



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0077287  
(43) 공개일자 2018년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/13 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 10/0562 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-7017805  
(22) 출원일자(국제) 2016년11월04일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2017년06월22일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/060503  
(87) 국제공개번호 WO 2017/091341  
국제공개일자 2017년06월01일  
(30) 우선권주장  
62/259,449 2015년11월24일 미국(US)

(71) 출원인  
시온 파워 코퍼레이션  
미국 아리조나주 85756 텍슨 엘비라 로드 2900  
이.  
바스프 에스이  
독일 루트빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38  
(72) 발명자  
두 웨이  
미국 아리조나주 85712 투손 노쓰 사후아라 애비  
뉴 1312  
켈리 트레이시 얼  
미국 아리조나주 85748 투손 이스트 와일드파이어  
드라이브 10541  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 62 항

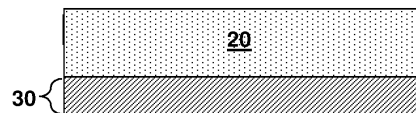
(54) 발명의 명칭 이온 전도성 화합물 및 관련 용도

(57) 요약

이온 전도성 화합물을 포함하는 물품, 조성물 및 방법이 제공된다. 개시된 이온 전도성 화합물은 예를 들어 전극 보호층, 고체 전해질 층 및/또는 전기화학 셀 내의 임의의 다른 적절한 구성요소로서 전기화학 셀(예를 들어, 리튬-황 전기화학 셀, 리튬-이온 전기화학 셀, 인터칼레이션된-캐소드-계 전기화학 셀)에 혼입될 수 있다. 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 이온 전도성 화합물을 포함하는 층을 포함하는 전극 구조 및/또는 전극 구조를 제조하는 방법이 제공된다.

대표도 - 도1a

10 →



(52) CPC특허분류

**H01M 4/13** (2013.01)

**H01M 2300/0068** (2013.01)

**Y02E 60/122** (2013.01)

(72) 발명자

**스코딜리스-켈리 차리클레이**

미국 아리조나주 85748 투손 이스트 와일드파이어  
드라이브 10541

**슈나이더 홀거**

독일 67056 루트빅샤펜 카를-보쉬-스트라쎄 38

**라이트너 클라우스**

독일 67063 루트빅샤펜 휘텐뮐러스트라쎄 5

**쿨리슈 외른**

독일 69214 에펠하임 그렌쾨퍼스트라쎄 23

**새폰트-쎄페어 마리나**

독일 67061 루트빅샤펜 폰타네스트라쎄 6

**테르 마트 요한**

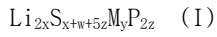
독일 68163 만하임 뒤러스트라쎄 101

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는, 전기화학 셀에 사용하기 위한 물품(article):



상기 식에서,

M은 란타늄, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족 원자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

x는 8 내지 16이고,

y는 0.1 내지 6이고,

w는 0.1 내지 15이고,

z는 0.1 내지 3이다.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층을 포함하는 물품.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

층 위에 침착된 상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 물품.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

x가 10 이상인, 물품.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

x가 10 내지 14인, 물품.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

y가 1인, 물품.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

z가 1인, 물품.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 규소, 주석, 게르마늄, 아연, 철, 지르코늄, 알루미늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는,

물품.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물이 입방(cubic) 구조를 갖는, 물품.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자를 포함하는 물품.

#### 청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자를 포함하는 층을 포함하는 물품.

#### 청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,  
상기 복수의 입자가 10 nm 이상 100 마이크로 이하의 평균 최대 단면 치수를 갖는, 물품.

#### 청구항 13

제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 복수의 입자가  $10^{-4}$  S/cm 이상의 평균 이온 전도도를 갖는, 물품.

#### 청구항 14

제 2 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 전극과 직접 접촉하는, 물품.

#### 청구항 15

제 2 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 분리막(separator)인, 물품.

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 1 마이크로 이상 50 마이크로 이하의 평균 두께를 갖는, 물품.

#### 청구항 17

제 2 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 보호층인, 물품.

#### 청구항 18

제 17 항에 있어서,  
상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 1 nm 이상 10 마이크로 이하의 평균 두께를 갖는, 물품.

#### 청구항 19

제 2 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 고체 전해질 층인, 물품.

#### 청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 50 nm 이상 25 미크론 이하의 평균 두께를 갖는, 물품.

#### 청구항 21

제 2 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 리튬-인터칼레이션(intercalation) 전극인, 물품.

#### 청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이  $10^{-4}$  S/cm 이상의 평균 이온 전도도를 갖는, 물품.

#### 청구항 23

제 2 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층의 적어도 일부가 결정성인, 물품.

#### 청구항 24

제 2 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 50 중량% 이상 99 중량% 이하의 결정성인, 물품.

#### 청구항 25

제 2 항에 있어서,

상기 층에 포함된 화학식 (I)의 화합물의 결정성 분획이, 상기 층에 포함된 화학식 (I)의 화합물의 총 중량을 기준으로 50 내지 100 중량%의 범위인, 물품.

#### 청구항 26

제 2 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층이 비정질(amorphous)인, 물품.

#### 청구항 27

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 화합물이 결정성인, 물품.

#### 청구항 28

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 화합물이 비정질인, 물품.

#### 청구항 29

제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 기재된 물품을 포함하는 전기화학 셀(electrochemical cell).

#### 청구항 30

제 29 항에 있어서,

액체 전해질을 추가로 포함하는 전기화학 셀.

#### 청구항 31

제 29 항 또는 제 30 항에 있어서,  
리튬 또는 규소를 포함하는 애노드를 포함하는 전기화학 셀.

#### 청구항 32

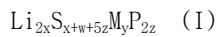
제 29 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 있어서,  
황을 포함하는 캐소드를 포함하는 전기화학 셀.

#### 청구항 33

제 29 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 있어서,  
리튬-인터칼레이션 종(species)을 포함하는 캐소드를 포함하는 전기화학 셀.

#### 청구항 34

하기 화학식 (I)의 화합물:



상기 식에서,

M은 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족 원자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

x는 8 내지 16이고,

y는 0.1 내지 6이고,

w는 0.1 내지 15이고,

z는 0.1 내지 3이다.

#### 청구항 35

제 34 항에 있어서,  
x가 10 이상인, 화합물.

#### 청구항 36

제 34 항 또는 제 35 항에 있어서,  
x가 10 내지 14인, 화합물.

#### 청구항 37

제 34 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서,  
y가 1인, 화합물.

#### 청구항 38

제 34 항 내지 제 37 항 중 어느 한 항에 있어서,  
z가 1인, 화합물.

#### 청구항 39

제 34 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 규소, 주석, 게르마늄, 아연, 철, 지르코늄, 알루미늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화합물.

#### 청구항 40

제 39 항에 있어서,

M이 규소인, 화합물.

#### 청구항 41

제 34 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화합물이 입방 구조를 갖는, 화합물.

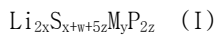
#### 청구항 42

복수의 입자를 형성하는 방법으로서,

원소 Li, S, P 및 M의 원자를 포함하는 전구체들의 혼합물을 400℃ 내지 900℃ 범위의 온도로 3시간 내지 24시간 동안 가열하는 단계;

상기 혼합물을 냉각시키는 단계; 및

하기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자를 형성하는 단계를 포함하는, 방법:



상기 식에서,

M은 란타늄, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족 원자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

x는 8 내지 16이고,

y는 0.1 내지 6이고,

w는 0.1 내지 15이고,

z는 0.1 내지 3이다.

#### 청구항 43

제 42 항에 있어서,

상기 혼합물이  $x\text{Li}_2\text{S}$ ,  $y\text{MS}_a$  및/또는  $z\text{P}_b\text{S}_c$ 를 포함하는, 복수의 입자를 형성하는 방법:

상기 식에서,

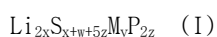
a는 0 내지 8이고;

b는 0 내지 2이고;

c는 0 내지 8이며,  $b+c$ 는 1 이상이다.

#### 청구항 44

하기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자를 층 상에 침착시키는 단계를 포함하는, 전기화학 셀에서 사용하기 위한 물품을 형성하는 방법:



상기 식에서,

M은 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족 원자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

x는 8 내지 16이고,

y는 0.1 내지 6이고,

w는 0.1 내지 15이고,

z는 0.1 내지 3이다.

#### 청구항 45

제 42 항 내지 제 44 항 중 어느 한 항에 있어서,

x가 10 이상인, 방법.

#### 청구항 46

제 42 항 내지 제 45 항 중 어느 한 항에 있어서,

x가 10 이상 14 이하인, 방법.

#### 청구항 47

제 42 항 내지 제 46 항 중 어느 한 항에 있어서,

y가 1인, 방법.

#### 청구항 48

제 42 항 내지 제 47 항 중 어느 한 항에 있어서,

z가 1인, 방법.

#### 청구항 49

제 42 항 내지 제 48 항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 규소, 주석, 게르마늄, 아연, 철, 지르코늄, 알루미늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 50

제 42 항 내지 제 49 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 화합물이 입방 구조를 갖는, 방법.

#### 청구항 51

제 42 항 내지 제 50 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복수의 입자가 10 nm 이상 100 마이크로 이하의 평균 최대 단면 치수를 갖는, 방법.

#### 청구항 52

제 42 항 내지 제 51 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복수의 입자가  $10^{-4}$  S/cm 이상의 평균 이온 전도도를 갖는, 방법.

#### 청구항 53

제 42 항 또는 제 43 항에 있어서,

가열하기 전에, 상기 혼합물을 볼 밀링(ball milling)에 의해 혼합하는, 방법.



#### 청구항 54

제 42 항 또는 제 43 항에 있어서,

상기 혼합물을 가열하는 단계가 0.1 MPa 내지 0.3 MPa의 압력에서 수행되는, 방법.

#### 청구항 55

제 44 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자를 층 상에 침착시키는 단계가 에어로졸(aerosol) 침착을 포함하는, 방법.

#### 청구항 56

제 44 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 화합물을 층 상에 침착시키는 단계가 진공 침착을 포함하는, 방법.

#### 청구항 57

제 44 항에 있어서,

상기 입자가 침착되는 층이 전극인, 방법.

#### 청구항 58

제 44 항에 있어서,

상기 입자가 침착되는 층이 리튬 금속층인, 방법.

#### 청구항 59

제 44 항에 있어서,

상기 입자가 침착되는 층이 보호층 또는 분리막인, 방법.

#### 청구항 60

제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

w가 y, 1.5y 또는 2y인, 물품.

#### 청구항 61

제 34 항 내지 제 41 항 중 어느 한 항에 있어서,

w가 y, 1.5y 또는 2y인, 화합물.

#### 청구항 62

제 42 항 내지 제 59 항 중 어느 한 항에 있어서,

w가 y, 1.5y 또는 2y인, 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 관련 출원

[0002] 본원은 2015년 11월 24일자로 출원된 미국 가출원 제62/259,449호의 우선권을 주장하며, 이는 모든 목적을 위해 그 전체를 본원에 참고로 인용된다.

[0003] 기술분야

[0004] 이온 전도성 화합물을 포함하는 물품, 조성물 및 방법이 제공된다. 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 전기화학 셀에 유용하다.

### 배경 기술

[0005] 리튬 화합물-함유 전기화학 셀 및 이러한 셀을 포함하는 배터리는 에너지를 저장하기 위한 현대적 수단이다. 이들은 용량 및 수명과 관련하여 종래의 특정 2차 배터리를 초과하고, 종종 납과 같은 독성 물질의 사용을 피할 수 있다. 그러나, 종래의 납-계 2차 전지와는 달리, 다양한 기술적 문제가 아직 해결되지 않았다.

[0006]  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  및  $\text{LiFePO}_4$  같은 리튬화된 금속 산화물을 포함하는 캐소드에 기초한 2차 배터리는 잘 확립되어 있다. 그러나 이러한 유형의 배터리 중 일부는 용량이 제한되어 있다. 이러한 이유로, 전극 물질을 개선하기 위한 많은 시도가 있어왔다. 특히 유망한 소위 리튬 황 배터리가 있다. 이러한 배터리에서는, 리튬이 산화되어  $\text{Li}_2\text{S}_{8-a}$ (여기서, a는 0 내지 7의 수임) 같은 리튬 설파이드로 전환된다. 재충전 동안, 리튬 및 황은 재생된다. 이러한 2차 전지는 고용량이라는 이점을 갖는다.

[0007] 상이한 조성과 성질의 설파이드 물질이 리튬-이온 전도체로 알려져 있다(예를 들어,  $\text{Li}_2\text{S}_x/\text{P}_2\text{S}_5$  유리,  $\text{Li}_2\text{S}_x/\text{P}_2\text{S}_5$ -유도된 유리 세라믹,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ , 티오-LISICON, 옥시설파이드 유리). 그러나, 이러한 물질은 액체 유기 전해질 용액에 대한 안정성이 낮고, 금속 리튬 또는 고전압 캐소드 물질에 대한 안정성이 불충분하고, 습기 및/또는 공기 에 대한 극도의 민감성 및/또는 본질적으로 낮은 이온 전도도와 같은 문제를 겪을 수 있다.

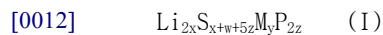
[0008] 따라서, 개선된 리튬-이온 이온 전도성 화합물이 필요하다.

### 발명의 내용

[0009] 이온 전도성 화합물을 포함하는 물품, 조성물 및 방법이 제공된다. 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 전기화학 셀에 유용하다.

[0010] 본 발명의 주제는, 일부 경우에는, 상호 관련된 제품, 특정 문제에 대한 대안적인 해결책 및/또는 하나 이상의 시스템 및/또는 물품의 복수의 상이한 용도를 포함한다.

[0011] 일 양태에서, 화합물이 제공된다. 일부 실시양태에서, 상기 화합물은 하기 화학식 (I)에서와 같은 조성을 갖는다:

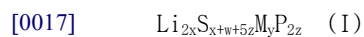


[0013] 상기 식에서,

[0014] M은 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족 원자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, x는 8 내지 16이고, y는 0.1 내지 6이고, w는 0.1 내지 15이고, z는 0.1 내지 3이다.

[0015] 상기 및 본원에 기재된 화합물을 포함하는 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 결정성이다. 상기 및 본원에 기재된 화합물을 포함하는 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 비정질이다.

[0016] 또 다른 양태에서, 전기화학 셀에 사용하기 위한 물품이 제공된다. 일부 실시양태에서, 상기 물품은 하기 화학식 (I)의 화합물을 포함한다:



[0018] 상기 식에서,

[0019] M은 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족 원자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, x는 8 내지 16이고, y는 0.1 내지 6이고, w는 0.1 내지 15이고, z는 0.1 내지 3이다. 상기 및 본원에 기재된 물품을 포함하는 특정 실시양태에서, 상기 물품은 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층을 포함한다. 상기 및 본원에 기재된 물품을 포함하는 특정 실시양태에서, 상기 물품은 층상에 침착된 화학식 (I)의 화합물을 포함한다.

[0020] 또 다른 양태에서, 방법이 제공된다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 원소 Li, S, P 및 M의 원자를 포함하는 전구체들의 혼합물을 400℃ 내지 900℃ 범위의 온도로 3시간 내지 24시간 동안 가열하는 단계, 상기 혼합물을

냉각하는 단계, 및 하기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자를 형성하는 단계를 포함한다:

- [0021]  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$  (I)
- [0022] 상기 식에서,
- [0023] M은 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족 원자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, x는 8 내지 16이고, y는 0.1 내지 6이고, w는 0.1 내지 15이고, z는 0.1 내지 3이다. 특정 실시양태에서, 상기 혼합물은  $x\text{Li}_2\text{S}$ ,  $y\text{MS}_a$  및/또는  $z\text{P}_b\text{S}_c$ (여기서, a는 0 내지 8이고, b는 0 내지 2이고, c는 0 내지 8이되,  $b+c$ 는 1 이상임)을 포함한다.
- [0024] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 하기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자를 층 상에 침착시키는 단계를 포함한다:
- [0025]  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$  (I)
- [0026] 상기 식에서,
- [0027] M은 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족 원자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, x는 8 내지 16이고, y는 0.1 내지 6이고, w는 0.1 내지 15이고, z는 0.1 내지 3이다.
- [0028] 상기 및 본원에 기재된 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 가열 전에, 혼합물을 볼 밀링(ball milling)에 의해 혼합한다. 상기 및 본원에 기재된 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 혼합물을 가열하는 것은 0.1 MPa 내지 0.3 MPa의 압력에서 수행된다. 상기 및 본원에 기재된 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 화합물 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자를 층 상에 침착시키는 단계는 에어로졸 침착 또는 진공 침착을 포함한다. 상기 및 본원에 기재된 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 입자가 침착되는 층은 전극, 리튬 금속층, 보호층 또는 분리막이다.
- [0029] 상기 및 본원에 기재된 화합물, 물품 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, x는 10 이상이다.
- [0030] 상기 및 본원에 기재된 화합물, 물품 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, y는 1이다.
- [0031] 상기 및 본원에 기재된 화합물, 물품 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, w는 y, 1.5y 또는 2y와 동일하다.
- [0032] 상기 및 본원에 기재된 화합물, 물품 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, z는 1이다.
- [0033] 상기 및 본원에 기재된 화합물, 물품 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, M은 규소, 주석, 게르마늄, 아연, 철, 지르코늄, 알루미늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0034] 상기 및 본원에 기재된 화합물, 물품 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 입방 구조를 갖는다.
- [0035] 상기 및 본원에 기재된 물품 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 상기 물품 또는 방법은 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자를 포함한다. 상기 및 본원에 기재된 물품 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 물품 또는 방법은 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자를 포함하는 층을 포함한다. 상기 및 본원에 기재된 물품 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 복수의 입자는 10 nm 이상 100 마이크로미터 이하의 평균 최대 단면 치수를 갖는다. 상기 및 본원에 기재된 물품 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 복수의 입자는  $10^{-4}$  S/cm 이상의 평균 이온 전도도를 갖는다.
- [0036] 상기 및 본원에 기재된 물품 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 전극과 직접 접촉한다.
- [0037] 상기 및 본원에 기재된 물품 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 분리막이다. 상기 및 본원에 기재된 물품 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 1 마이크로미터 이상 50 마이크로미터 이하의 평균 두께를 갖는다.
- [0038] 상기 및 본원에 기재된 물품 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 보호층이다. 상기 및 본원에 기재된 물품 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 1 나노미터 이상 10 마이크로미터 이하의 평균 두께를 갖는다.

