

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 10월 10일 (10.10.2024)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/210265 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/008813

(22) 국제출원일:

2023년 6월 26일 (26.06.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0045438 2023년 4월 6일 (06.04.2023) KR

(71) 출원인: 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY))
[KR/KR]: 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(72) 발명자: 이현욱 (LEE, Hyun Wook); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 김태원

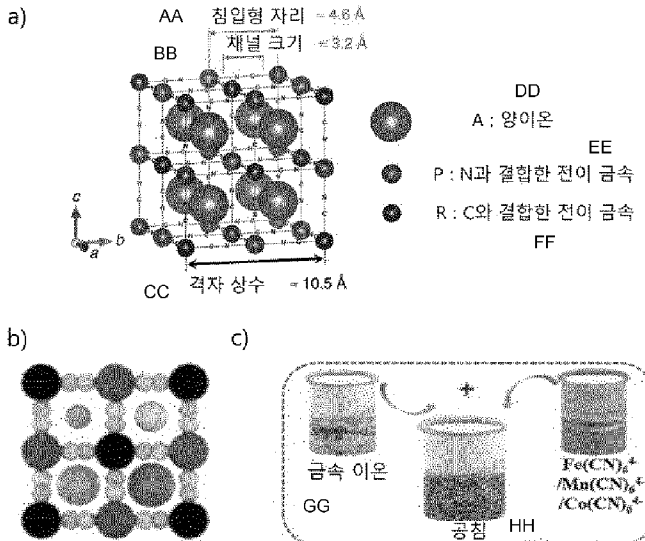
(KIM, Tae Won); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 안상혁 (AHN, Sang Hyeok); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(74) 대리인: 김종석 (KIM, Jong Seok); 48058 부산광역시 해운대구 센텀서로30, 1502, Busan (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE FOR SODIUM METAL SECONDARY BATTERY, CONTAINING PRUSSIAN BLUE ANALOGUE, AND SODIUM METAL SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질 및 이를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지



AA ... Interstitial site
BB ... Channel size
CC ... Lattice constant
DD ... Cation
EE ... Transition metal bound to N
FF ... Transition metal bound to C
GG ... Metal ion
HH ... Coprecipitation

(57) Abstract: The present invention relates to a solid electrolyte for a sodium metal secondary battery, containing a Prussian blue analogue, and a sodium metal secondary battery comprising same and, more specifically, to: a solid electrolyte containing a Prussian blue analogue, which is any one selected from the group consisting of MnHCF, FeHCF, CoHCF, NiHCF and CuHCF, which are synthesized by coprecipitation in an aqueous system; and a sodium metal secondary battery composed of the solid electrolyte, an anode layer comprising sodium metal, and a cathode layer comprising a Prussian blue analogue-carbon mixture.

[다음 쪽 계속]



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질 및 이를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지에 관한 것으로, 보다 자세하게는 수계에서 공침법을 통해 합성한 $MnHCF$, $FeHCF$, $CoHCF$, $NiHCF$ 및 $CuHCF$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질과 상기 고체 전해질, 나트륨 메탈을 포함하는 애노드층 및 프러시안 블루 유사체-카본 혼합물을 포함하는 캐소드층으로 이루어진 나트륨 메탈 이차전지에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질 및 이를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질 및 이를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지에 관한 것으로, 보다 자세하게는 수계에서 공침법을 통해 합성한 MnHCF , FeHCF , CoHCF , NiHCF 및 CuHCF 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질과 상기 고체 전해질, 나트륨 메탈을 포함하는 애노드층 및 프러시안 블루 유사체-카본 혼합물을 포함하는 캐소드층으로 이루어진 나트륨 메탈 이차전지에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 전고체 나트륨 이온 배터리(All-solid-state sodium-ion batteries, ASNB)는 리튬에 비해 낮은 비용 및 고체 전해질 사용으로 인한 높은 안전성으로 인해 유망한 차세대 배터리로 주목받고 있다. 특히, 상기 전고체 나트륨 이온 배터리에 포함될 수 있는 황화물, 산화물, 수소화붕소(Boro-hydride) 고체 전해질은 높은 이온 전도도로 인해 차세대 배터리에 적용할 수 있는 높은 잠재력을 가지고 있다.
- [4] 그러나, 황화물 고체 전해질은 전극에 대한 전기화학적 안정성이 낮고, 고전압 산화물 양극용 코팅 물질이 추가로 필요하며, 산화물 고체 전해질은 기계적으로 견고하여 소결 공정 없이 펠릿(pellets)을 제조하기 어렵고, 합성을 위해 고온 열처리가 필요하다. 수소화붕소 고체 전해질 또한 산화 안정성이 낮고 비용이 높아 고체 전해질에 적용하기 어렵다는 한계가 있다. 이러한 한계들로 인해 차세대 전지를 위한 전고체 전해질(SSE)의 개발이 필요한 실정이다.
- [5] 프러시안 블루 유사체(Prussian blue analogues, PBA)는 용액 처리 합성이 가능하며, 높은 공기 안정성을 나타내는 장점이 있다. 또한, 상기 프러시안 블루 유사체는 안정적인 면심 입방 구조와 큰 개방형의 골격체를 가지고 있어 리튬, 나트륨 및 칼륨과 같은 다양한 알칼리 이온을 수용하고 수용성 전해질에서 빠른 이온 확산이 가능하다.
- [6] 프러시안 블루 유사체는 격자에서 나트륨 이온의 농도가 변화함에 따라 구조 및 격자 매개변수가 변경될 수 있어 제어가 가능한 확산 특성을 나타낸다. 보다 자세하게는 나트륨 이온과 물의 양이 다르면 나트륨 이온과 질소 사이의 정전기적 상호작용이 커져 구조가 왜곡되어 각각의 물질이 서로 다른 구조 및 확산성을 갖게 한다. 또한, 전이 금속 이온의 조합에 따라 PBA의 산화 환원 활동을 제어할 수 있다.

- [7] 일반적으로 다른 유형의 고체 전해질을 합성하는데 사용되는 볼 밀링 방법과 달리 용액 공정 합성은 전구체 처리 및 혼합 시간을 줄임으로써 대량 생산이 가능하다. 또한, 전극 제조 및 전기화학적 성능에 영향을 미치는 SSE 입자의 크기와 형태를 제어할 수 있다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해, 추가적인 열처리 및 공정 없이 산화 안정성이 높으며 펠릿으로 제조가 가능하여 차세대 전지를 위한 고체 전해질로 활용 가능한 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 제공하고자 한다.
- [10] 또한, 본 발명의 목적은 높은 나트륨 이온 전도도를 나타내며 확산 특성 및 산화 환원 특성을 제어할 수 있는 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 제공하고자 한다.
- [11] 또한, 본 발명의 목적은 차세대 전지로 활용 가능한 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지를 제공하고자 한다.
- [12] 또한, 본 발명의 목적은 대량 생산이 가능하여 상용화시킬 수 있는 수계 합침법을 통한 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질 제조방법을 제공하고자 한다.
- [13] 또한, 본 발명의 목적은 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지 제조방법을 제공하고자 한다.
- [14] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[15]

과제 해결 수단

- [16] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질 및 이를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지를 제공한다.
- [17] 본 발명은 MnHCF, FeHCF, CoHCF, NiHCF 및 CuHCF로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질에 관한 것이다.
- [18] 본 발명에 있어서, 상기 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질은 나트륨 이온 전도도가 20 내지 40 °C에서 0.1 내지 0.2 mS/cm인 것을 특징으로 한다.

- [19] 본 발명은 나트륨 메탈을 포함하는 애노드층; 프러시안 블루 유사체-카본 혼합물을 포함하는 캐소드층; 및 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질;을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지에 관한 것이다.
- [20] 본 발명에 있어서, 상기 애노드층의 상기 나트륨 메탈은 Na_3Sn 인 것을 특징으로 한다.
- [21] 본 발명에 있어서, 상기 애노드층은 작동 전압이 0.1 V(vs. Na^+/Na) 이상인 것을 특징으로 한다.
- [22] 본 발명에 있어서, 상기 캐소드층의 상기 혼합물은 상기 혼합물 100 중량부 대비 MnHCMn 50 내지 70 중량부, 프러시안 블루 유사체 30 내지 40 중량부 및 카본 블랙 2 내지 8 중량부를 혼합한 것을 특징으로 한다.
- [23] 본 발명에 있어서, 상기 고체 전해질의 상기 프러시안 블루 유사체는 MnHCF , FeHCF , CoHCF , NiHCF 및 CuHCF 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.
- [24] 본 발명에 있어서, 상기 고체 전해질은 나트륨 이온 전도도가 20 내지 40 °C에서 0.1 내지 0.2 mS/cm인 것을 특징으로 한다.
- [25] 본 발명에 있어서, 상기 나트륨 메탈 이차전지는 60 내지 75 mAhg⁻¹ 방전 용량을 나타내며 65 내지 79 % 용량 유지율을 100 주기 이상 나타내는 것을 특징으로 한다.
- [26] 본 발명은 수계에서 공침법으로 프러시안 블루 유사체 분말을 합성하는 단계; 및 상기 합성된 프러시안 블루 유사체 분말을 펠릿(pellet)으로 제조하는 단계;를 포함하는 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질 제조방법에 관한 것이다.
- [27] 본 발명에 있어서, 상기 프러시안 블루 유사체를 합성하는 단계는 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 0.02 내지 0.1 M의 수용액과 0.01 내지 0.05 M의 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 혼합하는 단계; 상기 혼합액을 NaCl 수용액에 1 : 1 내지 1 : 3 비율로 적가하는 단계; 상기 적가하여 혼합된 용액을 0.5 내지 2 시간 동안 교반하는 단계; 상기 교반 후 생성된 침전물을 수득하는 단계; 및 상기 수득된 침전물을 탈이온수로 세척 후 30 내지 50 °C에서 10 내지 15 시간 동안 진공 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [28] 본 발명에 있어서, 상기 적가하는 단계의 상기 NaCl 수용액은 3 내지 5 M인 것을 특징으로 한다.
- [29] 본 발명에 있어서, 상기 프러시안 블루 유사체 분말을 펠릿으로 제조하는 단계는 상기 프러시안 블루 유사체 분말을 오스테나이트계 스테인리스강 집전체에 1 내지 5 분간 320 내지 400 MPa에서 냉간 압착하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [30] 본 발명은 나트륨 메탈을 포함하는 애노드층을 제조하는 단계; 프러시안 블루 유사체-카본 혼합물을 포함하는 캐소드층을 제조하는 단계; 및 상기 제조방법에 따른 방법으로 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 제조하는 단계;를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지 제조방법에 관한 것이다.
- [31] 본 발명에 있어서, 상기 애노드층을 제조하는 단계는 Na 금속 및 Sn 금속 분말을 5 : 1 내지 2 : 1 중량비로 혼합하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [32] 본 발명에 있어서, 상기 캐소드층을 제조하는 단계는 상기 혼합물 100 중량부 대비 MnHCMn 50 내지 70 중량부, 프러시안 블루 유사체 30 내지 40 중량부 및 카본블랙 2 내지 8 중량부를 혼합하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [33] 본 발명에 있어서, 상기 혼합하는 단계는 0.15 내지 0.35 M의 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 1.15 내지 1.35 M의 NaCN 수용액을 3 내지 5 M의 NaCl 수용액에 적가하는 단계; 상기 적가하여 혼합된 용액을 0.5 내지 2 시간 동안 교반하는 단계; 상기 교반 후 생성된 침전물을 수득하는 단계; 상기 수득된 침전물을 탈이온수로 세척 후 30 내지 50 °C 에서 10 내지 15 시간 동안 진공 건조하는 단계; 및 상기 건조된 MnHCMn을 수득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [34] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[35]

