



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0072114
(43) 공개일자 2018년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 2/16 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0175346
(22) 출원일자 2016년12월21일
심사청구일자 2016년12월21일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
최남순
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이용원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이재기
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 소듐 메탈 이차 전지용 전해질, 및 이를 포함하는 소듐 메탈 이차 전지

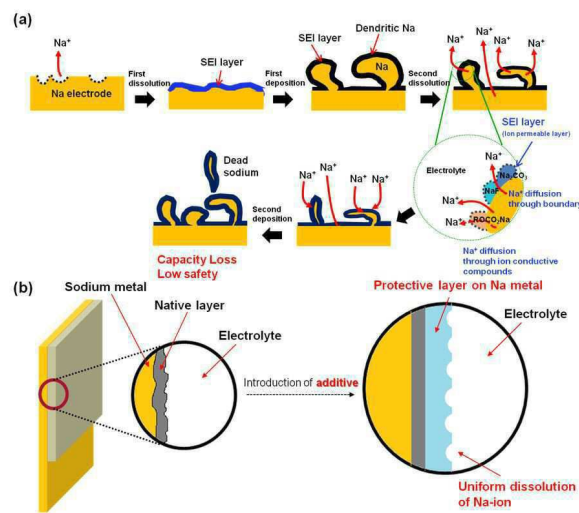
(57) 요약

소듐 메탈 이차 전지용 전해질, 및 이를 포함하는 소듐 메탈 이차 전지에 관한 것이다.

구체적으로, 소듐 염; 환형 카보네이트계 용매로 이루어진 주 용매; 및 선형 카보네이트계 용매, 에테르계 용매, 또는 이들의 조합으로 이루어진 보조 용매;를 포함함으로써 전해질 자체의 이온 전도성을 향상시키고, 상기 주 용매 및 상기 보조 용매보다 환원 분해 경향성이 높은 물질인 환원 분해성 첨가제;를 포함함으로써 소듐 메탈 음극과의 계면 안정성을 향상시키는 전해질을 본 발명의 일 구현예로 제공한다.

또한, 상기 전해질을 적용한 소듐 메탈 이차 전지를 본 발명의 다른 일 구현예로 제공한다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 2/16 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/36 (2013.01)
H01M 2300/0037 (2013.01)
Y02E 60/12 (2018.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711032748
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	울산과학기술원
연구사업명	울산과기대운영경비
연구과제명	국가전력난 해소용 차세대 전력변환 및 저장시스템 개발
기 여 율	1/1
주관기관	울산과학기술원
연구기간	2015.03.01~2015.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

소듐 염;

환형 카보네이트계 용매로 이루어진 주 용매;

선형 카보네이트계 용매, 에테르계 용매, 또는 이들의 조합으로 이루어진 보조 용매; 및

환원 분해성 첨가제;를 포함하되,

상기 환원 분해성 첨가제는, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, fluoroethylene carbonate)이고, 상기 주 용매 및 상기 보조 용매보다 먼저 환원 분해되어, 소듐 메탈 음극의 표면에 보호막의 형성하는 것인,

소듐 메탈 이차 전지용 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 환원 분해성 첨가제는,

상기 주 용매 및 상기 보조 용매보다 환원 분해 경향성이 높은 물질인 것인,

소듐 메탈 이차 전지용 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 보호막은,

상기 소듐 메탈 음극과 상기 전해질의 계면을 안정화하는 것인,

소듐 메탈 이차 전지용 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 환원 분해성 첨가제는,

상기 전해질의 총 중량 100 중량%에 대해, 0.1 내지 30 중량% 포함되는 것인,

소듐 메탈 이차 전지용 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 소듐 염은,

상기 전해질 1L 당 0.1 내지 2 mol 포함되는 것인,

소듐 메탈 이차 전지용 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 소듐 염은,

NaClO_4 , NaPF_6 , NaBF_4 , NaFSI , NaTFSI , NaSO_3CF_3 , NaBOB , NaFOB , 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것인,

소듐 메탈 이차 전지용 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 주 용매 및 상기 보조 용매의 부피비는,

95:5 내지 5:95인 것인,

소듐 메탈 이차 전지용 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 환형 카보네이트계 용매는,

에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트 (Propylene carbonate, PC), 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것인,

소듐 메탈 이차 전지용 전해질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 선형 카보네이트계 용매는,

디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate, DMC), 에틸 메틸 카보네이트(Ethyl methyl carbonate, EMC), 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate, DEC), 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것인,

소듐 메탈 이차 전지용 전해질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 에테르계 용매는,

디메톡시에탄(Dimethoxyethane, DME), 1, 3- 다이옥산(1,3-dioxolane), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(Diethylene glycol dimethyl ether, DEGDME), 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것인,

소듐 메탈 이차 전지용 전해질.

청구항 11

양극;

음극;

상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는, 분리막; 및

전해질;을 포함하며,

상기 음극은, 소듐 메탈(Sodium metal)로 이루어진 것이고,

상기 전해질은, 소듐 염; 환형 카보네이트계 용매로 이루어진 주 용매;

선형 카보네이트계 용매, 에테르계 용매, 또는 이들의 조합으로 이루어진 보조 용매; 및 환원 분해성 첨가제;를 포함하고,

상기 환원 분해성 첨가제는, 상기 주 용매 및 상기 보조 용매보다 환원 분해 경향성이 높은 물질인 것인,

소듐 메탈 이차 전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 분리막은,

폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 유리섬유 여과지 (Glass fiber filter paper), 또는 이들의 조합인 물질로 이루어진 것인,

소듐 메탈 이차 전지용 전해질.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 음극은 음극 활물질을 포함하고,

상기 음극 활물질은 소듐 메탈 (Na metal), 석유 코크스 (petroleum cokes), 카본 블랙 (carbon black), 하드 카본 (hard carbon), 적린 (red phosphorous), 주석 (Tin, Sn), 안티모니 (antimony, Sb), 실리콘 (Silicon, Si), 또는 이들의 조합인 물질로 이루어진 것인,

소듐 메탈 이차 전지.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 양극은

스테인리스 스틸(Stainless Steel, SS), 구리 호일 혹은 메시 (Cu foil or mesh), 알루미늄 호일 혹은 메시 (Al foil or mesh), NaCrO_2 , MnMnO_2 , NaFePO_4 , $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, FeF_3 , 또는 이들의 조합인 것인,

소듐 메탈 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 소듐 메탈 이차 전지용 전해질, 및 이를 포함하는 소듐 메탈 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 현재까지 전지 분야에서는 리튬 이차 전지에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으나, 한정적인 리튬 광물 자원을 이용하는 문제, 그로 인한 높은 생산 단가의 문제 등으로 인하여, 리튬 이차 전지를 대체할 수 있는 새로운 전지 시스템이 요구되고 있다.

[0004] 이러한 경향에 따라, 리튬 대신 자원이 풍부하여 가격이 저렴한 소듐 이온을 이용하는 소듐 이차 전지가 주목받고 있으나, 이를 상용화하기 위해 몇 가지 선결되어야 하는 문제들이 있다.

[0005] 구체적으로, 소듐 메탈 (sodium metal)을 음극으로 사용하는 소듐 메탈 이차 전지는 높은 반응성을 가진 소듐 메탈이 전해질과의 접촉으로 불안정하고 불균일한 피막을 형성한다. 이러한 전해질의 분해가 소듐 메탈 이차전지의 반복적인 충/방전 과정에서 계속적으로 일어나게 되면 전지 내 전해질의 고갈을 유도하여 더 이상 전지가 구동되지 않게 된다. 또한 소듐 메탈 음극표면의 불균일한 피막조성으로 인하여 소듐 덴드라이트 (dendrite)가 형성되고 이러한 덴드라이트는 전지내부에 전기적 단락을 일으켜 전지의 발화 등을 유도하여 안전성 (safety)에 문제를 일으키게 된다. 그러므로 소듐 메탈의 높은 반응성을 감소시키고, 균일하고 안정한 저저항성 보호막을 소듐 메탈 음극의 표면에 형성할 수 있는 기능성 전해질 조성 기술 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 앞서 지적된 문제를 해결하기 위하여, 전해질 자체의 이온 전도성과, 소듐 메탈 음극과의 계면 안정성 측면에서, 본 발명의 구현예들이 도출되었다.