- [0039] 상기 및 본원에 기재된 물질 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 고체 전해질 층이다. 상기 및 본원에 기재된 물질 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 50 nm 이상 25 미크론 이하의 평균 두께를 갖는다.
- [0040] 상기 및 본원에 기재된 물질 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 리튬-인터칼레이션(intercalation) 전극이다. 상기 및 본원에 기재된 물질 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은  $10^{-4}$  S/cm 이상의 평균 이온 전도도를 갖는다.
- [0041] 상기 및 본원에 기재된 물질 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층의 적어도 일부는 결정성이다. 상기 및 본원에 기재된 물질 및/또는 방법을 포함하는 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 비정질이다.
- [0042] 또 다른 양태에서, 전기화학 셀이 제공된다. 일부 실시양태에서, 전기화학 셀은 상기 및 본원에서 기재된 바와 같은 물질을 포함한다. 상기 및 본원에 기재된 전기화학 셀을 포함하는 특정 실시양태에서, 전기화학 셀은 액체 전해질, 리튬 또는 규소를 포함하는 애노드, 및/또는 황 또는 리튬-인터칼레이션 중을 포함하는 캐소드를 포함한다.
- [0043] 본 발명의 다른 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 관련하여 고려될 때 본 발명의 다양한 비-제한적인 실시양태들의 다음의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 본 명세서 및 참조로 인용되는 문헌이 상충되고/되거나 일치되지 않는 개시내용을 포함하는 경우, 본 명세서가 우선할 것이다. 참조로 인용되는 둘 이상의 문헌이 서로 상충되고/되거나 일치되지 않는 개시내용을 포함하는 경우, 유효일이 늦은 문헌이 우선한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0044] 본 발명의 비-제한적인 실시양태는 개략적이고 실제 크기로 그려진 것이 아닌 도면을 참조하여 예로서 기재될 것이다. 도면에서, 도시된 각각의 동일하거나 거의 동일한 구성요소는 전형적으로 하나의 숫자로 표시된다. 명료함을 위해, 모든 구성요소가 모든 도면에 라벨링되는 것은 아니며, 당업자가 본 발명을 이해할 수 있도록 예시가 필요하지 않은 본 발명의 각각의 실시양태의 모든 구성요소는 도시되지 않는다.
- 도 1a 내지 1e는 일부 실시양태에 따른 이온 전도성 화합물을 혼입한 물질의 개략도이다.
- 도 2는 일부 실시양태에 따른  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+7}\text{SiP}_2$ 에서와 같은 화학식을 갖는 화합물에 대한 x의 함수로서의 전도도(S/cm 단위) 플롯이다.
- 도 3은 일련의 실시양태에 따른  $\text{Li}_{10}\text{S}_{12}\text{SiP}_2$  및  $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{SiP}_2$ 의 XRD 스펙트럼 플롯이다.
- 도 4는 일련의 실시양태에 따른  $\text{Li}_{10}\text{S}_{12}\text{SiP}_2$  및  $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{SiP}_2$ 의 XRD 스펙트럼 플롯이다.
- 도 5는 일련의 실시양태에 따른 전해질 노출 전후의  $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{SiP}_2$ 의 XRD 스펙트럼 플롯이다.
- 도 6은 일련의 실시양태에 따른 전해질 노출 전후의  $\text{Li}_{22}\text{SiP}_2\text{S}_{18}$ 의 XRD 스펙트럼 플롯이다.
- 도 7은 일련의 실시양태에 따른 전해질 노출 전후의  $\text{Li}_{18}\text{P}_3\text{S}_{15}\text{Br}_3$ 의 XRD 스펙트럼 플롯이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 이온 전도성 화합물을 포함하는 물질, 조성물 및 방법이 제공된다. 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 전기화학 셀에 유용하다. 개시된 이온 전도성 화합물은 예를 들어 전극용 보호층, 고체 전해질 층 및/또는 전기화학 셀 내의 임의의 다른 적절한 구성요소로서 전기화학 셀(예를 들어, 리튬-황 전기화학 셀, 리튬-이온 전기화학 셀, 인터칼레이션된-캐소드 기반 전기화학 셀) 내로 혼입될 수 있다. 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 이온 전도성 화합물을 포함하는 층을 포함하는 전극 구조 및/또는 전극 구조를 제조하는 방법이 제공된다.
- [0046] 본원에 기재된 이온 전도성 화합물을 전기화학 셀에 혼입시키는 것은 전기화학 셀에 사용되는 기존의 특정 이온 전도성 화합물에 비해, 예를 들어, 전기화학 셀 내의 전극(예를 들어, 리튬 전극)의 안정성을 증가시키고, 이온 전도도를 증가시키고 및/또는 제조를 용이하게 할 수 있다. 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 이온 전도성 화합물의 전기화학 셀에의 혼입은 전해질 성분(예를 들어 폴리설파이드)과 애노드(예를 들어 금속 리튬과 같은 리튬을 포함하는 애노드)의 전기활성 물질 간의 화학 반응의 발생을 방지하거나 감소시킬 수 있다.

- [0047] 본원에서보다 상세히 기재된 이온 전도성 화합물을 포함하는 층은 일부 경우에는 리튬 양이온을 선택적으로 전도하지만 음이온은 그렇지 않으며, 전해질(예를 들어 액체 전해질)을 위한 장벽(예를 들어 보호 구조)으로 작용할 수 있다. 예를 들어, 보호층(예를 들어 액체 전해질을 포함하는 전기화학 셀에서)에서 이온 전도성 화합물의 사용은 기존의 특정 보호층에 비해 전기화학 셀의 충/방전 동안 리튬(예를 들어 리튬 금속)의 소비 감소 등 몇 가지 장점을 제공할 수 있다. 보호층은 전극(예를 들어 애노드, 캐소드)과 전해질 및/또는 전해질에 존재하는 특정 종의 직접 접촉을 실질적으로 억제하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 고체 전해질 층(예를 들어 고체 상태 전기화학 셀에서)에서 본원에 기재된 이온 전도성 화합물의 사용은 증가된 이온 전도도 및/또는 증가된 화학적 안정성 등 기존의 특정 고체 전해질에 비해 몇 가지 이점을 제공할 수 있다.
- [0048] 개시된 이온 전도성 화합물은 다수 회 충전 및 방전될 수 있는 1차 전지 또는 2차 전지를 포함하는 전기화학 셀에 혼입될 수 있다. 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 물질, 조성물 및 방법은 액체 전해질을 포함하는 전지와 관련하여 사용될 수 있다. 그러나, 다른 실시양태에서, 본원에 기재된 물질, 조성물 및 방법은 고체 상태 배터리와 관련하여 사용될 수 있다.
- [0049] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 물질, 시스템 및 방법은 리튬 배터리(예를 들어 리튬-황 배터리)와 관련하여 사용될 수 있다. 그러나 본원에서의 많은 내용이 리튬-황 배터리에 관한 것이지만, 본원에 기재된 이온 전도성 화합물 및 이온 전도성 화합물을 포함하는 층은 다른 알칼리 금속-계 배터리를 포함하는 다른 리튬-계 배터리에 적용될 수 있다는 것을 이해해야 한다.
- [0050] 본원에 기재된 전기화학 셀은 자동차, 컴퓨터, 개인 휴대 정보 단말기, 이동 전화, 시계, 캠코더, 디지털 카메라, 온도계, 계산기, 랩탑 BIOS, 통신 장비 또는 원격 차량 잠금 장치의 제조 또는 작동과 같은 다양한 적용례에 사용될 수 있다.
- [0051] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (I)에서와 같은 조성을 갖는다:
- [0052] 
$$\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z} \quad (\text{I})$$
- [0053] 상기 식에서,
- [0054] x는 8 내지 16이고, y는 0.1 내지 6이고, w는 0.1 내지 15이고, z는 0.1 내지 3이고, M은 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족 원자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0055] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며 x는 8 내지 16, 8 내지 12, 10 내지 12, 10 내지 14 또는 12 내지 16이다. 일부 실시양태에서, x는 8 이상, 8.5 이상, 9 이상, 9.5 이상, 10 이상, 10.5 이상, 11 이상, 11.5 이상, 12 이상, 12.5 이상, 13 이상, 13.5 이상, 14 이상, 14.5 이상, 15 이상 또는 15.5 이상일 수 있다. 특정 실시양태에서, x는 16 이하, 15.5 이하, 15 이하, 14.5 이하, 14 이하, 13.5 이하, 13 이하, 12.5 이하, 12 이하, 11.5 이하, 11 이하, 10.5 이하, 10 이하, 9.5 이하, 또는 9 이하이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 8 이상 16 이하, 또는 10 이상 12 이하). 다른 범위도 가능하다. 일부 실시양태에서, x는 10이다. 특정 실시양태에서, x는 12이다.
- [0056] 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며 y는 0.1 내지 6, 0.1 내지 1, 0.1 내지 3, 0.1 내지 4.5, 0.1 내지 6, 0.8 내지 2, 1 내지 4, 2 내지 4.5, 3 내지 6 또는 1 내지 6이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, y는 1이다. 일부 실시양태에서, y는 0.1 이상, 0.2 이상, 0.4 이상, 0.5 이상, 0.6 이상, 0.8 이상, 1 이상, 1.2 이상, 1.4 이상, 1.5 이상, 1.6 이상, 1.8 이상, 2.0 이상, 2.2 이상, 2.4 이상, 2.5 이상, 2.6 이상, 2.8 이상, 3.0 이상, 3.5 이상, 4.0 이상, 4.5 이상, 5.0 이상 또는 5.5 이상이다. 특정 실시양태에서, y는 6 이하, 5.5 이하, 5.0 이하, 4.5 이하, 4.0 이하, 3.5 이하, 3.0 이하, 2.8 이하, 2.6 이하, 2.5 이하, 2.4 이하, 2.2 이하, 2.0 이하, 1.8 이하, 1.6 이하, 1.5 이하, 1.4 이하, 1.2 이하, 1.0 이하, 0.8 이하, 0.6 이하, 0.5 이하, 0.4 이하 또는 0.2 이하이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어 0.1 이상 6.0 이하, 1 이상 6 이하, 1 이상 3 이하, 0.1 이상 4.5 이하, 1.0 이상 2.0 이하). 다른 범위도 가능하다. 화학식 (I)의 화합물이 1 초과 M을 포함하는 실시양태에서, 전체 y는 상기 언급된 범위 중 하나 이상에서의 값을 가질 수 있고, 일부 실시양태에서는 0.1 내지 6의 범위일 수 있다.
- [0057] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며 z는 0.1 내지 3, 0.1 내지 1, 0.8 내지 2 또는 1 내지 3이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, z는 1이다. 일부 실시양태에서, z는 0.1 이상, 0.2 이상, 0.4 이상, 0.5 이상, 0.6 이상, 0.8 이상, 1 이상, 1.2 이상, 1.4 이상, 1.5 이상, 1.6 이상, 1.8 이상, 2.0 이상, 2.2 이상, 2.4 이상, 2.5 이상, 2.6 이상 또는 2.8 이상이다. 특정 실시양태에서, z는 3.0 이



하, 2.8 이하, 2.6 이하, 2.5 이하, 2.4 이하, 2.2 이하, 2.0 이하, 1.8 이하, 1.6 이하, 1.5 이하, 1.4 이하, 1.2 이하, 1.0 이하, 0.8 이하, 0.6 이하, 0.5 이하, 0.4 이하, 또는 0.2 이하이다. 상기 언급된 범위의 조합도 또한 가능하다 (예를 들어, 0.1 이상 3.0 이하, 1.0 이상 2.0 이하). 다른 범위도 가능하다. 2 이하, 1.0 이하, 0.8 이하, 0.6 이하, 0.5 이하, 0.4 이하, 또는 0.2 이하이다. 상기 언급된 범위의 조합도 또한 가능하다 (예를 들어, 0.1 이상 3.0 이하, 1.0 이상 2.0 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0058] 특정 실시양태에서, z에 대한 y의 비율은 0.03 이상, 0.1 이상, 0.25 이상, 0.5 이상, 0.75 이상, 1 이상, 2 이상, 4 이상, 8 이상, 10 이상, 15 이상, 20 이상, 25 이상, 30 이상, 40 이상, 45 이상 또는 50 이상이다. 특정 실시양태에서, z에 대한 y의 비는 60 이하, 50 이하, 45 이하, 40 이하, 30 이하, 25 이하, 20 이하, 15 이하, 10 이하, 8 이하, 4 이하, 3 이하, 2 이하, 1 이하, 0.75 이하, 0.5 이하, 0.25 이하 또는 0.1 이하이다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, z에 대한 y의 비는 0.1 이상 60 이하이고, z에 대한 y의 비는 0.1 이상 10 이하, 0.25 이상 4 이하, 또는 0.75 이상 2 이하이다). 일부 실시양태에서, z에 대한 y의 비는 1이다.

[0059] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며 w는 0.1 내지 15, 0.1 내지 1, 0.8 내지 2, 1 내지 3, 1.5 내지 3.5, 2 내지 4, 2.5 내지 5, 3 내지 6, 4 내지 8, 6 내지 10, 8 내지 12 또는 10 내지 15이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, w는 1이다. 일부 경우에, w는 1.5일 수 있다. 특정 실시양태에서, w는 2이다. 일부 실시양태에서, w는 0.1 이상, 0.2 이상, 0.4 이상, 0.5 이상, 0.6 이상, 0.8 이상, 1 이상, 1.5 이상, 2 이상, 2.5 이상, 3 이상, 4 이상, 6 이상, 8 이상, 10 이상, 12 이상 또는 14 이상이다. 특정 실시양태에서, w는 15 이하, 14 이하, 12 이하, 10 이하, 8 이하, 6 이하, 4 이하 3 이하, 2.5 이하, 2 이하, 1.5 이하, 1 이하, 0.8 이하, 0.6 이하, 0.5 이하, 0.4 이하, 또는 0.2 이하이다. 위에서 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 0.1 이상 15 이하, 1.0 이상 3.0 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0060] 예시적인 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{16}\text{S}_{15}\text{MP}_2$ 에서와 같은 조성을 갖는다. 다른 예시적인 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{MP}_2$ 에서와 같은 조성을 갖는다. 또 다른 예시적인 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{21}\text{S}_{17}\text{Si}_2\text{P}$ 에서와 같은 조성을 갖는다.

[0061] 또 다른 예시적인 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{MP}_2$ 에서와 같은 조성을 갖는다. 예를 들어, 본 발명에 따른 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{16}\text{S}_{15}\text{MP}_2$ ,  $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{MP}_2$  및  $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{MP}_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식에 따른 조성을 갖는다.

[0062] 일부 실시양태에서, w는 y와 동일하다. 특정 실시양태에서, w는 1.5y이다. 다른 실시양태에서, w는 2y와 동일하다. 또 다른 실시양태에서, w는 2.5y와 동일하다. 또 다른 실시양태에서, w는 3y와 동일하다. 이론에 구속되지 않을 바, 당업자는 일부 경우에 W의 원자가가 M의 원자가에 좌우될 수 있음을 이해할 것이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, M은 4가 원자이고, w는 2y이고, y는 0.1 내지 6이다. 특정 실시양태에서, M은 3가 원자이고, w는 1.5y이고, y는 0.1 내지 6이다. 일부 실시양태에서, M은 2가 원자이고, w는 y와 동일하고, y는 0.1 내지 6이다. 다른 원자가 및 w 값도 또한 가능하다.

[0063] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며 M은 4가이고, x는 8 내지 16이고, y는 0.1 내지 6이고, w는 2y이고, z는 0.1 내지 3이다. 일부 이러한 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (II)에서와 같은 조성을 갖는다:

[0064]  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+2y+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$  (II)

[0065] 상기 식에서,

[0066] x는 8 내지 16이고, y는 0.1 내지 6이고, z는 0.1 내지 3이고, M은 4가이며, 란탄족, 4족, 8족, 12족 및 14족 원자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 예시적인 실시양태에서, 화학식 (II)의 화합물이  $\text{Li}_{21}\text{S}_{17.5}\text{SiP}_2$ 가 되도록 M은 Si이고, x는 10.5이고, y는 1이고, z는 1이다.

[0067] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며 M은 3가이고, x는 8 내지 16이고, y는 1이고, w는 1.5y이고, z는 1이다. 일부 이러한 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (III)에서와 같은 조성을 갖는다:

[0068]  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+1.5y+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$  (III)

- [0069] 상기 식에서,
- [0070]  $x$ 는 8 내지 16이고,  $y$ 는 0.1 내지 6이고,  $z$ 는 0.1 내지 3이고,  $M$ 은 3가이고 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족 원자, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 예시적인 실시양태에서, 화학식 (III)의 화합물이  $\text{Li}_{21}\text{S}_{17}\text{GaP}_2$ 가 되도록  $M$ 은 Ga이고,  $x$ 는 10.5이고,  $y$ 는 1이고,  $z$ 는 1이다.
- [0071] 일부 실시양태에서,  $M$ 은 지르코늄과 같은 4족(즉, IUPAC 4족) 원자이다. 특정 실시양태에서,  $M$ 은 철과 같은 8족(즉, IUPAC 8족) 원자이다. 일부 실시양태에서,  $M$ 은 아연과 같은 12족(즉, IUPAC 12족) 원자이다. 특정 실시양태에서,  $M$ 은 알루미늄과 같은 13족(즉, IUPAC 13족) 원자이다. 일부 실시양태에서,  $M$ 은 규소, 게르마늄 또는 주석과 같은 14족(즉, IUPAC 14족) 원자이다. 일부 경우에,  $M$ 은 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및/또는 14족 원자로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서,  $M$ 은 규소, 주석, 게르마늄, 아연, 철, 지르코늄, 알루미늄 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서,  $M$ 은 규소, 게르마늄, 알루미늄, 철 및 아연으로부터 선택된다. 일부 실시양태에서,  $M$ 은 전이 금속 원자이다.
- [0072] 일부 경우에,  $M$ 은 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족으로 이루어진 군으로부터 선택된 2종 이상의 원자의 조합일 수 있다. 즉,  $M$ 이 1개 초과 원자를 포함하는 특정 실시양태에서, 각각의 원자(즉, 각각의 원자  $M$ )는 독립적으로 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족 원자로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서,  $M$ 은 단일 원자이다. 특정 실시양태에서,  $M$ 은 2개 원자들의 조합이다. 다른 실시양태에서,  $M$ 은 3개 원자들의 조합이다. 일부 실시양태에서,  $M$ 은 4개 원자들의 조합이다. 일부 실시양태에서,  $M$ 은 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족 원자로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 1가 원자, 하나 이상의 2가 원자, 하나 이상의 3가 원자 및/또는 하나 이상의 4가 원자들의 조합일 수 있다.
- [0073] 이러한 실시양태에서,  $M$  중의 각 원자의 화학량론적 비는  $M$ 에 존재하는 원자의 총량이  $y$ 이고 0.1 내지 6이거나, 또는 본원에서  $y$ 에 대해 기재된 임의의 다른 적합한 범위일 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서,  $M$ 은  $M$ 에 존재하는 2개의 원자의 총량이  $y$ 이고 0.1 내지 6이도록 2개의 원자의 조합이다. 특정 실시양태에서, 각 원자는 실질적으로 동일한 양으로  $M$ 에 존재하며  $M$ 에 존재하는 원자의 총량은  $y$ 이고 0.1 내지 6의 범위이거나 또는 본원에서  $y$ 에 대해 기재된 임의의 다른 적합한 범위이다. 다른 실시양태에서, 각각의 원자는 상이한 양으로  $M$ 에 존재할 수 있고  $M$ 에 존재하는 원자들의 총량은  $y$ 이고 0.1 내지 6의 범위이거나 또는 본원에서  $y$ 에 대해 기재된 임의의 다른 적합한 범위이다. 예시적인 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며  $M$  중의 각 원자는 규소 또는 게르마늄이고  $y$ 는 0.1 내지 6이다. 예를 들어, 이러한 실시양태에서,  $M_y$ 는  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 이기 때문에  $M$ 의 각 원자는 실질적으로 동일한 양으로 존재하는 규소 또는 게르마늄일 수 있고  $y$ 는 1이다. 다른 예시적인 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 화학식 (I)에서와 같은 조성을 가지며  $M$ 의 각 원자는 규소 또는 게르마늄일 수 있고, 각각의 원자는  $M_y$ 가  $\text{Si}_{1-p}\text{Ge}_p$ (여기서,  $p$ 는 0 내지  $y$ 임(예를 들어  $y$ 는 1이고  $p$ 는 0.25 또는 0.75임))이도록 상이한 양으로 존재한다. 다른 범위 및 조합도 가능하다. 당업자는 일부 실시양태에서  $y$ 의 값 및 범위가 2개 이상의 원자의 조합으로서  $M$ 의 원자가에 좌우될 수 있고, 본원 명세서의 교시에 기초하여 선택 및/또는 결정될 수 있음을 이해할 것이다. 전술한 바와 같이, 화학식 (I)의 화합물이  $M$ 에 1개 이상의 원자를 포함하는 실시양태에서, 전체  $y$ 는 0.1 내지 6의 범위일 수 있다.
- [0074] 예시적인 실시양태에서,  $M$ 은 규소이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{Si}_y\text{P}_{2z}$ 이며, 여기서  $x$ 는 8 이상 16 이하이고,  $y$ 는 0.1 이상 3 이하이고,  $w$ 는  $2y$ 이고,  $z$ 는 0.1 이상 3 이하이다. 각각의  $x$ ,  $y$  및  $z$ 는 각각 독립적으로 상기 기재된  $x$ ,  $y$  및  $z$ 의 값 및 범위로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 하나의 특정 실시양태에서,  $x$ 는 10이고,  $y$ 는 1이고,  $z$ 는 1이고, 상기 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{SiP}_2$ 이다. 일부 실시양태에서,  $x$ 는 10.5이고,  $y$ 는 1이고,  $z$ 는 1이고, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{21}\text{S}_{17.5}\text{SiP}_2$ 이다. 특정 실시양태에서,  $x$ 는 11이고,  $y$ 는 1이고,  $z$ 는 1이고, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{22}\text{S}_{18}\text{SiP}_2$ 이다. 특정 실시양태에서,  $x$ 는 12이고,  $y$ 는 1이고,  $z$ 는 1이고, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{SiP}_2$ 이다. 일부 실시양태에서,  $x$ 는 14이고,  $y$ 는 1이고,  $z$ 는 1이고, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{28}\text{S}_{21}\text{SiP}_2$ 이다. 또 다른 예시적인 실시양태에서,  $M$ 은 2개 원자들의 조합이고, 이때 제1 원자는 Si이고 제2 원자는 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족 원자로 이루어진 군으로부터 선택된다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{Si}_a\text{Q}_b\text{P}_{2z}$ 이며, 여기서  $Q$ 는 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족 원자로 이루어진 군으로부터 선택되고,  $a + b = y$ 이고, 각각의  $w$ ,  $x$ ,  $y$  및  $z$ 는 각각 독립적으로 상기 기재된  $w$ ,  $x$ ,  $y$  및  $z$ 의 값 및 범위로부터 선택될 수