발명의 효과

- [36] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 추가적인 열처리 및 공정 없이 산화 안정성이 높으며 펄릿으로 제조가 가능하여 차세대 전지를 위한 고체 전해질로 활용 가능한 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 제공할 수 있다.
- [37] 또한, 본 발명은 높은 나트륨 이온 전도도를 나타내며 확산 특성 및 산화 환원 특성을 제어하여 전기화학적 안정성을 높일 수 있는 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 제공할 수 있다.
- [38] 또한, 본 발명은 높은 방전 용량 및 용량 유지율을 나타내는 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 제공할 수 있다.
- [39] 또한, 본 발명은 차세대 전지로 활용 가능한 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지를 제공할 수 있다.
- [40] 또한, 본 발명은 셀의 성능을 성공적으로 구성할 수 있는 양극 및 음극 재료를 선택하여 전극과 고체 전해질 사이의 계면 안정성과 호환성이 뛰어난 나트륨 메탈 이차전지를 제공할 수 있다.
- [41] 또한, 본 발명은 대량 생산이 가능하여 상용화시킬 수 있는 수계 합침법을 통한 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질 제조방법을 제공할 수 있다.

- [42] 또한, 본 발명의 목적은 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지 제조방법을 제공할 수 있다.
- [43] 또한, 본 발명은 냉간 압착만으로 제조가 가능하여 대규모 제조 공정에 적합한 나트륨 메탈 이차전지 제조방법을 제공할 수 있다.
- [44] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[45]

도면의 간단한 설명

- [46] 도 1은 본 발명에 따른 (a) 프러시안 블루 유사체(PBA)의 개략도, (b) 다양한 알칼리 금속 이온을 수용하는 큰 채널 크기를 가지는 프러시안 블루 유사체의 채널을 나타내는 개략도 및 (c) 간단하게 수계 함침법으로 전이금속 이온을 결합하여 PBA를 합성하는 과정을 나타내는 모식도를 나타내는 이미지이다.
- [47] 도 2는 본 발명에 따른 (a) 5개의 PBA의 고출력 X선 회절 결과를 나타내는 그래프, (b) 공통 모서리를 공유하는 팔면체 배위금속인 $M(NC)_6$ 및 $Fe(CN)_6$ 를 나타내는 모식도이다.
- [48] 도 3은 본 발명에 따른 MnHCF, FeHCF, CoHCF, NiHCF 및 CuHCF의 SEM 측정 결과를 나타내는 이미지이다.
- [49] 도 4는 본 발명에 따른 (a) PBA 펠릿 단면의 SEM 측정 결과를 나타내는 이미지 및 (b) MnHCF, FeHCF, CoHCF, NiHCF 및 CuHCF 펠릿의 광학 이미지이다.
- [50] 도 5는 본 발명에 따른 (a) 합성 공정 시의 NaCl 농도에 따른 PBA 이온 전도도, (b) 실온에서의 PBA 전자 전도도 및 (c) PBA의 Nyquist plot를 나타내는 그래프이다.
- [51] 도 6은 본 발명에 따른 물의 함량 및 재료 안정성 측정 관련 TGA 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [52] 도 7은 본 발명에 따른 (a) MnHCF, (b) FeHCF, (c) CoHCF, (d) NiHCF, (e) CuHCF의 Na_3Sn 대칭 셀 및 (f) PBA의 전체 대칭셀의 전압 프로파일을 나타내는 그래프이다.
- [53] 도 8은 본 발명에 따른 (a) MnHCF, (b) FeHCF, (c) CoHCF, (d) NiHCF, (e) CuHCF의 MnHCMn 대칭 셀 및 (f) PBA의 전체 대칭셀의 전압 프로파일을 나타내는 그래프이다.
- [54] 도 9는 본 발명에 따른 (a) MnHCF를 포함하는 고체 전해질을 사용한 이차전지의 전압 프로파일 및 (b) 사이클 수에 따른 방전 용량을 나타내는 그래프이다.
- [55]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [56] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술

자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

- [57] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [58] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.
- [59]
- [60] 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질
- [61] 본 발명은 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질에 관한 것이다.
- [62] 상기 프러시안 블루 유사체(Prussian blue analogues, PBA)는 용액 처리 합성이 가능하며 공기 중 높은 안정성을 나타내는 것일 수 있다. 상기 PBA는 면심 입방 구조를 가지며 큰 개방형의 골격을 가지고 있어 리튬, 나트륨 및 칼륨과 같은 다양한 알칼리 이온을 수용하고 수용성 전해질에서 빠른 이온 확산을 가능하게 하여 나트륨 메탈 이차전지용 전해질의 적용에 적합한 것일 수 있다.
- [63] 본 발명은 MnHCF, FeHCF, CoHCF, NiHCF 및 CuHCF로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질로, 바람직하게는 MnHCF, CoHCF, NiHCF 일 수 있으며, 가장 바람직하게는 MnHCF인 것일 수 있다. 상기 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 전해질은 열 안정성이 높은 것일 수 있다.
- [64] 상기 MnHCF는 가장 높은 이온 전도도 및 안정적인 전압 프로파일을 나타내어 고체 전해질의 응용에 가장 적합한 것일 수 있다. 상기 MnHCF의 이온 전도도는 상온에서 0.08 mS/cm 이상인 것일 수 있으며, 안정적인 전압 프로파일을 나타내는 것일 수 있다.
- [65] 본 발명에 있어서, 상기 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질은 나트륨 이온 전도도가 20 내지 40 °C에서 0.1 내지 0.2 mS/cm인 것일 수 있으며, 상기 MnHCF를

포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질은 30 °C 에서 0.13 mS/cm인 것일 수 있다.

[66]

[67] 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지

[68] 본 발명은 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지에 관한 것이다.

[69] 본 발명은 나트륨 메탈을 포함하는 애노드층; 프러시안 블루 유사체-카본 혼합물을 포함하는 캐소드층; 및 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질;을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지에 관한 것이다.

[70] 상기 나트륨 메탈 이차전지는 바람직하게는 Na_3Sn 을 포함하는 애노드층; MnHCMn 을 포함하는 캐소드층; 및 MnHCF 를 포함하는 고체 전해질;을 포함하는 것일 수 있다.

[71] 상기 애노드층은 프러시안 블루 유사체와 나트륨 금속 사이의 부반응을 완화하고 나트륨 금속 단독보다 향상된 나트륨 이온 확산성과 계면 안정성을 나타내는 것일 수 있다. 또한, 상기 애노드층은 나트륨 이온 소스(source)를 제공할 수 있어 높은 이온 용량을 가지게하는 것일 수 있다.

[72] 본 발명에 있어서, 상기 애노드층의 상기 나트륨 메탈은 Na_3Sn 인 것일 수 있다. 상기 Na_3Sn 은 고체 전해질과의 낮은 계면 저항을 나타내어 애노드층에 적용이 적합한 것일 수 있다. 또한, 상기 Na_3Sn 은 조정 가능한 낮은 전극 전위와 약 847 mAh/g의 높은 이론적 비용량을 나타내어 높은 전기화학적 성능을 나타내는 것일 수 있다.

[73] 본 발명에 있어서, 상기 애노드층은 작동 전압이 0.1 V(vs. Na^+/Na) 이상인 것일 수 있다.

[74] 본 발명에 있어서, 상기 캐소드층의 상기 혼합물은 상기 혼합물 100 중량부 대비 MnHCMn 50 내지 70 중량부, 프러시안 블루 유사체 30 내지 40 중량부 및 카본블랙 2 내지 8 중량부를 혼합한 것일 수 있으며, 바람직하게는 MnHCMn 60 중량부, 프러시안 블루 유사체 35 중량부 및 카본블랙 5 중량부인 것일 수 있다. 상기 카본블랙은 바람직하게 Super P인 것일 수 있다.

