(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0091549
(43) 공개일자 2024년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *C01G 15/00* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01G 15/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0174580
(22) 출원일자 2022년12월14일
심사청구일자 2022년12월14일

(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 **물에 대한 안정성과 이온 전도성이 우수한 고체 전해질 조성물 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 고체 전해질 조성물과 이의 제조방법에 관한 것이다.

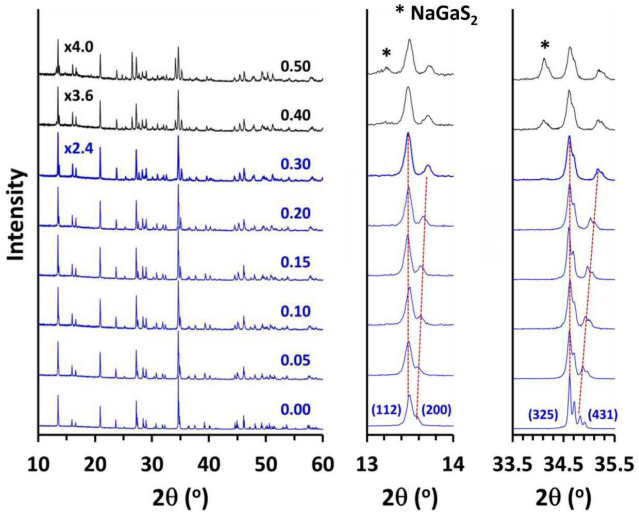
본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 하기 [화학식 1]로 표시되는 물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]

$Na_aZn_bGa_cS_d$

(여기서 $2.70 \leq a \leq 2.90$, $0.70 \leq b \leq 0.90$, $1.10 \leq c \leq 1.30$)

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 2300/0068 (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

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 물질을 포함하는, 고체 전해질 조성물.

[화학식 1]

$Na_aZn_bGa_cS_d$

(여기서 $2.70 \leq a \leq 2.90$, $0.70 \leq b \leq 0.90$, $1.10 \leq c \leq 1.30$)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 [화학식 1]로 표시되는 물질의 공간군이 $I4_1/acd$ 인, 고체 전해질 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 [화학식 1]로 표시되는 물질의 상온(25℃)에서의 이온 전도도(σ ion)가 0.1 $mScm^{-1}$ 이상인, 고체 전해질 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 [화학식 1]로 표시되는 물질은 물에 대해 불활성인, 고체 전해질 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 [화학식 1]로 표시되는 물질에 있어서,

a는 2.75 ~ 2.85, b는 0.75 ~ 0.85, c는 1.15 ~ 1.25인, 고체 전해질 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 [화학식 1]로 표시되는 물질은 테트라고날(tetragonal) 상인, 고체 전해질 조성물.

청구항 7

하기 [화학식 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.

[화학식 1]

$Na_aZn_bGa_cS_d$

(여기서 $2.70 \leq a \leq 2.90$, $0.70 \leq b \leq 0.90$, $1.10 \leq c \leq 1.30$)

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 (b) 단계는 700 ~ 800℃에서 12 ~ 48시간 동안 수행되는, 고체 전해질 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 물에 대한 안정성이 좋고 전고체 전지에 적용될 수 있을 정도의 이온 전도성을 가지는 황화물계 고체 전해질 조성물과 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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(σion)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] 이와 대조적으로, 황화물 기반 고상 전해질은 고온 소결 공정이 필요하지 않으며, 연질 황화물의 낮은 탄성계수는 산업적으로 적용 가능한 방법(예를 들어, 냉간 압착)를 통해 전지의 제작을 가능하게 한다. 그런데 종래 개발된 황화물 기반 고상 전해질은 여러 특성의 측면에서 개선의 여지가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 중국공개특허공보 제113363570호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 물에 대한 안정성과 이온 전도성이 우수한 고체 전해질 조성물과 이 조성물의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면은, 하기 [화학식 1]로 표시되는 물질을 포함하는 고체 전해질 조성물을 제공하는 것이다.

[0011] [화학식 1]

[0012] $Na_aZn_bGa_cS_d$

[0013] (여기서 $2.70 \leq a \leq 2.90$, $0.70 \leq b \leq 0.90$, $1.10 \leq c \leq 1.30$)

[0014] 본 발명의 다른 측면은, 하기 [화학식 1]로 표시되는 물질을 포함하는 고체 전해질 조성물의 제조방법으로,

[0015] (a) 원료 물질을 혼합하는 단계

[0016] (b) 혼합된 물질을 소정 온도로 가열하고 소정 시간 동안 유지하는 단계 및

[0017] (c) 상기 가열된 물질을 냉각하는 단계를 포함하는 고체 전해질 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0018] [화학식 1]

[0019] $Na_aZn_bGa_cS_d$

[0020] (여기서 $2.70 \leq a \leq 2.90$, $0.70 \leq b \leq 0.90$, $1.10 \leq c \leq 1.30$)

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 전고체 전지에 적용될 수 있을 정도의 양호한 이온 전도도를 가진다.

[0023] 또한, 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 습한 분위기나 수중에서 실질적으로 분해되거나 수화물을 형성하지 않아 수상 합성 또는 수상 프로세싱이 용이하다.

[0024] 또한, 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 Na 합금화/탈합금화 반응에서 계면에서 연속적인 분해가 일어나지 않으며 양호한 사이클 특성을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 $Na_{3-x}Zn_{1-x}Ga_{1+x}S_4$ (x= 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40 및 0.50)의 조성으로 합성된 물질의 XRD 패턴이다.

