



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0074908
(43) 공개일자 2025년05월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0161832
- (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 9 항

(54) 발명의 명칭 나트륨 이온 전지용 이온 전도체 및 이를 포함하는 이차 전지

(57) 요약

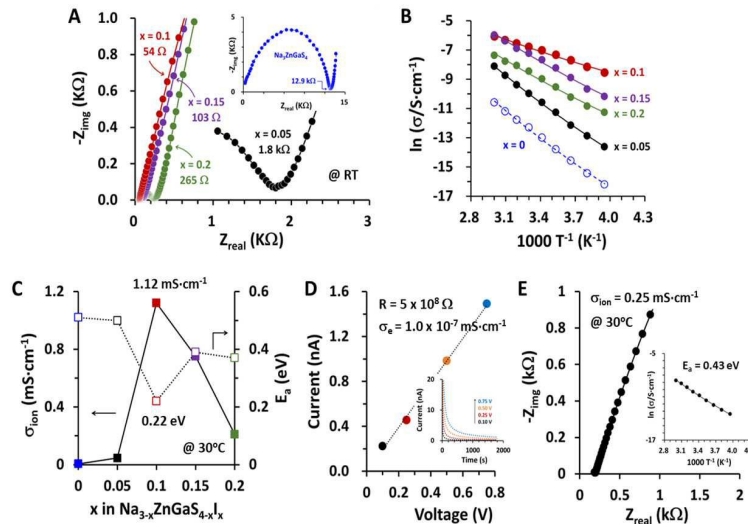
본 발명에 따른 나트륨 이온 전지용 이온 전도체는 하기 화학식 1로 표시되는 물질이다.

[화학식 1]



(여기서, $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.9 \leq b \leq 1.1$, $0.05 \leq c \leq 0.2$)

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0068 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

박운배

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

서정용

전라남도 순천시 신월큰길 54, 501동 808호

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

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 나트륨 이온 전지용 이온 전도체.

[화학식 1]



(여기서, $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.9 \leq b \leq 1.1$, $0.05 \leq c \leq 0.2$)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 c는 0.06 ~ 0.2인, 나트륨 이온 전지용 이온 전도체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 c는 0.07 ~ 0.18인, 나트륨 이온 전지용 이온 전도체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 c는 0.08 ~ 0.15인, 나트륨 이온 전지용 이온 전도체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 이온 전도체의 공간군은 $I4_1/acd$ 인, 나트륨 이온 전지용 이온 전도체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온 전도체는 습한 대기 중에서 불활성인, 나트륨 이온 전지용 이온 전도체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온 전도체의 30 °C에서의 이온 전도도는 $0.4\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상인, 나트륨 이온 전지용 이온 전도체.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온 전도체의 30 ℃에서의 이온 전도도는 $1\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상인, 나트륨 이온 전지용 이온 전도체.

청구항 9

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 5 항 중 어느 한 항에 기재된 고체 이온 전도체를 포함하는 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나트륨 이온 전지용 이온 전도체와 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전고체 전지에서 Na 이온 전도체는 Li 이온 전도체의 잠재적인 대안으로 점점 더 주목을 받고 있다. 이에 따라, Na 기반 전고체 전지에 적용할 수 있는 이온 전도체에 대한 연구개발이 이루어져 왔으며, 그 결과, 화학적, 전기화학적, 환경적 안정성과 함께 허용 가능한 수준의 이온 전도도를 가지는 여러 화합물이 발견되었다.

[0004] 이중, $\text{Na}_3\text{ZnGaS}_4$ 는 비교적 최근에 알려진 물질로, 구조적으로 T2 사슬이 서로 얹혀 형성된 개방형 채널에 Na 이온이 존재하는 모서리 공유 T2 슈퍼 사면체를 갖는 것을 특징으로 한다. 이러한 구조적 특징은 이온 전도도는 높지만 대부분 격리된 사면체 배열로 구성된 Na 이온 전도체와는 차별화되어, $\text{Na}_3\text{ZnGaS}_4$ 가 수용액을 포함한 광범위한 용매에서 불활성을 나타내고 전기화학적 안정성을 갖도록 한다.

[0005] 그런데, $\text{Na}_3\text{ZnGaS}_4$ 의 낮은 이온 전도도($<10^{-3} \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)는 이 화합물의 적용을 제한하는 요인이 되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, $\text{Na}_3\text{ZnGaS}_4$ 에 포함되는 Zn/Ga 비율을 조정하여 특정 Na 사이트에 공공(vacancy)을 도입하거나, Na^+ 이온을 Ca^{2+} 이온으로 부분적으로 대체하는 등의 방법이 개발되었으며, 이러한 방법을 통해 이온 전도도를 최대 100배까지 증가($\text{Na}_{2.8}\text{Zn}_{0.8}\text{Ga}_{1.2}\text{S}_4$: $0.084 \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\text{Na}_{2.7}\text{Ca}_{0.15}\text{ZnGaS}_4$: $0.059 \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)시키고 있다. 이러한 이온 전도도의 향상에도 불구하고, 전고체 전지의 고속 충전/방전(C/D) 조건에서 100mV 미만의 과전압을 유지하려면 이온 전도도가 최소 $0.4\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이어야 하므로, 이온 전도도의 추가적인 향상이 반드시 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2021-0150718호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 과제는 수용액을 포함한 광범위한 용매에서 불활성을 나타내고 전기화학적 안정성을 가지면서, 향상된 이온 전도도를 가지는 나트륨 이온 전지용 이온 전도체를 제공하는 이차 전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 나트륨 이온 전지용 이온 전도체를 제공하는 것이다.