[75] 상기 MnHCMn 은 프러시안 블루 유사체 소재 중 하나로 산화환원 활성이 3V 이하가 가능하여 프러시안 블루 유사체 산화 안정성 범위 내에 반응이 가능하며, 약 209 mAh/g의 높은 비용량을 가지고 있어 캐소드층에 적용하기 바람직한 것일 수 있다.

[76] 상기 MnHCMn 이 50 중량부 미만으로 포함되는 경우, 계면 저항을 증가시키는 산화물을 충분히 코팅하지 못하여 높은 계면 저항이 나타날 수 있으며, 70 중량부를 초과하여 포함되는 경우, 산화 환원 활성이 높아질 수 있다. 상기 카본블랙이 2 중량부 미만으로 혼합되는 경우, 고체 전해질의 고체화 상태로의 분해 경로

에 의해 전기화학 안정성이 낮아지는 것을 막지 못할 수 있으며, 8 중량부를 초과하여 혼합되는 경우, 제조되는 고체 전해질의 전해질로서의 성능이 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

- [77] 본 발명에 있어서, 상기 고체 전해질의 상기 프러시안 블루 유사체는 MnHCF , FeHCF , CoHCF , NiHCF 및 CuHCF 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있으며, 바람직하게는 MnHCF , CoHCF , NiHCF 일 수 있으며, 가장 바람직하게는 MnHCF 인 것일 수 있다. 상기 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 전해질은 열 안정성이 높은 것일 수 있다.
- [78] 상기 MnHCF 는 가장 높은 이온 전도도 및 안정적인 전압 프로파일을 나타내어 고체 전해질로의 응용에 가장 적합한 것일 수 있다. 상기 MnHCF 의 이온 전도도는 상온에서 0.08 mS/cm 이상인 것일 수 있으며, 안정적인 전압 프로파일을 나타내는 것일 수 있다.
- [79] 본 발명에 있어서, 상기 고체 전해질은 나트륨 이온 전도도가 20 내지 40°C 및 0.2 내지 0.6 C 에서 0.1 내지 0.2 mS/cm 인 것일 수 있으며, 상기 MnHCF 를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질은 30°C 에서 0.13 mS/cm 인 것일 수 있다.
- [80] 본 발명에 있어서, 상기 나트륨 메탈 이차전지는 60 내지 75 mAhg^{-1} 방전 용량을 나타내며 65 내지 79% 용량 유지율을 100 주기 이상 나타내는 것일 수다.
- [81]
- [82] 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질 제조방법
- [83] 본 발명은 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질 제조방법에 관한 것이다.
- [84] 본 발명은 수계에서 공침법으로 프러시안 블루 유사체 분말을 합성하는 단계; 및 상기 합성된 프러시안 블루 유사체 분말을 펠릿(pellet)으로 제조하는 단계;를 포함하는 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질 제조방법에 관한 것이다.
- [85] 상기 수계에서 공침법으로 프러시안 블루 유사체 분말을 합성하는 단계는 간단하고 비용면에서도 효율적으로 두 개의 전이 금속 이온을 결합하여 다양한 물질을 합성할 수 있는 방법인 것일 수 있다.
- [86] 본 발명에 있어서, 상기 프러시안 블루 유사체를 합성하는 단계는 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 0.02 내지 0.1 M 의 수용액과 0.01 내지 0.05 M 의 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 혼합하는 단계; 상기 혼합액을 NaCl 수용액에 $1:1$ 내지 $1:3$ 비율로 적가하는 단계; 상기 적가하여 혼합된 용액을 0.5 내지 2 시간 동안 교반하는 단계; 상기 교반 후 생성된 침전물을 수득하는 단계; 및 상기 수득

된 침전물을 탈이온수로 세척 후 30 내지 50 °C 에서 10 내지 15 시간 동안 진공 건조하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[87] 상기 수용액을 혼합하는 단계는 바람직하게는 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 혼합하는 것일 수 있으며, 가장 바람직하게는 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 혼합하는 것일 수 있다. 상기 적가하는 단계의 혼합액 및 NaCl의 수용액의 비율은 바람직하게는 1 : 2인 것일 수 있다.

[88] 본 발명에 있어서, 상기 적가하는 단계의 상기 NaCl 수용액은 3 내지 5 M인 것일 수 있으며, 바람직하게는 4 M인 것일 수 있다. 상기 NaCl 수용액이 3 M 미만이거나 5 M을 초과할 경우, 상기 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질의 격자 내 나트륨 이온의 농도가 최적 조건에서 변화하여 이온 전도도가 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.

[89] 본 발명에 있어서, 상기 프러시안 블루 유사체 분말을 펠릿으로 제조하는 단계는 상기 프러시안 블루 유사체 분말을 오스테나이트계 스테인리스강 집전체에 1 내지 5 분간 320 내지 400 MPa에서 냉간 압착하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[90] 상기 냉간 압착하는 단계는 바람직하게는 상기 오스테나이트계 스테인리스강 집전체가 SUS 304 스테인리스강 집전체인 것일 수 있으며, 3 분간 360 MPa에서 냉간 압착하는 것일 수 있다. 상기 냉간 압착하는 단계는 320 MPa 미만으로 압착할 경우 충분히 압착되지 않아 상기 펠릿이 형성되지 않을 수 있다.

[91] 상기 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질의 제조방법을 제조된 고체 전해질은 MnHCF, FeHCF, CoHCF, NiHCF 및 CuHCF로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질일 수 있으며, 바람직하게는 MnHCF, CoHCF, NiHCF 일 수 있으며, 가장 바람직하게는 MnHCF인 것일 수 있다. 상기 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 전해질은 열 안정성이 높은 것일 수 있다.

[92] 상기 MnHCF는 가장 높은 이온 전도도 및 안정적인 전압 프로파일을 나타내어 고체 전해질로의 응용에 가장 적합한 것일 수 있다. 상기 MnHCF의 이온 전도도는 상온에서 0.08 mS/cm 이상인 것일 수 있으며, 안정적인 전압 프로파일을 나타내는 것일 수 있다.

[93] 본 발명에 있어서, 상기 고체 전해질은 나트륨 이온 전도도가 20 내지 40 °C 및 0.2 내지 0.6 C 에서 0.1 내지 0.2 mS/cm인 것일 수 있으며, 상기 MnHCF를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질은 30 °C 에서 0.13 mS/cm인 것일 수 있다.

[94]

[95] 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지 제조방법

- [96] 본 발명은 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지 제조방법에 관한 것이다.
- [97] 본 발명은 나트륨 메탈을 포함하는 애노드층을 제조하는 단계; 프러시안 블루 유사체-카본 혼합물을 포함하는 캐소드층을 제조하는 단계; 및 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 제조하는 단계;를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지 제조방법에 관한 것이다.
- [98] 본 발명에 있어서, 상기 애노드층을 제조하는 단계는 Na 금속 및 Sn 금속 분말을 5:1 내지 2:1 중량비로 혼합하는 단계;를 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 3:1 중량비로 혼합하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [99] 상기 애노드층을 제조하는 단계를 통해 제조된 애노드층은 프러시안 블루 유사체와 나트륨 금속 사이의 부반응을 완화하고 나트륨 금속 단독보다 향상된 나트륨 이온 확산성과 계면 안정성을 나타내는 것일 수 있다. 또한, 상기 애노드층은 나트륨 이온 소스(source)를 제공할 수 있어 높은 이온 용량을 가지게 하는 것일 수 있다.
- [100] 상기 애노드층을 제조하는 단계를 통해 제조된 애노드층은 Na_3Sn 를 포함하는 것일 수 있다. 상기 Na_3Sn 은 고체 전해질과의 낮은 계면 저항을 나타내어 애노드층에 적용이 적합한 것일 수 있다. 또한, 상기 Na_3Sn 은 조정 가능한 낮은 전극 전위와 약 847 mAh/g의 높은 이론적 비용량을 나타내어 높은 전기화학적 성능을 나타내는 것일 수 있다. 상기 애노드층은 작동 전압이 0.1 V(vs. Na^+/Na) 이상인 것일 수 있다.
- [101] 본 발명에 있어서, 상기 캐소드층을 제조하는 단계는 상기 혼합물 100 중량부 대비 MnHCMn 50 내지 70 중량부, 프러시안 블루 유사체 30 내지 40 중량부 및 카본블랙 2 내지 8 중량부를 혼합하는 단계;를 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 MnHCMn 60 중량부, 프러시안 블루 유사체 35 중량부 및 카본블랙 5 중량부를 혼합하는 것일 수 있다. 상기 카본블랙은 바람직하게 Super P인 것일 수 있다.
- [102] 상기 MnHCMn은 프러시안 블루 유사체 소재 중 하나로 산화환원 활성이 3 V(vs. Na^+/Na)이하로 낮은 산화환원 활성을 나타내어 산화 안정성 범위 내에 있으며, 약 209 mAh/g의 높은 비용량을 가지고 있어 캐소드층에 적용하기 바람직한 것일 수 있다.
- [103] 상기 MnHCMn이 50 중량부 미만으로 포함되는 경우, 에너지 밀도가 낮게 나타날 수 있으며, 70 중량부를 초과하여 포함되는 경우, 이온 전도도가 감소되어 전지의 성능이 감소할 수 있다. 상기 카본블랙이 2 중량부 미만으로 혼합되는 경우, 전자 전도도가 낮아 용량발현의 어려움이 있을 수 있으며, 8 중량부를 초과하여 혼합되는 경우, 고체 전해질의 비율 감소로 인한 낮은 이온 전도의 문제가 발생할 수 있다.
- [104] 본 발명에 있어서, 상기 혼합하는 단계는 0.15 내지 0.35 M의 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 1.15 내지 1.35 M의 NaCN 수용액을 3 내지 5 M의 NaCl 수용액에 적가하는 단

