(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0121793
(43) 공개일자 2024년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *C01B 25/14* (2006.01)
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 10-2024-7022317
(22) 출원일자(국제) 2022년12월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월03일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/085960
(87) 국제공개번호 WO 2023/111083
국제공개일자 2023년06월22일
(30) 우선권주장
21306820.8 2021년12월17일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
스페셜티 오퍼레이션스 프랑스
프랑스 69003 리옹 임메블르 실렉스 2 솔베이 퓌데 뀌하씨에 9
(72) 발명자
에메리 앙뚜안
벨기에 1000 브뤼셀 뤼 드 레깡 58
브레다 마르끄-다비
프랑스 94360 브리-쉬르-마른 뤼 드 뤼떼스 28
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **Li, Mg, P, S 및 할로겐 원소를 포함하는 고체 물질**

(57) 요 약

본 발명은 하기와 같은 일반 화학식 I에 따른 고체 물질, 및 상기 고체 물질의 생성 방법에 관한 것이다: [화학식 I] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$(식에서, - X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고; - x는 $0.01 \leq x \leq 0.35$와 같은 수이고; - y는 $1.3 \leq y \leq 1.6$과 같은 수임). 본 개시내용은 또한, 특히 전기화학 디바이스용, 예컨대 배터리용 고체 전해질로서의 이러한 고체 물질의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 50/431 (2023.08)
H01M 2300/0068 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
(72) 발명자
르 메르시에 티에리
프랑스 93110 로즈니-수-부아 뤼 뒤 랭 12
마르자리 니콜라
스위스 1005 보 로잔 아브뉘 데 무스낀 13
무이 속세이하
스위스 1004 보 로잔 뤼 뒤 발랑땡 35
에르꼴 로리
스위스 1025 보 생-쉴피스 슈맹 뒤 부셰 23

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기와 같은 일반 화학식 I에 따른 고체 물질:

[화학식 I]

$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

(상기 식에서,

- X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고;

- x는 $0.01 \leq x \leq 0.35$와 같은 수이고;

- y는 $1.3 \leq y \leq 1.6$과 같은 수임).

청구항 2

제1항에 있어서, X는 Cl인, 고체 물질.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

- $0.01 \leq x \leq 0.25$, 및

- $1.3 \leq y \leq 1.5$

인, 고체 물질.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 중 어느 하나에 따른, 고체 물질: $Li_{5.375}Mg_{0.125}PS_{4.625}Cl_{1.375}$; $Li_{5.375}Mg_{0.0625}PS_{4.5}Cl_{1.5}$.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 임피던스 분광법에 의해, 압축된(500 MPa) 펠릿 상에서 측정될 때, 적어도 3.3 mS/cm의 이온 전도도를 나타내는, 고체 물질.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 파라-자일렌 중에서 레이저 회절에 의해 측정될 때,

- 50 μm 미만의 d50-값,

- 0.05 μm 초과의 d10-값, 및/또는

- 100 μm 미만의 d90-값

을 나타내는 입자 직경의 분포를 가진 분말 형태인, 고체 물질.

청구항 7

하기 단계들을 포함하는 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고체 물질의 제조 공정:

a) 선택적으로 하나 이상의 용매 중에서, 원료들을 혼합하여 조성물을 수득하는 단계;

b) 선택적으로, 단계 a)에서 수득된 조성물에 기계적 처리를 적용하는 단계;

c) 선택적으로, 단계 b)에서 수득된 조성물로부터 하나 이상의 용매의 적어도 일부분을 제거하여, 고체 잔류물

을 수득하도록 하는 단계;

d) 선택적으로, 단계 c)로부터의 고체 잔류물을 펠릿으로 압축하는 단계;

e) 예를 들어 펠릿 형태의, 단계 c)에서 수득된 수득 잔류물을 불활성 분위기 하에서 1 내지 12시간 범위의 시간 동안 350℃ 내지 580℃ 범위의 온도까지 가열하고, 이를 통해 고체 물질을 형성하는 단계; 및

f) 선택적으로, 단계 e)에서 수득된 고체 물질을 원하는 입자 크기 분포가 되도록 처리하는 단계.

청구항 8

제7항에 있어서, 단계 b)에서, 기계적 처리는 습식 또는 건식 밀링(milling)에 의해 수행되는, 공정.

청구항 9

하기 단계들을 포함하는 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고체 물질의 제조 공정:

a') 하나 이상의 용매 중에서 원료들을 혼합하여 용액을 수득하는 단계;

b') 단계 a')에서 수득된 조성물로부터 하나 이상의 용매의 적어도 일부분을 제거하여, 고체 잔류물을 수득하도록 하는 단계;

c') 선택적으로, 단계 b')으로부터의 고체 잔류물을 펠릿으로 압축하는 단계;

d') 선택적으로, 예를 들어 펠릿 형태의, 단계 b')에서 수득된 수득 잔류물을 불활성 분위기 하에서 1 내지 12시간 범위의 시간 동안 350℃ 내지 580℃ 범위의 온도까지 가열하고, 이를 통해 고체 물질을 형성하는 단계; 및

e') 선택적으로, 단계 d')에서 수득된 고체 물질을 원하는 입자 크기 분포가 되도록 처리하는 단계.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 원료는 적어도 황화리튬(Li_2S), 황화인(P_2S_5), 염화리튬(LiCl), 및 황화마그네슘(MgS), 염화마그네슘($MgCl_2$) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 마그네슘 화합물인, 공정.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 공정에 의해 용이하게 수득 가능한 고체 물질.

청구항 12

고체 전해질로서의 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고체 물질의 용도.

청구항 13

적어도 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고체 물질을 포함하는 고체 전해질.

청구항 14

전극으로서,

적어도,

- 금속 기판(substrate);

- 상기 금속 기판 상에 직접 접착된, 하기를 포함하는 조성물로 제조된 적어도 하나의 층:

(i) 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고체 물질;

(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, 전극.

청구항 15

세퍼레이터로서,

적어도,

- 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고체 물질;

- 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] 본 출원은 2021년 12월 17일에 출원된 유럽 특허 출원 21306820.8에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위해 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0002] 본 발명은 하기와 같은 일반 화학식 I에 따른 고체 물질, 및 상기 고체 물질의 생성 방법에 관한 것이다:

[0003] [화학식 I]

[0004] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

[0005] (상기 식에서,

[0006] - X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고;

[0007] - x는 $0.01 \leq x \leq 0.35$와 같은 수이고;

[0008] - y는 $1.3 \leq y \leq 1.6$과 같은 수임).

[0009] 본 개시내용은 또한, 특히 전기화학 디바이스용, 예컨대 배터리용 고체 전해질로서의 이러한 고체 물질의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0010] 리튬 배터리는 그들의 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. 전해질 용액은 가연성 액체이기 때문에, 배터리에 사용될 때 누출, 인화 등이 발생될 우려가 있다. 그러한 우려를 고려하여, 차세대 리튬 배터리용 전해질로서 더 높은 정도의 안전성을 갖는 고체 전해질의 개발이 필요하다.

[0011] 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.

[0012] 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 재료에 부착될 수 있는데, 이는 고온 조립 단계에 대한 필요성을 제거한다. 고온 소결 단계의 제거는 리튬 배터리에서 리튬 금속 애노드를 사용하는 것에 대한 난제들 중 하나를 제거한다. 전고상(all solid state) 리튬 배터리의 폭넓은 사용으로 인해, 리튬 이온에 대해 높은 전도도를 갖는 고상 전해질에 대한 요구가 증가하고 있다. 그러한 고체 전해질의 중요한 부류는 아지로다이

트 구조를 갖는 Li_6PS_5X(X = Cl, Br) 조성의 물질이다.

[0013] 아지로다이트 결정 구조를 갖는 황화물계 고체 전해질, 예컨대 Li_6PS_5X(X = Cl, Br, I)는 높은 전기화학적 안정성 및 이온 전도도를 갖는 초이온 전도체이다. 이러한 흥미로운 특성으로 인해, 그러한 물질은 수많은 연구의 주제가 되며, 이들 중 일부는 도펀트의 사용을 수반한다. US 2021/047195는 황친화성(thiophilic) 금속, 예컨대 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg 및 Mo의 용도를 기재하는데, 여기서는, 황친화성 금속을 사용하여 아지로다이트의 구조를 개질하여 H_2S의 형성을 방지하며, 그럼으로써 상기 물질을 안정화한다.

[0014] US 2020/0194827은 이온 전도도를 개선하기 위해 알칼리 토금속으로 도핑된 황화물계 고체 전해질, 및 이의 제조 방법을 기재한다. 화학식 $Li_{6-2x}Me_xPS_5Ha$(여기서, Me는 알칼리 희토류 원소이고, Ha는 할로겐 원소이고, $0 < x \leq 0.5$임)로 나타낸 황화물계 고체 전해질은 화학식 Li_6PS_5Cl의 비도핑된 아지로다이트보다 더 높은 이온 전도도를 나타낸다. 그러나, 이온 전도도의 증가는 오히려 제한된다.

[0015] WO2021117869는 이온 전도도를 유지하면서 수분에 대한 저항성을 개선하기 위해 그리고 H_2S의 생성을 감소시키기 위해 몇몇 금속으로 도핑된 황화물계 고체 전해질 및 이의 제조 방법을 기재한다. 이러한 황화물계 고체 전해질은 화학식 $Li_aM_bPS_cX_d$로 나타내며, 여기서 $3.0 \leq a \leq 6.5$, $0 < b \leq 2.0$, $3.5 \leq c \leq 5.5$ 및 $0.5 \leq d \leq 3.0$이고, X는 할로겐이고, M은 Mg일 수 있다. 그러나, 측정된 이온 전도도는 또한 예시된 Mg 함유 황화물에 대해 오히려 제한된다.