[0008] 구체적으로, 소듐 염; 환형 카보네이트계 용매로 이루어진 주 용매; 및 선형 카보네이트계 용매, 에테르계 용매, 또는 이들의 조합으로 이루어진 보조 용매;를 포함함으로써 전해질 자체의 이온 전도성을 향상시키고, 상기 주 용매 및 상기 보조 용매보다 환원 분해 경향성이 높은 물질인 환원 분해성 첨가제;를 포함함으로써 소듐 메탈 음극과의 계면 안정성을 향상시키는 전해질을 본 발명의 일 구현예로 제공한다.

[0009] 또한, 상기 전해질을 적용한 소듐 메탈 이차 전지를 본 발명의 다른 일 구현예로 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 구현예에서는, 소듐 염; 환형 카보네이트계 용매로 이루어진 주 용매; 선형 카보네이트계 용매, 에테르계 용매, 또는 이들의 조합으로 이루어진 보조 용매; 및 환원 분해성 첨가제;를 포함하는 소듐 메탈 이차 전지용 전해질을 제공한다.

[0012] 단, 상기 환원 분해성 첨가제는, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, fluoroethylene carbonate)이고, 상기 주 용매 및 상기 보조 용매보다 먼저 환원 분해되어, 소듐 메탈 음극의 표면에 보호막의 형성하는 것이다.

[0013] 구체적으로, 상기 환원 분해성 첨가제는, 상기 주 용매 및 상기 보조 용매보다 환원 분해 경향성이 높은 물질일 수 있다.

[0014] 이와 관련하여, 상기 보호막은, 상기 소듐 메탈 음극과 상기 전해질의 계면을 안정화하는 것일 수 있다.

[0015] 상기 환원 분해성 첨가제는, 상기 전해질의 총 중량 100 중량%에 대해, 0.1 내지 30 중량% 포함되는 것일 수 있다.

- [0016] 상기 소듐 염은, 상기 전해질 1L 당 0.1 내지 2 mol 포함되는 것일 수 있다.
- [0017] 상기 소듐 염은, NaClO_4 , NaPF_6 , NaBF_4 , NaFSI , NaTFSI , NaSO_3CF_3 , NaBOB , NaFOB , 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [0018] 상기 주 용매 및 상기 보조 용매의 부피비는, 95:5 내지 5:95일 수 있다.
- [0019] 상기 환형 카보네이트계 용매는, 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트 (Propylene carbonate, PC), 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [0020] 상기 선형 카보네이트계 용매는, 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate, DMC), 에틸 메틸 카보네이트(Ethyl methyl carbonate, EMC), 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate, DEC), 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [0021] 상기 에테르계 용매는, 디메톡시에탄(Dimethoxyethane, DME), 1, 3- 다이옥산(1,3-dioxolane), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (Diethylene glycol dimethyl ether, DEGDME), 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 분리막; 및 전해질;을 포함하며, 상기 음극은 소듐 메탈 (Sodium metal)로 이루어진 것인 소듐 메탈 이차 전지를 제공한다.
- [0024] 여기서, 상기 전해질은, 소듐 염; 환형 카보네이트계 용매로 이루어진 주 용매; 선형 카보네이트계 용매, 에테르계 용매, 또는 이들의 조합으로 이루어진 보조 용매; 및 환원 분해성 첨가제;를 포함하고, 상기 환원 분해성 첨가제는 상기 주 용매 및 상기 보조 용매보다 환원 분해 경향성이 높은 물질인 것이다.
- [0025] 상기 분리막은, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 유리섬유 여과지 (Glass fiber filter paper), 또는 이들의 조합인 물질로 이루어진 것일 수 있다.
- [0026] 상기 음극은 음극 활물질을 포함하고, 상기 음극 활물질은 소듐 메탈 (Na metal), 석유 코크스 (petroleum cokes), 카본 블랙 (carbon black), 하드 카본 (hard carbon), 적린 (red phosphorous), 주석 (Tin, Sn), 안티모니 (antimony, Sb), 실리콘 (Silicon, Si), 또는 이들의 조합인 물질로 이루어진 것일 수 있다.
- [0027] 상기 양극은 스테인리스 스틸(Stainless Steel, SS), 구리 호일 혹은 메시 (Cu foil or cu mesh), 알루미늄 호일 혹은 메시 (Al foil or al mesh), NaCrO_2 , MnMnO_2 , NaFePO_4 , $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, FeF_3 , 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명의 일 구현 예에서 제공되는 전해질은, 소듐 메탈 음극에 균일하고 안정한 보호막을 형성하여, 전해질과 소듐 메탈 음극과의 반응을 효과적으로 억제하고, 균일한 전기화학적 소듐 이온 탈리 (stripping) 및 전착 (deposition) 반응을 가능하게 하여, 소듐 텐드라이트 형성을 억제할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 일 구현예에서 제공되는 소듐 메탈 이차 전지는, 상기 전해질이 적용됨으로써, 전기화학적 반응의 가역성이 극대화되고, 안정성이 향상된 것일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은, 시험예 1에서 A1 내지 A3 조성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 관한 것이다. 구체적으로, 각각의 전기화학적 특성 평가 결과는 도 1의 (a)에 나타내고, 그 반응 양상을 도식화 하여 도 1의 (b)에 나타내었다.
- 도 2는, 시험예 2에서 B1 내지 B8 조성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대해, 특정 조건에서 1st step-2nd step의 시험을 진행한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은, 시험예 2에서 B1, B3, B5 및 B7 각 전해질 조성의 점도 및 이온 전도도 특성을 평가하여, 이를 나타낸

것이다.

도 4는, 시험예 2에서 B1 내지 B8 조성의 각 전해질을 소듐 메탈 전지에 대해, 특정 조건에서 1st step-2nd step의 시험을 진행한 뒤, 20회 사이클을 추가로 진행한 결과를 나타낸 것이다.

도 5는, 시험예 2에서 FEC를 포함하지 않은 경우의 문제(도 5의 (a))와, 포함한 경우의 문제 해결 양상(도 5의 (b))를 개략적으로 도시한 것이다.

도 6은, 시험예 3에서 C1 내지 C6 조성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대해, 특정 조건에서 1st step-2nd step의 시험을 진행한 결과를 나타낸 것이다.

도 7은, 시험예 3에서 D1 내지 D6 조성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대해, 특정 조건에서 1st step-2nd step의 시험을 진행한 결과를 나타낸 것이다.

도 8은, 시험예 4에서 E1 내지 E3 조성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대해, 특정 조건에서 1st step-2nd step의 시험을 진행한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 시험예 4에서 E1과 E2 조성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대해, 특정 조건에서 1st step-2nd step의 시험을 진행한 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 시험예 4에서 E2와 E3 조성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대해, 특정 조건에서 1st step-2nd step의 시험을 진행한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 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.

[0035] 소듐 메탈 이차 전지용 전해질

[0037] 본 발명의 일 구현예에서는, 소듐 염; 환형 카보네이트계 용매로 이루어진 주 용매; 선형 카보네이트계 용매, 에테르계 용매, 또는 이들의 조합으로 이루어진 보조 용매; 및 환원 분해성 첨가제;를 포함하는, 소듐 메탈 이차 전지용 전해질을 제공한다.