있다. 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{21}\text{La}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{PS}_{16.75}$ 이다. 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{21}\text{LaSiPS}_{16.5}$ 이다. 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{21}\text{aI}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{PS}_{16.75}$ 이다. 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{21}\text{aI}\text{Si}_2\text{S}_{16}$ 이다. 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{21}\text{BP}_2\text{S}_{17}$ 이다.

[0075] 본원의 상기 기재의 대부분은  $y$ 가 1이고  $z$ 가 1이고  $w$ 가 2 $y$ 이고 규소를 포함하는 이온 전도성 화합물에 관한 것이지만,  $w$ ,  $x$ ,  $y$  및  $z$ 에 대한 값들과  $M$ 에 대한 원소들의 다른 조합도 가능하다. 예를 들어, 일부의 경우에,  $M$ 은 Ge이고 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{Ge}_y\text{P}_{2z}$ 이고, 여기서  $x$ 는 8 이상 16 이하이고,  $y$ 는 0.1 이상 3 이하이고,  $w$ 는 2 $y$ 이고,  $z$ 는 0.1 이상 3 이하이다. 각각의  $w$ ,  $x$ ,  $y$  및  $z$ 는 각각 상기 기재된  $w$ ,  $x$ ,  $y$  및  $z$ 의 값 및 범위로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 예를 들어, 하나의 특정 실시양태에서,  $w$ 는 2이고,  $x$ 는 10이고,  $y$ 는 1이고,  $z$ 는 1이고, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{GeP}_2$ 이다. 특정 실시양태에서,  $w$ 는 2이고,  $x$ 는 12이고,  $y$ 는 1이고,  $z$ 는 1이며, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{GeP}_2$ 이다. 일부 경우에,  $w$ 는 2이고,  $x$ 는 14이고,  $y$ 는 1이고,  $z$ 는 1이며, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{28}\text{S}_{21}\text{GeP}_2$ 이다. 전술한 바와 같이 다른 화학양론 비가 또한 가능하다.

[0076] 특정 실시양태에서,  $M$ 은 Sn이고 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{Sn}_y\text{P}_{2z}$ 이고, 여기서  $x$ 는 8 이상 16 이하이고,  $y$ 는 0.1 이상 3 이하이고,  $w$ 는 2 $y$ 이고,  $z$ 는 0.1 이상 3 이하이다. 각각의  $w$ ,  $x$ ,  $y$  및  $z$ 는 각각 상기 기재된  $w$ ,  $x$ ,  $y$  및  $z$ 의 값 및 범위로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 예를 들어, 하나의 특정 실시양태에서,  $w$ 는 2이고,  $x$ 는 10이고,  $y$ 는 1이고,  $z$ 는 1이며, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{SnP}_2$ 이다. 특정 실시양태에서,  $w$ 는 2이고,  $x$ 는 12이고,  $y$ 는 1이고,  $z$ 는 1이며, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{SnP}_2$ 이다. 일부 경우에,  $w$ 는 2이고,  $x$ 는 14이고,  $y$ 는 1이고,  $z$ 는 1이며, 이온 전도성 화합물은  $\text{Li}_{28}\text{S}_{21}\text{SnP}_2$ 이다. 전술한 바와 같이 다른 화학양론 비가 또한 가능하다.

[0077] 예시적인 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 하기 화학식 (I)에서와 같은 조성을 갖는다:

[0078]  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$  (I)

[0079] 상기 식에서,

[0080]  $x$ 는 5 내지 14이고,  $y$ 는 1 내지 2이고,  $z$ 는 0.5 내지 1이고,  $(x+w+5z)$ 는 12 내지 21이며,  $M$ 은 Si, Ge, La, Al, B, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다(예를 들어  $M_y$ 가  $\text{La}_{0.5}\text{Si}_{1.5}$ ,  $\text{LaSi}$ ,  $\text{AlSi}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.5}$ , 또는  $\text{AlSi}_2$ 가 되도록). 화학식 (I)에서와 같은 조성을 갖는 화합물의 비-제한적 예는  $\text{Li}_{10}\text{S}_{12}\text{SiP}_2$ ,  $\text{Li}_{12}\text{S}_{13}\text{SiP}_2$ ,  $\text{Li}_{16}\text{S}_{15}\text{SiP}_2$ ,  $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{SiP}_2$ ,  $\text{Li}_{21}\text{S}_{17}\text{Si}_2\text{P}$ ,  $\text{Li}_{21}\text{S}_{17.5}\text{SiP}_2$ ,  $\text{Li}_{22}\text{S}_{18}\text{SiP}_2$ ,  $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{SiP}_2$ ,  $\text{Li}_{28}\text{S}_{21}\text{SiP}_2$ ,  $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{GeP}_2$ ,  $\text{Li}_{21}\text{SiP}_2\text{S}_{17.5}$ ,  $\text{Li}_{21}\text{La}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{PS}_{16.75}$ ,  $\text{Li}_{21}\text{LaSiPS}_{16.5}$ ,  $\text{Li}_{21}\text{La}_2\text{PS}_{16}$ ,  $\text{Li}_{21}\text{aI}\text{P}_2\text{S}_{17}$ ,  $\text{Li}_{17}\text{aI}\text{P}_2\text{S}_{15}$ ,  $\text{Li}_{17}\text{aI}_2\text{PS}_{14}$ ,  $\text{Li}_{11}\text{aI}\text{P}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{11}\text{aI}\text{P}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{21}\text{aI}\text{SiPS}_{16.5}$ ,  $\text{Li}_{21}\text{aI}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{PS}_{16.75}$ ,  $\text{Li}_{21}\text{aI}\text{Si}_2\text{S}_{16}$ ,  $\text{Li}_{21}\text{BP}_2\text{S}_{17}$  및  $\text{Li}_{21}\text{GaP}_2\text{S}_{17}$ 을 포함한다. 다른 화합물도 가능하다.

[0081] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물(예를 들어, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물)은 입자 형태이다. 이온 전도성 화합물을 포함하는 복수의 입자는 실질적으로 이온 전도성(예를 들어, 리튬 이온에 대해 실질적으로 전도성)일 수 있다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물을 포함하는 복수의 입자는 전기활성 물질(예를 들어, 리튬)의 이온에 대해 전도성일 수 있다. 일부 경우에, 복수의 입자는  $10^{-4}$  S/cm 이상의 평균 이온 전도도(예를 들어, 리튬 이온 전도도)를 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 복수의 입자의 평균 이온 전도도는  $10^{-4}$  S/cm 이상,  $10^{-3}$  S/cm 이상,  $10^{-2}$  S/cm 이상, 또는  $10^{-1}$  S/cm 이상이다. 일부 실시양태에서, 복수의 입자의 평균 이온 전도도는 1 S/cm 이하,  $10^{-1}$  S/cm 이하,  $10^{-2}$  S/cm 이하,  $10^{-3}$  S/cm 이하이다. 상기 언급된 범위들의 조합도 가능하다(예를 들어, 이온 전도도는  $10^{-4}$  S/cm 이상  $10^{-1}$  S/cm 이하,  $10^{-4}$  S/cm 이상  $10^{-2}$  S/cm 이하). 다른 이온 전도도가 또한 가능하다.

[0082] 일부 실시양태에서, 복수의 입자의 평균 이온 전도도는 입자가 전기화학 셀의 층(예를 들어, 보호층, 고체 전해질 층, 인터칼레이션된 전극 층)에 혼입되기 전에 결정될 수 있다. 평균 이온 전도도는 최대 4 톤/cm<sup>2</sup>의 압력에서 2개의 구리 실린더 사이에서 입자를 가압하여 측정할 수 있다. 특정 실시양태에서, 평균 이온 전도도(즉, 평균 저항의 역수)는 1 kHz에서 작동하는 전도성 브리지(bridge)(즉, 임피던스 측정 회로)를 사용하여 500 kg/cm<sup>2</sup> 단위로 측정될 수 있다. 일부 이러한 실시양태에서, 평균 이온 전도도의 변화가 샘플에서 더 이상 관찰되지 않



을 때까지 압력을 증가시킨다. 전도도는 실온(예를 들어, 섭씨 25도)에서 측정할 수 있다.

- [0083] 일부 실시양태에서, 이온 전도성 화합물을 포함하는 복수의 입자의 평균 최대 단면적 치수(예를 들어, 전기화학 셀 층 내 또는 층에 혼입되기 이전의 것)은 예를 들어 100 마이크론 이하, 50 마이크론 이하, 25 마이크론 이하, 10 마이크론 이하, 5 마이크론 이하, 2 마이크론 이하, 1 마이크론 이하, 500 nm 이하, 100 nm 이하 또는 50 nm 이하이다. 일부 실시양태에서, 복수의 입자의 평균 최대 단면적 치수는 10 nm 이상, 100 nm 이상, 500 nm 이상, 1 마이크론 이상, 2 마이크론 이상, 5 마이크론 이상, 10 마이크론 이상, 25 마이크론 이상, 또는 50 마이크론 이상이다. 상기 언급된 범위의 조합도 또한 가능하다(예를 들어, 100 마이크론 미만 10 마이크론 초과, 25 마이크론 미만 1 마이크론 초과, 2 마이크론 미만 100 nm 초과, 500 nm 미만 10 nm 초과). 최대 단면적).
- [0084] 복수의 입자의 평균 최대 단면적 치수는 예를 들어 주사 전자 현미경(SEM)으로 입자를 이미징함으로써 결정될 수 있다. 이미지는 복수의 입자의 전체 치수에 따라 10X 내지 100,000X의 배율로 획득될 수 있다. 당업자라면 샘플을 이미징하기 위해 적절한 배율을 선택할 수 있을 것이다. 복수의 입자의 평균 최대 단면 치수는 각 입자의 가장 긴 단면 치수를 취하여 가장 긴 단면 치수를 평균함으로써(예를 들어, 10개의 입자에 대해 가장 긴 단면 치수를 평균함으로써) 결정될 수 있다.
- [0085] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 이온 전도성 화합물을 포함하는 입자는 본원에서 보다 상세히 기재된 바와 같이 전구체들의 혼합물을 가열함으로써 형성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 전구체는 원소 Li, S, P 및 M의 혼합물을 포함하며, 여기서 M은 상기 기재된 바와 같고 원소 주기율표의 란탄족, 3족, 4족, 5족, 6족, 7족, 8족, 9족, 12족, 13족 및 14족 원자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 원소 Li, S, P 및 M은 원소 형태 또는 화학적으로 결합된 형태로 존재한다. 예를 들어, Li는 화학적으로 결합된 형태, 예를 들어 Li 및 상기 S, P 및 M 원소 중 하나 이상의 원자를 포함하는 화합물 형태로 제공될 수 있다(예를 들어,  $\text{Li}_2\text{S}$ , M, P 및 S는 원소 형태로 제공될 수 있다). 일부 실시양태에서, 전구체는 원소 Li, S, P 및 Si의 혼합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 전구체는 원소 Li, S, P 및 Ge의 혼합물을 포함한다. 일부 경우, 전구체는 Li, S, P 및 Sn 원소의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0086] 일부 실시양태에서, 적어도 상기 전구체의 일부는  $x\text{Li}_2\text{S}$ ,  $y\text{MS}_a$  및/또는  $z\text{P}_b\text{S}_c$ (여기서, x는 8 내지 16이고, y는 0.1 내지 6이고, z는 0.1 내지 3이고, a는 0 내지 8이고, b는 0 내지 2이고, c는 0 내지 8이되,  $b+c$ 는 1 이상임)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, x는 10 내지 14이고, y는 1이고, a는 0 내지 8이고, b는 1 내지 2이고, c는 2 내지 5이다. 일부 실시양태에서, 적어도 상기 전구체의 일부는  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{MS}_a$  및  $\text{P}_b\text{S}_c$ (여기서, a는 0 내지 8이고, b는 0 내지 2이고, c는 0 내지 8이되,  $b+c$ 는 1 이상임)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 예를 들어, 일부 이러한 실시양태에서, a는 0 내지 8이고, b는 1 내지 2이고, c는 2 내지 5이다. 적합한 전구체의 비-제한적인 예로는  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{SiS}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{SnS}_2$ , Si, Ge, Sn,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_4$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ , P 및 이들의 조합이 포함된다.
- [0087] 일부 실시양태에서, a는 0 이상, 1 이상, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 또는 7 이상일 수 있다. 특정 실시양태에서, a는 8 이하, 7 이하, 6 이하, 5 이하, 4 이하, 3 이하, 또는 2 이하일 수 있다. 상기 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 0 이상 8 이하, 1 이상 4 이하, 2 이상 6 이하, 4 이상 8 이하). 일부 경우에, a는 0일 수 있다(즉, 전구체는 M 원소이다).
- [0088] 특정 실시양태에서, b는 0 이상 또는 1 이상이다. 일부 경우에, b는 2 이하 또는 1 이하일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 또한 가능하다(예를 들어, 0 이상 2 이하). 일부 실시양태에서, b는 0이다(즉, 전구체는 황 원소이다). 특정 실시양태에서, b는 1이다. 일부 경우, b는 2일 수 있다.
- [0089] 일부 실시양태에서, c는 0 이상, 1 이상, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 또는 7 이상일 수 있다. 특정 실시양태에서, c는 8 이하, 7 이하, 6 이하, 5 이하, 4 이하, 3 이하, 또는 2 이하일 수 있다. 상기 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 0 이상 8 이하, 1 이상 4 이하, 2 이상 6 이하, 4 이상 8 이하). 특정 실시양태에서, c는 0이다(즉, 전구체는 인 원소이다). 일부 실시양태에서, c는 1이다.
- [0090] 일부 실시양태에서, b 및 c는  $b+c$ 가 1 이상(예를 들어, 2 이상, 3 이상, 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상, 8 이상 또는 9 이상)이도록 선택된다. 일부 경우에,  $b+c$ 는 10 이하, 9 이하, 8 이하, 7 이하, 6 이하, 5 이하, 4 이하, 3 이하 또는 2 이하일 수 있다. 상기 범위의 조합도 가능하다.
- [0091] 예시적인 실시양태에서, 상기 전구체의 적어도 일부는  $x\text{Li}_2\text{S}$ ,  $y\text{MS}_a$  및/또는  $z\text{P}_b\text{S}_c$ (여기서, x는 10이고, y는 1이

고,  $z$ 는 1이고,  $a$ 는 2이고,  $b$ 는 2이고  $c$ 는 5임)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0092] 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 전구체들의 혼합물은 전술한 바와 같이 화학식 (I)(즉,  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$ )에서와 같은 원소 Li, S, P와 M의 화학양론 비를 갖는다. 일부 실시양태에서, Li, S, P 및 M은 혼합물로부터 형성된 복수의 입자가 화학식 (I)의 화합물을 포함하도록 화학양론 비를 갖는다. 예를 들어, 일부 경우에, 전구체들의 혼합물은 원소 Li, S, P 및 M의 비가  $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{MP}_2$ ,  $\text{Li}_{21}\text{S}_{17.5}\text{SiP}_2$ ,  $\text{Li}_{22}\text{S}_{18}\text{SiP}_2$ ,  $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{MP}_2$  또는  $\text{Li}_{28}\text{S}_{21}\text{MP}_2$ 와 같이 본원에 기재된 이온 전도성 화합물의 형성을 초래하도록 선택된다. 화학식 (I)에서와 같은 화합물을 형성하기에 적합한 다른 비도 가능하다. 예를 들어, 특정의 경우에, 과량의 S(예를 들어, 본원에 기재된 이온 전도성 화합물의 화학식에 포함된 것을 초과하는 황)가 혼합물에 존재할 수 있다. 과량의 S는 예를 들어 혼합 중에 황의 손실을 보상할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 전구체들의 혼합물은 원소  $\text{Li}_{2x}$ ,  $\text{P}_{2z}$ ,  $\text{M}_y$  및  $\text{S}_d$ 의 화학양론 비를 가지며, 여기서  $x$ ,  $y$  및  $z$ 는 상기 기재된 바와 같고,  $d$ 는  $x+w+5z$ 의 합 이상이며, 여기서  $w$ 는 상기 기재된 바와 같다.

