

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0110373 (43) 공개일자 2014년09월17일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 10/39 (2006.01) H01M 10/0568 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01) (21) 출원번호 10-2013-0024582 (22) 출원일자 2013년03월07일 심사청구일자 2013년03월07일		(71) 출원인 경상대학교산학협력단 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동) (72) 발명자 안효준 경상남도 진주시 신안들말길 58 평거 2차 현대아파트 201-1303 남태현 경남 진주시 신안들말길 47 205-1107 (74) 대리인 정홍식, 이현수, 김태현

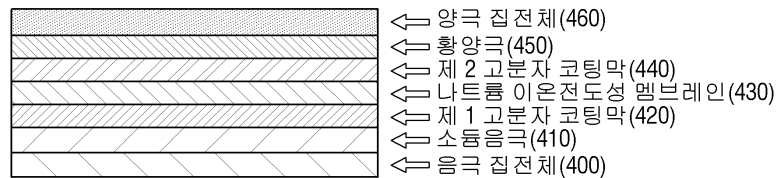
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 상온형 Na/S 전지

(57) 요약

본 발명은 Na/S 전지에 관한 것으로, 본 발명의 실시예에 따른 상온형 Na/S 전지는, Na를 포함하는 음극부, S를 포함하는 양극부, 및 음극부와 양극부 사이에 형성되며, 적어도 일면에 고분자가 코팅된 나트륨 이온전도성 멤브레인을 포함한다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

조권구

경상남도 진주시 평거로39번길 17 들말한보아파트
105동 207호

김익표

경상남도 하동군 진교면 사기아름길 18-4

조규봉

경상남도 진주시 강남로 45 금호석류마을아파트
114동 1102호

류호석

경상남도 진주시 하대로34번길 12 일신아파트 3동
908호

박진수

경상남도 진주시 진주대로 501 경상대학교

박진우

경상남도 진주시 진주대로930번길 10

김기원

경남 진주시 진양호로97번길 19-6 한보타운 101동
1409호

안주현

경상남도 진주시 신안들말길 58 평거 2차 현대아파
트 202-1204

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2012-1021
부처명	교육과학기술
연구사업명	WCU사업
연구과제명	(5차년도 간접비)차세대 이차전지 성능 혁신을 위한 부품·소재 융합기술 개발
기 여 율	1.2/3
주관기관	경상대학교 차세대이차전지융합부품소재사업단
연구기간	2012.09.01 ~ 2013.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2012-0277
부처명	교육과학기술부
연구사업명	Pioneer Reserch center(PRC)
연구과제명	(1세부)인체이식형 나노배터리 개발
기 여 율	1.2/3
주관기관	경상대학교 나노구조 생체 에너지 융합 연구단
연구기간	2013.03.01 ~ 2014.02.28이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2012-0518
부처명	교육과학기술부
연구사업명	중견연구자 지원사업, 핵심연구지원(공동연구)
연구과제명	차세대 상온형 Na 이차전지의 개발
기 여 율	0.6/3
주관기관	경상대학교
연구기간	2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

상온형 Na/S 전지에 있어서,
Na를 포함하는 음극부;
S를 포함하는 양극부; 및
상기 음극부와 상기 양극부 사이에 형성되며, 적어도 일면에 고분자가 코팅된 나트륨 이온전도성 멤브레인;을
포함하는 상온형 Na/S 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 나트륨 이온전도성 멤브레인은,
 β - Al_2O_3 을 포함하는 NASICON, sodium β -alumina, $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_5\text{GdSi}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{0.6}\text{In}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{S}_2$, $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$,
 $\text{Na}_{0.6}\text{Cr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{NaTi}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 및 $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_4$ 고체 전해질인 것을 특징으로 하는 상온형 Na/S 전지.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 나트륨 이온전도성 멤브레인의 적어도 일면에 형성되는 고분자 코팅층은,
염과, 에테르 계열 또는 카보네이트 계열의 용매를 포함하고,
매질로서 겔 형태의 고분자 이온전도체 또는 상기 염과 진성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 상온형 Na/S 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 나트륨 이온전도성 멤브레인은,
상기 음극부에 접하는 제1 고체 고분자 코팅부; 및
상기 양극부에 접하는 제2 고체 고분자 코팅부;를 포함하며,
상기 제1 고체 고분자 코팅부 및 상기 제2 고체 고분자 코팅부는 서로 다른 재료의 코팅부인 것을 특징으로 하는 상온형 Na/S 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 나트륨 이온전도성 멤브레인은,
상기 음극부에 접하는 제1 고체 고분자 코팅부 또는 상기 양극부에 접하는 제2 고체 고분자 코팅부를 포함하는
것을 특징으로 하는 상온형 Na/S 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 음극부는,
Na 금속 또는 Sn, SnO_2 , Pb, Si, Carbon 및 Ge 중 적어도 하나의 소듐 이온과 전기화학적 반응을 일으키는 적

어도 하나의 음극 활물질로 형성되고,
이온전도성을 가지는 이온전도체, 전기전도성을 가지는 도전재; 및
전기화학적으로 이용 가능한 높은 전기전도성을 가지는 물질로 형성된 음극 집전체;를
포함하는 것을 특징으로 하는 상온형 Na/S 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 양극부는,
나트륨 이온과 반응할 수 있는 활물질인 유황 또는 유황을 포함하는 금속 황화물(FeS_2 , NiS , Ni_3S_2 , TiS_2 , MoS_2 , CuS)
또는 나트륨과 유황을 함께 가지고 있는 소듐폴리설파이드 또는 소듐 설파이드(Na_2S)의 양극 활물질로 형성되며,
이온전도성을 가지는 이온전도체, 전기전도성을 가지는 도전재; 및
전기화학적으로 이용 가능한 높은 전기전도성을 가지는 물질로 형성된 양극 집전체;를
포함하는 것을 특징으로 하는 상온형 Na/S 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 양극부 또는 상기 음극부의 이온전도체 겸 전극물질의 바인더로 사용되는 물질은,
고분자가 사용되거나,
염과, 에테르 계열 또는 카보네이트 계열의 용매를 포함하고, 매질로서 겔 형태의 이온전도체 또는 상기 염과
진성 고분자로 구성되는 고분자 이온전도체 또는 무기고체 이온전도체 또는 황화물계 고체이온전도체를 포함하
는 물질이 사용되는 것을 특징으로 하는 상온형 Na/S 전지.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 음극부는,
음극 활물질이 용해된 액상 음극; 및
상기 액상 음극의 일면에 형성된 음극 집전체;를 포함하고,
상기 양극부는,
양극 활물질이 용해된 액상 양극; 및
상기 액상 양극의 일면에 형성된 양극 집전체;를
포함하는 것을 특징으로 하는 상온형 Na/S 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 나트륨 이온전도성 멤브레인의 일면에 음극 활물질이 용해된 액상 음극부 또는 양극 활물질이 용해된 액상
양극부 중 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 상온형 Na/S 전지.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 액상 양극부는,
염을 포함하는 에테르 계열 또는 카보네이트 계열의 물질에 유황이온이 녹은 액상 양극부가 사용되는 것을 특징

