



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0068117
(43) 공개일자 2018년06월21일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 10/0569</i> (2010.01) <i>H01M 10/054</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/0568</i> (2010.01) <i>H01M 4/134</i> (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 10/0569</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/054</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0169751
 (22) 출원일자 2016년12월13일
 심사청구일자 2016년12월13일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 최남순
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 이재기
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 리앤목특허법인</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **소듐전지용 전해액 및 이를 채운 소듐전지**

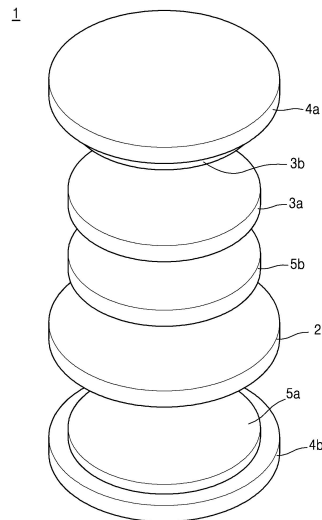
(57) 요약

글라임계 유기용매; 및

소듐염을 포함하고,

전체 전해액 중, 상기 소듐염의 몰농도는 3 내지 5 M인, 소듐전지용 전해액.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

Y02E 60/12 (2018.05)

(72) 발명자

이용원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이정민

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

청구범위

청구항 1

글라임계 유기용매; 및
소듐염을 포함하고,
전체 전해액 중, 상기 소듐염의 몰농도는 3 내지 5 M인, 소듐전지용 전해액.

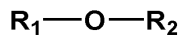
청구항 2

제 1 항에 있어서,
리튬염을 비함유하는, 소듐전지용 전해액.

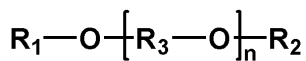
청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 글라임계 유기용매는 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는, 소듐전지용 전해액:

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 1 및 2 중,

상기 n은 1 내지 10 중 하나의 정수이고,

상기 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알케닐기, 및 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알키닐기 중에서 선택되고,

상기 R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알케닐렌기, 및 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알키닐렌기 중에서 선택되고,

치환된 C₁-C₆₀알킬기, 치환된 C₂-C₆₀알케닐기, 치환된 C₂-C₆₀알키닐기, 치환된 C₁-C₆₀알킬렌기, 치환된 C₂-C₆₀알케닐렌기, 및 치환된 C₂-C₆₀알키닐렌기의 치환기 중 적어도 하나는,

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기 및 C₁-C₆₀알콕시기 중에서 선택된다.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 글라임계 유기용매는 디메톡시에탄(DME), 디에틸렌 글리콜, 디메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 및 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 소듐전지용 전해액.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 글라임계 유기용매는 디메톡시에탄인 소듐전지용 전해액.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 소듐염은 소듐 퍼클로레이트(NaClO_4), 소듐 헥사플루오로포스페이트(NaPF_6), 소듐 테트라플루오로보레이트(NaBF_4), 소듐 비스(플루오로술포닐)이미드(NaFSI), 소듐 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(NaTFSI), 소듐 트리플루오로메탄술포네이트(NaSO_3CF_3), 소듐 비스(옥살레이토)보레이트(NaBOB), 소듐, 소듐 디플루오로옥살레이토보레이트(NaFOB)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 소듐전지용 전해액.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 소듐염은 NaFSI 인 소듐전지용 전해액.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 소듐염의 몰농도는 4 내지 5 M인 소듐전지용 전해액:

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 글라임계 유기용매는 소듐 양이온에 배위되는 소듐전지용 전해액.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트, 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 부틸렌카보네이트, 에틸프로피오네이트(EP), 에틸부티레이트, 아세토니트릴, 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 감마-발레로락톤, 감마-부티로락톤(GBL) 및 테트라하이드로퓨란으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함하는 소듐전지용 전해액.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 전해액의 이온 전도도는 25°C 에서 $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 이상인 소듐전지용 전해액:

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 전해액의 점도는 25°C 에서 120 cP 이상인 소듐전지용 전해액.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 전해액의 전기화학적으로 안정한 전위창(voltage window)은 4.9V 이하인 소듐전지용 전해액.

청구항 14

양극; 음극; 및

상기 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 소듐전지용 전해액을 포함하는 소듐전지.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 양극은 소듐 전이금속 산화물 또는 소듐 전이금속 불화물을 포함하는 소듐전지.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 양극은 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, 구리(Cu), 알루미늄(Al), 및 스테인리스 스틸(stainless steel) 중 선택된 하나 이상을 포함하는 소듐전지.

청구항 17

제 14 항에 있어서, 상기 음극은 소듐 메탈 음극을 포함하는 소듐전지.

청구항 18

산소 산화/환원 촉매, 도전성 재료 및 바인더를 포함하는 양극;

소듐 금속, 소듐 금속 기반의 합금 또는 소듐을 흡장, 방출할수 있는 물질을 포함하는 음극;

세퍼레이터 및

상기 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 소듐전지용 전해액을 포함하는 소듐 공기전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 소듐전지용 전해액 및 이를 채용한 소듐전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 비디오 카메라, 휴대폰, 노트북 PC 등 휴대용 전자기기의 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라, 그 구동용 전원으로서 사용되는 전지의 고용량화, 고에너지 밀도화에 대한 연구가 이루어지고 있다.