[0016] 그러나, 화학적 및 기계적 안정성과 같은 기타 다른 중요한 특성을 손상시키지 않고서, 더 높은 이온 전도도 및 더 낮은 활성화 에너지와 같은 최적화된 성능을 갖는 신규 고체 황화물 전해질에 대한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0017] 놀랍게도, 하기에서 상세히 설명될 명확히 규정된 조성의 신규 고체 황화물 전해질 LiMgPSX가 i) 통상의 Li_6PS_5Cl 물질, 및 ii) 종래 기술에 개시된 LiMgPSX 고체 물질과 비교하여 더 높은 이온 전도도 및 더 낮은 활성화 에너지를 갖는다는 것을 알아내었다. 본 발명의 LiMgPSX 고체 물질은 또한 통상적인 리튬 아지로다이트와 적어도 유사한 화학적 및 기계적 안정성 및 가공성을 나타낸다. 본 발명의 고체 물질은 또한 개선된 생산성을 가지면서 수득되는 생성물의 형태(morphology)의 제어를 가능하게 하도록 제조될 수 있다.

[0018] 본 발명은 하기와 같은 일반 화학식 I에 따른 고체 물질에 관한 것이다:

[0019] [화학식 I]

[0020] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

[0021] (상기 식에서,

[0022] - X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고;

[0023] - x는 $0.01 \leq x \leq 0.35$와 같은 수이고;

[0024] - y는 $1.3 \leq y \leq 1.6$과 같은 수임).

[0025] 본 발명은 또한 하기와 같은 일반 화학식 I에 따른 고체 물질의 제조 공정에 관한 것으로:

[0026] [화학식 I]

[0027] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

[0028] (상기 식에서,

[0029] - X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고;

[0030] - x는 $0.01 \leq x \leq 0.35$와 같은 수이고;

[0031] - y는 $1.3 \leq y \leq 1.6$과 같은 수임),

[0032] 상기 공정은 하기 단계들을 포함한다:

[0033] a) 선택적으로 하나 이상의 용매 중에서, 원료들을 혼합하여 조성물을 수득하는 단계;

[0034] b) 선택적으로, 단계 a)에서 수득된 조성물에 기계적 처리를 적용하는 단계;

[0035] c) 선택적으로, 단계 b)에서 수득된 조성물로부터 하나 이상의 용매의 적어도 일부분을 제거하여, 고체 잔류물을 수득하도록 하는 단계;

[0036] d) 선택적으로, 단계 c)로부터의 고체 잔류물을 펠릿으로 압축하는 단계;

[0037] e) 예를 들어 펠릿 형태의, 단계 c)에서 수득된 수득 잔류물을 1 내지 12시간 범위의 기간 동안 350℃ 내지 580℃ 범위의 온도까지 가열하고, 이를 통해 고체 물질을 형성하는 단계; 및

[0038] f) 선택적으로, 단계 e)에서 수득된 고체 물질을 원하는 입자 크기 분포가 되도록 처리하는 단계.

[0039] 본 발명은 또한 하기와 같은 일반 화학식 I에 따른 고체 물질의 제조 공정에 관한 것으로:

[0040] [화학식 I]

[0041] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

[0042] (상기 식에서,

[0043] - X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고;

[0044] - x는 $0.01 \leq x \leq 0.35$와 같은 수이고;

[0045] - y는 $1.3 \leq y \leq 1.6$과 같은 수임),

[0046] 상기 공정은 하기 단계들을 포함한다:

[0047] a') 하나 이상의 용매 중에서 원료들을 혼합하여 용액을 수득하는 단계;

[0048] b') 단계 a')에서 수득된 조성물로부터 하나 이상의 용매의 적어도 일부분을 제거하여, 고체 잔류물을 수득하도록 하는 단계;

[0049] c') 선택적으로, 단계 b')으로부터의 고체 잔류물을 펠릿으로 압축하는 단계;

[0050] d') 선택적으로, 예를 들어 펠릿 형태의, 단계 b')에서 수득된 수득 잔류물을 불활성 분위기 하에서 1 내지 12시간 범위의 시간 동안 350℃ 내지 580℃ 범위의 온도까지 가열하고, 이를 통해 고체 물질을 형성하는 단계; 및

[0051] e') 선택적으로, 단계 d')에서 수득된 고체 물질을 원하는 입자 크기 분포가 되도록 처리하는 단계.

[0052] 더욱이, 본 발명은 상기 공정에 의해 용이하게 수득 가능한 고체 물질에 관한 것이다.

[0053] 본 발명은 또한 고체 전해질로서의 하기와 같은 화학식 I의 고체 물질의 용도에 관한 것이다:

[0054] [화학식 I]

[0055] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

[0056] (상기 식에서,

[0057] - X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고;

[0058] - x는 $0.01 \leq x \leq 0.35$와 같은 수이고;

[0059] - y는 $1.3 \leq y \leq 1.6$과 같은 수임).

[0060] 본 발명은 또한 적어도 하기와 같은 화학식 I의 고체 물질을 포함하는 고체 전해질에 관한 것이다:

[0061] [화학식 I]

[0062] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

[0063] (상기 식에서,

[0064] - X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고;

[0065] - x는 0.01 ≤ x ≤ 0.35와 같은 수이고;

[0066] - y는 1.3 ≤ y ≤ 1.6과 같은 수임).

[0067] 본 발명은 또한 적어도 하기와 같은 화학식 I의 고체 물질을 포함하는 적어도 고체 전해질을 포함하는 전기화학 디바이스에 관한 것이다:

[0068] [화학식 I]

[0069] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

[0070] (상기 식에서,

[0071] - X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고;

[0072] - x는 0.01 ≤ x ≤ 0.35와 같은 수이고;

[0073] - y는 1.3 ≤ y ≤ 1.6과 같은 수임).

[0074] 본 발명은 또한 적어도 하기와 같은 화학식 I의 고체 물질을 포함하는 적어도 고체 전해질을 포함하는 고상 배터리(solid state battery)에 관한 것이다:

[0075] [화학식 I]

[0076] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

[0077] (상기 식에서,

[0078] - X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고;

[0079] - x는 0.01 ≤ x ≤ 0.35와 같은 수이고;

[0080] - y는 1.3 ≤ y ≤ 1.6과 같은 수임).

[0081] 본 발명은 또한 적어도 하기와 같은 화학식 I의 고체 물질을 포함하는 적어도 고체 전해질을 포함하는 적어도 고상 배터리를 포함하는 차량에 관한 것이다:

[0082] [화학식 I]

[0083] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

[0084] (상기 식에서,

[0085] - X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고;

[0086] - x는 0.01 ≤ x ≤ 0.35와 같은 수이고;

[0087] - y는 1.3 ≤ y ≤ 1.6과 같은 수임).

[0088] 본 발명은 또한 전극에 관한 것으로, 상기 전극은 적어도,

[0089] - 금속 기판(substrate);

[0090] - 상기 금속 기판 상에 직접 접착된, 하기를 포함하는 조성물로 제조된 적어도 하나의 층:

[0091] (i) 하기와 같은 화학식 I의 고체 물질:

[0092] [화학식 I]

[0093] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

[0094] (상기 식에서,

[0095] - X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고;

[0096] - x는 0.01 ≤ x ≤ 0.35와 같은 수이고;

[0097] - y는 1.3 ≤ y ≤ 1.6과 같은 수임);

[0098] (ii) 적어도 하나의 전기-활성 화합물(EAC);

[0099] (iii) 선택적으로, 본 발명의 고체 물질 이외의 적어도 하나의 리튬 이온-전도성 물질(LiCM);

[0100] (iv) 선택적으로, 적어도 하나의 전기전도성 물질(ECM);

[0101] (v) 선택적으로, 리튬 염(LIS);

[0102] (vi) 선택적으로, 적어도 하나의 중합체 결합 물질(P)

[0103] 을 포함한다.

[0104] 본 발명은 또한 세퍼레이터에 관한 것으로, 상기 세퍼레이터는 적어도,

[0105] - 하기와 같은 화학식 I의 고체 물질:

[0106] [화학식 I]

[0107] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

[0108] (상기 식에서,

[0109] - X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고;

[0110] - x는 $0.01 \leq x \leq 0.35$와 같은 수이고;

[0111] - y는 $1.3 \leq y \leq 1.6$과 같은 수임);

[0112] - 선택적으로, 적어도 하나의 중합체 결합 물질(P);

[0113] - 선택적으로, 적어도 하나의 금속 염, 특히 리튬 염;

[0114] - 선택적으로, 적어도 하나의 가소제

[0115] 를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0116] **정의**

[0117] 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.

[0118] 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.

[0119] 용어 "내지"는 한계치를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0120] 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.

[0121] 용어 "전해질"은 구체적으로는, 이온, 예를 들어 Li^+를 이를 통해 이동되게 할 수 있지만, 전자는 이를 통해 전도될 수 없게 하는 재료를 지칭한다. 전해질은 이온, 예를 들어 Li^+는 전해질을 통해 수송될 수 있게 하면서, 배터리의 캐소드와 애노드를 전기적으로 절연시키는 데 유용하다. 본 발명에 따른 "고체 전해질"은 구체적으로

는 재료가 고체 상태에 있는 동안에 이온, 예를 들어 Li^+가 이리저리 이동할 수 있는 임의의 종류의 재료를 의미한다.