[0093] 예를 들어, 일부 실시양태에서,  $d$ 는 15 이상, 17 이상, 19 이상, 21 이상, 23 이상, 25 이상, 30 이상, 35 이상, 40 이상, 45 이상, 50 이상, 100 이상, 또는 150 이상일 수 있다. 특정 실시양태에서,  $d$ 는 200 이하, 100 이하, 50 이하, 또는 45 이하일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 15 이상 200 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0094] 일부 실시양태에서, 전구체들의 혼합물은  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{MS}_2$ (예를 들어,  $\text{SiS}_2$  또는  $\text{GeS}_2$ ) 및  $\text{P}_2\text{S}_5$ ; 또는  $\text{Li}_2\text{S}$ , M(예를 들어, Si 또는 Ge),  $\text{S}_8$  및  $\text{P}_2\text{S}_5$ ; 또는  $\text{Li}_2\text{S}$ , M(예를 들어, Si 또는 Ge),  $\text{S}_8$  및 P를 포함하거나 또는 이들로 구성된다.

[0095] (예를 들어, Li, S, P 및 M 원소의 혼합물을 포함하는) 전구체들의 혼합물은 본원에 기재된 화합물을 형성하기 위한 임의의 적합한 온도로 가열될 수 있다. 특정 실시양태에서, 전구체들의 혼합물은 400°C 이상, 450°C 이상, 500°C 이상, 550°C 이상, 600°C 이상, 650°C 이상, 700°C 이상, 750°C 이상, 800°C 이상, 또는 850°C 이상의 온도로 가열된다. 일부 실시양태에서, 전구체들의 혼합물은 900°C 이하, 850°C 이하, 800°C 이하, 750°C 이하, 700°C 이하, 650°C 이하, 600°C 이하, 550°C 이하, 500°C 이하, 또는 450°C 이하의 온도로 가열된다. 상기 언급된 범위의 조합도 또한 가능하다(예를 들어, 400°C 이상 900°C 이하, 400°C 이상 800°C 이하, 500°C 이상, 700°C 이하, 600°C 이상 800°C 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0096] 전구체들의 혼합물은 임의의 적절한시간 동안 가열될 수 있다. 일부 경우, 전구체들의 혼합물은 3시간 이상, 5시간 이상, 8시간 이상, 12시간 이상, 16시간 이상, 또는 20시간 이상 동안 가열될 수 있다. 특정 실시양태에서, 전구체들의 혼합물은 24시간 이하, 48시간 이하, 36시간 이하, 24시간 이하, 20시간 이하, 16시간 이하, 12시간 이하, 8시간 이하, 또는 5시간 이하 동안 가열된다. 상기 언급된 범위의 조합도 또한 가능하다(예를 들어, 3시간 이상 24시간 이하, 5시간 이상 12시간 이하, 8시간 이상 20시간 이하, 12시간 이상 24시간 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0097] 전구체들의 혼합물은 임의의 적절한 압력에서 가열될 수 있다. 일부 실시양태에서, 전구체들의 혼합물은 비교적 낮은 압력에서 가열된다. 예를 들어, 특정 실시양태에서, 전구체들의 혼합물은 0.1 MPa 내지 0.3 MPa의 압력 또는 다른 적절한 압력에서 가열된다.

[0098] 특정 실시양태에서, 전구체들의 혼합물을 가열한 후, 혼합물을 냉각시킨다. 예를 들어, 전구체들의 혼합물은 3시간 내지 24시간 동안 400°C 내지 900°C(예를 들어, 400°C 내지 800°C)의 온도로 가열될 수 있고, 상기 혼합물은 실온과 같이 400°C 미만의 온도로 냉각된다. 이어서, 혼합물을 원하는 크기의 복수의 입자로 분쇄할 수 있다. 당업자는 물질을 입자로 분쇄하기 위한 적합한 방법을 선택할 수 있으며, 예를 들어, 볼 밀링 또는 블렌더 분쇄를 포함한다. 일부 실시양태에서, 전구체들의 혼합물은 가열 전에 및/또는 가열하는 동안 볼 밀에서 분쇄될 수 있다. 몇몇 경우, 복수의 입자의 분쇄는 상대적으로 낮은 압력에서 수행된다. 예를 들어, 복수의 입자의 분쇄는 약 1 GPa 이하, 약 500 MPa 이하, 약 100 MPa 이하, 약 50 MPa 이하, 약 10 MPa 이하, 약 5 MPa 이하, 약 1 MPa 이하, 또는 약 0.5 MPa 이하의 압력에서 수행될 수 있다. 특정 실시양태에서, 복수의 입자의 분쇄는 적어도 약 0.1 MPa 이상, 약 0.5 MPa 이상, 약 1 MPa 이상, 약 5 MPa 이상, 약 10 MPa 이상, 약 50 MPa 이상, 약 100 MPa 이상, 또는 약 500 MPa 이상의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 또한 가능하다(예를 들어, 약 0.1 MPa 이상 약 1 GPa 이하). 다른 범위도 가능하다.

[0099] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 화합물(예를 들어, 화학식 (I)의 화합물)은 층으로서 침착된다. 특정 실시양

태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자는 (예를 들어, 전기화학 셀에서) 층으로서 침착된다.

- [0100] 본원에 기재된 화합물(예를 들어, 화학식 (I)의 화합물)을 포함하는 층은 스퍼터링(예를 들어, 마그네트론 스퍼터링), 이온빔 침착, 분자 빔 에피택시, 전자 빔 증발, 진공 열 증발, 에어로졸 침착, 졸-겔 레이저 어블레이션, 화학 기상 증착(CVD), 열 증발, 플라즈마 강화 화학적 진공 증착(PECVD), 레이저 강화 화학 기상 증착, 제트 기상 증착 등 임의의 적절한 방법에 의해 표면(예를 들어 또 다른 층)상에 침착될 수 있다. 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 화합물을 포함하는 층은 냉간 압축에 의해 제조된다. 사용된 기술은 층의 원하는 두께, 침착되는 물질 등에 따라 달라질 수 있다. 화학식 (I)의 화합물은 경우에 따라 분말 형태로 침착될 수 있다. 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 입자는 표면 상에 침착되고 소결된다.
- [0101] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 전극/전기활성 물질(예를 들어, 애노드, 캐소드) 상에 침착된다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 전기화학 셀의 분리막, 보호층, 전해질 층 또는 또 다른 층 상에 침착된다.
- [0102] 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층 또는 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자는 실질적으로 결정성이다. 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층 또는 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자는 적어도 부분적으로 비정질이다. 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층 또는 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자는 1 중량% 내지 100 중량%의 결정성이다. 즉, 일부 실시양태에서, 층(또는 입자)에 포함된 화학식 (I)의 화합물의 결정성 분획은 층(또는 입자)에 포함된 화학식 (I)의 화합물의 총 중량을 기준으로 1% 내지 100%의 범위이다. 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층 또는 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자는 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 50 중량% 이상, 75 중량% 이상, 90 중량% 이상, 95 중량% 이상, 98 중량% 이상, 99 중량% 이상 또는 99.9 중량% 이상의 결정성이다. 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층 또는 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자는 99.9 중량% 이하, 98 중량% 이하, 95 중량% 이하, 90 중량% 이하, 75 중량% 이하, 50 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 10 중량% 이하, 5 중량% 이하, 또는 2 중량% 이하의 결정성이다.
- [0103] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층 또는 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자는 99.2 중량% 이상, 99.5 중량% 이상, 99.8 중량% 이상, 또는 99.9 중량% 이상의 결정성이다. 몇몇 경우, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층 또는 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입자는 100% 결정성일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 1 중량% 이상 100 중량% 이하, 50 중량% 이상 100 중량% 이하).
- [0104] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 입방 결정 구조를 갖는다. 달리 기재되지 않는 한, 본원에서 사용되는 결정 구조 및/또는 결정화도는 상기 화합물을 포함하는 입자들의 싱크로트론(synchrotron)을 사용하여 1.541 nm의 파장에서의 x-선 회절 결정학에 의해 결정된다. 일부 경우에는 라만(Raman) 분광기가 사용될 수 있다.
- [0105] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물은 전체 층 중량에 대해 약 1 중량% 이상, 약 2 중량% 이상, 약 5 중량% 이상, 약 10 중량% 이상, 약 20 중량% 이상, 약 30 중량% 이상, 약 40 중량% 이상, 약 50 중량% 이상, 약 60 중량% 이상, 약 70 중량% 이상, 약 80 중량% 이상, 약 85 중량% 이상, 약 90 중량% 이상, 약 95 중량% 이상, 또는 약 98 중량% 이상의 양으로 층(예를 들어, 분리막, 보호층)에 존재할 수 있다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물은 전체 층 중량에 대해 약 100 중량% 이하, 약 99 중량% 이하, 약 98 중량% 이하, 약 95 중량% 이하, 약 90 중량% 이하, 약 85 중량% 이하, 약 80 중량% 이하, 약 70 중량% 이하, 약 60 중량% 이하, 약 50 중량% 이하, 약 40 중량% 이하, 약 30 중량% 이하, 약 20 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 5 중량% 이하 또는 약 2 중량% 이하의 양으로 층에 존재할 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합(예를 들어, 약 1 중량% 이상 약 100 중량% 이하)이 또한 가능하다. 다른 범위도 가능하다.
- [0106] 일부 경우에, 층은, 하기에 보다 상세히 기재된 바와 같이, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물 및 하나 이상의 추가적인 물질(예를 들어, 중합체, 금속, 세라믹, 이온-전도성 물질)을 포함할 수 있다.
- [0107] 일부 실시양태에서, 전기화학 셀의 하나 이상의 층은 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 하나 이상의 층 내의 화합물은 복수의 입자 형태이다. 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 전극(예를 들어, 전극의 전기활성 물질)과 직접 접촉한다.
- [0108] 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 이온(예를 들어, 리튬 이온과 같은 전기화학적 활성

이온)이 층을 통과할 수 있게 하지만 전자가 층을 통과하는 것을 실질적으로 방해할 수 있다. "실질적으로 방해한다"는 것은, 본원의 문맥에서, 이 실시양태에서 상기 층이 전자 통과보다 10배 이상 큰 리튬 이온 플럭스를 허용한다는 것을 의미한다. 유리하게는, (예를 들어, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는) 본원에 기재된 입자 및 층은 특정 음이온(예를 들어, 폴리설파이드 음이온)을 전도시키지 않으면서 특정 양이온(예를 들어, 리튬 양이온)을 전도할 수 있고/있거나 전극용 전해질 및/또는 전해질의 구성요소(예를 들어, 폴리설파이드 중)에 대한 장벽 역할을 할 수 있다.

[0109] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 층(예를 들어, 분리막, 보호층, 고체 전해질 층)은 이온 전도성이다. 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 층의 평균 이온 전도도는  $10^{-5}$  S/cm 이상,  $10^{-4}$  S/cm 이상,  $10^{-3}$  S/cm 이상 또는  $10^{-2}$  S/cm 이상, 또는  $10^{-1}$  S/cm 이상이다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 층의 평균 이온 전도도는 1 S/cm 이하,  $10^{-1}$  S/cm 이하,  $10^{-2}$  S/cm 이하,  $10^{-3}$  S/cm 이하, 또는  $10^{-4}$  S/cm 이하일 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 평균 이온 전도도가  $10^{-5}$  S/cm 이상  $10^{-1}$  S/cm 이하). 다른 이온 전도도가 또한 가능하다.

[0110] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 층의 평균 이온 전도도는 3 톤/cm<sup>2</sup> 이하의 압력에서 2개의 구리 실린더 사이에서 층을 가압함으로써 결정될 수 있다. 특정 실시양태에서, 평균 이온 전도도(즉, 평균 저항의 역수)는 1 kHz에서 작동하는 전도성 브리지(즉, 임피던스 측정 회로)를 사용하여 500 kg/cm<sup>2</sup> 단위로 측정될 수 있다. 일부 이러한 실시양태에서, 평균 이온 전도도의 변화가 샘플에서 더 이상 관찰되지 않을 때까지 압력을 증가시킨다. 전도도는 실온(예를 들어, 섭씨 25도)에서 측정할 수 있다.

[0111] 본원에 기재된 바와 같이, 본원에 기재된 화합물을 포함하는 층이 특정 전기화학 시스템을 위한 다른 물질로 형성된 층과 비교하여 유리한 특성을 갖는지를 결정하는 것이 바람직할 수 있다. 간단한 스크리닝 검사를 통해 후보 물질들을 선택할 수 있다. 하나의 간단한 스크리닝 테스트는 예를 들어 셀의 보호층과 같이 전기화학 셀 내에 (예를 들어, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는) 층을 위치시키는 것을 포함한다. 그 다음, 전기화학 셀은 다중 방전/충전 사이클을 겪을 수 있고, 전기화학 셀은 억제 또는 다른 파괴적인 거동이 제어 시스템의 것과 비교하여 발생하는지 여부에 대해 관찰될 수 있다. 제어 시스템과 비교하여 셀의 사이클링 중에 억제 또는 다른 파괴적인 행동이 관찰되면, 이는 조립된 전기화학 셀 내에서 문제의 층의 열화 또는 다른 장애를 나타낼 수 있다. 본원에 기재되고 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 층의 전기 전도도 및/또는 이온 전도도를 평가하는 것도 가능하다. 측정된 값은 후보 물질들 사이에서 선택하기 위해 비교될 수 있으며 대조군의 기준 물질(들)과 비교하기 위해 사용될 수 있다.

[0112] 일부 실시양태에서, 전기화학 셀에 사용되는 특정 전해질 또는 용매의 존재하에 팽윤시키기 위해 층(예를 들어, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층)을 시험하는 것이 바람직할 수 있다. 간단한 스크리닝 테스트는 예를 들어 칭량된 후 임의의 적당한 시간(예를 들어, 24시간) 동안 전기화학 셀에서 사용되는 용매 또는 전해질에 배치된 층 조각을 포함할 수 있다. 용매 또는 전해질을 첨가하기 전후의 층의 중량(또는 부피) 차이 백분율은 전해질 또는 용매의 존재 하에서 층의 팽윤 양을 결정할 수 있다.

[0113] 또 다른 간단한 스크리닝 테스트는 폴리설파이드에 대한 층(예를 들어, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층)의 안정성(즉, 무결성)을 결정하는 것을 포함할 수 있다. 간단히 말해서, 상기 층은 임의의 적절한 시간(예를 들어, 72시간) 동안 폴리 설파이드 용액/혼합물에 노출될 수 있고, 폴리설파이드 용액에 노출된 후 상기 층의 퍼센트 중량 손실은 노출 전후의 층의 중량 차이를 계산함으로써 결정될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 폴리설파이드 용액에 노출된 후의 층의 퍼센트 중량 손실은 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 5 중량% 이하, 2 중량% 이하, 1 중량% 이하, 또는 0.5 중량% 이하일 수 있다. 특정 실시양태에서, 폴리설파이드 용액에 노출된 후 층의 퍼센트 중량 손실은 0.1 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상이다. 상기 언급된 범위의 조합(예를 들어, 0.1 중량% 이상 5 중량% 이하)도 또한 가능하다.

[0114] 또 다른 간단한 스크리닝 테스트는 금속 리튬에 대한 층(예를 들어, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층)의 안정성(즉, 무결성)을 결정하는 것을 포함할 수 있다. 간단히 말해서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층 또는 펠렛은 전기화학 셀 내의 2개의 리튬 금속 호일 사이에 배치될 수 있고 임의의 적절한 시간(예를 들어, 72시간) 동안 임피던스 변화를 측정할 수 있다. 일반적으로, 낮은 임피던스는 금속 리튬에 대한 층의 더 큰 안정성을 초래할 수 있다.

[0115] 상기 기재된 스크리닝 테스트는 또한 층의 개별 성분들(예를 들어, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 복수의 입



자)의 성질을 결정하는 데 적용되고 사용될 수 있다.

- [0116] 이제 도면들을 참조하면, 본 발명의 다양한 실시양태가 이하 더 상세하게 설명된다. 도면들에 도시된 특정 층들은 서로 직접적으로 배치되지만, 특정 실시양태에서는 도시된 층들 사이에 다른 중간층들이 또한 존재할 수 있음을 알아야 한다. 따라서, 본원에 사용된 바와 같이, 층이 또 다른 층에 "배치된", "침착된" 또는 "위에" 있는 것으로 언급될 때, 이는 층 위에 직접 배치되거나, 침착되거나, 위에 존재하거나, 또는 중간층이 또한 존재할 수 있다. 대조적으로, 또 다른 층 위에 "직접 배치된", "접촉된", "직접 침착된" 또는 "직접적으로 위에" 있는 층은 중간층이 존재하지 않음을 나타낸다.
- [0117] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 하나 이상의 이온 전도성 화합물은 분리막(예를 들어, 도 1a의 분리막(30))에 혼입될 수 있다. 일반적으로, 분리막은 전기화학 셀의 캐소드와 애노드 사이에 개재된다. 분리막은 애노드와 캐소드를 서로 분리 또는 절연시켜 단락을 방지할 수 있으며, 애노드와 캐소드 사이에서 이온의 이동을 허용할 수 있다. 분리막은 다공성일 수 있고, 이때 기공은 부분적으로 또는 실질적으로 전해질로 채워질 수 있다. 분리막은 셀의 제작 중에 애노드 및 캐소드와 인터리빙된(interleaved) 다공성 자립 필름으로 공급될 수 있다. 대안적으로, 분리막 층은 전극들 중 하나의 전극의 표면에 직접 적용될 수 있다.
- [0118] 도 1a는 전기화학 셀에 혼입될 수 있는 물품의 예를 도시한다. 물품(10)은 전기활성 물질을 포함하는 전극(20)(예를 들어, 애노드 또는 캐소드) 및 상기 전극에 인접한 분리막(30)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 분리막(예를 들어, 분리막(30))은 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물 및/또는 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 복수의 입자를 포함한다. 그러나, 다른 물질도 분리막을 형성하는 데 사용될 수 있다. 전극은 이하에서 보다 상세히 설명되는 전기활성 물질(예를 들어, 애노드 활성 전극 물질, 캐소드 활성 전극 물질)을 포함할 수 있다.
- [0119] 일부 실시양태에서, 전기화학 셀은 전해질을 포함한다. 일부 실시양태에서, 분리막은 전해질과 전극(예를 들어, 애노드, 캐소드) 사이에 위치한다. 예를 들어, 도 1b에 도시된 바와 같이, 물품(11)은 전기활성 물질을 포함하는 전극(20)(예를 들어, 애노드 또는 캐소드), 전극에 인접한 전해질(40) 및 전해질에 인접한 분리막(30)을 포함한다. 전해질은 이온의 저장 및 수송을 위한 매질로서 기능할 수 있다. 전해질은 본원에 더욱 상세히 기재되는 바와 같이 액체 전해질, 고체 전해질 또는 겔 중합체 전해질과 같은 임의의 적절한 구성을 가질 수 있다.
- [0120] 일부 실시양태에서, 분리막은 중합체성 물질(예를 들어, 전해질에 노출시 팽윤되거나 팽윤되지 않는 중합체성 물질)을 포함한다. 분리막은 임의적으로 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물(또는 상기 화합물을 포함하는 복수의 입자)을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 분리막의 표면의 적어도 일부 상에 직접 침착된다. 특정 실시양태에서, 이온 전도성 화합물은 분리막에 혼입된다.
- [0121] 분리막은, 전기화학 셀의 단락을 야기할 수 있는 제1 전극과 제2 전극 사이의 물리적 접촉을 억제(예를 들어, 방지)하도록 구성될 수 있다. 분리막은 실질적으로 전자적으로 비전도성이 되도록 구성될 수 있으며, 이는 상기 분리막이 전기화학 셀의 단락을 발생시키는 정도를 억제할 수 있다. 특정 실시양태에서, 분리막의 전부 또는 일부는  $10^4$  옴-미터(Ohm-meter) 이상,  $10^5$  이상,  $10^{10}$  이상,  $10^{15}$  이상, 또는  $10^{20}$  옴-미터 이상의 벌크 전기 저항을 갖는 물질로 형성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 벌크 전기 저항은  $10^{50}$  옴-미터 이하일 수 있다. 벌크 전기 저항은 실온(예를 들어, 섭씨 25도)에서 측정할 수 있다.
- [0122] 일부 실시양태에서, 분리막은 고체일 수 있다. 분리막은 전해질 용매가 통과할 수 있도록 다공성일 수 있다. 몇몇 경우, 분리막은 분리막의 기공을 통과하거나 분리막의 기공에 존재할 수 있는 용매를 제외하고는(겔에서와 같은) 용매를 실질적으로 포함하지 않는다. 다른 실시양태에서, 분리막은 겔의 형태일 수 있다.
- [0123] 일부 실시양태에서, 분리막의 다공율은 예를 들어 30 부피% 이상, 40 부피% 이상, 50 부피% 이상, 60 부피% 이상, 70 부피% 이상, 80 부피% 이상, 또는 90 부피% 이상일 수 있다. 특정 실시양태에서, 다공율은 90 부피% 이하, 80 부피% 이하, 70 부피% 이하, 60 부피% 이하, 50 부피% 이하, 40 부피% 이하, 또는 30 부피% 이하이다. 다른 다공율도 가능하다.
- [0124] 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다. 본원에 사용된 다공율은 층 내의 공극 부피를 층의 전체 부피로 나눈 분율을 의미하며, 수은 다공도측정법(porosimetry)을 사용하여 측정된다.
- [0125] 분리막은 다양한 물질로 제조될 수 있다. 일부 실시양태에서, 분리막은 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함한다. 추가로 또는 대안적으로, 분리막은 중합체 물질과 같은 적합한 분리막 물질을 포함할 수 있다. 적합한 중합체 물질의 예로는 폴리올레핀(예컨대, 폴리에틸렌, 폴리(부텐-1), 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트