[0038] 단, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, fluoroethylene carbonate)이고, 상기 주 용매 및 상기 보조 용매보다 먼저 환원 분해되어, 소듐 메탈 음극의 표면에 보호막의 형성하는 것이다.

[0039] 구체적으로, 상기 전해질은, 상기 소듐 염; 상기 주 용매; 및 상기 보조 용매;를 포함함으로써 우수한 이온 전도성을 발현할 수 있다. 이와 더불어, 상기 전해질은, 상기 주 용매 및 상기 보조 용매보다 환원 분해 경향성이 높은 물질인 환원 분해성 첨가제;를 포함함으로써, 소듐 메탈 음극과의 계면을 안정화할 수 있다.

[0040] 보다 구체적으로, 상기 소듐 염; 및 상기 주 용매;만을 포함하는 전해질을 소듐 메탈 이차 전지에 적용할 경우, 높은 반응성의 소듐 메탈 음극이 전해질과 접촉하게 되고, 충방전이 거듭됨에 따라 전해질의 전기화학적 분해반응으로 인해 상기 주 용매의 환원 분해 산물(예를 들면, Na_2CO_3 등)이 소듐 메탈 음극의 표면에 피막을 형성하며, 일종의 저항층으로 작용하게 된다.

[0041] 그에 반면, 상기 환원 분해성 첨가제는 상기 주 용매 및 후술할 보조 용매보다 먼저 소듐 메탈 음극에서 환원 분해되는 물질로서 일종의 보호막을 형성 하는 역할을 수행한다. 이에 따라, 상기 보호막은, 상기 소듐 메탈 음극과 상기 전해질의 계면을 안정화할 수 있다.

[0042] 이와 더불어, 상기 보조 용매는, 상기 주 용매와 더불어 사용되어, 전해질의 점도를 낮춰 우수한 이온 전도성을 발현하는 데 기여한다.

[0043] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 전해질에 대해, 보다 상세히 설명한다.

[0045] 환원 분해성 첨가제

- [0046] 상기 환원 분해성 첨가제는, 전술한 바와 같이, 용매보다 먼저 금속계 음극에서 환원 분해되는 물질로서, 일종의 보호막을 형성할 수 있는 물질로, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, fluoroethylene carbonate)이다.
- [0047] 상기 전해질 내 환원 분해성 첨가제의 함량은, 적절한 두께의 보호막을 형성할 수 있는 정도이면 충분하고, 예를 들어 상기 전해질의 총 중량 100 중량%에 대해 0.1 내지 30 중량%, 구체적으로 1 내지 10 중량% 포함되는 것일 수 있다.
- [0049] 용매
- [0050] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 주 용매는 환형 카보네이트계 용매로 이루어진 것이고, 상기 보조 용매는 선형 카보네이트계 용매, 에테르계 용매, 또는 이들의 조합으로 이루어진 것이다. 후술되는 실시예와 같이, 상기 보조 용매로는 선형 카보네이트계 용매 및 에테르계 용매 중 어느 하나만 사용할 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 상기 주 용매 및 상기 보조 용매의 부피비는, 5:95 내지 95:5일 수 있다. 이러한 범위를 만족할 때, 전해질의 우수한 이온 전도도를 얻을 수 있다. 다만, 상기 범위를 만족하지 못하고 보조 용매가 과량 포함될 경우 소듐 염을 해리하기 어려운 문제가 있고, 주 용매가 과량 포함될 경우 전해질의 점도가 높아져 전해질의 이온 전도도가 낮아지는 문제가 있다.
- [0052] 상기 환형 카보네이트계 용매는, 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트 (Propylene carbonate, PC), 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다. 상기 환형 카보네이트계 용매는 높은 유전율 (EC : 89.6, PC : 64.4)을 갖고 있어, 소듐 염 해리에 용이한 특성이 있다.
- [0053] 상기 선형 카보네이트계 용매는, 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate, DMC), 에틸 메틸 카보네이트(Ethyl methyl carbonate, EMC), 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate, DEC), 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다. 상기 선형 카보네이트계 용매는 환형 카보네이트에 비해 낮은 점도 (EC : 1.86, PC : 2.53, DMC : 0.6)를 갖고 있어, 전해질의 점도를 낮춰 이온전도도 향상에 기여할 수 있다.
- [0054] 상기 에테르계 용매는, 디메톡시에탄(Dimethoxyethane, DME), 1, 3- 다이옥산(1,3-dioxolane), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (Diethylene glycol dimethyl ether, DEGDME), 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다. 상기 에테르계 용매는 높은 donor number를 갖고 있어 소듐 염 해리에 용이하며, 낮은 점도 (DME : 0.46)으로 인해 전해질의 점도를 낮춰 이온전도도 향상에 기여 할 수 있다. 더욱이 환원 안정성이 우수하다.
- [0056] 소듐 염
- [0057] 상기 소듐 염은, 상기 전해질 1L 당 0.1 내지 2 mol, 구체적으로 0.5 내지 1 mol 포함되는 것일 수 있다.
- [0058] 상기 소듐 염은, NaClO₄, NaPF₆, NaBF₄, NaFSI, NaTFSI, NaSO₃CF₃, NaBOB, NaFOB, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [0060] 앞서 설명한 각 물질을 적절히 조합하여 전해질을 제조할 수 있다, 그 제조 방법으로는, 후술되는 실시예와 같이, 일반적으로 당업계에 알려진 방법을 사용할 수 있다.
- [0062] 소듐 메탈 이차 전지
- [0063] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 분리막; 및 전해질;을 포함하며, 상기 음극은 소듐 메탈(Sodium metal)로 이루어진 것인 소듐 메탈 이차 전지를 제공한다.
- [0064] 여기서, 상기 전해질은, 소듐 염; 환형 카보네이트계 용매로 이루어진 주 용매; 선형 카보네이트계 용매, 에테르계 용매, 또는 이들의 조합으로 이루어진 보조 용매; 및 환원 분해성 첨가제;를 포함하고, 상기 환원 분해성 첨가제는 상기 주 용매 및 상기 보조 용매보다 환원 분해 경향성이 높은 물질인 것이다.