으로 하는 상온형 Na/S 전지.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 액상 음극부는,

염을 포함하는 에테르 계열 또는 카보네이트 계열의 용매 중에 나트륨 이온이 녹은 형태의 액상 음극부가 사용되는 것을 특징으로 하는 상온형 Na/S 전지.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 액상 양극부에 유황 이온과 나트륨 이온이 포함될 경우, 상기 음극부는 상기 나트륨 이온의 용해가 가능한 용액을 포함하고,

상기 액상 양극부와 상기 음극부에 사용되는 용매는 서로 다르며,

상기 양극부 및 상기 음극부 중 적어도 하나는 액상 전극부로 사용되는 것을 특징으로 하는 상온형 Na/S 전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 액상 전극부를 사용하는 경우, 카본 펠트 또는 Ni 금속 메쉬(mesh)의 형태로 서로 전기적으로 연결되며,

개기공을 가지고 전기화학적으로 이용 가능한 높은 전기전도성을 가지는 3차원 집전체; 및

상기 액상 전극부의 액체의 누액을 방지하는 케이스;를 포함하는 것을 특징으로 하는 상온형 Na/S 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 Na/S 전지에 관한 것으로, 특히, 상온에서 동작하는 전기화학적, 물리적 특성이 개선된 Na/S 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재까지 가장 널리 이용되고 있는 리튬전지의 이용확대에 따른 수요 증가와 리튬자원 수급 문제로 인해 리튬전지를 대체할 새로운 전지시스템에 대한 관심이 크게 증가하고 있다.

[0003] 최근에는 리튬전지를 대체할 새로운 전지시스템으로 Na/S 전지가 주목을 받고 있다. 이러한 Na/S 전지의 경우 이미 상용화에 성공하여 상업적으로 이용되고 있다. 상용화된 Na/S 전지의 경우, 300 ℃ 이상의 고온에서 작동하며, 높은 에너지용량 및 우수한 사이클 특성을 나타내고 있다.

[0004] 다만, Na/S 전지의 동작 온도인 300 ℃의 작동온도는 활물질인 황(Sulfur) 및 소듐(sodium)을 용융 상태에서 반응시키기 위해 필요하다. Na/S 전지에 전해질로 사용되는 β -알루미나는 이러한 온도에서 소듐이온에 대해 높은 이온전도성을 나타낸다. 그러나 이러한 높은 작동온도는 장점과 동시에 극복해야 할 단점도 나타내고 있다.

[0005] 즉, 황 및 소듐의 용융온도는 약 120 ℃ 및 98 ℃로 300 ℃에서 용융상태에 이르게 되고, 이 온도에서 유황 및 소듐은 높은 부식성 및 반응성을 나타낸다. 따라서 전지에 이용되는 다양한 소재들과 반응을 일으키고, 심각한 계는 폭발을 일으키는 원인이 되고 있다.

[0006] 특히 Na/S 전지의 경우, 재료비 및 제조비가 저렴하여, 전력저장용 등 대용량 전지로 이용되고 있으며, 전기자동차 및 지능형 전력망의 응용이 예상된다. 따라서 이러한 안전성 문제는 대용량으로 이용될 Na/S 전지에는 그 심각성이 보다 크게 부각될 수밖에 없는 실정이다.

[0007] 상술한 문제점을 해결하기 위하여 KR등록 제0402109호에서는 고분자 전해질을 사용하였으며, KR등록 제0651246호에서는 종전 고체 무기 전해질을 고분자 전해질, 액체전해질로 대체하여 저온(100℃이하)에서 작동이 가능하게 한 Na/S 전지이다. 이때, 액체전해질은 상온에서 높은 이온전도성을 나타내고, 활물질인 황 및 소듐은 고체

상태로 존재하여, 그 안전성이 획기적으로 개선된 전지라고 할 수 있다.

- [0008] 도 1은 종래의 발명에 따른 상온형 Na/S 전지의 단면 구조를 설명하기 위한 도면이다.
- [0009] 도 1을 참고하면, 액체 전해질을 사용하는 Na/S 전지는 소듐 음극(110), 액체 전해질(120), 황양극(130)을 포함한다.
- [0010] 그러나 액체 전해질(120)을 이용할 경우, 소듐과 황이 반응하여 소듐폴리설파이드를 형성하고, 이것은 전해질 내로 녹아나오게 된다. 이로 인해 상온형 Na/S 전지는 빠른 자기방전 현상을 보이고, 양극 내의 황이 줄어들음으로 인해서 낮은 방전용량 및 나쁜 사이클 성능을 나타낸다.
- [0011] 또한 액체 전해질(120) 내에 용해된 소듐폴리설파이드는 충전 시 황 양극 및 소듐 음극의 사이를 이동하면서 산화·환원을 반복하게 되는 셔틀현상을 일으키는 원인으로, 이는 높은 과충전 현상의 문제점을 야기한다.
- [0012] 상술한 문제점의 해결 방안으로 소듐폴리설파이드가 전해질 내로 녹아나오는 것을 줄이기 위하여 소듐폴리설파이드의 용해성이 낮으면서 이온전도성이 높은 액체 전해질을 혼합하여 사용하거나(KR출원 제2012-0061073호 참조), 고분자 전해질을 이용하여 용해도를 낮추는 방법도 제시되었다. 그러나 이러한 방법은 상기 문제점을 줄일 수는 있으나 완전하게 해결할 수 없었다.
- [0013] 최근 소듐폴리설파이드의 용해성이 없는 고체 전해질을 상온형 Na/S 전지에 사용하였다. 이러한 방안으로 나트륨 이온전도성 멤브레인을 이용한 전고상 상온형 Na/S 전지(KR등록 제1115397호 참조)가 공개되었고, 비다공성 나트륨 이온전도성 멤브레인을 이용하고, 양극활물질이 부분적으로 용해된 양극을 사용한 상온형 Na/S 전지가 개발되었다(US공개 제2011/0104526호, WO공개 제2010/107833호 참조).
- [0014] 그러나 나트륨 이온전도성 멤브레인은 산화물로 상온에서 이온전도도가 낮으며, 이온의 이동을 높이기 위해서는 두께가 얇아져야 한다. 그러나 두께가 얇아지면 충격에 강도가 급격하게 낮아지며, 균열과 파괴에 따른 셔틀 반응 현상의 발생, 쇼트 등의 문제점이 발생한다.