[0003] 리튬전지는 기존의 납축전지, 니켈-카드뮴전지, 니켈수소전지, 니켈아연전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3 배 정도 높고 급속 충전이 가능하기 때문에 상업용으로 많이 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 한정적인 리튬 광물 자원을 이용하는 문제, 그로 인한 높은 생산 단가의 문제 및 리튬의 높은 반응성으로 인한 안전성 문제 등으로 인하여, 리튬이차전지를 대체할 수 있는 새로운 전지 시스템이 요구되고 있다.

[0005] 소듐전지는 리튬전지와 비교하여 친환경적이고, 가격경쟁력이 우수하며, 에너지 저장 특성이 높기 때문에 전력 저장용 및 전기자동차용 등 중대형전지 용도로 활발히 연구되고 있다.

[0006] 하지만 소듐 메탈 혹은 소듐이 삽입된 음극은 높은 반응성을 가지며, 이러한 높은 반응성을 가지는 음극과 전해액의 접촉으로 인해 전해액의 분해가 발생하고 불안정하고 불균일한 피막이 형성된다. 이러한 전해액의 분해가 소듐이차전지의 반복적인 충/방전 과정에서 계속 일어나게 되면 전지 내 전해액의 고갈을 유도하여 더 이상 전지가 구동되지 않는다. 또한 음극 표면의 불균일한 피막조성으로 인하여 소듐 덴드라이트(dendrite)가 형성되고 이러한 덴드라이트는 전지내부에 전기적 단락을 일으켜 전지의 발화 등을 유도하여 안전성(safety)에 문제를 일으키게 된다.

[0007] 따라서 소듐 메탈 혹은 소듐이 삽입된 음극의 높은 반응성을 감소시켜 전지 내의 부반응을 억제하고, 전지의 가역성을 향상시킬 수 있는 기능성 전해액 조성 기술 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 한 측면은 전지의 전기화학적 반응의 가역성 및 안정성이 향상된 새로운 소듐전지용 전해액을 제공하는 것이다.

[0009] 다른 한 측면은 상기 전해액을 포함하는 소듐전지를 제공하는 것이다.

[0010] 또 다른 한 측면은 상기 전해액을 포함하는 소듐공기전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 한 측면에 따라,

[0012] 글라임계 유기용매; 및

[0013] 소듐염을 포함하고,

[0014] 전체 전해액 중, 상기 소듐염의 몰농도는 3 내지 5 M인, 소듐전지용 전해액 이 제공된다:

- [0015] 다른 한 측면에 따라
- [0016] 양극; 음극; 및
- [0017] 상술한 소듐전지용 전해액을 포함하는 소듐전지가 제공된다.
- [0018] 또 다른 한 측면에 따라,
- [0019] 산소 산화/환원 촉매, 도전성 재료 및 바인더를 포함하는 양극;
- [0020] 소듐 금속, 소듐 금속 기반의 합금 또는 소듐을 흡장, 방출할수 있는 물질을 포함하는 음극;
- [0021] 세퍼레이터 및
- [0022] 상술한 소듐전지용 전해액을 포함하는 소듐 공기전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0023] 한 측면에 따르면 전지의 전기화학적 반응의 가역성 및 안정성이 향상된 새로운 전해액을 사용함에 의하여 소듐 전지의 초기방전용량 및 수명특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 예시적인 일구현예에 따른 코인셀 형태의 소듐전지의 개략도이다.
- 도 2는 예시적인 일구현예에 따른 코인셀 형태의 소듐 공기전지의 개략도이다.
- 도 3은 소듐염의 농도에 따른 전해액(A) 내지 (C)의 상온 이온 전도도 및 점도를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 종래 전해액(1M NaPF₆, EC/PC(5/5))을 사용할 경우, 소듐 금속 전극 상에 형성되는 소듐 텐드라이트의 형성 메커니즘 및 소듐 텐드라이트에 따른 문제점을 나타내는 모식도이다.
- 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 전해액의 소듐 텐드라이트 형성 억제 원리를 나타내는 모식도이다.
- 도 6은 스테인리스 스틸(SS) 작동 전극에서의 NaFSI 물농도에 따른 전해액의 산화 안정성을 보여주는 그래프이다.
- 도 7은 알루미늄(Al) 작동 전극에서의 NaFSI 물농도에 따른 전해액의 산화 안정성을 보여주는 그래프이다.
- 도 8은 실시예 1 내지 3 및 비교예 3 내지 4의 전해액의 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) 그래프이다.
- 도 9는 전해액의 소듐 전착/탈리 반응을 나타내는 모식도이다.
- 도 10은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 5 내지 6에서 제조된 전해액의 소듐 이온 전착/탈리 반응의 첫번째 싸이클을 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 3 내지 4에서 제조된 전해액을 사용한 소듐/SS 전지의 초기 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.
- 도 12는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 5 내지 6에서 제조된 전해액을 사용한 소듐/SS 전지의 싸이클 횟수에 따른 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.
- 도 13은 실시예 4 내지 6 및 비교예 7 내지 9에 따른 양극 하프셀의 화성 충방전 그래프이다.
- 도 14는 실시예 6 및 비교예 7에 따른 양극 하프셀의 싸이클 당 방전 용량 유지율을 나타낸 그래프이다.
- 도 15는 실시예 6 및 비교예 7에 따른 양극 하프셀의 싸이클 당 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명의 구현예에 따른 소듐전지용 전해액 및 이를 포함하는 소듐전지 및 소듐 공기전지에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 본 명세서에서 별도로 표시하지 않으면 소듐전지 및 소듐 공기전지는 소듐이차전지를 의미한다.

