



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0107058
(43) 공개일자 2018년10월01일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 10/0585</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/0562</i> (2010.01) <i>H01M 4/13</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/38</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 10/0585</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0111822(분할)
 (22) 출원일자 2018년09월18일
 심사청구일자 2018년09월18일
 (62) 원출원 특허 10-2016-0123297
 원출원일자 2016년09월26일
 심사청구일자 2016년09월26일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 정윤석
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 박건호
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
 유미특허법인</p> |
|---|--|

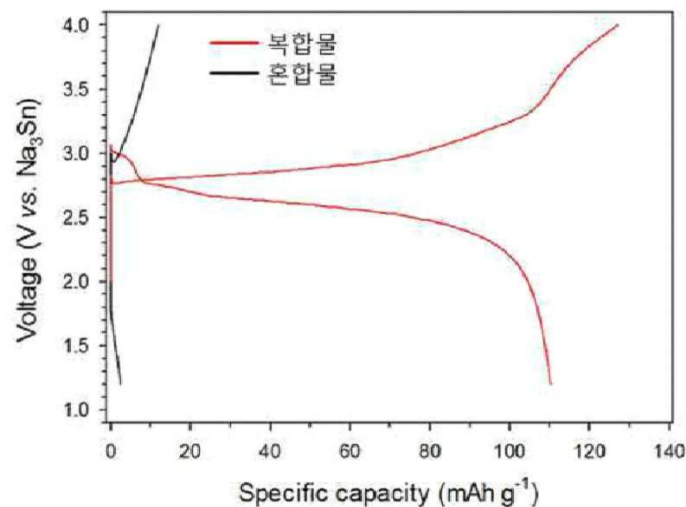
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 전극 활물질-고체 전해질 복합체, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 전고체 전지

(57) 요약

전극 활물질 입자의 표면에 고체 전해질 코팅층이 형성된 형태의 전극 활물질-고체 전해질 복합체, 이를 제조하는 방법, 및 이를 전극 층에 포함하는 전고체 전지를, 본 발명의 구현예들로 제시한다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

H01M 2300/0094 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345238236

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학개인지초연구지원

연구과제명 액상법을 이용한 리튬 전고체전지용 황화물계 전극 소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술대학교

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

전극 활물질 입자; 및

상기 전극 활물질 입자의 표면에 위치하는, 고체 전해질 코팅층;을 포함하고,

상기 고체 전해질 코팅층은 고체 전해질을 포함하고,

상기 고체 전해질은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되며, 30 °C에서 이온 전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상인 황화물 계 화합물을 포함하며,

상기 전극 활물질 입자는,

NaCrO_2 , $\text{Na}_x\text{M}_y\text{X}_z$, (여기서, $\text{M}=\text{Ti}$, V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , 또는 Al 이고, $\text{X}=\text{O}$, S , F , Cl , PO_4 , P_2O_7 , SO_4 , 또는 SO_4F 이고, $0 < x < 4$ 이고, $0 < y < 4$ 이고, $0 < z < 12$ 이다), 또는 이들의 조합을 포함하는,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 및 2에서 각각, M 은 Sb , Sn , Mg , Ba , B , Al , Ga , In , Si , Ge , Pb , N , P , As , Bi , Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Y , Zr , Nb , Mo , Tc , Ru , Rh , Pd , Ag , Hf , Ta , W , 또는 La 이고, X^1 은 F , Cl , Br , I , Se , Te , 또는 O 이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 또는 2에서,

M 은 Sb 인 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 또는 2에서,

$0 < a \leq 3.5$ 인 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 화학식 1 또는 2에서,
 $0 < b \leq 1$ 인 것인,
 전극 활물질-고체 전해질 복합체.

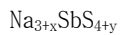
청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 화학식 1 또는 2에서,
 $0 < c \leq 4.5$ 인 것인,
 전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 황화물계 화합물은,
 하기 화학식 3으로 표시되는 것인,
 전극 활물질-고체 전해질 복합체.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, $-0.5 < x < 0.5$ 이고, $-0.5 < y < 0.5$ 임)

청구항 7

제6항에 있어서,
 상기 황화물계 화합물의 나트륨 이온 전도도는,
 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이상인 것인,
 전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서,
 상기 황화물계 화합물은,
 결정질인 것인,
 전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 황화물계 화합물은,

2θ 가 16 내지 18° 인 범위, 29 내지 32° 인 범위, 및 34 내지 36° 인 범위 중 적어도 하나 이상의 범위에서, Cu K α X선(X-ray)에 의한 XRD 피크의 갈라짐(split peak)이 나타나는 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 황화물계 화합물은,

상기 황화물계 화합물의 결정 구조는,

정방정계(tetragonal)인 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 전극 활물질 입자에 대한 상기 고체 전해질 코팅층의 중량비는,

0.1:99.9 내지 50:50인(코팅층: 전극 활물질 입자),

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 포함하는,

전고체 전지용 전극.

청구항 13

양극;

음극; 및

고체 전해질;을 포함하고,

상기 양극 및 상기 음극 중 어느 하나의 전극은, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 포함하는,

전고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 전극 활물질-고체 전해질 복합체, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이차 전지는 주로 모바일 기기나 노트북 컴퓨터 등의 소형 분야에 적용되어 왔지만, 최근에는 그 연구 방향이

에너지 저장 장치(ESS, energy storage system)나 전기자동차(EV, Electric vehicle) 등 중대형 분야로 확장되고 있다.

- [0004] 이러한 중대형 이차 전지의 경우, 소형과는 달리 작동 환경(예를 들어, 온도, 충격)이 가혹할 뿐만 아니라, 더욱 많은 전지를 사용하여야 하기 때문에, 우수한 성능이나 적절한 가격과 함께 안전성(safety)이 확보될 필요가 있다.
- [0005] 그러나, 현재 상용화된 대부분의 이차 전지는, 금속염(metal salt)을 유기 용매(flammable organic solvent)에 녹인 형태의 유기 액체 전해질을 사용하고 있어, 누액, 발화, 폭발 등에 대한 잠재적인 위험성을 안고 있다.
- [0006] 이에 따라, 유기 액체 전해질을 대체하여 고체 전해질을 사용하는 것이 상기 안전성 문제를 극복하기 위한 대안으로 각광받고 있다.
- [0007] 구체적으로, 고체 전해질을 이용한 전지, 즉 전고체 전지는, 박막형과 후막형으로 분류할 수 있다. 이 중 후막형 전고체 전지는 이른바 복합형(composite-type) 전고체 전지이며, 현재 상용화된 이차 전지에 있어서 유기 액체 전해질을 단순히 고체 전해질로 치환한 형태인 것이다.
- [0008] 이러한 전고체 전지의 성능을 발현하기 위해서는, 그 기반이 되는 활물질의 이론 용량을 온전히 발현시킬 수 있을 정도로 전고체 전지 내 고체 전해질 및 활물질의 입자 간 접촉 특성이 우수할 것이 요구되나, 현재까지 연구된 바로는 그 요구 수준에 부합하지 못하고 있다.
- [0009] 한편, 현재 상용화된 대부분의 이차 전지는, 고체 전해질 재료로 리튬을 사용하고 있으나, 전세계적으로 리튬의 분포 범위가 제한적일 뿐만 아니라 매장량이 적어, 가격이나 지속적인 재료 공급 측면에서 단점이 있다. 이에 따라, 지구상에 널리 분포하고 있는 나트륨을 고체 전해질 재료로 활용하고자 하는 움직임이 있다. 다만, 나트륨을 고체 전해질 재료로 사용함에 있어서, 리튬보다 낮은 이온 전도도가 문제된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 앞서 살펴본 문제를 해결하기 위해, 본 발명의 일 구현예에서는, 전극 활물질 입자의 표면에 고체 전해질 코팅층이 형성된 형태의 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 제공한다.
- [0012] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 황화물계 고체 전해질을 제조한 뒤, 이를 전극 활물질의 표면에 코팅함으로써 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 구현예들에서는, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 포함하는 전극, 상기 전극을 포함하는 전고체 전지를 각각 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 일 구현예에서는, 전극 활물질 입자; 및 상기 전극 활물질 입자의 표면에 위치하는, 고체 전해질 코팅층;을 포함하는 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 제공한다.
- [0016] 여기서, 상기 고체 전해질 코팅층은, 하기 화학식 1 또는 2로 표시되며, 30 ℃에서 이온 전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상인 황화물계 화합물을 고체 전해질로 포함하는 것이다.
- [0017] [화학식 1] $\text{Na}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$
- [0018] [화학식 2] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$
- [0019] (상기 화학식 1 및 2에서 각각, M은 Sb, Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임)