[0011] [화학식 1]

[0012] $\text{Na}_{3-c}\text{Zn}_a\text{Ga}_b\text{S}_{4-c}\text{I}_c$

[0013] (여기서, $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.9 \leq b \leq 1.1$, $0.05 \leq c \leq 0.2$)

[0014] 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 하나가 상기 화학식 1에 따른 이온 전도체를 포함하는 이차 전지를 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 이온 전도체는 대기 중에서의 불활성일 뿐 아니라, 전극 재료와 접촉하였을 때 안정적인 전기화학적 특성을 가지고, 전고체 전지에 적용될 수 있는 우수한 Na 이온 전도성을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1A는 $\text{Na}_{3-x}\text{ZnGaS}_{4-x}\text{I}_x$ 의 XRD 패턴이고, 도 1B는 투과 전자 현미경 이미지의 노란색 사각형에서 촬영한 $\text{Na}_{2.8}\text{ZnGaS}_{3.8}\text{I}_{0.2}$ 의 전자 회절 패턴이고, 도 1C는 'x'에 따른 격자 파라미터의 변화를 나타낸 것이고, 도 1D는 ICSD 234888을 기반으로 S와 Na 사이의 서로 다른 분리를 보여주는 원자 배열을 나타낸 것이다.

도 2A는 $\text{Na}_{3-x}\text{ZnGaS}_{4-x}\text{I}_x$ 의 라만 스펙트럼이고, 도 2B는 $\text{Na}_3\text{ZnGaS}_4$, $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 및 $\text{Na}_{2.8}\text{ZnGaS}_{3.8}\text{I}_{0.2}$ 의 ^{23}Na NMR 스펙트럼이다.

도 3A는 Na 클러스터의 연결을 보여주는 Na 이온의 배열이고, 도 3B는 'x'에 따른 Na-Na 거리의 변화(B와 B'는 평균값)를 나타낸 것이다.

도 4A는 실온(RT)에서 $\text{Na}_{3-x}\text{ZnGaS}_{4-x}\text{I}_x$ 의 EIS 스펙트럼이고, 도 4B는 $-20 \sim +60$ °C 사이의 $\text{Na}_{3-x}\text{ZnGaS}_{4-x}\text{I}_x$ 의 아레니우스 플롯이고, 도 4C는 $\text{Na}_{3-x}\text{ZnGaS}_{4-x}\text{I}_x$ 에서 'x'에 따른 30 °C에서 이온 전도도 및 활성화 에너지에서의 변화이고, 도 4D는 인가 전압에 따른 정상 상태 전류의 변화이고, 도 4E는 30 °C에서 $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{Br}_{0.1}$ 의 EIS 스펙트럼(삽입은 $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{Br}_{0.1}$ 의 Arrhenius 플롯)이다.

도 5는 습한 N_2 의 지속적인 흐름 하에서 $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 및 Na_3PS_4 에서 유리된 H_2S 가스 농도의 변화를 나타낸 것이다.

도 6은 $0.1\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 에서 $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 의 선형 스위프 볼타모그램이다.

도 7은 다양한 전류 밀도에서 정전류 Na 합금/탈합금 중에 $\text{Na}_2\text{Sn} | \text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1} | \text{Na}_2\text{Sn}$ 대칭 셀의 전압 변화를 나타낸 것이다.

도 8은 $0.02\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서 정전류 C/D 사이클 시에 $\text{Na}_{0.5}\text{TiS}_2 \mid \text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1} \mid \text{Na}_{0.5}\text{TiS}_2$ 대칭 셀의 전압 변화를 나타낸 것이다.

도 9는 $\text{Na}_2\text{Sn} \mid \text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1} \mid \text{TiS}_2$ 셀의 레이트에 따른 C/D 프로파일이다.

도 10은 $\text{Na}_2\text{Sn} \mid \text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1} \mid \text{TiS}_2$ 셀의 사이클 특성이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 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.
- [0020] 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] [제 1 실시형태]
- [0023] 본 발명의 제 1 실시형태는 하기 화학식 1로 표시되는 나트륨 이온 전지용 이온 전도체이다.
- [0024] [화학식 1]
- [0025] $\text{Na}_{3-c}\text{Zn}_a\text{Ga}_b\text{S}_{4-c}\text{I}_c$
- [0026] (여기서, $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.9 \leq b \leq 1.1$, $0.05 \leq c \leq 0.2$)
- [0027] 상기 a는 0.9 ~ 1.1이 바람직하고, 더 바람직하게 a는 0.95 ~ 1.05, 0.96 ~ 1.04, 0.97 ~ 1.03, 0.98 ~ 1.02, 0.99 ~ 1.01 일 수 있다.
- [0028] 상기 b는 0.9 ~ 1.1이 바람직하고, 더 바람직하게 b는 0.95 ~ 1.05, 0.96 ~ 1.04, 0.97 ~ 1.03, 0.98 ~ 1.02, 0.99 ~ 1.01 일 수 있다.
- [0029] 상기 c는 0.05 ~ 0.2이 바람직하고, 더 바람직하게 c는 0.06 ~ 0.2, 0.07 ~ 0.18, 0.08 ~ 0.15 일 수 있다.
- [0030] 상기 이온 전도체는 $\text{Na}_3\text{ZnGaS}_4$ 의 결정학적 구조와 동일하게 공간군(space group)은 $I4_1/acd$ 일 수 있다.
- [0031] 상기 이온 전도체는 습한 대기 중에서 불활성일 수 있다.
- [0032] 상기 이온 전도체의 30 ℃에서의 이온 전도도는 $0.4\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상, $0.5\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상, $0.6\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상, $0.7\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상, $0.8\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상, $0.9\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상, $1.0\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상일 수 있다.
- [0034] [제 2 실시형태]
- [0035] 본 발명의 제 2 실시형태는 나트륨 이온 전지용 이온 전도체를 포함하는 이차 전지이다.
- [0036] 제 2 실시형태에 따른 이차 전지는, 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 상기 화학식 1 따른 이온 전도체를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0037] 상기 양극, 음극 및 전해질은 이차 전지 분야에 공지된 가능한 모든 형태가 적용될 수 있으며, 바람직하게는 전고체 전지로 구성될 수 있다.
- [0039] <실시예>