[0122] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "아지로다이트" 또는 "아지로다이트 결정"은 결정 구조 또는 결정 결합 배열을 지칭한다. 이 결정 구조 또는 결합 배열은 천연 광물, 아지로다이트에 대한 결정 구조에 기초하는데, 이때 아지로다이트는 화학식 Ag_8GeS_6를 특징으로 하는 은 게르마늄 황화물 광물이다. 이 결정 구조는 또한 동형(isomorphous) 아지로다이트 광물, Ag_8SnS_6에 의해 예시된다.

[0123] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "결정질 상(crystalline phase)"은 물질의 일부분이 X-선 회절(XRD)에 의해 측정될 때 결정질 특성, 예를 들어 명확한 X-선 회절 피크를 나타내는 물질을 지칭한다.

[0124] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "피크"는 강도 vs. 도(2Θ)의 XRD 분말 패턴의 x-축 상의 (2Θ) 위치를 지칭하는데, 이들은 백그라운드보다 실질적으로 더 큰 피크 강도를 갖는다. 일련의 XRD 분말 패턴 피크에서, 주요 피크는 분석되고 있는 화합물 또는 상과 연관된 최고 강도의 피크이다. 두 번째 주요 피크는 두 번째로 최고인 강도의 피크이다. 세 번째 주요 피크는 세 번째로 최고인 강도의 피크이다.

[0125] 용어 "전기화학 디바이스"는 구체적으로는, 예를 들어 전기화학적 및/또는 정전기 과정에 의해 전기 에너지를 생성하고/하거나 저장하는 디바이스를 지칭한다. 전기화학 디바이스는 전기화학 전지, 예컨대 배터리, 특히 고상 배터리를 포함할 수 있다. 배터리는 1차(즉, 한번 쓰고 버리는 용도 또는 "일회용") 배터리, 또는 2차(즉, 재충전가능) 배터리일 수 있다.

[0126] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "캐소드" 및 "애노드"는 배터리의 전극을 지칭한다. Li-2차 배터리에서의 충전 사이클 동안, Li 이온은 캐소드를 떠나서 전해질을 통해 애노드로 이동한다. 충전 사이클 동안, 전자는 캐소드를 떠나서 외부 회로를 통해 애노드로 이동한다. Li-2차 배터리에서의 방전 사이클 동안, Li 이온은 애노드로부터 전해질을 통해 캐소드를 향해 이동한다. 방전 사이클 동안, 전자는 애노드를 떠나서 외부 회로를 통해 캐소드로 이동한다.

[0127] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "차량" 또는 "차량용" 또는 기타 다른 유사한 용어는 동력 차량, 일반적으로 예컨대 승용차(스포츠형 다목적 차량(SUV)을 포함함), 버스, 트럭, 다양한 상업용 차량, 선박(다양한 보트 및 배를 포함함), 항공기 등을 포함하며, 하이브리드 차량, 전기 차량, 플러그-인 하이브리드 전기 차량, 수소-동력 차량 및 기타 다른 대체 연료 차량(예를 들어, 석유 이외의 자원으로부터 유래되는 연료)을 포함함이 이해된다. 본 명세서에 언급된 바와 같이, 하이브리드 차량은 2개 이상의 상이한 동력 공급원을 갖는 차량, 예를 들어 가솔린-동력 및 전기-동력 차량이다.

[0128] **발명의 상세한 설명**

[0129] 다음으로, 본 발명은 일반 화학식 I에 따른 고체 물질에 관한 것이다:

[0130] [화학식 I]

[0131] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

[0132] (상기 식에서,

[0133] - X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고;

[0134] - x는 $0.01 \leq x \leq 0.35$와 같은 수이고;

[0135] - y는 $1.3 \leq y \leq 1.6$과 같은 수임).

[0136] 본 발명의 고체 물질은 중성으로 하전되어 있다. 화학식 I은 원소 분석에 의해 결정된 실험식(총 화학식(gross formula))인 것으로 이해된다. 따라서, 화학식 I은 고체 물질에 존재하는 모든 상에 대해 평균화된 조성을 정의한다.

[0137] X는 바람직하게는 Cl이다.

[0138] 일반적으로 $0.01 \leq x \leq 0.35$이고, 바람직하게는 $0.01 \leq x \leq 0.25$, 특히 $0.01 \leq x \leq 0.2$이다. 일반적으로 $1.3 \leq y \leq 1.6$이고, 특히 $1.3 \leq y \leq 1.5$이다. 일부 구현예에서, $0.01 \leq x \leq 0.25$ 및 $1.3 \leq y \leq 1.5$이다. 다른 일부 구현예에서, $0.01 \leq x \leq 0.2$ 및 $1.3 \leq y \leq 1.5$이다.

[0139] 본 발명의 고체 물질은 비정질(유리)이고/이거나 결정화될(유리 세라믹) 수 있다. 고체 물질의 단지 일부만이 결정화될 수 있다. 고체 물질의 결정화된 부분은 단지 하나의 결정 구조만을 포함할 수 있거나, 복수의 결정 구조를 포함할 수 있다. 고체 물질의 결정화도(이온 전도도가 비정질체의 이온 전도도보다 더 높은 결정 구조의 결정화도)는 바람직하게는 80% 내지 100%에 포함된다.

[0140] 본 발명의 고체 물질은 바람직하게는 결정질 상들로 구성되는 부분을 포함하며, 여기서는 상기 결정질 상들 중 하나가 아지로다이트 구조를 갖는다. 바람직하게는, 아지로다이트 상을 갖는 상기 결정질 상은 결정질 상으로 구성되는 부분의 총 중량의 90 내지 100%를 구성한다. 그러한 부분은 전체 회절분석도의 리트벨트 정밀화(Rietveld refinement)에 의해 X-선 회절에 의해 측정될 수 있다. 이러한 정밀도는 FullProf 소프트웨어에 의해 다상 정밀화 옵션을 사용함으로써 수행될 수 있다.

[0141] 본 발명의 고체 물질은 구조 단위 PS_4^{3-} 및 구조 단위 PO_4^{3-}를 포함할 수 있으며, 여기서 바람직하게는 구조 단위 PS_4^{3-}의 양과 구조 단위 PO_4^{3-}의 양 사이의 비는 1000:1 내지 9:1의 범위이다.

[0142] 본 발명의 고체 물질은 25℃에서 CuKα 방사선을 사용하여 X-선 회절에 의해 분석될 때, 적어도 15.65° +/- 0.5°, 25.53° +/- 0.5°, 30.16° +/- 0.5°, 및 31.52° +/- 0.5°(2Θ)의 위치에 있는 피크를 포함할 수 있다.

[0143] 본 발명의 고체 물질의 결정구조해석 공간군은 바람직하게는 공간군 226($F\bar{4}3m$)이다. 이 공간군에서, 본 발명의 고체 물질의 셀 파라미터(cell parameter)는, 25℃에서 CuKα 방사선을 사용하여 X-선 회절에 의해 측정될 때, 9,680 옹스트롬 내지 9,860 옹스트롬의 범위일 수 있으며, 정밀화 방법, 예컨대 리트벨트 및 르 바일(Le Bail) 정밀화를 사용하여, 전용 소프트웨어, 예컨대 Fullprof 소프트웨어를 사용함으로써 추가로 계산될 수 있다.

[0144] 일부 구현예에서, 본 발명에 따른 화학식 I의 고체 물질은 다음과 같을 수 있다:

x	y		Li	Mg	P	S	Cl
0.01	1.3		5.68	0.01	1	4.7	1.3
0.05	1.3		5.6	0.05	1	4.7	1.3
0.0625	1.3		5.575	0.0625	1	4.7	1.3
0.075	1.3		5.55	0.075	1	4.7	1.3
0.1	1.3		5.5	0.1	1	4.7	1.3
0.125	1.3		5.45	0.125	1	4.7	1.3
0.15	1.3		5.4	0.15	1	4.7	1.3
0.2	1.3		5.3	0.2	1	4.7	1.3
0.25	1.3		5.2	0.25	1	4.7	1.3
0.01	1.325		5.655	0.01	1	4.675	1.325
0.05	1.325		5.575	0.05	1	4.675	1.325
0.0625	1.325		5.55	0.0625	1	4.675	1.325
0.075	1.325		5.525	0.075	1	4.675	1.325
0.1	1.325		5.475	0.1	1	4.675	1.325
0.125	1.325		5.425	0.125	1	4.675	1.325
0.15	1.325		5.375	0.15	1	4.675	1.325
0.2	1.325		5.275	0.2	1	4.675	1.325
0.25	1.325		5.175	0.25	1	4.675	1.325
0.01	1.35		5.63	0.01	1	4.65	1.35
0.05	1.35		5.55	0.05	1	4.65	1.35
0.0625	1.35		5.525	0.0625	1	4.65	1.35
0.075	1.35		5.5	0.075	1	4.65	1.35
0.1	1.35		5.45	0.1	1	4.65	1.35
0.125	1.35		5.4	0.125	1	4.65	1.35
0.15	1.35		5.35	0.15	1	4.65	1.35
0.2	1.35		5.25	0.2	1	4.65	1.35
0.25	1.35		5.15	0.25	1	4.65	1.35
0.01	1.375		5.605	0.01	1	4.625	1.375
0.05	1.375		5.525	0.05	1	4.625	1.375

[0145]