발명의 내용

- [0015] 상술한 문제점을 해결하기 위해서 본 발명은 상온에서도 동작 가능하면서 자기방전, 사이클 등 전기화학적 특성과 안전성을 제공하기 위하여 강도가 향상된 분리막 겸 무기 전해질로 고분자가 코팅된 나트륨 이온전도성 멤브레인을 사용한 Na/S 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0016] 본 발명의 실시예에 따른 상온형 Na/S 전지는, Na를 포함하는 음극부, S를 포함하는 양극부, 및 상기 음극부와 상기 양극부 사이에 형성되며, 적어도 일면에 고분자가 코팅된 나트륨 이온전도성 멤브레인을 포함한다.
- [0017] 상기 나트륨 이온전도성 멤브레인은, β^- -Al₂O₃을 포함하는 NASICON, sodium β -alumina, Na₅YSi₄O₁₂, Na₅GdSi₄O₁₂, Na_{0.6}In_{0.5}Zr_{0.5}S₂, Na₃Sc₂(PO₄)₃, Na_{0.6}Cr_{0.6}Ti_{0.4}O₂, NaTi₂Al₅O₁₂ 및 Na_{0.9}Mg_{0.45}Ti_{1.5504} 고체 전해질인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 나트륨 이온전도성 멤브레인의 적어도 일면에 형성되는 고분자 코팅층은, NaBF₄, NaClO₄, NaCF₃SO₃, NaPF₆, NaAsF₆, NaN(CF₃SO₂)₂ 및 NaN(SO₂C₂F₅)₂ 중 적어도 하나의 염과, 에테르 계열의 DIOX(Dioxolane), THF(Tetrahydrofuran), TEGDME (Tetraethylene glycol dimethyl ether), DME (Dimethyl ether) 또는 카보네이트 계열의 DEC(Diethyl carbonate), EC(Ethyl carbonate), PC(Propylene carbonate), DMC(Dimethyl carbonate)의 용매 중 적어도 하나를 포함하고, 매질로서 PVDF(Polyvinylidene fluoride), PAN(Polyacrylonitrile), PVC(Polyvinyl chloride) 및 PMMA(Polymethylmethacrylate) 중 적어도 하나를 포함하는 겔 형태의 고분자 이온전도체 또는 적어도 하나의 상기 염과 PEO(Polyethyleneoxide), PPO(Polypropyleneoxide), PEI(Polyethyleneimine), PES (Polyethylene sulphide), PVAc(Polyvinylacetate) 및 PESc(Polyethylene succinate) 중 적어도 하나로 이루어진 진성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 나트륨 이온전도성 멤브레인은, 상기 음극부에 접하는 제1 고체 고분자 코팅부, 및 상기 양극부에 접하는 제2 고체 고분자 코팅부를 포함하며, 상기 제1 고체 고분자 코팅부 및 상기 제2 고체 고분자 코팅부는 서로 다른 재질의 코팅부인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 나트륨 이온전도성 멤브레인은, 상기 음극부에 접하는 제1 고체 고분자 코팅부 또는 상기 양극부에 접하는 제2 고체 고분자 코팅부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0021] 상기 음극부는 Na 금속 또는 Sn, SnO₂, Pb, Si, Carbon 및 Ge 등의 소듐 이온과 전기화학적 반응을 일으키는 적어도 하나의 음극 활물질로 구성되어 있으며, 이온전도성을 가지는 이온전도체, 전기전도성을 가지는 도전재를 포함할 수 있으며, Cu 및 카본과 같이 전기화학적으로 이용 가능한 높은 전기전도성을 가지는 물질로 형성된 음극 집전체를 포함한다.
- [0022] 또한 상기 양극부는 나트륨 이온과 반응할 수 있는 활물질인 유황 또는 유황을 포함하는 금속 황화물(FeS₂, NiS, Ni₃S₂, TiS₂, MoS₂, CuS 등) 또는 나트륨과 유황을 함께 가지고 있는 소듐폴리설파이드 또는 소듐 설파이드(Na₂S)의 양극 활물질로 구성될 수 있으며, 이온전도성을 가지는 이온전도체, 전기전도성을 가지는 도전재를 포함할 수 있다. 또한 Al 및 카본과 같이 전기화학적으로 이용 가능한 높은 전기전도성을 가지는 물질로 형성된 양극 집전체를 포함한다.
- [0023] 양극부 또는 음극부의 이온전도체 겸 전극물질의 바인더로 사용되는 물질에는 PVDF(Polyvinylidene fluoride), PAN(Polyacrylonitrile), PVC(Polyvinyl chloride) 및 PMMA(Polymethylmethacrylate) 등과 EO(Polyethyleneoxide), PPO(Polypropyleneoxide), PEI(Polyethyleneimine), PES(Polyethylene sulphide), PVAc(Polyvinylacetate) 및 PESc(Polyethylene succinate) 등의 고분자만을 사용하거나, NaBF₄, NaClO₄, NaCF₃SO₃, NaPF₆, NaAsF₆, NaN(CF₃SO₂)₂ 및 NaN(SO₂C₂F₅)₂ 등의 적어도 하나의 염과 에테르 계열의 DIOX(Dioxolane), THF(Tetrahydrofuran), TEGDME(Tetraethylene glycol dimethyl ether), DME(Dimethyl ether) 등이나 카보네이트 계열의 DEC(Diethyl carbonate), EC(Ethyl carbonate), PC(Propylene carbonate), DMC(Dimethyl carbonate) 등의 용매 중 적어도 하나를 포함하고, 매질로 PVDF(Polyvinylidene fluoride), PAN(Polyacrylonitrile), PVC(Polyvinyl chloride) 및 PMMA(Polymethylmethacrylate) 등의 적어도 하나를 포함하는 겔 형태의 이온전도체 또는 적어도 하나의 상기의 염과 PEO(Polyethyleneoxide), PPO(Polypropyleneoxide), PEI(Polyethyleneimine), PES(Polyethylene sulphide), PVAc(Polyvinylacetate) 및 PESc(Polyethylene succinate) 등의 적어도 하나의 진성 고분자로 구성되는 고분자 이온전도체 또는 무기고체 이온전도체 또는 황화물계 고체이온전도체를 포함될 수 있다.
- [0024] 상기 음극부는, 음극 활물질이 용해된 액상 음극, 및 상기 액상 음극의 일면에 형성된 음극 집전체를 포함하고, 상기 양극부는, 양극 활물질이 용해된 액상 양극, 및 상기 액상 양극의 일면에 형성된 양극 집전체를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 나트륨 이온전도성 멤브레인의 일면에 음극 활물질이 용해된 액상 음극 또는 양극 활물질이 용해된 액상 양극 중 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 액상 음극은, Na 금속 또는 Sn, SnO₂, Pb, Si, Carbon 및 Ge 중 적어도 하나의 소듐 이온과 전기화학적 반응을 일으키는 적어도 하나의 음극 활물질을 포함하고, 상기 액상 양극은, 나트륨 이온과 반응할 수 있는 활물질인 유황 또는 유황을 포함하는 금속 황화물(FeS₂, NiS, Ni₃S₂, TiS₂, MoS₂, CuS) 또는 나트륨과 유황을 함께 가진 소듐폴리설파이드 또는 소듐 설파이드(Na₂S)의 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 액상 양극(혹은 액상 양극부)은 NaBF₄, NaClO₄, NaCF₃SO₃, NaPF₆, NaAsF₆, NaN(CF₃SO₂)₂ 및 NaN(SO₂C₂F₅)₂ 등 적어도 하나의 염을 포함하는 에테르 계열의 DIOX(Dioxolane), THF(Tetrahydrofuran), TEGDME(Tetraethylene glycol dimethyl ether), DME(Dimethyl ether) 등이나 카보네이트 계열의 DEC(Diethyl carbonate), EC(Ethyl carbonate), PC(Propylene carbonate), DMC(Dimethyl carbonate) 등에 유황이온이 녹은 형태의 액상 양극부가 사용될 수 있다.
- [0028] 상기 액상 음극(혹은 액상 음극부)에는 NaBF₄, NaClO₄, NaCF₃SO₃, NaPF₆, NaAsF₆, NaN(CF₃SO₂)₂ 및 NaN(SO₂C₂F₅)₂ 등 적어도 하나의 염을 포함하는 에테르 계열의 DIOX(Dioxolane), THF(Tetrahydrofuran), TEGDME(Tetraethylene glycol dimethyl ether), DME(Dimethyl ether) 등 또는 카보네이트 계열의 DEC(Diethyl carbonate), EC(Ethyl carbonate), PC(Propylene carbonate), DMC(Dimethyl carbonate) 등의 용매 중에 나트륨 이온이 녹은 형태의 액상 음극부가 사용될 수 있다.
- [0029] 또 상기 액상 양극부에 유황이온과 나트륨 이온이 둘 다 포함될 경우 음극부에는 나트륨 이온을 용해할 수 있는 용액만 포함될 수 있다. 한편 상기의 액상 양극부와 음극부에 사용되는 용매는 다른 것이 될 수도 있다. 상기 액상 전극을 사용하는 전지에서 양극부나 음극부 한쪽만 액상 전극부로 사용할 수 있으며, 두 쪽 모두 액상

