 또는 리튬 금속 배터리일 수 있다.

[0085] 통상적으로, 리튬 고체 배터리는 양극 활성 물질을 함유하는 양극 활성 물질 층, 음극 활성 물질을 함유하는 음극 활성 물질 층, 및 양극 활성 물질 층과 음극 활성 물질 층 사이에 형성되는 고체 전해질 층을 포함한다. 양극 활성 물질 층, 음극 활성 물질 층, 및 고체 전해질 층 중 적어도 하나는 상기에 정의된 바와 같은 고체 전해질을 포함한다.

[0086] 전고체 전기화학 디바이스의 캐소드는 활성 캐소드 물질 이외에 추가의 성분으로서 고체 전해질을 통상 포함한다. 또한, 전고체 전기화학 디바이스의 애노드는 활성 애노드 물질 이외에 추가의 성분으로서 고체 전해질을 통상 포함한다.

[0087] 전기화학 디바이스를 위한, 구체적으로는 전고체 리튬 배터리용 고체 구조물의 형태는, 구체적으로, 생성되는 전기화학 디바이스 그 자체의 형태에 좌우된다. 본 발명은 전기화학 디바이스용 고체 구조물을 추가로 제공하며, 여기서 고체 구조물은 캐소드, 애노드 및 세퍼레이터로 구성되는 군으로부터 선택되고, 전기화학 디바이스용 고체 구조물은 본 발명에 따른 Li-P-S-O 생성물을 포함한다.

[0088] 복수의 전기화학 전지가 전고체 배터리에 조합될 수 있으며, 이때 전고체 배터리는 고체 전극 및 고체 전해질 둘 다를 갖는다.

[0089] 본 발명은 또한 적어도 본 발명의 방법에 의해 수득 가능한 Li-P-S-O 생성물을 포함하는 전극에 관한 것이다.

[0090] 상기에 개시된 Li-P-S-O 생성물은 전극의 제조에 사용될 수 있다. 전극은 양극 또는 음극일 수 있다.

[0091] 전극은 통상적으로 적어도

[0092] - 금속 기재(substrate);

[0093] - 금속 기재와 접촉된 조성물(C)의 층

[0094] 을 포함하며, 상기 조성물(C)은

[0095] (i) 상기에 개시된 바와 같은 Li-P-S-O 생성물;

[0096] (ii) 적어도 하나의 전기활성 화합물(EAC);

[0097] (iii) 선택적으로, 본 발명의 Li-P-S-O 생성물 이외의 Li 이온을 전도하는 적어도 하나의 물질;

[0098] (iv) 선택적으로, 적어도 하나의 전기전도성 물질(ECM);

[0099] (v) 선택적으로, 리튬 염(LIS);

[0100] (vi) 선택적으로, 적어도 하나의 중합체 바인더 물질(P)

[0101] 을 포함한다.

[0102] 바람직하게는, 본 발명에 따른 전극은 상기에 정의된 바와 같은 화학식 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$의 Li-P-S-O 생성물을 포함하며, 상기 Li-P-S-O 생성물은 구체적으로 (공간군 P-1을 갖는) 결정 구조를 가지며, X-선 회절에 의해 측정될 때 실온에서의 화학식 단위당 부피 V(V/z)가 405 내지 415 세제곱 옹스트롬에 포함된다.

[0103] 전기-활성 화합물(EAC)은, 전기화학 디바이스의 충전 단계 및 방전 단계 동안 리튬 이온을 그의 구조물 내로 도입시키거나 삽입시키고 방출할 수 있는 화합물을 나타낸다. EAC는 리튬 이온을 그의 구조물 내로 삽입(intercale) 및 탈삽입(deintercalate)시킬 수 있는 화합물일 수 있다. 양극의 경우, EAC는 화학식 $LiMeQ_2$의 복합 금속 칼코겐화물일 수 있으며, 여기서

[0104] - Me는 Co, Ni, Fe, Mn, Cr, Al 및 V로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고;

[0105] - Q는 칼코겐, 예컨대 O 또는 S이다.

[0106] EAC는 특히 화학식 $LiMeO_2$의 것일 수 있다. EAC의 바람직한 예에는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$, $LiNi_xCo_{1-x}O_2(0 < x < 1)$, $LiNi_xCo_yMn_zO_2(0 < x, y, z < 1$ 및 $x+y+z=1)$, 예를 들어 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$, $Li(Ni_xCo_yAl_z)O_2(x+y+z=1)$ 및 스피넬-구조 $LiMn_2O_4$ 및 $Li(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O_4$가 포함된다.

[0107] EAC는 또한 화학식 $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$의 리튬화 또는 부분 리튬화된 전이 금속 옥시음이온-기반 전기활성 물질일 수 있으며, 여기서

[0108] - M_1은 리튬이며, 이는 20% 미만의 M_1을 나타내는 또 다른 알칼리 금속에 의해 부분 치환될 수 있고;

[0109] - M_2는 Fe, Co, Mn, Ni 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 +2의 산화 수준의 전이 금속이며, 이는 +1 내지 +5의 산화 수준이고 0을 포함하여 35% 미만의 M_2 금속을 나타내는 하나 이상의 추가의 금속에 의해 부분 치환될 수 있고;

[0110] - JO_4는 임의의 옥시음이온이며, 여기서 J는 P, S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합 중 어느 하나이고;

[0111] - E는 플루오라이드, 하이드록사이드 또는 클로라이드 음이온이고;

[0112] - f는 JO_4 옥시음이온의 몰분율이며, 이는 일반적으로 0.75 내지 1에 포함된다.

[0113] 상기에 정의된 바와 같은 $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$ 전기-활성 물질은 바람직하게는 인산염-기반이다. 그것은 질서 있거나 변

형된 올리빈 구조를 나타낼 수 있다.

[0114] 양극의 경우, EAC는 또한 황 또는 Li_2S일 수 있다.

[0115] 양극의 경우, EAC는 또한 전환-유형 물질, 예컨대 FeS_2 또는 FeF_2 또는 FeF_3일 수 있다.

[0116] 음극의 경우, EAC는 리튬을 삽입시킬 수 있는 흑연질 탄소들로 구성되는 군에서 선택될 수 있다. 이러한 유형의 EAC에 대한 더 상세한 내용은 문헌[Carbon 2000, 38, 1031-1041]에서 찾아볼 수 있다. 이러한 유형의 EAC는 통상적으로 분말, 플레이크, 섬유 또는 구(예를 들어, 메소카본 마이크로비드) 형태로 존재한다.

[0117] EAC는 또한 리튬 금속; 리튬 합금 조성물(예를 들어, US 6,203,944 및 WO 00/03444에 기재된 것들); 일반적으로 화학식 $Li_4Ti_5O_{12}$로 표현되는 티탄산리튬; 이들 화합물은 이동성 이온, 즉, Li^+를 흡수할 때 낮은 수준의 물리적 팽창을 갖는 "제로-변형(zero-strain)" 삽입 물질로 여겨짐; 높은 Li/Si 비를 갖는 규화리튬, 구체적으로는 화학식 $Li_{4.4}Si$의 규화리튬으로 일반적으로 알려진 리튬-규소 합금 및 리튬-게르마늄 합금(화학식 $Li_{4.4}Ge$의 결정질 상을 포함함)일 수 있다. EAC는 또한 규소 및/또는 산화규소를 갖는 탄소질 물질을 기반으로 한 복합 물질, 특히 흑연 탄소/규소 및 흑연/산화규소일 수 있으며, 여기서 흑연 탄소는 리튬을 삽입시킬 수 있는 하나 또는 수개의 탄소로 구성된다.