0.0625	1.375		5.5	0.0625	1	4.625	1.375
0.075	1.375		5.475	0.075	1	4.625	1.375
0.1	1.375		5.425	0.1	1	4.625	1.375
0.125	1.375		5.375	0.125	1	4.625	1.375
0.15	1.375		5.325	0.15	1	4.625	1.375
0.2	1.375		5.225	0.2	1	4.625	1.375
0.25	1.375		5.125	0.25	1	4.625	1.375
0.01	1.4		5.58	0.01	1	4.6	1.4
0.05	1.4		5.5	0.05	1	4.6	1.4
0.0625	1.4		5.475	0.0625	1	4.6	1.4
0.075	1.4		5.45	0.075	1	4.6	1.4
0.1	1.4		5.4	0.1	1	4.6	1.4
0.125	1.4		5.35	0.125	1	4.6	1.4
0.15	1.4		5.3	0.15	1	4.6	1.4
0.2	1.4		5.2	0.2	1	4.6	1.4
0.25	1.4		5.1	0.25	1	4.6	1.4
0.01	1.425		5.555	0.01	1	4.575	1.425
0.05	1.425		5.475	0.05	1	4.575	1.425
0.0625	1.425		5.45	0.0625	1	4.575	1.425
0.075	1.425		5.425	0.075	1	4.575	1.425
0.1	1.425		5.375	0.1	1	4.575	1.425
0.125	1.425		5.325	0.125	1	4.575	1.425
0.15	1.425		5.275	0.15	1	4.575	1.425
0.2	1.425		5.175	0.2	1	4.575	1.425
0.25	1.425		5.075	0.25	1	4.575	1.425
0.01	1.45		5.53	0.01	1	4.55	1.45
0.05	1.45		5.45	0.05	1	4.55	1.45
0.0625	1.45		5.425	0.0625	1	4.55	1.45
0.075	1.45		5.4	0.075	1	4.55	1.45
0.1	1.45		5.35	0.1	1	4.55	1.45

[0146]

0.125	1.45		5.3	0.125	1	4.55	1.45
0.15	1.45		5.25	0.15	1	4.55	1.45
0.2	1.45		5.15	0.2	1	4.55	1.45
0.25	1.45		5.05	0.25	1	4.55	1.45
0.01	1.5		5.48	0.01	1	4.5	1.5
0.05	1.5		5.4	0.05	1	4.5	1.5
0.0625	1.5		5.375	0.0625	1	4.5	1.5
0.075	1.5		5.35	0.075	1	4.5	1.5
0.1	1.5		5.3	0.1	1	4.5	1.5
0.125	1.5		5.25	0.125	1	4.5	1.5
0.15	1.5		5.2	0.15	1	4.5	1.5
0.2	1.5		5.1	0.2	1	4.5	1.5
0.25	1.5		5	0.25	1	4.5	1.5

[0147]

[0148] 화학식 I의 화합물의 조성은 특히, 예를 들어 X-선 회절(XRD) 및 유도 결합 플라즈마-질량 분석(ICP-MS)과 같은 당업자에게 잘 알려진 기법을 사용하여 화학적 분석에 의해 결정될 수 있다.

[0149] 본 발명의 고체 물질은 분말 형태일 수 있다. 분말은 분말의 크기 또는 입자 크기 분포(PSD)에 의해 특징지어질 수 있다. 분말의 입자 크기는 파라-자일렌 중에서 레이저 회절에 의해 측정될 때,

[0150] - 50 μm 미만, 예를 들어 40 μm 미만, 30 μm 미만 또는 20 μm 미만의 d50-값,

[0151] - 0.05 μm 초과의 d10-값, 및/또는

[0152] - 100 μm 미만, 예를 들어 90 μm 미만, 80 μm 미만 또는 70 μm 미만의 d90-값

[0153] 을 나타내도록 하는 것일 수 있다:

[0154] 분말은 입자들로 구성될 수 있으며, 이들은 응집된다.

[0155] 입자 크기 분포(PSD), 예를 들어 d50-값, d10-값 및 d90-값의 측정은 적어도 150개의 입자 수에 대해 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 수행될 수 있다. 대안적으로, 이는 파라-자일렌 중에서 레이저 회절에 의해 수행될 수 있다.

[0156] d50-값은 입자 크기 분포 분야에서 사용되는 통상의 의미를 갖는다. dn-값은 입자의 n%가 dn보다 작은 직경을 갖는 입자의 직경에 상응한다. d50(중앙값)은 50%에서의 누적 분포에 상응하는 크기 값으로서 정의된다. 이들 파라미터는 기기 소프트웨어에 의해 사전결정된 표준 절차를 사용하여, 레이저 회절계에 의해 획득된, 용액 상태의 고체 물질의 입자들의 분산물의 직경의 부피 분포로부터 통상 결정된다. 레이저 회절계는 레이저 빔이 분산된 미립자 샘플을 통과할 때 회절된 광의 강도를 측정함으로써 입자들의 크기를 측정하기 위한 레이저 회절의 기법을 사용한다. 레이저 회절계는, 예를 들어 Malvern에 의해 제조된 Mastersizer 3000일 수 있다.

[0157] D50은 특히, 초음파로 처리한 후에 측정될 수 있다. 초음파 처리는 초음파 프로브를 용액 상태의 고체 물질의 분산물 내로 삽입하고, 분산물에 초음파를 가하는 것으로 이루어질 수 있다.

[0158] 분말의 입자는 회전타원체 형상일 수 있다.

[0159] 분말의 입자는 0.8 내지 1.0, 더 구체적으로는 0.85 내지 1.0, 훨씬 더 구체적으로는 0.90 내지 1.0의 구형도비(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:

[0160] $SR = 4\pi A/P^2$.

[0161] 이상적인 구체의 경우 SR은 1.0이며, 회전타원체형 입자의 경우 SR은 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 구체적으로는 ISO 13322-2(2006)에 따라

측정될 수 있다. DIA는 일반적으로 통계학적으로 유의하게 하기 위해 다수의 입자를 분석하는 것이 필요하다(예를 들어, 적어도 500개 또는 심지어 적어도 1000개).

[0162] 본 발명의 분말은 또한 주어진 조건에서 H_2S를 적게 방출하는 것을 특징으로 할 수 있다. 이 특징은, 분말을 습한 분위기에 노출시키고, 분말이 상기 분위기와 접촉하는 처음 50분 동안 방출되는 H_2S의 양을 측정함으로써 측정될 수 있다.

[0163] 고체 물질은 유리하게는, 임피던스 분광법에 의해, 압축된(500 MPa) 펠릿 상에서 측정될 때, 적어도 3.3 mS/cm, 예를 들어 적어도 3.4 mS/cm, 예를 들어 3.5 내지 15.0 mS/cm, 또는 3.8 내지 10.0 mS/cm의 이온 전도도를 나타낼 수 있다.

[0164] 이온 전도도의 측정은 압축된 펠릿 상에서 수행된다. 통상적으로, 일축 압력 또는 등압을 사용하여 압축된 펠릿이 제조된다. 일축 압력을 가하여 펠릿을 형성할 때에는, 100 MPa 초과, 우선적으로는 300 MPa 초과의 압력을 적어도 30초의 지속시간 동안 가한다. 이러한 측정은, 통상적으로 2 MPa 내지 200 MPa의 일축 압력 하에서 수행된다.

[0165] 본 발명은 또한 일반 화학식 I에 따른 고체 물질을 생성하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 적어도, 선택적으로 하나 이상의 용매 중에, 적어도 황화리튬, 황화인, 할로겐 화합물 및 마그네슘 화합물을 제공하는 단계를 포함한다. 하나 이상의 황화리튬, 황화인, 할로겐 화합물 및 마그네슘 화합물이 사용될 수 있다.

[0166] 특히, 본 발명은 또한 일반 화학식 I에 따른 고체 물질을 생성하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 적어도, 선택적으로 하나 이상의 용매 중에서, 적어도 황화리튬, 황화인, 할로겐 화합물 및 마그네슘 화합물을 반응시키는 단계를 포함한다. 하나 이상의 황화리튬, 황화인, 할로겐 화합물 및 마그네슘 화합물이 사용될 수 있다.

[0167] 본 발명의 고체 물질은 황화물-기반 유리 고체 전해질을 생성하는 것으로 알려진 종래 기술에 사용되는 임의의 방법에 의해 생성될 수 있으며, 이러한 방법에는, 예를 들어 용융 추출 방법, 완전 용액 방법, 기계적 밀링 방법, 또는 슬러리 방법(여기서는, 원료가, 선택적으로 하나 이상의 용매 중에서 반응됨)이 있다.

[0168] 다음으로, 본 발명은 일반 화학식 I에 따른 고체 물질의 제조 공정에 관한 것으로, 상기 공정은 하기 단계들을 포함한다:

[0169] a) 선택적으로 하나 이상의 용매 중에서, 원료들을 혼합하여 조성물을 수득하는 단계;

[0170] b) 선택적으로, 단계 a)에서 수득된 조성물에 기계적 처리를 적용하는 단계;

[0171] c) 선택적으로, 단계 b)에서 수득된 조성물로부터 하나 이상의 용매의 적어도 일부분을 제거하여, 고체 잔류물을 수득하도록 하는 단계;

[0172] d) 선택적으로, 단계 c)로부터의 고체 잔류물을 펠릿으로 압축하는 단계;

[0173] e) 예를 들어 펠릿 형태의, 단계 c)에서 수득된 수득 잔류물을 불활성 분위기 하에서 1 내지 12시간 범위의 시간 동안 350℃ 내지 580℃ 범위의 온도까지 가열하고, 이를 통해 고체 물질을 형성하는 단계; 및

[0174] f) 선택적으로, 단계 e)에서 수득된 고체 물질을 원하는 입자 크기 분포가 되도록 처리하는 단계.

