(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0075768
(43) 공개일자 2025년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01B 1/122 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0161830
(22) 출원일자 2023년11월21일
심사청구일자 2023년11월21일

(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 이온 전도체 및 이를 포함하는 이차 전지**

(57) 요 약

본 발명은 이온 전도체로 활용 가능한 신규한 고체 소듐(sodium) 이온 전도체와 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

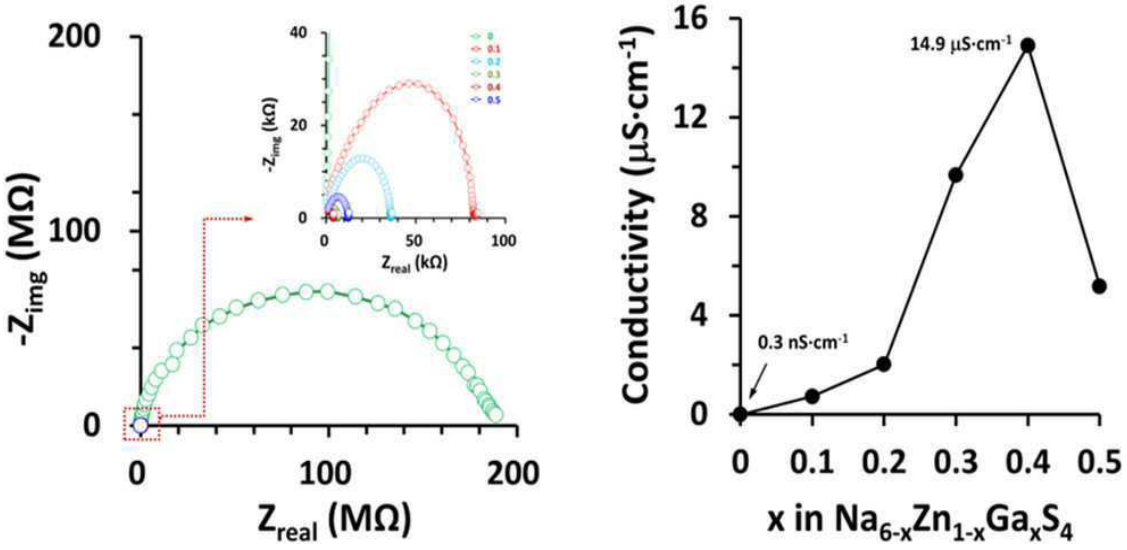
본 발명에 따른 고체 이온 전도체는 하기 화학식 1로 표시된다.

[화학식 1]

$Na_aZn_bM_cX_4$

(M은 Ga, Al, In, Ca, Ge 중에서 선택된 1종 이상이고, X는 S, Se, I 중에서 선택된 1종 이상이며, $5.5 \leq a \leq 5.95$, $0.5 \leq b \leq 1$, $0.05 \leq c \leq 0.6$ 임)

대 표 도 - 도9



(52) CPC특허분류
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
박운배
전라남도 순천시 삼산초등길 19, 202동 1201호(매곡동, 신매곡서한이다음

강설연
전라남도 광양시 광장로 70, 209동 2310호 (중동, 성호2차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415184637
과제번호	20012196
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술기획평가원
연구사업명	산업기술알키미스트프로젝트사업
연구과제명	AI 기반 초임계 소재
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 고체 이온 전도체.

[화학식 1]

$Na_aZn_bM_cX_4$

(M은 Ga, Al, In, Ca, Ge 중에서 선택된 1종 이상이고, X는 S, Se, I 중에서 선택된 1종 이상이며, $5.5 \leq a \leq 5.95$, $0.5 \leq b \leq 1$, $0.05 \leq c \leq 0.6$ 임)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 M은 Ga이고, X는 S인, 고체 이온 전도체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 M은 Ga이고, X는 Se인, 고체 이온 전도체.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 c는 0.3 ~ 0.5인, 고체 이온 전도체.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 이온 전도체의 공간군은 P63mc 인, 고체 이온 전도체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 c는 0.35 ~ 0.45인, 고체 이온 전도체.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 고체 이온 전도체는 Na_2ZnS_2 상을 포함하지 않는, 고체 이온 전도체.

청구항 8

양극,

상기 양극과 소정 간격을 두고 대향하여 배치되는 음극 및

상기 양극과 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하고,

상기 양극, 음극 또는 전해질 중 적어도 하나는 제 1 항 내지 제 3 항, 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 고체 이온 전도체를 포함하는 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이온 전도성이 있는 신규한 소듐(sodium) 이온 전도체와 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 고체 전해질(SSE)을 탑재한 전고체 전지(ASSB)는, 현재 시장을 장악하고 있는 리튬이온전지(LIB)에 비해 더 높은 작동 안전성과 에너지 밀도를 얻을 수 있으므로, 최근 배터리 업계에서는 액체 기반 전해질을 고체 전해질로 대체하고자 하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

[0004] 고체 전해질에 관한 연구에서는, 다양한 유형의 Li 함유 산화물, 황화물 및 할로겐화물 등이 지난 수십 년 동안 연구되어 왔으며, 이들 중 일부는 이미 액체 전해질의 이온 전도성에 필적하는 이온 전도성에 도달하였다.

[0005] 그러나, 현재 개발된 고체 전해질 물질의 경우, 주로 휴지 및/또는 충전/방전 주기 동안 전극 재료와 접촉할 때 충분한 전기화학적 안정성을 가지고 있지 못하므로 실제 전고체 전지에 적용되지 못하고 있다.

[0006] 최근 주목할 만한 이온 전도성을 가진 고체 전해질 물질이 Na 황화물 계열에서 발견되었다. 예를 들어, $Na_{3-x}Sb_{1-x}W_xS_4$ 및 $Na_{3+x-y}Sb_{1-x-y}Si_xW_yS_4$와 같은 물질은 액체 전해질과 유사하게 10 $mScm^{-1}$ 이상의 높은 이온 전도성을 나타지만, 이들 화합물에는 원자가가 높은 W^{6+}가 포함되어 전기화학적 안정성이 낮을 것으로 예상된다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) 1. S. Han, J. Y. Seo, W. B. Park, A. B. Ikhe, S. Y. Choi, S. C. Han, K.-S. Sohn, M. Pyo, J. Mater. Chem. A 2022, 10, 25039.

(비특허문헌 0002) 2. H. Kwak, J. Lyoo, J. Park, Y. Han, R. Asakura, A. Remhof, C. Battaglia, H. Kim, S.-T. Hong, Y. S. Jung, Energy Storage Mater. 2021, 37, 47.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 이온 전도성이 있어 전고체 전지에 적용 가능한 새로운 고체 이온 전도체 조성물과 이를 포함하는 이차 전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 고체 이온 전도체를 제공하는 것이다.