도 2는 상온, 2 MHz ~ 0.1 Hz에서 ±10 mV의 AC 전압 변조 하에서 $Na_{3-x}Zn_{1-x}Ga_{1+x}S_4$ (x= 0 ~ 0.50)의 EIS 스펙트럼이다.

도 3은 -20℃ ~ +60℃ 사이의 $Na_{3-x}Zn_{1-x}Ga_{1+x}S_4$ (x= 0 ~ 0.30)에서 이온 전도도(S_{ion})의 아레니우스 플롯이다.

도 4는 30℃에서 x에 따른 이온 전도도(S_{ion}) 및 활성화 에너지(E_A)의 변화를 나타낸 것이다.

도 5는 습한 N_2에 노출되는 동안 $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$, Na_3PS_4 및 Na_3SbS_4 조성물로부터 유리된 H_2S 가스의 농도 변화를 측정한 결과이다.

도 6은 초기/습윤 상태의 $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$의 XRD 패턴이다.

도 7은 초기/습윤 상태의 Na_3SbS_4의 XRD 패턴이다.

도 8은 대칭 Na_2Sn | $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ | Na_2Sn 셀에서 Na 합금화/탈합금화 동안 전압 변화를 나타낸 것이다.

도 9는 0.03 $mAcm^{-2}$에서 정전류 사이클 동안 Na_2Sn | $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ | TiS_2 의 전압 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0028] 또한, 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0029] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0030] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0031] 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B" 의 기재는, "A 또는 B, 또는, A 및 B" 를 의미한다.

[0033] 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 하기 [화학식 1]로 표시되는 물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0034] [화학식 1]

[0035] $Na_aZn_bGa_cS_d$

[0036] (여기서 $2.70 \leq a \leq 2.90$, $0.70 \leq b \leq 0.90$, $1.10 \leq c \leq 1.30$)

[0037] 상기 [화학식 1]에 기재된 Na, Zn, Ga의 함량이 상기 범위를 벗어날 경우, 전고체 전지의 고체 전해질에 적용할 수 있을 정도의 이온 전도성을 얻기 어려우므로, 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0038] 상기 Na의 함량(a)은 2.725 ~ 2.875가 보다 바람직하고, 2.75 ~ 2.85가 보다 더 바람직하고, 2.775 ~ 2.825가 가장 바람직하다.

[0039] 상기 Zn의 함량(b)는 0.725 ~ 0.875가 보다 바람직하고, 0.75 ~ 0.85가 보다 더 바람직하고, 0.775 ~ 0.825가 가장 바람직하다.

[0040] 상기 Ga의 함량(c)는 1.125 ~ 1.275가 보다 바람직하고, 1.15 ~ 1.25가 보다 더 바람직하고, 1.175 ~ 1.225가 가장 바람직하다.

[0041] 상기 고체 전해질 조성물에 있어서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 물질의 공간군은 $I4_1/acd$ 일 수 있다.

[0042] 상기 고체 전해질 조성물에 있어서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 물질의 상온(25℃)에서의 이온 전도도(σion)가 0.1 $mScm^{-1}$ 이상일 수 있다. 또한 상기 고체 전해질 조성물의 상온(25℃)에서의 이온 전도도(σion)는 0.15 $mScm^{-1}$ 이상, 0.2 $mScm^{-1}$ 이상, 0.25 $mScm^{-1}$ 이상, 또는 가장 바람직하게 0.3 $mScm^{-1}$ 이상일 수 있다.

[0043] 상기 고체 전해질 조성물에 있어서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 물질은 수분 또는 물에 대해 실질적으로 불활성일 수 있다.

[0044] 상기 고체 전해질 조성물에 있어서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 물질의 결정구조는 테트라고날(tetragonal)상일 수 있다.

[0045] 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물의 제조방법은, 전술한 고체 전해질 조성물을 제조하는 것으로,

[0046] 하기 [화학식 1]로 표시되는 물질을 포함하는 고체 전해질 조성물의 제조방법으로,

[0047] (a) 원료 물질을 혼합하는 단계,

[0048] (b) 혼합된 물질을 소정 온도로 가열하고 소정 시간 동안 유지하는 단계 및

[0049] (c) 상기 가열된 물질을 냉각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0050] [화학식 1]

[0051] $Na_aZn_bGa_cS_d$

[0052] (여기서 $2.70 \leq a \leq 2.90$, $0.70 \leq b \leq 0.90$, $1.10 \leq c \leq 1.30$)

[0053] 상기 고체 전해질 조성물의 제조방법에 있어서, 상기 혼합 방법은 분말을 혼합하는 다양한 공지의 방법이 사용될 수 있다.

[0054] 상기 고체 전해질 조성물의 제조방법에 있어서, 상기 (b) 단계는 700 ~ 800℃에서 12 ~ 48시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0055] 상기 가열 온도가 700℃ 미만일 경우 낮은 가열 온도로 합성이 진행되지 않아 합성공정 후에도 원료물질 상태일 수 있고, 800℃를 초과할 경우 상기 고체 전해질이 테트라고날(tetragonal) 상이 아닌 다른 상으로 합성될 가능성이 있으므로, 700 ~ 800℃ 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0056] 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.

[0057] 상기 고체 전해질 조성물의 제조방법에 있어서, 상기 (c) 단계를 통해 제조된 고체 전해질 조성물을 -20 ~ 200 ℃, 300 ~ 400 MPa, 1 ~ 10 분 동안 프레스 하여 펠렛화하는 공정을 더 포함할 수 있다.

[0059] <실시예 1>

[0060] 모든 실시예에서 합성에 사용된 원료 물질은 순도 99% 이상으로 별도의 정제 없이 구입한 상태로 사용하였다.