[0175] 일부 구현예에서, 단계 a)는 불활성 분위기 하에서 수행된다. 단계 a)에서 사용되는 바와 같은 불활성 분위기는 불활성 가스, 즉, 반응 조건 하에서 해로운 화학 반응을 거치지 않는 가스의 사용을 지칭한다. 불활성 가스는 일반적으로, 원치 않는 화학 반응, 예컨대 공기 중의 산소 및 수분에 의한 산화 및 가수분해 반응이 일어나는 것을 피하기 위해 사용된다. 따라서, 불활성 가스란, 특정 화학 반응에 존재하는 기타 다른 시약과 화학적으로 반응하지 않는 가스를 의미한다. 본 개시내용의 문맥 내에서, 용어 "불활성 가스"는 고체 물질 전구체와 반응하지 않는 가스를 의미한다. "불활성 가스"의 예에는 1000 ppm 미만의 액체 및 공기부유(airborne) 형태의 물(응축물을 포함함)을 함유하는 질소, 헬륨, 아르곤, 이산화탄소, 네온, 제논, H_2S, O_2가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 가스는 또한 가압될 수 있다.

[0176] 원료들이 불활성 가스, 예컨대 질소 또는 아르곤의 분위기 하에서 서로 접촉되게 될 때 교반이 수행되는 것이 바람직하다. 불활성 가스의 노점은 바람직하게는 -20℃ 이하, 특히 바람직하게는 -40℃ 이하이다. 압력은 0.0001 Pa 내지 100 MPa, 바람직하게는 0.001 Pa 내지 20 MPa, 바람직하게는 0.01 Pa 내지 0.5 MPa일 수 있다.

[0177] 바람직하게는, 단계 a)에서, 불활성 분위기는 불활성 가스, 예컨대 H_2S, 건조 N_2, 건조 아르곤 또는 건조 공기를

포함한다(건조는 800 ppm 미만의 액체 및 공기부유 형태의 물(응축물을 포함함)을 함유하는 가스를 지칭할 수 있음).

[0178] 각각의 원소의 조성비는 고체 물질이 생성될 때 원료 화합물의 양을 조정함으로써 제어될 수 있다. 원료들 및 이들의 몰비는 목표 화학량론에 따라 선택된다. 목표 화학량론은 원소 Li, Mg, P, S 및 X 사이의 비를 정의하며, 이는 부반응 및 기타 다른 손실이 없는 완전 전환의 조건 하에서 적용된 양의 전구체로부터 획득 가능하다.

[0179] 황화리튬은 하나 이상의 황 원자 및 하나 이상의 리튬 원자를 포함하거나, 대안적으로, 하나 이상의 황 함유 이온 기 및 하나 이상의 리튬 함유 이온 기를 포함하는 화합물을 지칭한다. 바람직한 특정 양태에서, 황화리튬은 황 원자 및 리튬 원자로 구성될 수 있다. 바람직하게는, 황화리튬은 Li_2S이다.

[0180] 황화인은 하나 이상의 황 원자 및 하나 이상의 인 원자를 포함하거나, 대안적으로, 하나 이상의 황 함유 이온 기 및 하나 이상의 인 함유 이온 기를 포함하는 화합물을 지칭한다. 바람직한 특정 양태에서, 황화인은 황 원자 및 인 원자로 구성될 수 있다. 비제한적인 예시적인 황화인에는 P_2S_5, P_4S_3, P_4S_{10}, P_4S_4, P_4S_5, P_4S_6, P_4S_7, P_4S_8 및 P_4S_9가 포함될 수 있지만 이로 한정되지 않는다.

[0181] 할로겐 화합물은 그 화합물을 구성하는 나머지 다른 원자에 대한 화학 결합(예를 들어, 이온 결합 또는 공유 결합)을 통해 하나 이상의 할로겐 원자, 예컨대 F, Cl, Br, 또는 I를 포함하는 화합물을 지칭한다. 바람직한 특정 양태에서, 할로겐 화합물은 하나 이상의 F, Cl, Br, I 또는 이들의 조합 및 하나 이상의 금속 원자를 포함할 수 있다. 다른 바람직한 양태에서, 할로겐 화합물은 하나 이상의 F, Cl, Br, I 또는 이들의 조합, 및 하나 이상의 비금속 원자를 포함할 수 있다. 비제한적인 예는 적합하게는 금속 할로겐화물, 예컨대 LiF, LiBr, LiCl, LiI, NaF, NaBr, NaCl, NaI, KaF, KBr, KCl, KI 등을 포함할 수 있다. 바람직한 특정 양태에서, 전-고체(all-solid) Li-이온 배터리 내의 고체 전해질에 사용하기에 적합한 할로겐 화합물은 하나 이상의 할로겐 원자 및 Li를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 할로겐 화합물은 브롬화리튬(LiBr), 염화리튬(LiCl), 요오드화리튬(LiI) 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0182] 마그네슘 화합물은 그 화합물을 구성하는 나머지 다른 원자에 대한 화학 결합(예를 들어, 이온 결합 또는 공유 결합)을 통해 하나 이상의 Mg 원자를 포함하는 화합물을 지칭한다. 또 다른 양태에서, 마그네슘 화합물은 금속 마그네슘일 수 있다. 바람직한 특정 양태에서, 마그네슘 화합물은 하나 이상의 Mg 원자, 하나 이상의 비금속 원자, 예컨대 S, Cl 또는 Br을 포함할 수 있다. 마그네슘 화합물은 바람직하게는 MgS, $MgCl_2$ 및 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선택된다. 본 발명의 마그네슘 화합물은 또한 금속 마그네슘 및 원소 황의 블렌드일 수 있다.

[0183] 일부 구현예에서, 황화리튬은 Li_2S이고, 황화인은 P_2S_5이고, 할로겐 화합물은 LiCl이고, 마그네슘 화합물은 MgS, $MgCl_2$ 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0184] 바람직하게는, 본 발명의 고체 물질은 적어도 하기와 같은 원료를 사용하여 제조된다: Li_2S, P_2S_5, LiCl, 및 MgS, $MgCl_2$ 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 마그네슘 화합물. 일부 구현예에서, 본 발명의 고체 물질은 적어도 하기와 같은 원료를 사용하여 제조된다: Li_2S, P_2S_5, LiCl 및 MgS. 다른 일부 구현예에서, 본 발명의 고체 물질은 적어도 하기와 같은 원료를 사용하여 제조된다: Li_2S, P_2S_5, LiCl 및 $MgCl_2$.

[0185] 바람직하게는, 황화리튬, 황화인, 할로겐 화합물 및 마그네슘 화합물은 0.5 μm 내지 400 μm에 포함되는 평균 입자 직경을 갖는 분말 형태이다. 입자 크기는 SEM 이미지 분석 또는 레이저 회절 분석을 사용하여 평가될 수 있다.

[0186] 용매는 황화리튬, 황화인, 할로겐 화합물 및 마그네슘 화합물로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 실질적으로 용해시킬 수 있는 극성 또는 비극성 용매 중 하나 이상으로부터 적합하게 선택될 수 있다. 상기 용매는 또한 상기 기재된 성분들, 예를 들어 황화리튬, 황화인, 할로겐 화합물 및 마그네슘 화합물을 실질적으로 현탁시키거나, 용해시키거나, 달리 혼합할 수 있다.

[0187] 또한, 본 발명의 용매는 단계 a)에서 상기 기재된 성분들 중 하나 이상의 분산물과 함께 연속상을 구성한다.

[0188] 또한, 성분들 및 용매에 따라, 성분들 중 일부는 다소 용해되거나, 부분 용해되거나 또는 슬러리 형태(즉, 성분(들)이 용해되지 않고, 이에 따라 용매와의 슬러리를 형성함)로 존재한다.

[0189] 바람직한 특정 양태에서, 용매는 적합하게 극성 용매일 수 있다. 용매는 바람직하게는 극성 용매이며, 극성 용매는 바람직하게는 알칸올, 특히 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올; 카르보네이트, 예컨대 디메틸 카르보네이트; 아세테이트, 예컨대 에틸 아세테이트; 에테르, 예컨대 디메틸 에테르; 유기 니트릴, 예컨대 아세토니트릴; 지방족 탄화수소, 예컨대 헥산, 펜탄, 2-에틸헥산, 헵탄, 데칸, 및 사이클로헥산; 및 방향족 탄화수소, 예컨대 테트라하이드로푸란, 자일렌 및 톨루엔으로 구성되는 군에서 선택된다.

[0190] 본 명세서에서 "용매"에 대한 언급은 하나 이상의 혼합 용매를 포함함이 이해된다.

[0191] 분말 혼합물 및 용매의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 80 중량%의 양의 분말 혼합물과 약 20 중량% 내지 99 중량%의 양의 용매가 혼합될 수 있다. 바람직하게는, 분말 혼합물 및 용매의 총 중량을 기준으로 약 25 중량% 내지 75 중량%의 양의 분말 혼합물과 25 중량% 내지 75 중량%의 양의 용매가 혼합될 수 있다. 구체적으로는, 분말 혼합물 및 용매의 총 중량을 기준으로 약 40 중량% 내지 60 중량%의 양의 분말 혼합물과 약 40 중량% 내지 60 중량%의 양의 용매가 혼합될 수 있다.

[0192] 용매의 존재 하에서의 단계 a)의 온도는, 혼합된 화합물과 용매 사이에서 원치 않는 반응성이 발견되지 않는 온도에서, 바람직하게는 선택된 용매의 융해 온도(fusion temperature)와 선택된 용매의 비등 온도(ebullition temperature) 사이이다. 바람직하게는, 단계 a)는 -20℃ 내지 40℃, 더 바람직하게는 15℃ 내지 40℃에서 수행된다. 용매의 부재 하에서, 단계 a)는 -20℃ 내지 200℃, 바람직하게는 15℃ 내지 40℃의 온도에서 수행된다.

[0193] 단계 a)의 지속시간은 바람직하게는 1분 내지 1시간이다.