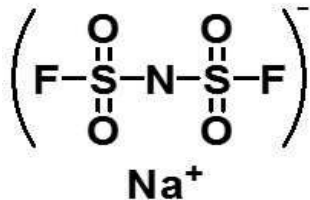
[0026] 일구현예에 따른 전해액은 글라임계 유기용매; 및 소듐염을 포함하고, 전체 전해액 중, 상기 소듐염의 몰농도는 3 내지 5 M이다. 예를 들어, 전체 전해액 중, 상기 소듐염의 몰농도는 4 내지 5 M일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 전체 전해액 중, 상기 소듐염의 몰농도는 4 초과 내지 5 M일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 상기 전해액은 리튬염을 포함유하는 것일 수 있다. 상기 복합망간산화물을 포함하는 양극활물질은 의도치 않은 극미량의 잔류 리튬(Li)을 제외하고는 의도적으로 리튬을 포함하지 않는다. 따라서, 상기 전해액은 리튬전지보다는 소듐전지에 더욱 효과적으로 사용될 수 있다.

[0028] 상기 전해액 중 소듐염은 소듐 퍼클로레이트(NaClO_4), 소듐 헥사플루오로포스페이트(NaPF_6), 소듐 테트라플루오로보레이트(NaBF_4), 소듐 비스(플루오로술포닐)이미드(NaFSI), 소듐 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(NaTFSI), 소듐 트리플루오로메탄술포네이트(NaSO_3CF_3), 소듐 비스(옥살레이토)보레이트(NaBOB), 소듐, 소듐 디플루오로옥살레이토보레이트(NaFOB)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0029] 예를 들어, 상기 소듐염은 NaFSI 일 수 있다. 구체적으로, 상기 NaFSI 는 하기 화학식 A와 같은 구조를 가진다:

[0030] <화학식 A>



[0031]

[0032] 상기 NaFSI 는 상기 화학식 A에서와 같이, 술포닐이미드기를 포함하고 있는데, 통상적으로 이러한 술포닐이미드기는 계면 저항을 낮출 수 있으며, 전해액의 점도를 줄여 이온 전도도를 높일 수 있지만, 산화 안정성이 낮아서 높은 반응성의 소듐 전극을 포함하는 소듐전지에는 사용되기 어려웠다.

[0033] 그러나, 본 출원의 발명자들은 수많은 연구와 실험을 거듭한 끝에, 상기 소듐염, 구체적으로 NaFSI 를 3M 이상, 바람직하게는 4M 이상의 고농도로 포함할 경우, 전해액과 소듐 메탈의 반응성을 감소시켜 전지 내 부반응을 억제하면서도, 전해액의 산화 안정성을 일정 수준 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

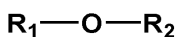
[0034] 상기 전해액 중 소듐염의 몰농도는 3 내지 5M일 수 있다. 예를 들어, 상기 전해액 중 소듐염의 몰농도는 4 내지 5M일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 상기와 같은 고농도의 소듐염은 종래의 환형 또는 선형 카보네이트계 유기용매에도 용해시켜 사용할 수 있으나, 메탈에 대한 안정성이 현저히 떨어진다.

[0036] 이에, 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구를 거듭한 끝에, 카보네이트계 유기용매가 아닌 글라임계 유기용매를 도입할 경우, 메탈에 대한 안정성이 좋은 전해액의 제조가 가능함을 밝혀내었다.

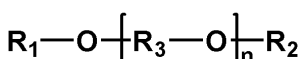
[0037] 일 구현예에 따르면, 상기 글라임계 유기용매는 하기 화학식 1 또는 2로 표시될 수 있다:

[0038] <화학식 1>



[0039]

[0040] <화학식 2>



[0041]

[0042] 상기 화학식 1 및 2 중,

[0043] 상기 n은 1 내지 10 중 하나의 정수이고,

[0044] 상기 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{60} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{60} 알케닐기, 및 치