[0061] 약 1g의 반응물 중에서 각 원료를 다음과 같은 조성비로 준비하였다.

[0062] Na_2S (Alfa-aesar) 33.24wt%,

[0063] Zn(Sigma-aldrich) 15.92 wt%,

[0064] Ga_2S_3 (Alfa-aesar) 43.03 wt%,

[0065] S(Sigma-aldrich) 7.81 wt%

[0066] 먼저 볼밀 분쇄기(PULVERISETTE 23, FRISTCH)용 스테인리스 스틸 포트에 스테인리스 스틸 볼(10㎜)과 약 1g 반응물을 함께 넣어서 40Hz의 진동수로 5분간 분쇄한 후, 분쇄된 분말을 석영관에 넣었다.

[0067] 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 750℃의 온도로 가열(5℃/min)하고 12시간 동안 유지한 후, 석영 튜브를 꺼내 400℃ 까지 서서히 냉각(-5℃/h)시킨 후 상온으로 자연 냉각시키는 방법으로 고체 전해질 조성물을 합성하였다. 이를 통해, $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ 의 조성을 갖는 물질을 얻었다.

[0069] <실시예 2>

[0070] 약 1g의 반응물 중에서 각 원료를 다음과 같은 조성비로 준비하였다.

[0071] Na_2S (Alfa-aesar) 33.75wt%,

[0072] Zn(Sigma-aldrich) 16.86 wt%,

[0073] Ga_2S_3 (Alfa-aesar) 41.12 wt%,

[0074] S(Sigma-aldrich) 8.27 wt%

[0075] 이 원료 물질을 사용하여 실시예 1과 동일한 공정을 통해, $Na_{2.85}Zn_{0.85}Ga_{1.15}S_4$ 의 조성을 갖는 물질을 얻었다.

[0077] <실시예 3>

[0078] 약 1g의 반응물 중에서 각 원료를 다음과 같은 조성비로 준비하였다.

[0079] Na_2S (Alfa-aesar) 34.24wt%,

[0080] Zn(Sigma-aldrich) 17.81 wt%,

[0081] Ga_2S_3 (Alfa-aesar) 39.22 wt%,

[0082] S(Sigma-aldrich) 8.73 wt%

[0083] 이 원료 물질을 사용하여 실시예 1과 동일한 공정을 통해, $Na_{2.9}Zn_{0.9}Ga_{1.1}S_4$ 의 조성을 갖는 물질을 얻었다.

[0085] <실시예 4>

[0086] 약 1g의 반응물 중에서 각 원료를 다음과 같은 조성비로 준비하였다.

[0087] Na_2S (Alfa-aesar) 32.24wt%,

[0088] Zn(Sigma-aldrich) 14.01 wt%,

[0089] Ga_2S_3 (Alfa-aesar) 46.88 wt%,

[0090] S(Sigma-aldrich) 6.87 wt%

[0091] 이 원료 물질을 사용하여 실시예 1과 동일한 공정을 통해, $Na_{2.7}Zn_{0.7}Ga_{1.3}S_4$ 의 조성을 갖는 물질을 얻었다.

[0093] <비교예 1>

[0094] 약 1g의 반응물 중에서 각 원료를 다음과 같은 조성비로 준비하였다.

[0095] Na_2S (Alfa-aesar) 35.23wt%,

[0096] Zn(Sigma-aldrich) 19.67 wt%,

[0097] Ga_2S_3 (Alfa-aesar) 35.44 wt%,

[0098] S(Sigma-aldrich) 9.66 wt%

[0099] 이 원료 물질을 사용하여 실시예 1과 동일한 공정을 통해, Na_3ZnGaS_4 의 조성을 갖는 물질을 얻었다.

[0101] <비교예 2>

[0102] 약 1g의 반응물 중에서 각 원료를 다음과 같은 조성비로 준비하였다.

[0103] Na_2S (Alfa-aesar) 34.74wt%,

[0104] Zn(Sigma-aldrich) 18.74 wt%,

[0105] Ga_2S_3 (Alfa-aesar) 37.33 wt%,

[0106] S(Sigma-aldrich) 9.19 wt%

[0107] 이 원료 물질을 사용하여 실시예 1과 동일한 공정을 통해, $Na_{2.95}Zn_{0.95}Ga_{1.05}S_4$ 의 조성을 갖는 물질을 얻었다.

[0109] <비교예 3>

[0110] 약 1g의 반응물 중에서 각 원료를 다음과 같은 조성비로 준비하였다.

[0111] Na_2S (Alfa-aesar) 31.23wt%,

[0112] Zn(Sigma-aldrich) 12.07 wt%,

[0113] Ga_2S_3 (Alfa-aesar) 50.77 wt%,

[0114] S(Sigma-aldrich) 5.93 wt%

[0115] 이 원료 물질을 사용하여 실시예 1과 동일한 공정을 통해, $Na_{2.6}Zn_{0.6}Ga_{1.4}S_4$ 의 조성을 갖는 물질을 얻었다.

[0117] <비교예 4>

[0118] 약 1g의 반응물 중에서 각 원료를 다음과 같은 조성비로 준비하였다.

[0119] Na_2S (Alfa-aesar) 30.20wt%,

[0120] Zn(Sigma-aldrich) 10.12 wt%,

[0121] Ga_2S_3 (Alfa-aesar) 54.71 wt%,

[0122] S(Sigma-aldrich) 4.97 wt%

[0123] 이 원료 물질을 사용하여 실시예 1과 동일한 공정을 통해, $Na_{2.5}Zn_{0.5}Ga_{1.5}S_4$ 의 조성을 갖는 물질을 얻었다.