[0194] 단계 b)에서의 조성물에 대한 기계적 처리는 습식 또는 건식 밀링에 의해 수행될 수 있으며; 특히 분말 혼합물을 용매에 첨가하고, 특히 10분 내지 80시간의 지속시간 동안, 더 바람직하게는 약 4시간 내지 40시간 동안 약 100 rpm 내지 1000 rpm에서 밀링함으로써 수행될 수 있다.

[0195] 상기 밀링은 리튬 아지로다이트의 통상적인 합성에서 반응성-밀링으로도 알려져 있다.

[0196] 기계적 밀링 방법은 또한, 유리 혼합물의 생성과 동시에 분쇄(pulverization)가 일어난다는 이점을 갖는다. 기계적 밀링 방법에서는, 회전 볼 밀, 텀블링 볼 밀, 진동 볼 밀 및 유성 볼 밀 등과 같은 다양한 방법이 사용될 수 있다. 기계적 밀링은 볼, 예컨대 ZrO_2를 사용하거나 또는 사용하지 않고서 이루어질 수 있다.

[0197] 그러한 조건에서, 황화리튬, 황화인, 할로겐 화합물 및 마그네슘 화합물은 사전결정된 기간 동안, 선택적으로 용매 중에서 반응되게 한다.

[0198] 용매의 존재 하에서의 단계 b)의 온도는, 용매와 화합물 사이에서 원치 않는 반응성이 발견되지 않는 온도에서, 선택된 용매의 융해 온도와 선택된 용매의 비등 온도 사이이다. 바람직하게는, 단계 b)는 -20℃ 내지 80℃, 더 바람직하게는 15℃ 내지 40℃의 온도에서 수행된다. 용매의 부재 하에서, 단계 a)는 -20℃ 내지 200℃, 바람직하게는 15℃ 내지 40℃에서 수행된다.

[0199] 단계 b)에서의 조성물에 대한 기계적 처리는 또한, 특히 당업계에 잘 알려진 기법을 사용하여, 예컨대 표준 분말 또는 슬러리 혼합기를 사용하여 교반함으로써 수행될 수 있다.

[0200] 통상, 페이스트 또는 페이스트와 액체 용매의 블렌드가 단계 b)의 종료 시점에서 수득될 수 있다.

[0201] 단계 c)에서는, 용매의 적어도 일부분을 제거하는데, 이는 특히, 사용되는 용매의 총 중량의 적어도 약 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 95% 또는 100%, 또는 이들 값 사이에 포함되는 임의의 범위를 제거하는 것을 의미한다. 용매 제거는 당업계에 사용되는 알려진 방법, 예컨대 경사분리(decantation), 여과, 원심분리, 건조 또는 이들의 조합에 의해 수행될 수 있다.

[0202] 단계 c)에서의 온도는 용매의 제거를 가능하게 하도록 선택된다. 바람직하게는, 건조가 용매 제거를 위한 방법으로서 선택될 때, 온도는 선택된 용매의 증기 부분 압력의 함수로서 비등 온도 미만에서 선택된다.

[0203] 단계 c)의 지속시간은 1초 내지 100시간, 바람직하게는 1시간 내지 20시간이다. 그러한 짧은 지속시간은, 예를 들어 플래시 증발을 사용함으로써, 예컨대 분무 건조에 의해 획득될 수 있다.

[0204] 단계 c)는 불활성 가스, 예컨대 질소 또는 아르곤의 분위기 하에서 수행되는 것이 바람직하다. 불활성 가스의 노점은 바람직하게는 -20℃ 이하, 특히 바람직하게는 -40℃ 이하이다. 압력은 0.0001 Pa 내지 100 MPa, 바람직하게는 0.001 Pa 내지 20 MPa, 바람직하게는 0.01 Pa 내지 20 MPa일 수 있다. 특히, 압력은 0.0001 Pa 내지

0.001 Pa의 범위일 수 있는데, 이는 특히 초진공 기법을 사용함으로써 획득될 수 있다. 특히, 압력은, 예비 진공 기법을 사용함으로써 0.01 Pa 내지 0.1 MPa의 범위일 수 있다.

[0205] 단계 d)에서는, 단계 c)로부터의 고체 잔류물을 펠릿으로 압축할 수 있다. 예를 들어, 고체 잔류물을 몰드 내에서 압축하여 펠릿을 형성할 수 있다. 성형은 당업자에 의해 잘 알려진 장비를 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들면, 일축 프레스 또는 단일 펀치 타정기(tableting machine)를 사용하여 성형을 실시할 수 있다.

[0206] 단계 e)에서, 예를 들어 펠릿 형태의, 단계 c)에서 수득된 잔류물의 가열 또는 열처리는 특히 상기에서 수득된 비정질화된 분말 혼합물(유리)을 고체 물질 결정 또는 유리와 결정의 혼합물(유리 세라믹)로 전환시킬 수 있다.

[0207] 가열 처리는 350℃ 내지 580℃, 예를 들어 370℃ 내지 550℃ 또는 390℃ 내지 530℃ 범위의 온도에서, 특히 1시간 내지 12시간, 더 구체적으로는 2시간 내지 10시간 또는 3시간 내지 7시간의 지속시간 동안 수행된다. 가열 처리는 고온에서 직접 시작하거나 1℃/분 내지 20℃/분에 포함되는 속도로 온도 램프(ramp)를 통해 시작할 수 있다. 가열 처리는 공기 퀜칭(air quenching)으로 마무리되거나, 가열 온도로부터의 자연 냉각을 통해 또는 1℃/분 내지 20℃/분에 포함되는 속도로 제어된 온도 램프를 통해 마무리될 수 있다.

[0208] 바람직하게는, 단계 e)에서, 불활성 분위기는 불활성 가스, 예컨대 건조 N_2 또는 건조 아르곤을 포함한다(건조는 800 ppm 미만의 액체 및 공기부유 형태의 물(응축물을 포함함)을 함유하는 가스를 지칭할 수 있음). 바람직하게는, 단계 e)에서, 불활성 분위기는 산소 및 수분의 접근을 최소화하기 위해, 바람직하게는 배제하기 위해 사용되는 보호 가스 분위기이다.

[0209] 가열 시점에서의 압력은 상압에 또는 감압 하에 있을 수 있다. 분위기는 불활성 가스, 예컨대 질소 및 아르곤일 수 있다. 불활성 가스의 노점은 바람직하게는 -20℃ 이하이며, -40℃ 이하가 특히 바람직하다. 압력은 0.0001 Pa 내지 100 MPa, 바람직하게는 0.001 Pa 내지 20 MPa, 바람직하게는 0.01 Pa 내지 20 MPa일 수 있다. 특히, 압력은 0.0001 Pa 내지 0.001 Pa의 범위일 수 있는데, 이는 특히 초진공 기법을 사용함으로써 획득될 수 있다. 특히, 압력은, 예비 진공 기법을 사용함으로써 0.01 Pa 내지 0.1 MPa의 범위일 수 있다.

[0210] 단계 f)에서는, 고체 물질을 원하는 입자 크기 분포가 되도록 처리하는 것이 가능하다. 필요하다면, 상기에 기재된 바와 같은 본 발명에 따른 공정에 의해 수득된 고체 물질은 분말로 그라인딩(예를 들어, 밀링)된다. 바람직하게는, 상기 분말은 동적 광산란 또는 이미지 분석에 의해 결정될 때, 50 μm 미만, 더 바람직하게는 10 μm 미만, 훨씬 더 바람직하게는 5 μm 미만의 입자 크기 분포의 D50 값을 갖는다.

[0211] 바람직하게는, 상기 분말은 동적 광산란 또는 이미지 분석에 의해 결정될 때, 100 μm 미만, 더 바람직하게는 10 μm 미만, 훨씬 더 바람직하게는 5 μm 미만의 입자 크기 분포의 D90 값을 갖는다. 특히, 상기 분말은 1 μm 내지 100 μm에 포함되는 입자 크기 분포의 D90 값을 갖는다.

[0212] 다음으로, 본 발명은 또한 일반 화학식 I에 따른 고체 물질의 제조 공정에 관한 것으로, 상기 공정은 하기 단계들을 포함한다:

[0213] a') 불활성 분위기 하에서, 하나 이상의 용매 중에서 원료들을 혼합하여 용액을 수득하는 단계;

[0214] b') 단계 a')에서 수득된 그대로의 조성물로부터 하나 이상의 용매의 적어도 일부분을 제거하여, 고체 잔류물을 수득하도록 하는 단계;

[0215] c') 선택적으로, 단계 b')으로부터의 고체 잔류물을 펠릿으로 압축하는 단계;

[0216] d') 선택적으로, 예를 들어 펠릿 형태의, 단계 b')에서 수득된 그대로의 고체 잔류물을 불활성 분위기 하에서 350℃ 내지 580℃ 범위의 온도에서 가열하고, 이를 통해 고체 물질을 형성하는 단계; 및

[0217] e') 선택적으로, 단계 d')에서 수득된 고체 물질을 원하는 입자 크기 분포가 되도록 처리하는 단계.

[0218] 단계 a')의 다양한 특징은, 예를 들어 전구체 및 용매에 관하여, 단계 a)와 기본적으로 유사하다. 바람직하게는, 단계 a')에서의 온도는 -200℃ 내지 100℃, 바람직하게는 -200℃ 내지 10℃의 범위이다.

[0219] 단계 b')에 언급된 바와 같은 용매의 제거에서의 특징은 단계 c)에서 표현된 것들과 유사할 수 있다. 바람직하게는, 단계 b')에서, 온도는 불활성 분위기 하에서, 그리고 바람직하게는 압력 0.0001 Pa 내지 100 MPa 하에서 30℃ 내지 200℃의 범위이다.

[0220] 단계 c')에서, 단계 d)에 표현된 바와 같이 단계 b')으로부터의 고체 잔류물을 펠릿으로 압축할 수 있다.