- [0040] 이온 전도체의 합성에는 Na_2S , Zn , Ga_2S_3 , S 및 NaI 의 분말을 원료 물질로 사용하였다.
- [0041] 원료 물질을 합성되었을 때 $\text{Na}_{3-x}\text{ZnGaS}_{4-x}\text{I}_x$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$, 및 0.20)의 조성이 되도록 칭량하고, 준비된 원료 물질을 40 Hz, 10 분의 조건으로 볼 밀링(15mL 스테인리스강 포트, 4mm 스테인리스강 볼)하고, 진공 하에서 석영 튜브에 밀봉한 후, 5 °C/min의 가열속도로 750 °C까지 가열한 후 12 시간 동안 유지하고, 합성된 물질을 5 °C/h의 냉각속도로 300 °C까지 천천히 냉각시킨 후 실온에 두는 방법으로 이온 전도체를 합성하였다.
- [0043] <비교예 1>
- [0044] 실시예와의 비교를 위해, NaCl 을 사용하여 S^{2-} 의 일부가 Cl^- 이온으로 치환된 이온 전도체를 얻기 위하여, 상기 실시예와 동일한 과정을 통해, $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{Cl}_{0.1}$ 를 합성하였다.
- [0046] <비교예 2>
- [0047] 실시예와의 비교를 위해, NaBr 을 사용하여 S^{2-} 의 일부가 Br^- 이온으로 치환된 이온 전도체를 얻기 위하여, 상기 실시예와 동일한 과정을 통해, $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{Br}_{0.1}$ 을 합성하였다.
- [0049] 결정구조 분석
- [0050] $\text{Na}_{3-x}\text{ZnGaS}_{4-x}\text{I}_x$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$ 및 0.20)의 결정구조와 상의 순도를 확인하기 위하여, X선 회절(XRD) 분석 및 투과전자 현미경 분석을 하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.
- [0051] 도 1A에 도시된 바와 같이, 합성된 $\text{Na}_{3-x}\text{ZnGaS}_{4-x}\text{I}_x$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$ 및 0.20)는 $x=0.2$ 까지 $\text{Na}_3\text{ZnGaS}_4$ 의 결정학적 구조(공간군 $I4_1/acd$)가 유지되며, 불순물은 검출되지 않았다.
- [0052] 또한, 도 1B에 나타난 바와 같이, [101]의 영역 축을 따라 얻은 $\text{Na}_{2.8}\text{ZnGaS}_{3.8}\text{I}_{0.2}$ 의 전자 회절 패턴도 I^- 도핑 후에도 결정학적 구조에 실질적인 변화가 없고 불순물이 나타나지 않았다.
- [0053] 또한, 격자 치수는 $\text{Na}_{3-x}\text{ZnGaS}_{4-x}\text{I}_x$ 에서 'x'가 증가함에 따라 단위 셀(UC) 부피가 점진적으로 감소하는 것으로 나타났으나, 그 변화는 0.7% 미만이었다(도 1C).
- [0054] $\text{Na}_3\text{ZnGaS}_4$ 화합물에서 Na 이온은 서로 다른 두 개의 결정학적 위치(Na1 및 Na2)를 점유하여 상호 침투하는 T2 사슬을 형성한다. Na 전도는 주로 Na2-Na2 경로를 통해 발생하는 것으로 알려져 있으며, Na 전도는 전하 균형에 의해 결정되는 제한된 공공 농도를 갖는 Na2-Na2 사이트를 통해 촉진될 수 있다.
- [0055] 도 1D는 초기 $\text{Na}_3\text{ZnGaS}_4$ (ICSD 234888)에서 S와 Na 사이의 원자 배열과 원자간 거리를 보여준다. 그런데, I^- 이온의 도핑으로 S3 사이트의 S^{2-} 는 I^- 로 대체되며, 최대 0.36 Å($r(\text{S}^{2-}) = 1.84$ Å, $r(\text{I}^-) = 2.2$ Å)의 음이온 크기 증가는 Na 이온의 분포를 방해할 수 있다.
- [0056] 도 2A는 $\text{Na}_{3-x}\text{ZnGaS}_{4-x}\text{I}_x$ 의 라만 스펙트럼으로, 강도는 315.9 cm^{-1} 의 피크에 대해 정규화된 것이다. 100 cm^{-1} 및 600 cm^{-1} 범위 내에서 $\text{Na}_{3-x}\text{ZnGaS}_{4-x}\text{I}_x$ 의 스펙트럼을 비교하면, 모든 스펙트럼에서 2개의 두드러진 스톡스(Stokes) 밴드가 315.9 cm^{-1} 및 380.5 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 라만 스펙트럼에 의하면, 380.5 cm^{-1} 에서의 피크 강도는, 'x'가 증가함에 따라 지속적으로 감소한다. $(\text{Zn/Ga})\text{S}_4$ 사면체는 I^- 치환으로 인해 극성이 되고 비대칭 진동(F2)에서 분극 변화에 미치는 영향은 'x'가 증가함에 따라 점진적으로 약해지기 때문에 380.5 cm^{-1} 에서의 피크 강도는 점진적으로 감소하며, 이는 I 음이온이 S 부위에 결합되었음을 나타내며, I^- 치환량이 적기 때문에 피크 위치는 거의 변하지 않았다.

