



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0054718
(43) 공개일자 2024년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01B 33/00 (2017.01)
H01B 1/06 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01B 33/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0135005
(22) 출원일자 2022년10월19일
심사청구일자 2022년10월19일

(71) 출원인
국립순천대학교산학협력단
전라남도 순천시 중앙로 255(매곡동)
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
손기선
서울특별시 성동구 행당로 82 한진해모로 113동 1801호
표명호
전라남도 순천시 삼산로 135-5 삼성아파트 9동 1302호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인아이엠

전체 청구항 수 : 총 8 항

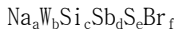
(54) 발명의 명칭 고체 전해질 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고체 전해질 조성물과 이의 제조방법에 관한 것이다.

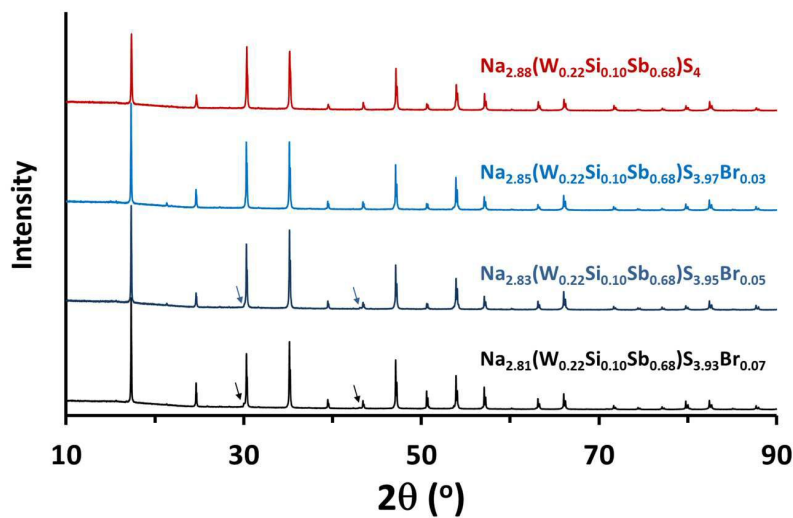
본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 하기 [식 1]로 표시되는 물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[식 1]



(여기서 $2.80 \leq a \leq 2.89$, $0.20 \leq b \leq 0.24$, $0.08 \leq c \leq 0.12$, $0.66 \leq d \leq 0.70$, $3.91 \leq e \leq 4$, $0 \leq f \leq 0.09$)

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 1/06 (2013.01)

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 2300/008 (2013.01)

(72) 발명자

박운배

전라남도 순천시 삼산초등길 19

서정용

전라남도 순천시 신월큰길 54, 501동 808호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415180672

과제번호 20012196

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술알키미스트프로젝트사업

연구과제명 AI 기반 초임계 소재

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2022.04.01 ~ 2022.12.31

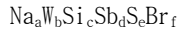
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [식 1]로 표시되는 물질을 포함하는, 고체 전해질 조성물.

[식 1]



(여기서 $2.80 \leq a \leq 2.89$, $0.20 \leq b \leq 0.24$, $0.08 \leq c \leq 0.12$, $0.66 \leq d \leq 0.70$, $3.91 \leq e \leq 4$, $0 \leq f \leq 0.09$)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 [식 1]로 표시되는 물질의 공간군이 $\bar{I}43m$ 인, 고체 전해질 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 [식 1]로 표시되는 물질의 상온(25℃)에서의 이온 전도도(σ_{ion})가 15.0 mS/cm 이상인, 고체 전해질 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 [식 1]로 표시되는 물질의 저온(-20℃)에서의 이온 전도도(σ_{ion})가 3.5 mS/cm 이상인, 고체 전해질 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 [식 1]로 표시되는 물질에 있어서, a 는 2.87 ~ 2.89이고, f 는 0인, 고체 전해질 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 [식 1]로 표시되는 물질의 결정구조는 큐빅(cubic)인, 고체 전해질 조성물.