[0125] XRD 분석

[0126] 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 ~ 4에 의해 합성된 고체 전해질 조성물에 대한 XRD 분석을 하였다. 도 1의 XRD 피크는 2.5°/min의 스캔 속도로 Cu Ka 방사선 소스가 있는 리가쿠 ULTIMA4 회절기를 사용하여 얻었다.

[0127] X-선 회절을 통해 결정 구조를 비교한 결과, $Na_{3-x}Zn_{1-x}Ga_{1+x}S_4$에서 x 값이 0 (비교예 1), 0.5 (비교예 2), 1.0 (실시예 3), 1.5 (실시예 2), 2.0 (실시예 1), 3.0 (실시예 4) 까지는 테트라고날(tetragonal) 상으로 공간군이 $I4_1/acd$ 인 결정이 합성되었음이 확인되었다. 이중 실시예 4의 경우 피크 강도는 상대적으로 약하여 상대적으로 낮은 수준의 결정성을 나타내었는데 이는 일부 비정질상의 함유에 기인하는 것으로 보인다.

[0128] 한편, x 값이 0.40 (비교예 3)과 0.50 (비교예 4)에서는 $NaGaS_2$ 상에 해당하는 불순물 피크가 나타나기 시작했고 피크 강도의 감소가 실시예 4에 비해 더 심해졌다. 이로부터, $Na_{3-x}Zn_{1-x}Ga_{1+x}S_4$ 의 순수한 상은 x 값이 0 ~ 0.30 까지만 얻을 수 있고 x 값이 0.30일 때는 약간의 비정질상을 포함할 수 있음을 알 수 있다. x 값이 0.40와 0.50에서는 불순물상과 비정질상을 포함하는 형태로 합성됨이 확인되었다.

[0130] EIS 분석

[0131] 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 ~ 4에 따라 합성된 $Na_{3-x}Zn_{1-x}Ga_{1+x}S_4$ 조성물의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여, 셀을 다음과 같은 방법으로 제작하였다.

[0132] 먼저, 상기 조성물 200mg을 핸드 그라인딩 방식으로 분쇄한 후 스테인리스 디스크 사이에 배치하였다. 상기 분말은 POM(폴리옥시메틸렌) 몰드에서 300 MPa의 압력 하에서 펠릿화되었다. 제작된 펠렛의 두께는 약 500㎛ 이고 면적은 1.33cm^2 이었다.

[0133] 또한, PEEK(polyether ether ketone) 몰드와 핫 프레스(200℃, 10분, YLJ-HP60-LD, MTI Corp.)를 사용하여 핫 프레스된 펠렛도 제작하였다.

[0134] EIS 스펙트럼은 2MHz ~ 0.1Hz(SP2, 원에이텍)의 주파수 범위 내에서 ±10.0 mV의 사인파를 인가하여 기록하였다. 자동 WBCS 3000 배터리 사이클러(원에이텍)가 전압 및 정전류 연구에 사용되었다.

[0135] 도 2는 상온, 2 MHz ~ 0.1 Hz에서 ±10 mV의 AC 전압 변조 하에서 $Na_{3-x}Zn_{1-x}Ga_{1+x}S_4$ (x= 0 ~ 0.50)의 EIS 스펙트

럼(삽화는 Na_3ZnGaS_4 의 EIS 스펙트럼)이다.

[0136] 도 2에서 확인되는 바와 같이, Na_3ZnGaS_4(비교예 1)의 경우 저항은 64.7 kΩ 였는데, $Na_{2.95}Zn_{0.95}Ga_{1.05}S_4$(비교예 2)에서는 2.61 kΩ으로 떨어졌고, x 값이 0.10(실시예 3), 0.15(실시예 2) 및 0.20(실시예 1)에서는 각각 1.49 kΩ, 0.99 kΩ, 0.55 kΩ으로 연속적으로 떨어졌다. 그런데, 저항은 x 값이 0.30보다 커지면 증가하기 시작하여 x 값이 0.30 (실시예 4)일 때 1.12 kΩ, x 값이 0.40 (비교예 3) 일 때, 1.75 kΩ, x 값이 0.50 (비교예 4) 일 때 4.06 kΩ로 점차적으로 증가하였다. 이와 같이 공공(vacancy)이 많아짐에도 불구하고 x 값이 0.30을 초과할 때 발생하는 저항의 증가는 비정질상의 생성 및/또는 불순물 상의 생성에 기인하는 것으로 보인다.

[0137] 그럼에도 불구하고, 실시예 1 ~ 실시예 4의 결과를 통해 Zn/Ga 비율의 적절한 조절을 통해 공공(vacancy)을 도입하는 것이 이온 전도도(S_{ion})의 향상에 큰 기여를 하는 것임을 알 수 있다. 이와 같이 조절되지 않을 경우 이온 전도도(S_{ion})는 고체 전해질로 사용되기에는 너무 낮아진다.

[0138] 또한, 합성된 조성물에 있어서, -20℃ ~ +60℃ 사이에서의 이온 전도도(S_{ion})의 온도 의존성을 조사하였다.

[0139] 도 3은 -20℃ ~ +60℃ 사이의 $Na_{3-x}Zn_{1-x}Ga_{1+x}S_4$ (x= 0 ~ 0.30)에서 이온 전도도(S_{ion})의 아레니우스 플롯이다.

[0140] 도 3에서 확인되는 바와 같이, 모든 $Na_{3-x}Zn_{1-x}Ga_{1+x}S_4$(x: 0 ~ 0.50) 화합물은 아레니우스 관계($S_{ion} = S_0\exp(-E_A/RT)$, E_A: 활성화 에너지; R: 기체 상수; T: 절대 온도)를 만족하는 선형 거동을 보였다. 이는 $Na_{3-x}Zn_{1-x}Ga_{1+x}S_4$에서 x 값에 따른 기울기의 변화가 상온에서 이온 전도도(S_{ion})의 변화와 정확히 일치함을 의미한다.