라플루오로에틸렌), 폴리아민(예컨대, 폴리(에틸렌 이민) 및 폴리프로필렌 이민 (PPI)); 폴리아마이드(예컨대, 폴리아마이드(나일론), 폴리( $\epsilon$ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아마이드)(나일론 66)), 폴리아미드(예컨대, 폴리아미드, 폴리니트릴, 및 폴리(피로멜리트이미드-1,4-다이페닐 에터)(캡톤(등록상표))(노멕스(등록상표))(케블라(등록상표))); 폴리에터 에터 케톤(PEEK); 비닐 중합체(예컨대, 폴리아크릴아마이드, 폴리(2-비닐 피리딘), 폴리(N-비닐피롤리돈), 폴리(메틸시아노아크릴레이트), 폴리(에틸시아노아크릴레이트), 폴리(부틸시아노아크릴레이트), 폴리(이소부틸시아노아크릴레이트), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(2-비닐 피리딘), 비닐 중합체, 폴리클로로트라이플루오로에틸렌, 및 폴리(이소헥실시아노아크릴레이트)); 폴리아세탈; 폴리에스터(예컨대, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리하이드록시부티레이트); 폴리에터(폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리(프로필렌 옥사이드)(PPO), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)(PTMO)); 비닐리덴 중합체(예컨대, 폴리이소부틸렌, 폴리(메틸 스티렌), 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)); 폴리아라마이드(예컨대, 폴리(이미노-1,3-페닐렌 이미노이소프탈로일) 및 폴리(이미노-1,4-페닐렌 이미노테레프탈로일)); 폴리헥테로방향족 화합물(예컨대, 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리벤조비속사졸(PBO) 및 폴리벤조비스티아졸(PBT)); 폴리헥테로환형 화합물(예컨대, 폴리피롤); 폴리우레탄; 페놀성 중합체(예컨대, 페놀-포름알데하이드); 폴리알킨(예컨대, 폴리아세틸렌); 폴리디엔(예컨대, 1,2-폴리부타디엔, 시스 또는 트랜스-1,4-폴리부타디엔); 폴리실록산(예컨대, 폴리(다이메틸실록산)(PDMS), 폴리(다이에틸실록산)(PDES), 폴리다이페닐실록산(PDPS), 및 폴리메틸페닐실록산(PMPS)); 및 무기 중합체(예컨대, 폴리포스파젠, 폴리포스포네이트, 폴리실이란, 폴리실라잔)를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 일부 실시양태에서, 중합체는 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아마이드(예컨대, 폴리아마이드(나일론), 폴리( $\epsilon$ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아마이드)(나일론 66)), 폴리아미드(예컨대, 폴리니트릴, 및 폴리(피로멜리트이미드-1,4-다이페닐 에터)(캡톤(등록상표))(노멕스(등록상표))(케블라(등록상표))), 폴리에터 에터 케톤(PEEK), 및 이들의 조합을 포함하나 이들로 한정되지 않는다.

[0126] 이들 중합체의 기계적 및 전기적 특성(예컨대, 전도도, 비저항)은 공지되어 있다. 따라서, 당업자는 중합체의 기계적 및/또는 전기적 특성(예컨대, 이온 및/또는 전기 전도도/비저항)에 기초하여 적합한 물질을 선택할 수 있고/있거나, 이들 중합체를, 본원의 설명과 함께 당업계의 지식에 기초하여 이온적으로 전도성(예컨대, 단일 이온에 대해 전도성)이 되도록 개질할 수 있다. 예를 들면, 필요한 경우, 상기 열거된 중합체 물질은, 이온 전도도를 증진시키기 위해 염, 예를 들면, 리튬 염(예컨대, LiSCN, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB(Ph)<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 및 LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 및/또는 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0127] 분리막은 다공성일 수 있다. 일부 실시양태에서, 분리막 기공 크기는 예를 들어 5 미크론 미만일 수 있다. 일부 실시양태에서, 기공 크기는 5 미크론 이하, 3 미크론 이하, 2 미크론 이하, 1 미크론 이하, 500 nm 이하, 300 nm 이하, 100 nm 이하 또는 50 nm 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 기공 크기는 50 nm 이상, 100 nm 이상, 300 nm 이상, 500 nm 이상 또는 1 미크론 이상일 수 있다. 다른 값도 가능하다. 상기 범위의 조합(예를 들어, 300 nm 미만 100 nm 이상의 기공 크기)이 또한 가능하다. 특정 실시양태에서, 분리막은 실질적으로 비-다공성일 수 있다.

[0128] 분리막은 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 분리막은 500 nm 이상, 1 미크론 이상, 5 미크론 이상, 10 미크론 이상, 15 미크론 이상, 20 미크론 이상, 25 미크론 이상, 30 미크론 이상 또는 40 미크론 이상의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 분리막의 두께는 50 미크론 이하, 40 미크론 이하, 30 미크론 이하, 20 미크론 이하 또는 10 미크론 이하, 또는 5 미크론 이하이다. 다른 값도 가능하다. 위에서 언급한 범위의 조합도 가능하다.

[0129] 본원에 기재된 분리막 또는 다른 층의 평균 두께는 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 결정된다. 간단히 말해서, 상기 층은 형성 후에 단면을 따라(예를 들어, 층을 절단함으로써) 이미징될 수 있고, 이미지는 SEM에 의해 획득될 수 있다. 평균 두께는 단면을 따라 몇 개의 상이한 위치(예를 들어, 적어도 10개소)에서 샘플의 두께의 평균을 취함으로써 결정될 수 있다. 당업자라면 샘플을 이미징하기 위해 적절한 배율을 선택할 수 있을 것이다.

[0130] 특정 실시양태에서, 보호층은 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물 및/또는 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 복수의 입자를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 이온 전도성 화합물을 포함하는 보호층은 전해질에 실질적으로 불투과성이다. 보호층은 전해질의 존재 하에서 팽윤되지 않도록 구성될 수 있다. 그러나, 다른 실시양태에서, 보호층의 적어도 일부는 전해질의 존재 하에서 팽창될 수 있다. 보호층은 일부 경우

에는 실질적으로 비-다공성일 수 있다. 보호층은 전극에 직접 인접하거나 또는 개재 층(예를 들어, 또 다른 보호층)을 통해 전극에 인접하여 위치될 수 있다. 이제 도 1을 참조하면, 일부 실시양태에서, 물품(12)은 전극(20), 전기활성 표면(20')의 적어도 일부 상에 또는 인접하여 배치된 보호층(32), 및 임의적인 전해질(40)을 포함한다. 다른 실시양태에서, 보호층(32)에 인접한 제2 보호층(도 1c에는 도시되지 않음)이 존재할 수 있다. 일부 실시양태에서, 보호층(32) 및 제2 보호층 중 적어도 하나 또는 둘 다는 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 이온-전도성 층을 포함한다. 다른 구성도 가능하다.

[0131] 일부 실시양태에서 보호층은 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 이온-전도성 층이지만, 다른 물질이 또한 보호층을 형성하기 위해 화학식 (I)의 화합물에 추가로 또는 대안적으로 사용될 수도 있다. 또한, 하나 초과의 보호층이 존재할 수 있는 경우, 각각의 층은 독립적으로 본원에 기재된 하나 이상의 물질로 형성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 보호층은 세라믹 및/또는 유리(예를 들어, 리튬 이온에 전도성인 이온 전도성 세라믹/유리)를 포함한다. 적절한 유리 및/또는 세라믹은 당업계에 공지된 바와 같이 "개질제" 부분 및 "네트워크" 부분을 함유하는 것으로 특성화될 수 있는 것들을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 개질제는 유리 또는 세라믹에 전도성인 금속 이온의 금속 산화물을 포함할 수 있다. 네트워크 부분은 예를 들어 금속 산화물 또는 설파이드와 같은 금속 칼코겐화물을 포함할 수 있다. 리튬 금속 및 다른 리튬-함유 전극의 경우, 리튬 이온을 가로질러 통과시키기 위해 이온 전도성 층을 리튬화하거나 리튬을 함유시킬 수 있다. 이온 전도성 층은 리튬 니트라이드, 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 알루미늄에이트, 리튬 포스페이트, 리튬 인 옥시니트라이드, 리튬 실리콘설파이드, 리튬 게르마노설파이드, 리튬 산화물(예를 들어,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiO}$ ,  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{LiRO}_2$ , 여기서 R은 희토류 금속임), 리튬 란탄 산화물, 리튬 란탄 지르코늄 산화물, 리튬 티탄 산화물, 리튬 보로설파이드, 리튬 알루미늄설파이드, 리튬 포스페이트 및 리튬 포스포설파이드, 및 이들의 조합과 같은 물질을 포함하는 층을 포함할 수 있다. 물질의 선택은 셀에 사용되는 전해질, 애노드 및 캐소드의 특성을 포함하되 이에 국한되지 않는 여러 인자에 따라 달라질 것이다.

[0132] 일련의 실시양태에서, 보호층은 비-전기활성 금속 층이다. 비-전기활성 금속층은 금속 합금 층 예를 들어 특히 리튬 애노드가 사용되는 경우에 리튬화된 금속층을 포함할 수 있다. 금속 합금 층의 리튬 함량은 예를 들어 금속의 특정 선택, 바람직한 리튬 이온 전도도 및 바람직한 금속 합금 층의 가요성에 따라 0.5 중량% 내지 20 중량%로 다양할 수 있다. 이온 전도성 물질에 사용하기에 적합한 금속은 Al, Zn, Mg, Ag, Pb, Cd, Bi, Ga, In, Ge, Sb, As 및 Sn을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 때로는 위에 나열된 것과 같은 금속들의 조합이 이온 전도성 물질에 사용될 수 있다.

[0133] 보호층은 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 보호층은 1 nm 이상, 2 nm 이상, 5 nm 이상, 10 nm 이상, 20 nm 이상, 50 nm 이상, 100 nm 이상, 500 nm 이상, 1 마이크로 이상, 2 마이크로 이상, 또는 5 마이크로 이상의 두께를 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 보호층은 10 마이크로 이하, 5 마이크로 이하, 2 마이크로 이하, 1 마이크로 이하, 500 nm 이하, 100 nm 이하, 50 nm 이하, 20 nm 이하, 10 nm 이하, 5 nm 이하 또는 2 nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 다른 값도 가능하다. 위에서 언급한 범위의 조합도 가능하다.

[0134] 일부 실시양태에서, 보호층은 중합체 층 또는 중합체성 물질을 포함하는 층이다. 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물은 중합체 층에 혼입된다. 전기화학 셀에 사용하기에 적합한 중합체 층은 예를 들어 리튬에 대해 고도로 전도성이고 전자에 대해 최소 전도성일 수 있다. 이러한 중합체는 예를 들어 이온 전도성 중합체, 설폰화된 중합체 및 탄화수소 중합체를 포함할 수 있다. 중합체의 선택은 셀에 사용되는 전해질, 애노드 및 캐소드의 특성을 포함하는 다수의 인자에 좌우될 것이다. 적합한 이온 전도성 중합체는 예를 들어 고체 중합체 전해질에 유용한 것으로 알려진 이온 전도성 중합체 및 리튬 전기화학 셀용 겔 중합체 전해질, 예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드를 포함한다. 적합한 설폰화된 중합체는 예를 들어 설폰화된 실록산 중합체, 설폰화된 폴리스티렌-에틸렌-부틸렌 중합체 및 설폰화된 폴리스티렌 중합체를 포함한다. 적합한 탄화수소 중합체는 예를 들어 에틸렌-프로필렌 중합체, 폴리스티렌 중합체 등을 포함한다.

[0135] 중합체 층은 또한 알킬 아크릴레이트, 글리콜 아크릴레이트, 폴리글리콜 아크릴레이트, 폴리글리콜 비닐 에터 및 폴리글리콜 다이비닐 에터와 같은 단량체의 중합으로부터 형성된 가교결합된 중합체 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 이러한 가교결합된 중합체 물질 중 하나는 폴리다이비닐 폴리(에틸렌 글리콜)이다. 가교결합된 중합체 물질은 이온 전도도를 향상시키기 위해 염 예를 들어 리튬 염을 추가로 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, 중합체 층은 가교결합된 중합체를 포함한다.

[0136] 중합체 층에서 사용하기에 적합할 수 있는 다른 부류의 중합체는, 폴리아민(예컨대, 폴리(에틸렌 이민) 및 폴리프로필렌 이민 (PPI)); 폴리아마이드(예컨대, 폴리아마이드(나일론), 폴리( $\epsilon$ -카프로락탐)(나일론 6), 폴리(헥

사메틸렌 아디프아마이드)(나일론 66)), 폴리이미드(예컨대, 폴리이미드, 폴리니트릴, 및 폴리(피로멜리트이미드-1,4-다이페닐 에터)(캡톤)); 비닐 중합체(예컨대, 폴리아크릴아마이드, 폴리(2-비닐 피리딘), 폴리(N-비닐피롤리돈), 폴리(메틸시아노아크릴레이트), 폴리(에틸시아노아크릴레이트), 폴리(부틸시아노아크릴레이트), 폴리(이소부틸시아노아크릴레이트), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 플루오라이드), 폴리(2-비닐 피리딘), 비닐 중합체, 폴리클로로트라이플루오로 에틸렌, 및 폴리(이소헥시실시아노아크릴레이트)); 폴리아세탈; 폴리올레핀s (예컨대, 폴리(부텐-1), 폴리(n-펜텐-2), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌); 폴리에스터(예컨대, 폴리카보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리하이드록시부티레이트); 폴리에터 (폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO), 폴리(프로필렌 옥사이드)(PPO), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)(PTMO)); 비닐리덴 중합체(예컨대, 폴리이소부틸렌, 폴리(메틸 스티렌), 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)); 폴리아라마이드(예컨대, 폴리(이미노-1,3-페닐렌 이미노이소프탈로일) 및 폴리(이미노-1,4-페닐렌 이미노테레프탈로일)); 폴리헥테로방향족 화합물(예컨대, 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리벤조비속사졸(PBO) 및 폴리벤조비스티아졸(PBT)); 폴리헥테로환형 화합물(예컨대, 폴리피롤); 폴리우레탄; 페놀성 중합체(예컨대, 페놀-포름알데하이드); 폴리알킨(예컨대, 폴리아세틸렌); 폴리디엔(예컨대, 1,2-폴리부타디엔, 시스 또는 트랜스-1,4-폴리부타디엔); 폴리실록산(예컨대, 폴리(다이메틸실록산)(PDMS), 폴리(다이에틸실록산)(PDES), 폴리다이페닐실록산(PDPS), 및 폴리메틸페닐실록산(PMPS)); 및 무기 중합체(예컨대, 폴리포스파젠, 폴리포스포네이트, 폴리실이란, 폴리실라잔)을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 이들 중합체의 기계적 및 전기적 특성(예컨대, 전도도, 저항률)은 공지되어 있다. 따라서, 당업자는 예를 들어 중합체의 기계적 및/또는 전기적 특성(예컨대, 이온 및/또는 전기 전도도)에 기초하여 리튬 배터리에 사용하기에 적합한 물질을 선택할 수 있고/있거나, 이들 중합체를, 본원의 설명과 함께 당업계의 지식에 기초하여 이온 전도성(예컨대, 단일 이온에 대해 전도성) 및/또는 전기 전도성이 되도록 개질할 수 있다. 예를 들면, 필요한 경우, 상기 열거된 중합체 물질은, 이온 전도도를 증진시키기 위해 염, 예를 들면, 리튬 염(예컨대, LiSCN, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB(Ph)<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 및 LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)를 추가로 포함할 수 있다.

[0137] 중합체성 물질은 예를 들어 중합체 블렌드 성분들의 양을 조절하거나 가교결합(존재하는 경우)의 정도 등을 조정하여 적절한 물리적/기계적 특성을 가지도록 선택되거나 제형화될 수 있다.

[0138] 일부 실시양태에서, 복합체 층은 중합체 물질 및 본원에 기재된 이온 전도성 화합물(예를 들어, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물)을 포함한다. 이러한 복합체 층은 예를 들어 중합체 물질 및 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 기관 상에 공-분무(예를 들어, 에어로졸 침착을 통해)하는 단계; 상기 중합체 물질 및 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 슬러리, 용액 또는 현탁액으로부터 상기 복합체 층을 캐스팅하는 단계; 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 입자를 중합체 물질을 포함하는 중합체 층 내로 가압하는 단계; 및/또는 중합체 물질로 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 층의 기공을 채우는 단계를 포함하는 임의의 적합한 방법에 의해 형성될 수 있다. 복합체 층을 형성하기 위한 다른 방법도 가능하며 당업계에 일반적으로 공지되어 있다. 복합체 층은 본원에 기재된 전기화학 셀의 임의의 적합한 구성요소 예컨대 보호층에 사용될 수 있다. 이러한 복합체 층을 형성하기 위한 이들 및 다른 방법은 2015년 5월 20일자로 출원되고 "전극용 보호층"이라는 명칭의 미국 가출원 제62/164,200호에 보다 상세히 기술되어 있으며, 이를 그 전체로 본원에 참고로 인용한다.

