



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0043974
(43) 공개일자 2021년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0126978

(22) 출원일자 2019년10월14일

심사청구일자 2019년10월14일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

안효준

경상남도 진주시 진주대로829번길 21, 102동 140
2호(주약동, 삼환 나우빌)

여혜원

경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 227동
1105호(반림동, 트리비아아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김태현

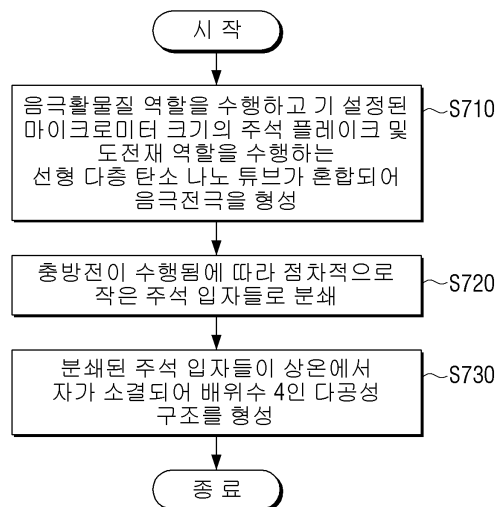
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 전지 및 자가 치유 음극전극 형성 방법

(57) 요약

전지 및 자가 치유 음극전극 형성 방법이 개시된다. 전지는 양극전극 및 음극전극을 포함하고, 음극전극은 음극 활물질 역할을 수행하는 기 설정된 마이크로미터 크기의 주석 플레이크 및 주석 플레이크와 혼합되고 도전재 역할을 수행하는 선형 다층 탄소 나노 튜브를 포함한다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 4/387 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2300/0028 (2013.01)

(72) 발명자

김창현

경상남도 김해시 인제로 167-1, 204동 2504호(어방동, 화인아파트)

김희훈

경상남도 진주시 집현면 진산로 675, 103동 406호(현대아파트)

안주현

경상남도 진주시 충의로 67, 502동 1401호(충무공동, 혁신도시엘에이치아파트5단지)

조규봉

경상남도 진주시 진주대로815번길 11, 105동 1702호(주약동, 주약현대아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711087966
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	이온전달제어소재 기반 상온형 나트륨/유황전지 개발 연구실
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711096936
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	제도약연구(중견연구)
연구과제명	상온형 Na/S 전지의 방전기구 규명 및 고용량 황양극 제조
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

양극전극; 및
음극전극;을 포함하고,
상기 음극전극은,
음극활물질 역할을 수행하는 기 설정된 마이크로미터 크기의 주석 플레이크(Sn flake); 및
상기 주석 플레이크와 혼합되고 도전재 역할을 수행하는 선형 다층 탄소 나노 튜브;를 포함하는, 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 주석 플레이크는,
충방전이 수행됨에 따라 점차적으로 작은 주석 입자들로 분쇄되고,
기 설정된 나노 크기의 기공을 포함하여 상기 분쇄된 주석 입자들의 이탈을 방지하는 분리막;을 더 포함하는 전지.

청구항 3

제2항에 있어서,
충방전이 수행됨에 따라 생성되는 고체 전해질 중간물질(solid electrolyte interphase)의 생성을 방해하는 DME(dimethoxyethane) 전해질;을 더 포함하는 전지.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 분쇄된 주석 입자들은,
상온에서 자가 소결되어 배위수 4인 다공성 구조를 형성하는, 전지.

청구항 5

음극활물질 역할을 수행하는 기 설정된 마이크로미터 크기의 주석 플레이크(Sn flake) 및 도전재 역할을 수행하는 선형 다층 탄소 나노 튜브가 혼합되어 음극전극을 형성하는 단계;
충방전이 수행됨에 따라 점차적으로 작은 주석 입자들로 분쇄되는 단계; 및
상기 분쇄된 주석 입자들이 상온에서 자가 소결되어 배위수 4인 다공성 구조를 형성하는 단계;를 포함하는 자가 치유 음극전극 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 개시는 전지 및 자가 치유 음극전극 형성 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 오랜 사이클의 충방전 수명을 유지하는 전지 및 자가 치유 음극전극 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

[0002] 전기 자동차 및 전기 저장 시스템을 위한 대형 배터리의 개발은 중요한 기술적 과제이다. 나트륨 이온 배터리는 비교적 풍부하고 저렴한 나트륨 가격 때문에 리튬 이온 배터리의 대안으로 중요한 관심을 끌고 있다. 따라서, 긴 사이클 수명, 고용량 및 높은 속도를 갖는 나트륨 이온 배터리를 위한 새로운 음극 재료의 개발에 관심이 집중되고 있다.