- [0065] 이로써 상기 소듐 메탈 이차 전지는, 상기 소듐 메탈 음극과 전해질의 계면에서 저항으로 작용되는 상기 저항층의 생성이 억제될 뿐만 아니라, 전해질의 감소가 방지되어, 상기 소듐 메탈 음극에서 일어나는 전기화학적 반응이 향상되고, 궁극적으로는 전기화학적 성능(예를 들면, 상온 수명 등)이 개선될 수 있다.
- [0066] 상기 분리막은, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 유리섬유 여과지 (Glass fiber filter paper), 또는 이들의 조합인 물질로 이루어진 것일 수 있다.
- [0067] 상기 음극은 음극 활물질을 포함하고, 상기 음극 활물질은 소듐 메탈 (Na metal), 석유 코크스 (petroleum cokes), 카본 블랙 (carbon black), 하드 카본 (hard carbon), 적린 (red phosphorous), 주석 (Tin, Sn), 안티모니 (antimony, Sb), 실리콘 (Silicon, Si), 또는 이들의 조합인 물질로 이루어진 것일 수 있다.
- [0068] 상기 양극은 스테인리스 스틸 (Stainless Steel, SS), 구리 호일 혹은 메시 (Cu foil or mesh), 알루미늄 호일 혹은 메시 (Al foil or mesh), NaCrO_2 , MnMnO_2 , NaFePO_4 , $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, FeF_3 , 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.
- [0070] 이하 본 발명의 바람직한 실시예와 관련된 시험예들을 기재한다. 구체적으로, 소듐 염; 환형 카보네이트계 용매로 이루어진 주 용매; 선형 카보네이트계 용매 또는 에테르계 용매인 보조 용매; 및 환원 분해성 첨가제;를 포함하는 것이 본 발명의 실시예가 되며, 이를 도출하는 과정을 하기 시험예들로 기재한다.
- [0071] 그러나 본 발명의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 그 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0073] **시험예 1: 소듐 염의 종류에 따른 전기화학적 특성 평가 (소듐 염 + 주 용매)**
- [0075] 상기 소듐 염은, 소듐 메탈 전지에 적용되어, 소듐 메탈 음극에서 전착 (deposition) 및 탈리 (stripping) 반응을 통해 전지의 충방전을 야기할 수 있다.
- [0076] 예를 들어, 상기 소듐 염은, NaClO_4 , NaPF_6 , NaBF_4 , NaFSI , NaTFSI , NaSO_3CF_3 , NaBOB , NaFOB , 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있고, 상기 전해질 1L 당 0.1 내지 2 mol 포함될 수 있다. 구체적으로, 후술되는 실험 조건에서, 전해질 1L 당 0.5 mol (즉, 0.5 M) 또는 전해질 1L 당 1mol (즉, 1 M) 사용하였다.
- [0077] 이때, 상기 소듐 염의 종류에 따라, 소듐 이온의 전기화학적인 전착 및 탈리 반응 양상이 달라질 수 있고, 이를 시험한 결과는 다음과 같다.
- [0079] **(1) 실험 조건**
- [0080] 상대 전극 및 기준 전극은 모두 소듐 메탈로 하고, 작동 전극은 스테인리스 스틸 (Stainless Steel, SS)로 하였다.
- [0081] 전해질로는, 에틸렌 카보네이트 (Ethylene carbonate, EC) 및 프로필렌 카보네이트 (Propylene carbonate, PC) 가 5:5의 부피비로 혼합된 주 용매를 공통적으로 사용하고, 소듐 염의 종류를 달리한 것을 사용하였다.
- [0083] 구체적으로, NaClO_4 , NaPF_6 , 또는 NaFSI 를 소듐 염으로 적용하여, 각각 전해질 내 1M 농도가 되도록 하였다. 이는 각각, 다음의 A1 내지 A3 구성과 같다.
- [0084] A1: 1M NaClO_4 in EC/PC (5/5, v/v)
- [0085] A2: 1M NaPF_6 in EC/PC (5/5, v/v)
- [0086] A3: 1M NaFSI in EC/PC (5/5, v/v)
- [0088] 상기 A1 내지 A3 구성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대해, 상온에서 다음과 같은 조건으로 전기화학

적 특성을 평가하였다.

[0089] - 1st step : 작동 전극으로의 소듐 이온 전착 (-0.1C, 10 hr cut-off, 6.5mAh)

[0090] - 2nd step : 작동 전극에 전착된 소듐 이온 탈리 (+0.1C, 1 V cut-off)

[0091] 즉, 작동 전극으로의 소듐 이온 전착 반응 (1st step: 0V 이하에서 발생하는 전압 플레토) 수행 후, 작동 전극에 전착된 소듐 이온을 탈리시키는 반응 (2nd step: 0V 이상에서 발생하는 전압 플레토)을 수행한 것이다.

[0093] (2) 실험 결과

[0094] 상기 A1 내지 A3 조성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대한, 전기화학적 특성 평가 결과는 도 1의 (a)에 나타내고, 그 반응 양상을 도식화 하여 도 1의 (b)에 나타내었다.

[0095] 도 1을 참고하면, A1[1M NaClO₄ in EC/PC (5/5, v/v)]의 경우, 22.0%의 매우 낮은 초기 쿨롱 효율 (Initial Coulombic efficiency, ICE)을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이처럼 낮은 쿨롱 효율은, 소듐 이온의 전착 및 탈리 반응 중 발생하는 소듐 덴드라이트 형성과 비가역적인 부반응에 의한 것을 의미한다.

[0096] 한편, A2[1M NaPF₆ in EC/PC (5/5, v/v)] 및 A3[1M NaFSI in EC/PC (5/5, v/v)]의 경우, 각각 16.1%(A2)와 16.6%(A3)의 초기 쿨롱 효율을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0097] 특히, A3[1M NaFSI in EC/PC (5/5, v/v)]의 경우, 소듐 이온의 전착 반응에서 전압 플레토가 더 낮은 것을 확인할 수 있다. 이는 NaFSI 기반의 전해질이 소듐 이온 전착 반응에서 다른 전해질에 비해 더 큰 저항이 걸리는 것을 의미한다.

[0098] 이를 통해, 상기 전해질 내 소듐 염의 종류에 따라 그 양상은 다르지만, 소듐 메탈 음극 표면에 저항층으로 작용하는 피막을 형성하여, 소듐 메탈 이차 전지의 전기화학적 성능을 일부 저하시키는 것을 확인할 수 있다.

[0100] 시험예 2: 환원 분해성 첨가제 및 선형 카보네이트계 보조 용매의 첨가에 따른 전기화학적 특성 평가 (소듐 염 + 주 용매 + 선형 카보네이트계 보조 용매 + 환원 분해성 첨가제)

[0102] 앞서 시험예 1에서의 평가 결과를 참고하면, 소듐 메탈 음극 표면에 저항층으로 작용하는 피막이 형성되기 전에, 일종의 보호막을 형성하여, 소듐 메탈 이차 전지의 전기화학적 성능 저하를 방지할 수 있을 것으로 추론된다.

[0103] 이와 동시에, 상기 주 용매에 더해 점도가 낮은 보조 용매를 첨가하여, 전해질 자체의 이온 전도성의 향상 효과를 볼 수 있을 것이다.

[0104] 이를 실제로 시험하기 위해, 상기 주 용매보다 환원 분해 경향성이 높은 물질을 첨가제로 선택하고, 선형 카보네이트계 보조 용매를 선택하여, 환원 분해성 첨가제 및 보조 용매의 유무에 따른 효과 차이를 비교하였다.

[0106] (1) 실험 조건

[0107] 구체적으로, 상대 전극 및 기준 전극은 모두 소듐 메탈로 하고, 작동 전극은 스테인리스 스틸 (Stainless Steel, SS)로 하여, 시험예 1과 동일하게 하였다.

[0108] 전해질로는, 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate, EC) 및 프로필렌 카보네이트 (Propylene carbonate, PC)가 특정 부피비로 혼합된 주 용매에, 0.5 M 농도의 NaClO₄가 용해된 것을 공통적으로 사용하고(Ref.), 환원 분해성 첨가제 유무, 선형 카보네이트계 보조 용매의 첨가 유무 및 그 종류를 달리한 것을 사용하였다.

[0109] 구체적으로, 상기 환원 분해성 첨가제를 사용한 경우, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, fluoroethylene carbonate)를 전해질 총 중량 중 5 중량%가 되도록 하였다.

[0110] 또한, 상기 선형 카보네이트계 보조 용매를 사용한 경우, 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate, DMC), 에틸 메틸 카보네이트(Ethyl methyl carbonate, EMC), 및 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate, DEC) 중 어느 하나

의 물질을 주 용매에 대한 적절한 부피비로 하였다.

[0112] 이는 각각, 다음의 B1 내지 B8 조성과 같다.

