(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. April 2009 (16.04.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/047254 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01D 15/00 (2006.01) *H01M 10/26* (2006.01)
H01M 6/18 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/063412

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Oktober 2008 (07.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 048 289.4 8. Oktober 2007 (08.10.2007) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **UNIVERSITÄT SIEGEN** [DE/DE]; Adolf-Reichwein-Strasse 2, 57068 Siegen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **DEISEROTH, Hans-Jörg** [DE/DE]; An der Höh 9, 57076 Siegen (DE). **KONG, Shiao-Tong** [—/DE]; Bahnhofstr. 7, 57072 Siegen (DE). **SCHLOSSER, Marc** [DE/DE]; Bahnhofstr. 7, 57072 Siegen (DE). **REINER, Christof** [DE/DE]; Unter dem Klingelschacht 5, 57074 Siegen (DE).

(74) Anwalt: **MICHALSKI HÜTTERMANN & PARTNER PATENTANWÄLTE**; Nicole Giesen, Neuer Zollhof 2, 40221 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

WO 2009/047254 A1

(54) **Title:** LITHIUM ARGYRODITE

(54) **Bezeichnung:** LITHIUM-ARGYRODITE

(57) **Abstract:** The invention relates to lithium argyrodite of the general formula (I): $Li^{+}_{(12-n-x)}B^{n+}X^{2-}_{6-x}Y^{-}_{x}$ (I), where B^{n+} is selected from the group P, As, Ge, Ga, Sb, Si, Sn, Al, In, Ti, V, Nb, and Ta, X^{2-} is selected from the group S, Se, and Te, Y^{-} is selected from the group Cl, Br, I, F, CN, OCN, SCN, N_3, and where $0 \leq x \geq 2$, and a method for the production thereof, and the use thereof as a lithium-ion electrolyte in primary and secondary electrochemical energy storage.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Lithium-Argyrodite der allgemeinen Formel (I): $Li^{+}_{(12-n-x)}B^{n+}X^{2-}_{6-x}Y^{-}_{x}$ (I) wobei B^{n+} ausgewählt ist aus der Gruppe P, As, Ge, Ga, Sb, Si, Sn, Al, In, Ti, V, Nb, und Ta, X^{2-} ausgewählt ist aus der Gruppe S, Se, und Te, Y^{-} ausgewählt ist aus der Gruppe Cl, Br, I, F, CN, OCN, SCN, N_3, und wobei $0 \leq x \geq 2$, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Lithium-ionen-Elektrolyt in primären und sekundären elektrochemischen Energiespeichern.

Lithium-Argyrodite

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Klasse Lithium-reicher Festkörperverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Festelektrolyte in primären und sekundären elektrochemischen Energiespeichern.

Argyrodite sind bereits seit langem bekannt und leiten sich vom Argyrodit Ag_8GeS_6 ab, das 1886 von C. Winkler erstmals beschrieben wurde und dessen Analyse zur Entdeckung des Germaniums führte. Die Argyrodit-Familie besteht aus mehr als 100 kristallinen Feststoffen und erstreckt sich beispielsweise auf solche Festkörperverbindungen, in denen das Silber durch Kupfer ersetzt ist, das Germanium durch Gallium oder Phospor und der Schwefel durch Selen. So beschreiben Nitsche, Kuhs, Krebs, Evain, Boucher , Pfitzner und Nilges unter anderem Verbindungen wie Cu_9GaS_6, Ag_7PSe_6 und Cu_8GaS_5Cl, deren Festkörper-Strukturen sich vom Argyrodit ableiten.

Li-Argyrodite waren bislang, mit Ausnahme der unzureichend charakterisierten Verbindung Li_7PS_6 (J.F. Brice, C.R. Seances in Acad. Sci. 1976, C283, 581) unbekannt. Jüngere Untersuchungen zum Beispiel von Eckert, Zhang und Kennedy in Chem. of Mat. 1990, 2, 273-279 beziehen sich auf thermomechanische Optimierungsversuche für das System Li_2S-P_2S_5. und zeigen insgesamt nicht phasenreine Proben. Allerdings werden bei manchen Proben für dieses System Anzeichen für eine hohe Lithium-Mobilität festgestellt.