[0141] 비교예 1인 Na_3ZnGaS_4 에서 가장 가파른 기울기는 x 값이 0.20 일 때까지 공공의 도입에 따라 점차 완만해졌으나, x 값이 0.30부터 다시 약간 증가하였다. 즉, 실시예 1 ~ 4에 따른 고체 전해질 조성물은 비교예 1에 비해 온도 의존성이 상대적으로 양호한 특성을 나타낸다.

[0142] 도 4는 30℃에서 x에 따른 이온 전도도(S_{ion}) 및 활성화 에너지(E_A)의 변화를 나타낸 것이다.

[0143] 도 4에서 확인되는 바와 같이, 이온 전도도(S_{ion})와 활성화 에너지(E_A) 사이에는 상반되는 거동이 보이는데, 이는 공공(vacancy) 사이트의 생성이 활성화 장벽을 줄임으로써 Na^+ 전도를 촉진한다는 것을 의미한다.

[0144] 실시예 1인 $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ 조성물이 이온 전도도가 0.08 $mScm^{-1}$ 로 가장 높고, 가장 낮은 활성화 에너지(E_A) 값인 0.32eV를 나타내어, 고체 전해질 조성물로서 가장 바람직한 예임을 알 수 있다.

[0145] 한편, 핫 프레스된 $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ 펠렛(도 4에서 별표로 표시된 것)의 경우, 이온 전도도(S_{ion})는 0.32 $mScm^{-1}$ 에 달하였으며, 이때 활성화 에너지(E_A)는 0.30eV로 감소하였다.

[0147] 수분 안정성 평가

[0148] 실시예 1에 따른 조성물인 $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ 의 습기 또는 물에 대한 안정성을 평가하였다. 실시예 1의 조성물과의 비교를 위하여 전형적인 황화물계 고체 전해질 조성물인 Na_3PS_4 및 Na_3SbS_4 를 함께 평가하였다.

[0149] 도 5는 습한 N_2(이슬점 ±5℃ 약 4,000ppm) 노출되는 동안 $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$, Na_3PS_4 및 Na_3SbS_4 조성물로부터 유리된 H_2S 가스의 농도 변화를 측정한 결과이다.

[0150] 도 5를 참조하면, Na_3PS_4 는 습한 N_2 에 노출되었을 때 H_2S 농도의 급격한 증가를 보였고, 측정 동안 높은 수준의 H_2S (약 60 ppm)가 유지되었다. Na_3PS_4 는 수분에 매우 취약한 특성을 나타내었다.

[0151] 이와 대조적으로, 실시예 1인 $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ 와 Na_3SbS_4 의 경우 초기의 약간의 반응릉 제외하고는 불활성 상태를 보여 습한 N_2 에 대한 안정성이 양호함을 알 수 있다.

[0152] 도 6은 초기 상태의 $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$와 물에 침지한 상태(도 6의 내부 이미지)의 $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$의 XRD 패턴이며,

도 7은 초기 상태의 Na_3SbS_4와 물에 침지한 상태(도 7의 내부 이미지)의 Na_3SbS_4의 XRD 패턴이다.

[0153] 도 6에서 확인되는 바와 같이, 실시예 1인 $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ 는 물에 분산된 상태에서 시각적인 변화는 관찰되지 않았으며, 습윤 분말의 XRD 패턴은 초기 분말의 XRD 패턴과 동일하여, 물에 침지된 상태에서도 완전히 불활성이었다. 또한, 침지된 분말을 80℃ 에서 건조한 후 측정한 EIS 스펙트럼에서 이온 전도도(S_{ion})의 저하는 없는 것으로 나타났다.

[0154] 이와 대조적으로, 도 7의 내부 이미지에서 확인되는 바와 같이, 물에 Na_3SbS_4 를 분산시키면 물의 온도가 약간 증가하고 노란색으로 변색된다. 또한, XRD 패턴도 크게 변형되며 $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$의 패턴과 일치하지 않았다.

[0155] 이상으로부터 실시예 1에 따른 $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ 조성물이 물에 대해 실질적으로 불활성의 특성을 가짐을 알 수 있으며, 이러한 특성은 탈수 처리에 대한 부담 없이 수성 매질에서 실시예 1에 따른 조성물의 합성 및/또는 처리가 가능함을 의미한다.

[0157] 전지 특성 평가

[0158] 실시예 1에 따른 $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ 조성물을 고체 전해질로서의 사용 가능성을 평가하였다.

[0159] 이를 위해 대칭 Na_2Sn | $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ | Na_2Sn 셀을 제작하였다.

[0160] 대칭 셀은 볼밀 분쇄기(PULVERISETTE 23, FRISTCH)를 이용하여 메카닉 합성을 2시간 동안 수행하여 만든 합금 Na_2Sn 30mg 을 셀의 POM(폴리옥시메틸렌) 몰드에 넣어준 후 편평하게 만들어준다. 그 후 상기 고체 전해질을 200mg 넣고나서 다시 편평하게 만들고 Na_2Sn 30mg 을 그 위에 추가로 넣어서 제작한다.

[0161] 또한, Na_2Sn | $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ | TiS_2 셀을 제작하였는데, 이때 양극은 $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ 50%, TiS_2 45%, CF 5%를 N-메틸-2-피롤리돈에 녹인 후 이 혼합물을 150℃에서 진공 건조하는 방법으로 제조하였다. 그 후 셀의 POM(폴리옥시메틸렌) 몰드에 5mg 의 상기 양극재를 넣고 150mg 의 상기 고체 전해질을 넣어 편평하게 만들어 주고나서, 음극재인 Na_2Sn 을 30mg 넣어서 300 MPa의 압력 하에서 프레스 하였다.