[0113] B1: Ref = 0.5M NaClO₄ in EC/PC (5/5, v/v)

[0114] B2: FEC-added = 0.5M NaClO₄ in EC/PC (5/5, v/v) + 5wt% FEC

[0115] B3: DMC-added = 0.5M NaClO₄ in EC/PC/DMC (5/3/2, v/v/v)

[0116] B4: DMC+FEC-added = 0.5M NaClO₄ in EC/PC/DMC (5/3/2, v/v/v) + 5wt% FEC

[0117] B5: EMC-added = 0.5M NaClO₄ in EC/PC/EMC (5/3/2, v/v/v)

[0118] B6: EMC+FEC-added = 0.5M NaClO₄ in EC/PC/EMC (5/3/2, v/v/v) + 5wt% FEC

[0119] B7: DEC-added = 0.5M NaClO₄ in EC/PC/DEC (5/3/2, v/v/v)

[0120] B8: DEC+FEC-added = 0.5M NaClO₄ in EC/PC/DEC (5/3/2, v/v/v) + 5wt% FEC

[0122] 상기 B1 내지 B8 조성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대해, 상온에서 다음과 같은 조건으로 전기화학적 특성을 평가하였다.

[0123] - 1st step : 작동 전극으로의 소듐 이온 전착 (-0.1C, 10 hr cut-off, 6.5mAh)

[0124] - 2nd step : 작동 전극에 전착된 소듐 이온 탈리 (+0.1C, 1 V cut-off)

[0125] - 이후의 동일한 1st step-2nd step과 동일한 조건에서의 20회 사이클

[0127] (2) 실험 결과

[0128] 우선, 상기 B1 내지 B8 조성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대해, 상기 1st step-2nd step의 시험을 진행한 결과를 도 2에 나타내었다.

[0129] 구체적으로, FEC가 포함되지 않은 전해질(B1, B3, B5, 및 B7)에 대한 전기화학적 특성 평가 결과는 도 2의 (a)에 나타내고, FEC를 포함한 전해질(B2, B4, B6, 및 B8)에 대한 결과는 도 2의 (b)에 나타내었다. 이들 결과를 종합적으로 분석한 결과는 도 2의 (c)에 나타내었다.

[0130] 도 2을 참고하면, FEC가 포함되지 않은 전해질의 경우(B1, B3, B5, 및 B7), 20% 이하의 쿨롱 효율을 가지는 것을 확인할 수 있다. 그에 반면, FEC를 포함한 전해질(B2, B4, B6, 및 B8)의 경우, 90% 수준의 쿨롱 효율을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0131] 이는 소듐 메탈 음극 표면에 저항층이 형성되기 이전에, FEC가 주 용매나 보조 용매보다 먼저 환원 분해되어, 안정한 보호막을 형성한 것에 기인한다. 즉, 안정한 보호막이 우선적으로 형성됨에 따라, 소듐 메탈 음극과 전해질의 비가역적인 부반응이 억제된 것이다. 또한, FEC에 의해 소듐 메탈 음극의 표면에 균일하게 형성된 보호막은, 소듐 이온의 탈리 및 전착 반응을 균일화할 수 있어, 소듐 이온의 전기화학적인 전착 및 탈리와 관련된 쿨롱 효율을 향상시킨 것으로 평가할 수 있다.

[0133] 이와 독립적으로, 상기 B1, B3, B5 및 B7 각 전해질 조성의 점도 및 이온 전도도 특성을 평가하였으며, 이를 도 3에 나타내었다.

[0134] 도 3을 참고하면, 선형 카보네이트계 보조 용매의 첨가의 효과로, 이를 첨가하지 않은 전해질(Ref.)에 비하여, 점도는 감소되고, 이온 전도도는 향상되는 효과를 확인할 수 있다.

- [0136] 한편, 상기 B1 내지 B8 조성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대해, 상기 1st step-2nd step의 시험을 진행한 뒤, 20회 사이클을 추가로 진행한 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0137] 구체적으로, B1 내지 B8의 모든 경우에 대한 쿨롱 효율 평가 결과는 도 4의 (a)에 나타내고, FEC가 포함되지 않은 전해질(B1, B3, B5, 및 B7)에 대한 사이클 전압 평가 결과는 도 4의 (b)에 나타내고, FEC를 포함한 전해질(B2, B4, B6, 및 B8)에 대한 사이클 전압 결과는 도 4의 (c)에 나타내었다.
- [0138] 도 4의 (a)를 참고하면, FEC가 포함되지 않은 전해질의 경우(B1, B3, B5, 및 B7) 20% 이하의 낮은 쿨롱 효율을 갖지만, FEC를 포함한 전해질(B2, B4, B6, 및 B8)의 경우 10회 사이클까지 80% 이상의 쿨롱 효율을 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0139] 한편, 도 4의 (b)를 참고하면, FEC가 포함되지 않은 전해질의 경우(B1, B3, B5, 및 B7), 충방전 사이클이 진행됨에 따라 불안정한 전압 곡선을 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0140] 이는 소듐 메탈 음극의 표면에서 불균일한 소듐 이온의 전착 반응이 일어나, 불안정한 피막이 형성되어, 소듐 덴드라이트를 형성한 것이 기인한다. 구체적으로, 소듐 덴드라이트 형성 메커니즘과 그로 인해 발생하는 문제점은 도 5의 (a)를 통해 확인할 수 있다.
- [0141] 도 5의 (a)를 참고하면, FEC가 포함되지 않은 전해질의 경우(B1, B3, B5, 및 B7), 전해질과 소듐 메탈 음극 사이의 반응으로 형성된 불균일한 SEI층(Solid electrolyte interphase layer)이 불균일한 소듐 이온의 탈리 및 전착 반응을 야기함을 알 수 있다. 나아가, 불균일하게 형성된 SEI층은, 계속되는 충방전 과정에서 불균일한 소듐 이온의 전착 반응은, 소듐 덴드라이트 형성을 야기함을 알 수 있다.
- [0142] 이러한 소듐 덴드라이트는, 음극부에서 떨어져 나와, 이온 상태가 아닌, 전기화학적으로 비활성화된 소듐 메탈이 되며, 음극부에서 지속적으로 성장한 소듐 덴드라이트는 분리막을 관통하여 전기적 단락을 일으키는 것이다.
- [0143] 한편, 도 4의 (c)를 참고하면, FEC를 포함한 전해질(B2, B4, B6, 및 B8)의 경우, 충방전 사이클 중의 불안정한 전압 곡선이 나타나지 않음을 확인할 수 있다. 이는, 도 5의 (b)에 나타낸 바와 같이, 소듐 메탈 음극에 우선적으로 형성된 균일하고 안정한 피막이 보호막으로 작용하여, 소듐 덴드라이트 형성을 억제하기 때문이다.
- [0145] **시험예 3: 환원 분해성 첨가제 및 에테르계 보조 용매의 첨가에 따른 전기화학적 특성 평가 (소듐 염 + 주 용매 + 에테르계 보조 용매 + 환원 분해성 첨가제)**
- [0147] 앞서 시험예 2로부터 환원 분해성 첨가제에 의한 효과를 주로 확인하였으며, 시험예 3에서는 보조 용매의 종류에 따른 효과를 확인하기로 한다.
- [0148] 이에, 환원 분해성 첨가제는 앞서 시험예 2에서 사용한 것과 동일한 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, fluoroethylene carbonate)를 사용하되, 선형 카보네이트계 보조 용매 대신 에테르계(구체적으로 글라임계) 보조 용매를 사용하여, 환원 분해성 첨가제 및 보조 용매의 유무에 따른 효과 차이를 비교하였다.
- [0150] **(1) 실험 조건**
- [0151] 구체적으로, 상대 전극 및 기준 전극은 모두 소듐 메탈로 하고, 작동 전극은 스테인리스 스틸 (Stainless Steel, SS)로 하여, 시험예 1 및 2과 동일하게 하였다.
- [0152] 전해질로는, 디메톡시에탄(Dimethoxyethane, DME), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(Diethylene glycol dimethyl ether, DEGDME), 또는 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME)인 보조 용매에, 1 M 농도의 NaPF₆가 용해된 것을 공통적으로 사용하고, 환원 분해성 첨가제 유무 및 주 용매의 사용 유무 및 그 종류를 달리한 것을 사용하였다.
- [0153] 구체적으로, 상기 환원 분해성 첨가제를 사용한 경우, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, fluoroethylene carbonate)를 전해질 총 중량 중 1 중량%가 되도록 하였다.