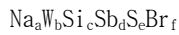
청구항 7

하기 [식 1]로 표시되는 물질을 포함하는 고체 전해질 조성물의 제조방법으로,

(a) 원료 물질을 혼합하는 단계;

- (b) 혼합된 물질을 소정 온도로 가열하고 소정 시간 동안 유지하는 단계;
 (c) 상기 가열된 물질을 냉각하는 단계;를 포함하는, 고체 전해질 조성물의 제조방법.

[식 1]



(여기서 $2.80 \leq a \leq 2.89$, $0.20 \leq b \leq 0.24$, $0.08 \leq c \leq 0.12$, $0.66 \leq d \leq 0.70$, $3.91 \leq e \leq 4$, $0 \leq f \leq 0.09$)

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 (b) 단계는 275 ~ 575℃에서 12 ~ 48시간 동안 수행되는, 고체 전해질 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체 전해질 조성물과 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] NASICON 및 β/β'' -알루미나로 대표되는 산화물 고체 전해질은 용이한 Na^+ 이온의 확산특성을 가지고 있어, 고온 환경(245 ~ 300℃)에서 상업적인 에너지 저장 시스템에 적용되고 있다.

[0004] 이러한 산화물 고체 전해질의 상온 이온 전도성(σ_{ion})은 액상 전해질의 이온 전도성에 근접한 수준에 이를 수 있다. 그러나, 이러한 높은 상온 이온 전도성은 치밀화된 펠렛이 입계 저항을 줄이는 고온(1200 ~ 1600℃)에서 소결되어야 얻을 수 있는데, 이는 일상적인 용도의 상업적인 이차 전지에 산화물 고체 전해질이 적용되는 것을 어렵게 한다.

[0005] 이러한 문제는 연결이면서 변형이 용이하여 심각한 계면 저항에 대한 고려없이 냉간-가압법이 적용될 수 있는 황화물계 고체 전해질을 사용함으로써 줄일 수 있다.

[0006] Na_3PS_4 는 상온에서 Na^+ 이온을 전도시키는 고체 전해질로, 상온 이온 전도성(σ_{ion})이 약 1mS/cm인 전형적인 황화물 고체 전해질이다. 이 화합물의 전도성을 액상 전해질에 버금가는 수준으로 향상시키기 위해 다양한 조성적 변화가 연구되어 왔다. 그런데, Na_3PS_4 의 상온 이온 전도성(σ_{ion})은 개선의 여지가 많다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 중국공개특허공보 제113363570호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 상온 및/또는 저온에서 우수한 이온 전도성을 가지는 황화물계 고체 전해질 조성물과 이 조성물의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 측면은, 하기 [식 1]로 표시되는 물질을 포함하는 고체 전해질 조성물을 제공하는 것이다.
- [0012] [식 1]
- [0013] $\text{Na}_a\text{W}_b\text{Si}_c\text{Sb}_d\text{S}_e\text{Br}_f$
- [0014] (여기서 $2.80 \leq a \leq 2.89$, $0.20 \leq b \leq 0.24$, $0.08 \leq c \leq 0.12$, $0.66 \leq d \leq 0.70$, $3.91 \leq e \leq 4$, $0 \leq f \leq 0.09$)
- [0015] 본 발명의 다른 측면은, 하기 [식 1]로 표시되는 물질을 포함하는 고체 전해질 조성물의 제조방법으로,
- [0016] (a) 원료 물질을 혼합하는 단계
- [0017] (b) 혼합된 물질을 소정 온도로 가열하고 소정 시간 동안 유지하는 단계 및
- [0018] (c) 상기 가열된 물질을 냉각하는 단계를 포함하는 고체 전해질 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0019] [식 1]
- [0020] $\text{Na}_a\text{W}_b\text{Si}_c\text{Sb}_d\text{S}_e\text{Br}_f$
- [0021] (여기서 $2.80 \leq a \leq 2.89$, $0.20 \leq b \leq 0.24$, $0.08 \leq c \leq 0.12$, $0.66 \leq d \leq 0.70$, $3.91 \leq e \leq 4$, $0 \leq f \leq 0.09$)