[0162] 도 8은 대칭 Na_2Sn | $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ | Na_2Sn 셀에서 Na 합금화/탈합금화 동안 전압 변화를 나타낸 것이다.

[0163] 실시예 1에 따른 조성물은 Na_2Sn 합금과 양호한 상용성을 보였다(약 0.3V vs. Na/Na^+). 도 8에서 확인되는 바와 같이, Na_2Sn | $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ | Na_2Sn 구성의 대칭 셀은 정전류 합금화/탈합금 사이클 동안 전류 밀도가 증가함에 따라 과전압(hs)의 단계적 증가를 나타내었다. 이는 $0.02mAcm^{-2}$ 에서 초기 수십 사이클 동안 계면 안정성이 이미 확립되었음을 의미한다.

[0164] 도 9는 $0.03\ mAcm^{-2}$에서 정전류 사이클 동안 Na_2Sn | $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ | TiS_2 의 전압 곡선이다.

[0165] 전압 프로파일은 TiS_2 의 전고체 전지에서 일반적으로 관찰되는 약간 기울어진 거동을 보여주었다. 셀은 초기 소디에이션(sodiation) 용량이 67mAh/g 에 불과했지만 이후의 디소디에이션(desodiation) 과정에서 용량이 157 mAh/g 로 급격히 증가하였다. 이러한 거동은 고체 전해질과 TiS_2 가 각각 부분적으로 산화되고 환원되도록 물리적 접촉 동안 $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ 와 TiS_2 사이의 화학 반응으로 인해 나타나는 것으로 보인다. 일단 산화되면, $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ 의 분해 생성물은 지속적인 분해 없이 계면을 안정화시키는 것으로 보인다. 실제로, 용량은 다음 50 사이클 동안 157 mAh/g 에서 136 mAh/g 로 서서히 감소했고(용량 유지율은 87%), 쿨롱 효율은 99.5%보다 높았다.

[0166] 이상과 같은 결과로부터, $Na_{2.8}Zn_{0.8}Ga_{1.2}S_4$ 조성물이 전고체 전지의 고체 전해질로 사용될 수 있음을 알 수 있다.

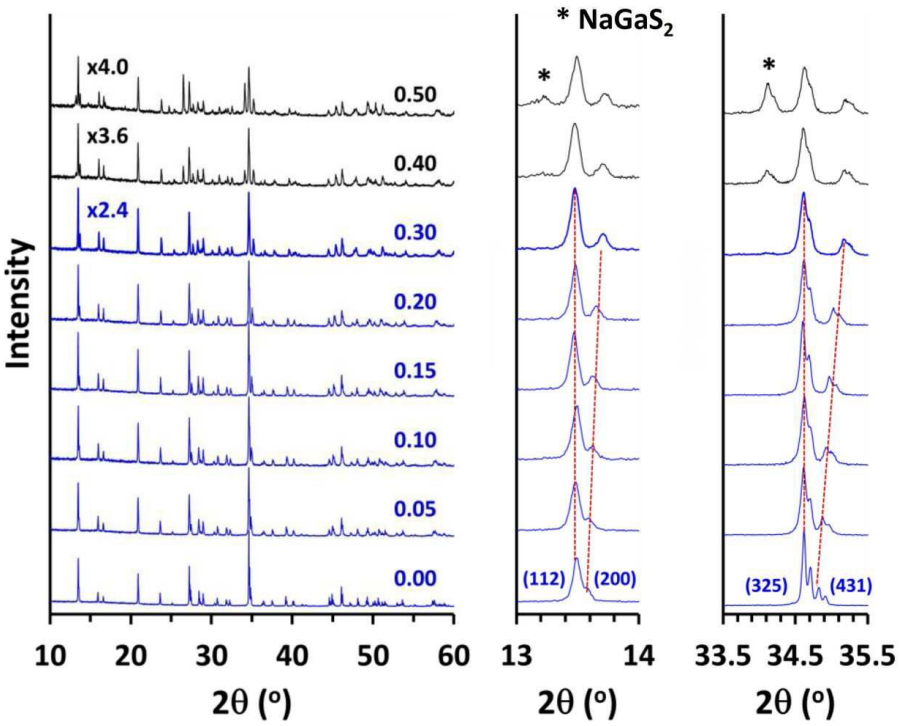
[0168] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적

사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

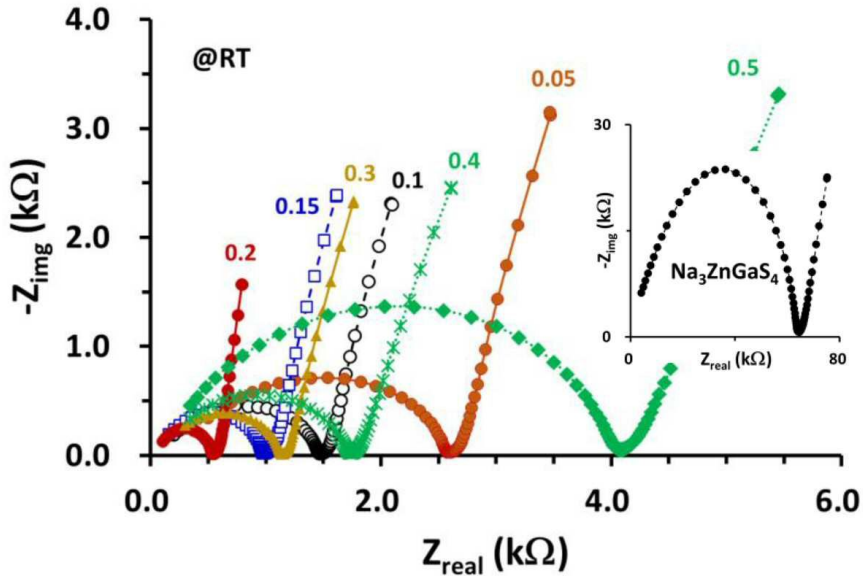
[0169] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