- [0021] 우선, 상기 황화물계 화합물을 나타내는 화학식에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0022] 상기 화학식 1 또는 2에서, M은 Sb이고, $0 < a \leq 3.5$ 이고, $0 < b \leq 1$ 이고, $0 < c \leq 4.5$ 일 수 있다.
- [0023] 구체적으로, 상기 황화물계 화합물은, 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.
- [0024] [화학식 3] $\text{Na}_{3+x}\text{SbS}_{4+y}$
- [0025] (상기 화학식 3에서, $-0.5 < x < 0.5$ 이고, $-0.5 < y < 0.5$ 임)
- [0026] 상기 하기 화학식 3으로 표시되는 황화물계 화합물의 나트륨 이온 전도도는, 30 °C에서 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이상일 수 있다.
- [0028] 한편, 상기 황화물계 화합물의 결정 구조에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0029] 상기 황화물계 화합물은 결정질일 수 있고, 이 경우 2θ가 16 내지 18° 인 범위, 29 내지 32° 인 범위, 및 34 내지 36° 인 범위 중 적어도 하나 이상의 범위에서, Cu Kα X선(X-ray)에 의한 XRD 피크의 갈라짐(split peak)이 나타날 수 있다.
- [0030] 이때 상기 황화물계 화합물의 결정 구조는, 정방정계(tetragonal)일 수 있다.
- [0032] 상기 전극 활물질 입자에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0033] 상기 전극 활물질 입자에 대한 상기 고체 전해질 코팅층의 중량비는, 0.1:99.9 내지 50:50(코팅층: 전극 활물질 입자)일 수 있다.
- [0034] 상기 전극 활물질 입자는, NaCrO_2 , $\text{Na}_x\text{M}_y\text{X}_z$, $\text{Li}_x\text{M}_y\text{X}_z$, (각각의 화학식에서, M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, 또는 Al 이고, X=O, S, F, Cl, PO_4 , P_2O_7 , SO_4 , 또는 SO_4F 이고, $0 < x < 4$ 이고, $0 < y < 4$ 이고, $0 < x < 12$ 이다), 카본계 물질, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 리튬 또는 나트륨 원료 물질, 이종 원소 원료 물질, 및 황 원료 물질의 혼합물을 열처리하여, 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 황화물계 화합물을 고체 전해질로 수득하는 단계; 및 상기 고체 전해질을 전극 활물질 입자의 표면에 코팅하여, 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 수득하는 단계;를 포함하는, 전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0037] [화학식 1] $\text{Na}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$
- [0038] [화학식 2] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$
- [0039] (상기 화학식 1 및 2에서 각각, M은 Sb, Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임)
- [0041] 구체적으로, 상기 혼합물을 열처리하여, 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 황화물계 화합물을 고체 전해질로 수득하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0042] 상기 열처리는, 350 °C 초과 800 °C 이하의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0043] 상기 이종 원소 원료 물질은, 안티몬(Sb) 원료 물질일 수 있다.
- [0044] 상기 리튬 또는 나트륨 원료 물질, 이종 원소 원료 물질, 및 황 원료 물질의 혼합물은, Na, Na_2S ,

Na_xSn ($0 < x < 4$), Sb, Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , 및 S 중에서 선택된 나트륨 원료 물질, 이중 원소 원료 물질, 및 황 원료 물질이, 상기 화학식 1의 화학양론적 몰비로 혼합된 것일 수 있다.

- [0046] 상기 열처리하여, 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 황화물계 화합물을 고체 전해질로 획득하는 단계; 이후에, 상기 고체 전해질 및 제1 용매를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 상기 고체 전해질 및 제1 용매를 포함하는 혼합물 내 제1 용매를 기화시켜, 건조된 물질을 획득하는 단계; 및 상기 건조된 물질을 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 제1 용매는, 물(H_2O), 알코올($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, $1 \leq n \leq 20$), 포름산(formic acid), 및 아세트산(acetic acid), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 아세토나이트릴(acetonitrile), 디메틸 설펡사이드(dimethyl sulfoxide), 아세톤(acetone), 아세틸 에세테이트(ethyl acetate), 디메톡시 에탄(dimethoxy ethane), 1,3-디옥솔레인(1,3-dioxolane), N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate), 및 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate)을 포함하는 군에서 선택되는 1종, 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0048] 상기 고체 전해질 및 제1 용매를 포함하는 혼합물 내 제1 용매를 기화시켜, 건조된 물질을 획득하는 단계;는, 진공 건조 방식으로 수행되거나, 열 건조 방식으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0050] 상기 진공 건조 방식은, 20 내지 40 °C의 온도 범위에서, 0 torr 내지 1 torr의 압력을 가하는 것일 수 있다.
- [0051] 이와 독립적으로, 상기 열 건조 방식은, 상압에서, 40 °C 이상 상기 혼합물의 끓는점 이하인 온도로 열처리하는 것일 수 있다.
- [0052] 한편, 상기 건조된 물질을 열처리하는 단계;는, 100 내지 750 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0054] 상기 고체 전해질을 전극 활물질 입자의 표면에 코팅하여, 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 획득하는 단계;는, 상기 고체 전해질 및 제2 용매를 포함하는 코팅제를 제조하는 단계; 상기 코팅제 및 상기 전극 활물질 입자의 혼합물을 제조하는 단계; 상기 코팅제 및 상기 전극 활물질 입자의 혼합물 내 제2 용매를 기화시켜, 상기 전극 활물질 입자의 표면에 고체 전해질 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 고체 전해질 코팅층이 형성된 전극 활물질 입자를 열처리하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0055] 상기 제2 용매는, 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 또는 물(H_2O)일 수 있다.
- [0056] 상기 고체 전해질 및 제2 용매를 포함하는 코팅제를 제조하는 단계;에서, 상기 코팅제의 총량 100 중량%에 대해, 상기 고체 전해질은 0.1 내지 50 중량% 포함되고, 상기 제2 용매가 잔부로 포함되도록 제조하는 것일 수 있다.
- [0057] 상기 고체 전해질 코팅층이 형성된 전극 활물질 입자를 열처리하는 단계;는, 100 내지 450 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 전술한 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 포함하는, 전고체 전지용 전극을 제공한다.
- [0061] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 양극; 음극; 및 고체 전해질;을 포함하되, 전술한 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 상기 양극 및 상기 음극 중 어느 하나의 전극에 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0063] 본 발명의 일 구현예에 따른 전극 활물질-고체 전해질 복합체는, 전극 활물질 입자의 표면에 고체 전해질 코팅층이 형성된 형태에 의하여, 고체 전해질과 활물질 입자와의 접촉 특성, 이온 전도도, 및 공기에 대한 안정성이 우수하게 발현될 수 있다.
- [0064] 나아가, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체에 포함된 황화물계 고체 전해질에 의해, 유기 액체 전해질에 비하여 우수한 안전성을 가지면서도, 리튬 또는 나트륨 이온 전도도가 확보되고, 용매에 안정적으로 용해되는 특성들이 골고루 발현될 수 있다.
- [0065] 또한, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 고상법에 의해 제조하거나, 고상법에 의해 제조된 물질을 습식 후처리하여 상기 황화물계 고체 전해질을 제조한 뒤, 전극 활물질의 표면에 상기 황화물계 고체 전해질을 습식으로 코팅함으로써, 상기 우수한 특성의 복합체를 제조할 수 있다.
- [0066] 아울러, 본 발명의 또 다른 구현예들에 따르면, 상기 황화물계 고체 전해질을 전극에 포함함으로써, 유기 액체 전해질을 적용한 전지보다 안전성이 담보되면서도, 전지 성능이 안정적으로 발현되는 전고체 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0068] 도 1은, 본 발명의 제조예 1 및 2에 따른 각 고체 전해질의 XRD패턴을 나타낸 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 제조예 1 및 2에 따른 각 고체 전해질의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 제조예 1 및 2에 따른 각 고체 전해질의 TGA (Thermogravimetric analysis)의 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는, 본 발명의 제조예 1에 따른 각 고체 전해질의 이온 전도도를 나타낸 것이다.
- 도 5는, 본 발명의 제조예 2에 따른 각 고체 전해질의 온도별 이온전도도를 나타낸 것이다.
- 도 6은, 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 각 전고체전지의 구조를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 7은, 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 각 전고체전지의 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0069] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0071] 전극 활물질-고체 전해질 복합체