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 황화물계 고체 전해질 조성물은 15.0mS/cm 이상의 양호한 상온 이온 전도성을 나타낸다.
- [0024] 또한, 본 발명의 일 실시형태에 따른 황화물계 고체 전해질 조성물은 -20℃의 저온에서도 이온 전도성이 우수하므로, 본 발명의 일 실시형태에 따른 황화물계 고체 전해질 조성물은 보다 다양한 환경에 사용될 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명에 따른 황화물계 고체 전해질 조성물의 제조방법은 불밀 공정이나, 펠릿 소결 공정과 같은 고비용 공정을 적용하지 않아도 양호한 상온 및 저온 이온 전도성을 구현할 수 있어 경제적이다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 고체 전해질 조성물의 XRD 분석 결과이다.
- 도 2(A)는 본 발명의 실시예에 따른 고체 전해질 조성물의 구조 특성 분석 결과이고, 도 2(B)는 큐빅 상에서 Na^+ 분포를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 고체 전해질 조성물의 EIS 스펙트럼이다.
- 도 4(A)는 이온 전도도의 Arrhenius 플롯이고, 도 4(B)는 σ_e 의 결정을 위한 다양한 DC 분극에서의 정상 상태 전류 플롯(삽입된 그림은 0.4V에서의 과도 전류를 보여준다)이고, 도 4(C)는 정전류 Na 도금/스트리핑 중 전압 변동을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다.
- [0029] 그러나 다음에 예시하는 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 상술하는 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다.
- [0030] 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 하기 [식 1]로 표시되는 물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0031] [식 1]
- [0032] $\text{Na}_a\text{W}_b\text{Si}_c\text{Sb}_d\text{S}_e\text{Br}_f$

- [0033] (여기서 $2.80 \leq a \leq 2.89$, $0.20 \leq b \leq 0.24$, $0.08 \leq c \leq 0.12$, $0.66 \leq d \leq 0.70$, $3.91 \leq e \leq 4$, $0 \leq f \leq 0.09$)
- [0034] 상기 [식 1]에 기재된 Na, W, Si, Sb, S 및 Br의 함량이 상기 범위를 벗어날 경우, 본 발명이 목적하는 우수한 상온 또는 저온 이온 전도성을 얻기 어려우므로, 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0035] 상기 고체 전해질 조성물에 있어서, 상기 [식 1]로 표시되는 물질의 공간군은 $\bar{I}43m$ 일 수 있다.
- [0036] 상기 고체 전해질 조성물에 있어서, 상기 [식 1]로 표시되는 물질의 상온(25℃)에서의 이온 전도도(σ_{ion})가 15.0mS/cm 이상일 수 있으며, 바람직한 상온(25℃)에서의 이온 전도도(σ_{ion})는 17.0mS/cm 이상이고, 보다 바람직한 상온(25℃)에서의 이온 전도도(σ_{ion})는 19.0mS/cm 이상이고, 가장 바람직한 상온(25℃)에서의 이온 전도도(σ_{ion})는 20.0mS/cm 이상이다.
- [0037] 상기 고체 전해질 조성물에 있어서, 상기 [식 1]로 표시되는 물질의 저온(-20℃)에서의 이온 전도도(σ_{ion})가 3.5mS/cm 이상일 수 있고, 바람직한 저온(-20℃)에서의 이온 전도도(σ_{ion})는 4.5mS/cm 이상이고, 보다 바람직한 저온(-20℃)에서의 이온 전도도(σ_{ion})는 5.5mS/cm 이상이고, 가장 바람직한 저온(-20℃)에서의 이온 전도도(σ_{ion})는 6.5mS/cm 이상이다.
- [0038] 상기 [식 1]로 표시되는 물질에 있어서, a는 2.87 ~ 2.89이고, f는 0일 수 있다. 즉, Br을 실질적으로 포함하지 않을 수 있다.
- [0039] 상기 고체 전해질 조성물에 있어서, 상기 [식 1]로 표시되는 물질의 결정구조는 큐빅(cubic)일 수 있다.
- [0040] 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물의 제조방법은, 전술한 고체 전해질 조성물을 제조하는 것으로,
- [0041] 하기 [식 1]로 표시되는 물질을 포함하는 고체 전해질 조성물의 제조방법으로,
- [0042] (a) 원료 물질을 혼합하는 단계,
- [0043] (b) 혼합된 물질을 소정 온도로 가열하고 소정 시간 동안 유지하는 단계 및
- [0044] (c) 상기 가열된 물질을 냉각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0045] [식 1]
- [0046] $Na_aW_bSi_cSb_dS_eBr_f$
- [0047] (여기서 $2.80 \leq a \leq 2.89$, $0.20 \leq b \leq 0.24$, $0.08 \leq c \leq 0.12$, $0.66 \leq d \leq 0.70$, $3.91 \leq e \leq 4$, $0 \leq f \leq 0.09$)
- [0048] 상기 고체 전해질 조성물의 제조방법에 있어서, 상기 혼합 방법은 분말을 혼합하는 다양한 공지의 방법이 사용될 수 있다.
- [0049] 상기 고체 전해질 조성물의 제조방법에 있어서, 상기 (b) 단계는 275 ~ 575℃에서 12 ~ 48시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0050] 상기 가열 온도가 275℃ 미만일 경우 낮은 가열 온도로 합성이 진행되지 않아 합성공정 후에도 원료물질 상태일 수 있고, 575℃를 초과할 경우 상기 고체 전해질이 등축정계(cubic) 상이 아닌 사방정계(orthorhombic) 상으로 합성될 가능성이 있으므로, 275 ~ 575℃ 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0051] 상기 가열 시간이 12시간 미만일 경우 부족한 가열 시간으로 인해 반응물의 원활한 합성이 저하되고, 48시간 초과할 경우 반응물과 석영관과 화학반응이 일어나 상기 고체 전해질과는 다른 합성물이 나타날 수 있으므로, 12 ~ 48시간 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0053] <실시에 1>
- [0054] 약 1g의 반응물 중에서 각 원료 Na_2S (Alfa-aesar)는 34.23wt%, Sb_2S_3 (합성물)는 36.98wt%, Si(Sigma-aldrich)는 0.90wt%, W(Sigma-aldrich)는 9.78wt%, S(Sigma-aldrich)는 15.81wt%, NaBr(Sigma-aldrich)는 2.30wt%의 조성비를 가진다. 모든 실시예에서 합성에 사용된 원료 물질은 순도 99% 이상으로 별도의 정제 없이 구입한 상태로 사용하였다.
- [0055] 먼저 볼밀 분쇄기(PULVERISETTE 23, FRISTCH)용 스테인리스 스틸 포트에 스테인리스 스틸 볼(10mm)과 약 1g 반

