



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0159748
(43) 공개일자 2022년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 12/08 (2015.01) H01M 4/90 (2006.01)
H01M 8/0234 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 12/08 (2019.01)
H01M 4/9041 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0067745
(22) 출원일자 2021년05월26일
심사청구일자 2021년05월26일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
강석주
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
임은미
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
문건대
경상남도 양산시 물금읍 새실로 53, 104동 203호
(양산물금 이지더원 1차)
(74) 대리인
특허법인 무한

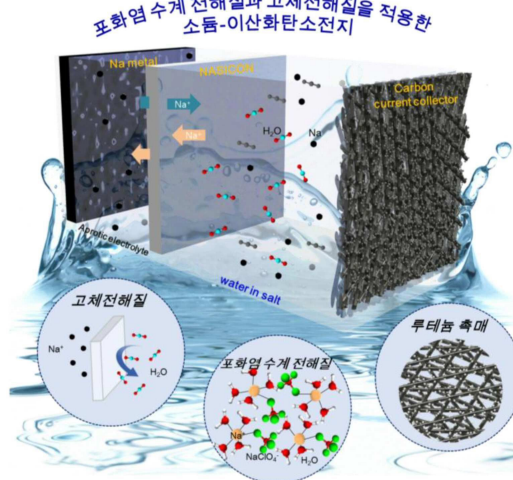
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 소듐-이산화탄소 전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 소듐-이산화탄소 전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 소듐 기반 애노드; 전이금속 촉매를 포함하는 탄소 소재 집전체를 포함하는 캐소드; 상기 애노드 및 상기 집전체 사이에 소듐-계열의 초이온 전도성 분리막; 및 상기 분리막과 상기 집전체 사이에 포화염-수계 전해질; 을 포함하는 것인, 소듐-이산화탄소 전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 8/0234 (2013.01)
H01M 2300/0002 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
H01M 2300/0085 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415167877
과제번호	20194010201890
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성(R&D)
연구과제명	도시광산의 회소금속 재자원화 기술 고급트랙
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한양대학교 산학협력단
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109840
과제번호	2019R1A2C2007311
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	뒤틀린 나노카본 기반 도전재가 없는 고 에너지, 고 출력밀도 음극 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

소듐 기반 애노드;
전이금속 촉매를 포함하는 탄소 소재 집전체를 포함하는 캐소드;
상기 애노드 및 상기 집전체 사이에 소듐-계열의 초이온 전도성 분리막; 및
상기 분리막과 상기 집전체 사이에 포화염-수계 전해질;
을 포함하는 것인,
소듐-이산화탄소 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 탄소 소재 집전체는, 다공성 탄소 소재 집전체이며,
상기 탄소 소재 집전체는, 탄소, 그래핀, 탄소나노튜브(CNT) 및 탄소나노파이버(CNF)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,
소듐-이산화탄소 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 전이금속 촉매는, 상기 탄소 소재 집전체의 표면에 담지되고,
상기 전이금속 촉매는, 0.01 mg 내지 0.5 mg의 집적량으로 담지된 것인,
소듐-이산화탄소 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 전이금속 촉매는, 상기 탄소 소재 집전체 표면 상에서 전이금속 전구체를 줄-발열하여 합성된 것인,
소듐-이산화탄소 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 전이금속 촉매는, 2 nm 내지 10 nm 입자 크기를 포함하고, 루테튬을 포함하는 것인,
소듐-이산화탄소 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 소듐-계열의 초이온 전도성 분리막은, 나시콘을 포함하고,

상기 소듐-계열의 초이온 전도성 분리막은, 나시콘 필름; 나시콘 호일; 또는 나시콘, 전해액 및 겔화제를 포함하는 나시콘 겔 필름; 인 것인,

소듐-이산화탄소 전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 나시콘은, Na-Zr-Si-P-O계의 복합산화물, Y 도핑된 Na-Zr-Si-P-O계의 복합산화물 및 Fe 도핑된 Na-Zr-Si-P-O계의 복합산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

소듐-이산화탄소 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 포화염-수계 전해질은, NaPF_6 , NaBF_4 , NaClO_4 , NaAsF_6 , NaCF_3SO_3 , $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, NaTFSI , NaFSI , Na_2SiF_6 , NaSbF_6 및 NaAlCl_4 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 소듐 염을 포함하는 것인,

소듐-이산화탄소 전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 포화염-수계 전해질은 1 m 초과 및 17 m 이하 의 농도(몰랄 농도)를 포함하는 것인,

소듐-이산화탄소 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 애노드 및 상기 분리막 사이에 비양자성 전해질을 포함하고,

상기 비양자성 전해질은, $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, Na_2SiF_6 , NaSbF_6 , NaAlCl_4 , $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, NaPF_6 , NaBF_4 및 NaClO_4 염으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상; 및 유기용매;를 포함하는 것인,

소듐-이산화탄소 전지.

청구항 11

소듐 금속을 포함하는 애노드를 준비하는 단계;

전이금속 촉매를 포함하는 탄소 소재 집전체를 제조하는 단계;

상기 애노드 및 초이온 전도성 분리막을 조립하는 단계;

상기 조립된 분리막 상에 상기 집전체를 조립하는 단계; 및
상기 분리막 및 상기 집전체 사이에 포화염-수계 전해질을 주입하는 단계;
를 포함하는,
소듐-이산화탄소 전지의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 탄소 소재 집전체를 제조하는 단계는,
다공성 탄소 소재 집전체를 준비하는 단계;
상기 집전체 상에 전이금속 전구체를 코팅하는 단계; 및
상기 전이금속 전구체가 코팅된 상기 집전체에 8 A 내지 10 A 전류 및 1 초 내지 5 초 시간 동안 줄-발열하여 전이금속 입자를 형성하는 단계;
를 포함하는 것인,
소듐-이산화탄소 전지의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,
상기 애노드 및 초이온 전도성 분리막을 조립하는 단계 이후에,
상기 애노드 및 상기 초이온 전도성 분리막 사이에 비양자성 전해액을 주입하는 단계; 를 더 포함하는 것인,
소듐-이산화탄소 전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 소듐-이산화탄소 전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 알칼리 금속 기반의 이차전지 중 소듐-공기 전지는, 약 1,108 Wh/Kg의 이론적 용량을 가진다. 현재까지 개발된 소듐-공기 전지는 유기 용매 기반 전해액의 가격, 휘발성 및 폭발성에 따른 안정성 문제를 가지며 또한 충, 방전 과정에서 유기 용매 기반 전해액에서 발생하는 비가역적 부반응으로 이차전지의 안정성 및 효율 손실이 야기된다. 즉, Li-O₂ 전지는 이론상 가장 높은 비 에너지(3,500 W h kg⁻¹)를 제공하지만 Li₂O₂ 방전 생성물과 비양자성 전해질 사이의 용량 감소 반응(parasitic reaction)으로 인해 발생하는 열악한 전기화학적 가역성으로 인하여 개발을 저해하고 있다. 따라서 높은 OER(high oxygen evolution reaction)/ORR(oxygen reduction reaction) 비율과 낮은 비용의 Na-O₂ 전지는 Li-O₂ 전지의 잠재적으로 대체할 수 있는 가능성이 높다.