[0118] ECM는 통상적으로 전기전도성 탄소질 물질 및 금속 분말 또는 섬유로 구성되는 군에서 선택된다. 전기전도성 탄소질 물질은, 예를 들어 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 흑연, 그래핀 및 흑연 섬유 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다. 카본 블랙의 예에는 케첸 블랙(ketjen black) 및 아세틸렌 블랙이 포함된다. 금속 분말 또는 섬유는 니켈 및 알루미늄 분말 또는 섬유를 포함한다.

[0119] 리튬 염(LIS)은 $LiPF_6$, 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiAlO_4$, $LiNO_3$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $LiC(SO_2CF_3)_3$, $LiN(SO_3CF_3)_2$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiCF_3SO_3$, $LiAlCl_4$, $LiSbF_6$, LiF, LiBr, LiCl, LiOH 및 리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노이미다졸로 구성되는 군에서 선택될 수 있다.

[0120] 중합체 결합 물질(P)의 기능은 조성물의 성분들을 함께 유지하는 것이다. 중합체 결합 물질은 통상 불활성이다. 그것은 바람직하게는 또한 화학적으로 안정적이어야 하고 전자 수송 및 이온 수송을 촉진시켜야 한다. 중합체 결합 물질은 당업계에 잘 알려져 있다. 중합체 결합 물질의 비제한적인 예에는 특히 비닐리덴플루오라이드(VDF)-기반 (공)중합체, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(SEBS), 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 폴리아미드이미드(PAI), 폴리(테트라플루오로에틸렌)(PTFE) 및 폴리(아크릴로니트릴)(PAN) (공)중합체가 포함된다.

[0121] 조성물 내의 본 발명의 Li-P-S-O 생성물의 비율은 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 80 중량%일 수 있다. 구체적으로, 이 비율은 1.0 중량% 내지 60 중량%, 특히 5 중량% 내지 30 중량%일 수 있다. 전극의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 용품에 필요한 에너지 및 전력에 대해 조정되어야 한다. 예를 들어, 전극의 두께는 0.01 mm 내지 1,000 mm일 수 있다.

[0122] 본 발명은 또한 적어도 본 발명의 방법에 의해 수득 가능한 Li-P-S-O 생성물을 포함하는 세퍼레이터에 관한 것이다.

[0123] 본 발명에 따른 Li-P-S-O 생성물은 또한 세퍼레이터의 제조에서 사용될 수 있다. 세퍼레이터는 배터리의 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 이온 투과성 막(ionically permeable membrane)이다. 이의 기능은, 전자들을 차단하여 전극들 사이의 물리적 분리를 보장하면서, 리튬 이온에 대해 투과성이어야 한다.

[0124] 본 발명의 세퍼레이터는 통상적으로 적어도

[0125] - 상기에 개시된 바와 같은 Li-P-S-O 생성물;

[0126] - 선택적으로, 적어도 하나의 중합체 결합 물질(P);

[0127] - 선택적으로, 적어도 하나의 금속 염, 특히 리튬 염;

[0128] - 선택적으로, 적어도 하나의 가소제

[0129] 를 포함한다.

[0130] 바람직하게는, 본 발명에 따른 세퍼레이터는 상기에 정의된 바와 같은 화학식 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$의 Li-P-S-O 생성물을 포함하며, 상기 Li-P-S-O 생성물은 구체적으로 (공간군 P-1을 갖는) 결정 구조를 가지며, X-선 회절에 의해 측정될 때 실온에서의 화학식 단위당 부피 V(V/z)가 405 내지 415 세제곱 옹스트롬에 포함된다.

[0131] 전극 및 세퍼레이터는 당업자에게 잘 알려진 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 이는 적절한 용매 중에서 성분들을 혼합하는 단계 및 용매를 제거하는 단계를 통상 포함한다.

[0132] 예를 들어, 전극은 하기 단계들을 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있다:

[0133] - 조성물의 성분들 및 적어도 하나의 용매를 포함하는 슬러리를 금속 기재 상에 적용하는 단계;

[0134] - 용매를 제거하는 단계.

[0135] 당업자에게 알려진 통상의 기법은 하기의 것이다: 코팅 및 캘린더링, 건식 및 습식 압출, 3D 인쇄, 다공성 폼의 소결 후의 함침. 전극 및 세퍼레이터의 통상의 제조 기법은 문헌[Journal of Power Sources, 2018 382, 160-175]에 제공되어 있다.

[0136] 전기화학 디바이스, 특히 배터리, 예컨대 본 명세서에 기재된 고체 배터리는 자동차, 컴퓨터, 개인용 정보 단말기, 휴대폰, 시계, 캠코더, 디지털 카메라, 온도계, 계산기, 랩탑 BIOS, 통신 장비 또는 원격 자동차 잠금장치(remote car lock), 및 고정식 용품, 예컨대 발전소용 에너지 저장 디바이스를 제조하거나 작동하는 데 사용될 수 있다.

[0137] 전기화학 디바이스, 특히 배터리, 예컨대 본 명세서에 기재된 고체 배터리는 특히 동력 차량, 전기 모터로 작동되는 자전거, 로봇, 항공기(예를 들어, 드론을 포함한 무인 항공기(unmanned aerial vehicle)), 선박 또는 고정식 에너지 저장장치에 사용될 수 있다. 차량, 예를 들어 자동차, 자전거, 항공기, 또는 수상 차량, 예컨대 보트 또는 선박과 같은 이동식 디바이스가 바람직하다. 이동식 디바이스의 기타 다른 예는 휴대용인 것들, 예를 들어 컴퓨터, 특히 랩탑, 전화기 또는 전동 공구, 예를 들어 건설 부문으로부터의 것들, 특히 드릴, 배터리-구동 스크루드라이버(screwdriver) 또는 배터리-구동 택커(tacker)이다.

[0138] 본 명세서에 참고로 포함된 임의의 특허, 특허 출원, 및 간행물의 개시 내용이 용어를 불명확하게 할 수 있는 정도로 본 출원의 설명과 상충된다면, 본 설명이 우선시될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0139] 도 1: $Li_4P_2S_6$의 시뮬레이션된 패턴[1]과 합성된 $Li_4P_2S_6$(실시예 1)의 XRD 패턴의 비교.

도 2: 합성된 $Li_4P_2S_6$(실시예 1), 전구체 중 하나로서 Li_2CO_3를 사용하여 합성된 볼-밀링된(ball-milled) 생성물(실시예 2), 실시예 2를 어닐링함으로써 형성된 결정질 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$(실시예 3), 및 통상적인 시약 Li_2S 및 P_2S_5로부터 합성된 결정질 $Li_7P_3S_{11}$(실시예 4)의 라만 스펙트럼의 비교.