[0003] 일반적인 리튬 이온 배터리에는 인터칼레이션(intercalation) 메커니즘이 채택되었지만, 나트륨 이온 배터리의 경우 낮은 용량의 문제점이 존재한다. 많은 연구원들은 배터리의 높은 용량을 달성하기 위해 합금 또는 상전환에 의해 나트륨과 반응하는 새로운 음극 재료에 대한 연구를 진행하고 있고, 주석(Sn)은 높은 전기 전도성 등의 특성을 가지기 때문에 새로운 음극 재료로 관심을 받고 있다. 그러나, 주석은 나트륨화/탈나트륨화(sodiation/desodiation) 사이클의 반복에 따라 부피 팽창과 수축을 초래하여 균열이 되고, 주석의 균열에 따라 전지의 성능이 떨어지는 문제점이 존재한다.

[0004] 따라서, 주석의 특성을 이용하여 오랜 사이클의 충방전 수명을 유지할 수 있는 기술에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 개시는 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 개시의 목적은 주석을 활물질로 이용하여 오랜 사이클의 충방전 수명을 유지할 수 있는 전지 및 자가 치유 음극전극 형성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한 본 개시의 일 실시 예에 따르면, 전지는 양극전극 및 음극전극을 포함하고, 상기 음극전극은 음극활물질 역할을 수행하는 기 설정된 마이크로미터 크기의 주석 플레이크(Sn flake) 및 상기 주석 플레이크와 혼합되고 도전재 역할을 수행하는 선형 다층 탄소 나노 튜브를 포함한다.

[0007] 그리고, 상기 주석 플레이크는 충방전이 수행됨에 따라 점차적으로 작은 주석 입자들로 분쇄되고, 상기 전지는 기 설정된 나노 크기의 기공을 포함하여 상기 분쇄된 주석 입자들의 이탈을 방지하는 분리막을 더 포함할 수 있다.

[0008] 또한, 상기 전지는 충방전이 수행됨에 따라 생성되는 고체 전해질 중간물질(solid electrolyte interphase)의 생성을 방해하는 DME(dimethoxyethane) 전해질을 더 포함할 수 있다.

[0009] 한편, 상기 분쇄된 주석 입자들은 상온에서 자가 소결되어 배위수 4인 다공성 구조를 형성할 수 있다.

[0010] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한 본 개시의 일 실시 예에 따르면, 자가 치유 음극전극 형성 방법은 음극활물질 역할을 수행하고 기 설정된 마이크로미터 크기의 주석 플레이크(Sn flake) 및 도전재 역할을 수행하는 선형 다층 탄소 나노 튜브가 혼합되어 음극전극을 형성하는 단계, 충방전이 수행됨에 따라 점차적으로 작은 주석 입자들로 분쇄되는 단계 및 상기 분쇄된 주석 입자들이 상온에서 자가 소결되어 배위수 4인 다공성 구조를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0011] 이상 설명한 바와 같이, 본 개시의 다양한 실시 예에 따르면, 전지 및 자가 치유 음극전극 형성 방법은 기존의 전지에 비해 고용량 및 우수한 사이클 성능을 가질 수 있다.

[0012] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해 될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 개시의 일 실시 예에 따른 개략적으로 전지를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 개시의 일 실시 예에 따른 충방전 사이클에 따른 주석의 SEM 이미지를 나타내는 도면이다.

도 3은 본 개시의 일 실시 예에 따른 5001 사이클 이후 주석의 SEM 이미지를 나타내는 도면이다.

도 4는 본 개시의 일 실시 예에 따른 주석 입자의 SEM 이미지를 나타내는 도면이다.

도 5는 본 개시의 일 실시 예에 따른 5000 사이클 후의 주석 입자를 나타내는 도면이다.

도 6(a)는 본 개시의 일 실시 예에 따른 소결 과정을 설명하는 도면이다.

도 6(b)는 본 개시의 일 실시 예에 따른 주석 입자의 자가 치유 과정을 설명하는 도면이다.