응물을 함께 넣어서 40Hz의 진동수로 5분간 분쇄한 후, 분쇄된 분말을 석영관에 넣었다.

[0056] 모든 공정은 아르곤이 채워진 글로브 박스에서 수행되었다. 각 석영관은 석영마개로 막고 글로브 박스에서 꺼내 즉시 진공밀봉기(NBD-DXZ-02, Nobody Sci. Tech. Co.)에 연결하였다. 그런 다음 밀봉된 튜브를 박스 퍼니스에 넣고 575℃의 온도로 가열(3℃/min)하고 12시간 동안 유지한 후, 석영 튜브를 꺼내 주변 대기 중에서 냉각하는 방법으로 고체 전해질 조성물을 합성하였다. 이를 통해, $\text{Na}_{2.81}(\text{W}_{0.22}\text{Si}_{0.10}\text{Sb}_{0.68})\text{S}_{3.93}\text{Br}_{0.07}$ 의 조성을 갖는 물질을 얻었다.

[0058] <실시예 2>

[0059] 약 1g의 반응물 중에서 각 원료 Na_2S (Alfa-aesar)는 34.79wt%, Sb_2S_3 (합성물)는 37.04wt%, Si (Sigma-aldrich)는 0.90wt%, W (Sigma-aldrich)는 9.79wt%, S (Sigma-aldrich)는 15.83wt%, NaBr (Sigma-aldrich)는 1.65wt%의 조성비를 가진다. 모든 실시예에서 합성에 사용된 원료 물질은 순도 99% 이상으로 별도의 정제 없이 구입한 상태로 사용하였다.