환 또는 비치환된 C_2-C_{60} 알킬닐기 중에서 선택되고,

- [0045] 상기 R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{60} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{60} 알케닐렌기, 및 치환 또는 비치환된 C_2-C_{60} 알킬닐렌기 중에서 선택되고,
- [0046] 치환된 C_1-C_{60} 알킬기, 치환된 C_2-C_{60} 알케닐기, 치환된 C_2-C_{60} 알킬닐기, 치환된 C_1-C_{60} 알킬렌기, 치환된 C_2-C_{60} 알케닐렌기, 및 치환된 C_2-C_{60} 알킬닐렌기의 치환기 중 적어도 하나는,
- [0047] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60} 알킬기, C_2-C_{60} 알케닐기, C_2-C_{60} 알킬닐기 및 C_1-C_{60} 알콕시기 중에서 선택된다.
- [0048] 예를 들어, 상기 글라임계 유기용매는 디메톡시에탄(DME), 디에틸렌 글리콜, 디메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 및 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 글라임계 유기용매는 디메톡시에탄일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 일 구현예에 따르면, 상기 글라임계 유기용매는 소듐 양이온에 배위될 수 있다. 전술한 바와 같이, 글라임계 유기용매는 고농도의 소듐염을 용해시킬 수 있는데, 상기 글라임계 유기용매가 소듐염에서 해리된 소듐 양이온에 배위된 형태로 용해시킬 수 있다.
- [0050] 또한, 상기 전해액은 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트, 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 부틸렌카보네이트, 에틸프로피오네이트(EP), 에틸부티레이트, 아세토니트릴, 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 감마-발레로락톤, 감마-부티로락톤(GBL) 및 테트라하이드로퓨란으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 일 구현예에 따르면, 상기 전해액의 이온 전도도는 25°C 에서 1.0×10^{-6} S/cm 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 전해액의 이온 전도도는 25°C 에서 1.0×10^{-6} S/cm 이상 내지 5.0×10^{-2} S/cm 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 전해액의 이온 전도도는 25°C 에서 1.0×10^{-5} S/cm 이상 내지 5.0×10^{-2} S/cm 이하일 수 있다.
- [0052] 일 구현예에 따르면, 상기 전해액의 점도는 25°C 에서 120 cP 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 전해액의 점도는 25°C 에서 120 cP 이상 내지 600 cP 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 전해액의 점도는 25°C 에서 150 cP 이상 내지 600 cP 이하일 수 있다.
- [0053] 상기 전해액의 점도가 25°C 에서 600 cP 초과일 경우, 소망하는 수준의 이온 전도도를 달성하기 어려워, 전지 특성에 좋지 않은 문제점이 있다.
- [0054] 일 구현예에 따르면, 상기 전해액의 산화 안정성 전위는 4.9V이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 전해액의 전기화학적으로 안정한 전위창(voltage window)은 0.5V 이상 내지 4.9V 이하일 수 있다.
- [0055] 전술한 바와 같이, 상기 소듐염이 3M 이상의 고농도로 전해액에 포함됨에 따라, 산화 안정성이 향상될 수 있다.
- [0056] 이와 관련하여 도 3을 참조하면, 도 3은 소듐염의 농도에 따른 전해액(A) 내지 전해액(C)의 상온 이온 전도도 및 점도를 나타낸 그래프를 도시한다. 구체적으로, 디메톡시에탄(DME) 용매에 NaFSI를 첨가한 전해액(A), 소듐이차전지에 널리 쓰이는 에틸렌카보네이트(EC)/프로필렌카보네이트(PC)를 5:5로 혼합한 용매에 NaPF_6 를 첨가한 전해액(B) 및 DME 용매에 NaPF_6 를 첨가한 전해액(C)의 소듐염 농도에 따른 이온 전도도 및 점도의 변화가 도시된다.
- [0057] 전해액(A) 중 몰 농도가 1M으로 저농도일 경우, 15×10^{-3} S/cm의 이온 전도도를 가지고, 0.92 cP의 낮은 점도를 가지지만, 전해액의 산화 안정성이 매우 떨어지는 문제점이 있다. 그리고, NaFSI의 몰 농도가 증가하게 되면 이온 전도도는 감소하게 되고 점도는 증가하게 되는 문제점이 있다. 특히, 몰 농도가 5M일 경우, 약 0.6×10^{-3} S/cm의 이온 전도도를 가지고, 330.4 cP의 점도를 가지는데, 이는 NaFSI의 몰 농도가 증가할수록 전해액 내 해리되지 않은 소듐염의 양이 증가하여, 이온 전도도가 낮아지는 대신, 점도가 증가한 것이다. 하지만, 이러한 고농도의 소듐염 전해액은 산화 안정성을 크게 향상시키는 효과가 있다. 즉, 상기 전해액은 고농도의 소듐염을 포함함으로써, 소듐 메탈과 전해액 사이의 상호작용을 과량의 음이온이 방해하여, 메탈과 전해액 사이의

부반응을 효과적으로 억제할 수 있다.