[0012] [화학식 1]

[0013] $Na_aZn_bM_cX_4$

[0014] (M은 Ga, Al, In, Ca, Ge 중에서 선택된 1종 이상이고, X는 S, Se, I 중에서 선택된 1종 이상이며, $5.5 \leq a \leq 5.95$, $0.5 \leq b \leq 1$, $0.05 \leq c \leq 0.6$ 임)

[0015] 본 발명의 다른 측면은, 양극; 상기 양극과 소정 간격을 두고 대향하여 배치되는 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하고, 상기 양극, 음극 또는 전해질 중 적어도 하나는 본 발명의 일 측면에 따른 고체 이온 전도체를 포함하는 이차 전지를 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 고체 이온 전도체는 현재까지 소듐(Na) 이온 전도체로 알려져 있지 않은 조성물이다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 $Na_{6-x}Zn_{1-x}Ga_xS_4$의 XRD 패턴(x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)이다.

도 2는 실시예 2에 따라 합성된 $Na_{5.8}Zn_{0.8}Al_{0.2}S_4$ 화합물의 XRD 패턴이다.

도 3은 실시예 3에 따라 합성된 $Na_{5.8}Zn_{0.8}In_{0.2}S_4$ 화합물의 XRD 패턴이다.

도 4는 실시예 4에 따라 합성된 $Na_{5.6}Ca_{0.2}ZnS_4$ 화합물의 XRD 패턴이다.

도 5는 실시예 5에 따라 합성된 $Na_{5.9}ZnS_{3.9}I_{0.1}$ 화합물의 XRD 패턴이다.

도 6은 실시예 6에 따라 합성된 $Na_{5.6}Zn_{0.6}Ga_{0.4}Se_4$ 화합물의 XRD 패턴이다.

도 7은 실시예 7에 따라 합성된 $Na_{5.8}Zn_{0.9}Ge_{0.1}Se_4$ 화합물의 XRD 패턴이다.

도 8은 실시예 8에 따라 합성된 $Na_{5.9}$ $ZnSe_{3.9}I_{0.1}$ 화합물의 XRD 패턴이다.

도 9는 실온에서 $Na_{6-x}Zn_{1-x}Ga_xS_4$(x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)의 EIS 스펙트럼 및 전도도이다.

도 10은 실시예 2에 따라 합성된 $Na_{5.8}Zn_{0.8}Al_{0.2}S_4$ 화합물의 EIS 스펙트럼이다.

도 11은 실시예 3에 따라 합성된 $Na_{5.8}Zn_{0.8}In_{0.2}S_4$ 화합물의 EIS 스펙트럼이다.

도 12는 실시예 4에 따라 합성된 $Na_{5.6}Ca_{0.2}ZnS_4$ 화합물의 EIS 스펙트럼이다.

도 13은 실시예 5에 따라 합성된 $Na_{5.9}ZnS_{3.9}I_{0.1}$ 화물의 EIS 스펙트럼이다.

도 14는 실시예 6에 따라 합성된 $Na_{5.6}Zn_{0.6}Ga_{0.4}Se_4$ 화합물의 EIS 스펙트럼이다.

도 15는 실시예 7에 따라 합성된 $Na_{5.8}Zn_{0.9}Ge_{0.1}Se_4$ 화합물의 EIS 스펙트럼이다.

도 16은 실시예 8에 따라 합성된 $Na_{5.9}$ $ZnSe_{3.9}I_{0.1}$ 화합물의 EIS 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 서명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수

있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0021] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 기초로 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있으며 본 발명의 범위가 다음에 기술하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0022] 본 발명의 일 실시형태는 하기 화학식 1로 표시되는 고체 이온 전도체이다.

[0023] [화학식 1]

[0024] $Na_aZn_bM_cX_4$

[0025] (M은 Ga, Al, In, Ca, Ge 중에서 선택된 1종 이상이고, X는 S, Se, I 중에서 선택된 1종 이상이며, $5.5 \leq a \leq 5.95$, $0.5 \leq b \leq 1$, $0.05 \leq c \leq 0.6$ 임)

[0026] 상기 a는 5.5 ~ 5.95, 5.5 ~ 5.9, 5.5 ~ 5.85, 5.5 ~ 5.8, 5.5 ~ 5.75, 5.5 ~ 5.7, 5.5 ~ 5.65 일 수 있다.

[0027] 상기 b는 0.5 ~ 1, 0.55 ~ 1, 0.6 ~ 1일 수 있다.

[0028] 상기 c는 0.05 미만일 경우 이온 전도도가 너무 낮고, 0.6 초과일 경우 불순물 상의 도입될 수 있어 0.05 ~ 0.6 일 수 있고, 바람직하게 0.1 ~ 0.5, 0.2 ~ 0.5, 0.3 ~ 0.5, 0.35 ~ 0.45일 수 있다.

[0029] 상기 고체 이온 전도체에 있어서, 상기 M은 Ga이고, X는 S 일 수 있다.

[0030] 상기 고체 이온 전도체에 있어서, 상기 M은 Ga이고, X는 Se 일 수 있다.

[0031] 상기 고체 이온 전도체의 공간군(space group)은 P63mc 일 수 있다.

[0032] 상기 고체 이온 전도체는 Na_2ZnS_2 상을 포함하지 않을 수 있다.

[0033] 본 발명의 다른 실시형태는, 양극, 상기 양극과 소정 간격을 두고 대향하여 배치되는 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하고, 상기 양극, 음극 또는 전해질 중 적어도 하나는 일 실시형태에 따른 고체 이온 전도체를 포함하는 이차 전지이다.

[0034] 상기 양극, 음극 및 전해질은 이차 전지 분야에 공지된 가능한 모든 형태가 적용될 수 있으며, 바람직하게는 전고체 전지로 구성될 수 있다.

[0036] <실시예 1>

[0037] 합성 원료로는 Na(금속), ZnS(순도 99.99%), Ga_2Se_3(순도 99.99%), S(순도 99.98%)를 사용하였다.