[0139] 본원에 기재된 바와 같이, 특정 실시양태에서, 전기화학 셀은 전해질(예를 들어, 도 1b 및 1c의 전해질(40))을 포함한다. 전기화학 또는 배터리 셀에서 사용 되는 전해질은 이온의 저장 및 전달을 위한 매질로서 기능할 수 있고, 고체 전해질 및 겔 전해질의 특별한 경우에, 이들 물질은 추가로 애노드와 캐소드 사이의 분리막로서 기능할 수 있다. 상기 물질이 애노드와 캐소드 사이의 이온(예를 들어, 리튬 이온)의 전달을 촉진하는 한, 이온을 저장하고 전달할 수 있는 임의의 적합한 액체, 고체 또는 겔 물질이 사용될 수 있다. 전해질은 전자적으로 비전도성이어서 애노드와 캐소드 사이의 단락을 방지할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전해질은 비-고체 전해질을 포함할 수 있다.

[0140] 일부 실시양태에서, 전해질은 특정 두께를 갖는 층의 형태이다. 전해질 층은 예를 들어 1 미크론 이상, 5 미크론 이상, 10 미크론 이상, 15 미크론 이상, 20 미크론 이상, 25 미크론 이상, 30 미크론 이상, 40 미크론 이상, 50 미크론 이상, 70 미크론 이상, 100 미크론 이상, 200 미크론 이상, 500 미크론 이상, 또는 1 mm 이상의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 전해질 층의 두께는 1 mm 이하, 500 미크론 이하, 200 미크론 이하, 100 미크론 이하, 70 미크론 이하, 50 미크론 이하, 40 미크론 이하, 30 미크론 이하, 20 미크론 이하, 10 미크론 이하, 또는 50 미크론 이하이다. 다른 값도 가능하다. 위에서 언급한 범위의 조합도 가능하다.



- [0141] 일부 실시양태에서, 전해질은 비-수성 전해질을 포함한다. 적합한 비-수성 전해질은 액체 전해질, 겔 중합체 전해질 및 고체 중합체 전해질과 같은 유기 전해질을 포함할 수 있다. 이들 전해질은 임의적으로 본원에 기재된 하나 이상의 이온성 전해질 염을 (예를 들어, 이온 전도도를 제공하거나 향상시키기 위해) 포함할 수 있다. 유용한 비-수성 액체 전해질 용매의 예로는 비-수성 유기 용매 예를 들어 N-메틸 아세트아미드, 아세트니트릴, 아세탈, 케탈, 에스터(예를 들어, 카본산의 에스터), 카보네이트(예를 들어, 에틸렌 카보네이트, 다이메틸 카보네이트), 설펜, 설파이트, 설펜란, 설펜이미드(예를 들어, 비스(트라이플루오로메탄)설펜이미드 리튬 염), 지방족 에터, 비환형 에터, 환형 에터, 글라임, 폴리에터, 포스페이트 에스터(예를 들어, 헥사플루오로포스페이트), 실록산, 다이옥솔란, N-알킬피롤리돈, 니트레이트 함유 화합물, 이들의 치환된 형태 및 이들의 블렌드가 포함되나, 이들에 한정되지 않는다. 사용될 수 있는 비환형 에터의 예는 다이에틸 에터, 다이프로필 에터, 다이부틸 에터, 다이메톡시메탄, 트라이메톡시메탄, 1,2-다이메톡시에탄, 다이에톡시에탄, 1,2-다이메톡시프로판 및 1,3-다이메톡시프로판을 포함하나 이들에 한정되지 않는다. 사용될 수 있는 환형 에터의 예는 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥산, 1,3-다이옥솔란 및 트라이옥산을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 사용될 수 있는 폴리에터의 예로는 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(다이글라임), 트라이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(트라이글라임), 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(테트라글라임), 고급 글라임, 에틸렌 글리콜 다이비닐 에터, 다이에틸렌 글리콜 다이비닐 에터, 트라이에틸렌 글리콜 다이비닐 에터, 다이프로필렌 글리콜 다이메틸 에터 및 부틸렌 글리콜 에터가 포함되나 이들에 한정되지 않는다. 사용될 수 있는 설펜의 예는 설펜란, 3-메틸 설펜란 및 3-설펜렌을 포함하지만 이들에 한정되지 않는다. 전술한 것들의 플루오르화된 유도체가 또한 액체 전해질 용매로서 유용하다.
- [0142] 일부 경우에, 본원에 기재된 용매들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 용매 혼합물은 1,3-다이옥솔란 및 다이메톡시에탄, 1,3-다이옥솔란 및 다이에틸렌글리콜 다이메틸 에터, 1,3-다이옥솔란 및 트라이에틸렌글리콜 다이메틸 에터, 및 1,3-다이옥솔란 및 설펜란으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 혼합물 중의 두 용매의 중량비는, 일부 경우에, 5 중량%:95 중량% 내지 95 중량%:5 중량% 범위일 수 있다.
- [0143] 적합한 겔 중합체 전해질의 비-제한적인 예는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리에터, 설펜화된 폴리이미드, 퍼플루오르화된 멤브레인(NAFION 수지), 폴리다이비닐 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 이들의 유도체, 이들의 공중합체, 이들의 가교결합된 및 네트워크 구조, 및 이들의 블렌드를 포함한다.
- [0144] 일부 실시양태에서, 비-수성 전해질은 하나 이상의 리튬 염을 포함한다. 예를 들어, 일부 경우에, 하나 이상의 리튬 염은  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ , 리튬 비스-옥살라토보레이트,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ,  $\text{Li}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ (여기서, n은 1 내지 20의 정수), 및  $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{QLi}$ (여기서, n은 1 내지 20의 정수이고, Q가 산소 또는 황으로부터 선택되는 경우, m은 1이고, X가 질소 또는 인로부터 선택되는 경우, m은 2이고, Q가 탄소 또는 규소로부터 선택되는 경우, m은 3임)로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0145] 일부 경우에, 전해질은 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 고체 전해질 층이다. 도 1d를 참조하면, 일 실시양태에서, 물품(13)은 전극(20)(예를 들어, 애노드 또는 캐소드) 및 전극(20)과 직접 접촉하는 고체 전해질(42)을 포함한다. 특정 실시양태에서, 도 1e에 도시된 바와 같이, 물품(14)은 각각 제1 전극 표면(20') 및 제2 전극 표면(22')에서 고체 전해질(42)과 직접 접촉하는 전극(20)(예를 들어, 캐소드) 및 전극(22)(예를 들어, 애노드)을 포함한다. 고체 전해질은 예를 들어 전기화학 셀에서 유기 또는 비-수성 액체 전해질을 대체할 수 있다.
- [0146] 고체 중합체 전해질에 적합할 수 있는 다른 물질의 비-제한적인 예는 폴리에터, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 이들의 유도체, 이들의 공중합체, 이들의 가교-결합된 및 네트워크 구조, 및 이들의 블렌드를 포함한다.
- [0147] 고체 전해질 층(예를 들어, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 고체 전해질 층)은 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 고체 전해질 층은 5 nm 이상, 10 nm 이상, 20 nm 이상, 50 nm 이상, 100 nm 이상, 200 nm 이상, 500 nm 이상, 1 마이크로 이상, 5 마이크로 이상, 10 마이크로 이상, 15 마이크로 이상, 20 마이크로 이상, 25 마이크로 이상, 30 마이크로 이상, 또는 40 마이크로 이상의 두께를 갖는다. 일부 실시양태에서, 고체 전해질 층의 두께는 50 마이크로 이하, 40 마이크로 이하, 30 마이크로 이하, 20 마이크로 이하, 10 마이크로 이하, 5 마이크로 이하, 1 마이크로 이하, 500 nm 이하, 200 nm 이하, 100 nm 이하, 50 nm 이하, 20 nm 이하 또는 10 nm 이하이다. 다른 값도 가능하다. 상기 언급된 범위의 조합도 또한 가능하다(예를 들어, 10 nm 이상 50 미

크론 이하, 10 nm 이상 1 마이크로 이하, 100 nm 이상 2 마이크로 이하, 500 nm 이상 10 마이크로 이하, 1 마이크로 이상 25 마이크로 이하, 15 마이크로 이상 40 마이크로 이하, 25 마이크로 이상 50 마이크로 이하).

[0148] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 전극은 캐소드(예를 들어, 전기화학 셀의 캐소드)일 수 있다. 일부 실시양태에서, 캐소드와 같은 전극은 화학식 (I)의 화합물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 본원에 기재된 바와 같이 캐소드 상에 침착된다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 (예를 들어, 캐소드의 형성 전에 캐소드 활성 전극 물질과 혼합함으로써) 캐소드에 혼입된다.

[0149] 일부 실시양태에서, 캐소드 내의 전기활성 물질은 화학식 (I)의 화합물을 포함한다. 즉, 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물은 캐소드의 활성 전극 중일 수 있다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 리튬 인터칼레이션 화합물(예를 들어, 격자 부위 및/또는 격자간 부위에 리튬 이온을 가역적으로 삽입할 수 있는 화합물)이다. 일부 실시양태에서, 캐소드는 화학식 (I)의 이온 전도성 화합물을 포함하는 인터칼레이션 전극일 수 있다. 예시적인 실시양태에서, 캐소드는  $\text{Li}_{16}\text{S}_{15}\text{MP}_2$ 를 포함한다. 다른 예시적인 실시양태에서, 캐소드는  $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{MP}_2$ 를 포함한다. 또 다른 예시적인 실시양태에서, 캐소드는  $\text{Li}_{21}\text{S}_{17.5}\text{SiP}_2$ 를 포함한다. 또 다른 예시적인 실시양태에서, 캐소드는  $\text{Li}_{22}\text{S}_{18}\text{SiP}_2$ 를 포함한다. 또 다른 예시적인 실시양태에서, 캐소드는  $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{MP}_2$ 를 포함한다. 상기 기재된 것 이외에 또는 대안으로 다른 이온 전도성 화합물의 혼입도 가능하다.

[0150] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 캐소드 내의 전기활성 물질은 전체 캐소드 중량 대비 약 30 중량% 이상, 약 40 중량% 이상, 약 50 중량% 이상, 약 60 중량% 이상, 약 70 중량% 이상, 약 80 중량% 이상, 약 85 중량% 이상, 약 90 중량% 이상, 약 95 중량% 이상 또는 약 98 중량% 이상의 양으로 캐소드에 존재한다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 캐소드 내의 전기활성 물질은 전체 캐소드 중량 대비 약 100 중량% 이하, 약 99 중량% 이하, 약 98 중량% 이하, 약 95 중량% 이하, 약 90 중량% 이하, 약 85 중량% 이하, 약 80 중량% 이하, 약 70 중량% 이하, 약 60 중량% 이하 또는 약 50 중량% 이하의 양으로 캐소드에 존재한다. 상기 언급된 범위의 조합(예를 들어, 약 40 중량% 이상 약 95 중량% 이하)이 또한 가능하다. 다른 범위도 가능하다.

[0151] 전기활성 물질(예를 들어, 알칼리 금속 이온)의 이온을 인터칼레이션할 수 있고 전극(예컨대, 캐소드)에 포함될 수 있는 적합한 물질의 추가적인 비-제한적 예는 옥사이드, 티타늄 설파이드 및 철 설파이드를 포함한다. 구체적인 예는  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{CoPO}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{MnPO}_4$  및  $\text{Li}_x\text{NiPO}_4$ (여기서,  $(0 < x = 1)$ ), 및  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (여기서,  $(x + y + z = 1)$ )를 포함한다.

[0152] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 전기화학 셀의 캐소드 내의 캐소드 활성 물질로서 사용하기 위한 활성 전극 물질은 전기활성 전이 금속 칼코겐화물, 전기활성 전도성 중합체, 황, 탄소 및/또는 이들의 조합을 포함할 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 본원에 사용된 용어 "칼코겐화물"은 산소, 황 및 셀레늄 원소 중 하나 이상을 함유하는 화합물에 관한 것이다. 적합한 전이 금속 칼코겐화물의 예는 Mn, V, Cr, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os 및 Ir로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속의 전기활성 산화물, 설파이드 및 셀레나이드를 포함하지만, 이들에 한정되지 않는다. 일 실시양태에서, 전이 금속 칼코겐화물은 니켈, 망간, 코발트 및 바나듐의 전기활성 산화물 및 철의 전기활성 설파이드로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 캐소드는 전기활성 중으로서 황, 설파이드 및/또는 폴리설파이드 원소를 포함할 수 있다.

[0153] 일 실시양태에서, 캐소드는 이산화망간, 요오드, 실버 크로메이트, 은 옥사이드 및 바나듐 펜톡사이드, 구리 옥사이드, 구리 옥시포스페이트, 납 설파이드, 구리 설파이드, 철 설파이드, 납 비스무테이트, 비스무트 트라이옥사이드, 코발트 다이옥사이드, 염화 구리, 이산화망간 및 탄소 중 하나 이상을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 캐소드 활성층은 전기활성 전도성 중합체를 포함한다. 적합한 전기활성 전도성 중합체의 예는 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리페닐렌, 폴리티오펜 및 폴리아세틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 전기활성 및 전기 전도성 중합체를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 전도성 중합체의 예는 폴리피롤, 폴리아닐린 및 폴리아세틸렌을 포함한다.

[0154] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 전기화학 셀에서 캐소드 활성 물질로서 사용하기 위한 활성 전극 물질은 전기활성 황-함유 물질(예를 들어, 리튬-황 전기화학 셀)을 포함한다. 본원에 사용된 "전기활성 황-함유 물질"은 전기화학적 활성이 황 원자 또는 잔기의 산화 또는 환원을 수반하는 임의의 형태의 황 원소를 포함하는 캐소드 활성 물질에 관한 것이다. 본 발명의 실시예에 유용한 전기활성 황-함유 물질의 성질은 당업계에 공지된 바와 같이 광범위하게 변할 수 있다. 예를 들어, 일 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 원소 황을 포함한다. 다른 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 원소 황과 황-함유 중합체의 혼합물을 포함한다. 따라서, 적합한 전기

활성 황-함유 물질은 비-제한적으로 황 원소, 및 황 원자 및 탄소 원자를 포함하는 유기 물질을 포함할 수 있으며, 이는 중합체성일 수도 있고 아닐 수도 있다. 적절한 유기 물질은 헤테로원자, 전도성 중합체 단편, 복합체 및 전도성 중합체를 추가로 포함하는 것들을 포함한다.

- [0155] 특정 실시양태에서, 황-함유 물질(예를 들어, 산화된 형태)은 공유결합 Sm 잔기, 이온성 Sm 잔기 및 이온성 Sm<sup>2+</sup>-잔기(여기서, m은 3 이상의 정수임)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리설파이드 잔기(Sm)를 포함한다. 일부 실시양태에서, 황-함유 중합체의 폴리설파이드 잔기(Sm)의 m은 6 이상의 정수 또는 8 이상의 정수이다. 일부 경우에, 황-함유 물질은 황-함유 중합체일 수 있다. 일부 실시양태에서, 황-함유 중합체는 중합체 주쇄를 갖고 폴리설파이드 잔기(Sm)는 측쇄로서의 말단 황 원자 중 하나 또는 둘 모두에 의해 중합체 주쇄에 공유 결합된다. 특정 실시양태에서, 황-함유 중합체는 중합체 주쇄를 갖고, 폴리설파이드 잔기(Sm)는 폴리설파이드 잔기의 말단 황 원자의 공유결합에 의해 중합체 주쇄에 혼입된다.
- [0156] 일부 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 50 중량% 초과 황을 포함한다. 특정 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 75 중량% 초과 황(예를 들어, 90 중량% 초과 황)을 포함한다.
- [0157] 당업자에게 공지된 바와 같이, 본원에 기재된 전기활성 황-함유 물질의 성질은 광범위하게 변할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 원소 황을 포함한다. 특정 실시양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 원소 황과 황-함유 중합체의 혼합물을 포함한다.
- [0158] 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 전기화학 셀은 캐소드 활성 물질로서 황을 포함하는 하나 이상의 캐소드를 포함한다. 일부 이러한 실시양태에서, 캐소드는 캐소드 활성 물질로서 원소 황을 포함한다. 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 화학식 (I)의 화합물이 캐소드 활성 물질과 상이하고 애노드 활성 물질과 상이하도록 선택된다.
- [0159] 본원에 기재된 바와 같이, 전기화학 셀 또는 전기화학 셀에 사용하기 위한 물질은 애노드 활성 물질을 포함하는 전극(예를 들어, 애노드)을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 층은 애노드 상에 침착된다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 (예를 들어, 애노드의 형성 이전에 활성 전극 물질과 혼합됨으로써) 전극에 혼입된다.
- [0160] 일부 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 전체 애노드 중량 대비 약 40 중량% 이상, 약 50 중량% 이상, 약 60 중량% 이상, 약 70 중량% 이상, 약 80 중량% 이상, 또는 약 85 중량% 이상의 양으로 애노드에 존재할 수 있다. 특정 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 전체 애노드 중량 대비 약 90 중량% 이하, 약 85 중량% 이하, 약 80 중량% 이하, 약 70 중량% 이하, 약 60 중량% 이하, 또는 약 50 중량% 이하의 양으로 애노드에 존재할 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합(예를 들어, 약 40 중량% 이상 약 90 중량% 이하)이 또한 가능하다. 다른 범위도 가능하다. 일부 실시양태에서, 총 애노드 중량은 애노드 활성층 자체 또는 임의의 보호층을 포함하는 애노드 활성 물질로서 측정될 수 있다.
- [0161] 본원에 기재된 전기화학 셀에서 캐소드 활성 물질로서 사용하기에 적합한 활성 전극 물질은 전도성 기판 상에 침착된 리튬 호일 및 리튬과 같은 리튬 금속, 리튬 합금(예를 들어, 리튬-알루미늄 합금 및 리튬-주석 합금) 및 그래파이트를 포함하나 이들에 한정되지 않는다. 리튬은 하나의 필름으로서 또는 임의적으로는 본원에 기재된 세라믹 물질 또는 이온 전도성 물질과 같은 보호 물질에 의해 분리된 수 개의 필름으로서 함유될 수 있다. 적절한 세라믹 물질은 실리카, 알루미늄 또는 리튬 함유 유리질 물질 예를 들어 리튬 포스페이트, 리튬 알루미늄이트, 리튬 실리케이트, 리튬 인 옥시니트라이드, 리튬 탄탈 옥사이드, 리튬 알루미늄노셀파이드, 리튬 티탄 옥사이드, 리튬 실코셀파이드, 리튬 게르마노셀파이드, 리튬 알루미늄노셀파이드, 리튬 보로셀파이드 및 리튬 포스포셀파이드, 및 이들 중 둘 이상의 조합을 포함한다. 본원에 기재된 실시양태에서 사용하기에 적합한 리튬 합금은 리튬 및 알루미늄, 마그네슘, 실리콘(Si), 인듐 및/또는 주석의 합금을 포함할 수 있다. 이들 물질이 일부 실시양태에서 바람직할 수 있지만, 다른 셀 화학이 또한 고려된다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 특정 전극(예를 들어, 애노드)은 일부 경우에 다른 알칼리 금속(예를 들어, 1족 원자)을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 애노드는 하나 이상의 결합체 물질(예를 들어, 중합체 등)을 포함할 수 있다.
- [0162] 다른 실시양태에서, 규소-함유 또는 규소-계 애노드가 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 애노드의 두께는 예를 들어 2 내지 200 마이크로미터로 다양할 수 있다. 예를 들어, 애노드는 200 마이크로미터, 100 마이크로미터, 50 마이크로미터, 25 마이크로미터, 10 마이크로미터 또는 5 마이크로미터의 두께를 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 애노드는 2 마이크로미터 이상, 5 마이크로미터 이상, 10 마이크로미터 이상, 25 마이크로미터 이상, 50 마이크로미터 이상, 100 마이크로미터 이상, 또는 150 마이크로미터 이상의 두께를 가질 수 있다. 상기 언급된 범위의 조합도 가능하다(예를 들어, 2 마이크로미터 이상

200 마이크로 이하, 2 마이크로 이상 100 마이크로 이하, 5 마이크로 이상 50 마이크로 이하, 5 마이크로 이상 25 마이크로 이하, 또는 10 마이크로 이상 25 마이크로 이하). 다른 범위도 가능하다. 두께의 선택은 원하는 리튬의 과잉량, 사이클 수명 및 캐소드 전극의 두께와 같은 셀 설계 파라미터에 의존할 수 있다.