도 3: 합성된 $Li_4P_2S_6$(실시예 1), 전구체 중 하나로서 Li_2CO_3를 사용하여 합성된 볼-밀링된 생성물(실시예 2), 실시예 2를 어닐링함으로써 형성된 결정질 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$(실시예 3), 및 통상적인 시약 Li_2S 및 P_2S_5로부터 합성된 결정질 $Li_7P_3S_{11}$(실시예 4)의 ^{31}P 핵자기 공명(NMR) 마각 회전(Magic-Angle-Spinning, MAS) 스펙트럼. 상이한 구조 모이어티(moiety)($P_2O_7^{4-}$, PO_3S^{3-}, PS_4^{3-}, $P_2S_7^{4-}$ 및 $P_2S_6^{4-}$)의 특징적인 화학적 이동 간격이 상이한 회색 톤으로 표시되어 있으며, 라벨링되어 있다.

도 4: 전구체 중 하나로서 Li_2CO_3를 사용하여 합성된 결정질 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$(실시예 3), 통상적인 시약 Li_2S 및 P_2S_5로부터 합성된 결정질 $Li_7P_3S_{11}$(실시예 4), 및 $Li_7P_3S_{11}$의 시뮬레이션된 패턴[2]의 XRD 패턴의 비교.

도 5: 실시예 3 및 실시예 4의 르 바일 정밀화의 결과. 브랙 반사는 흑색 수직선으로 표시되어 있고, 상응하는 상은 그들의 우측에 기재되어 있으며, 적합(fit)이 흑색 실선을 사용하여 도표로 나타나 있으며, 수집된 데이터는 흑색 중공구로 나타나 있다.

도 6: 실시예 3의 라만 스펙트럼에서의 구조 모이어티 PS_4^{3-}, $P_2S_7^{4-}$ 및 $P_2S_6^{4-}$로부터 유래된 신호의 디콘볼류션

(deconvolution). 피크 면적들의 상대비가 또한 이 도면의 좌측상단에 기재되어 있다.

도 7: 실시예 4의 라만 스펙트럼에서의 구조 모이어티 PS_4^{3-}, $P_2S_7^{4-}$ 및 $P_2S_6^{4-}$로부터 유래된 신호의 디콘볼류션. 피크 면적들의 상대비가 또한 이 도면의 좌측상단에 기재되어 있다.

도 8: 전구체 중 하나로서 Li_2CO_3를 사용하여 합성된 결정질 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$(실시예 3), 및 통상적인 시약 Li_2S 및 P_2S_5로부터 합성된 결정질 $Li_7P_3S_{11}$(실시예 4)의 이온 전도도 값 vs. 역온도(inverse temperature)(1/T; 여기서, T의 단위는 ° K임)의 비교.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0140] **실시예**

[0141] 이제 본 개시내용을 실시예를 사용하여 예시할 것인데, 이러한 실시예는 본 개시내용의 실시를 예시하고자 하고 본 개시내용의 범주에 대한 임의의 제한을 내포하도록 제약하고자 하는 것은 아니다. 본 개시내용의 범주 내에 있는 다른 실시예가 또한 가능하다.

[0142] **실시예 1:**

[0143] Li_2S 및 P_2S_5(제조사: 둘 모두 Sigma Aldrich)를 출발 물질로서 사용하였다. 2:1 몰비의 5 g의 총 분말을 Ar 충전된 글로브박스 내에서 15개의 ZrO_2 볼(3 g/볼, 10 mm 직경)이 담긴 45 mL ZrO_2 자르(jar) 내에 넣었다. 자르를 Scotch로 밀봉하고, 파라필름으로 덮어서 공기 노출을 방지하고, 이어서 글로브박스에서 꺼내고, Fritzch Planetary Micro Mill Pulverisette 7 내에 넣었다. 이것을, 자르의 과도한 가열을 방지하기 위해, 매 15분의 밀링마다 15분 휴지시간을 가지면서 64시간 동안 510 RPM 회전 속도로 볼-밀링하였다. 이어서, 자르를 Ar 충전된 글로브박스로 옮겨서 분말을 회수하였다. 이어서, 생성된 백색 분말을 10 mm 직경 다이로 530 MPa에서 펠릿화하였다. 펠릿을 탄소 코팅된 석영 튜브 내에 진공 밀봉하고, 튜브를 5℃/분의 가열 속도로 350℃까지 가열하고, 동일한 온도에서 36시간 동안 유지하였다. 어닐링 단계 후에, 튜브를 실온까지 서서히 냉각시키고, 이것을 Ar 충전된 글로브박스 내에서 개봉하였다.

[0144] 이때, 전체 반응은 다음과 같다:

[0145] $2Li_2S + P_2S_5 = Li_4P_2S_6 + S$.

[0146] **실시예 2:**

[0147] 500 mg의 실시예 1, 76 mg의 S_8(제조사: Alfa Aesar), 및 44 mg의 Li_2CO_3(제조사: Sigma Aldrich)를 건조실 내에서 혼합하고, 8개의 ZrO_2 볼(3 g/볼, 10 mm 직경)이 담긴 45 mL ZrO_2 자르 내에 넣었다. 자르를 Scotch로 밀봉하고, 파라필름으로 덮어서 공기 노출을 방지하고, 이어서 건조실에서 꺼내고, Fritzch Planetary Micro Mill Pulverisette 7 내에 넣었다. 이것을, 자르의 과도한 가열을 방지하기 위해, 매 15분의 밀링마다 15분 휴지시간을 가지면서 76시간 동안 510 RPM 회전 속도로 볼-밀링하였다. 이어서, 자르를 Ar 충전된 글로브박스로 옮겨서 분말을 회수하였다.

[0148] 이때, 전체 반응은 다음과 같다:

[0149] $3\ Li_4P_2S_6 + 4S + Li_2CO_3 = 2\ Li_7P_3S_{10.5}O_{0.5} + CO_2 + S$(좌측 반응 동안의 황의 가능한 증발을 보상하기 위해 여분의 황을 첨가하였음).

[0150] **실시예 3:**

[0151] 실시예 2를 6 mm 직경 다이로 530 MPa에서 펠릿화하였다. 펠릿을 탄소 코팅된 석영 튜브 내에 진공 밀봉하고, 튜브를 260℃에서 1시간 동안 어닐링하였다. 어닐링 단계 후에, 튜브를 실온까지 서서히 냉각시키고, 이것을 Ar 충전된 글로브박스 내에서 개봉하여 샘플을 회수하였다.

[0152] **실시예 4(비교예)**

[0153] Li_2S 및 P_2S_5(제조사: 둘 모두 Sigma Aldrich)를 출발 물질로서 사용하였다. 7:3 몰비의 1.5 g의 총 분말을 Ar 충전된 글로브박스 내에서 12개의 ZrO_2 볼(3 g/볼, 10 mm 직경)이 담긴 45 mL ZrO_2 자르 내에 넣었다. 자르를

Scotch로 밀봉하고, 파라필름으로 덮어서 공기 노출을 방지하고, 이어서 글로브박스에서 꺼내고, Fritzch Planetary Micro Mill Pulverisette 7 내에 넣었다. 이것을, 자르의 과도한 가열을 방지하기 위해, 매 5분의 밀링마다 15분 휴지시간을 가지면서 76시간 동안 510 RPM 회전 속도로 볼-밀링하였다. 이어서, 자르를 Ar 충전된 글로브박스 내에 옮겨서 분말을 수집하였다. 생성된 백색 분말을 10 mm 직경 다이로 530 MPa에서 펠릿화하였다. 펠릿을 탄소 코팅된 석영 튜브 내에 진공 밀봉하고, 튜브를 200℃에서 168시간 동안 어닐링하였다. 어닐링 단계 후에, 튜브를 실온까지 서서히 냉각시키고, 이것을 Ar 충전된 글로브박스 내에서 개봉하였다.