[0060] 이 원료 물질을 사용하여 실시예 1과 동일한 공정을 통해, $\text{Na}_{2.83}(\text{W}_{0.22}\text{Si}_{0.10}\text{Sb}_{0.68})\text{S}_{3.95}\text{Br}_{0.05}$ 의 조성을 갖는 물질을 얻었다.

[0062] <실시예 3>

[0063] 약 1g의 반응물 중에서 각 원료 Na_2S (Alfa-aesar)는 35.49wt%, Sb_2S_3 (합성물)는 37.25wt%, Si (Sigma-aldrich)는 0.91wt%, W (Sigma-aldrich)는 9.85wt%, S (Sigma-aldrich)는 15.51wt%, NaBr (Sigma-aldrich)는 0.99wt%의 조성비를 가진다. 모든 실시예에서 합성에 사용된 원료 물질은 순도 99% 이상으로 별도의 정제 없이 구입한 상태로 사용하였다.

[0064] 이 원료 물질을 사용하여 실시예 1과 동일한 공정을 통해, $\text{Na}_{2.85}(\text{W}_{0.22}\text{Si}_{0.10}\text{Sb}_{0.68})\text{S}_{3.97}\text{Br}_{0.03}$ 의 조성을 갖는 물질을 얻었다.

[0066] <실시예 4>

[0067] 약 1g의 반응물 중에서 각 원료 Na_2S (Alfa-aesar)는 36.18wt%, Sb_2S_3 (합성물)는 37.19wt%, Si (Sigma-aldrich)는 0.90wt%, W (Sigma-aldrich)는 9.83wt%, S (Sigma-aldrich)는 15.90wt%의 조성비를 가진다. 모든 실시예에서 합성에 사용된 원료 물질은 순도 99% 이상으로 별도의 정제 없이 구입한 상태로 사용하였다.

[0068] 이 원료 물질을 사용하여 실시예 1과 동일한 공정을 통해, $\text{Na}_{2.88}(\text{W}_{0.22}\text{Si}_{0.10}\text{Sb}_{0.68})\text{S}_4$ 의 조성을 갖는 물질을 얻었다.

[0070] XRD 분석

[0071] 실시예 1 ~ 4에 의해 합성된 고체 전해질 조성물에 대한 XRD 분석을 하였다. 도 1의 XRD 피크는 3°/min의 스캔 속도로 Cu K α 방사선 소스가 있는 리가쿠 ULTIMA4 회절기를 사용하여 얻었다.

[0072] 도 1에서 확인되는 바와 같이, Br을 포함하지 않는 실시예 4의 경우, Br이 소량 도핑되어 있는 실시예 1 ~ 3에 비해, 불순물에 의한 피크가 없는 순수한 상을 나타내었다.

[0073] 도 2(A)에 나타난 것과 같이, XRD 패턴을 리트베틀법으로 확인한 결과, 실시예 1 ~ 4의 결정구조는 큐빅(cubic) 구조를 가지는 것으로 확인되었다.

[0074] 도 2(A)는 실시예 4에 따른 고체 전해질 조성물의 구조 특성 분석 결과이고, 도 2(B)는 큐빅 상에서 Na^+ 분포를 나타낸 것이다. 구조 분석에서, 12d 사이트에서 가능한 Na^+ 점유를 포함하여 ICSD 44707의 결정학 정보를 사용하였고, 6b 사이트와 12d 사이트 사이의 상대적 점유를 제한 없이 다양하게 허용하였다. 분석 결과, 12d 사이트

부위에 소량의 Na^+ 가 존재할 때 가장 잘 맞았다. 실시예 4의 격자 치수, 원자 좌표 및 사이트 점유와 같은 정제된 매개변수는 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

[0075]

원자	와이코프 심볼 (Wyckoff symbol)	x/a	y/b	z/c	U ($\text{\AA}^2$)	SOF
Na	6b	0	0	0.5	0.164(9)	0.85(3)
Na	12d	0.75	0.5	0	0.17(10)	0.057(16)
Sb	2a	0	0	0	0.1165(11)	0.680
Si	2a	0	0	0	0.1165(11)	0.100
W	2a	0	0	0	0.1165(11)	0.220
S	8c	0.1885(5)	0.1885(5)	0.1885(5)	0.114(3)	1.000