Weitergehende Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die Gewinnung phasenreiner Feststoffe im System Li_2S-P_2S_5 schwierig ist und unter anderem stark von den während der Herstellung eingesetzten Ausgangsstoffe und Tiegel-Materialien abhängig, so dass sich unterschiedliche Nebenprodukte je nach eingesetztem Material bilden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine neue Klasse Lithium-reicher Festkörperverbindungen bereit zu stellen, die neben einer hohen Lithiumionen-Mobilität eine phasenreine Herstellung ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Lithium-Argyrodite der allgemeinen Formel (I):

$$Li^{+}_{(12-n-x)}B^{n+}X^{2-}_{6-x}Y^{-}_{x} \quad (I)$$

wobei

B^{n+} ausgewählt ist aus der Gruppe P, As, Ge, Ga, Sb, Si, Sn, Al, In, Ti, V, Nb, und Ta,

X^2 ausgewählt ist aus der Gruppe S, Se, und Te,

Y^- ausgewählt ist aus der Gruppe Cl, Br, I, F, CN,OCN, SCN, N_3, und wobei $0 \leq x \geq 2$.

Vorteilhafterweise erlaubt die erfindungsgemäße Klasse neuer Lithium-reicher Argyrodite eine Herstellung phasenreiner Feststoffe. Daneben weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der neuen Klasse eine hohe Lithiumionen-Mobilität auf, die vorzugsweise bei einer Verwendung als Feststoff-Elektrolyt eingesetzt werden kann. Im Gegensatz zu bekannten Lithium-Elektrolyten können die erfindungsgemäßen Lithium-Argyrodite in einem weiten Temperaturbereich von -150°C bis 600°C eingesetzt werden. Damit kann die bisher zu beobachtende Temperaturempfindlichkeit von elektrochemischen Energiespeichern verringert werden.

Die Komponente B^{n+} kann bevorzugt ausgewählt sein aus der Gruppe P, As, Ge, Ga, Sb, Si, Sn, Al, In, Ti, V, Nb, und Ta. Besonders bevorzugt sind P, As, Sb und Ga, insbesondere im Hinblick auf die Verwendung als Elektrolyt-Bestandteil eines Lithium-Akkumulators.

Die Komponente X^{2-} kann ausgewählt sein aus der Gruppe S, Se und Te. Insbesondere Komponenten X^{2-} ausgewählt aus der Gruppe S und Se werden einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung aufgrund ihrer leichteren Herstellung favorisiert.

Die Komponente Y^- kann bevorzugt ausgewählt sein aus der Gruppe Cl, Br, I, F, OCN, SCN, N_3, CN. Besonders bevorzugt sind Cl, Br und I, insbesondere im Hinblick auf die Verwendung als Elektrolyt-Bestandteil eines Lithium-Akkumulators.

Die erfindungsgemäßen Lithium-Argyrodite können bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sein:

$$Li_6PS_5Z \quad (II),$$

wobei der Bestandteil Z ein einwertiges Anion ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide und der Pseudohalogenide sein kann.

In einer weitren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Komponente Z ausgewählt sein aus der Gruppe Cl, Br, I.

Diese Verbindungen zeigen insbesondere im Hinblick auf Z = I eine hohe spezifische Li^+-Ionenleitfähigkeit, im genannten Fall Z = I von ca. 7×10^{-3} Scm^{-1} bei Raumtemperatur. Auch NMR-Untersuchungen an diesen Verbindungen haben eine hohe spezifische Li^+-Mobilität angezeigt.

Die Verbindungen der Formel (II) mit Z = Cl, Br oder I können vorteilhafterweise in Festkörpersynthese beispielsweise gemäß folgender Reaktionen dargestellt werden:

$$6\ Li_2S + 2\ P + ½\ S_8 + I_2 \rightarrow 2\ Li_6PS_5I$$

$$5\ Li_2S + 2\ P + 5/8\ S_8 + 2\ LiBr \rightarrow 2\ Li_6PS_5Br$$

$$5\ Li_2S + 2\ P + 5/8\ S_8 + 2\ LiCl \rightarrow 2\ Li_6PS_5Cl$$

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die Lithium-Argyrodite Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sein:

$$Li_6B^{6+}S_{5-a}X^{2-}{}_aY^- \quad (III)$$

wobei

B^{6+} ausgewählt ist aus der Gruppe P, As, und Sb,

X^{2-} ausgewählt ist aus der Gruppe Se und Te,

Y^- ausgewählt ist aus der Gruppe Cl, Br, I, F, CN, OCN, SCN, N_3, und wobei $0 \leq a \geq 2$.

Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße Lithium-Argyrodite der allgemeinen Formel (IV):

$$Li_7B^{6+}S_{6-a}X^{2-}{}_a \quad (IV)$$

wobei

B^{6+} ausgewählt ist aus der Gruppe P, As, und Sb,

X^{2-} ausgewählt ist aus der Gruppe Se und Te, und wobei $0 \leq a \geq 2$.

Die Erfindung betrifft darüber hinaus ein Verfahren zur Herstellung von Lithium-Argyroditen der allgemeinen Formel (I), gekennzeichnet durch die Schritte:

- Mischen der stöchiometrischen Mengen der Ausgangssubstanzen unter Intertgasatmosphäre,
- Pressen der erhaltenen Pulvermischung zu Presslingen, und
- Erhitzen der Presslinge auf Temperaturen zwischen 400°C und 700°C für eine Dauer von 3 Tagen bis 10 Tagen.

Vorteilhafterweise kann erfindungsgemäß ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, das neben einer guten Phasenreinheit der kristallinen Verbindungen eine einfache Prozessführung ermöglicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere bei einer Temperatur zwischen 500°C und 600°C, bevorzugt bei 550° durchgeführt werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens kann eine Dauer von 4 Tagen bis 8 Tagen, bevorzugt eine Dauer von 7 Tagen, vorgesehen sein.

Ein erfindungsgemäßer Lithium-Argyrodit der allgemeinen Formel (I) kann bevorzugt als Lithiumionen-Elektrolyt für primäre und sekundäre elektrochemische Energiespeicher verwendet werden.

Die Erfindung wird mit den folgenden Beispielen weiter beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiele:

1. Darstellung der erfindungsgemäßen Verbindung Li_6PS_5I

Zur Darstellung der Verbindung Li_6PS_5I wurden die Ausgangsstoffe I_2, S_8, Li_2S und P_2S_5 im stöchiometrischen Verhältnis unter Argon-Schutzgasatmosphäre abgewogen, in eine graphitierte Quarzampulle überführt und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Probe wurde in einem Röhrenofen bei einer Temperatur von 550°C für 6 Tage getempert und anschließend langsam abgekühlt. Man erhielt phasenreine Kristalle der Verbindung Li_6PS_5I als weißen Feststoff.

2. Darstellung der erfindungsgemäßen Verbindung Li_6PS_5Br

Zur Darstellung der Verbindung Li_6PS_5Br wurden die Ausgangsstoffe LiBr, Li_2S und P_2S_5 im stöchiometrischen Verhältnis unter Argon-Schutzgasatmosphäre abgewogen, in eine graphitierte Quarzampulle überführt und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Probe wurde in einem Röhrenofen bei einer Temperatur von 550°C für 6 Tage getempert und anschließend langsam abgekühlt. Man erhielt phasenreine Kristalle der Verbindung Li_6PS_5Br als weißen Feststoff.

3. Darstellung der erfindungsgemäßen Verbindung Li_6PS_5Cl

Zur Darstellung der Verbindung Li_6PS_5Cl wurden die Ausgangsstoffe LiCl, Li_2S und P_2S_5 im stöchiometrischen Verhältnis unter Argon-Schutzgasatmosphäre abgewogen, in eine graphitierte Quarzampulle überführt und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Probe wurde in einem Röhrenofen bei einer Temperatur von 550°C für 6 Tage getempert und anschließend langsam abgekühlt. Man erhielt phasenreine Kristalle der Verbindung Li_6PS_5Cl als weißen Feststoff.