[0163] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 전기화학 셀은 적어도 하나의 집전체를 포함한다. 집전체에 대한 물질은, 일부 경우에, 금속(예를 들어, 구리, 니켈, 알루미늄, 부동태화된 금속 및 다른 적절한 금속), 금속화된 중합체, 전기 전도성 중합체, 내부에 전도성 입자가 분산된 중합체 및 기타 적절한 물질로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 집전체는 물리적 기상 증착, 화학적 기상 증착, 전기화학 침착, 스퍼터링, 닥터 블레이딩, 플래시 증발 또는 선택된 물질에 대한 임의의 다른 적절한 침착 기술을 사용하여 전극층 상에 침착된다. 일부 경우에, 집전체는 개별적으로 형성되어 전극 구조에 결합될 수 있다. 그러나, 일부 실시양태에서, 전기활성 층과 분리된 집전체는 존재하지 않을 수도 있거나 필요하지 않을 수도 있음을 알아야 한다.

[0164] 일부 실시양태에서, 전기화학 셀은 리튬 또는 규소-계 애노드, 캐소드(예를 들어, 전기활성 황-함유 물질을 포함하는 캐소드, 인터칼레이션 캐소드) 및 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 고체 전해질 층을 포함한다. 전기화학 셀은 본원에 기재된 다른 성분들을 포함할 수 있다.

[0165] 특정 실시양태에서, 전기화학 셀은 리튬 또는 규소-계 애노드, 캐소드(예를 들어, 전기활성 황-함유 물질을 포함하는 캐소드, 인터칼레이션 캐소드), 액체 전해질, 및 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 보호층을 포함한다. 전기화학 셀은 본원에 기재된 다른 성분들을 포함할 수 있다.

[0166] 일부 실시양태에서, 전기화학 셀은 리튬 또는 규소-계 애노드, 캐소드(예를 들어, 전기활성 황-함유 물질을 포함하는 캐소드, 인터칼레이션 캐소드), 액체 전해질 및 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 분리막을 포함한다. 전기화학 셀은 본원에 기재된 다른 성분들을 포함할 수 있다.

[0167] 특정 실시양태에서, 전기화학 셀은 리튬 또는 규소-계 애노드, 인터칼레이션된 캐소드(예를 들어, 인터칼레이션 종으로서 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 캐소드) 및 전해질(예를 들어, 액체 전해질)을 포함한다. 전기화학 셀은 본원에 기재된 다른 성분들을 포함할 수 있다.

[0168] 하기 실시예는 본 발명의 특정 실시양태를 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 전체 범위를 예시하지는 않는다.

#### [0169] 실시예 1

[0170] 본 실시예는 화학식 (I):  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$  (여기서, x는 5 내지 14이고, y 및 z는 0.5 내지 1이고, w는 y, 1.5y 또는 2y이고, M은 Si임)에서와 같은 화학식을 갖는 각종 이온 전도성 화합물의 전도도 및 조성을 기술한다. 비고용 화합물,  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+7}\text{GeP}_2$ 도 형성하였다.

[0171]  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{SiS}_2$ (또는  $\text{GeS}_2$ ),  $\text{P}_2\text{S}_5$ 를 혼합하거나  $\text{Li}_2\text{S}$ , Si(또는 Ge),  $\text{S}_8$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$  또는  $\text{Li}_2\text{S}$ , Si,  $\text{S}_8$ , P와 같은 상이한 전구체를 화학량론에 따라 사용하여 이온 전도성 화합물을 형성함으로써 하기 표 1에 열거된 화합물을 형성하였다. 혼합물을 볼 밀링(ball milling)에 의해 혼합하였다. 혼합물을 불활성 대기(예를 들어, 아르곤) 하에서 밀폐된 용기에서 밀봉하고 12 내지 16시간 동안 700°C로 가열하였다. 이어서 용기를 실온으로 냉각시키고 물질을 분말 형태로 분쇄하였다.

[0172] 도 2는 화학식  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+7}\text{SiP}_2$ 을 갖는 이온 전도성 화합물의 입자의 전도도를 도시한 것으로 하기 표 1에 요약하였다. 표 1은 또한 비고용 화합물  $\text{Li}_{24}\text{GeP}_2\text{S}_{19}$ 의 입자를 포함한다. 평균 이온 전도도는 최대 4 톤/cm<sup>2</sup>의 압력으로 2개의 구리 실린더 사이에서 입자를 가압하고, 평균 이온 전도도의 변화가 샘플에서 더 이상 관찰되지 않을 때까지 25°C, 500 kg/cm<sup>2</sup> 압력 증분 단위로 1 kHz에서 작동하는 전도성 브리지를 사용하여 전도도를 결정함으로써 측정하였다.



표 1

	x	[S/cm]
$\text{Li}_{10}\text{S}_{12}\text{SiP}_2$	5	$6.76 \times 10^{-4}$
$\text{Li}_{12}\text{S}_{13}\text{SiP}_2$	6	$8.0 \times 10^{-4}$
$\text{Li}_{16}\text{S}_{15}\text{SiP}_2$	8	$1.9 \times 10^{-3}$
$\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{SiP}_2$	10	$2.93 \times 10^{-3}$
$\text{Li}_{21}\text{S}_{17}\text{Si}_2\text{P}$	10.5	$2 \times 10^{-3}$
$\text{Li}_{21}\text{S}_{17.5}\text{SiP}_2$	10.5	$2.30 \times 10^{-3}$
$\text{Li}_{22}\text{S}_{18}\text{SiP}_2$	11	$3.2 \times 10^{-3}$
$\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{SiP}_2$	12	$2.83 \times 10^{-3}$
$\text{Li}_{28}\text{S}_{21}\text{SiP}_2$	14	$2.2 \times 10^{-3}$
$\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{GeP}_2$	12	$3.1 \times 10^{-3}$

[0173]

[0174]

XRD 패턴은  $\text{Li}_{20}\text{SiP}_2\text{S}_{17}$  입자(도 3) 및  $\text{Li}_{24}\text{SiP}_2\text{S}_{19}$  입자(도 4)가  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  입자와 상이한 구조를 가짐을 나타낸다.

[0175]

$\text{Li}_{20}\text{SiP}_2\text{S}_{17}$  및  $\text{Li}_{24}\text{SiP}_2\text{S}_{19}$ 는 유사한 XRD 패턴을 가지며, 이들은 훨씬 덜 눈에 띄는 위성 피크를 보이는데, 이는 이들 구조가  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  및  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 에 대해 보고된 것과 비교하여 구조 내에서 보다 높은 배향성(예를 들어, 각각 입방 격자를 가짐) 및 보다 높은 결정화도를 가짐을 시사한다. 또한,  $\text{Li}_2\text{S}$ 의 무시할 수 있는 특징(예를 들어,  $\text{Li}_2\text{S}$ 에 대한 표준 피크 위치)이 각각의 스펙트럼에 나타나는데, 이는 (예를 들어, 출발 화합물들의 단순한 기계적 혼합물이 아닌) 화학 반응이 일어났음을 나타낸다.

[0176]

실시예 2

[0177]

본 실시예는 전해질의 존재 하에서의 이온 전도성 화합물  $\text{Li}_{20}\text{SiP}_2\text{S}_{17}$ 의 안정성을 입증한다.

[0178]

도 5는 40°C에서 3주 동안 LP30 전해질(1:1 비율의 에틸 카보네이트와 다이메틸 카보네이트의 1M  $\text{LiPF}_6$ )에 침지 전후의  $\text{Li}_{20}\text{SiP}_2\text{S}_{17}$  입자로부터의 XRD 패턴을 보여준다. XRD 패턴은 전해질 침지 전후에 매우 유사한 구조를 나타낸다.

[0179]

실시예 3

[0180]

본 실시예는 본원에 기재된 이온 전도성 화합물의 존재 하에서 리튬의 안정성을 입증한다.

[0181]

리튬의 존재 하에서의 안정성은 2개의 리튬 금속 호일 사이에 이온 전도성 화합물(예를 들어,  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{20}\text{SiP}_2\text{S}_{17}$  또는  $\text{Li}_{24}\text{SiP}_2\text{S}_{19}$ , 예를 들어 평균 두께는 0.5 내지 2 mm임)의 입자의 펠렛을 위치시킨 샌드위치 구조를 사용하여 시험하였다.

[0182]

샌드위치 구조  $\text{Li}/\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}$ 에서, 리튬 금속은 시간이 지남에 따라 소비되었으며, 이는 상기 물질이 리튬 금속에 대해 안정하지 못함을 나타낸다. 각각  $\text{Li}_{20}\text{SiP}_2\text{S}_{17}$  또는  $\text{Li}_{24}\text{SiP}_2\text{S}_{19}$ , 예를 들어  $\text{Li}/\text{Li}_{20}\text{SiP}_2\text{S}_{17}/\text{Li}$  및  $\text{Li}/\text{Li}_{24}\text{SiP}_2\text{S}_{19}/\text{Li}$ 을 혼합시킨 구조는  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ 와 비교하여 리튬 금속 다음으로 개선된 안정성을 나타내었다. 안정성은 또한 구조(예를 들어,  $\text{Li}/\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}$ )를 열어 펠렛 층의 변화를 관찰함으로써 정성적으로 확인되었다.

[0183]

실시예 4

[0184]

본 실시예는 화학식  $\text{Li}_{21}\text{S}_{17}\text{GaP}_2$ (즉, 화학식 (I):  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$ , 여기서 x는 10.5이고, y는 1이고, w는 1.5y이고, z는 1이고, M은 Ga임)을 갖는 이온 전도성 화합물의 전도도 및 구조를 기술한다.

- [0185]  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{GaS}_2$  및  $\text{P}_2\text{S}_5$ 를 혼합하여 이온 전도성 화합물을 형성하였다. 혼합물을 볼 밀링에 의해 혼합하였다. 혼합물을 불활성 대기(예를 들어, 아르곤) 하에서 밀폐된 용기에서 밀봉하고 12 내지 16시간 동안  $700^\circ\text{C}$ 로 가열하였다. 이어서, 용기를 실온으로 냉각시키고, 물질을 분말 형태로 분쇄하여  $\text{Li}_{21}\text{Si}_{17}\text{GaP}_2$ 를 형성하였다.
- [0186]  $\text{Li}_{21}\text{Si}_{17}\text{GaP}_2$ 의 평균 이온 전도도는  $1.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이었다. 평균 이온 전도도가 최대 4 톤/ $\text{cm}^2$ 의 압력으로 2개의 구리 실린더 사이에서 입자를 가압하고, 평균 이온 전도도의 변화가 샘플에서 더 이상 관찰되지 않을 때까지  $25^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ kg/cm}^2$  압력 증분 단위로 1 kHz에서 작동하는 전도성 브리지를 사용하여 전도도를 결정함으로써 측정하였다.
- [0187] 실시예 5
- [0188] 본 실시예는 전해질의 존재 하에서의 이온 전도성 화합물  $\text{Li}_{22}\text{SiP}_2\text{S}_{18}$ 의 안정성을 입증한다.
- [0189] 도 6은  $40^\circ\text{C}$ 에서 2주 동안 유기 액체 카보네이트-계 전해질에 침지 전후의  $\text{Li}_{22}\text{SiP}_2\text{S}_{18}$  입자로부터의 XRD 패턴을 보여준다. XRD 패턴은 전해질 침지 전후에 매우 유사한 구조를 나타내는데, 이는 상기 전해질에서 화합물이 안정하다는 것을 보여준다.
- [0190] 비교예 5
- [0191] 본 비교예는 전해질의 존재 하에서의 이온 전도성 화합물  $\text{Li}_{18}\text{P}_3\text{S}_{15}\text{Br}_3$ 의 안정성을 입증한다.
- [0192] 도 7은  $40^\circ\text{C}$ 에서 2주 동안 유기 액체 카보네이트-계 전해질에 침지시키기 전후의  $\text{Li}_{18}\text{P}_3\text{S}_{15}\text{Br}_3$  입자로부터의 XRD 패턴을 도시한다. 입자 주위에 백색의 두꺼운 분말이 형성되었다. XRD 패턴 및 백색 분말은  $\text{Li}_{18}\text{P}_3\text{S}_{15}\text{Br}_3$  입자가 전해질과 반응했음을 시사한다.
- [0193] 실시예 6
- [0194] 본 실시예는 화학식  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$ (여기서, x는 5.5 내지 10.5이고, y 및 z는 0.5 내지 2이고, w는 y, 1.5y 또는 2y이고, M은 Si, Al, La, B 및/또는 Ga임)를 갖는 다양한 이온 전도성 화합물의 전도도 및 조성을 기술한다.
- [0195] 화학식  $\text{Li}_{21}\text{AlSi}_2\text{S}_{16}$ (P를 Al로 치환)을 갖는 비교용 화합물도 형성하였다.
- [0196]  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{SiS}_2$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ 를 혼합하고/하거나  $\text{Li}_2\text{S}$ , Si(또는 Al, La, B 및/또는 Ga),  $\text{S}_8$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ , 또는  $\text{Li}_2\text{S}$ , Si,  $\text{S}_8$ , P와 같은 상이한 전구체를 화학량론에 따라 사용하여 이온 전도성 화합물을 형성함으로써 하기 표 2에 열거된 화합물을 형성하였다. 혼합물을 볼 밀링에 의해 혼합하였다. 혼합물을 불활성 대기(예를 들어, 아르곤) 하에서 밀폐된 용기에서 밀봉하고 12 내지 16시간 동안  $500^\circ\text{C}$  또는  $700^\circ\text{C}$ 로 가열하였다. 이어서 용기를 실온으로 냉각시키고 물질을 분말 형태로 분쇄하였다.
- [0197] 화학식  $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$ 을 갖는 이온 전도성 화합물의 입자의 전도도를 하기 표 2에 요약하였다. 평균 이온 전도도는 최대 4 톤/ $\text{cm}^2$ 의 압력으로 2개의 구리 실린더 사이에서 입자를 가압하고, 평균 이온 전도도의 변화가 샘플에서 더 이상 관찰되지 않을 때까지  $25^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ kg/cm}^2$  압력 증분 단위로 1 kHz에서 작동하는 전도성 브리지를 사용하여 전도도를 결정함으로써 측정하였다.

표 2

	합성 온도 (°C)	전도도 [mS/cm]
Li <sub>21</sub> SiP <sub>2</sub> Si <sub>17.5</sub>	700	2.5
Li <sub>21</sub> La <sub>0.5</sub> Si <sub>11.5</sub> PSi <sub>16.75</sub>	700	2.1
Li <sub>21</sub> LaSiPSi <sub>16.5</sub>	700	1.0
Li <sub>21</sub> La <sub>2</sub> PSi <sub>16</sub>	700	0.0011
Li <sub>21</sub> AlP <sub>2</sub> Si <sub>17</sub>	700	0.0029
Li <sub>17</sub> AlP <sub>2</sub> Si <sub>15</sub>	700	0.0039
Li <sub>17</sub> Al <sub>2</sub> PSi <sub>14</sub>	700	0.0031
Li <sub>11</sub> AlP <sub>2</sub> Si <sub>12</sub>	700	0.0026
Li <sub>11</sub> AlP <sub>2</sub> Si <sub>12</sub>	500	0.13
Li <sub>21</sub> AlSiPSi <sub>16.5</sub>	700	0.57
Li <sub>21</sub> Al <sub>0.5</sub> Si <sub>11.5</sub> PSi <sub>16.75</sub>	700	0.71
Li <sub>21</sub> AlSi <sub>2</sub> Si <sub>16</sub>	700	0.03
Li <sub>21</sub> BP <sub>2</sub> Si <sub>17</sub>	700	0.094
Li <sub>21</sub> GaP <sub>2</sub> Si <sub>17</sub>	700	0.14

[0198]

[0199]

본 발명의 몇몇 실시양태가 본원에서 기술되고 예시되었지만, 당업자는 본원에 기재된 기능을 수행하고/하거나 본원에 기재된 결과 및/또는 하나 이상의 이점을 얻기 위한 다양한 다른 수단 및/또는 구조를 쉽게 구상할 것이며, 각각의 이러한 변형 및/또는 수정은 본 발명의 범주 내에 있는 것으로 간주된다. 보다 일반적으로, 당업자들은 본원에 기재된 모든 파라미터들, 치수들, 물질들 및 구성들이 예시적인 것으로 의도되고 실제 파라미터들, 치수들, 물질들 및/또는 구성들은 본 발명의 교시가 사용되는 특정 적용례(들)에 따라 달라질 것이라는 점을 쉽게 이해할 것이다. 당업자라면 일상적인 실험을 사용하거나 본원에 기재된 본 발명의 특정 실시양태에 대한 많은 균등물을 사용하여 알 수 있거나 확인할 수 있을 것이다. 따라서, 전술한 실시양태는 단지 예시로서 제공되며, 첨부된 청구 범위 및 이에 상응하는 균등 범위 내에서, 본 발명은 구체적으로 설명되고 청구된 것과 달리 실시될 수 있음을 이해해야 한다. 본 발명은 본원에 기재된 각각의 개별적인 특징, 시스템, 물품, 물질, 키트 및/또는 방법에 관한 것이다. 또한, 이러한 특징, 시스템, 물품, 물질, 키트 및/또는 방법이 상호 불일치하지 않는 경우, 둘 이상의 상기 특징, 시스템, 물품, 물질, 키트 및/또는 방법의 임의의 조합이 본 발명의 범주 내에 포함된다.

[0200]

본원에 정의되고 사용된 모든 정의가 사전적 정의, 참조로 인용된 문헌에서의 정의 및/또는 정의된 용어의 통상적인 의미에 우선하는 것으로 이해해야 한다.

[0201]

본원 명세서 및 청구범위에서 사용된 "하나"와 같은 부정관사는, 달리 명확히 기재되지 않는 한, "하나 이상"을 의미하는 것으로 이해해야 한다.

[0202]

본원 명세서 및 청구범위에서 사용된 "및/또는"이라는 문구는 함께 결합된 요소들 중 "어느 하나 또는 둘 다", 즉, 어떤 경우에는 결합적으로 존재하고 다른 경우에는 분리적으로 존재하는 요소를 의미하는 것으로 이해해야 한다.