- [0058] 반면에, 저농도의 소듐염을 포함하는 전해액에서는 메탈과 전해액 사이의 부반응으로 인해, 불안정한 부산물들이 많이 생성된다. 이러한 불안정한 부산물들은 전해액의 산화분해를 촉진시킨다. 따라서, 메탈과 전해액 사이의 부반응을 효과적으로 억제할 수 있는 고농도의 소듐염을 포함하는 전해액은 저농도의 소듐염을 포함하는 전해액에 비해 산화 안정성이 향상될 수 있다.
- [0059] 한편, 전해액(B)는 전해액(A)와 비교하여, 이온 전도도는 낮고 점도가 높다. 또한, 소듐염의 물 농도가 증가하더라도, 소듐염이 용매에 용해되기 어려운 바, 전해액의 산화 안정성을 그 이상 향상시키기는 어렵다.
- [0060] 또한, 소듐염으로 NaFSI가 아닌 NaPF₆를 사용한 전해액(C)의 경우, 물 농도가 2M 이상일 경우, 전해액이 상온에서 고체상으로 존재하게 되는데, 이는 PF₆⁻ 음이온의 대칭 구조로 인하여, 물 농도가 증가할수록 고체 결정 상을 형성하기 때문이다.
- [0061] 뿐만 아니라, 소듐전지에 상기 전해액이 사용되는 경우, 소듐 메탈과 전해액 간의 부반응을 효과적으로 억제하여, 소듐의 전착/탈리 반응의 가역성이 증가하며, 소듐 덴드라이트 형성을 감소시킬 수 있는데, 이러한 메커니즘과 자세한 내용에 대하여 도 4 및 도 5를 참조하여, 이하에서 보다 구체적으로 설명하나 이러한 설명은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 어떠한 경우에도 본 발명의 범위를 이러한 설명의 범위로 한정하는 것이 아니다.
- [0062] 도 4는 종래의 전해액(1M NaPF₆, EC/PC(5/5))을 소듐 금속 전극에 사용할 경우, 소듐 금속 전극 상에 형성되는 소듐 덴드라이트의 형성 메커니즘 및 소듐 덴드라이트에 따른 문제점을 모식적으로 도시한다.
- [0063] 구체적으로 도 4를 참조하면, 소듐 금속-전해액 계면의 불안정성으로 인해, 상기 소듐 금속과 전해액이 반응하며, 이러한 반응으로 인해 불균일한 SEI (Solid electrolyte interphase layer) 막이 전극의 표면 상에 형성된다. 상기 불균일한 SEI 막은 불균일한 소듐 이온의 탈리 및 전착 반응을 야기한다. 계속되는 충/방전 과정에서 상기 불균일한 소듐 이온의 전착 반응으로 인해 소듐 덴드라이트가 형성된다. 상기 소듐 덴드라이트는 음극부에서 떨어져 나와 전기화학적 비활성화된 소듐 (dead sodium)이 되며, 음극부에서 지속적으로 성장한 소듐 덴드라이트는 분리막을 관통하여 전기적 단락을 일으킨다. 결과적으로, 상기 소듐 덴드라이트로 인해, 용량 손실과 낮은 안정성의 문제점이 발생한다.
- [0064] 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 전해액의 소듐 덴드라이트 형성 억제 원리를 모식적으로 도시한다.
- [0065] 위에서 언급했듯이, 상기 전해액은 고농도의 소듐염을 포함하여, 소듐 메탈과 전해액 사이의 상호작용을 과량의 음이온이 방해하여, 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다. 이를 통해, 균일한 소듐 이온의 전착/탈리 반응이 가능하여, 소듐 덴드라이트의 형성이 억제된다. 뿐만 아니라, 전해액 내에 존재하는 과량의 소듐 양이온은 음극과 양극 사이의 소듐 양이온 이동 (mass transfer)을 용이하게 하는 이점이 있다.
- [0066] 다른 구현예에 따른 소듐전지는 양극; 음극; 및 상기에 따른 소듐전지용 전해액을 포함한다. 상기 소듐전지는 그 형태가 특별히 제한되지는 않으며, 소듐이온전지, 소듐이온폴리머전지, 소듐설퍼전지 등과 같은 소듐이차전지는 물론, 소듐일차전지도 포함한다.
- [0067] 예를 들어, 상기 소듐전지는 다음과 같은 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [0068] 먼저 양극이 준비된다.
- [0069] 예를 들어, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [0070] 상기 양극활물질은 소듐함유 금속산화물 또는 소듐 함유 금속불화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다.
- [0071] 예를 들어, 상기 소듐전지에서 상기 양극은 소듐 전이금속 산화물 또는 소듐 전이금속 불화물을 양극 활물질로 포함할 수 있다.
- [0072] 예를 들어, NaFeO₂, NaMnO₂, NaNiO₂ 및 NaCoO₂ 등의 NaM¹_aO₂로 표시되는 산화물, Na_{0.44}Mn_{1-a}M¹_aO₂로 표시되는 산화

물, $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{1-a}\text{M}^1_{a}\text{O}_{2.05}$ 로 표시되는 산화물(M^1 은 1종 이상의 전이 금속 원소, $0 \leq a < 1$); $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 및 $\text{Na}_2\text{Fe}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 등의 $\text{Na}_b\text{M}^2_c\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 으로 표시되는 산화물(M^2 는 1종 이상의 전이 금속 원소, $2 \leq b \leq 6$, $2 \leq c \leq 5$); $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 및 $\text{Na}_2\text{MnFeSi}_6\text{O}_{18}$ 등의 $\text{Na}_d\text{M}^3_e\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 로 표시되는 산화물(M^3 은 1종 이상의 전이 금속 원소, $3 \leq d \leq 6$, $1 \leq e \leq 2$); $\text{Na}_2\text{FeSiO}_6$ 등의 $\text{Na}_f\text{M}^4_g\text{Si}_2\text{O}_6$ 으로 표시되는 산화물(M^4 는 전이 금속 원소, Mg 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소, $1 \leq f \leq 2$, $1 \leq g \leq 2$); NaFePO_4 , $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 등의 인산염; NaFeBO_4 , $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{BO}_4)_3$ 등의 붕산염; Na_3FeF_6 및 Na_2MnF_6 등의 $\text{Na}_h\text{M}^5\text{F}_6$ 으로 표시되는 불화물(M^5 는 1종 이상의 전이 금속 원소, $2 \leq h \leq 3$) 등으로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 을 포함할 수 있다.