- [0057] 도 2B는 순수 $\text{Na}_3\text{ZnGaS}_4$ 의 NMR 스펙트럼을 $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 및 $\text{Na}_{2.8}\text{ZnGaS}_{3.8}\text{I}_{0.2}$ 의 NMR 스펙트럼과 비교한 것이다. 모든 스펙트럼은 10ppm에서 작은 피크를 나타냈는데, 이는 시료 준비 또는 운송 중에 형성된 표면 Na 화합물(예: NaOH)로 인해 발생한 것으로 보인다. 이 피크를 제외하면, $\text{Na}_3\text{ZnGaS}_4$ 피크는 1:2의 면적비에서 2개의 하위 피크와 잘 들어맞았는데, 이는 16f(Na1) 및 32g 사이트(Na2)에서 두 개의 결정학적으로 구별되는 Na 이온에 해당한다. 이에 비해, $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 및 $\text{Na}_{2.8}\text{ZnGaS}_{3.8}\text{I}_{0.2}$ 의 피크(별표로 표시)로부터, 기존의 Na2 위치와 다른 환경에 Na 이온(Na3)이 존재하여, Na2 분포가 교란되어 있는 것으로 보인다. 또한, 새로운 피크(Na3)의 면적은 요오드화물 함량에 관계없이 Na1 및 Na2 피크의 면적과 유사했다. 따라서 Na2 분포의 교란으로 인해 Na2 및 Na3 사이트가 대략 절반 정도 채워져 있는 것으로 보인다. 이러한 Na 이온의 분포는 Na2 사이트의 공극 농도를 증가시킬 뿐만 아니라 전도를 위한 Na2-Na2 거리도 감소시킬 수 있다. 또한, Na2 안정성을 교란시키는 I 음이온의 결합은 (Na2-Na2) 내부 거리를 상당히 단축시킬 수 있다.
- [0058] 도 3A는 Na 클러스터의 연결을 보이는 Na 이온의 배열을 나타낸 것이고, 도 3B는 $\text{Na}_{3-x}\text{ZnGaS}_{4-x}\text{I}_x$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$ 및 0.20)에 있어서 x값에 따른 Na-Na 거리의 변화를 나타낸 것이다. 도 3B에 나타난 바와 같이, I^- 도핑 시 $(\text{Na2-Na2})_{\text{intra}}$ 는 $3.41 \text{ \AA}$ ($x = 0.05$)으로 급격히 감소한 후, 'x'가 증가함에 따라 점진적으로 증가하는 경향을 나타낸다.
- [0060] 전기화학적 임피던스 분광(EIS) 분석
- [0061] 실온에서 $\text{Na}_{3-x}\text{ZnGaS}_{4-x}\text{I}_x$ 에 대해 전기화학적 임피던스 분광(EIS) 분석을 하였다. EIS 분석을 위해, 합성된 샘플은 폴리옥시메틸렌(POM) 몰드(직경 13mm) 내에서 인듐 호일(두께 $50 \mu\text{m}$) 사이에 분말 200 mg을 150°C , 350 MPa의 조건으로 압축하여 두께 약 $500 \mu\text{m}$ 의 펠렛으로 만들었다.
- [0062] EIS 스펙트럼은 1MHz ~ 0.1Hz 범위의 주파수에서 $\pm 10.0\text{mV}$ 의 진폭을 갖는 사인파를 적용하여 기록되었다. 온도의존적 EIS 스펙트럼을 얻기 위해 셀을 지정된 온도에서 2 시간 동안 유지하였다.
- [0063] 도 4A에 나타난 바와 같이, I^- 도핑으로 인해 저항은 상당한 변화를 나타냈다. $\text{Na}_3\text{ZnGaS}_4$ 에서 $12.9 \text{ k}\Omega$ 이었던 저항은, $x = 0.05$ 에서 $1.8 \text{ k}\Omega$ 으로 감소하고, $x = 0.1$ 에서 54Ω 으로 더욱 감소하였다. 그러나, 'x'가 0.1을 넘어서 증가함에 따라 $x = 0.15$ 에서 103Ω , $x = 0.2$ 에서 265Ω 으로 점진적으로 증가하였다. 이러한 저항의 증가는 'x'가 증가함에 따라 $(\text{Na2-Na2})_{\text{intra}}$ 의 점진적인 증가에 기인할 수 있다(도 3B 참조).
- [0064] 이러한 저항의 거동은 활성화 에너지(E_a)의 변화와 밀접한 관련이 있다. 도 4B에 나타난 바와 같이, -20°C 과 $+60^\circ\text{C}$ 사이의 $\text{Na}_{3-x}\text{ZnGaS}_{4-x}\text{I}_x$ 의 아레니우스 플롯은 기울기가 처음에는 감소했지만 $x = 0.15$ 에서 다시 증가하였다.
- [0065] 30°C 에서의 활성화 에너지 값과 이온 전도도(σ_{ion})의 변화는 도 4C에 요약되어 있으며, 활성화 에너지와 이온 전도도 값은 역의 관계를 나타낸다. 특히, $x = 0.1$ 에서 $1.12 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 가장 높은 이온 전도도는 0.22 eV 의 가장 낮은 활성화 에너지와 연관되어 있다.
- [0066] 또한, 도 4D에 나타난 바와 같이, 전자 전도도(σ_e)는 무시할 수 있는 수준이었다.
- [0067] 한편, 도 4E에서 확인되는 바와 같이, Br^- 이온을 I^- 이온과 동일한 양으로 도핑하였을 때, 이온 전도도의 현저한 향상은 나타나지 않았으며, Cr^- 이온도 Br^- 이온과 동일한 결과를 나타내었다.
- [0069] 수분 안정성 평가
- [0070] Na가 함유된 결정질 물질의 표면 반응성은 화학 조성, 입자 형태 및 결정 구조에 약간의 변화가 있어도 민감하게 반응하므로, 합성된 물질의 수분 안정성을 평가하였다.
- [0071] 수분 안정성 평가는 가습된 N_2 가스(이슬점 $+5^\circ\text{C}$, 약 5500 ppm)를 50 mg의 $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 을 포함하는 챔버에

1.6 L/min의 유속으로 통과시켰다. 그리고 $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 과 H_2O 사이의 반응의 결과물인 H_2S 의 시간에 따른 농도 변화를 30분 동안 모니터링하였다.

[0072] 도 5는 요오드화물이 포함되어 있고 Na 이온이 분산되어 있음에도 불구하고 Na_3PS_4 와 달리 $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 이 습한 대기에서 불활성임을 보여준다.

[0074] 전기화학적 안정성 테스트

[0075] Na_2Sn 을 기준전극으로 하고, $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 과 탄소섬유(CF) 혼합물을 작동전극으로 한 셀을 사용하여 전기화학적 안정성을 조사하였다. 혼합물을 사용한 것은 고체 전해질과 평평한 집전체의 직접적인 접촉이 종종 분해 전류를 과소평가할 수 있기 때문이다.

[0076] 셀은 개방 회로 전압(+0.82V 대 Na/Na^+), $0.1\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 속도로 선형 스위프 전압전류법을 통해 스캐닝되었다(도 6). 볼타모그램은 컷오프 전류가 $3\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 로 설정되었을 때, 2.63V의 고유 안정성 윈도우를 나타낸다.