공간군: $I-43m$
 유닛셀 당 포물러 수 $l(z) = 2$
 격자상수: $a = 7.20169(7) \text{ \AA}$, $c = 7.2979(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 어그리먼트 팩터: $R_p = 11.2$, $R_{wp} = 15.1$, $R_{exp} = 14.82$ 및 $\chi^2 = 1.03$

[0076]

12d 사이트는 6b 사이트 사이의 중간 지점에 위치하며 BVEL(bond-valence energy-landscape) 맵에서 시각화할 수 있는 확산 경로의 전이 상태로 간주된다. 도 2(B)는 -1.5 eV 의 등가면이 3차원 방향으로 연결되어 있고 12d 사이트 위치에서 부분적으로 Na^+ 가 채워져 Na^+ 확산을 촉진할 수 있음을 보여준다.

[0078]

EIS 분석

[0079]

실시예 1 ~ 4에 의해 합성된 고체 전해질 조성물의 EIS 측정을 위해 준비된 샘플을 10분 동안 완전히 분쇄하고 2개의 스테인리스 디스크 사이에 끼운 다음 360MPa의 압력에서 POM(폴리옥시메틸렌) 몰드 내에서 펠릿으로 만들었다.

[0080]

펠릿(면적: 1.33 cm^2 , 두께: 약 $280 \sim 860 \mu\text{m}$)의 EIS 스펙트럼은 0.1 및 10^6 Hz (ZIVE SP2, WonATech)의 주파수 범위 내에서 10 mV 의 진폭에서 얻었고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0081]

다양한 전위(potential)에서 25분 동안 샘플의 전류를 모니터링하여 전자 전도도를 측정하였다. 그리고 정상 상태 전류 값을 사용하여 전자 전도도를 계산하였다.

[0082]

도 4(A)는 이온 전도도의 Arrhenius 플롯이고, 도 4(B)는 σ_e 의 결정을 위한 다양한 DC 분극에서의 정상 상태 전류 플롯(삽입된 그림은 0.4 V 에서의 과도 전류를 보여준다)이고, 아래 표 2는 실시예 1 ~ 4에 따른 고체 전해질 조성물에서 측정된 상온 이온 전도도이다.

표 2

[0083]

구분	조성	상온(25°C) 이온전도도 (mS/cm)	저온(-20°C) 이온전도도 (mS/cm)
실시예 1	$\text{Na}_{2.81}(\text{W}_{0.22}\text{Si}_{0.10}\text{Sb}_{0.68})\text{S}_{3.93}\text{Br}_{0.07}$	15.3	3.8
실시예 2	$\text{Na}_{2.83}(\text{W}_{0.22}\text{Si}_{0.10}\text{Sb}_{0.68})\text{S}_{3.95}\text{Br}_{0.05}$	16.8	4.9
실시예 3	$\text{Na}_{2.85}(\text{W}_{0.22}\text{Si}_{0.10}\text{Sb}_{0.68})\text{S}_{3.97}\text{Br}_{0.03}$	18.4	5.7
실시예 4	$\text{Na}_{2.88}(\text{W}_{0.22}\text{Si}_{0.10}\text{Sb}_{0.68})\text{S}_4$	20.2	7.4

[0084]