[0154] 이때, 전체 반응은 다음과 같다:

[0155] $7Li_2S + 3P_2S_5 = 2\ Li_7P_3S_{11}$.

[0156] **특성화 툴:**

[0157] 실온에서 Cu Kα 방사선과 함께 브루커 D8 회절계를 사용하여 샘플의 X선 회절을 수집하였다. 샘플을 실험 전에 Ar 충전된 글로브박스 내에서 Be-구비된 샘플 홀더 내에 밀봉하였다. 13시간만에 10° 내지 100° 의 2Θ 범위에서 회절을 수집하였다. Full-Prof Suite를 사용하여 회절 프로파일 상에 사용된 르 바일 방법에 의해 격자 파라미터를 결정하였다. 실시예 3 및 실시예 4의 XRD 패턴의 르 바일 정밀화를 더 짧은 2Θ 범위(10° 내지 40°)로 제한하여 격자 파라미터의 정확도를 증가시켰다.

[0158] 샘플의 과도한 가열을 방지하기 위해 0.1 mW의 낮은 레이저 전력 및 532 nm의 여기 레이저 빔 파장으로 라만 DXR 현미경(Thermo Fischer Scientific)을 사용하여 라만 스펙트럼을 수집하였다. Thermo Fischer Scientific의 Omnic Software를 사용하여 적합화 과정을 수행하였다.

[0159] 임피던스 분광법 측정 전에, 분말 샘플을 Ar 충전된 글로브박스 내에서 냉간 프레싱하였다. 실시예 2 및 실시예 3의 분말은 530 MPa 압력으로 6 mm 직경 다이를 사용하여 프레싱하였으며, 한편 실시예 4 분말은 530 MPa 압력으로 10 mm 직경 다이를 사용하여 프레싱하였다. 이어서, 펠릿을 사전건조된 카본지 전극들 사이에 개재하고, 이어서 기밀 샘플 홀더 내로 로딩하였다. Biologic MTZ-35 주파수 응답 분석기를 사용하여 AC 임피던스 스펙트럼을 수집하였다. 측정 동안, 여기를 위한 AC 전위를 모든 샘플에 대해 50 mV로 설정하였다. 실시예 펠릿 2의 측정의 주파수 범위는 0.05 Hz 내지 30 MHz인 반면, 실시예 3 및 실시예 4 펠릿의 측정에서는 1 Hz 내지 30 MHz 범위가 적용되었다. 각 샘플의 스펙트럼을 10℃의 스텝으로 -30℃와 50℃ 사이에서 변동되는 안정화된 온도 값에서 기록하였다. ZView 소프트웨어를 사용하여 데이터를 등가 회로 모델에 적합화함으로써 이온 전도도 값을 획득하였다. σT vs. 1/T 도표의 기울기를 계산하여 활성화 에너지 값을 결정하였다.

[0160] **실험 결과**

[0161] 실시예 1의 XRD 패턴에서 관찰된 브랙 회절은 도 1에 나타낸 바와 같이, 결정질 $Li_4P_2S_6$의 시뮬레이션된 피크 위치[1]와 상관관계를 나타낸다. 도 2에서의 실시예 1의 라만 스펙트럼에서는, 383 cm^{-1}에 중심을 둔 유일한 피크는 $P_2S_6^{4-}$ 음이온 내의 P-S 결합의 진동에 기인한다[3,4]. 따라서, 샘플은 순수한 상인 것으로 여겨졌으며, 실시예 2 및 실시예 3의 합성을 위한 전구체로서 사용하였다. 어떠한 이론에도 구애받지 않고서, 실시예 1에서 관찰된 전체 반응은 다음과 같이 도식화될 수 있다:

[0162] $2Li_2S + P_2S_5 = Li_4P_2S_6 + S^{\uparrow}$

[0163] 실시예 2를 기계화학적 합성 경로를 통해 합성하였다. 기계화학적 반응 후에, $P_2S_7^{4-}$ 및 PS_4^{3-} 모이어티 내의 P-S의 진동이 실시예 2의 라만 스펙트럼에 출현한다(도 2 참조). 실시예 2에서의 $P_2S_6^{4-}$ 신호의 강도는 극적으로 감소하고, 구조 단위 PS_4^{3-}(420 cm^{-1}에서 관찰됨[5]) 및 $P_2S_7^{4-}$(405 cm^{-1}에서 관찰됨[5])가 출현하였는데, 이는 S 및 Li_2CO_3가 $Li_4P_2S_6$(실시예 1) 내의 $P_2S_6^{4-}$ 모이어티와 반응하고, 이로써 인 이온 중 일부가 +4 형식 전하에서 +5 형식 전하로 산화되었음을 나타낸다. 실시예 3과 실시예 4의 ^{31}P 핵자기 공명(NMR) 마각 회전(MAS) 스펙트럼의 비교는 이들 결론을 확인시켜 준다(도 3 참조). 108 및 109.4 ppm에서의 $P_2S_6^{4-}$ 신호[6]의 상대 강도가 감소하고, PS_4^{3-}에 대해서는 84 내지 86 ppm에서의 그리고 $P_2S_7^{4-}$에 대해서는 90 내지 100 ppm에서의 신호[5,6]에 의해 새로운

구조 단위의 형성이 입증된다. 또한, 일부 PO_3S^{3-}(35 ppm[6]) 및 $P_2O_7^{4-}$(-4 ppm[6]) 종이 또한 실시예 2, 3 및 4에 존재한다. 실시예 4에서의 상대적으로 소량의 산황화물 및 산화물 종은 샘플 제조 동안 습한 공기에 대한 제한된 노출로부터 발생된 반면, 실시예 2 및 실시예 3에서의 상대적으로 더 높은 양의 산황화물 및 산화물 종은 전체 반응에 대한 Li_2CO_3 내의 O^{2-} 이온의 기여로부터 기원된다.

[0164] 실시예 3 및 실시예 4의 XRD 패턴은 도 4에 나타낸 바와 같이, 결정질 $Li_7P_3S_{11}$의 시뮬레이션된 패턴[2]과의 상관관계를 보여주었다. 실시예 4의 더 가파른 회절 피크는 실시예 3과 대비하여 더 우수한 전체 결정화도를 나타낸다. 추가의 회절 피크, 예컨대 2Θ = 16.6°, 17.4°, 24.3°, 26.8°, 27.4°, 28.9°, 32.2°에서의 것들은 실시예 3에서의 $Li_7P_3S_{11}$-유형 상 이외에도 추가의 결정질 상(들)이 있음을 나타낸다.