도 7은 본 개시의 일 실시 예에 따른 자가 치유 음극전극 형성 방법의 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 다양한 실시 예를 보다 상세하게 설명한다. 본 명세서에 기재된 실시 예는 다양하게 변형될 수 있다. 특정한 실시 예가 도면에서 묘사되고 상세한 설명에서 자세하게 설명될 수 있다. 그러나, 첨부된 도면에 개시된 특정한 실시 예는 다양한 실시 예를 쉽게 이해하도록 하기 위한 것일 뿐이다. 따라서, 첨부된 도면에 개시된 특정 실시 예에 의해 기술적 사상이 제한되는 것은 아니며, 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0015] 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 이러한 구성요소들은 상술한 용어에 의해 한정되지는 않는다. 상술한 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0016] 본 명세서에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있다거나 "직접 접속되어" 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다.
- [0017] 본 명세서에서는 본 발명의 설명에 필요한 필수적인 구성요소만을 설명하며, 본 발명의 본질과 관계가 없는 구성요소는 언급하지 아니한다. 그리고 언급되는 구성요소만을 포함하는 배타적인 의미로 해석되어서는 아니되며 다른 구성요소도 포함할 수 있는 비배타적인 의미로 해석되어야 한다.
- [0018] 그 밖에도, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우, 그에 대한 상세한 설명은 축약하거나 생략한다. 한편, 각 실시 예는 독립적으로 구현되거나 동작될 수도 있지만, 각 실시 예는 조합되어 구현되거나 동작될 수도 있다.
- [0019] 도 1은 본 개시의 일 실시 예에 따른 개략적으로 전지를 나타낸 도면이다.
- [0020] 도 1을 참조하면, 전지(100)는 양극전극(10) 및 음극전극(110)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 양극전극(10)은 나트륨 등을 포함하는 활물질을 포함할 수 있고, 알루미늄, 니켈, 탄소 소재, 스테인레스 등을 포함하는 집전체를 포함할 수 있다. 음극전극(110)은 음극활물질 역할을 수행하는 기 설정된 μm 크기의 주석 플레이크 및 주석 플레이크와 혼합되고 도전재 역할을 수행하는 선형 다층 탄소 나노 튜브(Multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)를 포함할 수 있다.
- [0021] 주석 플레이크는 충방전 사이클이 진행되는 동안 점차 작은 주석 입자들로 분쇄될 수 있다. 본 개시는 충방전 사이클이 진행되는 동안 분쇄된 작은 주석 입자들이 상온에서 자가 소결되어 배위수 4의 다공성 구조를 형성하는 과정을 통해 주석의 분쇄로 인한 충방전 용량 및 충방전 사이클의 한계를 극복함으로써 기존의 전지에 비해 고용량 및 우수한 사이클 성능을 가지는 전지를 제공하는 것이다. 즉, 기존에 주석을 이용한 전지에 대한 연구는 주석의 균열과 분쇄 현상이 전지의 사이클 특성에 악영향을 주는 것이라고 간주하고, 균열과 분쇄현상이 일어나지 않는 나노 크기의 주석입자를 주로 사용하였다.
- [0022] 수십 μm 크기의 주석은 충방전 사이클이 진행되는 동안 균열과 분쇄 현상에 의해 주석 입자들의 크기가 작아진다. 본 개시는 작아진 주석 입자들의 재결합을 유도한 전극 구조 및 전지 구조를 제공하는 것이다. 주석 플레이크는 나트륨과 반응하면서 팽창할 때 반드시 균열과 분쇄현상이 일어날 수 있는 충분한 크기일 수 있다. 일 실시 예로서, 주석 플레이크는 10 μm 내지 100 μm 의 크기일 수 있다.
- [0023] 주석 플레이크는 충방전 과정에서 팽창과 수축을 하고, 내부 응력에 의해 주석 입자 내부에 균열과 분쇄 현상이 발생될 수 있다. 결국, 주석 플레이크는 복수 개의 주석 입자들로 작아질 수 있는데 작아진 주석 입자들이 활물

질의 역할을 수행하기 위해 전자의 공급이 유지되어야 한다. 선형의 다층 탄소 나노 튜브는 실과 유사하게 스스로 잘 꼬이는 특성을 가지기 때문에 음극전극(110) 내부에서 전자전달을 고르게 분산시킬 수 있다. 따라서, 분쇄된 주석 입자들에서도 전기화학적 반응이 지속될 수 있다. 주석 플레이크(또는, 주석 입자)의 표면은 선형의 다층 탄소 나노 튜브로 완전히 덮혀 있는 구조로 형성될 수 있다. 따라서, 분쇄된 주석 입자는 다른 주석 입자들(또는, 주석 플레이크)과 분리되지 않고 다른 주석 입자들(또는, 주석 플레이크)의 표면에 머무를 수 있다. 한편, 전지(100)는 활물질 및 도전재 이외에 바인더를 더 포함할 수도 있다.