- [0155] 이는 각각, 다음의 C1 내지 C6, 및 D1 내지 D6 구성과 같다.
- [0156] C1: 1M NaPF₆ in DME
- [0157] C2: 1M NaPF₆ in DME + 1wt% FEC
- [0158] C3: 1M NaPF₆ in DEGDME
- [0159] C4: 1M NaPF₆ in DEGDME + 1wt% FEC
- [0160] C5: 1M NaPF₆ in TEGDME
- [0161] C6: 1M NaPF₆ in TEGDME + 1wt% FEC
- [0162] D1: 1M NaPF₆ in EC/DME (3/7)
- [0163] D2: 1M NaPF₆ in EC/DME (3/7) + 1wt% FEC
- [0164] D3: 1M NaPF₆ in EC/DEGDME (3/7)
- [0165] D4: 1M NaPF₆ in EC/DEGDME (3/7) + 1wt% FEC
- [0166] D5: 1M NaPF₆ in EC/TEGDME (3/7)
- [0167] D6: 1M NaPF₆ in EC/TEGDME (3/7)+ 1wt% FEC
- [0169] 상기 C1 내지 C6, 및 D1 내지 D6 구성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대해, 상온에서 다음과 같은 조건으로 전기화학적 특성을 평가하였다.
- [0170] - 1st step : 작동 전극으로의 소듐 이온 전착 (-0.1C, 10 hr cut-off, 6.5mAh)
- [0171] - 2nd step : 작동 전극에 전착된 소듐 이온 탈리 (+0.1C, 1 V cut-off)
- [0173] (2) 실험 결과
- [0174] 우선, 상기 C1 내지 C6 구성의 각 전해질은, 용매로 환형 카보네이트계 주 용매를 사용하지 않고, 에테르(구체적으로 글라임)계 보조 용매만 사용한 경우에 관한 것이다.
- [0175] 상기 C1 내지 C6 구성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대해, 상기 1st step-2nd step의 시험을 진행한 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0176] 구체적으로, C1 내지 C6 중에서, FEC가 포함되지 않은 전해질(C1, C3, 및 C5)에 대한 전압 평가 결과는 도 6의 (a)에 나타내고, FEC를 포함한 전해질(C2, C4, 및 C6)에 대한 사이클 전압 결과는 도 6의 (b)에 나타내었다.
- [0177] 도 6의 (a)를 참고하면, FEC가 포함되지 않은 전해질(C1, C3, 및 C5)의 경우, 소듐 이온 전착 반응의 전압 플랫폼이 불안정하며, 탈리 반응(1.0V cut-off)의 과정이 완료 되지 않음을 확인할 수 있다.
- [0178] 그에 반면, 도 6의 (b)를 참고하면, FEC를 포함한 전해질(C2, C4, 및 C6)의 경우, 가역적인 소듐 이온의 전착 및 탈리 반응이 가능해짐을 알 수 있다. 구체적으로, C4[1M NaPF₆ in DEGDME + 1wt% FEC] 및 C6[1M NaPF₆ in TEGDME + 1wt% FEC]의 경우 각각 75.8%(C4) 및 76.7%(C6)의 쿨롱 효율을 가지는 것이다.
- [0179] 특히, C4[1M NaPF₆ in DEGDME + 1wt% FEC]는 소듐 전착 과정 중 C6[1M NaPF₆ in TEGDME + 1wt% FEC]에 비해 소듐 전착 반응 플랫폼이 0V에 가까워, 저항이 적게 걸리는 것을 알 수 있다.
- [0180] 한편, FEC를 포함한 전해질(C2, C4, 및 C6) 중에서 C2[1M NaPF₆ in DME + 1wt% FEC]의 경우, 가장 낮은 ICE (45.3%)를 가진다.
- [0181] 한편, 상기 D1 내지 D6 구성의 각 전해질은, 용매로 환형 카보네이트계 주 용매를 사용함과 동시에, 에테르(구

체적으로 글라임)계 보조 용매를 사용한 경우에 관한 것이다.

- [0182] 상기 D1 내지 D6 조성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대해, 상기 1st step-2nd step의 시험을 진행한 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0183] D1 내지 D6 조성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대해, 상기 1st step-2nd step의 시험을 진행한 결과를 도7에 나타내었다.
- [0184] 구체적으로, D1 내지 D6 의 모든 경우에 대한 쿨롱 효율 평가 결과는 도 7의 (a)에 나타내고, FEC가 포함되지 않은 전해질(D1, D3, 및 D5)에 대한 사이클 전압 평가 결과는 도 7의 (b)에 나타내고, FEC를 포함한 전해질(D2, D4, 및 D6)에 대한 사이클 전압 결과는 도 7의 (c)에 나타내었다.
- [0185] 도 7의 (c)를 참고하면, 환형 카보네이트계 주 용매와 함께 에테르계 보조 용매를 사용하고, 환원 분해성 첨가제를 첨가하지 않은 경우(D1, D3, 및 D5), 주 용매를 사용하지 않은 경우(C1, C3, 및 C5)에 비하여 쿨롱 효율이 각각 1.1%, 8.9%, 18.6%로 향상되었지만, 여전히 낮은 값을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0186] 그에 반면, 환형 카보네이트계 주 용매와 함께 에테르계 보조 용매를 사용하고, 환원 분해성 첨가제도 첨가한 경우(D2, D4, 및 D6), D1, D3, 및 D5에 비하여 쿨롱 효율이 더욱 향상됨을 확인할 수 있다.
- [0187] 특히, 도 7의 (c)를 참고하면, D4 [1M NaPF₆ in EC/DEGDME (3/7) + 1wt% FEC]의 경우, 90.6%의 쿨롱 효율로, 환형 카보네이트계 주 용매 및 에테르계 보조 용매의 혼합 용매 조성 중 가장 높은 쿨롱 효율을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0188] 이를 통해, 환형 카보네이트계 주 용매 및 에테르계 보조 용매의 혼합 용매를 사용한 경우에도, FEC의 첨가에 의해, 소듐 메탈 음극의 표면에 안정하고 균일한 보호막이 형성되어, 전해질과의 계면을 안정화하여 부반응을 억제하는 효과를 확인할 수 있다. 아울러, 저저항성의 보호막으로 균일한 소듐 이온의 탈리 및 전착 반응의 가역성이 향상되어, 소듐 이온의 전착 및 탈리 반응과 관련된 쿨롱 효율이 상승하는 것으로 평가할 수 있다.

[0190] **시험예 4: 환원 분해성 첨가제 및 선형 카보네이트계 보조 용매의 첨가에 따른 전기화학적 특성 평가 (소듐 염 + 주 용매 + 선형 카보네이트계 보조 용매 + 환원 분해성 첨가제)**

- [0192] 앞서 시험예 1 및 2에서 심화하여, 환원 분해성 첨가제의 함량에 따른 효과 차이를 비교하였다.