계; 상기 적가하여 혼합된 용액을 0.5 내지 2 시간 동안 교반하는 단계; 상기 교반 후 생성된 침전물을 수득하는 단계; 상기 수득된 침전물을 탈이온수로 세척 후 30 내지 50 °C 에서 10 내지 15 시간 동안 진공 건조하는 단계; 및 상기 건조된 MnHCMn을 수득하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

- [105] 상기 적가하는 단계는 바람직하게는 0.25 M의 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 1.28 M의 NaCN 수용액을 4 M의 NaCl 수용액에 적가하는 것일 수 있다. 상기 세척은 바람직하게는 증류수 및 아세트니트릴로 2번 이상 세척하는 것일 수 있다.
- [106] 상기 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 제조하는 단계는 수계에서 공침법으로 프러시안 블루 유사체 분말을 합성하는 단계; 및 상기 합성된 프러시안 블루 유사체 분말을 펠릿(pellet)으로 제조하는 단계;를 포함하는 프러시안 블루 유사체를 포함하는 것일 수 있다.
- [107] 상기 수계에서 공침법으로 프러시안 블루 유사체 분말을 합성하는 단계는 간단하고 비용면에서도 효율적으로 두 개의 전이 금속 이온을 결합하여 다양한 물질을 합성할 수 있는 방법인 것일 수 있다.
- [108] 본 발명에 있어서, 상기 프러시안 블루 유사체를 합성하는 단계는 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 0.02 내지 0.1 M의 수용액과 0.01 내지 0.05 M의 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 혼합하는 단계; 상기 혼합액을 NaCl 수용액에 1 : 1 내지 1 : 3 비율로 적가하는 단계; 상기 적가하여 혼합된 용액을 0.5 내지 2 시간 동안 교반하는 단계; 상기 교반 후 생성된 침전물을 수득하는 단계; 및 상기 수득된 침전물을 탈이온수로 세척 후 30 내지 50 °C 에서 10 내지 15 시간 동안 진공 건조하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [109] 상기 수용액을 혼합하는 단계는 바람직하게는 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 혼합하는 것일 수 있으며, 가장 바람직하게는 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 혼합하는 것일 수 있다. 상기 적가하는 단계의 혼합액 및 NaCl의 수용액의 비율은 바람직하게는 1 : 2인 것일 수 있다.
- [110] 본 발명에 있어서, 상기 적가하는 단계의 상기 NaCl 수용액은 3 내지 5 M인 것일 수 있으며, 바람직하게는 4 M인 것일 수 있다. 상기 NaCl 수용액이 3 M 미만이거나 5 M을 초과할 경우, 상기 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질의 격자 내 나트륨 이온의 농도가 최적 조건에서 변화하여 이온 전도도가 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.
- [111] 본 발명에 있어서, 상기 프러시안 블루 유사체 분말을 펠릿으로 제조하는 단계는 상기 프러시안 블루 유사체 분말을 오스테나이트계 스테인리스강 집전체에 1 내지 5 분간 320 내지 400 MPa에서 냉간 압착하는 단계;를 포함하는 일 수 있다.
- [112] 상기 냉간압착하는 단계는 바람직하게는 상기 오스테나이트계 스테인리스강 집전체가 SUS 304 스테인리스강 집전체인 것일 수 있으며, 3 분간 360 MPa에서 냉간 압착하는 것일 수 있다.

- [113] 상기 냉간 압착하는 단계는 320 MPa 미만으로 압착할 경우 충분히 압착되지 않아 상기 펠릿이 형성되지 않을 수 있다.
- [114] 상기 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질의 제조방법을 제조된 고체 전해질은 MnHCF, FeHCF, CoHCF, NiHCF 및 CuHCF로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질일 수 있으며, 바람직하게는 MnHCF, CoHCF, NiHCF 일 수 있으며, 가장 바람직하게는 MnHCF인 것일 수 있다. 상기 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 전해질은 열 안정성이 높은 것일 수 있다.
- [115] 상기 MnHCF는 가장 높은 이온 전도도 및 안정적인 전압 프로파일을 나타내어 고체 전해질로의 응용에 가장 적합한 것일 수 있다. 상기 MnHCF의 이온 전도도는 상온에서 0.08 mS/cm 이상인 것일 수 있으며, 안정적인 전압 프로파일을 나타내는 것일 수 있다.
- [116] 본 발명에 있어서, 상기 고체 전해질은 나트륨 이온 전도도가 20 내지 40 °C 및 0.2 내지 0.6 C 에서 0.1 내지 0.2 mS/cm인 것일 수 있으며, 상기 MnHCF를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질은 30 °C 에서 0.13 mS/cm인 것일 수 있다.
- [117]
- [118] 실시예
- [119] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.
- [120] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해 질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [121]
- [122] **실시예 1-1. MnHCF 프러시안 블루 유사체(PBA)를 포함하는 고체 전해질**
- [123] 0.06 M의 $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 및 0.03 M의 $Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$ 수용액을 4 M의 NaCl 수용액 100 mL에 1시간 동안 N_2 대기 하의 상온에서 적가하였다.
- [124] 이후, 상기 적가 과정을 통해 생성된 침전물을 탈 이온수로 2회 세척한 후 40 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조시켜 MnHCF 분말을 수득하였다.
- [125] 상기 수득한 분말 120 mg을 2개의 SUS 스테인리스강 집전체에 폴리아릴에테르에테르케톤(PEEK) 몰드 내에서 3분 동안 360 MPa에서 냉간 압착하여 펠릿(pellet)화하여 고체 전해질을 제조하였다.
- [126]
- [127] **실시예 1-2. FeHCF를 포함하는 고체 전해질**

- [128] 0.06 M의 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 수득물이 FeHCF 분말인 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [129]
- [130] 실시예 1-3. CoHCF 를 포함하는 고체 전해질
- [131] 0.06 M의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 수득물이 CoHCF 분말인 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [132]
- [133] 실시예 1-4. NiHCF 를 포함하는 고체 전해질
- [134] 0.06 M의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 수득물이 NiHCF 분말인 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 제조하였다
- [135]
- [136] 실시예 1-5. CuHCF 를 포함하는 고체 전해질
- [137] 0.06 M의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 수득물이 CuHCF 분말인 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [138]
- [139] 실시예 2. 프리시안 블루 유사체(PBA)를 포함하는 고체 전해질을 포함하는 Na_3Sn 복합 전극 대칭 셀
- [140] Na 금속과 Sn 금속 분말을 막자사발을 사용하여 글러브 박스에서 혼합하여 Na_3Sn 복합 전극을 제조하였다.
- [141] 상기 제조된 Na_3Sn 복합 전극 50 mg을 실시예 1-1 내지 1-5에서 제조된 PBA를 포함하는 고체 전해질 펠릿의 양쪽 면에 도포한 후 360 MPa에서 3분 동안 냉간 압착하여 Na_3Sn 복합 전극 대칭 셀을 제조하였다.
- [142]
- [143] 실시예 3. 프리시안 블루 유사체(PBA)를 포함하는 고체 전해질을 포함하는 MnHCMn 복합 전극 대칭 셀
- [144] 0.25 M의 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 수용액 및 1.28 M의 NaCN 수용액을 4 M의 NaCl 수용액 50 mL에 적가한 후 0.5 시간 동안 N_2 대기 하의 글러브 박스 안에서 교반하였다. 상기 교반을 통해 생성된 침전물을 각각 증류수와 아세트니트릴로 2 번 세척한 후 40 °C의 진공하에서 12시간 동안 건조시켜 최종 수득물인 MnHCMn 을 수득하였다. 상기 수득한 MnHCMn : PBA : Super P를 60 : 35 : 5 중량비로 혼합하여 MnHCMn 복합 전극을 제조하였다.
- [145] 상기 제조된 MnHCMn 복합 전극 7 mg을 실시예 1-1 내지 1-5에서 제조된 PBA를 포함하는 고체 전해질 펠릿의 양쪽 면에 도포한 후 360 MPa에서 3분 동안 냉간 압착하여 MnHCMn 복합 전극 대칭 셀을 제조하였다.
- [146]
- [147] 실시예 4. 프리시안 블루 유사체(PBA)를 포함하는 고체 전해질을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지

- [148] 실시예 2 제조된 상기 Na_3Sn 복합 전극 50 mg 및 실시예 3에서 제조된 상기 MnHCMn 복합 전극 7 mg을 실시예 1-1 내지 1-5에서 제조된 PBA를 포함하는 고체 전해질 펠릿의 양쪽 면에 도포한 후 360 MPa에서 3분 동안 냉간 압착하여 나트륨 메탈 이차전지를 제조하였다.
- [149]
- [150] 실험예 1. 프러시안 블루 유사체(PBA)의 결정구조 측정 실험
- [151] 실시예 1-1 내지 1-5에서 제조된 프러시안 블루 유사체 및 비교를 위한 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 을 High-power XRD(HP-XRD)를 통해 10 °C에서 70 °C 까지 0.02 °스텝의 결정구조를 측정 및 SEM 분석을 진행한 후 이에 대한 결과를 도 2 및 도 3으로 나타내었다.
- [152] 도 2 (a)에 나타난 바와 같이, 실시예 1-1 내지 1-5에서 제조된 5개의 PBA 피크는 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 기준 피크와 동일한 피크를 나타냈으며, Fm-3m 특성인 입방정으로 지수화되었다.
- [153] 또한, 도 2 (b)에 나타난 바와 같이, 상기 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 의 결정구조는 공통 모서리를 공유하는 $\text{M}(\text{NC})_6$ 팔면체와 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 팔면체로 구성되었으며, 이를 통해 실시예 1-1 내지 1-5에서 제조된 PBA 또한 모서리를 공유하는 팔면체로 구성되었음을 확인할 수 있다.
- [154] 또한, 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1-1 내지 1-5에서 제조된 PBA의 SEM 분석 결과 PBA의 형태는 균일한 나노큐브와 매끄러운 표면으로 나타났음을 확인하였다.
- [155] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명의 제조방법을 통해 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질에 포함되는 프러시안 블루를 균일하고 매끄럽게 제조하는 것이 가능함을 확인하였다.
- [156]
- [157] 실험예 2. 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질의 결정구조 측정 실험
- [158] 실시예 1-1 내지 1-5에서 제조된 PBA를 포함하는 고체 전해질 펠릿을 반으로 잘라 나타난 단면을 SEM 측정 및 광학 이미지를 측정하고, 이에 대한 결과를 도 4로 나타내었다.
- [159] 도 4 (a)에 나타난 바와 같이, 상기 단면을 SEM 측정한 결과 상기 펠릿은 큰 기공이 보이지 않고 조밀하게 펠릿화 되었다.
- [160] 또한, 도 4 (b)에 나타난 바와 같이, 펠릿의 광학 이미지에서도 균열이나 기공이 나타나지 않았다.
- [161] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명의 제조방법을 통해 제조된 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질은 균일이나 기공이 나타나지 않고 조밀하게 제조하는 것이 가능함을 확인하였다.
- [162]
- [163] 실험예 3. 고체 전해질의 상대 밀도 측정