[0024] 전지(100)는 전해질(120) 및 분리막(130)을 포함할 수 있다. 전해질(120)은 DME(dimethoxyethane) 전해질일 수 있다. DME 전해질은 기존에 사용되는 탄산염 기반 전해질(carbonate-based electrolyte)에 비해 충방전 과정에서 주석 표면에 생성되는 고체 전해질 중간물질(solid electrolyte interphase, SEI)을 얇게 생성하거나 거의 생성하지 않을 수 있다. 따라서, DME 전해질을 사용하는 경우, 방해받지 않고 주석 입자들 간에 전자가 원활히 전달될 수 있다.

[0025] 또한, 분리막(130)은 기 설정된 나노 크기의 기공을 포함할 수 있다. 종래의 분리막의 경우, 수십 μm 크기의 기공을 포함한다. 따라서, 종래의 분리막이 사용되는 경우, 분쇄된 주석 입자가 분리막 표면을 관통하여 전극으로부터 이탈될 수 있다. 따라서, 본 개시에서는 나노 크기의 기공을 포함하는 분리막(130)이 사용됨으로써 분쇄된 주석 입자의 이탈을 방지함으로써 음극전극(110)에서 발생할 수 있는 활물질의 손실을 방지할 수 있다. 예를 들어, 분리막(130)의 기공은 10 nm 내지 1000 nm의 크기일 수 있다.

[0026] 주석 플레이크는 충방전 사이클이 진행됨에 따라 작은 주석 입자로 분쇄될 수 있다. 주석은 높은 표면 에너지를 가지는 금속이기 때문에 크기가 작은 경우 상온에서도 소결될 수 있다. 충방전 과정에서 분쇄된 주석 입자는 본 개시의 전지(100) 구조로 인해 서로 근접하여 위치할 수 있고, 상온에서 자가 소결될 수 있다. 따라서, 본 개시의 전지 구조는 주석의 특성에 기초하여 충방전 과정에서 주석 입자의 자가 소결에 의해 배위수 4인 다공성 구조의 주석 구조를 형성할 수 있고, 형성된 배위수 4인 다공성 구조의 주석 구조로 인해 오랜 사이클의 충방전 수명을 유지할 수 있다.

[0027] 아래에서는 충방전 사이클에 따른 주석 구조의 변화에 대해 설명한다.

[0028] 도 2는 본 개시의 일 실시 예에 따른 충방전 사이클에 따른 주석의 SEM 이미지를 나타내는 도면이다.

[0029] 도 2를 참조하면, 초기 상태, 1 사이클 이후 상태, 41 사이클 이후 상태, 5000 사이클 이후 상태에서 각각 저배율(low magnification), 중배율(medium magnification) 및 고배율(high magnification)로 확대한 주석 전극의 SEM 이미지가 도시되어 있다.

[0030] 저배율에서 SEM 이미지는 초기(pristine) 주석 입자가 100 μm 미만의 크기를 가지는 플레이크이고 음극전극 전체에 비교적 균질하게 분포함을 보여준다. 예를 들어, 주석은 연질 금속이기 때문에 raw 주석 분말은 유성 볼 밀링(planetary ball milling)의 결과로써 편평하고 플레이크 형태로 얻어질 수 있다. 최초 1 사이클 이후, 편평한 주석 플레이크에서 몇 가지 균열(빨간색 화살표 표시)이 발견될 수 있다. 41 사이클 이후, 주석 입자의 편평한 표면이 오목해질 수 있다. 5000 사이클 이후, 대부분의 입자는 수십 μm 의 크기를 가질 수 있다. 저배율 이미지의 빨간색 사각형은 중배율을 사용하여 관찰될 수 있다. 1 사이클 이후, nm 크기의 구형 입자(흰색 화살표로 표시)가 서로 접촉하여 편평한 주석 플레이크의 표면을 덮었다.

[0031] 41 사이클 이후, 수십 nm 크기의 주석 입자의 수는 현저하게 감소하였고, 수백 nm 크기의 많은 큰 입자(파란색 화살표)가 관찰되었다. 또한, 약 2 μm 내지 3 μm 의 길이를 가지는 인대형(ligament-shaped) 입자(황색 화살표)가 나타나고, 일부는 좁은 암(narrow arm)으로 연결되었다. 수 nm 크기의 주석 입자는 고배율에서 인대형 입자의 표면에서 관찰되었다.