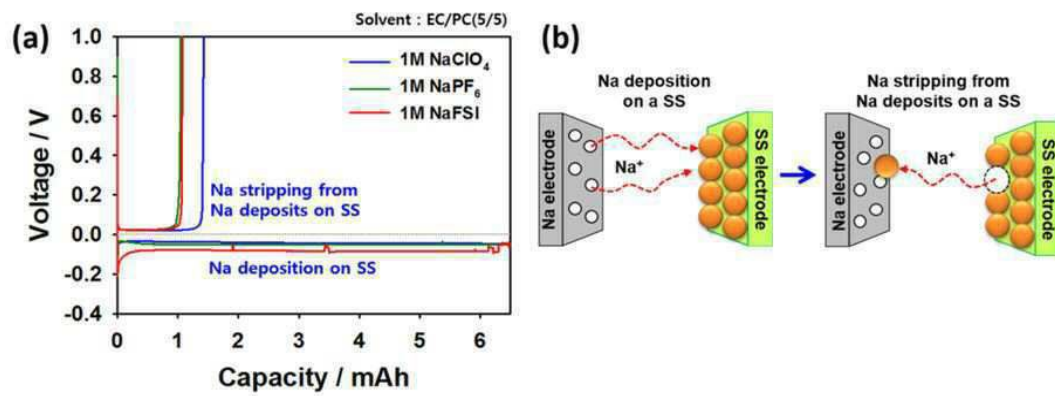
[0194] **(1) 실험 조건**

- [0195] 구체적으로, 상대 전극 및 기준 전극은 모두 소듐 메탈로 하고, 작동 전극은 구리 호일 (Cu foil, 1.77 cm²)로 하고, 나머지는 시험예 1과 동일하게 하였다.
- [0196] 전해질로는, 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate, EC) 및 프로필렌 카보네이트 (Propylene carbonate, PC)가 특정 부피비로 혼합된 주 용매에, 1.0 M 농도의 NaClO₄가 용해된 것을 공통적으로 사용하고(Ref.), 환원 분해성 첨가제 유무를 달리한 것을 사용하였다.
- [0197] 구체적으로, 상기 환원 분해성 첨가제를 사용한 경우, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, fluoroethylene carbonate)를 전해질 총 중량 중 1 중량% 혹은 10 중량%가 되도록 하였다.
- [0199] 이는 각각, 다음의 E1 내지 E3 구성과 같다.
- [0200] E1: ref = 1M NaClO₄ in EC/PC (5/5, v/v)
- [0201] E2: 1wt% FEC-added = 1M NaClO₄ in EC/PC (5/5, v/v) + 1wt% FEC
- [0202] E3: 10wt% FEC-added = 0.5M NaClO₄ in EC/PC (5/5, v/v) + 10wt% FEC

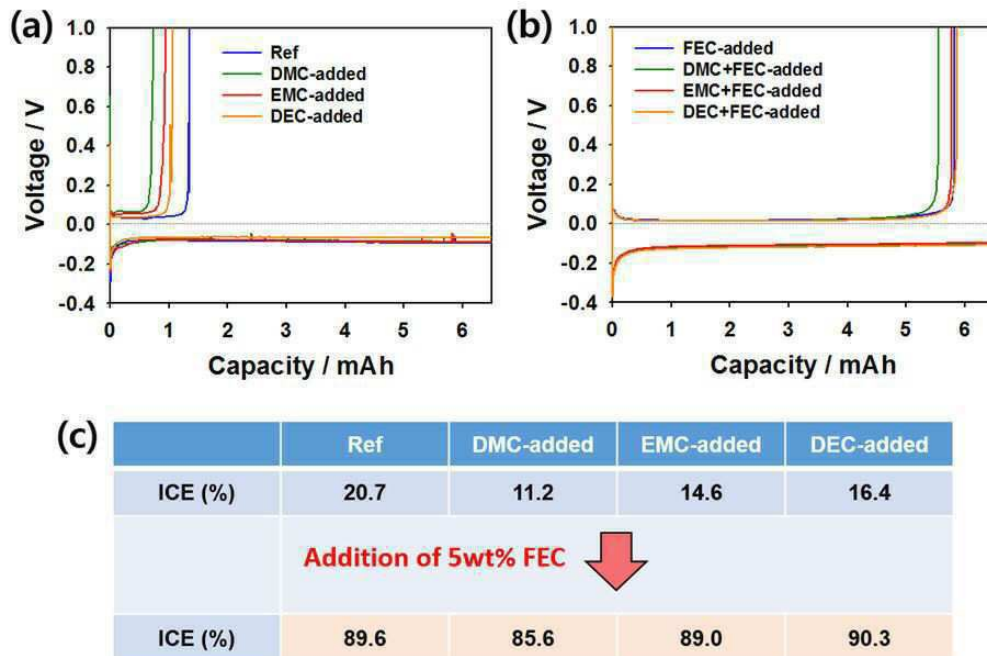
- [0204] 1) 상기 E1 내지 E5 조성의 각 전해질을 적용한 소듐 메탈 전지에 대해, 상온에서 다음과 같은 조건으로 화성 충방전(precycle)을 수행하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.
- [0205] - 1st step : 작동 전극으로의 소듐 이온 전착 (-0.1C, 10 hr cut-off, 1 mAh)
- [0206] - 2nd step : 작동 전극에 전착된 소듐 이온 탈리 (+0.1C, 1 V cut-off)
- [0207] 2) 화성 충방전 후, 1st step-2nd step을 반복 수행하여, 40 사이클 수명 특성을 평가하였다(도 9) 단, 다음의 3가지의 C rate로 평가하였다.
- [0208] <0.5C>
- [0209] 1st step : -0.5C, 2hr cut-off, 1mAh
- [0210] 2nd step : +0.5C, 1V cut-off
- [0211] <0.3C>
- [0212] 1st step : -0.3C, 3hr 20min cut-off, 1mAh
- [0213] 2nd step : +0.3C, 1V cut-off
- [0214] <0.1C>
- [0215] 1st step : -0.1C, 10hr cut-off, 1mAh
- [0216] 2nd step : +0.1C, 1V cut-off
- [0217] 3) 또한, 화성 충방전 후, 1st step-2nd step을 반복 수행하여 100 사이클 수명 특성을 평가하였다(도 10)
- [0218] 1st step : -0.5C, 2hr cut-off, 1mAh
- [0219] 2nd step : +0.5C, 1V cut-off
- [0221] (2) 실험 결과
- [0222] 도 8을 참고하면, FEC 첨가량에 따른 소듐 전착 및 탈리의 가역성을 평가할 수 있다. FEC를 포함하지 않는 기준 전해질(E1)의 경우 58%의 초기 쿨롱 효율을 가지지만, FEC가 1wt% 첨가된 경우 84%으로 향상된 것을 알 수 있다. FEC가 소듐 메탈 표면에 안정한 보호막을 형성하여 소듐 메탈과 전해질의 비가역적인 부반응을 억제 하였기 때문이다. 한편, 나트륨염 함량이 감소되었지만 10wt% FEC가 첨가된 경우(E3), 90.1%의 쿨롱 효율을 가지는 것으로 확인된다.
- [0223] 도 9를 참고하면, FEC가 1wt% 첨가된 경우(E2), C rate가 빠를수록 쿨롱 효율 하락이 심화됨을 알 수 있다, 한편, 도 10을 참고하면, 나트륨염 함량이 감소되었지만 10wt% FEC가 첨가된 경우(E3), C rate가 빨라지더라도 쿨롱 효율 저하가 억제된 것을 확인할 수 있다.
- [0224] 이러한 결과는, FEC의 첨가 함량이 적을수록 빠른 C rate 에서 발생하는 소듐 덴드라이트 형성 억제가 어렵다는 것을 의미한다. 하지만, FEC의 함량을 증가시킬 경우, 빠른 C rate에서도 소듐 덴드라이트 형성 억제가 가능하다.
- [0226] 본 발명은 상기 실시예에 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 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