[0077] 안정성 윈도우의 결정은 컷오프 수준과 스캔 속도의 선택에 따라 달라지지만, Na/Na^+ vs. +0.07V의 양극 한계는 Na 합금/탈합금 전압(약 +0.3V vs. Na/Na^+)에 비해 현저하게 낮다. 이는 $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 과 Na_2Sn 음극 조합이 사용 가능함을 의미한다. 또한, +2.56V vs. Na/Na^+ 의 음극 한계는 대부분의 황화물 기반 양극이 $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 로 상용 가능함을 의미한다.

[0078] 한편, $\text{Na}_3\text{ZnGaS}_4$ 와 $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 사이의 대칭 셀($\text{Na}_2\text{Sn} \parallel \text{Na}_2\text{Sn}$)에서 정전류 Na 합금/탈합금 중 전압 변화에 상당한 차이가 있었다(도 7). 두 경우 모두 전류 밀도가 높을수록 전압 응답이 증가했지만, $\text{Na}_2\text{Sn} \parallel \text{Na}_3\text{ZnGaS}_4 \parallel \text{Na}_2\text{Sn}$ 에서는 전압 변화의 크기가 훨씬 더 컸다. 예를 들어, $\text{Na}_3\text{ZnGaS}_4$ 에서는 $0.1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서 약 $\pm 1.0\text{V}$ 였음에 비해, $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 에서는 약 $\pm 0.032\text{V}$ 였다. 이러한 차이는 두 재료 사이의 고유한 이온 값에서 비롯된 것이지만, 사이클에 따라 과전압(η)이 지속적으로 증가하였다. 그런데, $\text{Na}_3\text{ZnGaS}_4$ 의 과전압(η) 증가는 $0.02\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서 초기 합금화/탈합금화 동안 가장 현저하였고 50 사이클에 걸쳐 과전압(η)이 $\pm 0.044\text{V}$ 에서 $\pm 0.185\text{V}$ 로 증가한 것으로 나타났다(도 7, 하단 삽입 패널). 이에 비해, $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 의 경우 0.003 V에서 0.005 V로 과전압(η) 약간만 증가(도 7, 상단 삽입 패널)하였다. 이로부터 도 6에서 확인된 낮은 양극 한계에 따라 $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 과 Na_2Sn 이 우수한 상용성을 가짐을 알 수 있다.

[0079] 본 발명의 실시예에 따른 고체 이온 전도체와 황화물계 양극 사이의 상용성을 $\text{Na}_{0.5}\text{TiS}_2 \parallel \text{Na}_{0.5}\text{TiS}_2$ 로 구성된 대칭 셀을 사용하여 조사하였다. 도 8은 50 C/D 사이클 동안의 전압 변화를 나타낸다. 전압은 $\pm 100\text{mV}$ 범위 내에서 변동을 보였으며, 사이클링 동안 진폭의 변동은 미미하였다. 반복된 사이클에 걸쳐 과전압(η)에 증가 추세 가 없다는 것은 $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 이 TiS_2 양극과 화학적 및 전기화학적으로 상용될 수 있음을 의미한다.

[0081] 고체 전해질 성능 평가

[0082] 전고체 전지의 고체 전해질로 $\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}$ 을 적용하였을 때의 성능을 평가하였다.

[0083] 전고체 전지는, POM 몰드에 $\text{Na}_2\text{Sn}(50\text{mg}) \parallel \text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1}(150\text{mg}) \parallel$ 양극 복합재(5mg) 다층 스택을 350 MPa에서 1분 동안 가압하여 만들었고, 양극 복합재는 $\text{TiS}_2(30\text{wt}\%)$, 고체 전해질(65wt%) 및 탄소섬유(5wt%)의 혼합물을 사용하였다.

[0084] 도 9는 다양한 레이트(rate)에서 $\text{Na}_2\text{Sn} \parallel \text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_{3.9}\text{I}_{0.1} \parallel \text{TiS}_2$ 셀의 C/D 프로파일을 나타낸다.

[0085] 0.1C의 C-레이트에서 셀은 $216\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 가역 용량을 나타냈는데, 이는 TiS_2 이론 용량 ($239\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)의 90%에 해당한다. C-레이트가 증가함에 따라 용량이 감소하지만, 셀은 여전히 1C에서 $118\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 을 전달하여

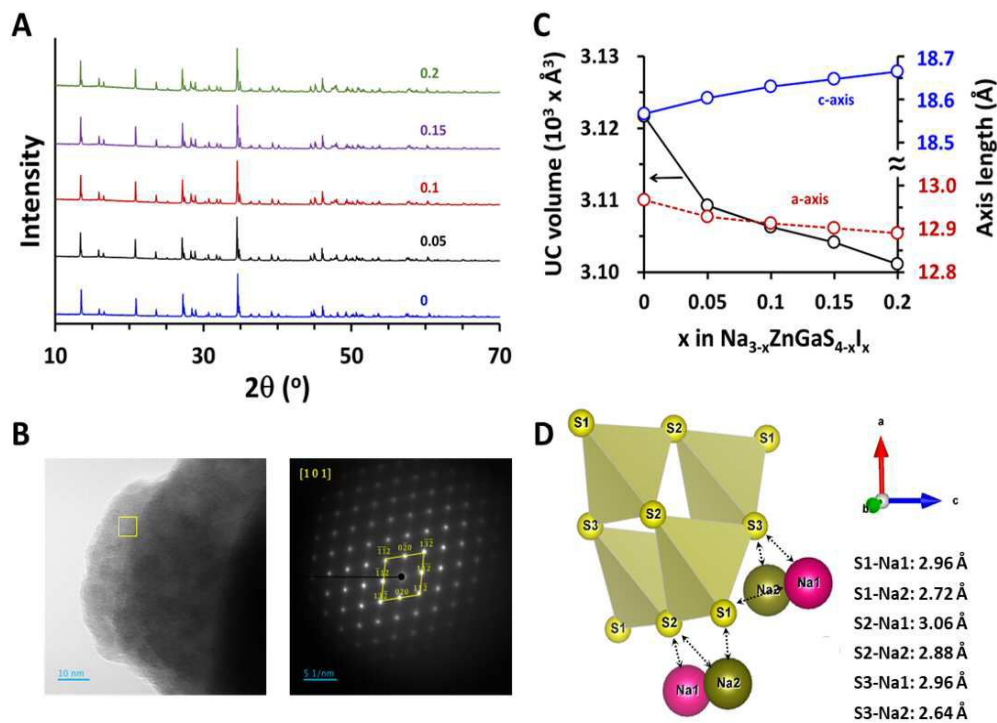
$\text{Na}_{2.9}\text{ZnGaS}_3.9\text{I}_{0.1}$ 의 높은 이온 전도성을 확인하였다.