[0221] 단계 d')의 가열은 단계 e)에서 표현된 바와 같은 특징으로 수행될 수 있다. 바람직하게는, 불활성 분위기 하에서, 그리고 바람직하게는 압력 0.0001 Pa 내지 100 MPa 하에서 350℃ 내지 580℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0222] 단계 e')에 언급된 바와 같은 고체 물질을 처리하는 것의 특징은 단계 f)에서 표현된 것들과 유사할 수 있다.

[0223] 본 발명은 또한 고체 전해질로서의 화학식 I의 고체 물질뿐만 아니라, 적어도 화학식 I의 고체 물질을 포함하는 고체 전해질에 관한 것이다.

[0224] 다음으로, 상기 고체 전해질은 적어도 화학식 I의 고체 물질, 및 선택적으로 본 발명의 고체 물질 이외의 적어도 하나의 리튬 이온-전도성 물질(LiCM), 예컨대 리튬 아지로다이트, 티오인산리튬, 예컨대 유리 또는 유리 세라믹 Li_3PS_4, Li_7PS_{11}, 및 리튬 전도성 산화물, 예컨대 리튬-함유 가넷(lithium stuffed garnet) $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO)를 포함한다.

[0225] 상기 고체 전해질은 또한 선택적으로 중합체, 예컨대 스티렌 부타디엔 고무, 유기 또는 무기 안정제, 예컨대 SiO_2 또는 분산제를 포함할 수 있다.

[0226] 본 발명은 또한 적어도 화학식 I의 고체 물질을 포함하는 고체 전해질을 포함하는 전기화학 디바이스에 관한 것이다.

[0227] 바람직하게는, 전기화학 디바이스, 구체적으로는 재충전가능 전기화학 디바이스에서, 고체 전해질은 캐소드, 애노드 및 세퍼레이터로 구성되는 군으로부터 선택되는 전기화학 디바이스용 고체 구조물의 구성요소이다.

[0228] 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.

[0229] 본 발명은 또한 적어도 화학식 I의 고체 물질을 포함하는 고체 전해질을 포함하는 고상 배터리에 관한 것이다.

[0230] 통상적으로, 리튬 고상 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.

[0231] 전고상 전기화학 디바이스의 캐소드는 활성 캐소드 물질 이외에 추가의 성분으로서 고체 전해질을 통상 포함한다. 또한, 전고상 전기화학 디바이스의 애노드는 활성 애노드 물질 이외에 추가의 성분으로서 고체 전해질을 통상 포함한다.

[0232] 전기화학 디바이스를 위한, 구체적으로는 전고상 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 고체 물질을 포함한다.

[0233] 복수의 전기화학 전지가 전고상 배터리에 조합될 수 있으며, 이때 전고상 배터리는 고체 전극 및 고체 전해질 둘 다를 갖는다.

[0234] 상기에 개시된 고체 물질은 전극의 제조에 사용될 수 있다. 전극은 양극 또는 음극일 수 있다.

[0235] 전극은 통상적으로,

[0236] - 금속 기판;

[0237] - 상기 금속 기판 상에 직접 접착된, 하기를 포함하는 조성물로 제조된 적어도 하나의 층:

[0238] (i) 하기와 같은 화학식 I의 고체 물질:

[0239] [화학식 I]

[0240] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

[0241] (상기 식에서,

[0242] - X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고;

[0243] - x는 0.01 ≤ x ≤ 0.35와 같은 수이고;

[0244] - y는 1.3 ≤ y ≤ 1.6과 같은 수임);

[0245] (ii) 적어도 하나의 전기-활성 화합물(EAC);

[0246] (iii) 선택적으로, 본 발명의 고체 물질 이외의 적어도 하나의 리튬 이온-전도성 물질(LiCM);

[0247] (iv) 선택적으로, 적어도 하나의 전기전도성 물질(ECM);

[0248] (v) 선택적으로, 리튬 염(LIS);

[0249] (vi) 선택적으로, 적어도 하나의 중합체 결합 물질(P)

[0250] 을 포함한다.

[0251] 수 x 및 y는 앞서 기재된 범위에 속할 수 있다.

[0252] 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. 양극(캐소드)의 경우, EAC는 화학식 $LiMeQ_2$의 복합 금속 칼코겐화물일 수 있으며, 여기서

[0253] - Me는 Co, Ni, Fe, Mn, Cr, Al 및 V로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고;

[0254] - Q는 칼코겐, 예컨대 O 또는 S이다.

[0255] EAC는 더 구체적으로는 화학식 $LiMeO_2$를 가질 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.

[0256] 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

[0257] - M_1은 리튬이며, 이는 20% 미만의 M_1을 나타내는 또 다른 알칼리 금속에 의해 부분 치환될 수 있고;

[0258] - 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;

[0259] - JO_4는 임의의 옥시음이온이며, 여기서 J는 P, S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합 중 어느 하나이고;

[0260] - E는 플루오라이드, 하이드록사이드 또는 클로라이드 음이온이고;

[0261] - f는 JO_4 옥시음이온의 몰분율이며, 이는 일반적으로 0.75 내지 1에 포함된다.

[0262] 상기에 정의된 바와 같은 $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$ 전기-활성 물질은 바람직하게는 인산염-기반이다. 그것은 질서 있거나 변형된 올리빈 구조를 나타낼 수 있다.

[0263] 양극의 경우, EAC는 또한 황 또는 Li_2S일 수 있다.

[0264] 양극의 경우, EAC는 또한 전환-유형 물질, 예컨대 FeS_2 또는 FeF_2 또는 FeF_3일 수 있다.

[0265] 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.

[0266] 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 일반적으로 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 수 개의 탄소로 구성된다.

[0267] 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.

[0268] 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.

[0269] 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 물질(P)의 비제한적인 예에는 특히 하기가 포함된다: (1) 특히 공중합체, 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체 형태의 VDF계 또는 TFE계 중합체; (2) 특히 블록 공중합체 및 그래프트 중합체 형태의 수소화 또는 비수소화 디엔계 고무 중합체, 예컨대 폴리이소부틸렌(PIB), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), (수소화) 아크릴로니트릴 부타디엔 고무((h)NBR), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(SEBS) 등; (3) 특히 공중합체, 블록 공중합체 및 그래프트 공중합체 형태의, 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 중합체, 예컨대 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리부틸아크릴레이트(BA), 스티렌-부틸아크릴레이트(ST-BA), 스티렌 메틸아크릴레이트(ST-MA), 부틸아크릴레이트-아크릴로니트릴(BA-CN) 등; (4) 다당류계 중합체, 공중합체, 블록 공중합체 및 그래프트 공중합체, 예컨대 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 구아 등; (5) 특히 공중합체, 블록 공중합체 및 그래프트 중합체 형태의, 아크릴로니트릴을 기반으로 하는 중합체, 예컨대 폴리(아크릴로니트릴)(PAN), 아크릴로니트릴-메틸아크릴레이트(PAN-MA), 스티렌-아크릴로니트릴(SAN), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트(ASA) 등; (6) 폴리아미드이미드(PAI) 중합체, 공중합체, 블록 공중합체 및 그래프트 중합체.

[0270] 중합체 물질(P)은 비닐리덴플루오라이드(VDF)계 (공)중합체로 구성되는 목록에서 선택될 수 있다. 중합체 물질(P)은 더 구체적으로는, VDF 및 헥사플루오로프로필렌(HFP) 단위를 포함하거나 이로 구성되는 공중합체일 수 있다.

[0271] 중합체 물질(P)은 스티렌을 기반으로 하는 선택적으로 수소화된 열가소성 탄성중합체로 구성되는 목록에서 선택될 수 있다. 중합체 물질(P)은 더 구체적으로는 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 또는 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(SEBS)일 수 있다.

[0272] 중합체 물질(P)은 아크릴로니트릴 단위를 포함하는 중합체로 구성되는 목록에서 선택될 수 있다. 중합체 물질(P)은 더 구체적으로는 아크릴로니트릴, 부타디엔 및/또는 부틸 아크릴레이트의 공중합체일 수 있다.

[0273] 조성물 내의 본 발명의 고체 물질의 비율은 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 80 중량%일 수 있다. 구체적으로, 이 비율은 1.0 중량% 내지 60 중량%, 더 구체적으로는 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.

[0274] 본 발명의 고체 물질은 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.

[0275] 본 발명의 세퍼레이터는 통상적으로 적어도,

[0276] - 하기와 같은 화학식 I의 고체 물질:

[0277] [화학식 I]

[0278] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

[0279] (상기 식에서,

[0280] - X는 F, Cl, I 및 Br로 구성되는 군으로부터 선택되는 할로겐 또는 이들의 조합이고;

[0281] - x는 $0.01 \leq x \leq 0.35$와 같은 수이고;

[0282] - y는 $1.3 \leq y \leq 1.6$과 같은 수임);

[0283] - 선택적으로, 적어도 하나의 중합체 결합 물질(P);

[0284] - 선택적으로, 적어도 하나의 금속 염, 특히 리튬 염;

[0285] - 선택적으로, 적어도 하나의 가소제

[0286] 를 포함한다.

[0287] 수 x 및 y는 앞서 기재된 범위에 속할 수 있다.

[0288] 전극 및 세퍼레이터는 당업자에게 잘 알려진 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 이는 적절한 용매 중에서 성분들을 혼합하는 단계 및 용매를 제거하는 단계를 통상 포함한다. 예를 들어, 전극은 하기 단계들을 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있다:

[0289] - 조성물의 성분들 및 적어도 하나의 용매를 포함하는 슬러리를 금속 기판 상에 적용하는 단계;

[0290] - 용매를 제거하는 단계.