[0032] 5000 사이클 샘플의 중배율 SEM 이미지에서 nm 크기의 구형 입자 또는 인대형 입자는 보이지 않았다. 대신, 산호(coral)의 외관을 가진 입체적인 다공성 구조가 관찰되었다. 산호와 같은 구조는 2개 또는 3개의 주석 인대의 결합의 결과로 형성되었다. 산호와 같은 구조는 인대가 연결되어 생기는 복잡한 모양을 하고 있으며 많은 구멍을 가지고 있다. 고배율에서 인대의 표면은 nm 크기의 돌출부로 덮여있다. 이것은 nm 크기의 분쇄된 미립자에 의해 발생할 수 있다. 554 mA h g⁻¹의 가역 용량은 5000 사이클 이후 10C 전류밀도에서 변하지 않았지만, 주석 전극의 주석 입자는 편평한 플레이크에서 3차원 다공성 산호와 같은 구조로 변했다. 나트륨 원자는 산호와 같은 구조의 주석 원자를 가역적으로 나트륨화/탈나트륨화하여 산호와 같은 구조의 체적 팽창과 수축을 유도할 수 있다. 나트륨화에 의해 야기된 형태 변화를 관찰하기 위해 5000 사이클 음극전극은 한번 더 나트륨화되었다.

- [0033] 도 3은 본 개시의 일 실시 예에 따른 5001 사이클 이후 주석의 SEM 이미지를 나타내는 도면이다.
- [0034] 도 3(a)를 참조하면, 5001 사이클 이후 방전된 음극의 SEM 이미지가 도시되어 있다. 나트륨화의 결과로, 산호와 같은 구조의 기공의 부피는 감소하지만, 인대의 주석 분말의 직경은 증가하였다. 나트륨화에도 불구하고, 모든 인대는 입자의 균열이나 분쇄없이 연결되어 있다. 즉, 산호와 같은 구조는 나트륨화로부터 발생하는 부피 팽창 동안 기계적으로 견고함이 입증되었다. 또한, 산호와 같은 구조의 복잡한 기공 모양은 부피 팽창에 필요한 공간을 제공할 수 있다. 충방전 5000 사이클이 수행된 샘플의 구조적 안정성을 확인하기 위해 두 개의 별도 5000 사이클 샘플은 각각 DME- 또는 EC/DEC(ethylene carbonate/deethyl carbonate) 기반 전해질을 사용하여 추가적으로 10회 더 나트륨화/탈나트륨화를 적용하였다.
- [0035] 도 3(b)에는 DME- 기반 전해질에서 추가 10회 사이클 이후 충전된 상태의 주석의 SEM 이미지가 도시되어 있고, 도 3(c)에는 EC/DEC 기반 전해질에서 추가 10회 사이클 이후 충전된 상태의 주석의 SEM 이미지가 도시되어 있다. 도 3(b)를 참조하면, 동일한 조건에서 DME 기반 전해질을 사용하여 주석 전극의 충방전 사이클이 진행된 경우, 산호와 같은 구조의 주석에서는 균열이나 분쇄된 입자가 관찰되지 않았다. 즉, 산호와 같은 구조의 기계적 안정성은 사이클링 동안 양호하다. 그러나, 도 3(c)를 참조하면, EC/DEC 기반의 전해질을 사용하여 주석 전극의 충방전 사이클이 진행된 경우, 산호와 같은 구조의 주석에서는 수백 nm 두께의 새로운 필름이 관찰되었다. 필름의 형성은 주석 입자의 나트륨과의 전기화학적 반응을 방해할 수 있다.
- [0036] 산호와 같은 구조의 인대는 길이 2 μ m 내지 3 μ m, 지름이 1 μ m 내지 2 μ m 임에도 불구하고 구조가 매우 안정적이었으며 체적 변화 동안 균열을 나타내지 않았다. 상술한 바와 같이, 종래의 경우, 부피 변화에 의해 발생하는 분쇄를 방지하기 위해 nm 크기의 주석 입자 또는 나노 구조에 대한 연구만이 진행되었다. 즉, 본 개시와 같이, 수십 μ m 크기의 주석 물질의 견고성에 대한 연구는 진행되지 않았다.
- [0037] 인대의 안정성을 확인하기 위해, SEM을 사용하여 주석 입자를 나트륨과 직접 접촉한 경우의 서로 다른 직경의 주석 입자들의 나트륨화가 조사되었다.
- [0038] 도 4는 본 개시의 일 실시 예에 따른 주석 입자의 SEM 이미지를 나타내는 도면이다.
- [0039] 도 4(a) 및 도 4(b)에는 SEM 챔버 내에서 작은 주석 입자 및 큰 주석 입자(직경이 각각 1.5 및 4.2 μ m)가 나트륨과 접촉되는 SEM 이미지가 도시되어 있다. 도 4(c) 및 도 4(d)에는 나트륨 금속과 직접 접촉하여 화학적 나트륨화 이후의 주석 입자가 형태학적으로 변화된 SEM 이미지가 도시되어 있다.
- [0040] 주석 입자가 나트륨과 직접 접촉한 후 두 입자 모두 팽창했지만, 직경이 4.2 μ m인 입자만이 표면에서 균열이 발생했다. 따라서, 주석 입자의 최적 크기(직경)는 약 4.2 μ m 미만일 수 있다. 즉, 부피 변화로 인한 균열을 방지하는데 가장 적합한 5000 사이클 샘플의 인대의 크기는 4.2 μ m 미만일 수 있다.
- [0041] 도 5는 본 개시의 일 실시 예에 따른 5000 사이클 후의 주석 입자를 나타내는 도면이다.
- [0042] 도 5(a)에는 5000 사이클 이후 주석 입자의 TEM 이미지가 도시되어 있다. 구조 결합 인대를 조사하기 위해 5000 사이클 이후 산호와 같은 구조의 주석 입자의 TEM 분석이 수행되었다. 산호와 같은 구조의 주석 입자는 아무 처리없이 TEM 격자 상에 적재되어 입자 형태를 유지하였다. 도 5(a)를 참조하면, 큰(불투명, 검은색) 입자가 관찰되었다. 도 5(a)에서 청색 화살표로 표시된 중공 외부 영역(area outside the hollow)은 인대의 중심보다 더 투명하다. 따라서, 입자 주변의 두께는 중심보다 작을 수 있다. 이것은 두 개의 주석 인대 사이의 결합의 결과일 수 있다.
- [0043] 도 5(b)에는 도 5(a)에서 붉은 사각형으로 표시된 영역을 확대한 이미지가 도시되어 있다. 도 5(b)에서, c 및 d 부분은 각각 0.27 nm 및 0.29 nm의 두께 간격을 가지는 상이한 격자 주름을 가지며, 주석의 (101) 및 (200) 평면과 일치할 수 있다. 또한, c 및 d 부분은 흰색 점선으로 표시한 결정립계(grain boundary)로 나누었다. 각각에 대응하는 FFT 패턴은 도 5(c) 및 도 5(d)에 도시되었다. FFT 패턴은 c와 d 부분이 별개 그레인(grain)임을 보여준다. 따라서, c와 d에 해당하는 두 그레인은 산호와 같은 구조에서 결정립계로 결합될 수 있다. 또한, MWCNT는 산호와 같은 주석의 표면에 부착되어 전체 주석 전극의 전자 전도를 도울 수 있다.
- [0044] 도 6(a)는 본 개시의 일 실시 예에 따른 소결 과정을 설명하는 도면이다.
- [0045] 도 6(a)를 참조하면, 하나의 큰 입자를 형성하기 위해 2개의 입자가 소결되는 과정이 도시되어 있다. 초기 단계에서 접촉되는 두 개의 입자 사이에 목(neck)이 형성될 수 있다. 접촉점은 두 입자의 원자 이동(확산)을 통해 목에서 성장될 수 있다. 2개의 입자가 목을 통해 하나의 입자로 결합되었지만, 각 입자는 상이한 결정 방위를 갖는 2개의 그레인을 가질 수 있다. 즉, 목은 두 그레인 사이의 결정립계를 구성할 수 있다. 최종 단계에서, 두