[0086] 또한, 전극 재료와 접촉 시의 전기화학적 안정성 덕분에 전체 셀은 0.5C에서 반복되는 C/D 사이클 동안 허용 가능한 순환성을 보여주었다(도 10).

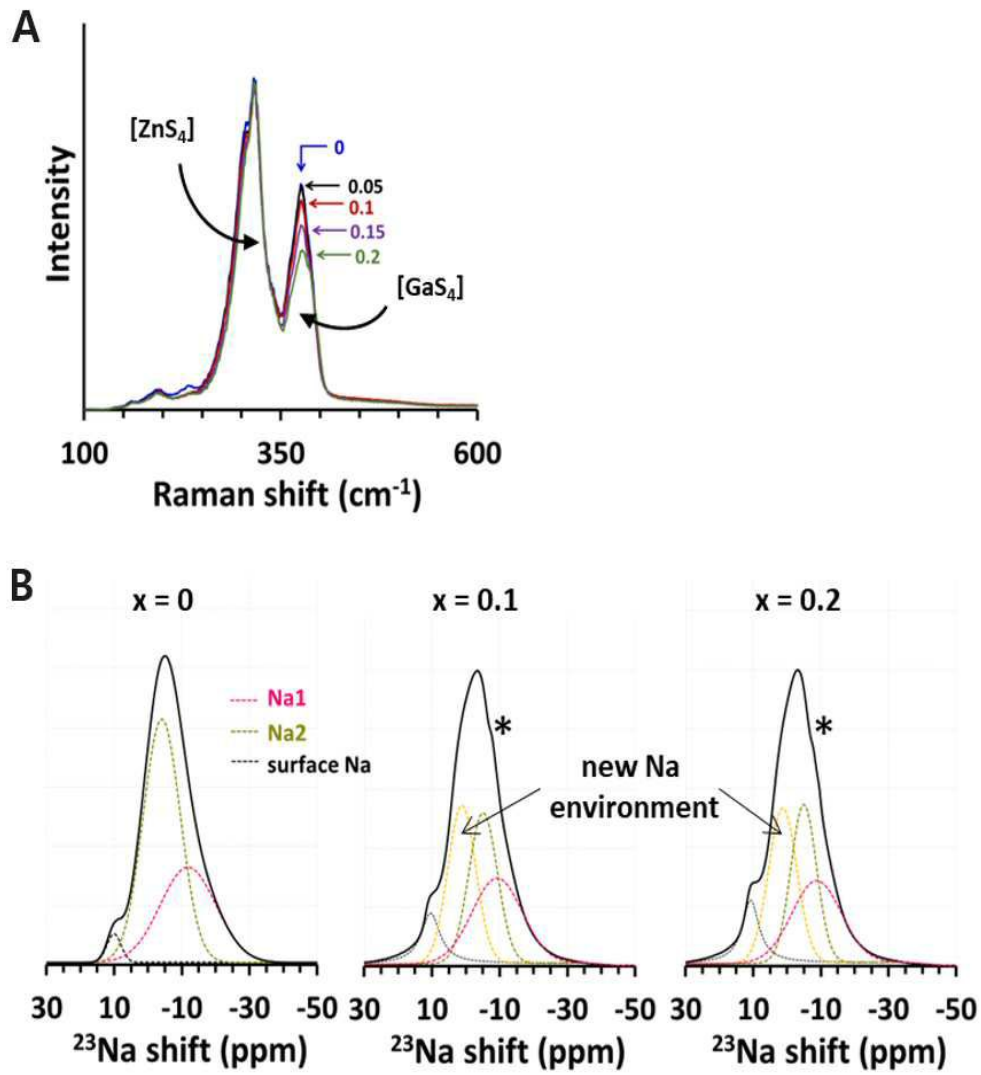
[0087] 1 사이클 짝 방전 용량은 $117 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 이었으나 2 사이클째 부터 $156 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상으로 빠르게 증가하였다. 이어지는 사이클에서는 용량이 약간 증가하여 후속 25 C/D 사이클 동안 $162 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 에 도달하였다. 그 후 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 까지 점진적으로 감소하였으며, 이는 100 C/D 사이클에 걸쳐 89.7%의 용량 유지에 해당한다. 1 사이클을 제외하면 쿨롱 효율도 99% 이상을 유지하였다.