[0038] $Na_{6-x}Zn_{1-x}Ga_xS_4$ (x는 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)의 조성을 가지는 화합물을 합성하기 위하여, 상기 원료를 칭량한 후, 미니밀을 사용하여 시료를 40Hz의 속도로 5분 간 분쇄하는 것을 6번 반복하여 총 30분 간 미니밀을 이용하여 분쇄시킨다. 분말화된 시료를 탄소 도가니에 스테인리스 스파츌라를 사용하여 넣는다. 이때 탄소 도가니를 기울여도 담긴 시료가 떨어지지 않게 스테인리스 스파츌라로 약간의 압력을 준다. 시료가 담긴 탄소 도가니를 석영 튜브에 넣고, 석영 튜브를 진공상태로 만든다. 석영 튜브를 박스 퍼니스(내부 압력 2.0 ~ 4.0 mbar, 순도 99.9%의 Ar 가스로 채워짐)에 넣고, 40℃/h의 가열속도로 550℃까지 가열하고, 12시간 동안 유지한 후, 박스 퍼니스 내에서 서서히 냉각시킨 후, 박스 퍼니스 내부의 온도가 50℃ 아래로 떨어지면 시료를 꺼낸다. 이상과 같은 과정을 통해, $Na_{6-x}Zn_{1-x}Ga_xS_4$ (x는 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)의 조성을 가지는 화합물을 합성하였다.

[0040] <실시예 2>

[0041] 합성 원료로는 Na_2S, ZnS(순도 99.99%), Al_2S_3(순도 99%)를 사용하였다.

[0042] 원료를 Na_2S 0.4607g, ZnS 0.1587g, Al_2S_3 0.0305g 이 되도록 칭량한 후, 마노 유발에 옮긴 후, 마노 유봉으로 15분간 분쇄하였다. 분말화된 시료를 알루미나 도가니에 스테인리스 스파츌라를 사용하여 넣는다. 이때 알루미나 도가니를 기울여도 담긴 시료가 떨어지지 않게 스테인리스 스파츌라로 약간의 압력을 준다. 시료가 담긴 알

루미나 도가니를 석영 튜브에 넣고, 석영 튜브를 진공상태로 만든다. 석영 튜브를 박스 퍼니스(내부 압력 2.0 ~ 4.0 mbar, 순도 99.9%의 Ar 가스로 채워짐)에 넣고, 5℃/min의 가열속도로 650℃까지 가열하고, 12시간 동안 유지한 후, 박스 퍼니스 내에서 서서히 냉각시킨 후, 박스 퍼니스 내부의 온도가 50℃ 아래로 떨어지면 시료를 꺼낸다. 이상과 같은 과정을 통해, $Na_{5.8}Zn_{0.8}Al_{0.2}S_4$ 를 합성하였다.

[0044] <실시예 3>

[0045] 합성 원료로는 Na_2S, ZnS(순도 99.99%), In_2S_3(순도 99.999%)를 사용하였다.

[0046] 원료를 Na_2S 0.4031g, ZnS 0.1388g, In_2S_3 0.0580g 이 되도록 칭량한 후, 실시예 2와 동일한 공정을 통해, $Na_{5.8}Zn_{0.8}In_{0.2}S_4$ 를 합성하였다.

[0048] <실시예 4>

[0049] 합성 원료로는 Na_2S, ZnS(순도 99.99%), CaS(순도 99.9%)를 사용하였다.

[0050] 원료를 Na_2S 0.3968g, ZnS 0.1769g, CaS 0.0262g 이 되도록 칭량한 후, 실시예 2와 동일한 공정을 통해, $Na_{5.6}Ca_{0.2}ZnS_4$ 를 합성하였다.

[0052] <실시예 5>

[0053] 합성 원료로는 Na_2S, ZnS(순도 99.99%), NaI(순도 99%)를 사용하였다.

[0054] 원료를 Na_2S 0.6681g, ZnS 0.2877g, NaI 0.0442g 이 되도록 칭량한 후, 마노 유발에 옮긴 후, 마노 유봉으로 20분간 분쇄하였다. 이후의 공정은 실시예 1과 동일하게 수행하여 $Na_{5.9}ZnS_{3.9}I_{0.1}$ 를 합성하였다.

[0056] <실시예 6>

[0057] 합성 원료로는 Na(금속), Se(금속), ZnSe(순도 99.99%), Ga_2Se_3(순도 99.99%)를 사용하였다.

[0058] 먼저, Na 03496g, Se 0.6004g 이 되도록 칭량한 후, 자른 Na 금속을 마노 유발에 담긴 0.3g의 Se에 넣고 스테인리스 스파츌라를 이용하여 Na의 표면에 Se가 골고루 묻게 한 후, 석영 튜브에 넣고, 석영 튜브 내부를 진공상태로 만든다. 석영 튜브를 박스 퍼니스에 넣고, 5℃/min의 가열속도로 550℃까지 가열한 후, 24시간 동안 유지한다. 박스 퍼니스 내부에서 서서히 냉각한 후, 박스 퍼니스 내부의 온도가 50℃ 아래로 떨어지면 시료를 꺼낸다. 이러한 과정을 통해 Na_2Se를 합성하였다.

[0059] 다음으로, 합성된 Na_2Se 0.6837g과 ZnSe 0.1692g, Ga_2Se_3 0.1471g 이 되도록 칭량한 후, 미니밀을 사용하여 시료를 40Hz의 속도로 5분간 분쇄하는 것을 6번 반복하여 총 30분 간 미니밀을 이용하여 분쇄시킨다. 분말화된 시료를 탄소 도가니에 스테인리스 스파츌라를 사용하여 넣는다. 이때 탄소 도가니를 기울여도 담긴 시료가 떨어지지 않게 스테인리스 스파츌라로 약간의 압력을 준다. 시료가 담긴 탄소 도가니를 석영 튜브에 넣고, 석영 튜브를 진공상태로 만든다. 석영 튜브를 박스 퍼니스에 넣고, 5℃/min의 가열속도로 550℃까지 가열하고, 12시간 동안 유지한 후, 시료를 박스 퍼니스 내에서 서서히 냉각시키고, 박스 퍼니스 내부의 온도가 50℃ 아래로 떨어지면 시료를 꺼낸다. 이상과 같은 과정을 통해, $Na_{5.6}Zn_{0.6}Ga_{0.4}Se_4$ 를 합성하였다.

[0061] <실시예 7>

[0062] 합성 원료로는 Na(금속), Se(금속), ZnSe(순도 99.99%), Ge(순도 99.999%)를 사용하였다.

[0063] 먼저, 실시예 6과 동일한 공정으로 Na_2Se를 합성하였다.

[0064] 다음으로, Na_2Se 0.7032g, ZnSe 0.2521g, Ge 0.0141g, Se 0.0306g 이 되도록 칭량한 후, 실시예 6과 동일한 공정을 통해, $Na_{5.8}Zn_{0.9}Ge_{0.1}Se_4$ 를 합성하였다.

[0066] <실시예 8>

[0067] 합성 원료로는 Na(금속), Se(금속), ZnSe(순도 99.99%), NaI(순도 99%)를 사용하였다.