4. Darstellung der erfindungsgemäßen Verbindung Li_7PS_5Se

Zur Darstellung der Verbindung Li_7PS_5Se wurden die Ausgangsstoffe S_8, Li_2S und P Se im stöchiometrischen Verhältnis unter Argon-Schutzgasatmosphäre abgewogen, in eine graphitierte Quarzampulle überführt und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Probe wurde in einem

Röhrenofen bei einer Temperatur von 500°C - 550°C für 6 Tage getempert und anschließend langsam abgekühlt. Man erhielt phasenreine Kristalle der Verbindung Li_7PS_5Se als weißen Feststoff.

PATENTANSPRÜCHE

1. Lithium-Argyrodite der allgemeinen Formel (I):

$$Li^{+}_{(12-n-x)}B^{n+}X^{2-}_{6-x}Y^{-}_{x} \quad (I)$$

wobei

B^{n+} ausgewählt ist aus der Gruppe P, As, Ge, Ga, Sb, Si, Sn, Al, In, Ti, V, Nb, und Ta,

X^{2-} ausgewählt ist aus der Gruppe S, Se, und Te,

Y^{-} ausgewählt ist aus der Gruppe Cl, Br, I, F, CN, OCN, SCN, N_3, und wobei $0 \leq x \geq 2$.

2. Lithium-Argyrodite nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Komponente B^{n+} ausgewählt ist aus der Gruppe P, As, Ge, Ga, Sb, Si, Sn, Al, In, Ti, V, Nb, und Ta, und bevorzugt aus der Gruppe P, As und Ga.

3. Lithium-Argyrodite nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Komponente X^2 ausgewählt ist aus der Gruppe S, Se, und Te, und bevorzugt aus der Gruppe S und Se.

4. Lithium-Argyrodite nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Komponente Y^{-} ausgewählt ist aus der Gruppe Cl, Br, I, F, CN, OCN, SCN, N_3, und bevorzugt aus der Gruppe Cl, Br und I.

5. Lithium-Argyrodite nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind:

$$Li_6PS_5Z \quad (II)$$

wobei der Bestandteil Z ein einwertiges Anion ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide und Pseudohalogenide.

6. Lithium-Argyrodite nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Komponente Z ausgewählt ist aus der Gruppe Cl, Br und I.

7. Lithium-Argyrodite nach einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind:

$$Li_6B^{6+}S_{5-a}X^{2-}{}_aY^- \quad (III)$$

wobei

B^{6+} ausgewählt ist aus der Gruppe P, As, und Sb,

X^{2-} ausgewählt ist aus der Gruppe Se und Te,

Y^- ausgewählt ist aus der Gruppe Cl, Br, I, F, CN, OCN, SCN, N_3, und wobei $0 \leq a \geq 2$.

8. Lithium-Argyrodite nach einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 4 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) sind:

$$Li_7B^{6+}S_{6-a}X^{2-}{}_a \quad (IV)$$

wobei

B^{6+} ausgewählt ist aus der Gruppe P, As, und Sb,

X^{2-} ausgewählt ist aus der Gruppe Se und Te, und wobei $0 \leq a \geq 2$.

9. Verfahren zur Herstellung eines Lithium-Argyrodit der allgemeinen Formel (I), **gekennzeichnet** durch die Schritte:

- Mischen der stöchiometrischen Mengen der Ausgangssubstanzen unter Intertgasatmosphäre,
- Pressen der erhaltenen Pulvermischung zu Presslingen, und
- Erhitzen der Presslinge auf Temperaturen zwischen 400°C und 700°C für eine Dauer von 3 Tagen bis 10 Tagen.

10. Verfahren zur Herstellung eines Lithium-Argyrodit nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass Temperaturen zwischen 500°C und 600°C, bevorzugt von 550°C eingestellt werden.

11. Verfahren zur Herstellung eines Lithium-Argyrodit nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Erhitzen für eine Dauer von 4 Tagen bis 8 Tagen, bevorzugt für 7 Tage, durchgeführt wird.