[0003] 2013 년에 Hartmann et al.에 의해 비양자성 전해질이 있는 Na-O₂ 전지의 성공적인 시연 이후 다양한 음극과 유기 전해질을 사용하여 Na-O₂ 전지의 전기 화학적 성능을 향상시키기 위해 상당한 연구가 진행되었다. 스마트하고 혁신적인 소재가 사이클과 쿨롱 효율(Coulombic efficiency) 측면에서 상당한 진전을 이루었지만 NaO₂의 불안정한 방전 생성물은 비양자성 전해질에서 지속적인 분해로 인해 여전히 해결해야 하는 문제로 남아있다. Na-O₂ 전지에서 높은 OER/ORR 비율을 달성하려면 연속적인 방전-충전과정이 필수적이다. Na-O₂ 방전 생성물의 자체

분해를 방지하기 위해 CO₂ 가스를 캐소드(cathode) 재료로 사용하는 Na-CO₂ 전지가 개발되었다: $4\text{Na} + 3\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ (2.35 V vs. Na/Na+)의 전기 화학적 반응을 바탕으로 안정적인 방전 생성물(Na₂CO₃)이 집전체에 형성되고 유지된다.

[0004] 소듐-이산화탄소 전지 같은 경우에는 이산화탄소 캡처 능력이 뛰어나고 희소금속인 리튬을 대체할 수 있을 것으로 기대되지만 현재는 매우 작은 전류 값에서만 구동이 가능하다는 문제점을 가진다. 즉, 탄소 집전체 상에 존재하는 절연성 Na₂CO₃ 염은 느린 전자 전달을 나타내고 전기화학적 성능을 점진적으로 저하시킬 수 있다. 충전 과정에서 Na₂CO₃ 분해는 높은 과전압이 요구되고, 이는 비양자성 전해질이 분해되어 사이클 안정성을 저하시키기 때문에, 고전류밀도 작동을 상당히 제한시킨다. 따라서, MWCNT, 전이금속산화물, 및 귀금속과 같은 스마트 촉매가 전하 전위를 줄이고 전류 밀도를 높이기 위해 개발되었다. 실제로 탄소 집전체에서 제조된 Ru 촉매는 Na-CO₂ 및 Li-CO₂ 전지 모두에 사용될 때 유망한 결과를 나타낸다. Na₂CO₃ 분해의 정확한 경로는 아직 파악하기 어렵지만, Ru 나노 입자의 강력한 촉매 효과가 Na-CO₂ 전지의 전기 화학적 성능을 향상시키는 것으로 보고되었다. 그러나, 고비용의 가연성 비양자성 전해질(flammable aprotic electrolytes)은 비용 효율적인 Na 금속 기반 CO₂ 전지를 생산하는 데 바람직하지 않고, 대체 전해질로 Li- 및 Na-이온 전지에 대해 최근에 개발된 비용 효율적이고 불연적인 초고농축 수성 전해질(“(water-in-salt) 전해질”)이 제안되었다. 그럼에도 불구하고, Li 및 Na와 같은 알칼리 금속의 반응성이 높기 때문에 알칼리 금속과 반응하는 용매화되지 않은 물 분자(unsolvated water molecules)를 포함하고 있기 때문에 WiS 전해질을 직접 사용하지 못하고 있다. 이에 따라, 비용 효율적이고 고출력으로 운전 가능한 Na-CO₂ 전지 개발에 대한 요구가 높아지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 가격이 저렴한 포화염 수계 전해질과 고체 전해질, 및 루테튬 촉매를 캐소드 재료로 사용하여 비용 효율적이고, 성능 및 안정성이 향상된 소듐-이산화탄소 전지를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명은, 본 발명에 의한 소듐-이산화탄소 전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따라, 소듐 기반 애노드; 전이금속 촉매를 포함하는 탄소 소재 집전체를 포함하는 캐소드; 상기 애노드 및 상기 집전체 사이에 소듐-계열의 초이온 전도성 분리막; 및 상기 분리막과 상기 집전체 사이에 포화염-수계 전해질; 을 포함하는 것인, 소듐-이산화탄소 전지에 관한 것이다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소 소재 집전체는 다공성 탄소 소재 집전체이며, 상기 탄소 소재 집전체는, 탄소, 그래핀, 탄소나노튜브(CNT) 및 탄소나노파이버(CNF)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전이금속 촉매는 상기 탄소 소재 집전체의 표면에 담지되고, 상기 전이금속 촉매는 0.01 mg 내지 0.5 mg의 집적량으로 담지된 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전이금속 촉매는, 상기 탄소 소재 집전체 표면 상에서 전이금속 전구체를 줄-발열하여 합성된 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전이금속 촉매는, 2 nm 내지 10 nm 입자 크기를 포함하고 루테튬을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 소듐-계열의 초이온 전도성 분리막은 나시콘을 포함하고, 상기 소듐-계열의 초이온 전도성 분리막은, 나시콘 필름; 나시콘 호일; 또는 나시콘, 전해액 및 겔화제를 포함하는 나시콘 겔 필름; 인 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 나시콘은, Na-Zr-Si-P-O계의 복합산화물, Y 도핑된 Na-Zr-Si-P-O계의 복합산