[0068] 먼저, 실시예 6과 동일한 공정으로 Na_2Se를 합성하였다.

[0069] 다음으로, Na_2Se 0.3473g, ZnSe 0.1383g, NaI 0.0144g 이 되도록 칭량한 후, 칭량한 원료를 마노 유발에 옮긴 후, 마노 유봉으로 15분간 분쇄한다. 분말화된 시료를 알루미나 도가니에 스테인리스 스파츌라를 사용하여 넣는다. 이때 알루미나 도가니를 기울여도 담긴 시료가 떨어지지 않게 스테인리스 스파츌라로 약간의 압력을 준다. 시료가 담긴 알루미나 도가니를 석영 튜브에 넣고, 석영 튜브를 진공상태로 만든다. 석영 튜브를 박스 퍼니스에 넣고, 5℃/min의 가열속도로 550℃까지 가열하고, 12시간 동안 유지한 후, 박스 퍼니스 내에서 서서히 냉각한 후, 박스 퍼니스 내부의 온도가 50℃ 아래로 떨어지면 시료를 꺼낸다. 이러한 과정을 통해, $Na_{5.9}ZnSe_{3.9}I_{0.1}$ 를 합성하였다.

[0071] 결정 구조 분석

[0072] 실시예 1 ~ 8에 따라 합성된 화합물에 대하여 X-선 회절분석을 수행하였다.

[0073] 도 1은 $Na_{6-x}Zn_{1-x}Ga_xS_4$의 XRD 패턴(x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)이다. 도 1에서 확인되는 바와 같이, Ga^{3+}가 도핑되지 않은 Na_6ZnS_4 에서 검출되는 불순물인 Na_2ZnS_2 상이 x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5의 화합물에서는 검출되지 않았다. 또한, $Na_{6-x}Zn_{1-x}Ga_xS_4$의 XRD 패턴(x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)은 Na_6ZnS_4의 XRD 패턴은 표준 패턴(공간 그룹 = P63mc, ICSD 34525)과 거의 일치하였다. x가 0.5인 샘플에서는 Na_6ZnS_4와 Na_5GaS_4 불순물 상이 소량 검출되었다. 따라서 x는 0.5 이하가 보다 바람직할 수 있다.

[0074] 도 2 내지 도 8은 각각 실시예 2 ~ 8에 따라 합성된 화합물의 XRD 패턴이다. 실시예 2에 따라 합성된 $Na_{5.8}Zn_{0.8}Al_{0.2}S_4$, 실시예 3에 따라 합성된 $Na_{5.8}Zn_{0.8}In_{0.2}S_4$, 실시예 4에 따라 합성된 $Na_{5.6}Ca_{0.2}ZnS_4$ 및 실시예 5에 따라 합성된 $Na_{5.9}ZnS_{3.9}I_{0.1}$의 경우, 주상은 약간의 불순물을 포함하지만 주상은 Na_6ZnS_4 상과 일치하는 결정구조를 가진다. 또한, 실시예 6에 따라 합성된 $Na_{5.6}Zn_{0.6}Ga_{0.4}Se_4$, 실시예 7에 따라 합성된 $Na_{5.8}Zn_{0.9}Ge_{0.1}Se_4$ 및 실시예 8에 따라 합성된 $Na_{5.9}$ $ZnSe_{3.9}I_{0.1}$ 화합물은, 주상은 약간의 불순물을 포함하지만 주상은 Na_6ZnSe_4 상과 일치하는 결정구조를 가진다.

[0076] 이온 전도도

[0077] 합성된 화합물의 이온 전도도를 측정하기 위하여, 합성된 분말을 20분 이상 수작업으로 분쇄한 후, 4T(350 MPa) 이하의 압력으로 분말을 압축하여 펠렛을 제작하였다.

[0078] 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 스펙트럼은 10mV의 AC 전압을 적용하면서 In 호일 사이에 샌드위치된 펠렛에 대해 측정하였다.

[0079] 도 9는 실온에서 $Na_{6-x}Zn_{1-x}Ga_xS_4$(x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)의 EIS 스펙트럼 및 전도도이다. 도 9에서 확인되는 바와 같이, 도핑되지 않은 Na_6ZnS_4의 경우, EIS 스펙트럼은 Na^+ 전도가 무시할 수 있는 수준이었고, 저항은 약 190MΩ으로 절연 특성을 나타내었다. 이에 비해, $Na_{6-x}Zn_{1-x}Ga_xS_4$(x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)과 같이 Ga^{3+} 가 도핑된 화합물의 경우 저항이 kΩ 수준으로 감소하여 이온 전도체로 사용될 수 있음을 알 수 있다. Ga^{3+} 도핑량이 증가할수록 저항이 감소하였으나, Ga^{3+} 도핑량이 0.5에서는 저항이 증가하는 경향을 나타내는데, 이는

도핑량이 많아짐에 따라 생성되는 불순물에 기인하는 것으로 보인다. 따라서 Ga^{3+} 도핑량은 0.3 ~ 0.5가 바람직하고, 0.35 ~ 0.45가 보다 바람직하다.

[0080] 도 10 내지 도 16은 실시예 2 ~ 8에 따라 합성된 화합물의 EIS 스펙트럼이고, 아래 표 1은 그 결과를 정리한 것이다.