- [0072] 본 발명의 일 구현예에서는, 전극 활물질 입자; 및 상기 전극 활물질 입자의 표면에 위치하는, 고체 전해질 코팅층;을 포함하는 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 제공한다.
- [0073] 여기서, 상기 고체 전해질 코팅층은, 하기 화학식 1 또는 2로 표시되며, 30 ℃에서 이온 전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상인 황화물계 화합물을 고체 전해질로 포함하는 것이다.
- [0074] [화학식 1] $\text{Na}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$
- [0075] [화학식 2] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$
- [0076] (상기 화학식 1 및 2에서 각각, M은 Sb, Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 \leq a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임)
- [0077] 앞서 지정한 바와 같이, 전고체 전지의 성능을 발현하기 위해서는, 그 기반이 되는 활물질의 이론 용량을 온전히 발현시킬 수 있을 정도로 전극 층 내 고체 전해질 및 전극 활물질 입자의 접촉 특성이 우수할 것이

요구된다.

- [0078] 그러나, 일반적으로 알려진 전고체 전지의 전극 층의 경우, 전극 활물질 입자 및 고체 전해질을 단순히 혼합물의 형태로 포함함에 따라, 그 접촉 특성에 한계가 있고, 이로 인해 전극 활물질 입자의 용량을 온전히 발현하기 어렵다.
- [0079] 그에 반면, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체는, 상기 전극 활물질 입자의 표면에 고체 전해질 코팅층이 위치하는 형태의 복합체이므로, 이를 또 다른 고체 전해질과 혼합할 경우 상기 고체 전해질 코팅층과 상기 또 다른 고체 전해질은 우수하게 접촉될 수 있다.
- [0080] 특히, 1) 본 발명의 일 구현예에 포함되는 고체 전해질은, 기본적으로 황화물계 고체 전해질이므로, 유기 액체 전해질에 비하여 안전성이 뛰어난 것이다.
- [0081] 2) 또한, 상기 고체 전해질은, 일반적으로 알려진 여느 고체 전해질보다도, 리튬 또는 나트륨 이온 전도도가 우수한 이온 전도체로서의 기능을 발현하는 것이다. 이와 관련하여, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 경우 나트륨 이온 전도체로 기능하며, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 경우 리튬 이온 전도체로 기능할 수 있다.
- [0082] 특히 나트륨 이온 전도체일 경우, 앞서 언급한 바와 같이, 30 ℃에서 1.0×10^{-4} S/cm 이상의 이온 전도도를 발현할 수 있다. 이는 일반적으로 알려진 나트륨 이온 전도체에 비해 높은 이온 전도도의 범위이다.
- [0083] 아울러, 상기 이온 전도도의 범위에서도, 그 제조 공정을 적절히 제어함에 따라, 보다 높은 이온 전도도($\geq 1.0 \times 10^{-3}$ S/cm)가 발현될 수 있으며, 이에 대해서는 후술하기로 한다.
- [0084] 3) 이와 동시에, 상기 고체 전해질은, 용매에 안정적으로 용해될 수 있어, 상기 복합체로 형성되어 전고체 전지 내 전극으로 적용되기에 적합하다.
- [0085] 종합적으로, 상기 고체 전해질은, 1) 기본적으로 액체 전해질보다 뛰어난 안전성을 나타냄과 동시에, 일반적으로 알려진 여느 고체 전해질보다도 2) 우수한 이온 전도도와 3) 용매에 대한 용해성을 가지는 것이다.
- [0086] 아울러, 상기 고체 전해질의 특성은, 고상법에 의해 합성된 것이거나, 고상법에 의해 합성된 물질을 습식 후처리하여 제조된 것에 기인할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0087] 이하, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체의 각 구성 요소를 자세히 설명한다.
- [0089] 황화물계 화합물
- [0090] 우선, 상기 고체 전해질에 포함되는 황화물계 화합물을 설명한다.
- [0091] 구체적으로, 상기 황화물계 화합물을 표시하는 화학식 1 또는 2에서, M은 Sb이고, $0 < a \leq 3.5$ 이고, $0 < b \leq 1$ 이고, $0 < c \leq 4.5$ 일 수 있다.
- [0092] 보다 구체적으로, 상기 황화물계 화합물은, 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.
- [0093] [화학식 3] $\text{Na}_{3+x}\text{SbS}_{4+y}$
- [0094] (상기 화학식 3에서, $-0.5 < x < 0.5$ 이고, $-0.5 < y < 0.5$ 임)
- [0095] 상기 화학식 3으로 표시되는 황화물계 화합물의 나트륨 이온 전도도는, 30 ℃에서 1.0×10^{-3} S/cm 이상일 수 있다.
- [0096] 상기 화학식 3으로 표시되는 황화물계 화합물은, 비정질, 결정질, 또는 이들의 혼합물일 수 있어, 그 결정 구조에 제한되지 않는다.
- [0097] 상기 화학식 3으로 표시되는 황화물계 화합물이 결정질인 경우, 2θ 가 16 내지 18° 인 범위, 29 내지 32° 인 범위, 34 내지 36° 인 범위에서 각각, Cu K α X선(X-ra)에 의한 XRD 피크의 갈라짐(split peak)이 나타날 수 있다.
- [0098] 구체적으로, 상기 각 범위에서 각각 2개로 갈라진 피크가 나타날 수 있고, 이는 정방정계(tetragonal)의 결정

구조를 의미할 수 있다. 이는, 일반적으로 알려진 결정질계 화합물은 입방정계(cubic)의 결정 구조를 가지는 것과 구별된다.

[0099] 다만, 후술되는 제조 방법과 관련하여, 고상법으로 합성된 경우에는 명확하게 2개로 갈라진 피크를 확인할 수 있지만, 고상법으로 합성된 물질을 습식 후처리한 경우에는 2개로 갈라진 피크가 불명확하게 관찰될 수 있다.

[0100] 즉, 상기 화학식 3으로 표시되는 황화물계 화합물이 결정질인 경우에도, Cu K α X선(X-ray)에 의한 XRD 피크의 갈라짐(split peak)은, 2 θ 가 16 내지 18° 인 범위, 29 내지 32° 인 범위, 및 34 내지 36° 인 범위 중 적어도 하나 이상의 범위에서 명확하게 나타나고, 나머지 범위에서는 불명확하게 나타날 수 있다.

[0101] 이와 관련하여, 후술되는 실시예에서 사용된 황화물계 화합물은 Na₃SnS₄이다.

[0103] 전극 활물질 입자

[0104] 상기 전극 활물질 입자에 대한 상기 고체 전해질 코팅층의 중량비는, 0.1:99.9 내지 50:50(코팅층: 전극 활물질 입자)일 수 있다. 이러한 중량비 범위를 만족할 때, 5 내지 30 μ m 직경의 상기 전극 활물질 입자의 표면에 상기 고체 전해질 코팅층의 두께가 0.05 내지 0.5 μ m로 형성될 수 있고, 상기 고체 전해질 코팅층이 상기 전극 활물질 입자 간 향상된 이온 전달 경로를 제공할 수 있다.