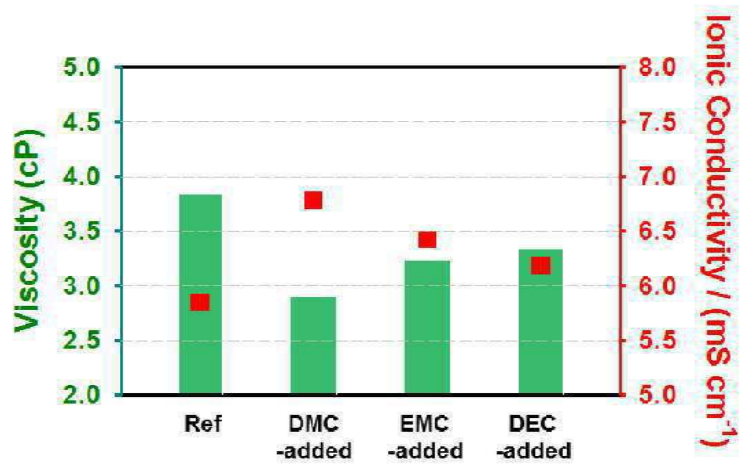
도면1



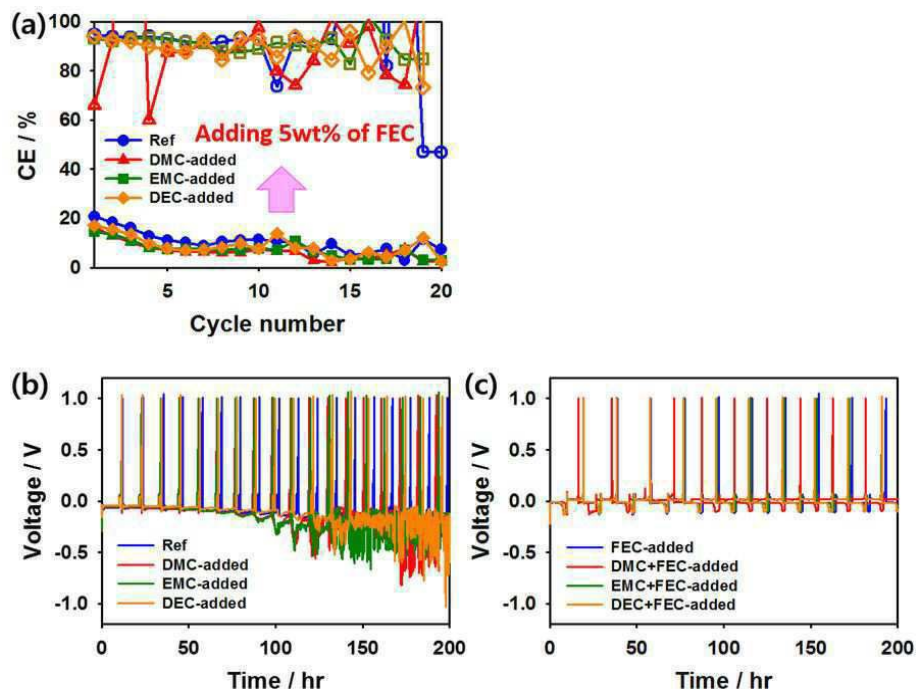
도면2



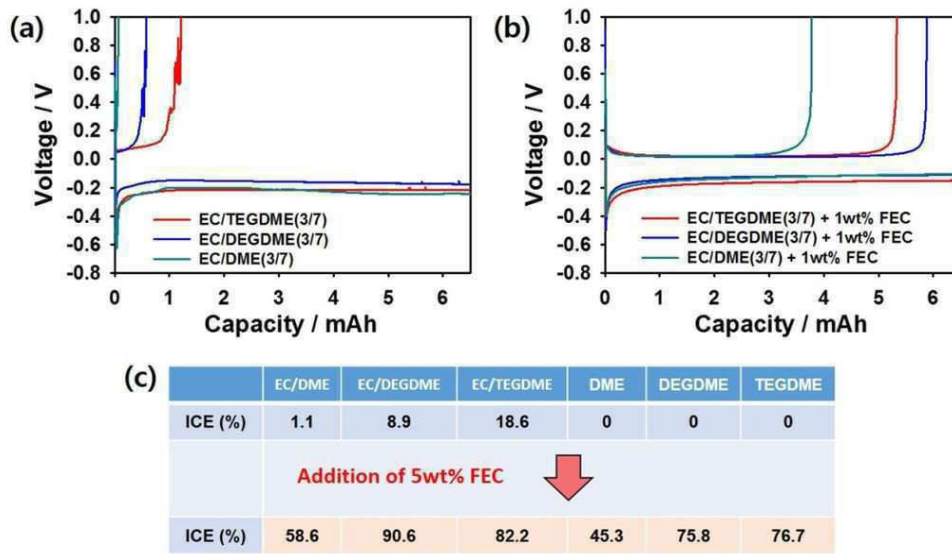
도면3



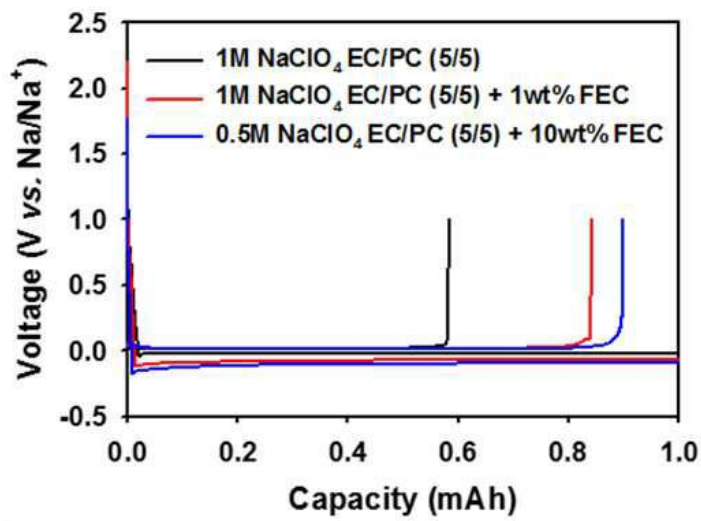
도면4



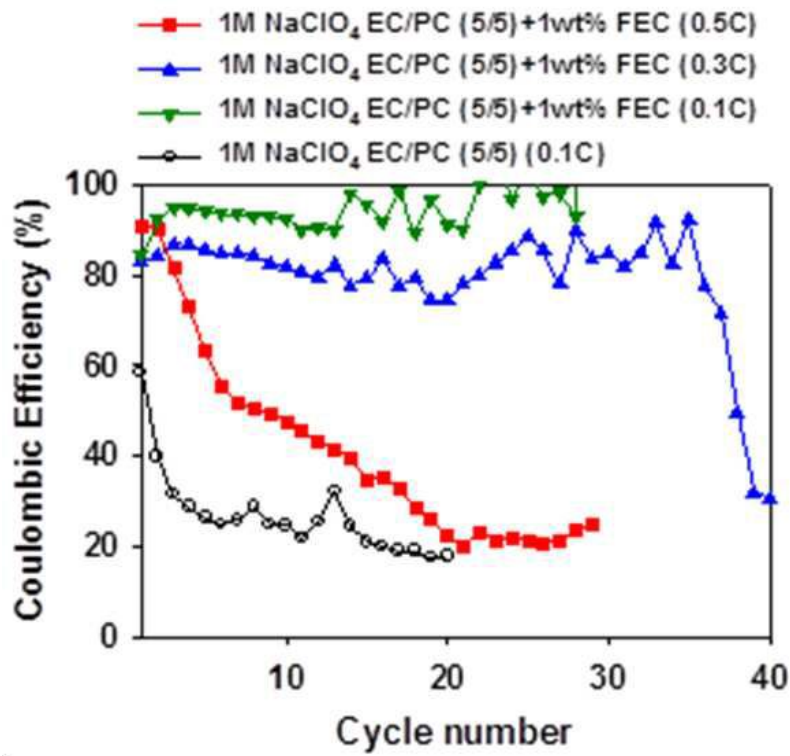
도면7



도면8



도면9



도면10