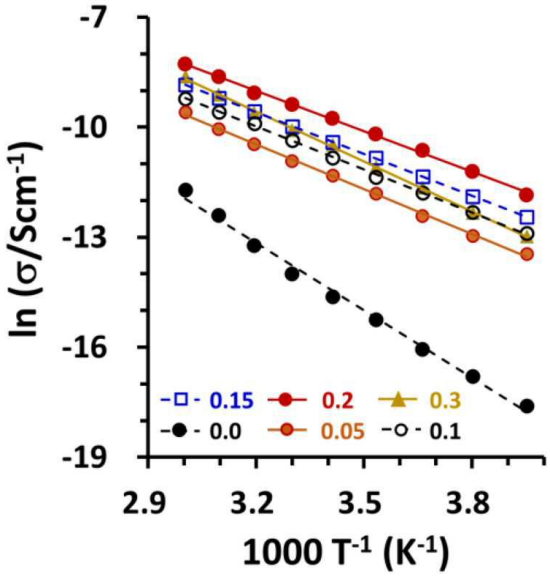
도면1



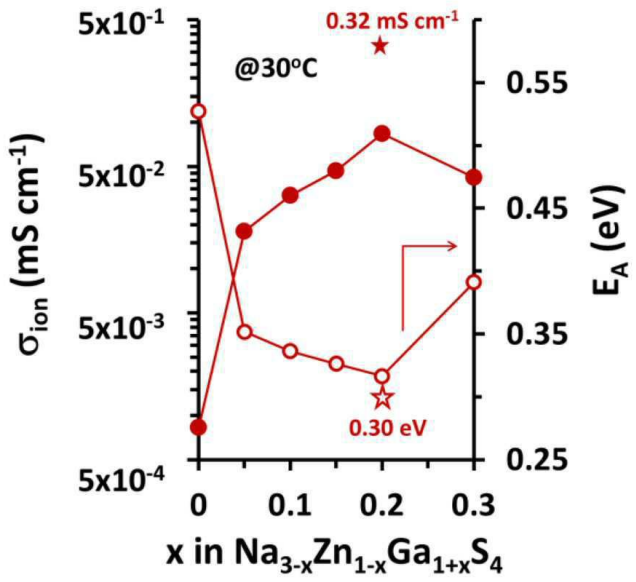
도면2


@RT
0.05
0.5
0.3
0.1
0.4
0.15
0.2
$-Z_{img}$ (kΩ)
Z_{real} (kΩ)
Na_3ZnGaS_4

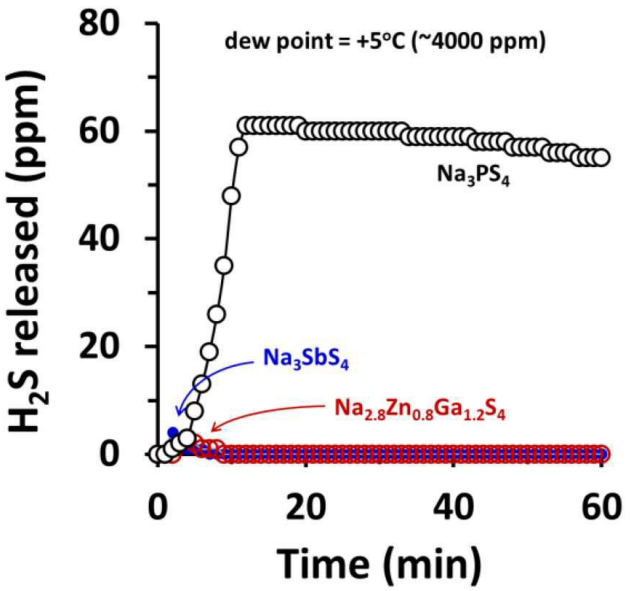
도면3


ln (σ/Scm^{-1})
1000 T^{-1} (K^{-1})
0.15
0.2
0.3
0.0
0.05
0.1

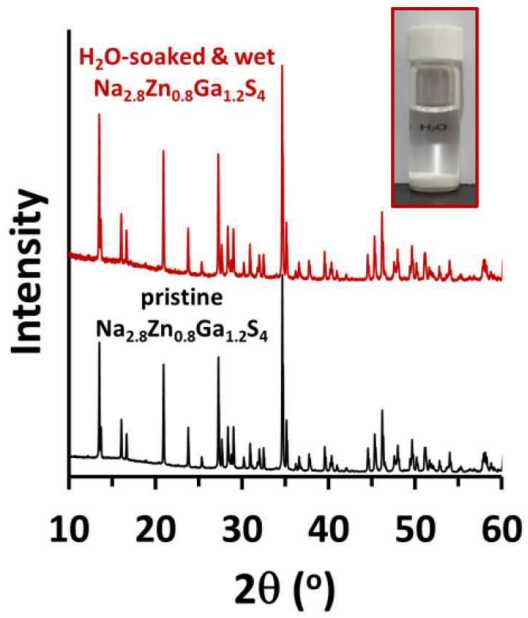
도면4


0.32 mS cm-1
@30°C
0.30 eV
σion (mS cm-1)
EA (eV)
5x10-1
5x10-2
5x10-3
5x10-4
0.55
0.45
0.35
0.25
0
0.1
0.2
0.3
x in Na3-xZn1-xGa1+xS4