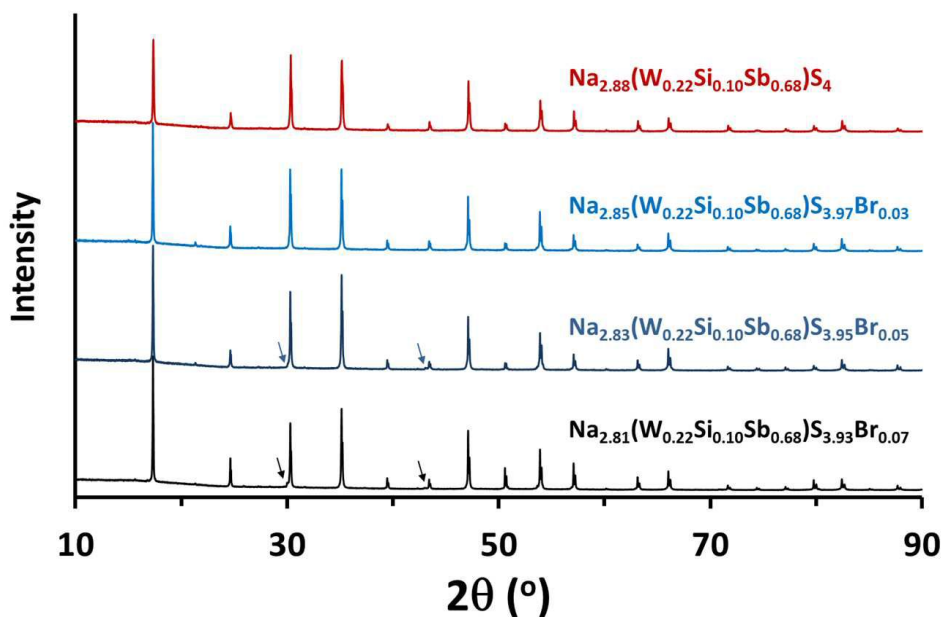
표 2에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 ~ 4의 상온 이온전도도는 약 15 mS/cm 이상으로, 고비용 공정을 적용하지 않았을 때, 현재까지 보고된 가장 높은 이온전도도를 가지는 고체 전해질 조성물에 비해서도 높은

이온 전도도를 나타낸다.

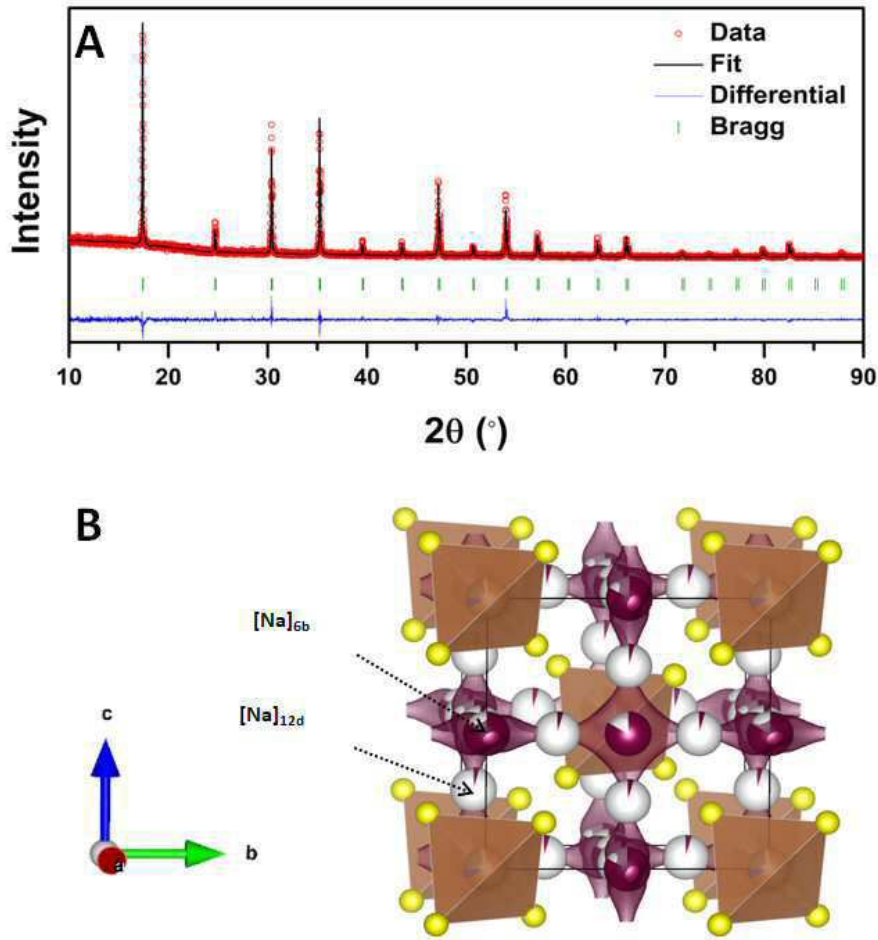
- [0085] 실시예 1에서 실시예 3으로 Br의 도핑량이 줄어들수록 이온전도도가 향상되고, Br을 포함하지 않는 실시예 4의 이온 전도도가 가장 높은 값을 나타내며, 이러한 경향은 상기 구조 분석에서 확인되는 바와 같이, 브롬(Br) 도핑량의 감소에 따른 불순물 상이 줄어드는 것과, Na^+ 확산을 촉진할 수 있는 구조에 기인하는 것으로 보인다.
- [0086] 특히, 실시예 4의 경우, -20°C 의 저온에서도 7.4 mS/cm 의 양호한 이온 전도도를 나타내는데, 이는 실시예 4에 따른 고체 전해질 조성물이 다양한 환경 하에서 적용될 수 있는 가능성을 높이는 특성이다.
- [0087] 또한, -20°C 의 저온에서의 높은 이온 전도도에서 예상되는 바와 같이, Na^+ 확산의 활성화 장벽이 실질적으로 낮은 것으로 보인다. -20°C 와 60°C 사이에서 측정된 이온 전도도의 Arrhenius 플롯(도 4(A))으로부터 실시예 4의 E_A 0.14eV 로 나타났으며, 이러한 실시예 4의 E_A 는 W가 도핑된 $\text{Na}_{2.9}(\text{W}_{0.1}\text{Sb}_{0.9})\text{S}_4$ 에서 보고되는 E_A $0.18 \sim 0.22\text{eV}$ 에 비해 상당히 낮은 값이다.
- [0088] 본 발명의 실시예 4에 따른 고체 전해질 조성물의 전기화학적 안정성을 확인하기 위하여, 370MPa 의 압력으로 냉간 압착된 펠릿을 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 층 사이에 끼우고, POM 몰드(10kPa)에서 가압하여 대칭 셀을 제작하였다.
- [0089] 도 4(C)는 상기 대칭 셀의 정전류 Na 도금/스트리핑 중 전압 변동을 나타낸 것이다. 도 4(C)에서 확인되는 바와 같이, 상기 대칭 셀은 안정적인 Na 플레이팅/스트리핑 거동을 나타내었다.