[0073] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0074] 예를 들어, 상기 양극은 전이금속 또는 이의 합금을 포함할 수 있다.

[0075] 예를 들어, 상기 양극은 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, 구리(Cu), 알루미늄(Al), 및 스테인리스 스틸(stainless steel) 중 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0076] 상기 도전재로는 고비표면적의 탄소재료, 예를 들면 카본블랙, 활성탄, 아세틸렌블랙, 흑연 미립자의 1종 또는 2종 이상을 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 기상성장 탄소, 또는 피치(석유, 석탄, 콜타르 등의 부생성물)를 고온에서 탄화시켜 제조한 섬유, 아크릴 섬유(Polyacrylonitrile)로부터 제조한 탄소섬유 등의 전기전도성 섬유도, 도전재로서 사용할 수 있다. 탄소섬유와 고비표면적의 탄소재료를 동시에 사용할 수 있다. 탄소섬유와 고비표면적의 탄소재료를 동시에 사용함에 의하여 전기전도성이 더욱 향상될 수 있다. 또한, 양극의 충방전 범위에서 산화되어 용해하지 않는 재료이며, 양극활물질에 비하여 전기저항의 낮은 금속계 도전재를 사용할 수 있다. 예를 들어 티탄, 금 등의 내식성 금속, SiC나 WC등의 카바이드, Si_3N_4 , BN등의 질화물을 사용할 수 있다. 그러나, 상기 양극제조에 사용되는 도전재는 반드시 상술한 것들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 도전재로 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0077] 상기 바인더로는 불소화합물의 중합체(즉, 불소계 중합체)를 사용할 수 있다. 상기 불소화합물은, 예를 들어, 불소화알킬($\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$)(메타)아크릴레이트, 퍼플루오로알킬(메타)아크릴레이트(예를 들어, 퍼플루오로도데실(메타)아크릴레이트, 퍼플루오로n-옥틸(메타)아크릴레이트, 퍼플루오로n-부틸(메타)아크릴레이트), 퍼플루오로알킬 치환 알킬(메타)아크릴레이트(예를 들어, 퍼플루오로헥실에틸(메타)아크릴레이트, 퍼플루오로옥틸에틸(메타)아크릴레이트), 퍼플루오로옥시알킬(메타)아크릴레이트(예를 들어, 퍼플루오로도데실옥시에틸(메타)아크릴레이트 및 퍼플루오로데실옥시에틸(메타)아크릴레이트 등), 불소화알킬($\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$)크로토네이트, 불소화알킬($\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$)말레이트, 불소화알킬($\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$)말레이트 푸마레이트, 불소화알킬($\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$)이타코네이트, 불소화알킬 치환 올레핀(탄소원자수 2~10, 불소 원자수 1~17), 예를 들면 퍼플루오로헥실에틸렌, 탄소수 2 내지 10 정도 및 불소 원자수 1 내지 20 정도의 이중 결합 탄소에 불소 원자가 결합한 불소화올레핀, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴 또는 헥사플루오로프로필렌 등을 사용할 수 있다.

[0078] 또한, 바인더로서 불소화합물과 불소원자를 포함하지 않는 에틸렌성 이중 결합을 포함하는 단량체와의 공중합체를 사용할 수 있다.

[0079] 또한, 바인더로서 비불소계 중합체를 사용할 수 있다.

[0080] 상기 비불소계 중합체는 불소를 포함하지 않는 중합체이다. 예를 들어, 비불소계 중합체는, 불소 원자를 포함하지 않는 에틸렌성 이중 결합을 포함하는 단량체의 부가중합체일 수 있다. 이러한 단량체는, 예를 들면 (시클