전극부로 사용할 수도 있다.

[0030] 상기 액체 전극부를 사용할 경우 카본 펠트 또는 Ni 금속 메쉬와 같이 전기적으로 연결되어 있으며, 개기공을 가지고 전기화학적으로 이용 가능한 높은 전기전도성을 가지는 3차원 집전체를 포함할 수도 있다. 또한 액체 전극부를 사용할 경우에는 액체 전극부의 액체의 누액을 방지할 수 있는 케이스를 포함한다.

[0031] 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 고분자 코팅에 의해 강도가 향상된 나트륨-이온-전도성 멤브레인을 이용한 상온형 Na/S 전지는 상온에서 동작 가능하면서도, 방전용량 및 사이클 성능이 개선되는 효과를 발휘한다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 종래의 발명에 따른 액체 전해질을 이용한 Na/S 전지의 단면 구조를 설명하기 위한 도면,
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 2차원 집전체 Al 호일 위에 코팅된 황양극의 단면에 대한 주사전자현미경에 의해서 관찰된 이미지를 설명하기 위한 도면,
 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 3차원 집전체인 카본 벨트를 이용한 황 양극의 단면에 대한 주사전자현미경에 의해서 관찰된 이미지를 설명하기 위한 도면,
 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 코팅에 의해 강도가 향상된 나트륨-이온-전도성 멤브레인을 이용한 상온형 Na/S 전지의 단면 구조를 설명하기 위한 단면도,
 도 5는 본 발명의 또 다른 상온형 Na/S 전지의 단면 구조를 설명하기 위한 단면도,
 도 6은 실시예 4와 비교 예 1의 상온형 Na/S 전지의 자기방전 특성을 설명하기 위한 도면이다.
 도 7은 실시예 4와 비교 예 1의 상온형 Na/S 전지의 초기 충방전 특성 및 실시예 4의 사이클 특성을 설명하기 위한 도면,
 도 8은 실시 예 6의 상온형 Na/S 전지의 초기 충방전 및 사이클 특성을 설명하기 위한 도면,
 도 9는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 액상 전극을 사용한 상온형 Na/S 전지의 단면 구조를 설명하기 위한 단면도,
 도 10은 본 발명의 액상 전극을 사용한 또 다른 상온형 Na/S 전지의 단면 구조를 설명하기 위한 단면도,
 도 11은 본 발명의 액상 전극을 사용한 또 다른 상온형 Na/S 전지의 단면 구조를 설명하기 위한 단면도, 그리고
 도 12는 실시예 8의 상온형 Na/S 전지의 초기 충방전 및 사이클 특성을 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명한다.
- [0034] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 2차원 집전체 Al 호일 위에 코팅된 황양극의 단면에 대한 주사전자현미경에 의해서 관찰된 이미지를 설명하기 위한 도면이다.
- [0035] 도 2를 참고하면, 슬러리를 제조한 후 알루미늄 집전체 위에 황양극을 도포하여 황양극을 제조하였다. 이러한 황양극의 보다 구체적인 제조 방법을 살펴보면 다음과 같다.
- [0036] <실시예 1: 상온용 Na/S 전지용 황양극의 제조>
- [0037] 전극제조로 활물질인 유황(325mesh 이하, Aldrich Co.) 도전재로 사용된 Multi-walled carbon nanotube(MWCNT, Hanwha chemical Co.)와 결합재 PVdF-co-HFP(Polyninylfenfloride-co-hexafluoropropylene; Kynar flex 280 1)를 사용하였다. 결합재의 용매로는 NMP(1-Methyl-2-pyrroli-dinone)를 사용한다.
- [0038] 유황, 도전재 및 결합재를 일정량의 용매에 적정 비율로 고르게 혼합하여 슬러리를 제조한다. 제조된 슬러리는 집전체인 알루미늄 호일 위에 도포하여 건조한 후, 펀칭하여 전극으로 이용한다.
- [0039] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 3차원 집전체인 카본 펠트를 이용한 황 양극의 단면에 대한 주사전자현미경에 의해서 관찰된 이미지를 설명하기 위한 도면이다.
- [0040] 도 3을 참고하면, 카본 펠트의 사이 공간에 유황이 채워져 있음을 확인할 수 있다. 이러한 황양극의 보다 구체적인 제조 방법을 살펴보면 다음과 같다.