[0105] 상기 전극 활물질 입자는, 나트륨 또는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬 에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.

[0106] 구체적으로는, 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과, 나트륨 또는 리튬의 복합물 중 1종 이상의 것, 카본계 물질 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 상기 전극 활물질 입자로 사용할 수 있다.

[0107] 상기 복합물인 전극 활물질 입자의 예로는, NaCrO₂, Na_xM_yX_z, Li_xM_yX_z, (각각의 화학식에서, M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, 또는 Al이고, X=O, S, F, Cl, PO₄, P₂O₇, SO₄, 또는 SO₄F이고, 0<x<4이고, 0<y<4이고, 0<x<12이다), 카본계 물질 등이 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0109] 전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법

[0110] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 리튬 또는 나트륨 원료 물질, 이종 원소 원료 물질, 및 황 원료 물질의 혼합물을 열처리하여, 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 황화물계 화합물을 고체 전해질로 수득하는 단계; 및 상기 고체 전해질을 전극 활물질 입자의 표면에 코팅하여, 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 수득하는 단계;를 포함하는, 전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0111] [화학식 1] Na_aM_bS_cX¹_d

[0112] [화학식 2] Li_aM_bS_cX¹_d

[0113] (상기 화학식 1 및 2에서 각각, M은 Sb, Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X¹은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, 0<a≤6이고, 0<b≤6이고, 0<c≤6이고, 0≤d≤6임)

[0114] 다시 말해, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법은, 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 황화물계 화합물을 고체 전해질로 수득한 뒤, 이를 전극 활물질 입자의 표면에 코팅함으로써 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 수득하는 것이다.

[0115] 이때, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체는, 상기 전극 활물질 입자의 표면에 고체 전해질 코팅층이 형성된 형태로 복합된 형태를 가지며, 앞서 본 발명의 일 구현예로 설명한 물질과 동일할 수 있다.

[0116] 한편, 앞서 언급한 바와 같이 열처리에 의해 제조된 황화물계 화합물을 상기 고체 전해질로 사용할 수도 있지만(고상법), 후술되는 바와 같이, 상기 고상법으로 제조된 물질을 습식 후처리하여 수득되는 물질을 상기 고체 전해질로 사용할 수도 있다.

- [0117] 보다 자세한 내용은 후술하겠지만, 상기 습식 후처리에 의해 수득되는 물질 또한, 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 황화물계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0118] 아울러, 상기 고상법에 의한 합성 조건을 제어하고, 상기 습식 후처리를 수행할 경우 그 조건을 적절히 제어함으로써, 일반적으로 알려진 고체 전해질에 비하여 리튬 또는 나트륨 이온 전도도가 우수한 고체 전해질을 제조할 수 있다.
- [0119] 이하, 상기 제조 방법의 각 단계에 관하여 구체적으로 설명한다.
- [0121] 고상법에 의한 고체 전해질의 제조 공정
- [0122] 상기 혼합물을 열처리하여, 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 황화물계 화합물을 고체 전해질로 수득하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0123] 상기 열처리는, 350 °C 초과 800 °C 이하의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0124] 상기 고상법에 의한 합성 조건이 350 °C 이하일 경우, 합성된 물질의 이온 전도도가 낮아 고체 전해질로 부적절하다. 이와 달리, 상기 고상법에 의한 합성 조건을 350 °C 초과 800 °C 이하으로 제어할 경우, 적절한 이온 전도도가 발현되는 물질이 합성될 수 있다.
- [0125] 구체적으로, 350 °C 초과 750 °C 미만에서는 일반적인 고상 반응이 이루어지는데, 750 °C 이상 800 °C 이하로 제어할 경우에는 원료 혼합물이 액체로 용해된 후 다시 고체화되기 때문에 더욱 균일한 황화물계 화합물이 합성될 수 있다. 따라서, 상기 350 °C 초과 800 °C 온도 범위 내에서, 가급적 상한에 가까운 높은 온도로 열처리할수록, 이온 전도도 측면에서 이점이 있다.
- [0126] 다만, 용매에 대한 용해성 측면에서는, 350 °C 이상 800 °C 이하의 온도 범위 내 큰 차이가 없다.
- [0127] 따라서, 합성된 물질의 이온 전도도, 공정 제어의 용이성, 용매에 대한 용이성 등을 적절히 고려하여, 상기 고상법에 의한 합성 조건을 제어할 수 있다.
- [0128] 한편, 상기 고상법에 사용하는 원료 물질 중, 상기 이중 원소 원료 물질은 안티몬(Sb) 원료 물질일 수 있다. 이에 따라, 상기 화학식 1 또는 2에서, M이 Sb인 황화물계 화합물이 수득될 수 있다.
- [0129] 보다 구체적으로, 상기 리튬 또는 나트륨 원료 물질, 이중 원소 원료 물질, 및 황 원료 물질의 혼합물은, Na, Na₂S, Na_xSn(0<x<4), Sb, Sb₂S₃, Sb₂S₅, 및 S 중에서 선택된 나트륨 원료 물질, 이중 원소 원료 물질, 및 황 원료 물질이, 상기 화학식 1의 화학양론적 몰비로 혼합된 것일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0130] 상기 고상법에 따라, 상기 화학식 3으로 표시되는 황화물계 화합물을 수득할 수 있고, 이는 30 °C에서 나트륨 이온 전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상, 구체적으로 1.0×10^{-3} S/cm 이상인 것일 수 있다.
- [0131] [화학식 3] Na_{3+x}SbS_{4+y}
- [0132] (상기 화학식 3에서, -0.5<x<0.5이고, -0.5<y<0.5임)
- [0133] 이때, 상기 황화물계 화합물은, 비정질, 결정질, 또는 이들의 혼합물일 수 있어, 그 결정 구조에 제한되지 않는다. 다만, 상기 황화물계 화합물이 결정질인 경우, 정방정계(tetragonal)의 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0135] 고체 전해질의 습식 후처리 공정
- [0136] 상기 고상법에 의해 합성된 물질(즉, 상기 화학식 1, 2, 또는 3으로 표시되는 황화물계 화합물)을 습식 후처리할 경우, 그 조건을 설명하면 다음과 같다.
- [0137] 상기 습식 후처리 공정은, 상기 고상법에 의해 합성된 물질을 제1 용매와 혼합한 뒤, 용매를 기화시켜 건조된 물질을 얻고, 이를 다시 열처리하는 공정이다.
- [0138] 상기 습식 후처리 공정에서 사용되는 제1 용매의 종류와 양, 그리고 용매 처리 시간 등은, 상기 고상법에 의해 합성된 물질을 충분히 용해시킬 수 있을 정도이면 되고, 특별히 제한되지 않는다.