그레인은 목 없이 하나의 큰 입자로 완전히 합쳐질 수 있다. 일 실시 예로서 최종 입자의 직경은 초기 입자의 직경보다 1.26배 더 클 수 있다.

[0046] 소결에 의한 큰 입자의 형성은 표면 에너지가 감소하기 때문에 열역학적으로 유리한 공정일 수 있다. 그러나, 소결 공정은 열역학뿐만 아니라 동역학에 의존할 수 있다. 일반적으로 소결은 용융 온도 이하에서 발생하지만 원자 확산 속도 때문에 실온보다 훨씬 높은 온도에서 시작될 수 있다. 실온에서 주석이 소결될 가능성을 확인하기 위해, 소결 이론을 사용하여 목 형성의 초기 단계에 필요한 시간을 계산할 수 있다.

[0047] 두 입자 사이에 목을 형성하는 데 걸리는 시간은 다음 공식을 사용하여 계산할 수 있다.

[0048] [식 1]

$$\left(\frac{X}{D}\right)^n = \frac{Bt}{D^m}$$

[0049]

[0050] 여기서, X는 목의 직경, D는 입자의 직경, t는 등은 소결 시간이고, 표면 확산 제어를 위한 $n=7$, $m=4$ 일 수 있다. 일 실시 예로서, 주석 분말은 액체 전해질에 있기 때문에 원자 이동을 위한 지배적인 과정은 표면 확산이어야 한다. 초기 네킹 단계에서 X/D 는 0.3 미만일 수 있다.