화물 및 Fe 도핑된 Na-Zr-Si-P-O계의 복합산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 포화염-수계 전해질은, NaPF_6 , NaBF_4 , NaClO_4 , NaAsF_6 , NaCF_3SO_3 , $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, NaTFSI , NaFSI , Na_2SiF_6 , NaSbF_6 및 NaAlCl_4 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 소듐 염을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 포화염-수계 전해질은 1 m 초과 및 17 m 이상의 농도(몰랄 농도)를 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 애노드 및 상기 분리막 사이에 비양자성 전해질을 포함하고, 상기 비양자성 전해질은, $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, Na_2SiF_6 , NaSbF_6 , NaAlCl_4 , $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, NaPF_6 , NaBF_4 및 NaClO_4 염으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상; 및 유기용매; 를 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 소듐 금속을 포함하는 애노드를 준비하는 단계; 전이금속 촉매를 포함하는 탄소 소재 집전체를 제조하는 단계; 상기 애노드 및 초이온 전도성 분리막을 조립하는 단계; 상기 조립된 분리막 상에 상기 집전체를 조립하는 단계; 및 상기 분리막 및 상기 집전체 사이에 포화염-수계 전해질을 주입하는 단계; 를 포함하는, 소듐-이산화탄소 전지의 제조방법에 관한 것이다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소 소재 집전체를 제조하는 단계는, 다공성 탄소 소재 집전체를 준비하는 단계; 상기 집전체 상에 전이금속 전구체를 코팅하는 단계; 및 상기 전이금속 전구체가 코팅된 상기 집전체에 8 A 내지 10 A 전류 및 1 초 내지 5 초 시간 동안 줄-발열하여 전이금속 입자를 형성하는 단계; 를 포함하는 것인, 소듐-이산화탄소 전지의 제조방법에 관한 것이다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 애노드 및 초이온 전도성 분리막을 조립하는 단계 이후에, 상기 애노드 및 상기 초이온 전도성 분리막 사이에 비양자성 전해액을 주입하는 단계; 를 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명은, 기존 유기 용매 기반 전해질의 가격, 휘발성 및 폭발성에 따른 안정성 문제를 해결하고, 수계 전해액의 낮은 전기화학적 안정성 문제를 동시에 해결할 수 있는 포화염 수계 전해액과 고체 전해질을 적용한 소듐-이산화탄소 전지 시스템을 제공하고, 상기 전지의 탄소계 캐소드 소재에 줄-발열을 활용하여 루테튬 촉매를 적용하여, 과전압을 줄이고 장수명의 성능을 나타내는 소듐-이산화탄소 전지를 실현시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 포화염 기반 수계 전해질과 고체 전해질인 나시콘을 적용한 소듐-이산화탄소 전지 모식도를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 포화염 기반 수계 전해질(water-in-salts)의 전기화학적 안정성 테스트 결과를 나타낸 것으로, (a) NaClO_4 염 기반 수계 전해질의 농도별 LSV 테스트 결과, (b) 1 m, (c) 10 m, (d) 17 m NaClO_4 염 기반 수계 전해질의 LSV 측정 시, 발생하는 가스 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 2에 따른 포화염 기반 소듐-이산화탄소 전지 성능 평가 결과를 나타낸 것으로, (a) 탄소 양극재를 이용한 전압-용량 그래프, (b) 및 (c) 충방전 과정에서 탄소 집전체의 EDX 및 SEM 측정 결과이고, (d) 충전 시, LSV 측정을 통한 이산화탄소 발생 테스트 결과를 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) 도 3의 포화염 기반 소듐-이산화탄소 전지의 높은 전류 값을 이용하여 순간적으로 높은 온도가 발생시켜 Ru 전구체를 환원시켜 Ru 금속으로 합성시키는 방법의 공정 및 (b) 내지 (e) 합성된 Ru 금속의 특성 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 4의 루테튬 촉매 기반 양극재를 도입한 포화염 기반 소듐-이산화탄소 전지 성능 평가를 나타낸 것으로, (a) 루테튬 촉매 기반 양극재를 이용한 전압-용량 그래프 및 (b) 충전 시, LSV 측정을 통한 이산화탄소 발생 테스트 결과를 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 5의 루테튬 촉매 기반 양극재를 도입한 포화염 기반 소듐-이산화탄소 전지 수명 평가를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0024] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0025] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0026] 이하, 본 발명의 소듐-이산화탄소 전지 및 이의 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 본 발명은, 소듐-이산화탄소 전지에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 소듐-이산화탄소 전지는, 수계 전해질과 고체 전해질을 적용하고, CO₂를 활용하고 에너지 저장 전지 기능을 제공할 수 있다. 상기 소듐-이산화탄소 전지는, 소듐 기반 애노드(anode); 탄소 소재 집전체를 포함하는 캐소드(cathode); 초이온 전도성 분리막; 및 포화염-수계 전해질(Saturated water-in-salt)을 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 소듐 기반 애노드는, 본 발명의 전지에서 음극부에 해당되며, 소듐 금속, 소듐 산화물, 소듐-전이금속 산화물, 소듐 합금, 소듐 할로겐화물(NaX; X는, 플루오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)에서 선택된다.) 중 적어도 하나를 포함하는 음극재를 포함하고, 바람직하게는 소듐 금속일 수 있다. 즉, 본 발명에 의한 전지 시스템은, 수계 전해질 및 고체 전해질을 적용하여 애노드 구성 성분으로 가격이 저렴한 소듐 금속의 직접적인 사용이 사용이 가능하다. 상기 애노드는, 필름, 호일 등과 같은 기판 형태 또는 겔 형태의 소듐 기반 재료로 구성될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소 소재 집전체를 포함하는 캐소드(cathode)는, 본 발명의 전지 시스템에서 양극부에 해당되며, 상기 탄소 소재 집전체는 전이금속 촉매를 포함할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 예로, 상기 탄소 소재 집전체는, 상기 탄소 소재는, 탄소 물질, 그래핀, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 흑연, 비정질 탄소, 천연 흑연, 인조 흑연, 활성탄, MCMB(mesoCarbon microbead), 탄소나노섬유(CNF); 및 석탄 타르 피치(coal tar pitch), 석유계 피치(petroleum pitch) 및 유기 재료(organic material) 중 적어도 하나의 원료로 열처리하여 만든 탄소계 물질로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 집전체는, 다공성 탄소 소재 집전체이며, 탄소 소재로 이루어진 메쉬, 매트, 펠트, 부직웹 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0031] 본 발명의 일 예로, 상기 전이금속 촉매는, 상기 탄소 소재 집전체 표면 상에 표면에 담지(또는, 코팅)된 것으로, 본 발명의 소듐-이산화탄소 전지 시스템에서 상기 전이금속 촉매의 적용에 의해서 과전압(Overpotential)을 줄이고, 50일 이상 구동 가능한 장수명을 제공할 수 있다. 상기 전이금속 촉매는, 상기 탄소 소재 집전체 표면 상에서 전이금속 전구체를 줄-발열(Joule heating)하여 합성되며, 상기 줄-발열 방법은, 촉매의 결정성과 입자 크기를 미세하게 조절하여 집전체 상에 나노크기의 촉매를 담지시킬 수 있다. 또한, 상기 줄-발열 방법으로 전이금속 촉매를 도입하여 전기 화학적 안정성을 개선시키고 충전 공정 동안 전해질 성능 저하 없이 또는 최소화하여 안정적인 전지 작동 및 성능 유지를 제공할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 예로, 상기 전이금속 촉매는 0.01 mg 내지 0.5 mg의 집적량으로 담지된 것일 수 있다. 상기 집적량 범위에 포함되면 응집없이 나노입자 상태로 유지하는데 유리할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 예로, 상기 전이금속 촉매는, 10 nm 이하; 또는 2 nm 내지 10 nm 입자 크기를 포함하고, 상기 입자는 구형일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 예로, 상기 전이금속 촉매는, 루테튬, 이리듐, 백금, 팔라듐, 금, 은, 코발트, 구리, 철, 망간, 세륨, 니켈 및 몰리브덴으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 루테튬을 포함할 수 있다.

- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 소듐-계열의 초이온 전도성 분리막은, 상기 애노드 및 상기 집전체 사이에 위치하고, 이는 포화염 수계 전해질과 전해질의 수분입자로부터 캐소드를 보호하고, 전지의 과전압을 줄이고, 수명 안정성을 개선시킬 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 예로, 상기 소듐-계열의 초이온 전도성 분리막은 나트륨 초이온 전도체인 나시콘(NASICON; Na super ionic conductors)을 포함하고, 상기 나시콘은, Na-Zr-Si-P-O계의 복합산화물, Y 도핑된 Na-Zr-Si-P-O계의 복합산화물 및 Fe 도핑된 Na-Zr-Si-P-O계의 복합산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, $\text{Na}_{1+x}\text{Si}_x\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($1.6 < x < 2.4$ 인 실수), Y 또는 Fe가 도핑 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, Y 또는 Fe 도핑된 $\text{Na}_{1+x}\text{Si}_x\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($1.6 < x < 2.4$ 인 실수)일 수 있다. 상기 나시콘은, β 알루미나 또는 β 알루미나와 더 혼합되어 적용될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 예로, 상기 소듐-계열의 초이온 전도성 분리막은, 나시콘 필름; 나시콘 호일; 또는 나시콘, 전해액 및 겔화제를 포함하는 나시콘 겔 필름; 이고, 상기 분리막의 두께는, 1 mm 이하일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 포화염-수계 전해질(Saturated water-in-salt)은, 상기 고체 전해질과 상기 집전체 사이에 위치하고, "WiS(water-in-salt) 전해질"로 불리는 초농축 전해질이며, 넓은 전기 화학적 안정성 윈도우, 저렴한 가격으로 비용 효율성 및 불연성(non-flammability)을 제공할 수 있다. 하지만, WiS 전해질에 존재하는 자유 물 분자(free water molecules)는, 다양한 Na-가스 전지의 애노드(anode)로 매우 풍부하고 저렴한 Na 금속 사용에 방해하는 문제점이 있다. 본 발명은, 상기 고체 전해질과 하기에 언급되는 전이금속 촉매를 포함하는 탄소계 집전체를 적용하여 상기 포화염-수계 전해질에 의한 효율 저하와 같은 낮은 전기화학적 안정성을 해결하고, 소듐 기반, 특히 소듐 금속의 애노드 재료로 활용할 수 있는 포화염-수계 전해질을 포함하는 고출력 소듐-이산화탄소 전지를 제공할 수 있다. 더욱이, 상기 포화염-수계 전해질의 적용으로 기존의 유기 용매 기반 전해질의 높은 가격, 휘발성 및 폭발성에 따른 안정성과 가격 경쟁력을 개선시킬 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 예로, 상기 포화염-수계 전해질은, 소듐-함유 전도성염을 포함하고, NaCF_3SO_3 , NaPF_6 , NaBF_4 , NaClO_4 , NaSbF_6 , NaAlCl_4 , NaAsF_6 , NaCF_3SO_3 , $(\text{CnF}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{XNa}$ 의 염(X가 산소 및 황으로부터 선택되는 경우 $m = 1$, X가 질소 및 인으로부터 선택되는 경우 $m = 2$, X가 탄소 및 규소에서 선택되는 경우 $m = 3$), $\text{NaN}(\text{CnF}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ (n은 1 내지 20의 정수), $\text{NaC}(\text{CnF}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ 및 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NaC}$, $(\text{CnF}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 NaPF_6 , NaBF_4 , NaClO_4 , NaAsF_6 , NaCF_3SO_3 , $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, NaTFSI , NaFSI , Na_2SiF_6 , NaSbF_6 및 NaAlCl_4 에서 선택되고, 더 바람직하게는 NaClO_4 일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 예로, 상기 포화염-수계 전해질은, 상기 소듐 염이 석출되는 농도 이전인 포화 농도까지 적용될 수 있으며, 모든 염이 물분자와 결합되는 가능성을 높이기 위해서, 예를 들어, 1 m 초과 및 17 m 이하의 농도(몰랄 농도)를 포함할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 캐소드 및 상기 분리막 사이에 상기 비양자성 액체 전해질을 더 포함할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 예로, 상기 비양자성 액체 전해질은, 비양자성 액체 전해질 및 나트륨-함유 전도성 염을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 나트륨-함유 전도성 염은, NaCF_3SO_3 , NaPF_6 , NaBF_4 , NaClO_4 , NaSbF_6 , NaAlCl_4 , NaAsF_6 , NaCF_3SO_3 , $(\text{CnF}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{XNa}$ 의 염(X가 산소 및 황으로부터 선택되는 경우 $m = 1$, X가 질소 및 인으로부터 선택되는 경우 $m = 2$, X가 탄소 및 규소에서 선택되는 경우 $m = 3$), $\text{NaN}(\text{CnF}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ (n은 1 내지 20의 정수), $\text{NaC}(\text{CnF}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$, $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NaC}$, $(\text{CnF}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$, 나트륨 비스-(옥살라토)보레이트, 나트륨 다이플루오로(옥살레이트)보레이트, 나트륨 이미드 등일 수 있다. 바람직하게는 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, Na_2SiF_6 , NaSbF_6 , NaAlCl_4 , $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, NaPF_6 , NaBF_4 및 NaClO_4 일 수 있다. 예를 들어, 상기 비양자성 액체 전해질은, 비양자성 전해질 용매를 포함하고, 예를 들어, 비양자성 액체 또는 중합체를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 비양자성 액체 또는 중합체는, 글리콜 다이에테르, 에틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 에틸메틸 카르보네이트, 메틸프로필 카르보네이트, 메틸 이소프로필 카르보네이트, 메틸부틸 카르보네이트, 에틸프로필 카르보네이트, 에틸 이소프로필 카르보네이트, 에틸부틸 카르보네이트, 아세토나이트릴(acetonitrile, ACN), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME), 비닐렌 카르보네이트, 비양자성 겔 중합체 등

일 수 있다. 또한, 프로필렌 카르보네이트 및 부틸렌 카르보네이트 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명은 상기 언급한 구성 외에 전지의 운전 및 작동하기 위한 구성을 더 포함할 수 있으며, 이는 본 발명의 목적을 벗어나지 않는다면 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 부품 및 재료를 사용할 수 있다.

[0044] 본 발명은, 본 발명에 의한 소듐-이산화탄소 전지의 제조방법에 관한 것을, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 소듐 금속을 포함하는 애노드를 준비하는 단계; 전이금속 촉매를 포함하는 탄소 소재 집전체를 제조하는 단계; 애노드 및 초이온 전도성 분리막을 조립하는 단계; 조립된 분리막 상에 상기 집전체를 조립하는 단계; 및 분리막 및 집전체 사이에 포화염-수계 전해질을 주입하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 소듐 금속을 포함하는 애노드를 준비하는 단계는, 상기 언급한 애노드를 준비하고, 애노드 및 초이온 전도성 분리막을 조립하는 단계는 접착제 등을 사용하여 애노드 및 초이온 전도성 분리막을 조립하여 밀봉하고, 상기 애노드 및 초이온 전도성 분리막을 조립하는 단계 이후에 상기 애노드 및 상기 초이온 전도성 분리막 사이에 비양자성 전해액을 주입하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소 소재 집전체를 제조하는 단계는, 다공성 탄소 소재 집전체를 준비하는 단계; 상기 집전체 상에 전이금속 전구체를 코팅하는 단계; 및 상기 전이금속 전구체가 코팅된 상기 집전체에 1 A 이상; 5 A 이상; 또는 8 A 내지 10 A 전류 및 1초 이상; 2초 이상; 1초 내지 10초; 또는 1초 내지 5초 시간 동안 줄-발열하여 전이금속 입자를 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 탄소 소재 집전체를 제조하는 단계는, 상기 언급한 다공성 탄소 소재 집전체를 준비하고 상기 집전체를 상기 전이금속 전구체 용액 내에 침지(딥핑)한 상태에서 전류를 가하여 상기 집전체 표면 상에 나노크기의 전이금속 촉매를 담지시킬 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 예로, 상기 코팅은, 딥 코팅, 스핀 코팅, 분사 코팅 등을 이용할 수 있고, 상기 코팅하는 단계 이후에 실온 내지 100 °C 온도 및 1분 내지 10 시간 동안 건조할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조립된 분리막 상에 상기 집전체를 조립하는 단계; 및 분리막 및 집전체 사이에 포화염-수계 전해질을 주입하는 단계는, 상기 조립된 분리막 상에 집전체를 위치시켜 예폭시 접착제 등을 이용하여 밀봉하고, 상기 분리막 및 상기 집전체 사이에 포화염 수계 전해질을 주입할 수 있다.