- [0139] 예를 들어, 상기 제1 용매는 물(H_2O), 알코올($C_nH_{2n+1}OH$, $1 \leq n \leq 20$), 포름산(formic acid), 및 아세트산(acetic acid), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 아세토나이트릴(acetonitrile), 디메틸 설폭사이드(dimethyl sulfoxide), 아세톤(acetone), 아세틸 에세테이트(ethyl acetate), 디메톡시 에탄(dimethoxy ethane), 1,3-디옥솔레인(1,3-dioxolane), N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 에틸 메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate), 및 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate)을 포함하는 군에서 선택되는 1종, 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0140] 다만, 상기 제1 용매의 종류에 따라, 습식 후처리 온도를 적절히 제어할 수 있다. 예를 들어, 메탄올을 사용할 경우, 물을 사용하는 경우에 비하여 저온에서 습식 후처리할 수 있다.
- [0141] 한편, 상기 황화물계 화합물 및 제1 용매를 포함하는 혼합물 내 제1 용매를 기화시켜, 건조된 물질을 수득하는 단계;는, 진공 건조 방식으로 수행되거나, 열 건조 방식으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0142] 예를 들어, 상기 진공 건조 방식은, 20 내지 40 °C의 온도 범위에서, 0 torr 내지 1 torr의 압력을 가하는 것일 수 있다. 또한, 상기 열 건조 방식은, 상압에서, 40 °C 이상 상기 혼합물의 끓는점 이하인 온도로 열처리하는 것일 수 있다.
- [0143] 최종적으로, 상기 건조된 물질을 열처리하는 단계;는, 100 내지 750 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0144] 다만, 상기 건조된 물질을 100 °C 미만의 온도에서 열처리할 경우 건조가 완결되지 않는 문제가 있고, 750 °C를 초과하는 온도에서 열처리할 경우 고체 전해질이 녹아 공정성이 저하되는 문제가 있다.
- [0146] 전극 활물질 입자의 표면에 고체 전해질을 코팅하는 공정
- [0147] 상기 고체 전해질을 전극 활물질 입자의 표면에 코팅하여, 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 수득하는 단계;는, 상기 고체 전해질 및 제2 용매를 포함하는 코팅제를 제조하는 단계; 상기 코팅제 및 상기 전극 활물질 입자의 혼합물을 제조하는 단계; 상기 코팅제 및 상기 전극 활물질 입자의 혼합물 내 제2 용매를 기화시켜, 상기 전극 활물질 입자의 표면에 고체 전해질 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 고체 전해질 코팅층이 형성된 전극 활물질 입자를 열처리하는 단계;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0148] 다시 말해, 상기 황화물계 화합물 및 제1 용매를 포함하는 혼합물에 상기 전극 활물질을 용해시킨 뒤 상기 제1 용매를 기화시키면, 상기 전극 활물질 입자의 표면에 코팅층이 형성된 형태로 건조된 분말이 얻어지며, 상기 건조된 분말을 열처리 하는 일련의 공정에 의하여, 전술한 전극 활물질-고체 전해질 복합체가 수득될 수 있다.
- [0149] 상기 제2 용매는, 양성자성(protic) 용매 또는 비양성자성(aprotic) 용매 중 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 상기 양성자성(protic) 용매의 구체적인 예는 물(H_2O), 탄소수 1 내지 20의 알코올($C_nH_{2n+1}OH$, $1 \leq n \leq 20$), 포름산(formic acid), 아세트산(acetic acid) 등을 들 수 있다.
- [0150] 또한, 상기 비양성자성(aprotic) 용매의 구체적인 예로는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 아세토나이트릴(acetonitrile), 디메틸 설폭사이드(dimethyl sulfoxide), 아세톤(acetone), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 디메톡시 에탄(dimethoxy ethane), 1, 3-디옥솔란(1,3-dioxolane), N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate) 등을 들 수 있다.
- [0151] 구체적으로, 상기 제2 용매로 양성자성(protic) 용매 중에서도 독성이 낮고 저렴한 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 또는 물(H_2O)을 선택할 수 있다. 이는, 일반적으로 알려진 습식 공정에서는 NMF, THF 등의 유독성 용매를 사용한 것에 비하여, 공정 상 이점으로 작용할 수 있다.
- [0152] 상기 고체 전해질 및 제2 용매를 포함하는 코팅제를 제조하는 단계;에서, 상기 코팅제의 총량 100 중량%에 대해, 상기 고체 전해질은 0.1 내지 50 중량% 포함되고, 상기 제2 용매가 잔부로 포함되도록 제조하는 것일 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.
- [0153] 상기 고체 전해질 코팅층이 형성된 전극 활물질 입자를 열처리하는 단계;는, 100 내지 450 °C의 온도 범위에서

수행되는 것일 수 있다.

[0154] 이러한 온도 범위에서, 상기 코팅층 내 고체 전해질은 결정질이 될 수 있다.

[0156] 전극 및 전고체 전지

[0157] 본 발명의 또 다른 구현예에서는, 전술한 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 포함하는, 전고체 전지용 전극을 제공한다.

[0158] 본 발명의 또 다른 구현예에서는, 양극; 음극; 및 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체 내 고체 전해질과 동일하거나 상이한 고체 전해질;을 포함하되, 전술한 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 상기 양극 및 상기 음극 중 어느 하나의 전극에 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

[0159] 상기 우수한 특성을 지닌 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 상기 전극 층에 포함함으로써, 일반적인 전고체 전지와 달리 별도의 고체 전해질을 포함하지 않더라도, 전고체 전지의 성능을 향상시키며, 이처럼 개선된 성능이 안정적으로 유지될 수 있다.

[0160] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 전지 내 고체 전해질은, 일반적으로 널리 사용되는 고체 전해질 중에서 선택될 수 있다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 $x\text{Li}_2\text{S}_{-(100-x)}\text{P}_2\text{S}_5$ ($50 < x < 90$), $\text{LiGe}_2\text{P}_5\text{S}_{12}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, 또는 I), Li_4SnS_4 및 $x\text{LiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ ($0 < x < 0.5$)를 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0161] 이외의 구성 요소들은, 일반적으로 당업계에 알려진 것을 사용할 수 있다.

[0163] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예, 이에 대비되는 비교예, 및 이들의 평가예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0165] I. 고체 전해질 (제조예)

[0166] 본 발명의 바람직한 실시예의 제시에 앞서, 실시예에 사용되는 고체 전해질(제조예), 이에 대비되는 비교예에 사용되는 고체 전해질(제조 비교예)을 각각 제조하고, 이들의 특성을 비교하여 평가하였다.

[0168] 제조예 1: 고상법

[0169] Na_3SbS_4 의 화학양론적 물비를 만족하도록 Na_2S , Sb_2S_3 , 및 S를 균일하게 혼합한 뒤, 진공 상태에서 24 시간 동안 열처리하여, 제조예 1의 고체 전해질을 수득하였다. 이때, 열처리 온도는 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 또는 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 로 하였다.

[0171] 제조예 2: 고상법에 의해 합성된 물질의 습식 후처리

[0172] 제조예 1에서 수득된 고체 전해질을 습식 후처리하여, 제조예 2의 고체 전해질로 수득하였다.

[0173] 구체적으로, 제조예 1에서 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 로 열처리하여 수득된 것을 사용하고, 이를 용매에 녹여 혼합물을 제조하였다. 이때 사용된 용매는 물 또는 메탄올이며, 각각 용질: 용매의 중량비는 50: 50로 하고, 4 시간 동안 혼합물의 상태를 유지하였다.

[0174] 상기 혼합물에 대해, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 부근의 상온에서 1 torr 이하 압력의 진공 조건을 약 10 시간 동안 부과하여, 상기 혼합물 내 용매를 기화시키고, 건조된 물질을 수득하였다.

[0175] 상기 건조된 물질을 6 시간 동안 열처리하여, 최종적으로 고체 전해질로 수득하였다. 이때, 상기 건조된 물질의 열처리 온도는 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 또는 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 로 하였다.

[0177] 제조 비교예 1: 고상법

[0178] 제조예 1의 고상법을 사용하되, 열처리 온도를 350℃로 하여, 제조 비교예 1의 고체 전해질을 수득하였다.

[0180] 제조 평가예 1: XRD

[0181] 제조예 1 및 2, 제조 비교예 1의 각 고체 전해질에 대해, XRD 분석을 실시하고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0182] 도 1에서, NAS 550 ℃, 및 750 ℃은 각각 표기된 온도에서 합성된 제조예 1의 고체 전해질, NAS MeOH 200 ℃ 및 water 200 ℃는 각각 표기된 용매 및 열처리 조건으로 습식 후처리된 제조예 2의 고체 전해질, 그리고 NAS 350 ℃은 제조 비교예 1이다.

[0183] Ref.는 입방정계(cubic) 구조의 Na_3SbS_4 에서 나타나는 XRD의 계산 값을 나타낸 것이며, 이를 제조예 1 및 2의 각 고체 전해질의 XRD를 대비함으로써 각각의 결정 구조를 파악할 수 있다.