- [0041] <실시예 2: 상온용 Na/S 전지용 황펠트 양극의 제조>
- [0042] 상술한 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 제조된 슬러리를 준비한다. 유황전극의 집전체로 사용될 카본펠트에 최적량의 슬러리를 주입하고 건조하여 전극으로 이용한다.
- [0043] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 상온형 Na/S 전지의 단면 구조를 설명하기 위한 단면도이다.
- [0044] 도 4를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 상온형 Na/S 전지는, Na를 포함하는 음극부(400, 410), 음극부(400, 410)의 상부에 제1 고분자 코팅부(420)와 제2 고분자 코팅부(440)를 가진 나트륨-이온-전도성 멤브레인(혹은 무기전해질부)(430), 그 상부에 S를 포함하는 양극부(450, 460)가 순차적으로 적층된 구조를 이룬다.
- [0045] 여기서, 도 4에 도시된 상온형 Na/S 전지의 적층 구조는 예시적인 것으로, 음극부(400, 410)와 양극부(450, 460)의 상하 위치는 변경될 수 있다.
- [0046] 도 4에 도시된 상온형 Na/S 전지의 나트륨-이온-전도성 멤브레인(430)은 β^- -Al₂O₃을 포함하는 NASICON, sodium β -alumina, Na₅YSi₄O₁₂, Na₅GdSi₄O₁₂, Na_{0.6}In_{0.5}Zr_{0.5}S₂, Na₃Sc₂(PO₄)₃, Na_{0.6}Cr_{0.6}Ti_{0.4}O₂, NaTi₂Al₅O₁₂, 및 Na_{0.9}Mg_{0.45}Ti_{1.55}O₄ 등의 고체 전해질로 구성될 수 있다. 또한, 제1 고분자 코팅부(혹은 제1 고분자 코팅막)(420) 및 제2 고분자 코팅부(혹은 제2 고분자 코팅막)(440)는 서로 같은 재질이거나 다른 재질의 전해질일 수 있다. 즉, 제1 고분자 코팅부(420)는 음극부(400, 410)와 인접하여 있으므로 음극 전해질 재료로 구성되고, 제2 고분자 코팅부(440)는 양극부(450, 460)와 인접하여 있으므로 양극 전해질 재료로 구성될 수 있다. 도 4에 도시된 상온형 Na/S 전지의 황양극(450)은 유황, 도전제 및 결합제를 이용하여 실시예 1에서와 같이 제조한다. 도 5에 도시된 상온형 Na/S 전지처럼 그 코팅층은 나트륨-이온-전도성 멤브레인(430)의 음극부((400, 410)나 양극부(450, 460) 쪽의 한 면에만 코팅할 수 있다.
- [0047] 이러한 나트륨-이온-전도성 멤브레인(430)의 코팅층 중 겔 형태로 만들기 위해 제조된 코팅층의 보다 구체적인 제조 방법을 살펴보면 다음과 같다.
- [0048] <실시예 3: 상온용 Na/S 전지용 나트륨-이온-전도성 멤브레인 겔 고분자 코팅층의 제조>
- [0049] 고분자 코팅층을 위한 용매로 TEGDME, 소듐염으로 NaCF₃SO₃를 이용하며, 고체 고분자로 PVDF를 이용하고, PVDF를 녹이기 위한 용매로 NMP를 이용한다. 소듐염(NaCF₃SO₃)을 TEGDME에 녹이고, PVDF를 NMP에 각각 상온의 아르곤 분위기에서 용해시킨다. 그 후 두 용액을 섞은 뒤 고르게 혼합하기 위하여 교반한다. 이렇게 교반된 용액을 glass casting 후 진공에서 건조하여 코팅층으로 사용한다. 제조되어진 코팅층을 나트륨-이온-전도성 멤브레인(430)의 한 면에 붙인다.
- [0050] <실시예 4: 겔 고분자 코팅층을 가진 나트륨-이온-전도성 멤브레인을 이용한 상온용 Na/S 전지의 제조 및 충방전>
- [0051] 상술한 본 상온형 Na/S 전지는 도 5의 (a)에 도시된 상온형 Na/S를 기본으로 사용한다. 즉, 도 5의 (a)에 도시된 상온형 Na/S 전지의 양극은 실시예 1에 개시되고 있는 양극을 이용한다. 전해질로는 실시예 3에 개시된 전해질을 사용하였다. 음극으로는 금속 소듐음극을 이용한다.
- [0052] 셀의 조립은 도 5의 (a)과 같이, 소듐음극(410)을 먼저 셀 내에 넣어 고정한 후, 코팅면이 양극 쪽 위로 가도록 나트륨-이온-전도성 멤브레인(430)을 소듐음극(410) 위에 적층한 뒤 황양극(440)을 얹어 셀을 조립한다.
- [0053] 도 5의 (a)는 실시예 4에 의해 제조되어진 상온형 Na/S 전지의 도면이다.
- [0054] 상기 나트륨-이온-전도성 멤브레인(420)의 코팅층을 진성고분자 형태로 만들기 위해 제조된 코팅층의 보다 구체적인 제조 방법을 살펴보면 다음과 같다.
- [0055] <실시예 5: 상온용 Na/S 전지용 나트륨-이온-전도성 멤브레인 PEO 고분자 코팅층의 제조>
- [0056] 고분자 코팅층(혹은 고분자 코팅막)(440)을 위한 용매로 ACN, 소듐염으로 NaBF₄를 이용하며, 고체 고분자로 PEO를 이용한다. 소듐염(NaBF₄)과 PEO를 ACN에 상온의 아르곤 분위기에서 용해시키기 위하여 교반한다. 이렇게 교반된 용액을 casting 후 진공에서 건조하여 코팅층으로 사용한다. 제조되어진 코팅층을 나트륨-이온-전도성 멤브레인(420)의 양면에 붙인다.
- [0057] <실시예 6: PEO 고분자 코팅층을 가진 나트륨-이온-전도성 멤브레인을 이용한 저온용 Na/S 전지의 제조 및 충방