[0291] 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. 압출, 페이스트 압출, (전기)분무 코팅, 혼련 후 캘린더링과 같은 기타 다른 기법이 사용될 수 있다.

[0292] 전기화학 디바이스, 특히 배터리, 예컨대 본 명세서에 기재된 고상 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.

[0293] 전기화학 디바이스, 특히 배터리, 예컨대 본 명세서에 기재된 고상 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.

[0294] 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.

[0295] **실험 파트**

[0296] ***X-선 회절***

[0297] Malvern Panalytical의 Aeris Research 회절계(Cu, 600 W, 40 kV 및 15 mA, Soller 슬릿 0.02°)를 사용하여 샘플의 X선 회절을 수집하였다. 회절분석도는 2시간 내에 10° 내지 90° 의 범위에서 수집되었다. 격자 파라미터는 Full-Prof Suite를 사용하여 회절 프로파일을 피팅하여 결정하였다. 프로파일 피팅은 아지로다이트의 F -4 3 M 공간군을 사용하여 수행하였다.

[0298] ***전도도 및 전기화학 임피던스 분광법(EIS)***

[0299] 임피던스 분광법을 수행하기 위해, 분말을 2개의 사전건조된 카본지 전극(Mersen의 Papyex 연질 흑연, 0.2 mm

두께) 사이에 개재하고, 500 MPa에서 6 mm 다이 내로 냉간 프레싱하였다(일축 수동 프레스 MS15-MDD, Eurolabo). 이어서, 수득된 펠릿을 기밀 측정 셀(MTI의 EQ-PSC) 내로 로딩하였다. 모든 측정을 40 MPa의 압력 하에서 수행하였다.

[0300] 바인더 온도조절식 챔버(binder thermostatic chamber)로 샘플의 온도를 제어하면서 Biologic VMP3을 사용하여 AC 임피던스 스펙트럼을 수집하였다. 셀을 정전류-전위계(galvanostat-potentiostat)에 연결하고, 1 MHz부터 10 kHz까지 OCV 주변의 20 mV 정현파 섭동 조건 하에서 PEIS 스펙트럼을 기록하며, 주파수 10배(decade)마다 25개의 포인트를 기록하고, 각 포인트는 50회 측정값으로부터 평균을 낸다. 모델 회로를 사용하여 곡선을 피팅하고, 이온 저항을 추출하였다. 온도 시험을 각각의 온도에서 2시간씩 단계적으로 수행하고, 종료 시에 스펙트럼을 기록한다. 온도를 -20℃에서 60℃까지, 그리고 되돌아가 30℃까지 설정한다.

[0301] 전자 전도도는 2 볼트에서 DC 측정으로 측정하고, 점근법(asymptotic method)에 의해 1시간 후에 결정한다.

[0302] EIS 측정은 본 발명에 따른 LiPSMgX 고체 물질이 종래 기술에 따른 LiPSMgX 물질의 전도도 및 활성화 에너지와 비교하여 개선된 이온 전도도 및 더 낮은 활성화 에너지를 갖는다는 것을 나타낸다.

[0303] 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.

[0304] **실시예**

[0305] 비교 실시예 1: Li_6PS_5Cl의 합성

[0306] 원하는 조성의 Li_6PS_5Cl 4 g을 수득하기 위해, Ar 충전된 글로브박스에서 Li_2S(Lorad Chemical), LiCl(Sigma-Aldrich) 및 P_2S_5(Sigma-Aldrich)를 화학량론적 비율로 칭량하고 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 5 mm 지르코니아(YSZ) 볼이 충전된 45 mL ZrO_2 병(jar) 내로 옮겼다. 볼 대 분말 비를 16.5로 고정시켰다. 병을 밀봉하고, 글로브박스에서 꺼내 Fritsch Planetary Micro Mill Pulverisette 7 내에 넣었다. 혼합물을 500 RPM 회전 속도로 2시간 동안 볼-밀링하면서 30분의 밀링마다 15분 휴지시간을 가졌다. 분말을 Ar 충전된 글로브박스(<1 ppm H_2O, <1 ppm O_2) 내에서 회수하였다. 생성된 분말을 밀폐된 SiC 도가니 내로 옮겼다. 도가니를 N_2 분위기 하의 관로 내에서 5℃/분의 가열 속도로 500℃까지 가열하고, 이 온도에서 12시간 동안 유지시켰다. 이어서, 샘플을 실온까지 냉각시켰다. 샘플을 Ar 충전된 글로브박스 내에서 회수하고, 막자사발에서 응집해제(deagglomerate)시켰다.

[0307] 아지로다이트 상이 확인되었으며, 9.8519 Å의 셀 파라미터를 가지면서 순수하였다.

[0308] 30℃에서의 이온 전도도는 3.2 mS/cm였으며, 이는 0.38 eV의 활성화 에너지와 관련이 있다. 30℃에서의 전자 전도도는 $4x10^{-9}$ S/cm였다.

[0309] 비교 실시예 2: $Li_{5.25}Mg_{0.25}PS_{4.75}Cl_{1.25}$의 합성

[0310] 원하는 조성의 $Li_{5.25}Mg_{0.25}PS_{4.75}Cl_{1.25}$ 4 g을 수득하기 위해, Ar 충전된 글로브박스에서 Li_2S(Lorad Chemical), LiCl(Sigma-Aldrich), $MgCl_2$(Sigma-Aldrich) 및 P_2S_5(Sigma-Aldrich)를 화학량론적 비율로 칭량하고 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 5 mm 지르코니아(YSZ) 볼이 충전된 45 mL ZrO_2 병 내로 옮겼다. 볼 대 분말 비를 16.5로 고정시켰다. 병을 밀봉하고, 글로브박스에서 꺼내 Fritsch Planetary Micro Mill Pulverisette 7 내에 넣었다. 혼합물을 500 RPM 회전 속도로 2시간 동안 볼-밀링하면서 30분의 밀링마다 15분 휴지시간을 가졌다. 분말을 Ar 충전된 글로브박스(<1 ppm H_2O, <1 ppm O_2) 내에서 회수하였다. 생성된 분말을 밀폐된 SiC 도가니 내로 옮겼다.

[0311] 도가니를 N_2 분위기 하의 관로 내에서 5℃/분의 가열 속도로 500℃까지 가열하고, 이 온도에서 12시간 동안 유지시켰다. 이어서, 샘플을 실온까지 냉각시켰다. 샘플을 Ar 충전된 글로브박스 내에서 회수하고, 막자사발에서 응집해제시켰다. 아지로다이트 상이 확인되었으며, 준순수(quasi pure)하였다. 약간의 미량의 MgS도 관찰되었다. 아지로다이트 셀 파라미터는 9.8188 Å였다. 30℃에서의 이온 전도도는 2.6 mS/cm였으며, 이는 0.38 eV의 활성화 에너지와 관련이 있다. 30℃에서의 전자 전도도는 $2x10^{-9}$ S/cm였다.

[0312] 비교 실시예 3: $Li_{5.8}Mg_{0.1}PS_5Cl$의 합성

[0313] 비교 실시예 3은 원하는 조성의 $Li_{5.8}Mg_{0.1}PS_5Cl$ 4 g을 수득하기 위해, 조정된 비율로 비교 실시예 2와 같이 수행하였다. 아지로다이트 상이 확인되었으며, 9.8457 Å의 셀 파라미터를 가지면서 순수하였다. 30℃에서의 이온 전도도는 1.6 mS/cm였으며, 이는 0.38 eV의 활성화 에너지와 관련이 있다. 30℃에서의 전자 전도도는 3.10^{-9} S/cm였다.

[0314] 실시예 1: $Li_{5.375}Mg_{0.125}PS_{4.625}Cl_{1.375}$의 합성.

[0315] 실시예 1은 원하는 조성의 $Li_{5.375}Mg_{0.125}PS_{4.625}Cl_{1.375}$ 4 g을 수득하기 위해, 조정된 비율로 비교 실시예 2와 같이 수행하였다.

[0316] 아지로다이트 상이 확인되었으며, 9.8131 Å의 셀 파라미터를 가지면서 순수하였다.

[0317] 30℃에서의 이온 전도도는 5.4 mS/cm였으며, 이는 0.38 eV의 활성화 에너지와 관련이 있다. 30℃에서의 전자 전도도는 $1x10^{-8}$ S/cm였다.

[0318] 실시예 2: $Li_{5.375}Mg_{0.0625}PS_{4.5}Cl_{1.5}$의 합성.

[0319] 실시예 2는 원하는 조성의 $Li_{5.375}Mg_{0.0625}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ 4 g을 수득하기 위해, 조정된 비율로 비교 실시예 2와 같이 수행하였다.

[0320] 아지로다이트 상이 확인되었으며, 9.8067 Å의 셀 파라미터를 가지면서 순수하였다.

[0321] 30℃에서의 이온 전도도는 5.8 mS/cm였으며, 이는 0.36 eV의 활성화 에너지와 관련이 있다. 30℃에서의 전자 전도도는 4.10^{-9} S/cm였다.

[0322] 본 발명에 따른 조성 범위 내, 즉, $0.01 \leq x \leq 0.35$ 및 $1.3 \leq y \leq 1.6$으로 정의되는 일반 화학식 I: $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$에 따른 고체 물질은 매우 높은 이온 전도도 및 낮은 활성화 에너지뿐만 아니라 낮은 전자 전도도를 갖는다는 것이 실시예로부터 명백하다.

[0323] 비교 실시예는 순수한 아지로다이트 상이 본 발명에 따른 조성 범위 밖에서도 얻어질 수 있다는 사실에도 불구하고, 생성된 고체 물질은 훨씬 더 낮은 이온 전도도를 갖는다는 것을 보여준다.