[164] 실시예 1-1 내지 1-5에서 제조된 압축된 펠릿의 치밀화를 측정하기 위해 상대 밀도를 측정하고 이에 대한 결과를 하기 [표 1]로 나타내었다.

[165] 상대 밀도는 이론 밀도에 대한 펠릿 밀도로 부터 하기 [수학식 1]을 사용하여 계산되었다.

[166] [수식1]

$$\text{상대밀도} = \frac{\rho_{\text{pellet}}}{\rho_{\text{true}}}$$

[167] 상기 수학식 1에서, ρ_{pellet} 는 펠릿 밀도, ρ_{true} 는 이론 밀도이다.

[168] [표1]

압축 펠릿의 이론 밀도, 펠릿 밀도 및 [수학식 1]에 의해 계산된 상대 밀도

	이론 밀도	펠릿 밀도	상대 밀도
MnHCF	1.85 g/cm ³	1.78 g/cm ³	96 %
FeHCF	2.06 g/cm ³	1.86 g/cm ³	90 %
CoHCF	1.96 g/cm ³	1.88 g/cm ³	96 %
NiHCF	2.20 g/cm ³	1.94 g/cm ³	88 %
CuHCF	2.01 g/cm ³	1.93 g/cm ³	96 %

[169] 상기 [표 1]에 나타난 바와 같이, 압축된 펠릿의 상대 밀도는 유리 세라믹 분말과 유사한 기계적 특성인 90 %를 초과하는 값이 나타난다. 이를 통해 상기 펠릿이 열처리 없이도 조밀하게 압축되었음을 확인하였다.상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 제조방법을 통해 프러시안 블루 유사체를 포함하는 펠릿 제조 시 추가적인 열처리가 필요하지 않으며, 따라서 대규모 제조 공정에 적합하다는 것 확인하였다.

[170]

[171] 실험예 4. 이온 전도도 측정

[172] 실시예 1-1 내지 1-5 에서 제조된 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질의 (a) NaCl 농도에 따른 이온 전도도, (b) 주변 온도에 따른 이온 전도도, (c) Nyquist plot 및 (d) 고체 전해질에 따른 이온 전도도를 정전위 전기화학적 임피던스 분광법(PEIS)을 통해 측정하였다. 이에 대한 결과를 도 5로 나타내었다. 이때, 이온 전도도는 하기 [수학식 2]를 사용하여 계산하였다.

[173] [수식2]

$$\sigma = \frac{l}{R_{\text{total}} \cdot A}$$

[174] 상기 [수학식 2]에서 상기 σ 는 총 이온 전도도(S/cm), l은 펠릿의 길이(cm), R은 총 저항(Ω), 및 A는 전극 면적(cm²)이다.

- [175] 도 5 (a)에 나타난 바와 같이, 합성 조건 동안 NaCl의 농도가 변화함에 따라 실시예 1-1 내지 1-5에서 제조된 PBA의 이온 전도도가 변화하였으며, NaCl의 농도가 4 M 일 때 이온 전도도가 최대로 나타났다.
- [176] 또한, 도 5 (b)에 나타난 바와 같이, 실시예 1-1에서 제조된 MnHCF의 경우 상온에서 0.08 mS/cm 로 다른 PBA 중 가장 높은 이온 전도도를 나타냈다. 상기 이온 전도도 값은 고체 전해질의 이온 전도도 요구조건을 만족하였다.
- [177] 또한, 도 5 (c)에 나타난 바와 같이, FeHCF 및 CuHCF는 두 개의 반원이 있는 혼합 전도체로 나타났다. 상기 PBA의 이온 전도도는 0.1 내지 0.01 mS/cm 를 나타냈다. 이는 다른 유형의 고체 전해질 보다 약간 낮지만, 나트륨 메탈 이차전지에 적용이 가능한 범위이다.
- [178] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명의 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질은 제조 공정 시 혼합하는 NaCl이 4 M일 때 가장 높은 이온 전도도가 나타나며, 상온에서 나트륨 메탈 이차전지의 요구조건을 만족하는 이온 전도도를 나타내어 실제로 나트륨 메탈 이차전지에 적용이 가능함을 확인하였다. 또한, 상기 MnHCF를 포함하는 고체 전해질의 경우가 가장 바람직한 것을 확인하였다.
- [179]
- [180] **실험예 5. 활성화 에너지 측정**
- [181] 실시예 1-1 내지 1-5 에서 제조된 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질의 열중량 분석(TGA)를 수행하고 이에 대한 결과를 도 6으로 나타내었다. 상기 TGA는 30 내지 500 °C의 온도 범위에서 물의 함량과 재료의 안정성을 측정하기 위해 5 °C/min의 가열 속도로 N₂ 하에서 수행되었다.
- [182] 도 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1-1 내지 1-5 에서 제조된 PBA는 C-N 리간드 분해가 시작되는 약 320 °C까지 HCN 가스를 방출하지 않았다.
- [183] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 PBA를 포함하는 고체 전해질의 열 안정성은 나트륨 메탈 이차전지에서 요구되는 고체 전해질만큼 높다는 것을 확인하였으며, 이를 통해 실용적인 나트륨 메탈 이차전지에 적용될 수 있음을 확인하였다.
- [184]
- [185] **실험예 6. 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질과 애노드층의 호환성 확인 실험**
- [186] 실시예 2에서 제조된 프러시안 블루 유사체를 포함하는 Na₃Sn 복합 전극 대칭 셀을 0.05 mA/cm²의 전류 밀도와 30 °C에서 0.05 mAh/cm²의 용량에서 정전류 순환을 수행하고, 이에 대한 결과를 도 7로 나타내었다.
- [187] 도 7에 나타난 바와 같이, 실시예 1-1에서 제조된 MnHCF를 포함하는 셀은 액 0.45 V의 가장 낮은 과전위를 보였으며, 사이클 동안 안정적으로 유지되었다. 상기 MnHCF를 포함하는 셀은 다른 셀 중에서 가장 안정적인 전압 프로파일을 나

타내었다. 실시예 1-2 내지 1-5에서 제조된 프러시안 블루 유사체를 포함하는 대칭 셀 또한 나트륨 금속 대칭 전지와 차이가 적은 과전위를 나타내었다.

[188] 상기와 같은 발명을 통해, 본 발명에 따른 PBA를 포함하는 고체 전해질을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지의 애노드층에 Na_3Sn 을 포함하는 복합 전극이 포함되는 것이 바람직함을 확인하였다.

[189]

[190] **실험예 7. 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질과 캐소드층의 호환성 확인 실험**

[191] 실시예 3에서 제조된 프러시안 블루 유사체를 포함하는 MnHCMn 복합 전극 대칭 셀을 0.05 mA/cm^2 의 전류 밀도와 30°C 에서 0.05 mAh/cm^2 의 용량에서 정전류 순환을 수행하고, 이에 대한 결과를 도 8로 나타내었다.

[192] 도 8에 나타난 바와 같이, 실시예 1-1에서 제조된 MnHCF 를 포함하는 셀은 약 0.1 V 의 가장 낮은 과전위를 나타내었고, 사이클 동안 안정적으로 유지되며 가장 안정적인 전압 프로파일을 나타내었다. 실시예 1-2 내지 1-5에서 제조된 프러시안 블루 유사체를 포함하는 대칭 셀 또한 200 시간 동안 안정적인 전압 프로파일을 유지하였다. 이는 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질이 부반응 없이 MnHCMn 복합 전극에서 안정하며, 나트륨 이온이 많은 사이클 동안 낮은 과전위에서 상기 전극에 가역적으로 삽입 및 제거됨을 나타낸다.

[193] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 PBA를 포함하는 고체 전해질을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지의 캐소드층에 MnHCMn 을 포함하는 복합 전극이 포함되는 것이 바람직함을 확인하였다.

[194]

[195] **실험예 8. 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지의 화학적 성능 평가**

[196] 실시예 4에서 제조된 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지의 화학적 성능을 확인하기 위해, 30°C 및 $0.4 \text{ C-rate}(100.8 \text{ uA})$ 에서 실시예 1-1에서 제조된 MnHCF 고체 전해질을 사용한 전체 전지의 비용량 함수로서의 전압 프로파일을 측정하고, 이에 대한 결과를 도 9로 나타내었다.