[0049] **실시예**

[0050] **(1) WiS 전해질의 제조**

[0051] 무수 과염소산 나트륨(NaClO_4) 염은 “Alfa Aesar(Korea)”에서 구입하고, NaClO_4 용액은 molality (용매 킬로그램 당 염의 몰수, m으로 표시)에 의한 농도로 제조되었다. 1 m, 10 m, 17 m 및 20 m 수성 전해질 용액은 실온에서 탈이온수 (18.2 M Ωcm at 25 °C, Milli-Q) 내에서 NaClO_4 염의 적절한 양을 용해시켜 제조하였다.

[0052] **(2) Ru@carbon 집전체의 제조**

[0053] Ru 나노 입자는 줄-발열 방법(Joule heating method)에 의해 탄소 집전체에서 합성하였다. 도 3을 참조하면, 탄소 집전체(Av-Carb P50 및 FuelCellStore)와 $\text{RuCl}_3\text{H}_2\text{O}$ 염은 FuelCellStore 및 Sigma-Aldrich (Korea)에서 구입하였다. 탄소 집전체를 5-20 mg/mL RuCl_3 수용액에 10 초 동안 담근 다음 오븐에서 60 °C에서 12 시간 동안 건조하여 잔류 용매를 제거하였다. RuCl_3 주입된 탄소 집전체($1.5 \times 2 \text{ cm}_2$ 크기)는 Ar-충전 글러브 박스에 DC 전원 공급 장치(TDP-3010B, TOYOTECH, Korea)를 사용하여 1 ~ 5 초 동안 8 A에서 로딩되었다.

[0054] **(3) WiS 및 NASICON-기반 Na-CO₂ 셀 조립체**

[0055] 변형된 2465-형 코인 셀을 사용하여 WiS 및 NASICON 기반 Na-CO₂ 셀을 준비하여 애노드 및 캐소드 구성 요소가 물리적으로 분리되도록 하였다. 나트륨 트리플루오로 메탄설포네이트(NaOTf , Sodium trifluoromethanesulfonate, 98 %) 및 테트라에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TEGDME, tetraethylene glycol dimethyl ether, $\geq 99 \%$)는 애노드 비양자성 전해질을 제조하기 위해 Sigma Aldrich (Korea)에서 구입하였다. Na 금속 (직경 = 16mm)을 집전체에 배치하고 TEGDME 중 NaOTf 의 1M 전해질 용액을 이어서 주입하였다. 변형된 2465-형 코인 셀은 Ar-충진된 글로브 박스($<0.1 \text{ ppm O}_2$ 및 H_2O) 내에서 자체 제작된 장치를 사용하여 NASICON 세라페이더($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{SiPO}_{12}$; diameter = 16 mm, thickness = 1 mm; 4 TO ONE Energy Co., Korea)로 밀봉하였다. 직경과 높이가 각각 13 mm 및 12 mm 인 석영관을 예폭시 접착제를 사용하여 2465-형 코인 셀에 부착하여 WiS 전

해질을 포함하는 캐소드 부분으로 사용하였다. 마지막으로 탄소 집전체(직경 = 12.5mm)를 NASICON에 놓고 17 M NaClO₄ 전해질 수용액(100 μ L)을 주입하였다.

[0056] (4) 이산화탄소 전지 성능 평가

[0057] 하이브리드 Na-CO₂ 전지 내에서 방전 및 방전-충전 생성물(specific capacity of 500 mAh g⁻¹($\pm$ 50 μ A for 10 h)을 확인하기 위해서, 사용된 탄소 집전체는 DME (1,2-dimethoxyethane)으로 세척되어 측정 이전에 초포화된 NaClO₄ 전해질을 제거하고 SEM 및 EDX를 측정하였다.

[0058] 전기화학적 성능 측정: LSV 테스트는, 스캔 속도가 0.05 mV s⁻¹인 DEMS 시스템을 사용하여 다양한 NaClO₄ 수용성 용액 농도에서 WiS의 전기화학적 범위를 측정하였다. DEMS 시스템에 대한 자세한 내용은 이전 보고서에 설명되어있다(K. Baek, J.G. Lee, A. Cha, J. Lee, K. An, S.J. Kang, Chemically impregnated NiO catalyst for molten electrolyte based gas-tank-free LiO₂ battery, J. Power Sources 402 (2018) 68-74). 갈바노스태틱 측정은 컴퓨터로 제어된 전지 측정 시스템 (WBCS 3000, WonATech, Korea, and VMP3 Multichannel Workstation, BioLogic)을 사용하였다.

[0059] 도 1은, (c) Na 금속/Na 초이온전도체(NASICON) 분리막/탄소 집전체와 WiS(water-in-salt) 전해질로 구성된 하이브리드 Na-CO₂ 전지의 개략도이다.

[0060] 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 농도별 수계 전해질의 전기화학적 안정성 테스트 결과를 나타낸 것으로, (a) 1 m(빨간색), 10 m(파란색) 및 17 m(녹색) NaClO₄ 수용액의 선형 스위프 전압 전류법(LSV) 플롯이며, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(TEGDME) 중 NaCF₃SO₃(NaOTf)의 1 M 용액을 애노드 전해질로 사용하고, 삽입된 사진은 하이브리드 셀의 사진이다. (b) 1 m, (c) 10 m 및 (d) 17 m NaClO₄ 수용액의 해당하는 DEMS(Differential Electrochemical Mass Spectrometry) 결과가 포함된 LSV 플롯이며, 스캐닝 속도는 0.05 mV s⁻¹이고, (b, c, d)의 삽입된 그래프는, 메인 패널에서 확대된 H₂ 플롯이다.

[0061] 도 2는, 소듐 금속/NASICON/탄소 집전체 셀(애노드 영역에 TEGDME 중 1 M NaCF₃SO₃(NaOTf)의 비양자성 전해질을 사용함)을 사용하여 1-17 m 농도를 갖는 NaClO₄ 수계 전해질 용액의 안정성을 평가하였고, 수계 전해질의 농도가 증가함에 따라 LSV 커브에서 전기화학적 안정성이 확대되는 것을 확인할 수 있다. 초고농도 17 m NaClO₄ 수계 전해질인 3.45 V(1.33-4.78 V vs. Na/Na⁺)의 전기화학적 안정성 윈도우를 나타내고 있다. 수계 전해질을 사용하지 않는 Na-CO₂ 전지는 충방전 공정 동안에 안정성이 심각하게 악화되는 것을 확인할 수 있다.