[0165] 도 5는 실시예 3 및 실시예 4의 회절 패턴의 르 바일 방법 결과를 나타낸다. 실시예 4는 P-1 공간군을 갖는 $Li_7P_3S_{11}$-유형 결정질 상만으로 구성되는 반면, 실시예 3은 다음과 같은 4개의 결정질 상으로 구성된다: $Li_7P_3S_{11}$-유형(P-1[2]), β-Li_3PS_4(Pnma[13]), $Li_4P_2S_6$(P-31m[3]), 및 거의 틀림없이 $Li_4P_2O_7$(P-1[14]). 실시예 3의 ^{31}P NMR 스펙트럼은 $P_2O_7^{4-}$ 단위의 존재를 나타내지만, $Li_4P_2O_7$-유형 상의 회절 피크는 뚜렷이 관찰되지 않았다.

[0166] 르 바일 방법 결과가 나타내는 바를 살펴보면(표 1), 실시예 3에서의 $Li_7P_3S_{11}$-유형 상은 실시예 4로부터의 또는 문헌 [2]로부터의 $Li_7P_3S_{11}$의 것들에 비해 유의하게 더 낮은 *a*, *b* 및 *c* 격자 파라미터를 갖는데, 이는 $Li_7P_3S_{11}$-유형 상의 단위 셀이 수축되는 경향이 있음을 나타내는 것으로, 이는 이 구조 내의 산화물 종의 존재를 암시하는데, 그 이유는, P-S에 비해 P-O 사이의 더 짧은 결합 길이는 격자 파라미터의 감소로 이어지기 때문이다[15]. 다시 말하면, 이 결과는 산소 원자가 $Li_7P_3S_{11}$의 결정 구조 내로 도입됨을 확인시켜 준다. ^{31}P 핵자기 공명(NMR) 마각 회전(MAS) 분광법의 결과를 고려하면, PO_3S^{3-}, 및 가능하게는 $P_2O_7^{4-}$ 단위가 실시예 3의 $Li_7P_3S_{11}$-유형 상에 존재하는 것으로 결론지어진다.

표 1

[0167] 르 바일 방법에 의해 획득된 실시예 3 및 실시예 4의 격자 파라미터 및 문헌 [2]에 보고된 격자 파라미터

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	알파(°)	베타(°)	감마(°)	V(Å^3)
실시예 3	12.35	6.01	12.43	102.44	112.88	74.71	813
실시예 4	12.46	6.05	12.53	103.14	113.33	74.70	828
참고문헌 [2]	12.50	6.03	12.53	102.85	113.20	74.47	829

[0168] 실시예 3 및 실시예 4의 라만 스펙트럼은 각각 421 cm^{-1}, 404 cm^{-1} 및 383 cm^{-1}에서의 PS_4^{3-}, $P_2S_7^{4-}$ 및 $P_2S_6^{4-}$ 모이어티의 결합 진동의 존재를 나타낸다(도 2 참조).

[0169] 도 6 및 도 7에 나타낸 바와 같이 실시예 3 및 실시예 4의 라만 스펙트럼을 디콘볼류션함으로써 PS_4^{3-}, $P_2S_7^{4-}$ 및 $P_2S_6^{4-}$ 종 사이의 상대 신호비를 계산하였다. 실시예 4에서의 PS_4^{3-} 종과 $P_2S_7^{4-}$ 종 사이의 상대 신호비는 1:1.89인 것으로 계산되었는데, 이는 결정질 $Li_7P_3S_{11}$에 대해 예상된 비이다[5,8]. 소량의 $P_2S_6^{4-}$ 단위가 비정질 상에 존재하는데, 그 이유는, 단 하나의 결정질 상($Li_7P_3S_{11}$-유형; $P_2S_6^{4-}$로 구성되지 않음)만이 XRD에 따라 존재하기 때문이다(도 4 및 도 5 참조). 실시예 3에서의 PS_4^{3-} 종과 $P_2S_7^{4-}$ 종 사이의 상대 신호비는 1:1.28인 것으로 계산되었는데, 이는 β-Li_3PS_4의 존재로 인해 이 물질에 PS_4^{3-}가 더 풍부하였음을 나타낸다[13]. $P_2S_6^{4-}$ 단위의 피크의 상대 강도는 실시예 3의 경우에 더 높았는데, 이는 전구체로서 실시예 1에서 합성된 $Li_4P_2S_6$의 사용과 일치하며, 이때 전구체의 일부는 미반응된 상태로 남아 있을 수 있다. 이들 결과는, 실시예 4에서와 같이 시약 Li_2S 및 P_2S_5로부

터 그리고 실시예 3에서와 같이 $Li_4P_2S_6$ 및 Li_2CO_3로부터 합성된 물질이 구조적 특성의 관점에서 일부 유사성을 갖는다는 것을 명백히 나타낸다.

[0170] 실시예 3 및 실시예 4의 이온 전도도는 도 8에서 온도(-30℃ 내지 20℃)의 함수로서 나타나 있다. 활성화 에너지를 식 1을 사용하여 σT vs. 1/T 도표로부터 계산하였다:

[0171] [식 1]

[0172] $$\sigma * T = \sigma_0 * e^{-\frac{Ea}{kT}}$$

[0173] 실시예 4는 문헌 값[8]과 일치되게 0.38 eV의 활성화 에너지에 대해 20℃에서 9×10^{-4} $S.cm^{-1}$ 전도도를 보여주었다. 실시예 3은 20℃ 및 0.36 eV의 더 유리한 활성화 에너지에서 3×10^{-4} $S.cm^{-1}$ 전도도를 보여주었다. 실시예 3의 더 낮은 전도도는 추측컨대 이 물질에 존재하는 결정질 불순물로부터 기원한다.

[0174] 상이한 특성화 툴로부터 획득된 결과는 결정질 산황화물 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$가 Li_2CO_3, $Li_4P_2S_6$ 및 S를 사용하여 합성될 수 있음을 나타낸다. 이 연구는 Li-P-S 화합물 및 Li_2CO_3가 Li-P-S-O 산황화물의 합성을 위한 전구체로서 사용될 수 있음을 나타낸다.

[0175] $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$(실시예 3) 내의 $Li_7P_3S_{11}$-유형 상은 문헌에 보고된 값, 및 시약으로서 Li_2S 및 P_2S_5를 사용함으로써 합성된 결정질 $Li_7P_3S_{11}$(실시예 4)의 것들에 비해 유의하게 더 낮은 *a*, *b* 및 *c* 격자 파라미터를 갖는다. 이는 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$(실시예 3) 내의 $Li_7P_3S_{11}$-유형 상의 격자 내의 황 원자가 산소 원자로 치환되었다는 증거이다.

[0176] 결정질 β-Li_3PS_4, $Li_4P_2S_6$ 및 가능하게는 $Li_4P_2O_7$이 부산물로서 형성된다. 이들 불순물은 실시예 3의 볼-밀링(속도, 시간, 냉각 파단(cooling break), 볼-밀링 자르 성질 및 부피, 볼 밀링 볼 크기, 성질 및 양 등) 및 어닐링 시간 및 온도를 변화시킴으로써 피할 수 있다. 순수한 $Li_7P_3S_{11}$(실시예 4)과 $Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$(실시예 3)의 수송 성질은 동일한 자릿수를 갖는다. 실시예 3의 이온 전도도는 상기 언급된 불순물의 양에 대한 의존성을 가질 수 있다.