[197] 도 9에 나타난 바와 같이, 처음 3주기는 Na_3Sn 애노드와 실시예 1-1에서 제조된 고체 전해질 사이의 계면을 안정화하기 위해 SEI 층을 형성하였다. 첫 번째 사이클은 약 71.8 mAh/g 을 나타내고 전기화학적 성능을 70.8% 용량 유지율로 100 사이클 이상 유지하였다. 80 주기 이상부터 일부 용량 저하가 나타났는데, 이는 Na_3Sn 및 MnHCF 사이의 부반응 및 접촉 불량으로 나타나는 것일 수 있다.

[198] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 프러시안 블루 유사체를 포함하는 고체 전해질을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지는 높은 전기화학적 성능 및 용량 유지율을 나타내어 상용화 가능성이 높은 것을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] MnHCF, FeHCF, CoHCF, NiHCF 및 CuHCF로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질은
나트륨 이온 전도도가 20 내지 40 °C에서 0.1 내지 0.2 mS/cm인 것을 특징으로 하는 프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질.
- [청구항 3] 나트륨 메탈을 포함하는 애노드층;
프러시안 블루 유사체-카본 혼합물을 포함하는 캐소드층; 및
프러시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질;
을 포함하는 나트륨 메탈 이차전지.
- [청구항 4] 제 3항에 있어서,
상기 애노드층의 상기 나트륨 메탈은 Na_3Sn 인 것을 특징으로 하는 나트륨 메탈 이차전지.
- [청구항 5] 제 3항에 있어서,
상기 애노드층은
작동 전압이 0.1 V(vs. Na^+/Na) 이상인 것을 특징으로 하는 나트륨 메탈 이차전지.
- [청구항 6] 제 3항에 있어서,
상기 캐소드층의 상기 혼합물은
상기 혼합물 100 중량부 대비 MnHCMn 50 내지 70 중량부, 프러시안 블루 유사체 30 내지 40 중량부 및 카본블랙 2 내지 8 중량부를 혼합한 것을 특징으로 하는 나트륨 메탈 이차전지.
- [청구항 7] 제 3항에 있어서,
상기 고체 전해질의 상기 프러시안 블루 유사체는
MnHCF, FeHCF, CoHCF, NiHCF 및 CuHCF로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 나트륨 메탈 이차전지.
- [청구항 8] 제 3항에 있어서,
상기 고체 전해질은
나트륨 이온 전도도가 20 내지 40 °C에서 0.1 내지 0.2 mS/cm인 것을 특징으로 하는 나트륨 메탈 이차전지.
- [청구항 9] 제 3항에 있어서,
상기 나트륨 메탈 이차전지는
60 내지 75 mAhg^{-1} 방전 용량을 나타내며 65 내지 79 % 용량 유지율을 100 주기 이상 나타내는 것을 특징으로 하는 나트륨 메탈 이차전지.

- [청구항 10] 수계에서 공침법으로 프리시안 블루 유사체 분말을 합성하는 단계; 및 상기 합성된 프리시안 블루 유사체 분말을 펠릿(pellet)으로 제조하는 단계;를 포함하는 프리시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질 제조방법.
- [청구항 11] 제 10항에 있어서,
상기 프리시안 블루 유사체를 합성하는 단계는
 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 0.02 내지 0.1 M의 수용액과 0.01 내지 0.05 M의 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 혼합하는 단계;
상기 혼합액을 NaCl 수용액에 1 : 1 내지 1 : 3 비율로 적가하는 단계;
상기 적가하여 혼합된 용액을 0.5 내지 2 시간 동안 교반하는 단계;
상기 교반 후 생성된 침전물을 수득하는 단계; 및
상기 수득된 침전물을 탈이온수로 세척 후 30 내지 50 °C 에서 10 내지 15 시간 동안 진공 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 프리시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해의 제조방법.
- [청구항 12] 제 11항에 있어서,
상기 적가하는 단계의 상기 NaCl 수용액은 3 내지 5 M인 것을 특징으로 하는 프리시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질 제조방법.
- [청구항 13] 제 10항에 있어서,
상기 프리시안 블루 유사체 분말을 펠릿으로 제조하는 단계는
상기 프리시안 블루 유사체 분말을 오스테나이트계 스테인리스강 집전체에 1 내지 5 분간 320 내지 400 MPa에서 냉간 압착하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 프리시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질 제조방법.
- [청구항 14] 나트륨 메탈을 포함하는 애노드층을 제조하는 단계;
프리시안 블루 유사체-카본 혼합물을 포함하는 캐소드층을 제조하는 단계; 및
제 10항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 프리시안 블루 유사체를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지용 고체 전해질을 제조하는 단계;를 포함하는 나트륨 메탈 이차전지 제조방법.
- [청구항 15] 제 14항에 있어서,
상기 애노드층을 제조하는 단계는
Na 금속 및 Sn 금속 분말을 5 : 1 내지 2 : 1 중량비로 혼합하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 메탈 이차전지 제조방법.
- [청구항 16] 제 14항에 있어서,
상기 캐소드층을 제조하는 단계는

상기 혼합물 100 중량부 대비 MnHCMn 50 내지 70 중량부, 프러시안 블루 유사체 30 내지 40 중량부 및 카본블랙 2 내지 8 중량부를 혼합하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 메탈 이차전지 제조방법.

[청구항 17]

제 16항에 있어서,

상기 혼합하는 단계는

0.15 내지 0.35 M의 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 1.15 내지 1.35 M의 NaCN 수용액을 3 내지 5 M의 NaCl 수용액에 적가하는 단계;

상기 적가하여 혼합된 용액을 0.5 내지 2 시간 동안 교반하는 단계;

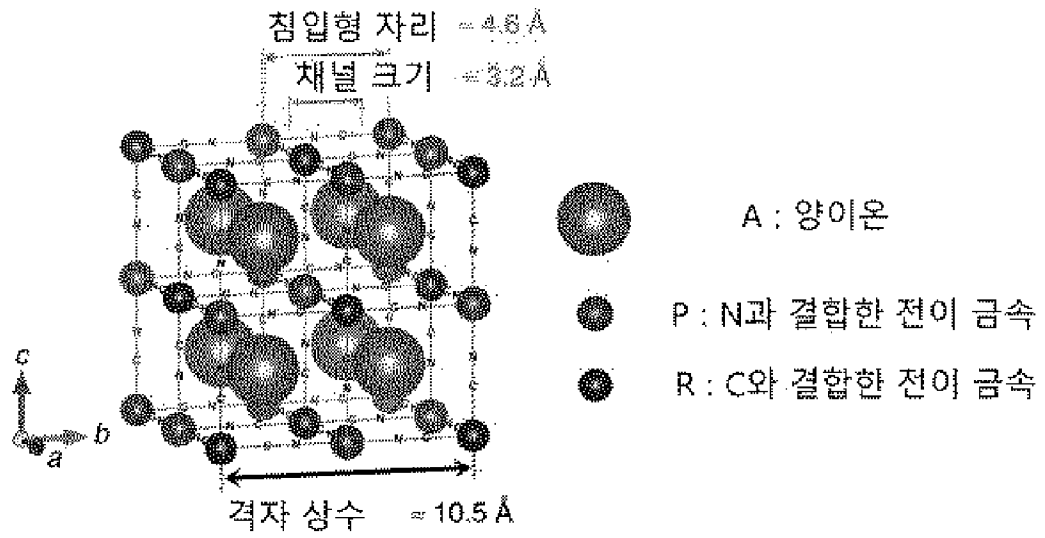
상기 교반 후 생성된 침전물을 수득하는 단계;

상기 수득된 침전물을 탈이온수로 세척 후 30 내지 50 °C 에서 10 내지 15 시간 동안 진공 건조하는 단계; 및

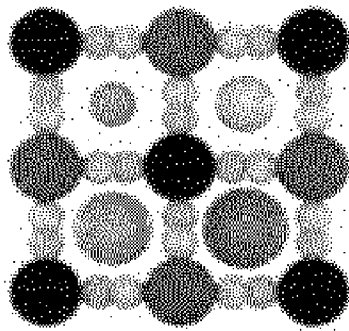
상기 건조된 MnHCMn을 수득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 메탈 이차전지 제조방법.

[도1]

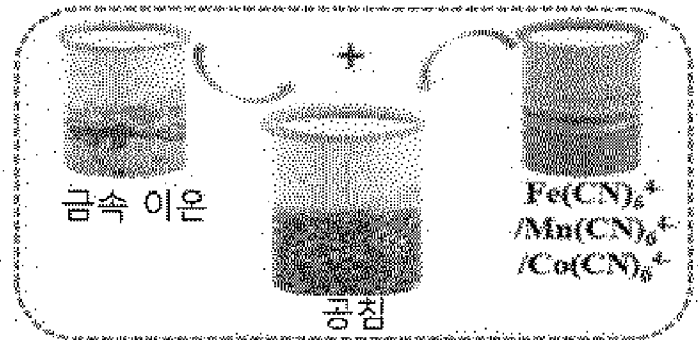
a)



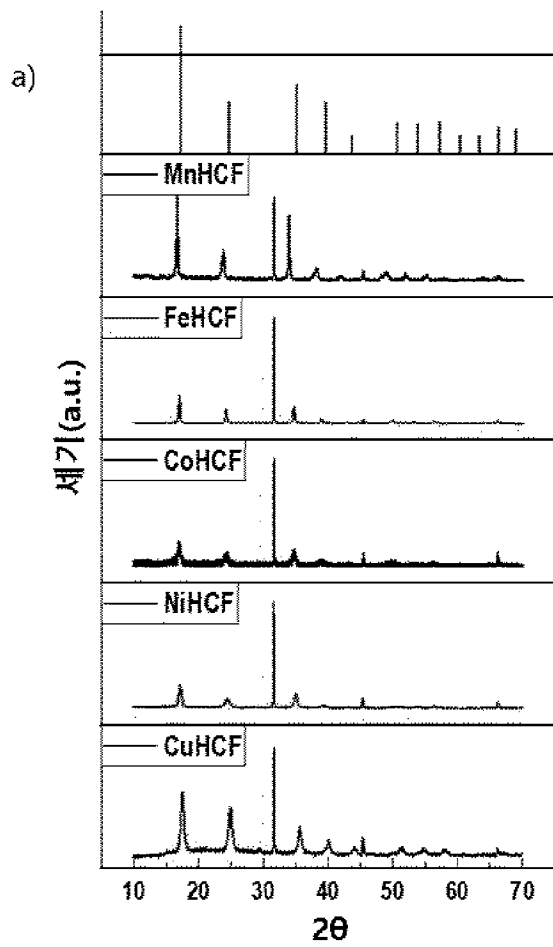
b)