[0051] 또한, B는 다음과 같이 주어질 수 있다.

[0052] [식 2]

$$B = 56D_s\gamma\Omega^{4/3}/(kT)$$

[0053]

[0054] [식 3]

$$D_s = D_0 \exp(-Q_s/RT)$$

[0055]

[0056] 여기서, D_s 는 298K에서의 주석의 표면 확산 계수($3.02 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)이고, D_0 는 주석의 표면 확산 주파수 계수($5 \times 10^2 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)이며, Q_s 는 표면 확산 활성화 에너지(64 kJ mol^{-1}), R은 기체 상수, γ 는 표면 에너지(0.6 J m^{-2}), Ω 은 주석의 원자 부피 ($2.71 \times 10^{-29} \text{ m}^3$), k는 볼츠만 상수($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T는 절대 온도(298K)이다.

[0057] 도 6(b)는 본 개시의 일 실시 예에 따른 주석 입자의 자가 치유 과정을 설명하는 도면이다.

[0058] 도 6(b)를 참조하면, 사이클링에 의한 다공성 산화형 구조가 형성되는 대략적인 과정이 도시되어 있다. 나트륨화/탈나트륨화는 편평한 주석 플레이크의 표면에 균열과 분쇄를 유도할 수 있다. 사이클링 동안, 분쇄된 주석 입자는 상온 소결에 의해 병합되어 쇄석 입자를 형성할 수 있다. 또한, 인대는 서로 연결되어 산화와 같은 다공성 구조를 형성할 수 있다. 인대 또는 다공성 구조가 체적 변화를 견딜 수 없는 경우, 다음 나트륨화/탈나트륨화 동안 균열되거나 분쇄될 수 있다.

[0059] 반복된 사이클링 동안, 초기 주석 입자는 반복적인 분쇄 및 소결을 통해 체적 변화를 견딜 수 있는 구조를 형성할 수 있다. 본 개시에서는 이러한 현상을 자기 치유라고 부르기로 한다. 자기 치유 현상과 구조는 합금 메커니즘을 가진 새로운 음극 재료 설계에 매우 유용할 수 있다.

[0060] 일반적으로 주석은 충방전 사이클이 진행됨에 따라 균열과 분쇄 현상에 의해 전지 수명이 서서히 퇴화하게 된다. 하지만 본 개시에서는 충방전 과정 동안 발생하는 균열과 분쇄 현상이 상온 소결 과정을 통해 안정화되면서 약 5000 사이클이라는 초장기 수명을 가지는 주석 음극을 형성할 수 있다. 일 실시 예로서, 약 2 μm 정도 크기의 주석 입자들이 서로 소결되어 다공성을 가지는 4 배위수의 구조는 균열이 발생되지 않고, 주석 입자가 팽창할 때 입자간의 간섭을 최소화할 수 있으며, 주석 금속이 서로 연결되어 있기 때문에 전자전달측면에서 우수한 구조일 수 있다. 상술한 바와 같이, 4 μm 이상의 주석 입자는 충방전 과정에서 균열이 발생될 수 있고, 4 배위수가 넘을 때는 입자간 팽창으로 인해 서로 간섭될 가능성이 있다.

[0061] 지금까지, 자가 치유 음극전극을 포함하는 전지의 구조 및 과정에 대해 설명하였다. 아래에서는 자기 치유 음극

전극 형성 방법에 대해 설명한다.

[0062] 도 7은 본 개시의 일 실시 예에 따른 자가 치유 음극전극 형성 방법의 흐름도이다.

[0063] 자가치유 음극전극은 음극활물질 역할을 수행하는 기 설정된 마이크로미터 크기의 주석 플레이크(Sn flake) 및 도전재 역할을 수행하는 선형 다층 탄소 나노 튜브가 혼합되어 음극전극을 형성할 수 있다(S710). 주석 플레이크는 나트륨과 반응하면서 팽창할 때 반드시 균열과 분쇄현상이 일어날 수 있는 충분한 크기일 수 있다. 일 실시 예로서, 주석 플레이크는 10 um 내지 100 um의 크기일 수 있다.