[0184] Ref., 제조예 1 및 2의 각 고체 전해질은, 2θ 가 16 내지 18° 인 범위, 29 내지 32° 인 범위, 34 내지 36° 인 범위에서 각각 피크(peak)가 나타나, 동일한 조성(Na_3SbS_4)임을 알 수 있다, 그러나, Ref.에서는 피크(peak)가 분리되지 않은 반면, 제조예 1 및 2의 각 고체 전해질은 피크(peak)의 분리가 관찰된다.

[0185] 구체적으로, 제조예 1 및 2 모두 Ref.와 동일한 위치에서 각각 2개로 갈라진 피크를 확인할 수 있는 바, Ref.와 상이한 결정 구조, 구체적으로 정방정계(tetragonal) 구조를 가지는 것을 알 수 있다.

[0186] 다만, 고상법으로 합성된 경우(제조예 1)에는 명확하게 2개로 갈라진 피크를 확인할 수 있지만, 고상법으로 합성된 물질을 습식 후처리한 경우(제조예 2)에는 2개로 갈라진 피크가 불명확하게 관찰된다.

[0187] 이로부터, 제조예 2의 고체 전해질은, 제조예 1의 고체 전해질을 용매에 녹이는 공정을 거쳤음에도 불구하고, 건조 후 열처리한 뒤 불순물 없이 본래의 결정 구조를 거의 회복한 것을 알 수 있다. 이는, 고체 전해질 제조 공정에 있어서 이점이 된다.

[0189] 제조 평가예 2: 라만 분광 분석

[0190] 제조예 1 및 2, 제조 비교예 1의 각 고체 전해질에 대해, 라만 분광 분석을 실시하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0191] 도 2에서, c-NAS는 550 ℃에서 합성된 제조예 1의 고체 전해질이며, NAS MeOH 200 ℃ 및 water 200 ℃는 각각의 표기된 용매 및 열처리 조건으로 습식 후처리된 제조예 2의 고체 전해질이다.

[0192] 특히, 제조예 2의 고체 전해질은, 제조예 1의 고체 전해질을 용매에 녹이는 공정을 거쳤음에도 불구하고, 건조 후 열처리한 뒤에도 고체 전해질의 국부 구조(local structure)가 유지됨을 알 수 있다.

[0194] 제조 평가예 3: 열 중량 분석(TGA)

[0195] 제조예 1 및 2, 제조 비교예 1의 각 고체 전해질에 대해, 열 중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 실시하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0196] 도 3에서, NAS-750℃는 750 ℃에서 합성된 제조예 1의 고체 전해질이며, NAS MeOH-200 ℃는 표기된 용매 및 열처리 조건으로 습식 후처리된 제조예 2의 고체 전해질이다.

[0197] 특히, 제조예 2의 고체 전해질은 50 ℃에서 400 ℃에 이르기까지 질량 변화율이 2 % 이하로 비교적 변화 폭이 작은 것이다.

[0198] 일반적으로 TGA 결과에서 온도 변화에 따른 질량 변화 폭이 작을수록 잔여 용매가 적은 것을 의미하는데, 제조예 2의 제조예 2의 고체 전해질은, 제조예 1의 고체 전해질을 용매에 녹이는 공정을 거쳤음에도 불구하고, 건조 후 열처리하는 공정을 거쳐 잔여 용매가 제거된 것을 알 수 있다.

[0200] 제조 평가예 4: 이온 전도도 및 활성화 에너지 평가

[0201] (1) 제조예 1

[0202] 제조예 1 및 제조 비교예 1의 각 고체 전해질에 대해, 이온 전도도 및 활성화 에너지를 분석하고, 그 결과를 도 4 및 표 1에 나타내었다.

[0203] 도 4에서, 350 °C에서 합성된 제조 비교예 1보다, 상대적으로 550 °C 및 750 °C에서 각각 합성된 제조예 1의 고체 전해질의 이온 전도도가 높은 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 30 °C에서, 제조 비교예 1의 이온 전도도는 1.0×10^{-3} S/cm 미만인 반면, 550 °C에서 합성된 제조예 1은 1.3×10^{-3} S/cm, 750 °C에서 합성된 1.9×10^{-3} S/cm의 이온 전도도를 각각 가지는 것이다.

[0204] 또한, 제조예 1 중에서도 합성 온도가 높은 경우 이온 전도도의 측면에서 유리함을 알 수 있다.

[0205] (2) 제조예 2

[0206] 제조예 2의 각 고체 전해질에 대해, 이온 전도도 및 활성화 에너지를 분석하고, 그 결과를 도 5 및 표 1에 나타내었다.

[0207] 도 5에서, MeOH 200 °C, H₂O 200 °C 및 300 °C 는, 각각의 표기된 용매 및 열처리 조건으로 습식 후처리된 것이며, 습식 후처리에 따라 이온 전도도가 약간 저하된 것으로 보인다. 그럼에도 불구하고, 지금까지 알려진 나트륨 고체 이온 전도체보다 높은, 1.0×10^{-4} S/cm 이상의 이온 전도도를 나타냄을 알 수 있다.

[0208] 또한, 표 1에서, 제조 비교예 1에 비하여 제조예 1의 활성화 에너지가 낮고, 제조예 2에서는 약간 상승한 것으로 보인다.

[0209] 일반적으로, 온도가 상승할 수록 고체 전해질의 이온 전도도가 지수적으로(exponentially) 상승하며, 이에 대한 로그 플롯(log plot)의 기울기가 활성화 에너지에 상응하므로, 활성화 에너지가 낮을수록 고체 전해질 내부에서의 이온 확산이 용이한 것이다.

[0210] 이와 관련하여, 제조 비교예 1에 비하여 제조예 1의 활성화 에너지가 낮아, 상대적으로 고체 전해질 내부에서의 이온 확산이 용이함을 알 수 있다. 한편, 제조예 2의 활성화 에너지가 낮아 이온 확산 정도는 약간 저하되었지만, 앞서 확인한 바와 같이 습식 후처리에 따라 취할 수 있는 공정상 이점이 있는 것이다.

표 1

용매	최종 열처리 온도 (°C)	전도도 at 30°C (S/cm)	활성화 에너지 (kJ/mol)
제조 비교예 1	350	3.1×10^{-4}	18.6
제조예 1	550	1.3×10^{-3}	17.2
제조예 1	750	1.9×10^{-3}	17.6
제조예 2 (용매: 물)	200	1.8×10^{-4}	27.2
제조예 2 (용매: 물)	300	2.3×10^{-4}	27.2
제조예 2 (용매: 메탄올)	200	1.4×10^{-4}	35.8

[0213] 주) 제조 비교예 1 및 제조예 1의 최종 열처리 온도는 각각 고상법에 의한 합성 온도를 의미하고, 제조예 2의 최종 열처리 온도는 습식 후처리 온도를 의미함

[0214] II. 전극 활물질-고체 전해질 복합체 (실시예)