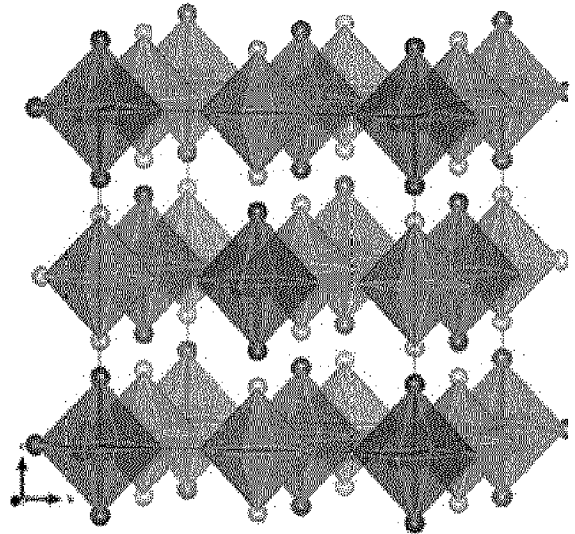
c)



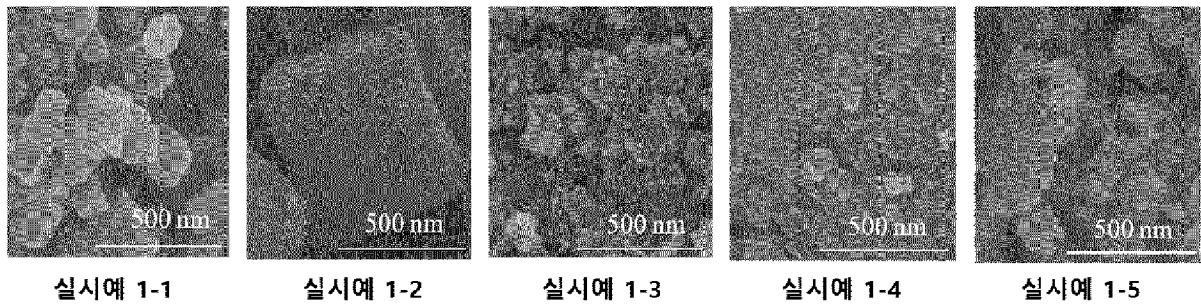
[도2]



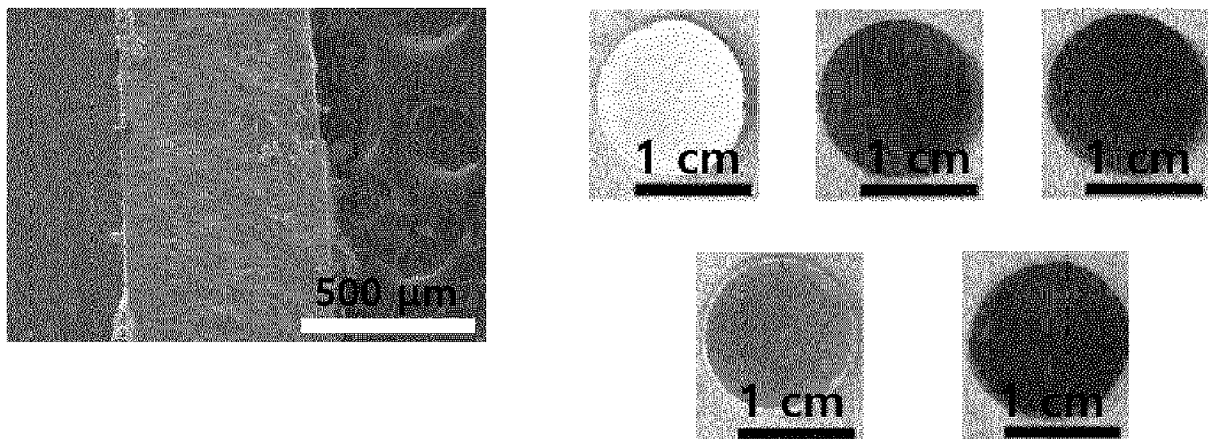
b)



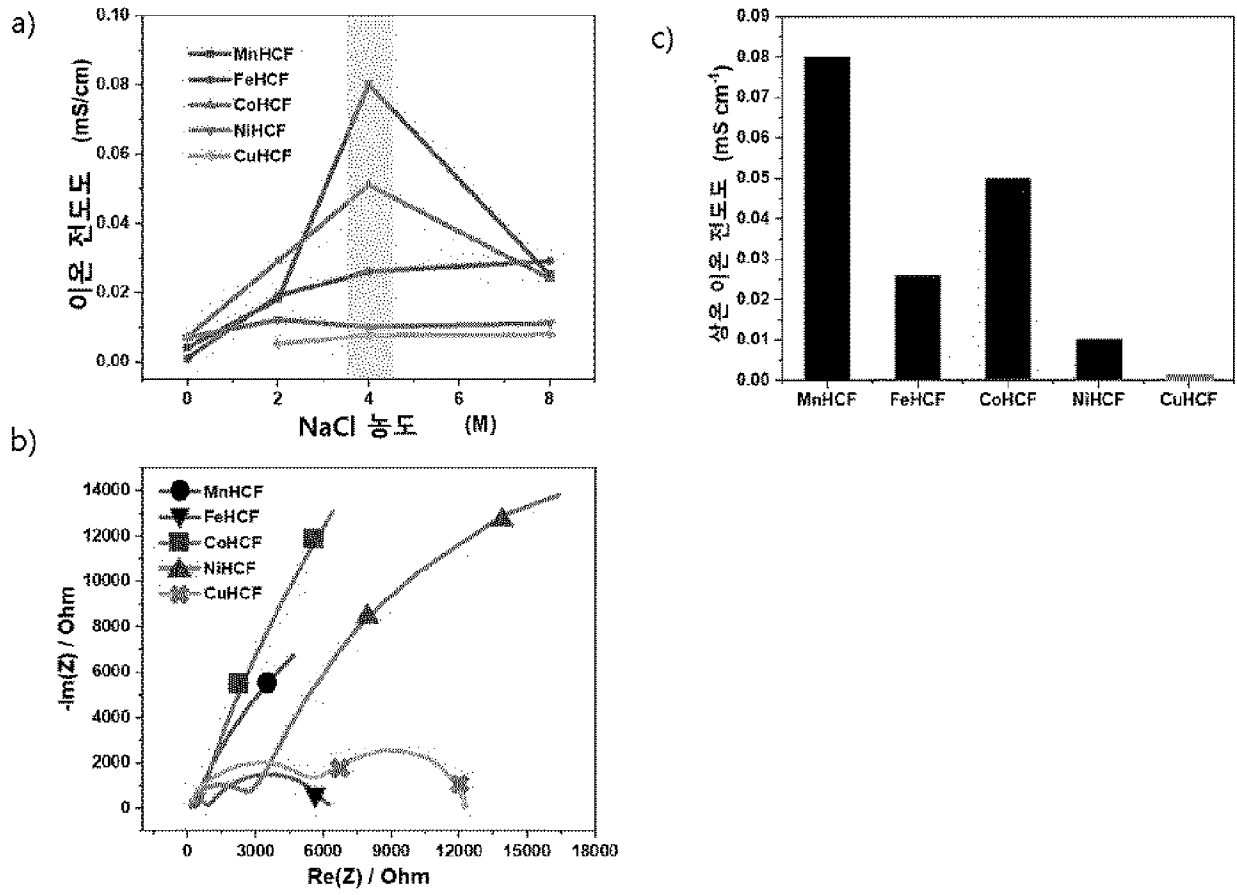
[도3]