도면

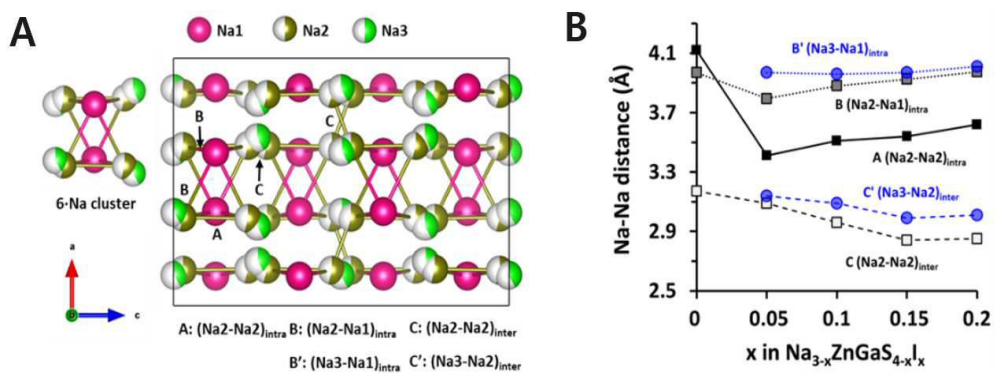
도면1



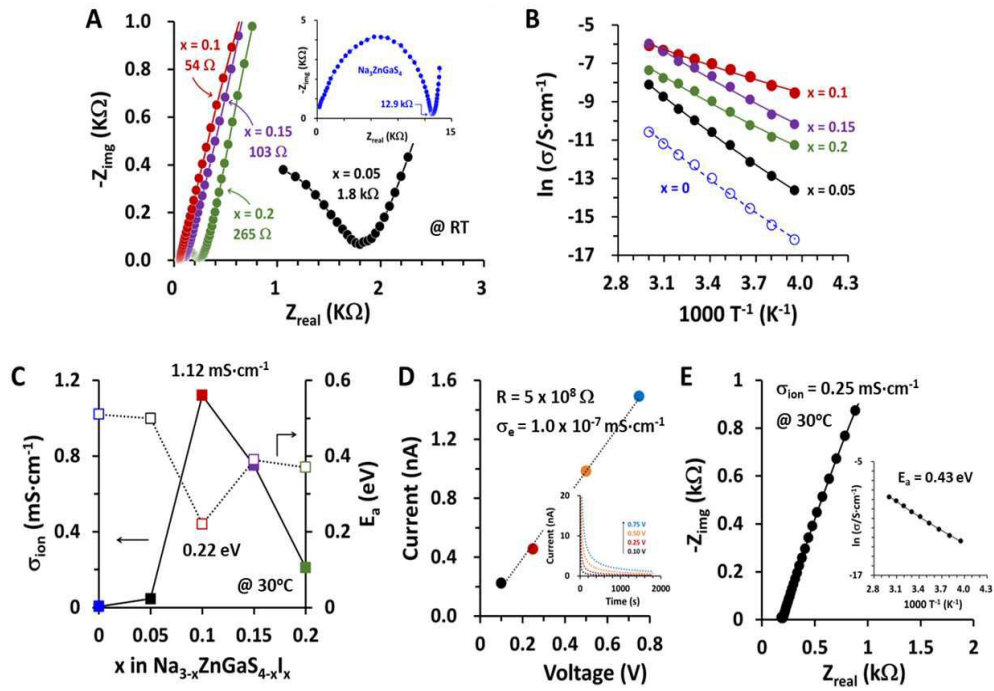
도면2



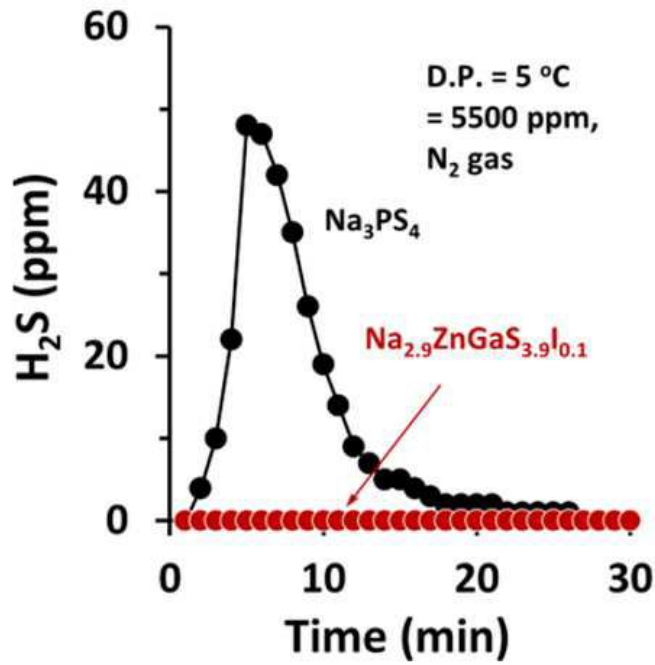
도면3



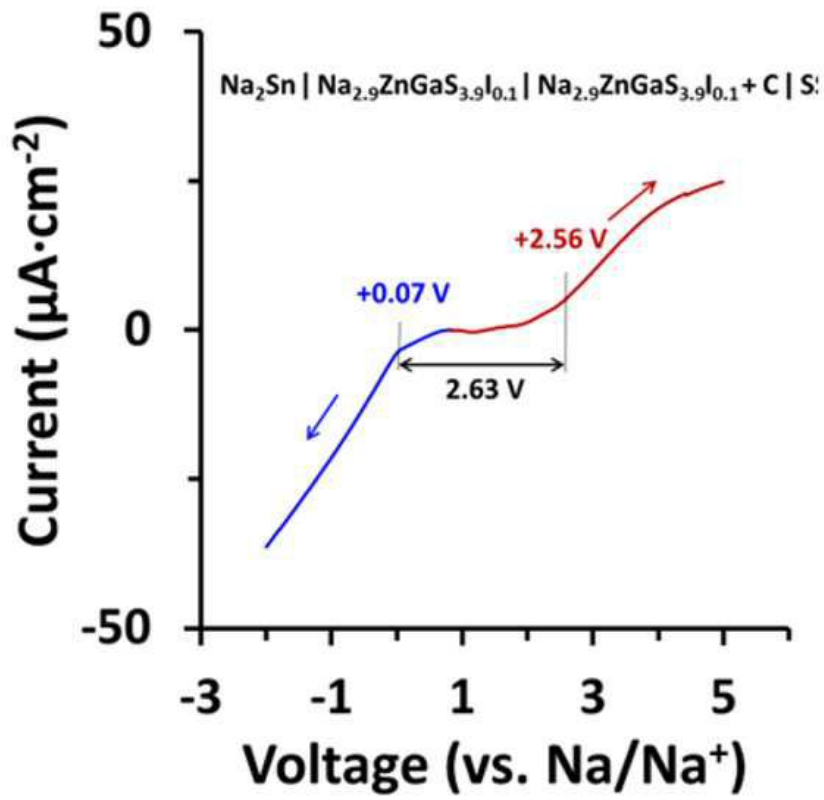