[0062] 도 2의 (b) 내지 (d)에서 이와 상응하는 DMES(Differential Electrochemical Mass Spectrometry) 결과에서, H₂ 발생의 지연을 나타내어 잘 용해된 물 분자가 고농축 17 m NaClO₄ 수성 전해질에 존재함을 시사한다. 수계 전해질 농도에 관계없이 약 4.20 V의 전위에서 CO₂ 발생을 관찰했는데, 이는 탄소 집전체의 분해에 따른 것이고, 이는 셀 성능 전하를 방지하기 위해서 전하 전위가 4.20 V의 탄소 분해 전위보다 낮은 것을 선호할 수 있다.

[0063] 도 3에서 (a) 500 mAhg⁻¹의 비용량으로 측정된 하이브리드 Na-CO₂ 전지의 갈바노스태틱 방전-충전 곡선이다. (b) 방전된 집전체에 대한 EDX(Energy dispersive X-ray) 원소 매핑 (위) 및 방전된 집전체에 대한 Na의 해당 스펙트럼(아래)이다. Na의 해당 스펙트럼 (아래). 삽입도는 탄소 집전체의 SEM 이미지이다. (c) 방전-충전 공정 전 (하단) 및 후 (상단) 탄소 집전체의 SEM 이미지이다. (d) LSV 프로파일 및 해당 DEMS 결과이며, 셀은 분석 전에 CO₂ 환경에서 500 mAh g⁻¹의 용량으로 방전되고, 스캐닝 속도는 0.05 mV s⁻¹이다.

[0064] 도 3의 (b) 및 (c)에서 탄소 집전체에 방전 생성물이 형성된 것을 확인할 수 있으며, 이는 Na₂CO₃ 염의 대표적인 원형 형태가 방전 과정에서 탄소 섬유에 형성된 것이다. EDX 원소 맵핑 결과에서 탄소 집전체에서 Na₂CO₃ 염을 확인할 수 있다. 충전 과정 후 Na₂CO₃가 탄소 집전체에서 완전히 분해되는 것을 관찰할 수 있다(도 3의 (b)). 충전 과정에서 Na₂CO₃의 분해를 확인하기 위해 해당 DEMS 측정이 가능한 LSV를 수행하였다. 도 3의 (d)에서 볼 수 있듯이 CO₂ 가스는 약 4.05V의 전위에서 발행하였으며, WiS 전해질에서 Na₂CO₃의 분해 전위는 H₂ 발생 전위

및 탄소 집 전체 분해 전위(4.20 V)보다 낮지만 4.05 V의 높은 전하 전위는 탄소 전류 집전체에 근접한 수치이다.

[0065] 도 4는, (a) 줄-발열 방법으로 탄소 집전체에 Ru 나노 입자를 제조하는 개략적인 공정을 나타낸 것이다. (b) 다양한 줄-발열 시간을 갖는 탄소 집 전체에서 Ru 나노 입자의 입자 크기 분포 프로파일: 1 초 (빨간색), 3 초 (네이비) 및 (c) 5 초 (녹색)이며, 10 mg/mL RuCl₃ 수계 전해질이 사용되었다. (b) 다양한 줄-발열 시간에 따라 탄소 집전체 상에 Ru 나노입자의 입자 크기 분산 프로파일이며: 1s (red), 3s (navy) 및 (c) 5s (green). 10 mg/mL RuCl₃ 수계 전해질이 사용되었다. (c) 줄-발열(3초 동안 8A)된 탄소 집전체의 XPS Ru3p결과이다. (d) 3초 동안 8A에서 줄-발열된 탄소 집전체의 HRTEM 이미지이다. 삽입도는 결정화된 Ru 입자의 고분해 이미지이다. (e) Ru의 EDX 원소 매핑 및 STEM(scanning transmission electron microscopy) 이미지 (삽입)이다.

[0066] 도 4의 줄-발열 방법으로 사용하여 Na-CO₂ 전지의 과전압을 낮추기 위해서 나노 크기의 Ru 촉매를 탄소 전류 집 전체 상에 합성하였다. 줄-발열 방법은, 5 초 동안 대면적으로 촉매를 생성할 뿐만 아니라 나노입자 크기를 정밀하게 조절할 수 있다.

[0067] 도 4에 나타난 바와 같이, 물 내 5-20 mg/mL의 RuCl₃ 용액을 탄소 집전체에 주입한 이후에 진공 오븐에서 60 °C에서 12 시간 동안 건조하고, 8 A의 높은 직류(DC)가 Ar이 채워진 글러브 박스에서 1 ~ 5 초 동안 $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$ 크기의 전류 집전체에 가하였다. 다양한 RuCl₃ 용액 농도와 적용된 전류 시간에 따라 평가하였으며, DC 8 A를 3 초 동안 적용한 10 mg/mL RuCl₃ 용액은 탄소 집전체에 잘 분산된 Ru 결정을 확인할 수 있고, 이는 Ru3p XPS 스펙트럼으로도 확인할 수 있다. 줄-발열 후 Ru 결정의 존재는 HRTEM에 의해 추가로 확인되었으며, 약 3.6 nm Ru 나노 입자가 전체 탄소 집전체 표면을 균일하게 덮은 것을 확인할 수 있다. 또한, 단일 Ru 나노 입자의 고해상도 이미지는 Ru 결정의 (101)면에 해당하는 0.21 nm의 격자 무늬를 갖는다. 결정질 Ru 나노 입자의 형성은 STEM 이미지와 이에 상응하는 EDX 원소 맵핑에서도 확인할 수 있다. 본 발명은, Ru의 원소 맵핑에서 탄소 집전체 표면에 잘 정의된 Ru 나노 입자를 관찰하였고, 이는 시간에 따라 적용된 DC를 사용할 경우에 줄-발열 방법에 따라 제어 가능한 크기의 Ru 나노 입자를 효과적으로 생성할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0068] 도 5는, (a) 500 mAh g⁻¹의 비용량으로 측정된 Ru@carbon 집전체를 포함하는 Na-CO₂ 전지의 갈바노스태틱 전기 방전-충전 프로파일이다. (d) LSV 프로파일 및 해당 DEMS 결과이다. 셀은 분석 전에 CO₂ 환경에서 500 mAh g⁻¹의 용량으로 방전되고, 스캐닝 속도는 0.05 mV s⁻¹이다.

[0069] 도 5의 (a)에서 1.65 V (2.15 V-3.80 V vs. Na/Na⁺)의 전위 차이를 갖는 방전-충전을 확인할 수 있다. 전지는 충전 과정에서 Na₂CO₃ 분해에 대한 추가 증거는 해당 DEMS 측정과 함께 LSV에 의해 발견되었으며, 여기서 셀은 LSV를 수행하기 전에 CO₂ 가스 환경에서 방전된다. 500 mAhg⁻¹ 방전된 셀의 SEM 이미지는 Na₂CO₃ 염의 대표적인 구형 형태를 보여주며(도 3), 도 5의 (b)에서 Na-CO₂ 전지 내 Ru@carbon 집전체의 LSV 플롯과 해당 DEMS 측정은 발생 CO₂ 가스와 함께 3.69V에서 확인된다. 이러한 결과에서 Ru@carbon 집전체의 Na₂CO₃가 pristine 탄소 집전체 상의 Na₂CO₃보다 낮은 전위에서 분해되는 것으로 나타났으며, 이는 Ru가 Na₂CO₃ 분해를 촉진한다는 것을 의미한다. 특히, DEMS 결과에 의해 입증된 Na₂CO₃ 및 탄소의 다양한 분해 잠재력은 CO₂ 발생 선택성의 존재를 나타내며 Ru 촉매의 필수적인 역할을 보여줍니다. 더 중요한 것은 탄소 집 전체의 높은 분해 잠재력으로 인해 Na-CO₂ 전지의 정전류 충전 과정에서 전기 화학적으로 분해되지 않아 parasitic reaction을 완화하고 장기적인 안정성을 향상시킨다.