전>

- [0058] 상술한 본 상온형 Na/S 전지는 도 4에 도시된 상온형 Na/S를 기본으로 사용한다. 즉, 도 4에 도시된 상온형 Na/S 전지의 양극은 실시예 1에 개시되고 있는 양극을 이용한다. 전해질로는 실시예 5에 개시된 전해질을 사용하였다. 음극으로는 금속 소듐음극을 이용한다.
- [0059] 셀의 조립은 도 4와 같이, 소듐음극(410)을 먼저 셀 내에 넣어 고정한 후, 코팅한 나트륨-이온-전도성 멤브레인(430)을 소듐음극(410) 위에 적층한 뒤 황양극(450)을 얹어 셀을 조립한다.
- [0060] PEO 고분자 코팅층을 사용한 경우 80℃에서 전기화학적 특성이 평가되어졌다.
- [0061] <비교예 1: 액체전해질을 이용한 상온용 Na/S 전지의 제조>
- [0062] 상술한 본 상온형 Na/S 전지와 비교하기 위한 기존의 상온형 Na/S 전지는 도 1을 기본으로 한다. 도 1에 도시된 상온형 Na/S 전지의 양극은 실시예 1에 개시되고 있는 양극을 이용하며 전해질로는 액상의 전해질을 사용하고 음극으로는 금속 소듐음극을 이용한다.
- [0063] 상기 전해액 제조를 위해, 용매 TEGDME(Tetraethyleneglicoldemethylether, Aldrich)를 제올라이트로 전처리하여 사용하고, 염 NaCF_3SO_3 를 90℃ 진공오븐에서 24시간 이상 건조하여 이용한다. 염 NaCF_3SO_3 의 농도는 1mol로 하며, TEGDME 용매에 넣어 3시간 동안 마그네틱바로 스테어링하여 용해시킨 후 액체전해질로 이용한다. 모든 전해질 제조공정은 아르곤 분위기의 글로브박스 내에서 실시한다.
- [0064] 셀의 조립은 도 1과 같이, 소듐음극을 먼저 셀 내에 넣어 고정한 후, 액체전해질로 1M NaCF_3SO_3 + TEGDME 용액을 최적량을 소듐음극 위에 떨어뜨린 후, 분리막을 그 위에 올려놓고, 다시 분리막 위에 액체전해질을 최적량을 떨어뜨리고, 황양극을 얹어 셀을 조립한다.
- [0065] 도 6은 실시예 4와 비교예 1에 의해 제조된 상온형 Na/S 전지의 자기방전특성의 결과를 비교하여 나타낸 것이다.
- [0066] 본 발명의 일 실시예에 따른 상온형 Na/S 전지의 자기방전특성이 분리막과 액체 전해질로 구성된 Na/S 전지에 비하여 자기방전특성이 개선되었음을 확인할 수 있다.
- [0067] 도 7은 실시예 4와 비교예 1에 의해 제조된 상온형 Na/S 전지의 충·방전 결과와 사이클 특성을 나타내었다. 도 7의 좌측 도면은 초기 충전과 방전 곡선을 나타내고, 도 7의 우측 도면은 5 사이클 동안의 사이클 특성을 나타낸다.
- [0068] 도 7을 참고하면, 도 7의 좌측 도면은 실시예 4에 의해서 제조된 PVDF 겔 코팅층을 이용한 상온형 Na/S 전지의 초기 충전 특성 곡선을 살펴보면, 1.8V에서 시작되고, 700mAh/g에서 2.4V를 넘어서는 것을 확인할 수 있다. 반면에, 비교예 1의 경우에는 초기 충전 특성은 실시예 4의 경우와 유사하게 1.8V에서 시작되지만, 2V에 수렴하게 되는 것을 확인할 수 있다.
- [0069] 실시예 4에 의해서 제조된 겔 고분자 코팅층을 이용한 상온형 Na/S 전지의 초기 방전 특성을 살펴보면, 2.3V에서 시작되고, 800mAh/g에서 1V로 떨어지게 된다. 반면에, 비교예 1의 경우에는 초기 2V에서 시작되고, 200mAh/g에서 1V로 떨어지게 되는 것을 확인할 수 있다. 도 7을 참고하면, 겔 고분자 코팅층을 코팅한 나트륨-이온-전도성 멤브레인을 사용한 실시예 4의 경우에 충·방전 특성이 액체 전해질만을 사용한 비교예 1에 의해서 제조된 Na/S에 비하여 개선되었음을 확인할 수 있다.
- [0070] 도 7의 우측 도면은 실시예 4와 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0071] 도 7의 우측 도면을 참고하면, 충전(charge) 사이클은 1 사이클에서 710mAh/g 이고, 2 사이클에서 630mAh/g 이며, 3 사이클에서 640mAh/g이고, 4 사이클에서 600mAh/g이며, 5 사이클에서 590mAh/g이 된다.
- [0072] 방전(discharge) 사이클은 1 사이클에서 810mAh/g이고, 2 사이클에서 700mAh/g 이며, 3 사이클에서 700mAh/g이고, 4 사이클에서 650mAh/g이며, 5 사이클에서 620mAh/g이 된다.
- [0073] 도 8은 실시예 6에 의해 제조된 Na/S 전지의 충·방전 결과와 사이클 특성을 나타내었다. 도 8의 좌측 도면은 초기 충전과 방전 곡선을 나타내고, 도 8의 우측 도면은 5 사이클 동안의 사이클 특성을 나타낸다.
- [0074] 도 8을 참고하면, 도 7의 좌측 도면에서 실시예 6에 의해서 제조된 PEO 코팅층을 이용한 Na/S 전지의 초기 충전 특성 곡선을 살펴보면, 실시예 4에 의해 제조된 전지와 유사하게 1.8 V에서 시작되고, 700mAh/g에서 2.4V를 넘

어서는 것을 확인할 수 있다.

- [0075] 실시예 6에 의해서 제조된 PEO 고분자 코팅층을 이용한 Na/S 전지의 초기 방전 특성을 살펴보면, 2.3V에서 시작되고, 800mAh/g에서 1V로 떨어지게 된다. 도 8을 참고하면, PEO 고분자 코팅층을 코팅한 나트륨-이온-전도성 멤브레인을 사용한 실시예 6의 경우에 충·방전 특성이 겔 고분자 코팅층을 사용한 실시예 1에 의해서 제조된 Na/S 전지와 유사함을 확인할 수 있다.
- [0076] 도 8의 우측 도면은 실시예 6과 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0077] 도 8의 우측 도면을 참고하면, 충전(charge) 사이클은 1 사이클에서 710mAh/g 이고, 2 사이클에서 670mAh/g 이며, 3 사이클에서 620mAh/g이고, 4 사이클에서 578mAh/g이며, 5 사이클에서 556mAh/g이 된다.
- [0078] 방전(discharge) 사이클은 1 사이클에서 802mAh/g이고, 2 사이클에서 710mAh/g 이며, 3 사이클에서 649mAh/g이고, 4 사이클에서 600mAh/g이며, 5 사이클에서 576mAh/g이 된다.
- [0079] <실시예 7: 상온용 Na/S 전지용 액상형 양극의 제조>
- [0080] 도 9 내지 도 11에 도시된 상온형 Na/S 전지의 액상형 양극의 제조 방법에 대해서 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [0081] 먼저, 양극활물질을 용해시킬 수 있게 전해액에 일정량의 Li_2S_8 조성을 갖는 물질이 되도록 하여 이것을 양극용 액상 전극으로 이용한다.
- [0082] 실시예 1과 2에 의해서 제조된 황 양극 및 황 펠트 양극은 양극활물질을 용해시킬 수 있게 전해액을 첨부하여 상온형 Na/S 전지의 액상용 전극으로 이용할 수도 있다.
- [0083] 도 9 및 도 10은 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 상온형 Na/S 전지의 단면 구조를 설명하기 위한 단면도이다.
- [0084] 도 9를 참고하면, 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 상온형 Na/S 전지의 구조를 살펴보면 다음과 같다. 본 상온형 Na/S 전지는 소듐 음극(410), 고분자가 코팅된 나트륨-이온-전도성 멤브레인(혹은 무기 고체 전해질)(430), 액상 황양극(900)을 포함할 수 있다.
- [0085] <실시예 8: 고분자 코팅층을 가진 나트륨-이온-전도성 멤브레인과 액상형 양극을 이용한 상온용 Na/S 전지의 제조 및 충방전>
- [0086] 또 다른 실시예인 상온형 Na/S 전지는 도 11에 도시된 상온형 Na/S를 기본으로 사용한다. 즉, 도 11에 도시된 상온형 Na/S 전지의 양극은 실시예 2에 개시된 양극에 양극 활물질을 녹일 수 있는 전해액을 첨가하여 제조된 액상양극을 이용하였다. 전해질로는 실시예 4에 개시된 전해질을 사용하였다. 음극으로는 금속 소듐을 용해할 수 있는 용액을 사용하여 액상음극을 이용하였다.
- [0087] 셀의 조립은 3차원 집전체(혹은 카본 펠트)를 가진 양극을 넣고 양극 활물질을 녹일 수 있는 용액을 넣어 액상형 양극을 제조한다. 그 위에 코팅한 나트륨-이온-전도성 멤브레인(430)을 적층한 뒤, 음극용 집전체 카본펠트를 올리고 그곳에 소듐을 용해시킨 용매를 첨부하여 셀을 조립한다.
- [0088] 도 12는 실시예 8에 의해 제조된 Na/S 전지의 충·방전 결과와 사이클 특성을 나타내고 있다. 도 12의 좌측 도면은 초기 충전과 방전 곡선을 나타내고, 도 12의 우측 도면은 10 사이클 동안의 사이클특성을 나타낸다.
- [0089] 도 12를 참고하면, 도 12의 (a)에서 실시예 8에 의해서 제조된 PVdF 고분자 코팅층과 액상의 양극을 이용한 Na/S 전지의 초기 충전 특성을 살펴보면, 실시예 4 및 6에 의해 제조된 전지와 유사하게 1.8V에서 시작되고, 600mAh/g에서 2.4 V를 넘어서는 것을 확인할 수 있다.
- [0090] 실시예 8에 의해서 제조된 PVdF 고분자 코팅층과 액상의 양극을 이용한 Na/S 전지의 초기 방전 특성을 살펴보면, 2.7V에서 시작되고, 670mAh/g에서 1V로 떨어지게 된다. 도 12를 참고하면, PVdF 고분자 코팅층과 액상의 양극을 사용한 실시예 8의 경우에 충·방전 특성이 실시예 4, 6의 Na/S 전지와 유사함을 확인할 수 있다.
- [0091] 도 12의 (b)는 실시예 8과 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0092] 도 12의 (b)를 참고하면, 충전(charge) 사이클은 1 사이클에서 641mAh/g 이고, 2 사이클에서 621mAh/g 이며, 3 사이클에서 631mAh/g이고, 5 사이클에서 615mAh/g이며, 10 사이클에서 577mAh/g이 된다.
- [0093] 방전(discharge) 사이클은 1 사이클에서 671mAh/g이고, 2 사이클에서 628mAh/g 이며, 3 사이클에서 634mAh/g이