표 1

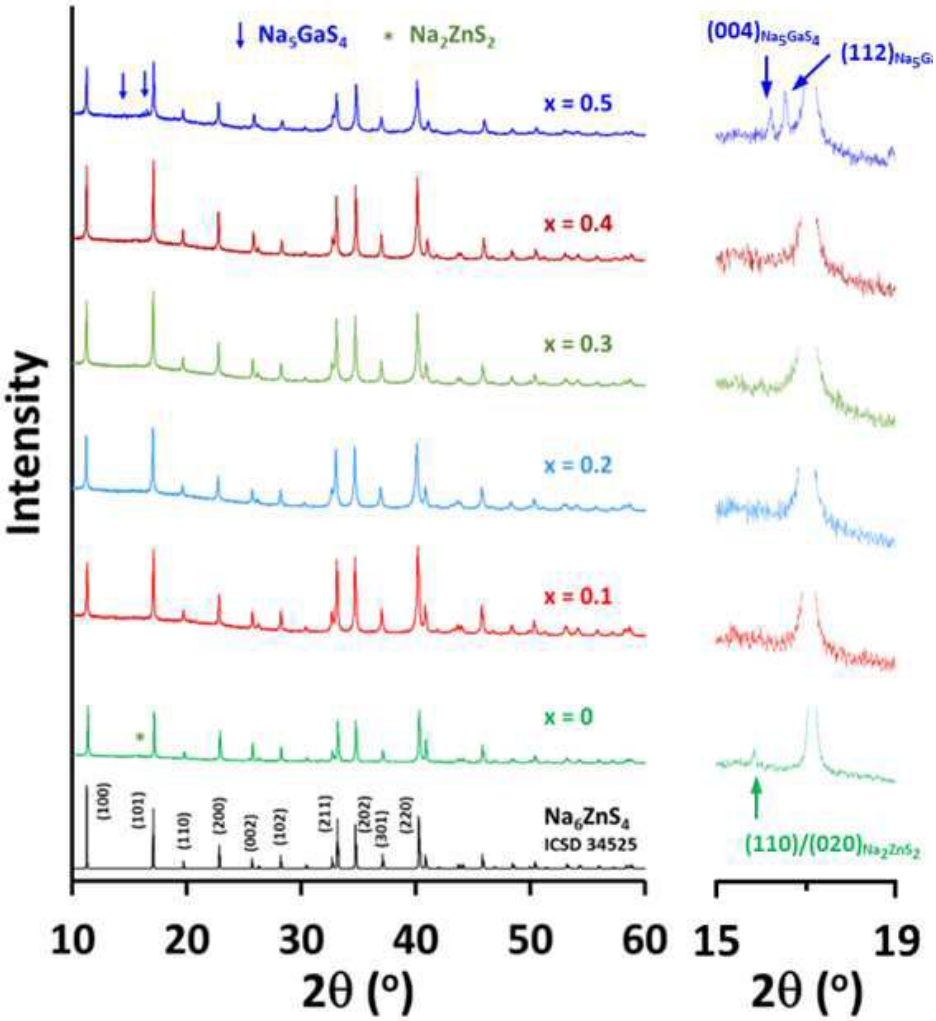
[0081]

샘플	조성	전도도 ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	저항 (kΩ)
실시예 2	$Na_{5.8}Zn_{0.8}Al_{0.2}S_4$	0.15	320
실시예 3	$Na_{5.8}Zn_{0.8}In_{0.2}S_4$	0.483	100
실시예 4	$Na_{5.6}Ca_{0.2}ZnS_4$	0.337	150
실시예 5	$Na_{5.9}ZnS_{3.9}I_{0.1}$	0.02	2646
실시예 6	$Na_{5.6}Zn_{0.6}Ga_{0.4}Se_4$	21	1.9
실시예 7	$Na_{5.8}Zn_{0.9}Ge_{0.1}Se_4$	0.094	425
실시예 8	$Na_{5.9}$ $ZnSe_{3.9}I_{0.1}$	0.01	4019

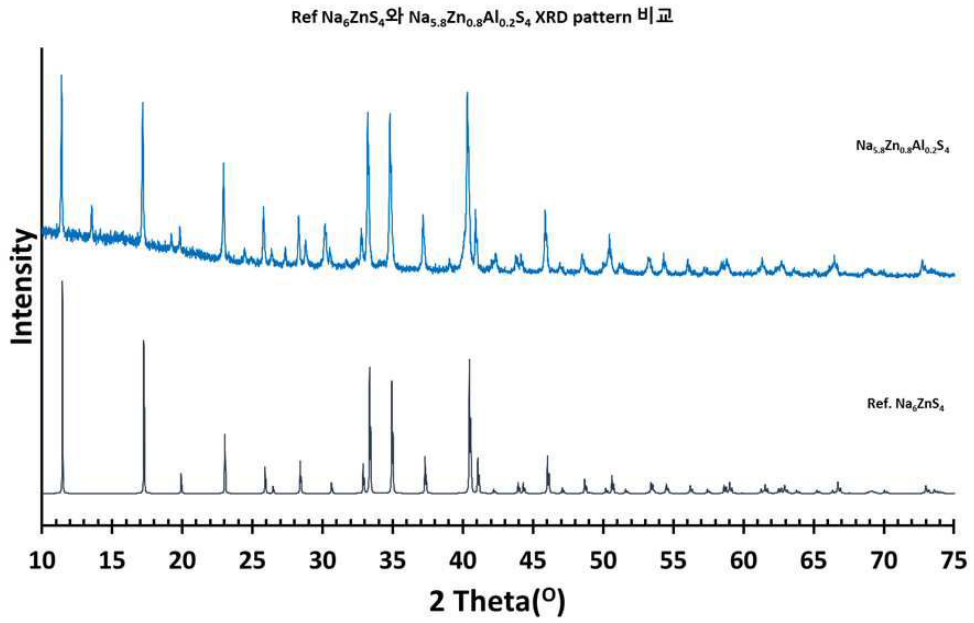
[0083] 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 2 ~ 8은 모두 이온 전도성을 나타내어 고체 이온 전도체에 적용 가능한 물질로서의 잠재성을 확인할 수 있으며, 이중에서 Al, In, Ca, Ge가 도핑된 화합물의 전도도가 상대적으로 더 높았으며, 실시예 6의 전도도가 가장 높았다.

도면

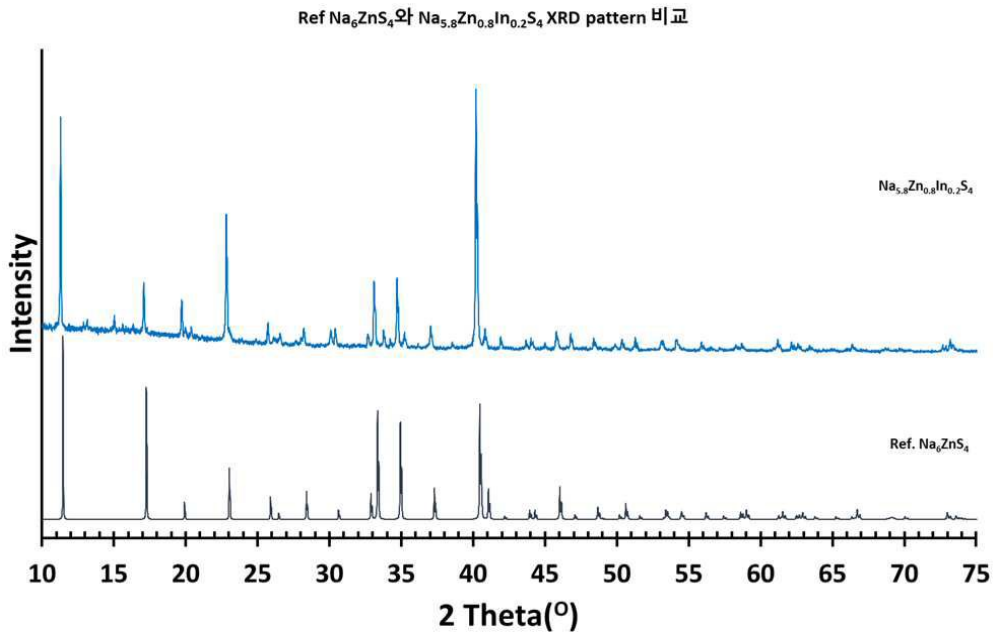
도면1


Na5GaS4
Na2ZnS2
x = 0.5
x = 0.4
x = 0.3
x = 0.2
x = 0.1
x = 0
Na6ZnS4
ICSD 34525
(100)
(101)
(110)
(200)
(002)
(102)
(211)
(202)
(301)
(220)
Intensity
10
20
30
40
50
60
2θ (°)
(004)Na5GaS4
(112)Na5Ga
(110)/(020)Na2ZnS2
15
19
2θ (°)