로)알킬($C_1 \sim C_{22}$)(메타)아크릴레이트(예를 들어, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 옥타데실(메타)아크릴레이트 등); 방향족고리 함유(메타)아크릴레이트(예를 들어, 벤질(메타)아크릴레이트, 페닐에틸(메타)아크릴레이트 등); 알킬렌글리콜 또는 디알킬렌글리콜(알킬렌기의 탄소수 2~4)의 모노(메타)아크릴레이트(예를 들어, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트); (폴리)글리세린(중합도 1~4)모노(메타)아크릴레이트; 다관능 (메타)아크릴레이트[예를 들면, (폴리)에틸렌글리콜(중합도 1~100)디(메타)아크릴레이트, (폴리)프로필렌글리콜(중합도 1~100)디(메타)아크릴레이트, 2,2-비스(4-히드록시에틸페닐)프로판디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트 등]등의 (메타)아크릴산에스테르계 단량체; (메타)아크릴아미드, (메타)아크릴아미드계 유도체(예를 들어, N-메틸올(메타)아크릴아미드, 다이아세톤아크릴아미드 등) 등의 (메타)아크릴아미드계 단량체; (메타)아크릴로니트릴, 2-시아노에틸(메타)아크릴레이트, 2-시아노에틸아크릴아미드 등의 시아노기 함유 단량체; 스티렌 및 탄소수 7 내지 18의 스티렌 유도체(예를 들면, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-히드록시스티렌 및 디비닐벤젠 등) 등의 스티렌계 단량체; 탄소수 4 내지 12의 알카디엔(예를 들어, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등) 등의 디엔계 단량체; 카르복실산($C_2 \sim C_{12}$)비닐에스테르(예를 들면, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐 및 옥탄산비닐 등), 카르복실산($C_2 \sim C_{12}$)(메타)알릴에스테르(예를 들어, 아세트산(메타)알릴, 프로피온산(메타)알릴 및 옥탄산(메타)알릴 등) 등의 알케닐에스테르계 단량체; 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)알릴글리시딜에테르 등의 에폭시기 함유 단량체; 탄소수 2 내지 12의 모노올레핀(예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-옥텐 및 1-도데센 등)의 모노올레핀류; 염소, 브롬 또는 요오드 원자 함유 단량체, 염화비닐 및 염화비닐리텐 등의 불소 이외의 할로겐 원자 함유 단량체; 아크릴산, 메타크릴산 등의 (메타)아크릴산; 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 이중 결합 함유 단량체 등 일 수 있다. 또한, 부가 중합체로서 예를 들면 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 스티렌·부타디엔 공중합체 또는 에틸렌·프로필렌 공중합체 등의 공중합체일 수 있다. 또한, 카르복실산비닐에스테르 중합체는 폴리비닐알코올 등과 같이 부분적 또는 완전 비누화되어 있을 수 있다.

[0081] 또한, 바인더로서 예를 들어 전분, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 카르복시메틸히드록시에틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스 등의 다당류 및 그의 유도체; 페놀수지; 멜라민수지; 폴리우레탄수지; 요소수지; 폴리아미드수지; 폴리아미드수지; 폴리아미드이미드수지; 석유평지; 석탄피치 등이 사용될 수 있다. 바인더로는 복수의 바인더를 사용할 수 있다. 또한, 상기한 바인더는 전극 합제에서의 증점체로서 작용할 수 있다.

[0082] 구체적으로, 바인더는 비닐리텐 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리텐플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0083] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0084] 상기 집전체로는, 예를 들면 니켈, 알루미늄(Al), 티탄, 구리, 금, 은, 백금, 알루미늄 합금 또는 스테인리스 스틸(SS) 등의 금속, 예를 들면 탄소 소재, 활성탄 섬유, 니켈, 알루미늄, 아연, 구리, 주석, 납 또는 이들 합금을 플라즈마 용사, 아크 용사함으로써 형성된 것, 예를 들면 고무 또는 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(SEBS) 등 수지에 도전체를 분산시킨 도전성 필름 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 알루미늄, 니켈 또는 스테인리스 스틸 등이 사용될 수 있다. 특히, 박막으로 가공하기 쉽고 저렴하다는 점에서 알루미늄이 사용될 수 있다. 집전체의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 박막상, 평판상, 메쉬상, 네트상, 편칭상 또는 엠보싱상인 것 또는 이들을 조합한 것(예를 들면, 메쉬상 평판 등) 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 집전체 표면에 에칭 처리에 의한 요철을 형성시킬 수 있다.

[0085] 상기, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 소듐전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 소듐전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0086] 다음으로 음극이 준비된다.

[0087] 상기 소듐전지에서 음극은 소듐 금속, 소듐 금속 기반의 합금, 소듐 삽입 화합물(sodium intercalating compound) 또는 탄소계 재료를 포함할 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 음극활물

질로 사용될 수 있는 것으로서 소듐을 포함하거나 소듐을 흡장/방출할 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