[0177] 참고문헌

[1] S. Neuberger, S.P. Culver, H. Eckert, W.G. Zeier, J. Schmedt auf der Günne, Refinement of the crystal structure of Li4P2S6 using NMR crystallography, Dalt. Trans. (2018). doi:10.1039/C8DT02619J.

[2] H. Yamane, M. Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Crystal structure of a superionic conductor, Li7P3S11, Solid State Ionics. 178 (2007) 1163–1167. doi:10.1016/j.ssi.2007.05.020.

[3] C. Dietrich, M. Sadowski, S. Sicolo, D.A. Weber, S.J. Sedlmaier, K.S. Weldert, S. Indris, K. Albe, J. Janek, W.G. Zeier, Local Structural Investigations, Defect Formation, and Ionic Conductivity of the Lithium Ionic Conductor Li4P2S6, Chem. Mater. 28 (2016) 8764–8773. doi:10.1021/acs.chemmater.6b04175.

[4] M. Tachez, J. Malugani, R. Mercier, R. Guy, Ionic conductivity of and phase transition in Li thiophosphate Li3PS4, Solid State Ionics. 14 (1984) 181–185. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(84)90097-3.

[5] C. Dietrich, D.A. Weber, S.J. Sedlmaier, S. Indris, S.P. Culver, D. Walter, J. Janek, W.G. Zeier, Lithium ion conductivity in Li2S–P2S5 glasses – building units and local structure evolution during the crystallization of superionic conductors Li3PS4 , Li7P3S11 and Li4P2S7, J. Mater. Chem. A. 5 (2017) 18111–18119. doi:10.1039/C7TA06067J.

Inorg. Chem. 56 (2017) 6681–6687. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b00751.

[6] S. Kmiec, A. Joyce, S.W. Martin, Glass formation and structural analysis of Na 4 P 2 S 7-x O x , $0 \leq x \leq 7$ sodium oxy-thiophosphate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 498 (2018) 177–189. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.06.007.

[7] Ö.U. Kudu, T. Famprikis, B. Fleutot, M.-D. Braida, T. Le Mercier, M.S. Islam, C. Masquelier, A review of structural properties and synthesis methods of solid electrolyte materials in the Li2S−P2S5 binary system, J. Power Sources. 407 (2018) 31–43. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.10.037.

[8] Y. Wang, D. Lu, M. Bowden, P.Z. El Khoury, K.S. Han, Z.D. Deng, J. Xiao, J.-G. Zhang, J. Liu, Formation mechanism of Li7P3S11 solid electrolytes through liquid phase synthesis, Chem. Mater. 30 (2018) 990–997. doi:10.1021/acs.chemmater.7b04842.

[9] T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, K. Kawamoto, Characteristics of the Li2O-Li2S-P2S 5 glasses synthesized by the two-step mechanical milling, J. Non. Cryst. Solids. 364 (2013) 57–61. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.044.

[10] B. Huang, X. Yao, Z. Huang, Y. Guan, Y. Jin, X. Xu, Li3PO4 - doped Li7P3S11 glass-ceramic electrolytes with enhanced lithium ion conductivities and

[0178]

application in all-solid-state batteries, J. Power Sources. 284 (2015) 206–211. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.02.160.

[11] K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Electrical and electrochemical properties of Li2S-P2S5-P2O5 glass-ceramic electrolytes, Solid State Ionics. 179 (2008) 1282–1285. doi:j.ssi.2008.02.014.

[12] K. Minami, A. Hayashi, S. Ujiie, M. Tatsumisago, Electrical and electrochemical properties of glass-ceramic electrolytes in the systems Li2S-P2S5-P2S3 and Li2S-P2S5-P2O5, Solid State Ionics. 192 (2011) 122–125. doi:10.1016/j.ssi.2010.06.018.

[13] H. Stöffler, T. Zinkevich, M. Yavuz, A. Senyshyn, J. Kulisch, P. Hartmann, T. Adermann, S. Randau, F.H. Richter, J. Janek, S. Indris, H. Ehrenberg, Li+ Ion Dynamics in β-Li3PS4 Observed by NMR: Local Hopping and Long-Range Transport, J. Phys. Chem. C. 122 (2018) 15954–15965. doi:10.1021/acs.jpcc.8b05431.

[14] B. Raguž, K. Wittich, R. Glaum, Two New, Metastable Polymorphs of Lithium Pyrophosphate Li4P2O7, Eur. J. Inorg. Chem. 2019 (2019) 1688–1696. doi:10.1002/ejic.201801100.

[15] H. Liu, Z. Yang, Q. Wang, X. Wang, X. Shi, Atomistic insights into the screening and role of oxygen in enhancing the Li+ conductivity of Li7P3S11-x/2Ox/2 solid-state electrolytes, Phys. Chem. Chem. Phys. 21 (2019) 26358–26367. doi:10.1039/c9cp05329h.

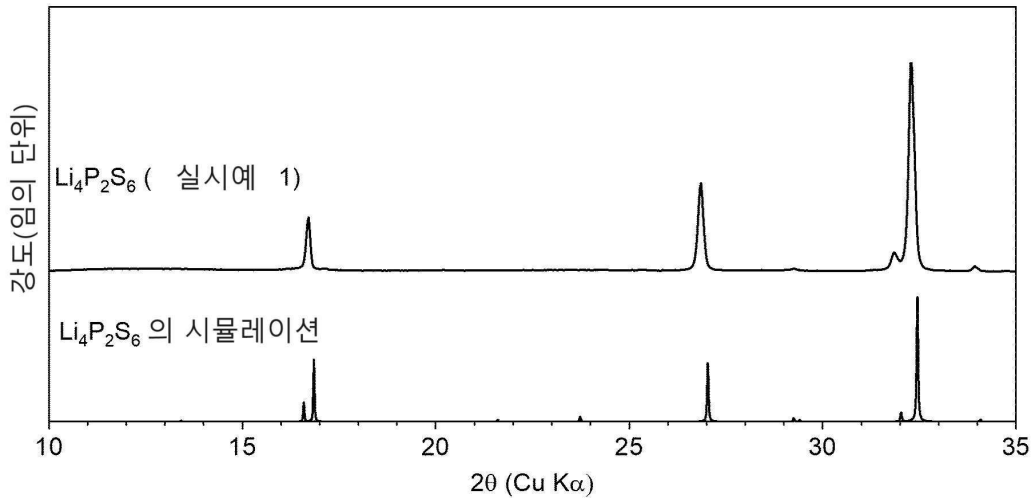
[16] Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries, Energy Environ. Sci. 7 (2014) 627–631. doi:10.1039/C3EE41655K.

[17] Y. Guo, H. Guan, W. Peng, X. Li, Y. Ma, D. Song, H. Zhang, C. Li and L. Zhang, Enhancing the electrochemical performances of $Li_7P_3S_{11}$ electrolyte through P_2O_5 substitution for all-solid-state lithium battery, Solid States Ionics. 358 (2020) 115506. doi:10.1016/j.ssi.2020.115506.