[0064] 자가치유 음극전극은 충방전이 수행됨에 따라 점차적으로 작은 주석 입자들로 분쇄될 수 있고(S720), 분쇄된 주석 입자들이 상온에서 자가 소결되어 배위수 4인 다공성 구조를 형성할 수 있다(S730). 상술한 바와 같이, 충방전 사이클이 진행되는 동안 작은 주석 입자들이 자가 소결되어 형성된 입자는 일정한 크기(예를 들어, 약 4um) 이상일 수 있다. 그리고, 일정한 크기 이상의 형성된 입자는 다음 충방전 사이클에서 다시 균열 또는 분쇄되어 다시 자가 소결될 수 있다. 따라서, 충방전 사이클이 일정 횟수 이상 반복되는 경우, 자가 소결되어 형성된 주석 입자는 균열 또는 분쇄되지 않는 일정한 크기 이하로 형성됨으로써 기계적으로 안정한 산호와 같은 구조로 형성될 수 있다. 또한, 기계적으로 안정한 배위수 4의 안정한 산호와 같은 구조의 주석 전극은 오랜 사이클의 충방전 수명을 유지할 수 있다.

[0065] 또한, 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특징의 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어져서는 안될 것이다.

부호의 설명

[0066] 100: 전지

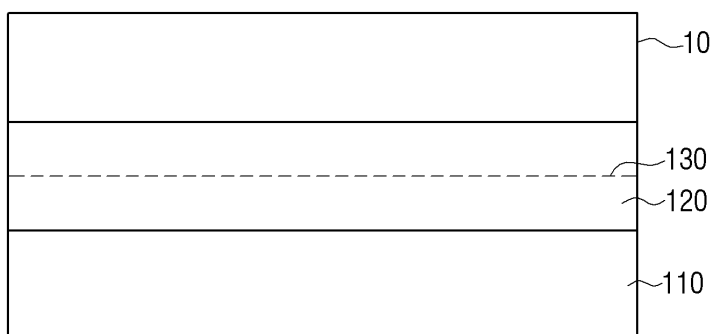
10: 양극전극 110: 음극전극

120: 전해질 130: 분리막

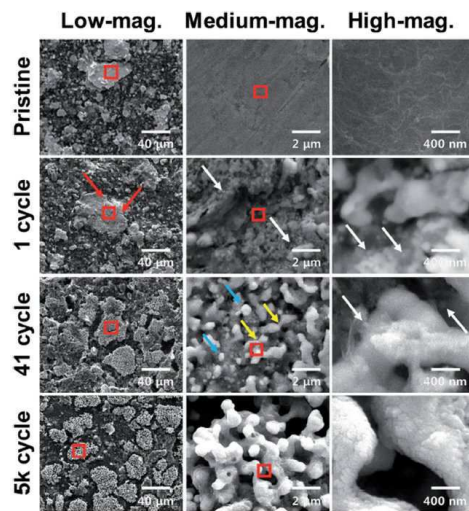
도면

도면1

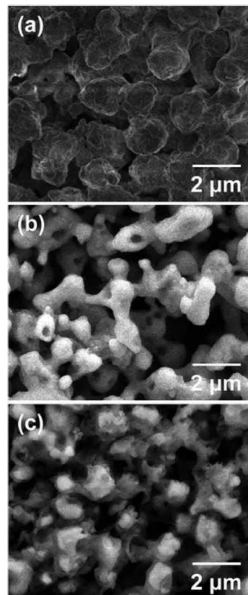
100



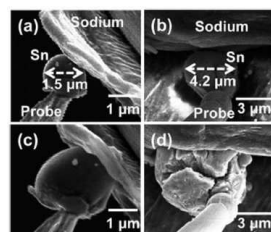
도면2



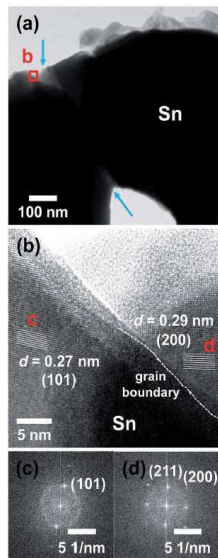
도면3



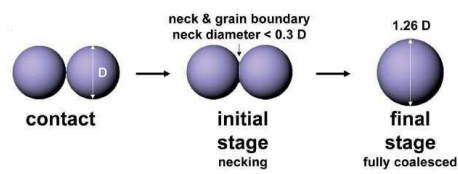
도면4



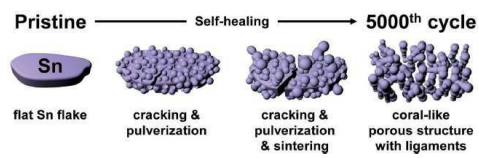
도면5



도면6a



도면6b



도면7