고, 5 사이클에서 617mAh/g이며, 10 사이클에서 578mAh/g이 된다.

[0094] 또 다른 액체 전극을 사용한 것으로는 도 9에 도시된 것과 같이 양극부에 양극 활물질이 용해된 액상 양극(900)만을 사용하고 음극은 고체 전극을 사용한 Na/S 전지와 도 10에 도시된 것과 같이 음극부에 음극 활물질이 용해된 액상 음극(1000)만을 사용하고 양극은 고체 전극을 사용한 Na/S 전지로 구성이 가능하다. 이것은 음극과 양극 모두 액체 전극을 사용한 실시예 8과 또 다른 것이다.

[0095] 여기에 사용되는 고분자가 코팅된 나트륨-이온-전도성 멤브레인(430)의 경우 한 면만을 사용하는 것도 포함된다.

[0096] 상온형 Na/S 전지에서 나트륨-이온-전도성 멤브레인에 코팅된 고분자 코팅층은 나트륨-이온-전도성 멤브레인의 강도를 증가시킬 뿐만 아니라 소듐 이온의 이동이 가능하도록 경로를 제공하며, 전극과 나트륨-이온-전도성 멤브레인의 반응을 막는 역할을 한다.

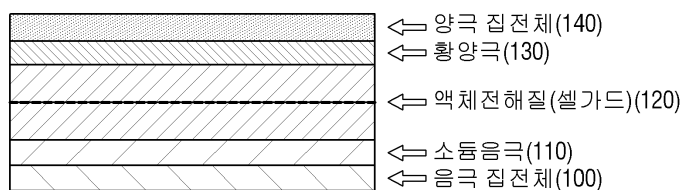
[0097] 비록 본 발명의 예시적인 실시예 및 적용예가 도시되고 설명되었더라도, 본 발명의 기술적 사상의 범위를 벗어나지 않는 범위에서 많은 변화 및 수정이 가능하고, 이러한 변형은 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있습니다. 따라서, 설명된 실시예는 예시적이지 제한적인 것이 아니며, 본 발명은 첨부된 상세한 설명에 의해서 제한되는 것이 아니지만 청구항의 기술적 범위 내에서 수정가능하다.

부호의 설명

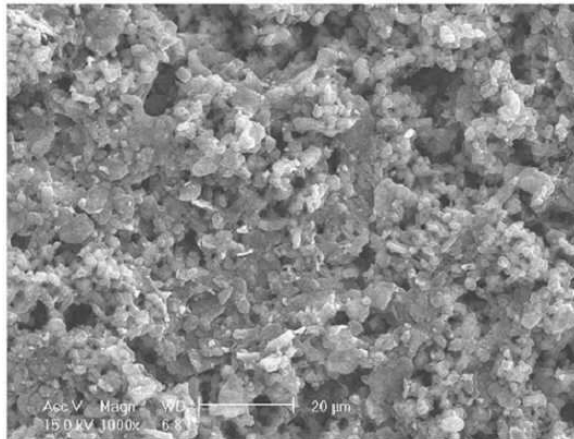
[0098]	400: 음극 집전체	410: 소듐음극
	420: 제1 고분자 코팅막	430: 나트륨 이온전도성 멤브레인
	440: 제2 고분자 코팅막	450: 황양극
	460: 양극 집전체	900: 액상 양극
	910: 양극 3차원 집전체	920: 집전체 겸 케이스 2
	1000: 액상 음극	1010: 음극 3차원 집전체
	1020: 집전체 겸 케이스 1	