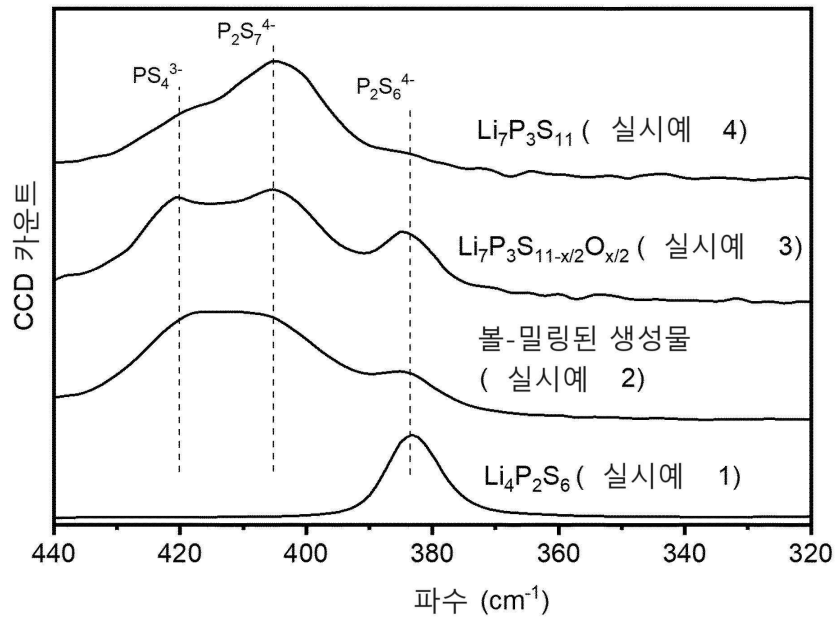
[0179]

도면

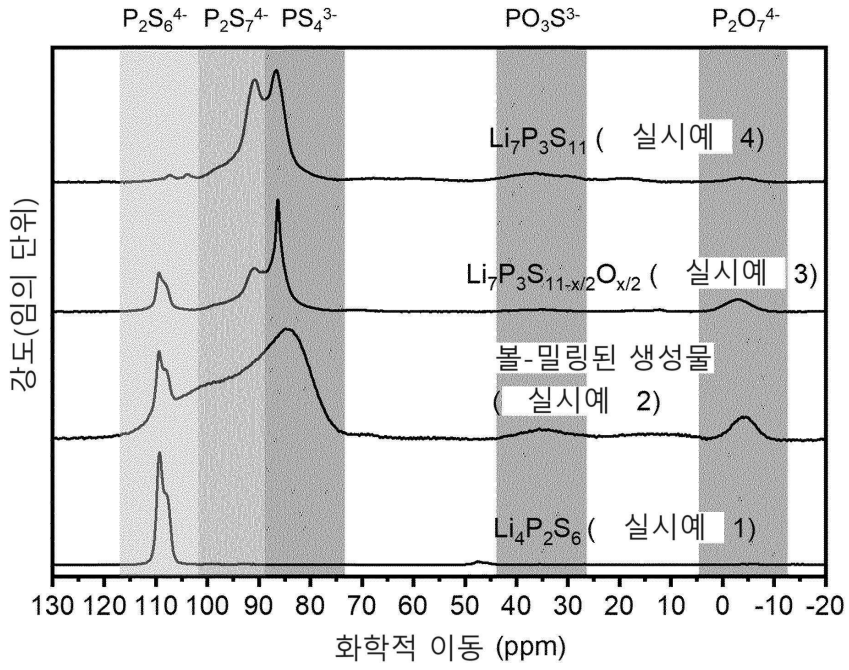
도면1



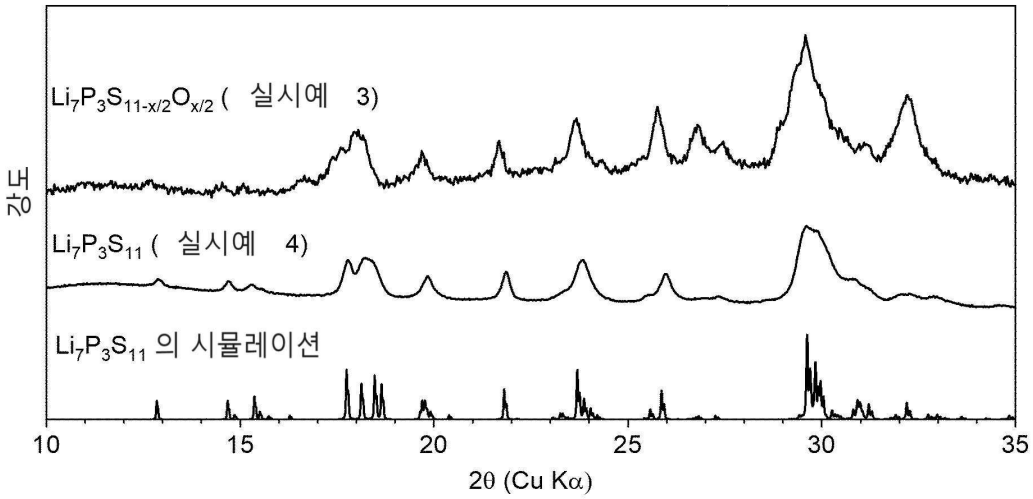
도면2


$P_2S_7^{4-}$
PS_4^{3-}
$P_2S_6^{4-}$
$Li_7P_3S_{11}$ (실시예 4)
$Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$ (실시예 3)
볼-밀링된 생성물
(실시예 2)
$Li_4P_2S_6$ (실시예 1)
CCD 카운트
440 420 400 380 360 340 320
파수 (cm^{-1})

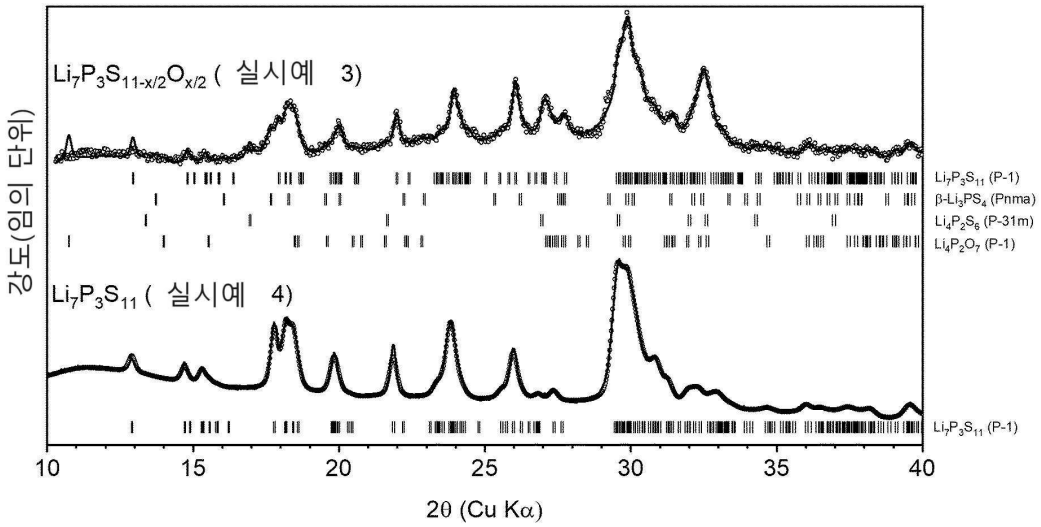
도면3


$P_2S_6^{4-}$ $P_2S_7^{4-}$ PS_4^{3-}
PO_3S^{3-}
$P_2O_7^{4-}$
$Li_7P_3S_{11}$ (실시예 4)
$Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$ (실시예 3)
볼-밀링된 생성물
(실시예 2)
$Li_4P_2S_6$ (실시예 1)
강도(임의 단위)
130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20
화학적 이동 (ppm)