12. Verwendung eines Lithium-Argyrodit nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8 als Lithiumionen-Elektrolyt in primären und sekundären elektrochemischen Energiespeichern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/063412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01D15/00 H01M6/18 H01M10/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01D H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TATSUMISAGO M ET AL: "New lithium ion conducting glass-ceramics prepared from mechanochemical Li2S-P2S5 glasses" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 154-155, 2 December 2002 (2002-12-02), pages 635-640, XP004396273 ISSN: 0167-2738 the whole document	1-4,8,12

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 Februar 2009	20/02/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Stratford, Katja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/063412

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	S. T. KONG, C. REINER, H. J. DEISEROTH: "Synthesis and Characterization of Lithium Argyrodite, Li7PS6" ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, vol. 632, no. 12-13, 23 August 2006 (2006-08-23), page 2100, XP002514141 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim the whole document	1-4,8
X	H. ECKERT, Z. ZHANG, J. H. KENNEDY: "Structural transformation of non-oxide chalcogenide glasses. The short-range order of Li2S-P2S5 glasses studied by quantitative 31-P, 6-Li, and 7-Li high-resolution solid-state NMR" CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 2, no. 3, May 1990 (1990-05), pages 273-279, XP002514101 ACS Publications ISSN: 0022-3093 [retrieved on 1989-01-01] cited in the application the whole document	1-4,8
X	R. H. P. FRANCISCO, T. TEPE, H. ECKERT: "A study of the system Li-P-Se" JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, vol. 107, no. 2, December 1993 (1993-12), pages 452-459, XP002514127 Academic Press Inc. the whole document	1-4
P,X	DEISEROTH H -J ET AL: "Li6PS5X: a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li<+> mobility" ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION WILEY-VCH VERLAG GMBH GERMANY, vol. 47, no. 4, 11 January 2008 (2008-01-11), pages 755-758, XP002514083 ISSN: 1433-7851 the whole document	1-7,9-12
P,X	ÖZGÜL GÜN, CHRISTOF REINER, HANS-JÖRG DEISEROTH: "Quaternary Lithium Seleno Halide Argyrodites" ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, vol. 634, no. 11, 28 August 2008 (2008-08-28), page 2041, XP002514084 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim the whole document	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/063412

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01D15/00 H01M6/18 H01M10/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01D H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	TATSUMISAGO M ET AL: "New lithium ion conducting glass-ceramics prepared from mechanochemical Li2S-P2S5 glasses" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 154-155, 2. Dezember 2002 (2002-12-02), Seiten 635-640, XP004396273 ISSN: 0167-2738 das ganze Dokument ----- -/--	1-4,8,12

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [ ] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Februar 2009	20/02/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Stratford, Katja

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/063412

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	S. T. KONG, C. REINER, H. J. DEISEROTH: "Synthesis and Characterization of Lithium Argyrodite, Li7PS6" ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, Bd. 632, Nr. 12-13, 23. August 2006 (2006-08-23), Seite 2100, XP002514141 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim das ganze Dokument	1-4,8
X	H. ECKERT, Z. ZHANG, J. H. KENNEDY: "Structural transformation of non-oxide chalcogenide glasses. The short-range order of Li2S-P2S5 glasses studied by quantitative 31-P, 6-Li, and 7-Li high-resolution solid-state NMR" CHEMISTRY OF MATERIALS, Bd. 2, Nr. 3, Mai 1990 (1990-05), Seiten 273-279, XP002514101 ACS Publications ISSN: 0022-3093 [gefunden am 1989-01-01] in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-4,8
X	R. H. P. FRANCISCO, T. TEPE, H. ECKERT: "A study of the system Li-P-Se" JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, Bd. 107, Nr. 2, Dezember 1993 (1993-12), Seiten 452-459, XP002514127 Academic Press Inc. das ganze Dokument	1-4
P,X	DEISEROTH H -J ET AL: "Li6PS5X: a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li<+> mobility" ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION WILEY-VCH VERLAG GMBH GERMANY, Bd. 47, Nr. 4, 11. Januar 2008 (2008-01-11), Seiten 755-758, XP002514083 ISSN: 1433-7851 das ganze Dokument	1-7,9-12
P,X	ÖZGÜL GÜN, CHRISTOF REINER, HANS-JÖRG DEISEROTH: "Quaternary Lithium Seleno Halide Argyrodites" ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, Bd. 634, Nr. 11, 28. August 2008 (2008-08-28), Seite 2041, XP002514084 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim das ganze Dokument	1-4