도면

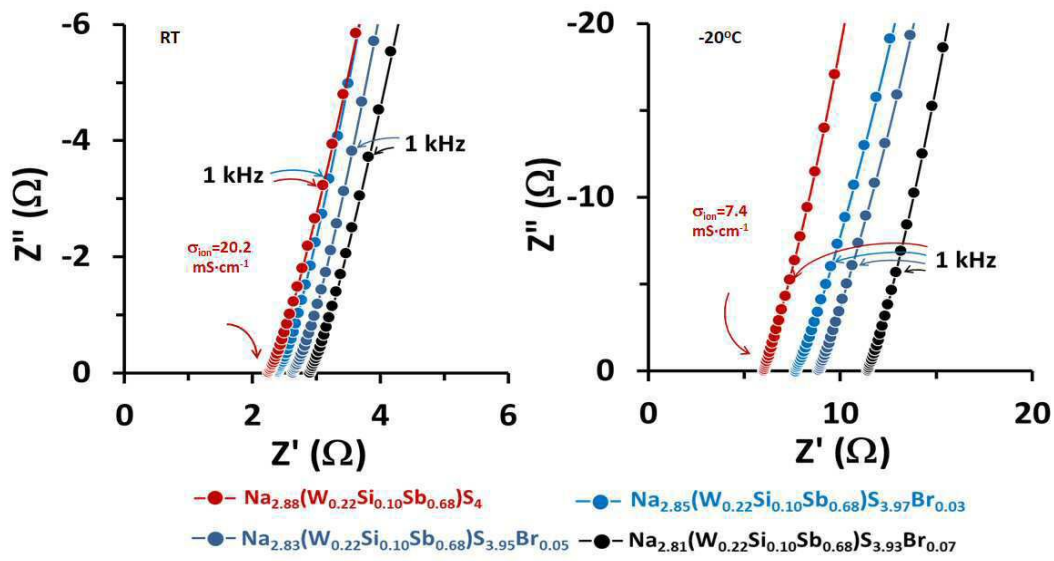
도면1



도면2



도면3



도면4