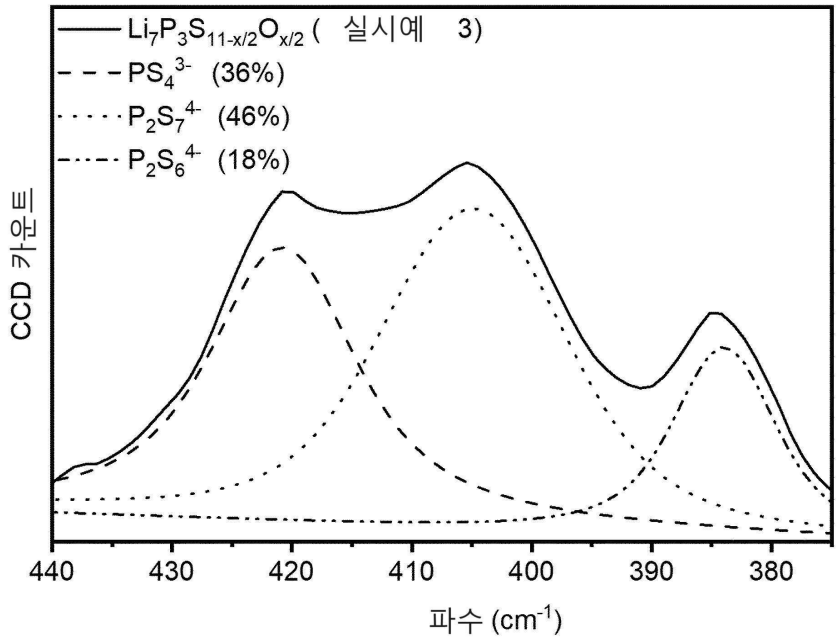
도면4


Li7P3S11-x/2Ox/2 (실시예 3)
Li7P3S11 (실시예 4)
Li7P3S11 의 시뮬레이션
강도
10
15
20
25
30
35
2θ (Cu Kα)

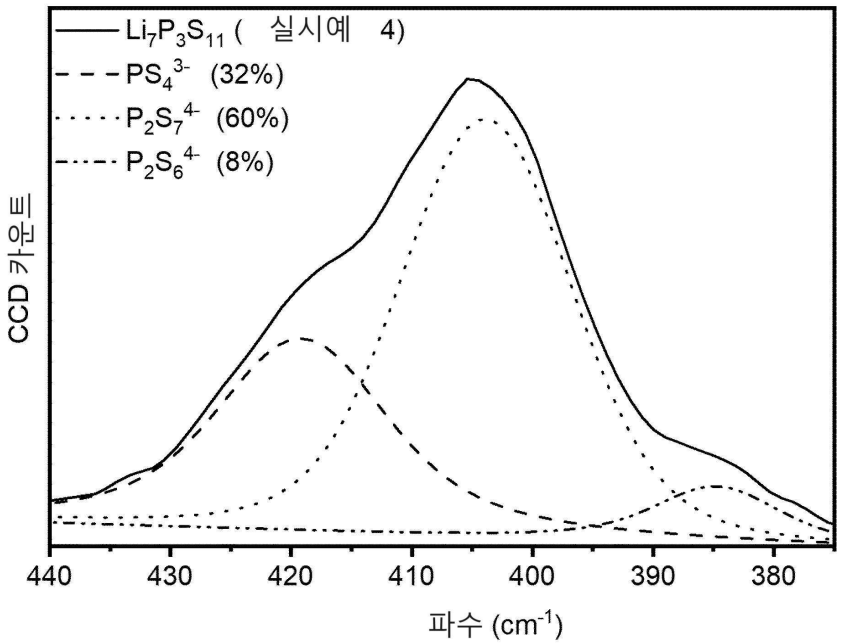
도면5


Li7P3S11-x/2Ox/2 (실시예 3)
Li7P3S11 (실시예 4)
Li7P3S11 (P-1)
β-Li3PS4 (Pnma)
Li4P2S6 (P-31m)
Li4P2O7 (P-1)
Li7P3S11 (P-1)
강도(임의 단위)
10
15
20
25
30
35
40
2θ (Cu Kα)

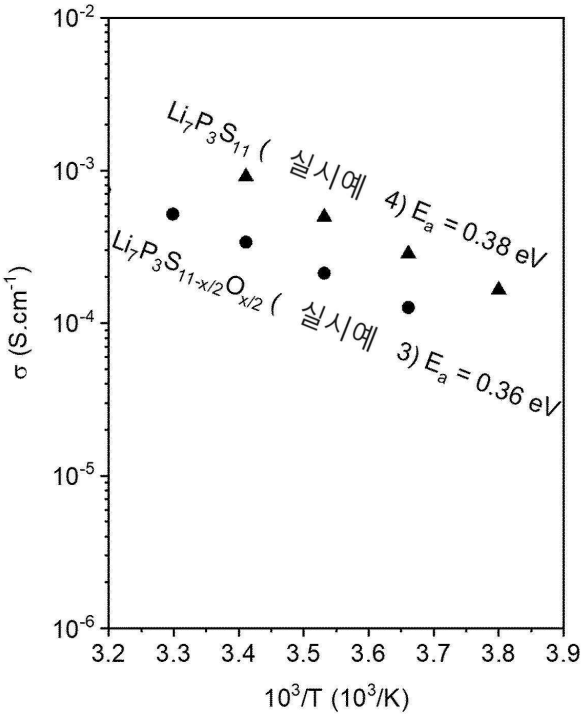
도면6


Li7P3S11-x/2Ox/2 (실시예 3)
PS4 3- (36%)
P2S7 4- (46%)
P2S6 4- (18%)
CCD 카운트
440
430
420
410
400
390
380
파수 (cm-1)

도면7


Li7P3S11 (실시예 4)
PS4 3- (32%)
P2S7 4- (60%)
P2S6 4- (8%)
CCD 카운트
440
430
420
410
400
390
380
파수 (cm-1)

도면8


10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
σ (S.cm^{-1})
3.2
3.3
3.4
3.5
3.6
3.7
3.8
3.9
10^3/T (10^3/K)
$Li_7P_3S_{11}$ (실시예 4) E_a = 0.38 eV
$Li_7P_3S_{11-x/2}O_{x/2}$ (실시예 3) E_a = 0.36 eV