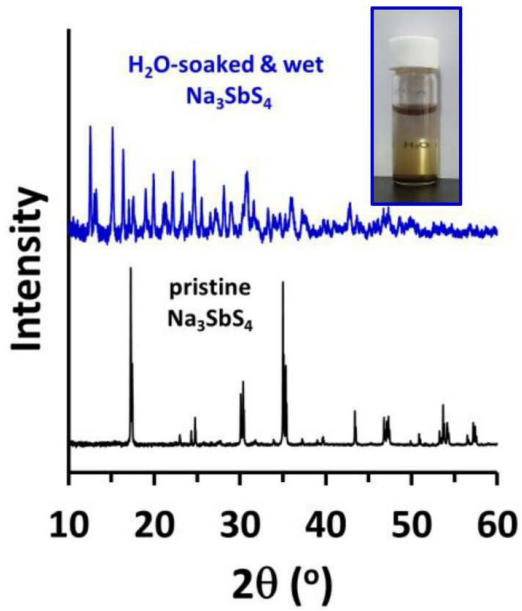
도면5


dew point = +5°C (~4000 ppm)
Na3PS4
Na3SbS4
Na2.8Zn0.8Ga1.2S4
H2S released (ppm)
Time (min)
80
60
40
20
0
0
20
40
60

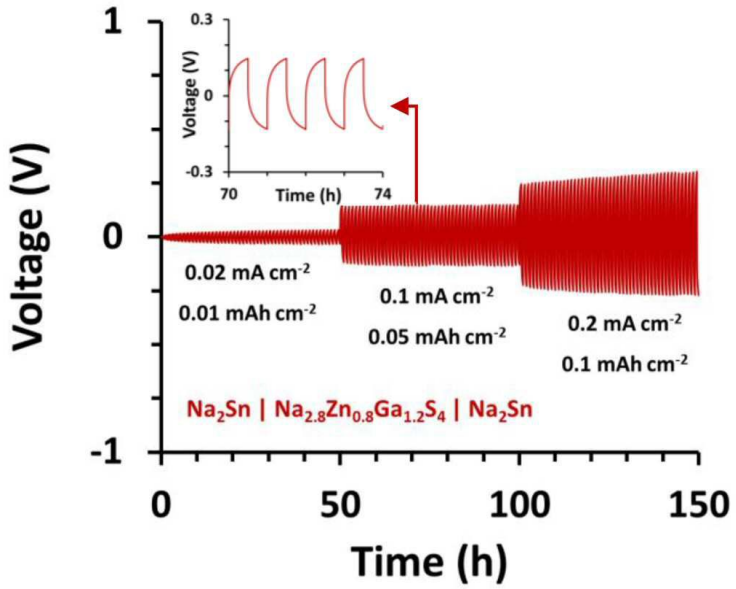
도면6


H2O-soaked & wet
Na2.8Zn0.8Ga1.2S4
pristine
Na2.8Zn0.8Ga1.2S4
Intensity
10
20
30
40
50
60
2θ (°)

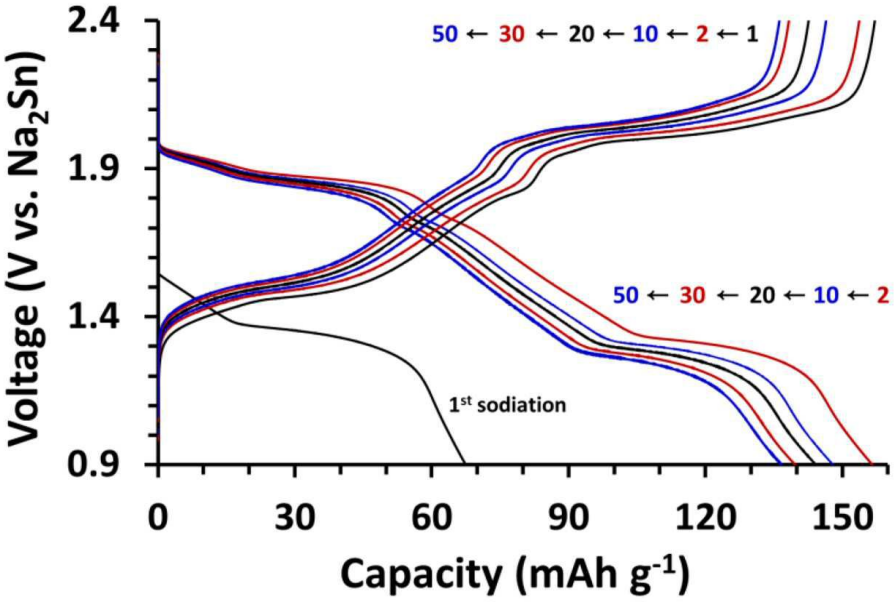
도면7


H2O-soaked & wet
Na3SbS4
pristine
Na3SbS4
Intensity
10
20
30
40
50
60
2θ (°)

도면8


Voltage (V)
Time (h)
0.02 mA cm-2
0.01 mAh cm-2
0.1 mA cm-2
0.05 mAh cm-2
0.2 mA cm-2
0.1 mAh cm-2
Na2Sn | Na2.8Zn0.8Ga1.2S4 | Na2Sn

도면9


Voltage (V vs. Na2Sn)
Capacity (mAh g-1)
50 ← 30 ← 20 ← 10 ← 2 ← 1
50 ← 30 ← 20 ← 10 ← 2
1st sodiation