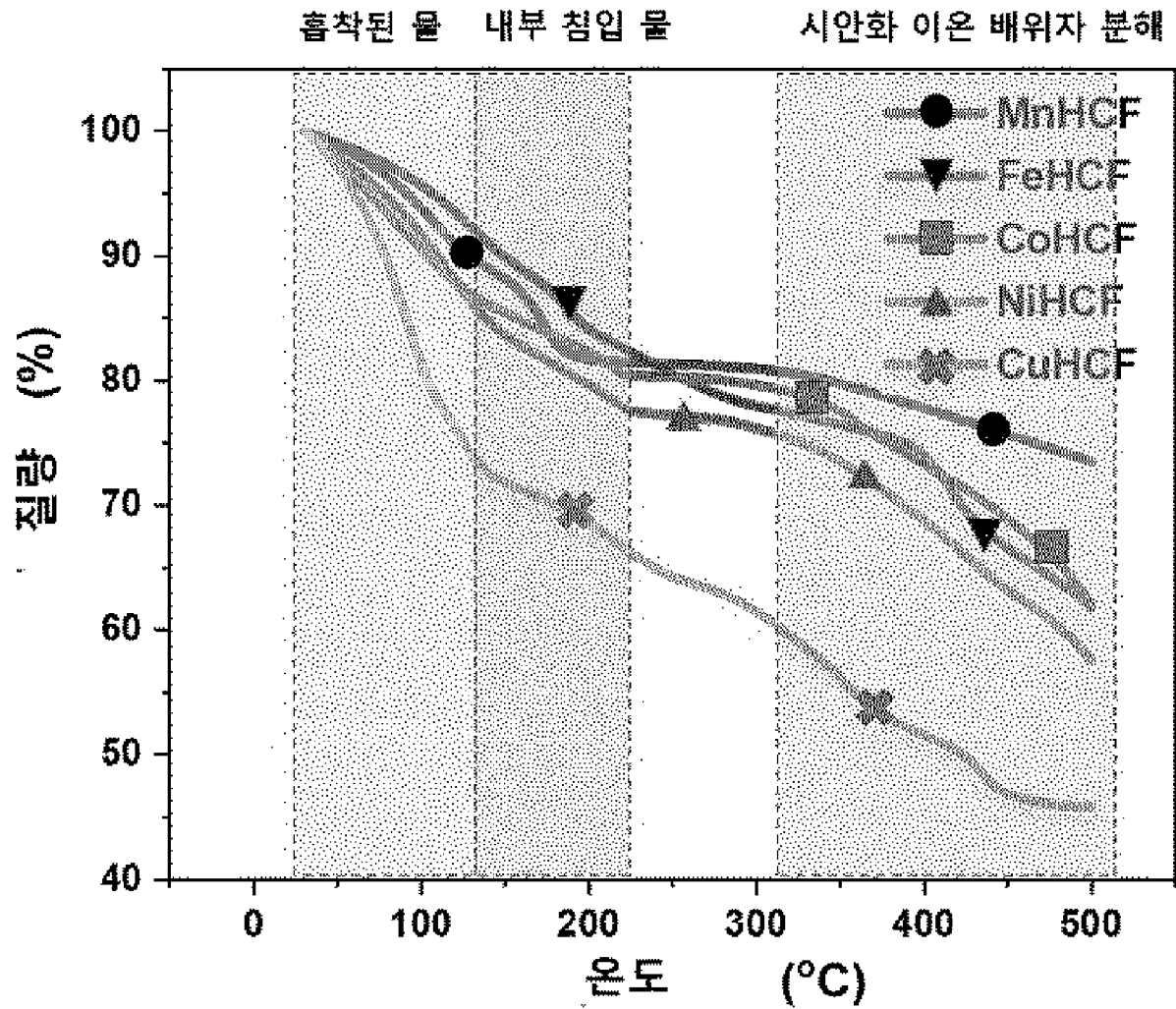
[도4]



[도5]



[도6]



[도7]

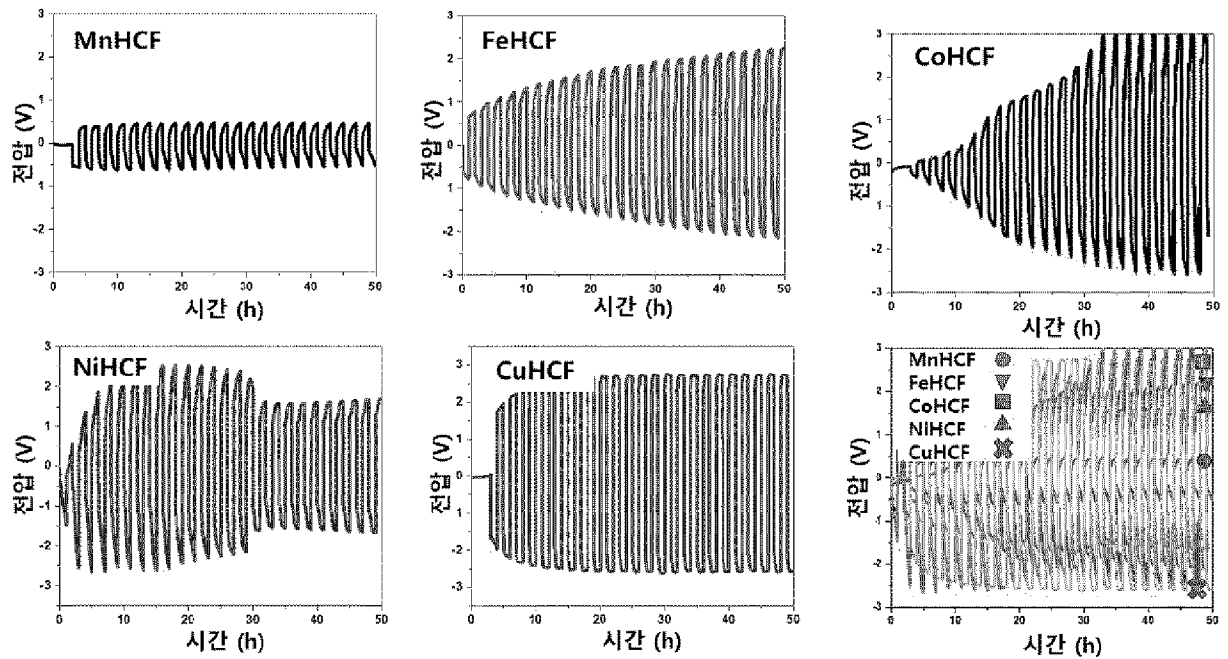
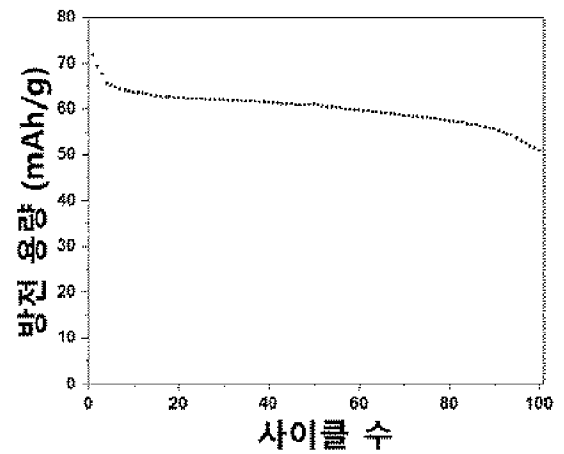


Figure 1 is a cyclic voltammogram showing the potential (V) versus capacity (mAh/g) for the PAA-coated ZnO electrode. The y-axis represents potential (V) from 0.8 to 2.6, and the x-axis represents capacity (mAh/g) from 0 to 80. Three cycles are plotted: the 1st cycle (solid line with circles), the 50th cycle (dashed line with triangles), and the 100th cycle (dotted line with squares). The curves show a decrease in potential with increasing capacity, with the 100th cycle showing the lowest potential values.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/008813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 10/054**(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i; **H01M 4/134**(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/054(2010.01); C01G 51/00(2006.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/134(2010.01); H01M 4/136(2010.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/58(2010.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 나트륨 메탈 이차전지(sodium metal secondary battery), 프러시안 블루 유사체 (prussian blue analogue), 고체 전해질(solid electrolyte), 펠릿(pellet)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2018-0337432 A1 (HON HAI PRECISION INDUSTRY CO., LTD.) 22 November 2018 (2018-11-22) See claims 1, 6 and 9; and paragraphs [0013], [0015]-[0018], [0020], [0029], [0044] and [0050].	1-17
Y	CN 110224130 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 10 September 2019 (2019-09-10) See abstract; claim 1; and paragraph [0044].	1-17
Y	US 2022-0352497 A1 (ZHANG, S. et al.) 03 November 2022 (2022-11-03) See paragraphs [0040]-[0041].	4-5,15
Y	US 2016-0072128 A1 (BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY) 10 March 2016 (2016-03-10) See abstract; claim 1; and paragraph [0044].	6,16-17
Y	US 2017-0069931 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY) 09 March 2017 (2017-03-09) See claim 1; and paragraphs [0089]-[0095].	10-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 December 2023

Date of mailing of the international search report

29 December 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/008813

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2018-0337432	A1	22 November 2018	TW	201902008	A	01 January 2019
CN	110224130	A	10 September 2019	None			
US	2022-0352497	A1	03 November 2022	WO	2021-011151	A2	21 January 2021
				WO	2021-011151	A3	15 April 2021
US	2016-0072128	A1	10 March 2016	None			
US	2017-0069931	A1	09 March 2017	US	10333171	B2	25 June 2019

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/054(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/054(2010.01); C01G 51/00(2006.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/134(2010.01); H01M 4/136(2010.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/58(2010.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 나트륨 메탈 이차전지(sodium metal secondary battery), 프러시안 블루 유사체(prussian blue analogue), 고체 전해질(solid electrolyte), 펠릿(pellet)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2018-0337432 A1 (HON HAI PRECISION INDUSTRY CO., LTD.) 2018.11.22 청구항 1, 6, 9; 단락 [0013], [0015]-[0018], [0020], [0029], [0044], [0050]	1-17
Y	CN 110224130 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 2019.09.10 요약; 청구항 1; 단락 [0044]	1-17
Y	US 2022-0352497 A1 (ZHANG, S. 등) 2022.11.03 단락 [0040]-[0041]	4-5,15
Y	US 2016-0072128 A1 (BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY) 2016.03.10 요약; 청구항 1; 단락 [0044]	6,16-17
Y	US 2017-0069931 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY) 2017.03.09 청구항 1; 단락 [0089]-[0095]	10-17
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년12월26일(26.12.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년12월29일(29.12.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2018-0337432 A1	2018/11/22	TW 201902008 A	2019/01/01
CN 110224130 A	2019/09/10	없음	
US 2022-0352497 A1	2022/11/03	WO 2021-011151 A2	2021/01/21
		WO 2021-011151 A3	2021/04/15
US 2016-0072128 A1	2016/03/10	없음	
US 2017-0069931 A1	2017/03/09	US 10333171 B2	2019/06/25