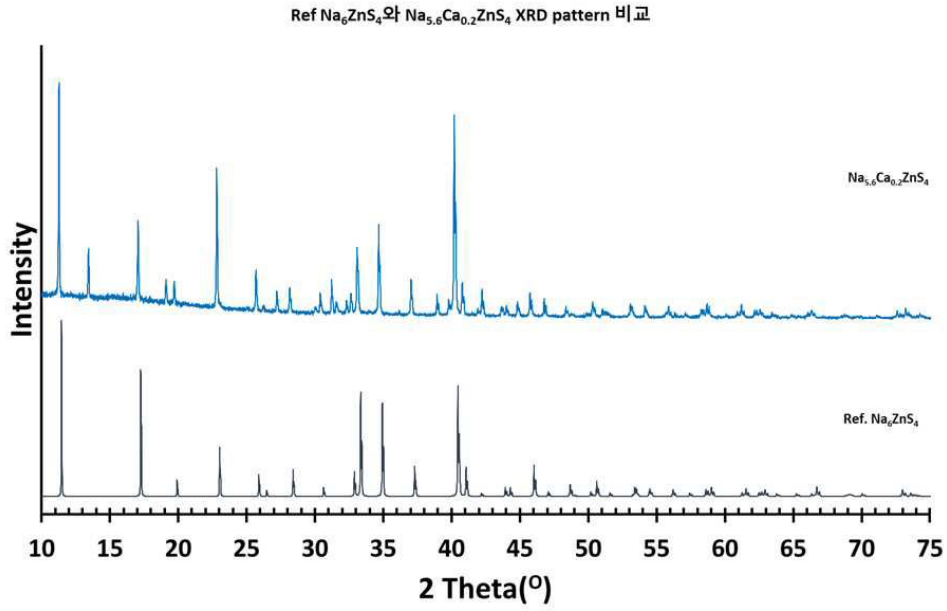
도면2


Ref Na_6ZnS_4와 $Na_{5.8}Zn_{0.8}Al_{0.2}S_4$ XRD pattern 비교
$Na_{5.8}Zn_{0.8}Al_{0.2}S_4$
Ref. Na_6ZnS_4
Intensity
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75
2 Theta(O)

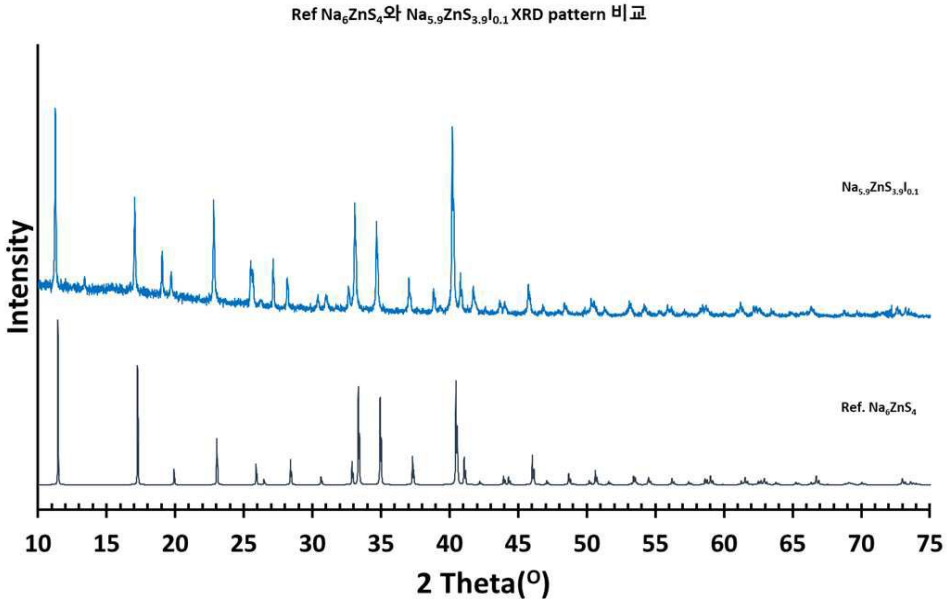
도면3


Ref Na_6ZnS_4와 $Na_{5.8}Zn_{0.8}In_{0.2}S_4$ XRD pattern 비교
$Na_{5.8}Zn_{0.8}In_{0.2}S_4$
Ref. Na_6ZnS_4
Intensity
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75
2 Theta(O)

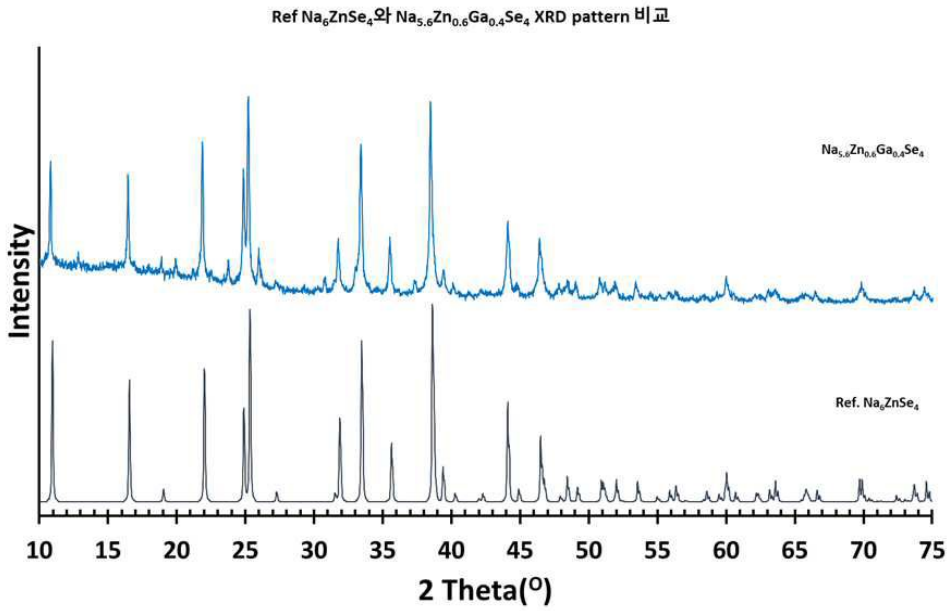
도면4


Ref Na_6ZnS_4와 $Na_{5.6}Ca_{0.2}ZnS_4$ XRD pattern 비교
$Na_{5.6}Ca_{0.2}ZnS_4$
Ref. Na_6ZnS_4
Intensity
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75
2 Theta(O)