도면

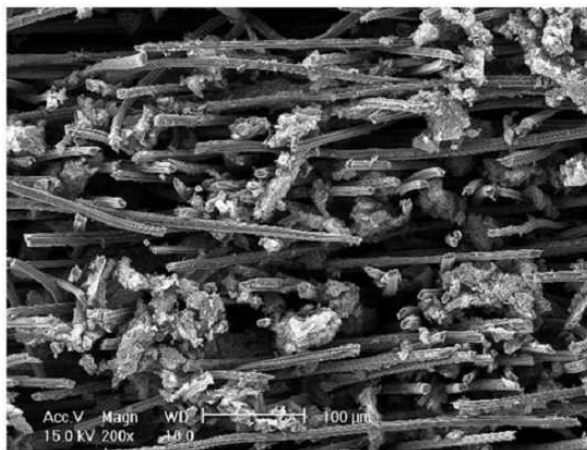
도면1



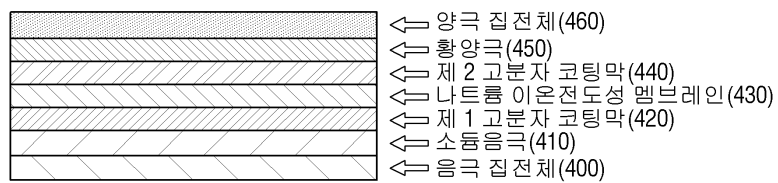
도면2



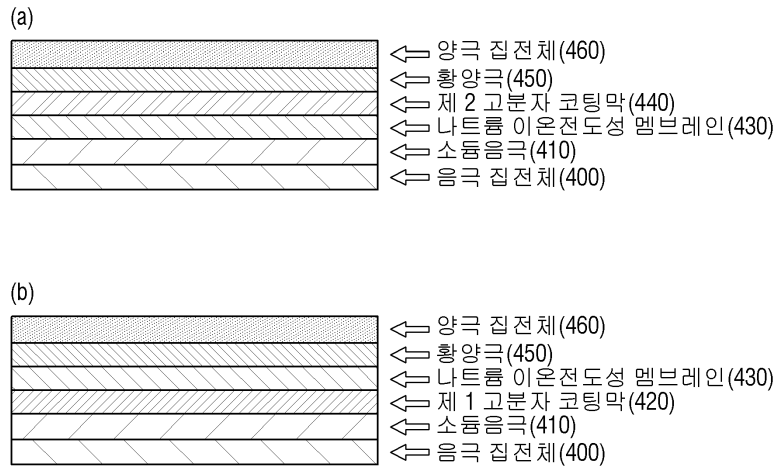
도면3



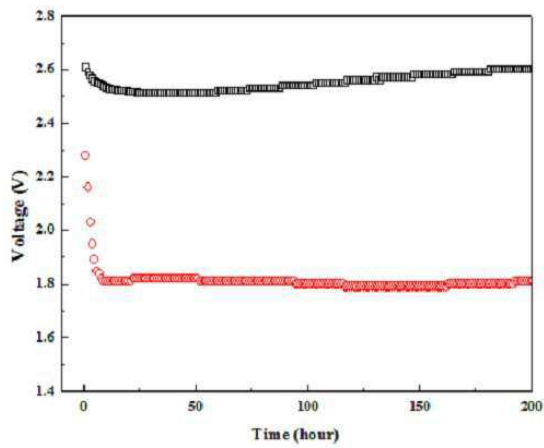
도면4



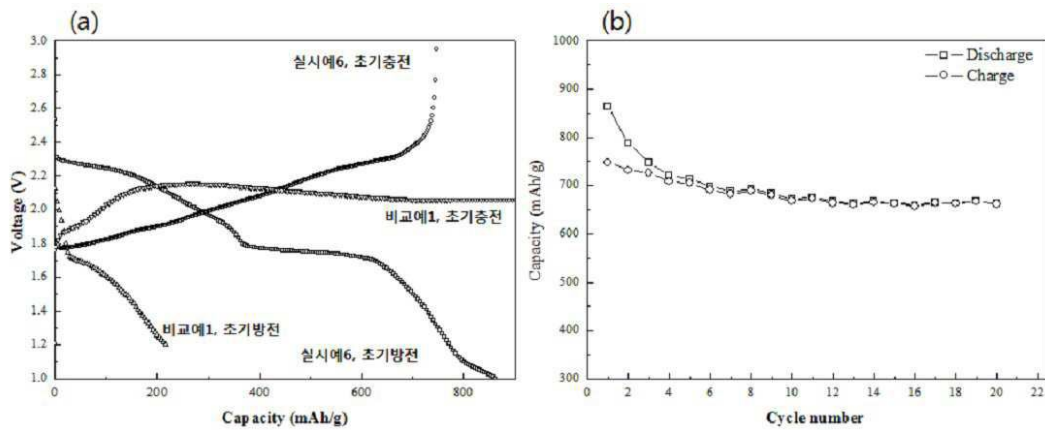
도면5



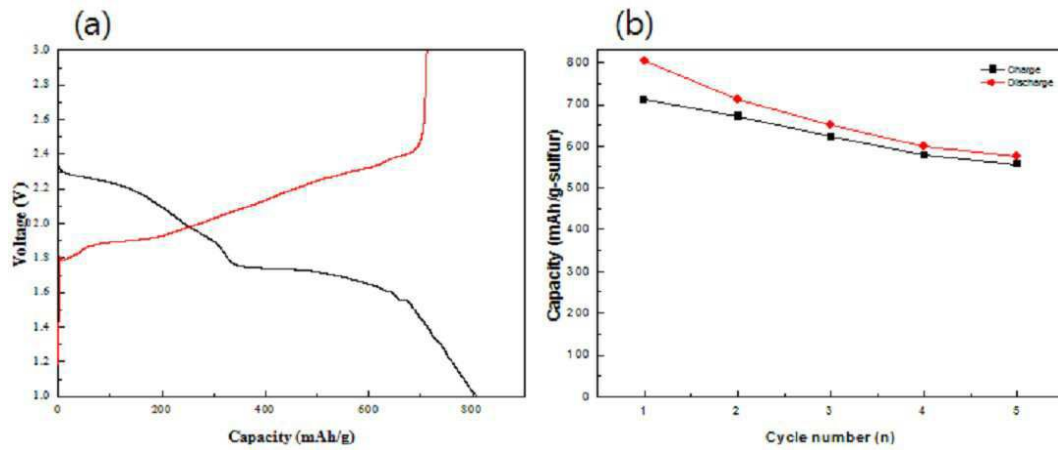
도면6



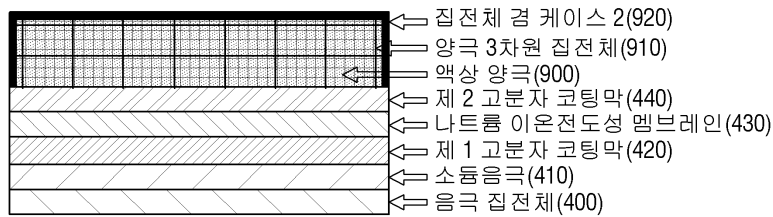
도면7



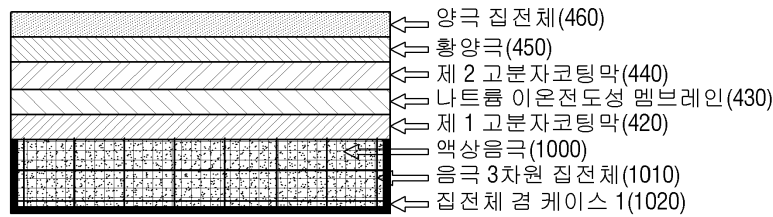
도면8



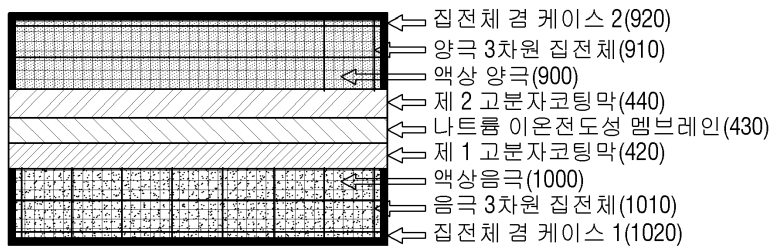
도면9



도면10



도면11



도면12