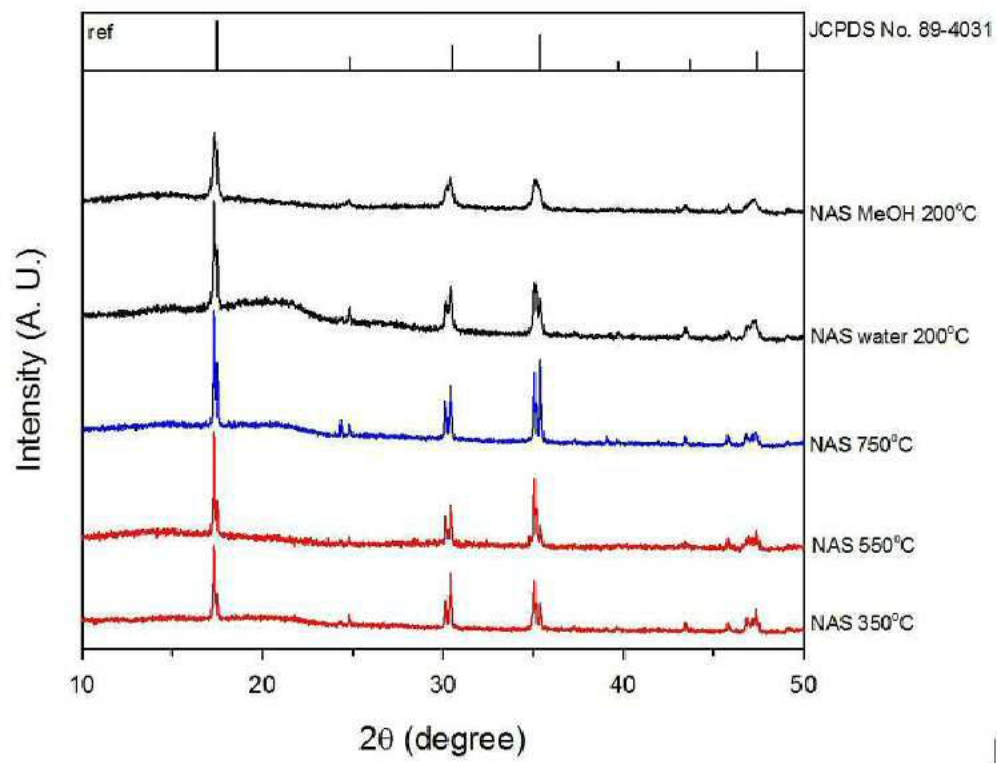
[0215] 앞서 제시한 제조예 및 제조 비교예의 고체 전해질을 이용하여, 각각의 전극 활물질-고체 전해질을 복합체를 제조하고, 이들을 각각 전극에 적용하여 전고체 전지를 제작하였다.

- [0217] **실시예 1**
- [0218] **(1) 복합물(전극 활물질-고체 전해질 복합체) 제조**
- [0219] 제조예 1의 고상법으로 제조된 Na_3SbS_4 (열처리 온도 550 °C, 이하 NAS-550로 표시, 20 mg)와, 양극 활물질인 NaCrO_2 (80 mg)를 메탄올 용매 1 mL와 혼합한 뒤, 상온에서 10 시간 동안 진공 조건으로 메탄올 용매를 제거한 다음(습식 후처리), 200 °C에서 6 시간 동안 열처리하여 양극 활물질-고체 전해질 복합체를 획득하였다.
- [0220] 상기 복합체는, 제조예 2의 고체 전해질이 코팅된 NaCrO_2 이다.
- [0221] **(2) 전고체 전지 제조**
- [0222] 도 6에 도시된 구조의 전고체 전지를 제작하였다.
- [0223] 구체적으로, 도 6에 도시된 전고체 전지는 전극층, 고체 전해질층, 및 Na-Sn계 합금층이 순차적으로 적층된 구조이다. 여기서, 550 °C에서 합성된 제조예 1의 고체 전해질은 고체 전해질층에 적용하고, 상기 복합체를 전극층에 적용하였다.
- [0224] 보다 구체적으로, f 13 mm의 원통형의 틀에, Na_3Sn 합금 50 mg, 제조예 1의 고체 전해질 150 mg, 상기 복합체 10 mg을 순서대로 적층한 뒤, 370 MPa의 압력을 가하여 펠렛(pellet) 형태로 성형한 것이다.
- [0226] **비교예 1 (혼합물)**
- [0227] 실시예 1과 달리, 막자사발(mortar) 및 막자(pestle)를 이용하여, Na_3SbS_4 (NAS-550)와 NaCrO_2 를 20:80 (NAS-550: NaCrO_2)의 중량비로 건식 혼합한 뒤, 이 혼합물을 전극 층에 적용하였다. 이 외 전고체 전지의 제조(적층) 방식은 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0229] **평가예 1: 전고체 전지의 성능 평가**
- [0231] 실시예 1 및 비교예 1의 각 전지에 대해, 1.2 내지 4.0 V의 구동 전압(vs. Na/Na^+)에서, $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 정전류를 인가하여 충방전을 실시하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 두 경우 모두, 나트륨 이온 전도체를 적용한 전고체 전지로서 상당한 성능을 발현하는 것이 확인된다.
- [0232] 다만, 전극층에 혼합물을 적용한 경우 5 mAh/g의 방전 용량을 발현하지만, 상기 복합물을 적용한 경우 이론 용량에 가까운 110 mAh/g의 방전 용량을 발현하는 이점이 있다.
- [0234] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