[0070] 도 6은, (a) Ru 촉매가 있는 (분홍색) 및 없는 (검색) Na-CO₂ 전지의 갈바노스태틱 방전-충전 사이클 거동이다. Ru@carbon 집전체를 포함하는 WiS 및 NASICON 기반 Na-CO₂ 전지의 사이클링 성능은 일련의 500 mAh g⁻¹ 방전 및 충전 프로세스를 통해 조사되었으며, 탄소 집전체에 Ru 촉매를 포함하거나 포함하지 않은 Na-CO₂ 전지의 갈바노스태틱 방전-충전 프로파일은 일정한 CO₂ 압력 하에서 수집되었다. Ru@carbon 전류 수집기는 pristine 탄소 집전체보다 긴 사이클 내구성(1,200 시간 (50 일) 이상)을 나타내고 있으며, 6의 (a)의 방전-충전 전위의 확대된 플롯은 Ru 촉매의 효과를 강조하는 pristine 탄소 집전체보다 Ru @carbon 집전체의 더 안정적인 전위 안정성을

보여준다. 즉, 이러한 결과에서 Ru@carbon 전류 집전체가 있는 WiS 및 NASICON 전해질 기반 Na-CO₂ 전지가 효율적인 CO₂ 활용 플랫폼 및 비용 효율적인 에너지 저장 셀을 제공할 수 있음을 확인할 수 있다.

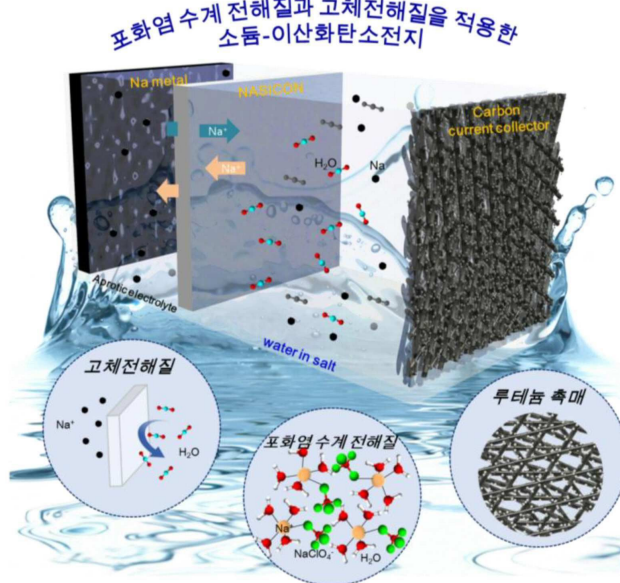
[0071] 본 발명은, WiS(water-in-salt) 전해질 및 NASICON 전해질 기반 Na-CO₂ 전지가 CO₂ 가스를 활용하고 에너지 저장 셀 역할이 가능하다는 것을 실험적으로 증명하였다. NASICON 분리막을 사용하여 비용 효율적인 애노드 재료로 Na 금속 및 캐소드 전해질로 WiS를 사용하는 하이브리드 Na-CO₂ 전지를 제작하였다. 이는 WiS (water-in-salt) 전해질 및 NASICON 분리막을 사용하면 심각한 전해질 분해없이 Na-CO₂ 전지를 작동하기 위한 전기화학적 윈도우를 확장할 수 있을 뿐만 아니라 Na 금속을 애노드(anode) 구성 요소로 성공적으로 사용하였다. 상응하는 DEMS 측정장치가 장착된 LSV는 WiS 농도가 증가함에 따라 H₂ 발생 지연을 직접 관찰하였다. 특히 수중 NaClO₄의 17 m 전해액은 H₂ 발생 전위를 효과적으로 지연시켜 심각한 전해질 분해없이 Na-CO 전지 작동을 가능하게 한다. 즉, 3.45V의 확대된 전기화학적 안정성 범위를 확인하였고, 그 결과 하이브리드 Na-CO₂ 전지는 Na₂CO₃의 형성 및 분해와 함께 적절한 방전-충전 플롯을 나타내고 있다.

[0072] 더욱이, 줄-발열(Joule Heating) 방법으로 합성된 탄소 집전체에 나노 크기의 Ru 촉매가 전지의 전기 화학적 성능을 더욱 향상시키는 것으로 확인되었다. 즉, Ru 촉매는 줄-발열에 의해 탄소 집전체에 통합되고, 이는 방전-충전 과전압을 낮추어 갈바노스태틱 충전 과정(galvanostatic charge process)에서 Na₂CO₃와 탄소 집전체 사이의 분해 선택성을 증가시켰다. 특히, Ru@carbon Na-CO₂ 전지를 사용하여 안정적인 사이클링 성능을 달성했으며, 상기 Ru 촉매를 Na-CO₂ 전지에 구현 가능성을 강조한다. 즉, Ru@carbon 집 전체가 장착된 Na-CO₂ 전지는 과전압 갭을 줄이고 충전 전위(charge potential)가 낮고 큰 변화없이 75 사이클(50 일) 이상의 긴 수명 유지성(cycle endurance)을 보여준다. 이러한 유망한 결과는 CO₂를 활용하고 에너지 저장 셀로 사용할 수 있는 비용 효율적인 WiS 기반 Na-CO₂ 전지의 잠재성을 보여준다. 따라서, 본 발명은, CO₂를 활용하고 비용 효율적인 에너지 저장 및 고성능의 Na-CO₂ 전지의 설계 전략을 제공할 수 있다.

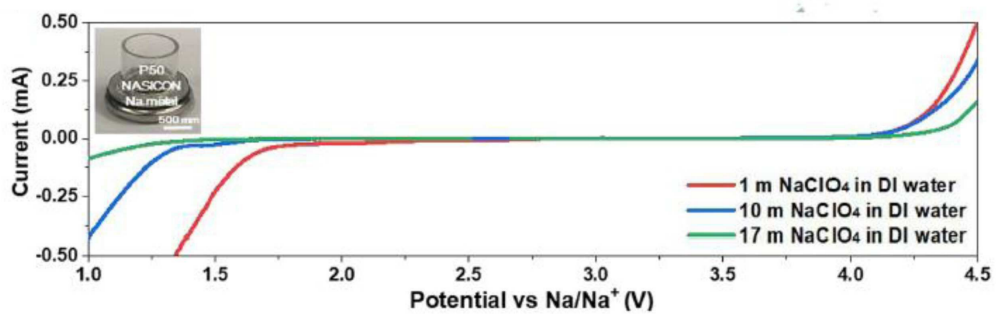
[0073] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