[0203]

"및/또는"과 함께 열거된 여러 요소들도 동일한 방식, 즉, 함께 결합된 요소들의 "하나 또는 그 이상"으로 해석되어야 한다. 구체적으로 식별된 요소와 관련이 있는지 여부와 상관없이 "및/또는"이라는 문구에 의해 구체적으로 식별되는 요소들 이외에 다른 요소들도 임의적으로 존재할 수 있다. 따라서, 비-제한적인 예로서, "포함하는"과 같은 개방형 용어와 함께 사용될 때, "A 및/또는 B"라는 표현은, 일 실시양태에서, A만(임의적으

로 B 이외의 요소들을 포함함); 다른 실시양태에서는 B만(임의적으로 A 이외의 요소들을 포함함); 또 다른 실시양태에서는 A 및 B 둘 다(임의적으로 다른 요소들을 포함함) 등을 나타낼 수 있다.

[0204] 본원 명세서 및 청구범위에 사용된 "또는"은 상기에서 정의된 "및/또는"과 동일한 의미를 갖는 것으로 이해해야 한다. 예를 들어, 목록에서 항목들을 분리할 때, "또는" 또는 "및/또는"은 포괄적인 것으로 해석되어야 하며, 즉 여러 개의 또는 목록의 요소들 중 하나 이상을 포함하지만, 여러 개의 또는 목록의 요소 중 하나 초과 및 임의적으로는 열거되지 않은 추가적인 항목까지 포함할 수 있는 것으로 해석되어야 한다. "오직 하나" 또는 "정확히 하나" 또는 청구범위에 사용되는 "~로 이루어진"과 같이 달리 명확히 표시된 용어는 여러 또는 목록의 요소들 중 정확히 하나의 요소만을 포함하는 것을 의미할 것이다. 일반적으로, 본원에 사용된 "또는"이라는 용어가 예를 들어 "둘 중 하나", "중 하나", "중 단지 하나" 또는 "중 정확하게 하나"와 같은 배타적인 용어 앞에 사용되는 경우, 배타적인 대안(즉, 하나 또는 다른 하나, 그러나 둘 다는 안됨)을 의미하는 것으로만 해석될 것이다. 청구범위에 사용된 "~으로 본질적으로 이루어진"은 특허법 분야에 사용되는 바와 같은 통상적인 의미를 갖는다.

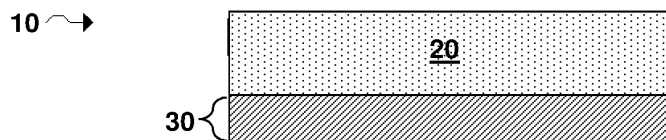
[0205] 본원 명세서 및 청구범위에서 사용될 때, 하나 이상의 요소들의 목록과 관련하여 "하나 이상"이라는 어구는, 요소의 목록에서 요소들 중 하나 이상으로부터 선택된 하나 이상의 요소를 의미하고, 필수적이지는 않지만, 요소의 목록 중 요소의 임의의 조합을 배제하지 않고 요소들의 목록 중에 구체적으로 열거된 모든 요소 및 각각의 요소들 중 하나 이상을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 상기 정의는 또한, 구체적으로 확인된 요소들과 관련되거나 관련되지 않거나, "하나 이상"이라는 어구가 지칭하는 요소의 목록에서 구체적으로 확인되는 요소 이외에 요소들이 선택적으로 존재할 수도 있음을 허용한다. 따라서, 비-제한적인 예로서, "A 및 B 중 하나 이상"(또는 동등하게, "A 또는 B 중 하나 이상", 또는 동등하게, "A 및/또는 B 중 하나 ")은, 하나의 실시양태에서, 어떠한 B도 존재하지 않으면서(임의적으로 B 이외의 요소를 포함함), 하나 초과를 임의적으로 포함하는, 하나 이상의 A를 지칭하거나; 또 다른 실시양태에서, 어떠한 A도 존재하지 않으면서(임의적으로 A 이외의 요소를 포함함), 하나 초과를 선택적으로 포함하는, 하나 이상의 B를 지칭하거나; 또 다른 실시양태에서, 하나 초과를 선택적으로 포함하는, 하나 이상의 A 및 하나 초과를 임의적으로 포함하는 하나 이상의 B(임의적으로, 다른 요소를 포함함)를 지칭할 수 있다.

[0206] 달리 명확히 지시되지 않는 한, 하나 초과와 단계 또는 작용을 포함하는 본원에 청구된 임의의 방법에서, 방법의 단계 또는 작용의 순서는 반드시 상기 방법의 단계 또는 작용이 기재되는 순서에 한정되는 것은 아니라는 것을 이해해야 한다.

[0207] 전술한 명세서뿐만 아니라 청구범위에서, "포함하는", "비롯한", "수반하는", "갖는", "함유하는", "포괄하는", "보유하는", "~로 구성된" 등의 모든 전이 어구(transitional phrase)는, 개방형으로, 즉 이로서 한정하는 것이 아니라 이를 포함하는 것으로 이해되어야만 한다. 단지 "~으로 이루어진" 및 "~으로 본질적으로 이루어진"과 같은 전이 어구는, 미국 특허청의 특허심사지침서 섹션 2111.03.에 개시된 바와 같이, 각각 폐쇄형 또는 반-폐쇄형 어구가 된다.

## 도면

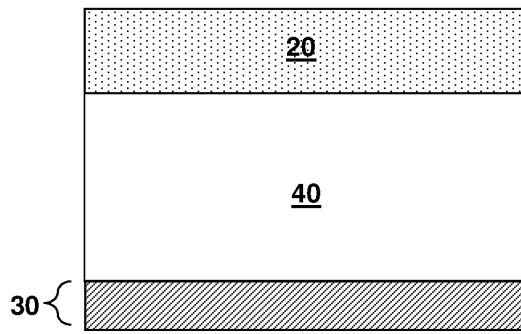
### 도면1a





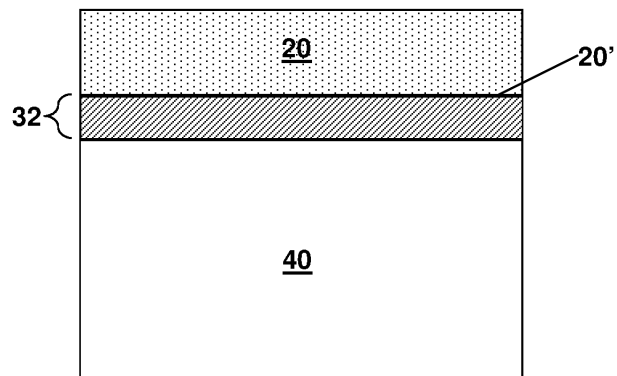
도면1b

11 →



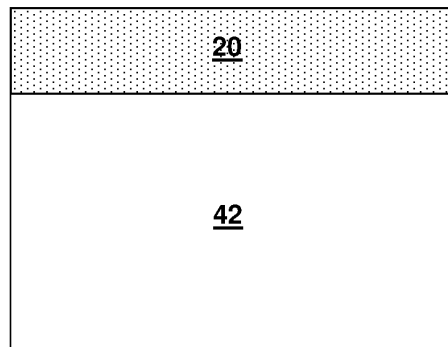
도면1c

12 →

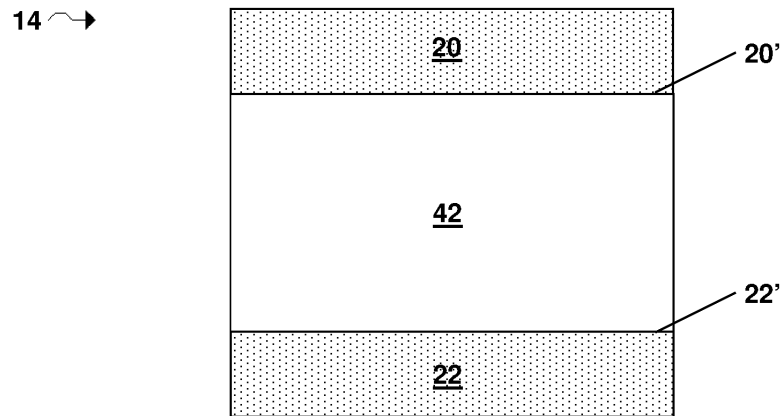


도면1d

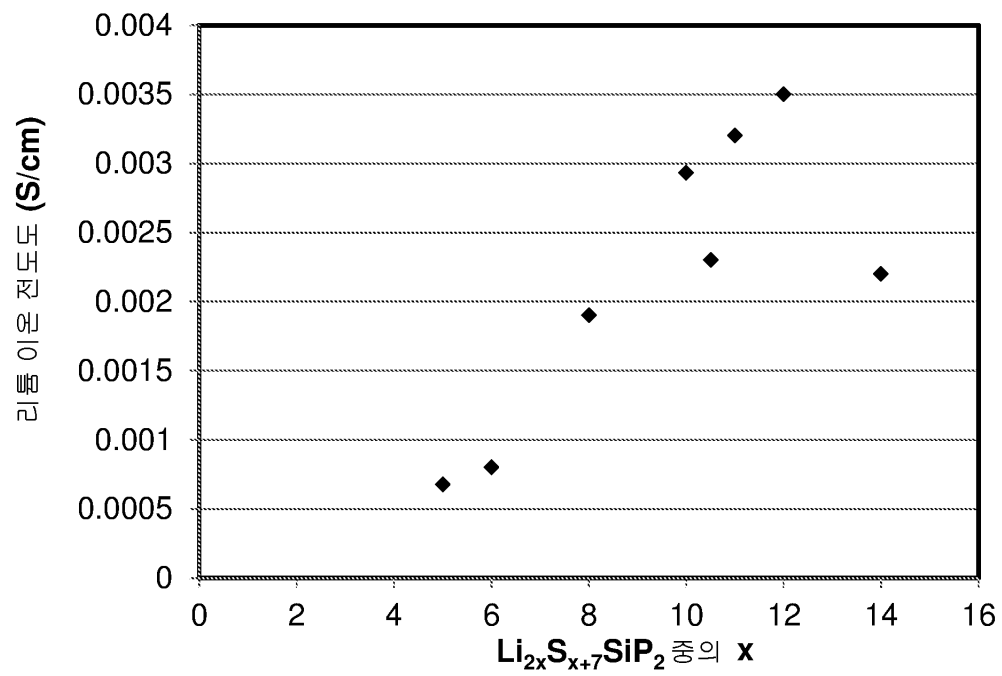
13 →



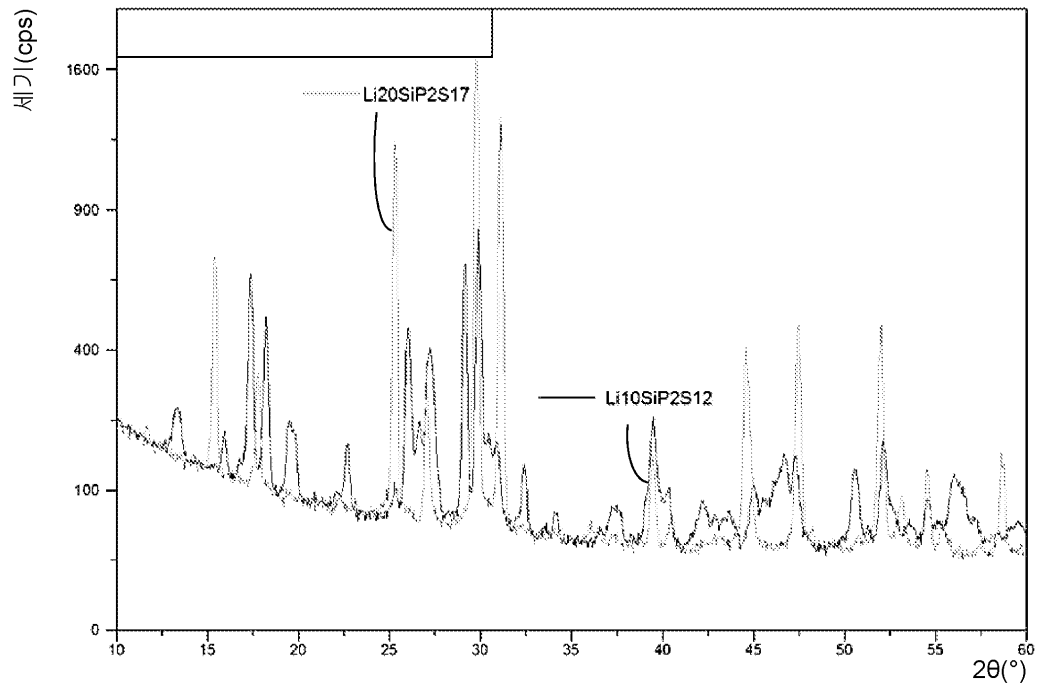
도면1e



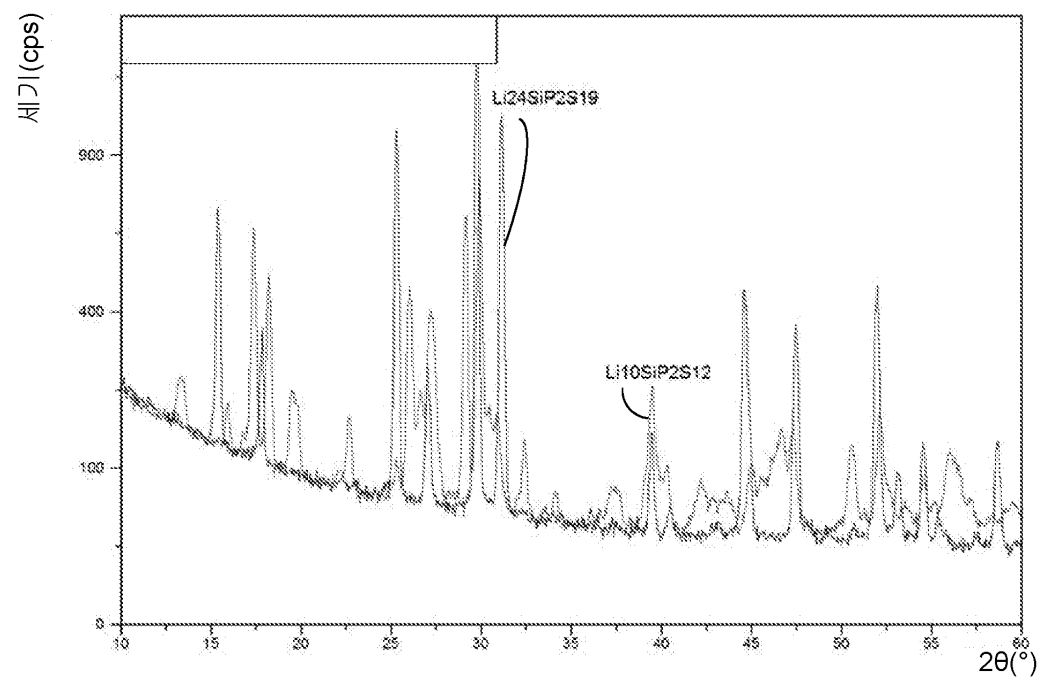
도면2



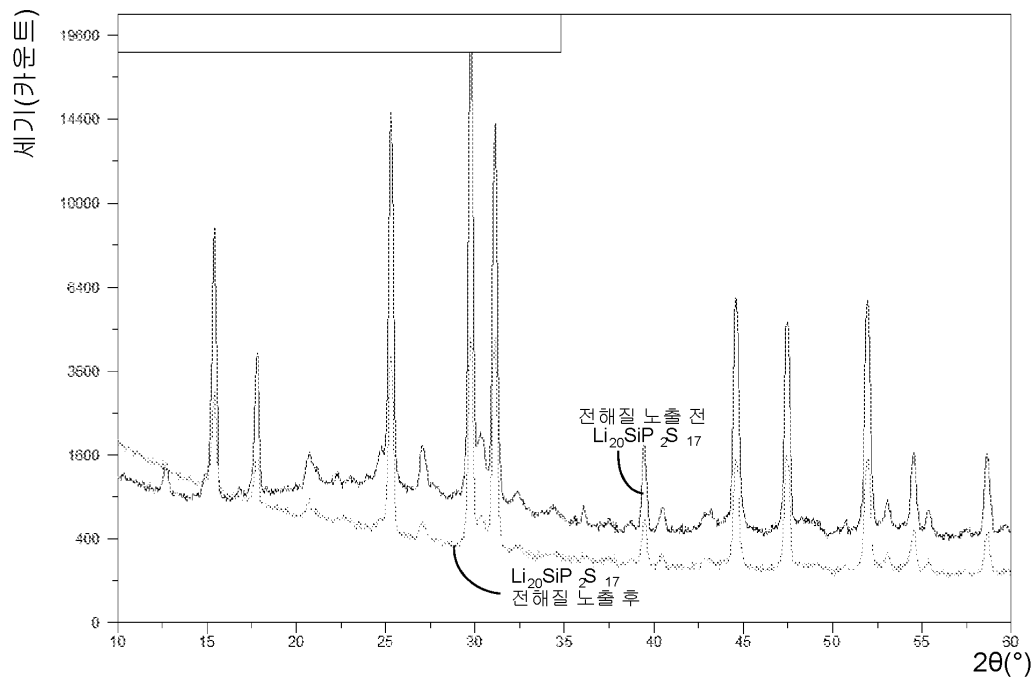
도면3



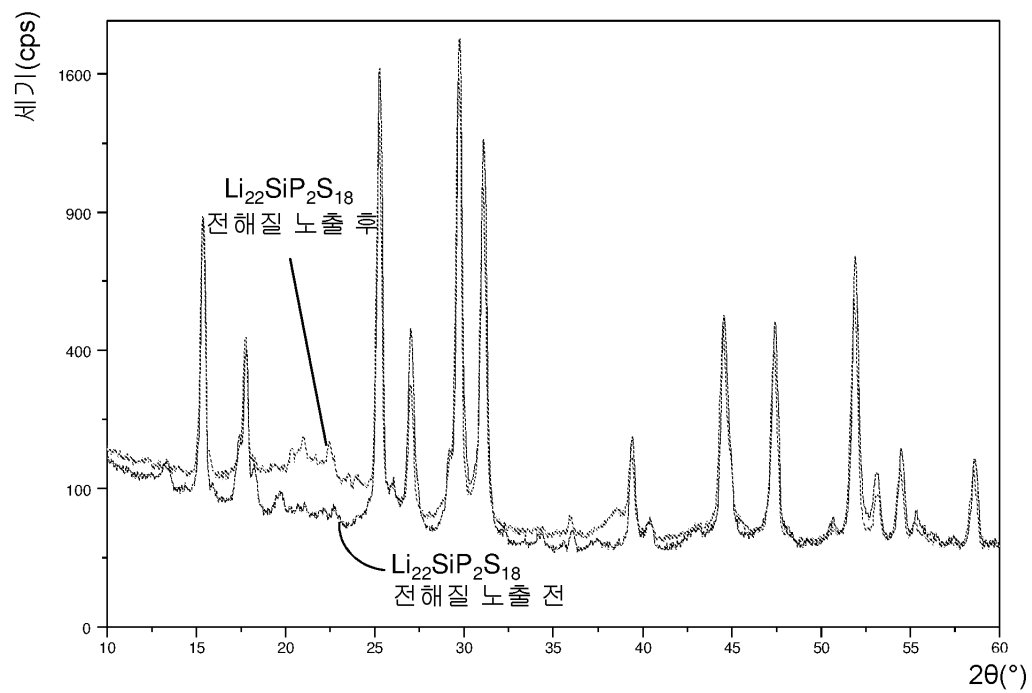
도면4



도면5



도면6



도면7