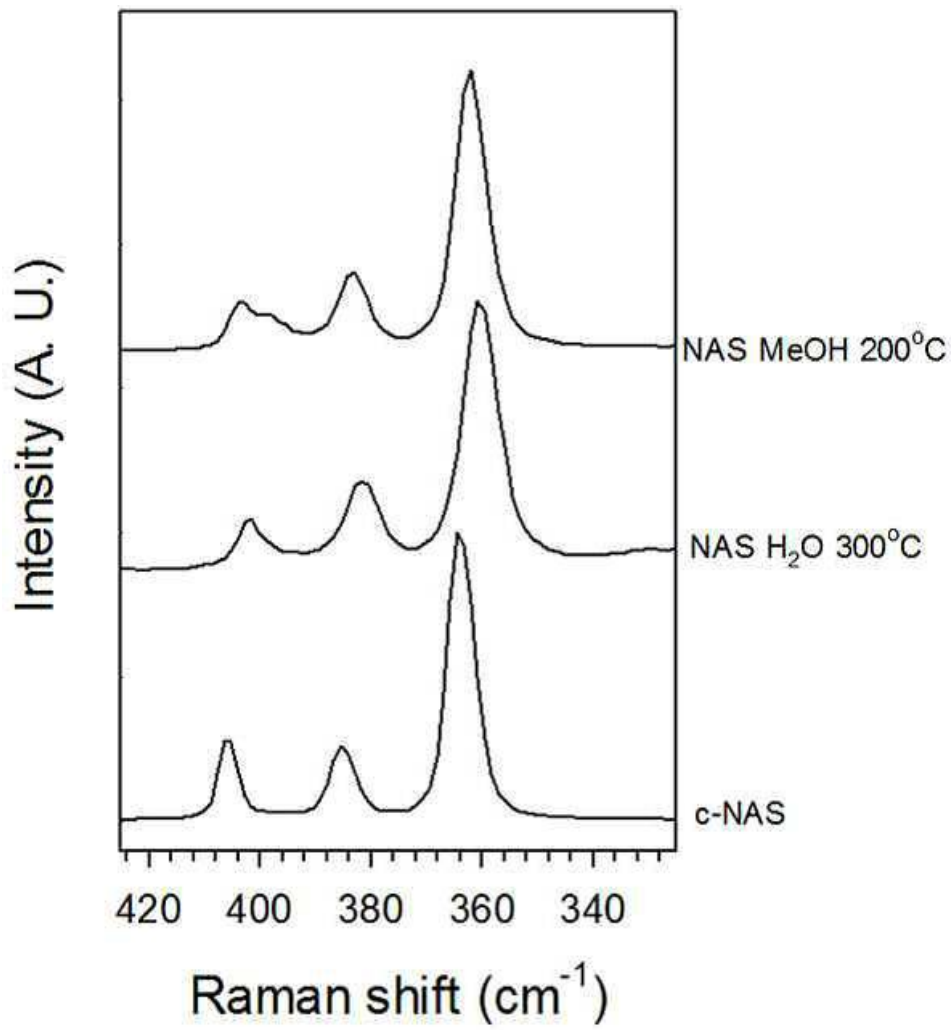
부호의 설명

도면

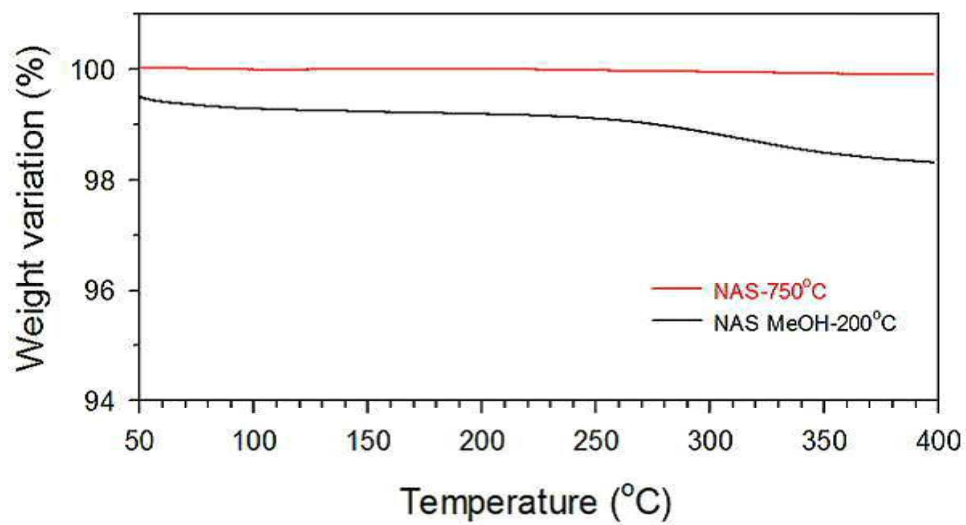
도면1



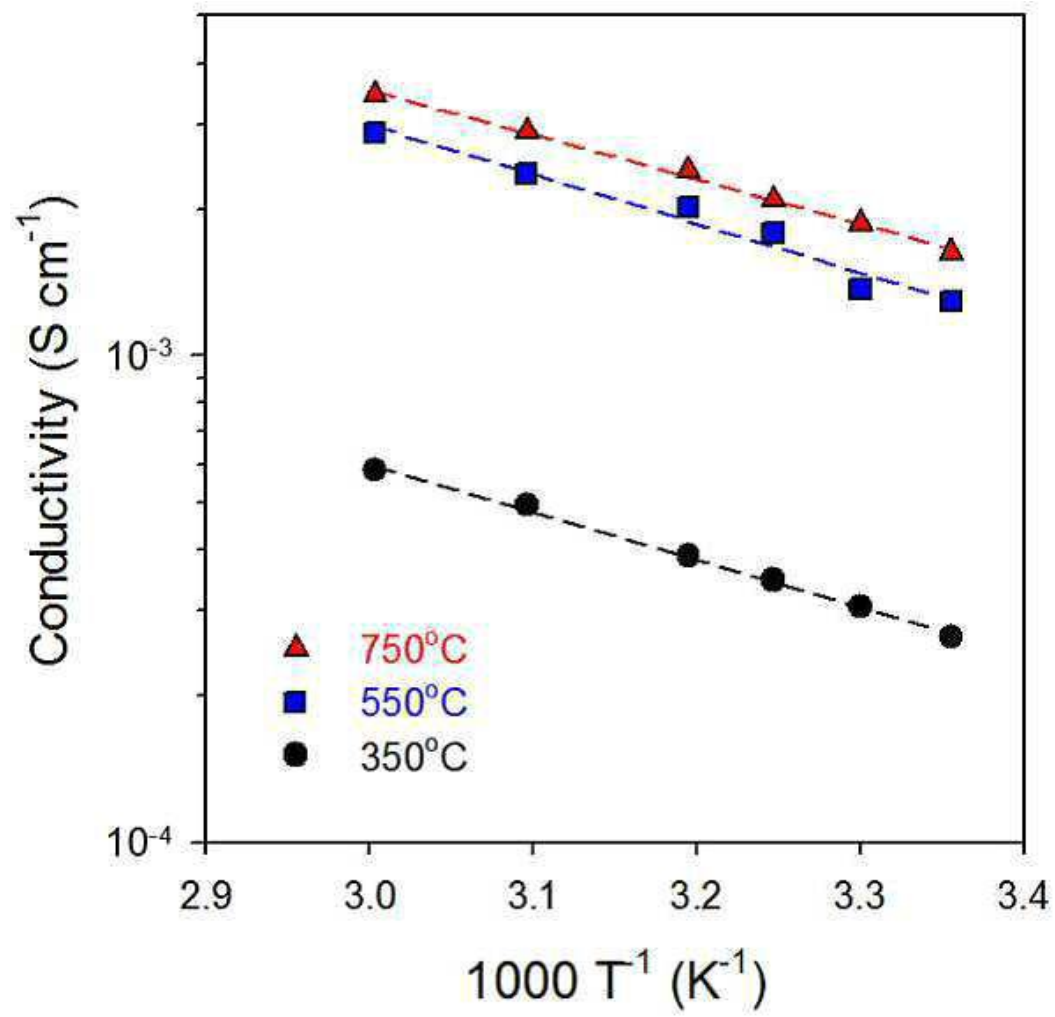
도면2



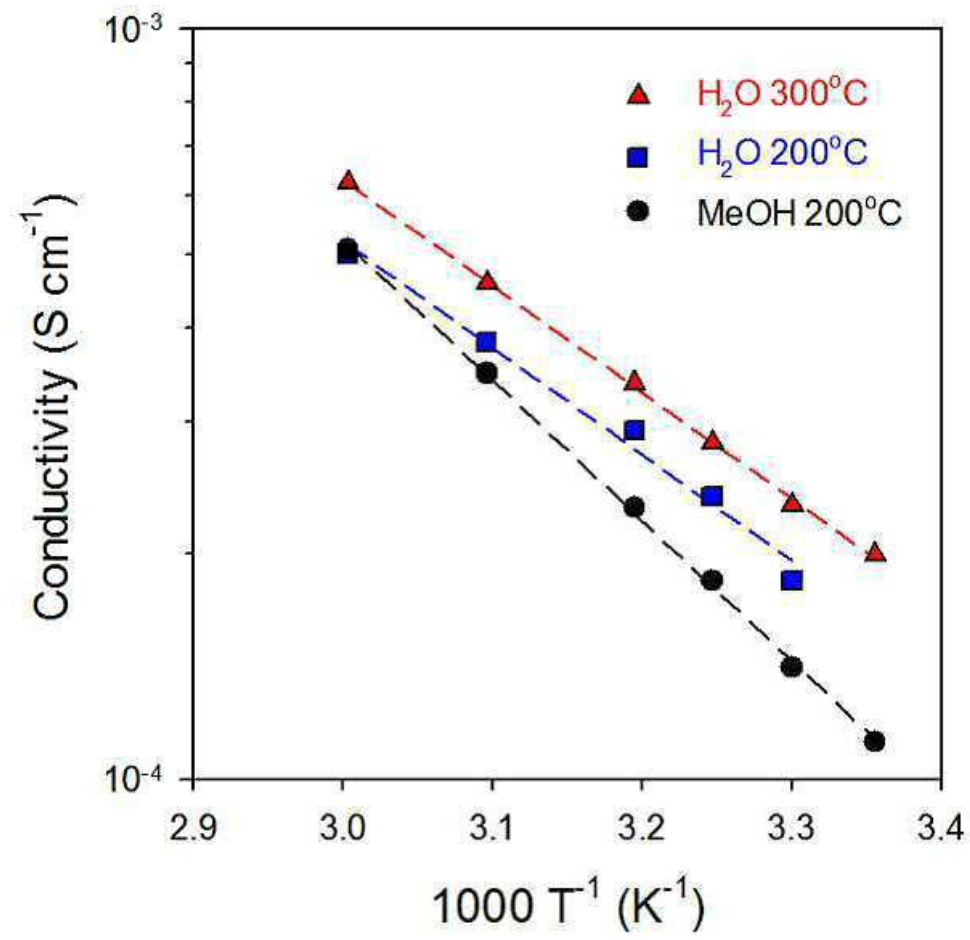
도면3



도면4



도면5



도면6



도면7