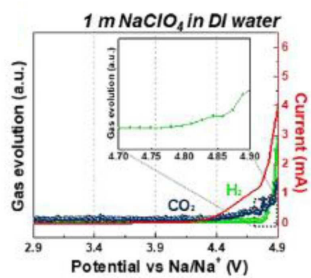
도면1



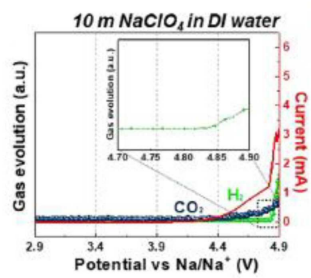
도면2



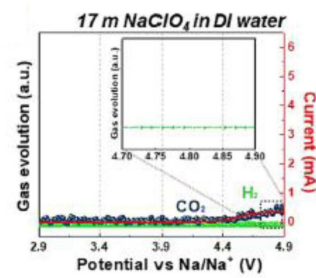
(a)



(b)

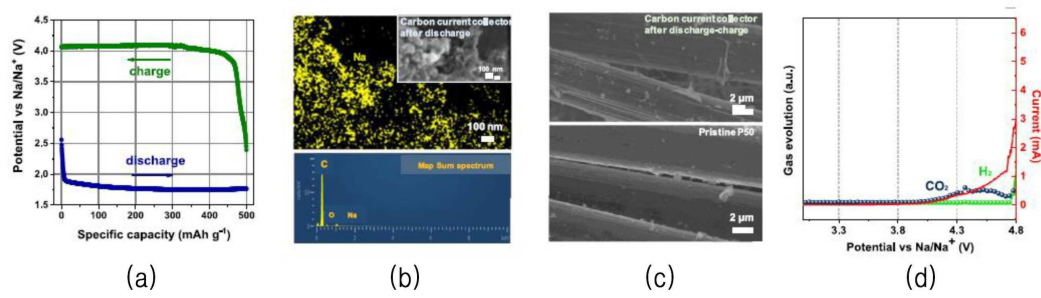


(c)

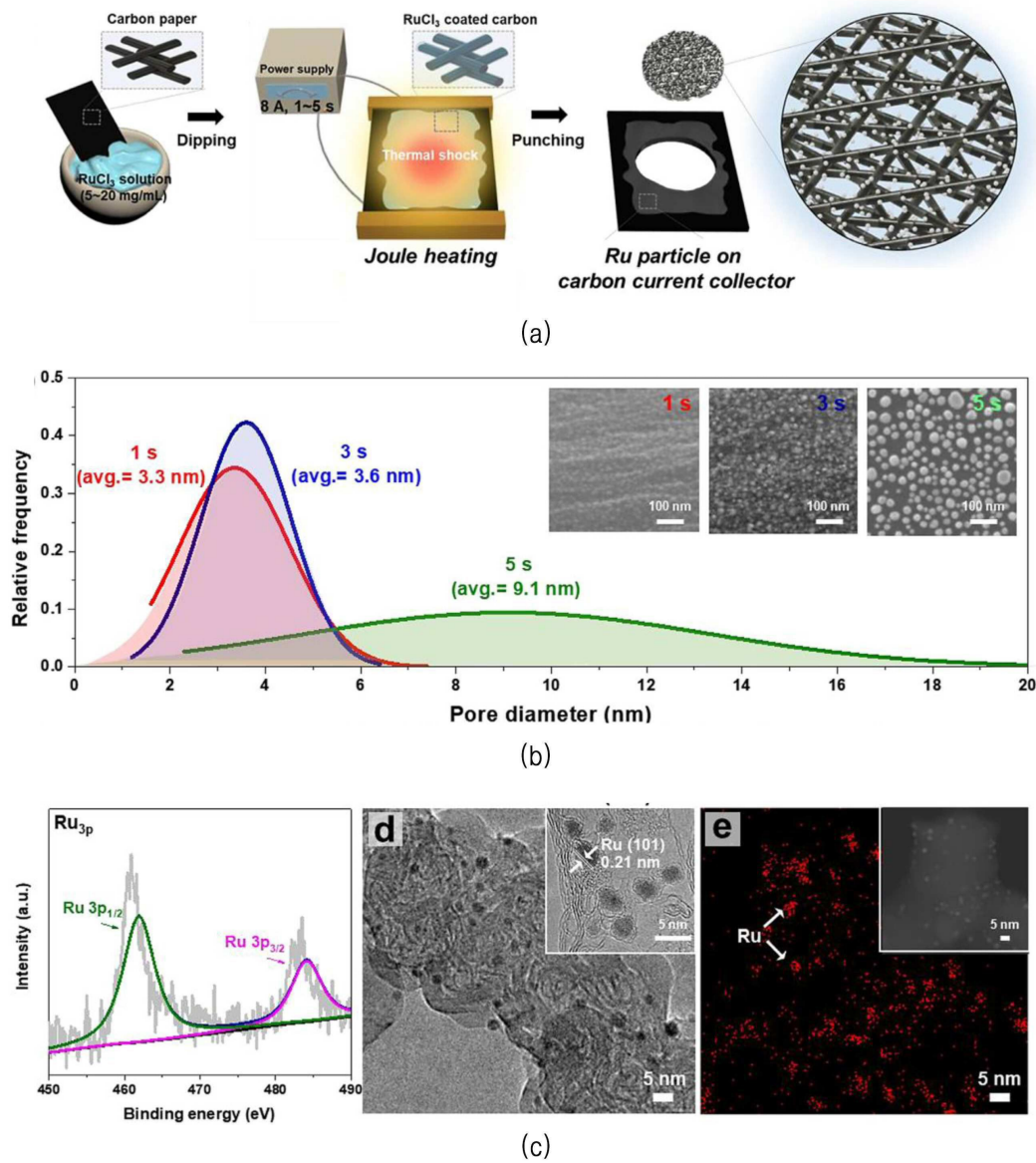


(d)

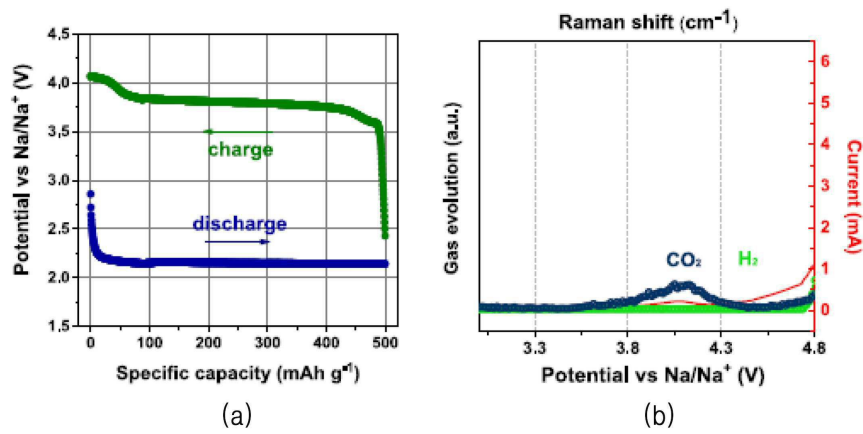
도면3



도면4



도면5



도면6