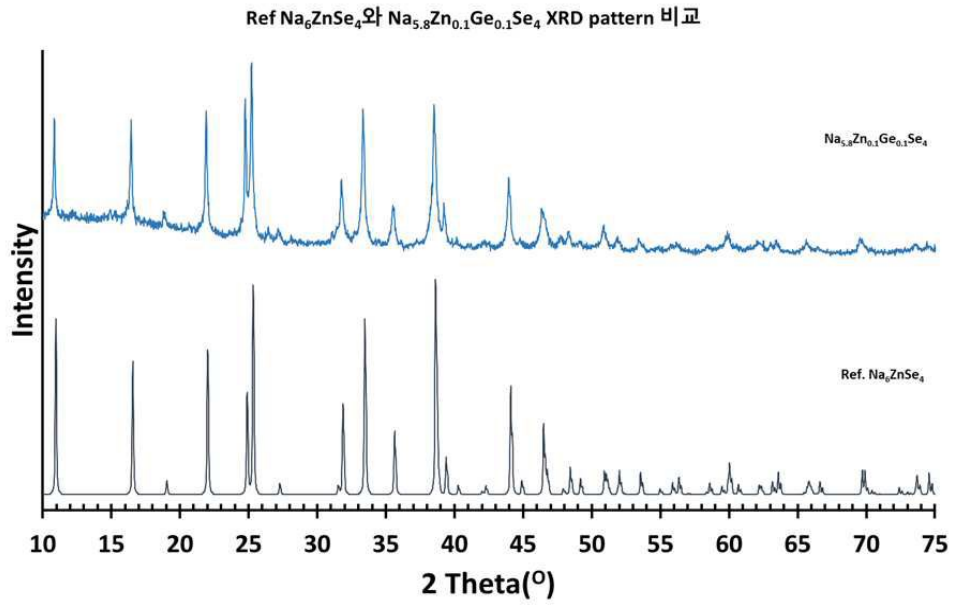
도면5


Ref Na_6ZnS_4와 $Na_{5.9}ZnS_{3.9}I_{0.1}$ XRD pattern 비교
$Na_{5.9}ZnS_{3.9}I_{0.1}$
Ref. Na_6ZnS_4
Intensity
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75
2 Theta(O)

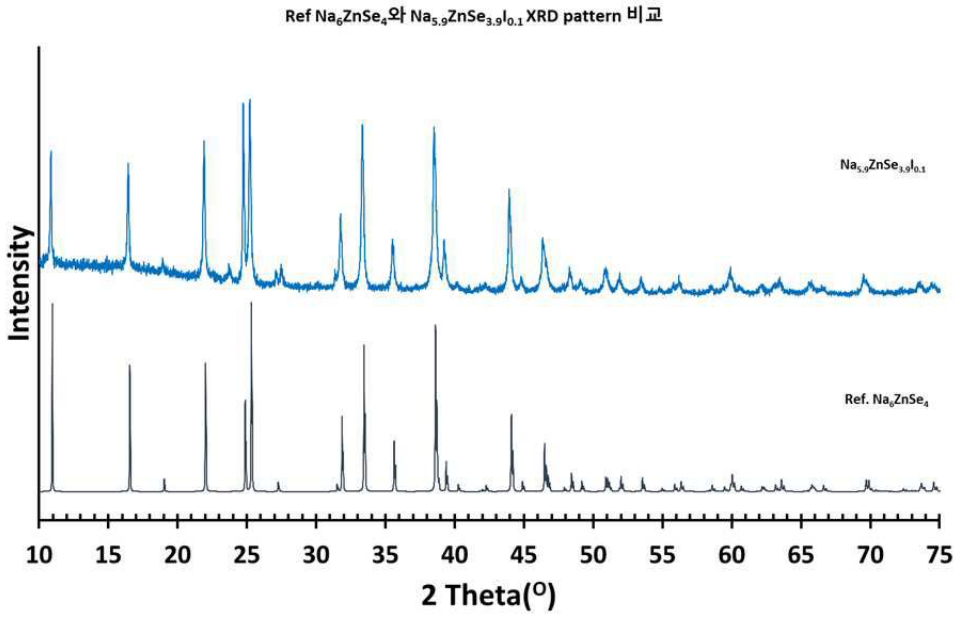
도면6


Ref Na_6ZnSe_4와 $Na_{5.6}Zn_{0.6}Ga_{0.4}Se_4$ XRD pattern 비교
$Na_{5.6}Zn_{0.6}Ga_{0.4}Se_4$
Ref. Na_6ZnSe_4
Intensity
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75
2 Theta(O)

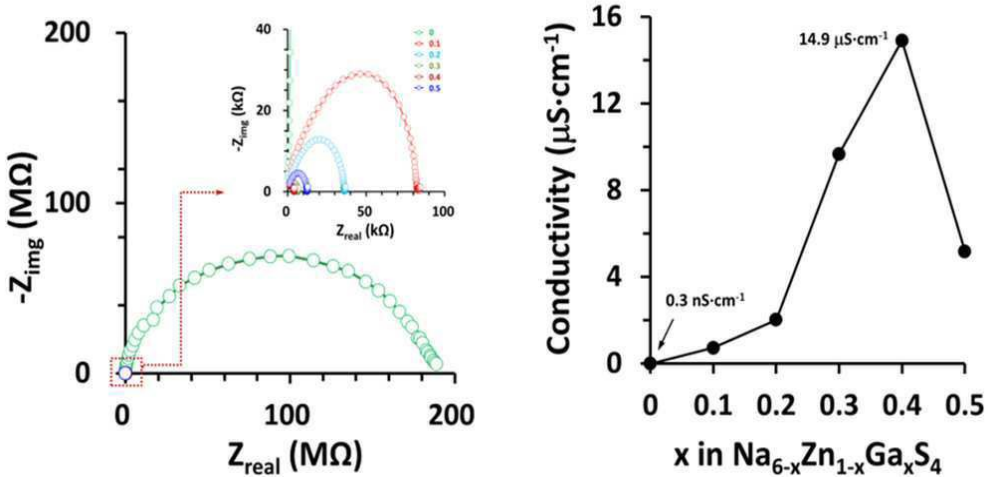
도면7


Ref Na_6ZnSe_4와 $Na_{5.8}Zn_{0.1}Ge_{0.1}Se_4$ XRD pattern 비교
$Na_{5.8}Zn_{0.1}Ge_{0.1}Se_4$
Ref. Na_6ZnSe_4
Intensity
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75
2 Theta(O)