도면4



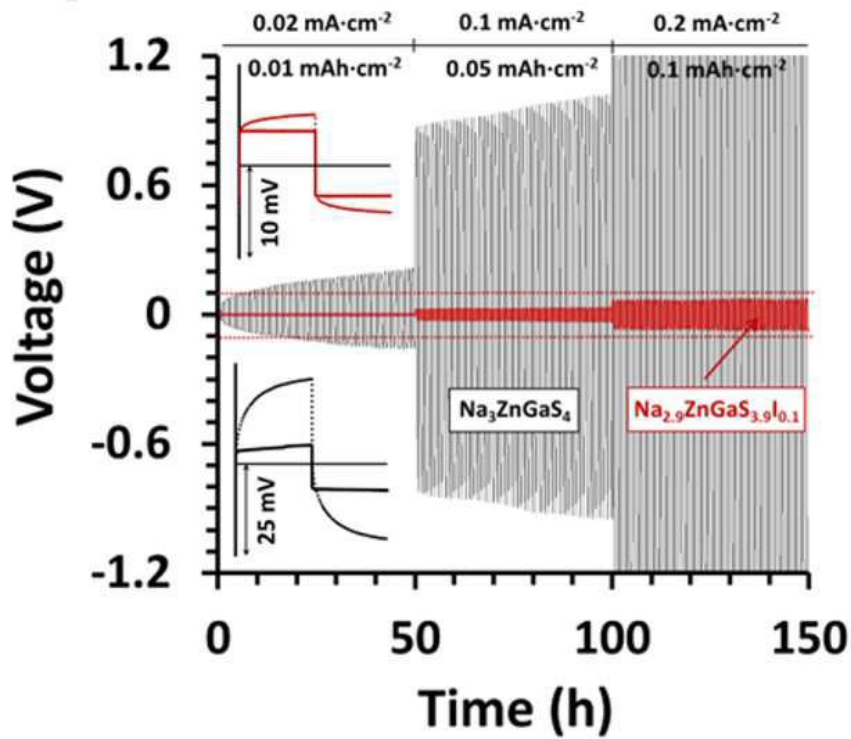
도면5



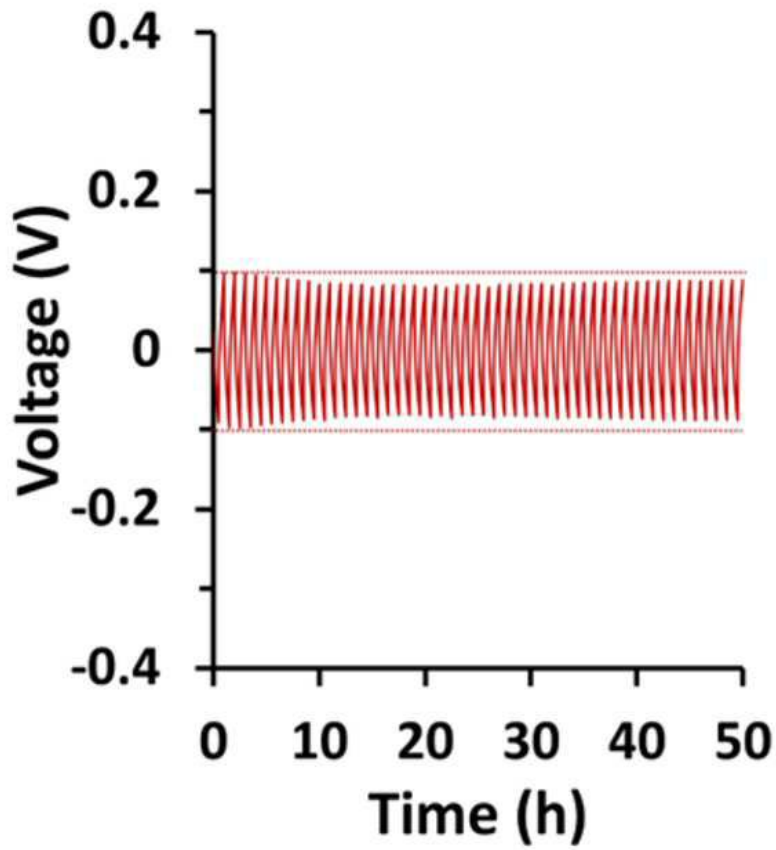
도면6



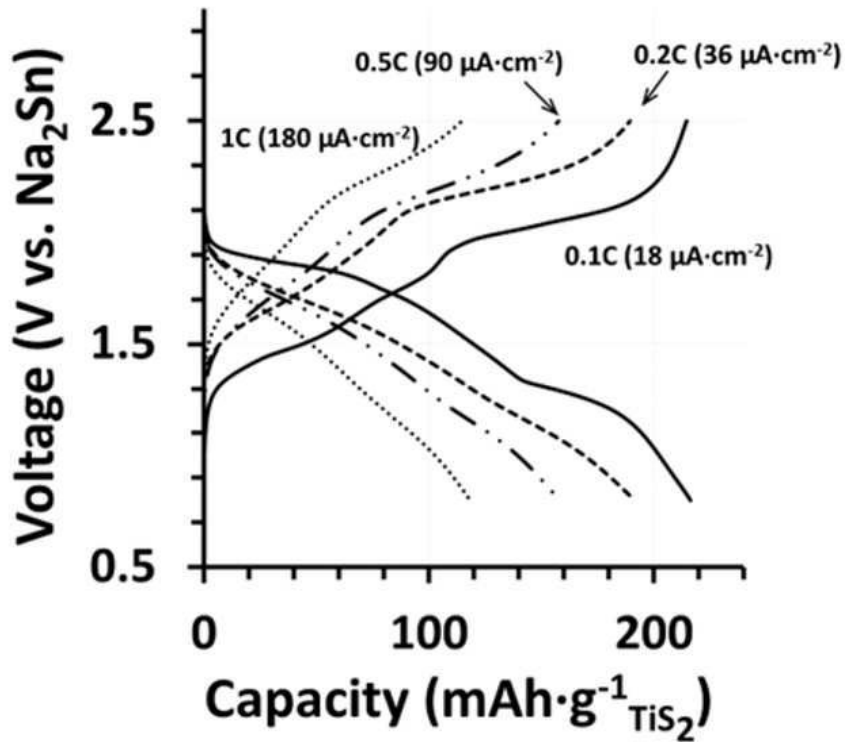
도면7



도면8



도면9



도면10