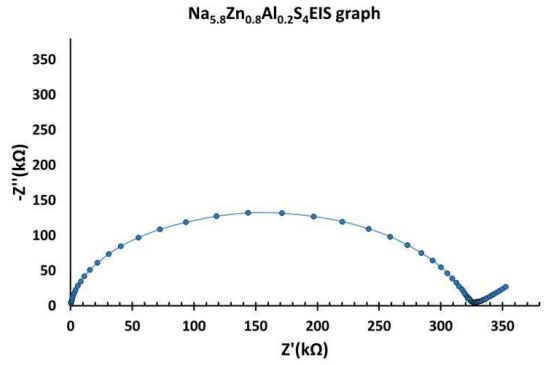
도면8


Ref Na6ZnSe4와 Na5.9ZnSe3.9I0.1 XRD pattern 비교
Na5.9ZnSe3.9I0.1
Ref. Na6ZnSe4
Intensity
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75
2 Theta(O)

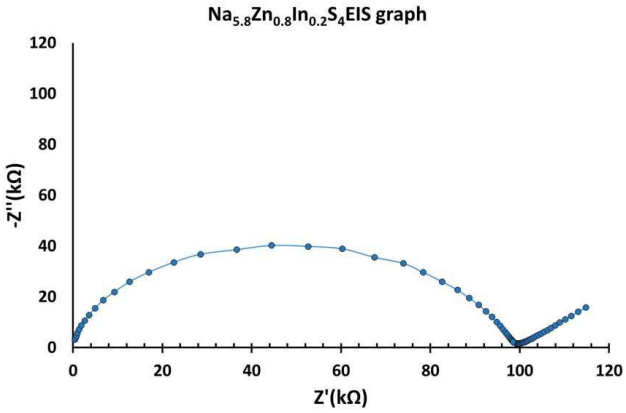
도면9


200
100
0
-Zimg (MΩ)
0 100 200
Zreal (MΩ)
40
20
0
-Zimg (kΩ)
0 50 100
Zreal (kΩ)
16
12
8
4
0
Conductivity (μS·cm-1)
14.9 μS·cm-1
0.3 nS·cm-1
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5
x in Na6-xZn1-xGaxS4

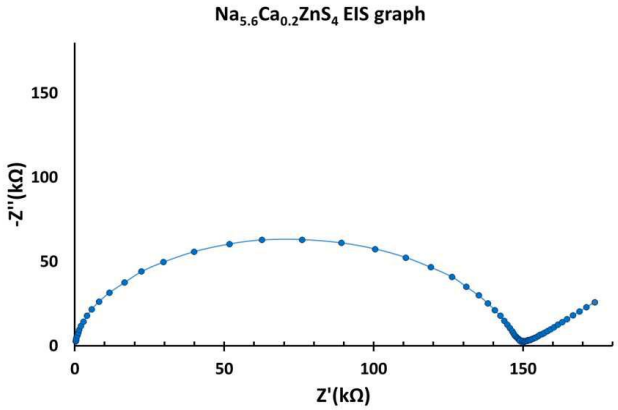
도면10


Na5.8Zn0.8Al0.2S4EIS graph
350
300
250
200
150
100
50
0
-Z''(kΩ)
0 50 100 150 200 250 300 350
Z'(kΩ)

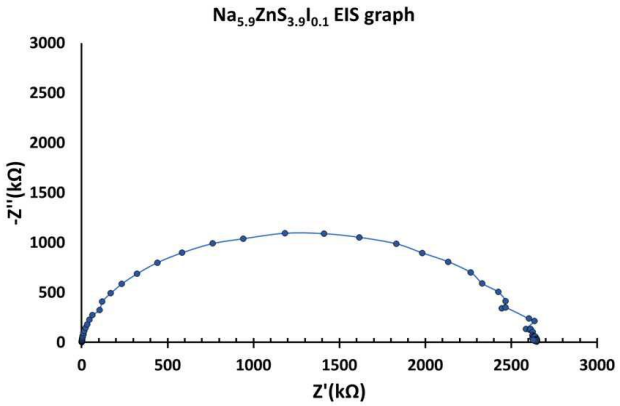
도면11



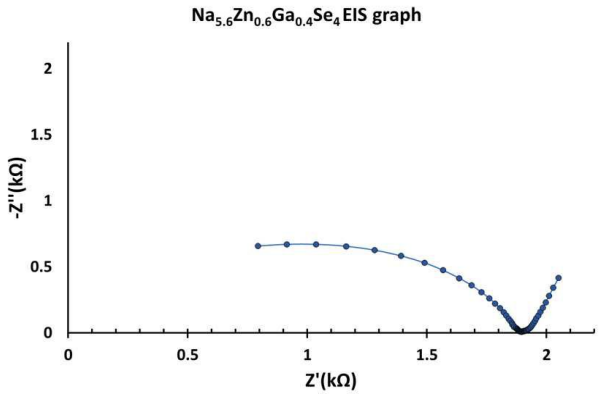
도면12



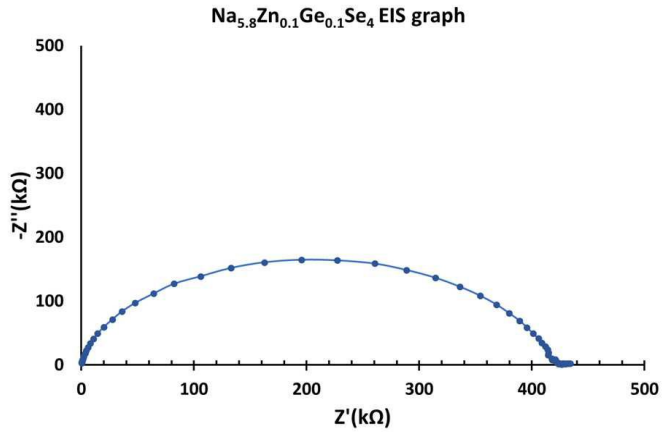
도면13



도면14



도면15



도면16