- [0088] 상기 음극이 소듐전지의 용량을 결정하므로 상기 음극은 예를 들어 소듐 금속일 수 있다. 상기 소듐 금속 기반의 합금으로서 예를 들어 알루미늄, 주석, 인듐, 칼슘, 티타늄, 바나듐 등과 소듐의 합금을 들 수 있다.
- [0089] 예를 들어, 음극은 일반적으로 3 μm 내지 500 μm 의 두께의 금속 상태의 소듐이 사용될 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0090] 소듐 금속 또는 소듐 합금 이외의 음극활물질을 이용하는 경우, 그래핀 구조를 가지는 탄소계 재료 등을 이용할 수 있다. 흑연, 흑연화탄소 등의 재료의 혼합 음극이나, 탄소계 재료와 금속 또는 합금과의 혼합음극, 복합음극을 사용할 수 있다. 탄소계 재료로서는, 소듐 이온을 전기화학적으로 흡장방출할 수 있는 천연흑연, 인조흑연, 메소페이즈탄소, 팽창흑연, 탄소섬유, 기상성장법 탄소섬유, 피치계 탄소질재료, 니들코크스, 석유코크스, 폴리아크릴로나이트릴계 탄소섬유, 카본블랙 등의 탄소질재료, 또는 5원환 또는 6원환의 환식 탄화수소 또는 환식 함산소 유기화합물을 열분해에 의해서 합성한 비정질계 탄소재료, 등이 사용될 수 있다.
- [0091] 음극활물질이 분말 형태인 경우에 음극이 다음과 같이 제조될 수 있다. 음극은 양극과 동일한 방법으로 제조될 수 있다. 또한, 음극활물질 조성물에서 도전재, 결합제 및 용매는 양극의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0092] 예를 들어, 음극활물질, 도전재, 결합제 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물을 제조하며, 이를 구리 집전체에 직접 코팅하여 음극 극판을 제조할 수 있다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 음극 극판을 제조할 수 있다.
- [0093] 음극집전체로서 재질, 형상, 제조 방법 등에 제한 되는 일 없이, 임의의 집전체를 사용할 수 있다. 예를 들어, 두께 10~100 μm 의 동박, 두께 10~100 μm , 구멍 지름 0.1~10 mm의 동계 천공박, 확장 메탈, 발포 금속판 등이 사용될 수 있다. 음극집전체의 재질은 구리 외에, 스테인리스 스틸, 티탄, 니켈 등이 사용될 수 있다.
- [0094] 상기 음극활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 소듐전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다.
- [0095] 다음으로 세퍼레이터가 준비된다.
- [0096] 상기 소듐전지는 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0097] 상기 세퍼레이터는 소듐전지의 사용 환경에 견딜 수 있는 조성이라면 한정되지 않으며, 예를 들어 폴리프로필렌 소재의 부직포나 폴리페닐렌 설파이드 소재의 부직포 등의 고분자 부직포, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 올레핀계 수지의 다공성 필름을 예시할 수 있으며, 이들을 2종 이상 병용하는 것도 가능하다.
- [0098] 또한, 상기 세퍼레이터는 전해액의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다.
- [0099] 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0100] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 음극활물질층 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 음극활물질층 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.
- [0101] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합제에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다. 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 충전제는 무기입자 등이 사용될 수 있으며, 용매는 상기 고분자 수지를 용해시킬 수 있으며 건조시 고분자 수지 내에 기공을 형성할 수 있는 것으로서 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 것이라면 모두 가능하다.
- [0102] 또한, 상기 세퍼레이터는 다른 공지 공용의 방법으로 별도로 제조되어 음극활물질층 상부에 라미네이션 될 수 있다. 예를 들어, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌을 용융 및 압출시켜 필름으로 제막한 후, 저온에서 어닐링시키고 결정 도메인을 성장시킨 후, 이 상태에서 연신을 실시하여 비정질 영역을 연장함으로써 미다공막을 형성하는 건식 제조방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 탄화수소 용매 등의 기타 저분자 재료와 폴리프로필렌, 폴리에틸렌

등을 혼합한 후에, 필름 형성시키고, 이어서, 비결정상으로 용매나 저분자가 모여 아일랜드상(island phase)을 형성하기 시작한 필름을, 상기 용매나 저분자를 다른 휘발성 용매를 사용하여 제거함으로써 미다공막을 형성하는 습식 제조방법이 사용될 수 있다.

- [0103] 또한, 상기 세퍼레이터는, 강도나 경도, 열수축률을 제어할 목적에서, 비도전성 입자, 기타 다른 필러, 섬유 화합물 등의 첨가제를 추가적으로 함유할 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 무기 입자를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 무기 입자를 추가적으로 포함함에 의하여 세퍼레이터의 내산화성이 향상되고, 전지 특성의 열화가 억제될 수 있다. 상기 무기 입자는 알루미늄(Al_2O_3), 실리카(SiO_2), 티타니아(TiO_2) 등일 수 있다. 상기 무기 입자의 평균 입경은 10nm 내지 5 μm 일 수 있다. 평균 입경이 10nm 미만이면 무기 입자의 결정성이 저하되어 첨가 효과가 미미하며, 평균 입경이 5 μm 를 초과하면 무기 입자의 분산이 어려울 수 있다.
- [0104] 상기 세퍼레이터는, 인열 강도나, 기계적 강도를 높일 목적에서, 하나 이상의 고분자층을 포함하는 다층 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 적층체, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 적층체, 부직포/폴리올레핀 적층체 등일 수 있다.
- [0105] 다음으로 상술한 바와 같은 전해액이 준비된다.
- [0106] 상술한 바와 같이, 전해액은 소듐을 이온 상태로 포함한 액체로서, 전해액이 되는 소듐염을 용매에 용해한 것이다. 유기용매를 이용한 유기전해액에 의하여 전지를 구성 할 수 있다.
- [0107] 전해액으로 사용되는 소듐염은, 상술한 것들에 더하여, 예를 들면 $NaN(CF_3SO_2)_2$, $NaN(C_2F_5SO_2)_2$, $NaC(CF_3SO_2)_3$ 등이 사용될 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 소듐염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0108] 상기 소듐 이차전지는 양극, 음극 및 세퍼레이터를 포함한다. 상술한 양극, 음극 및 세퍼레이터가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리로 밀봉되어 소듐전지가 완성된다. 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 소듐전지는 대형박막형전지일 수 있다. 상기 소듐전지는 소듐이온전지일 수 있다.
- [0109] 예를 들어, 도 1을 참조하면, 코인셀 형태의 소듐전지(1)가 도시되어 있다. 상기 소듐전지(1)는 양극(5a), 음극(5b) 및 세퍼레이터(2)를 포함하며, 양극(5a), 음극(5b) 및 세퍼레이터(2)가 캡(4a), 보텀(4b) 내에 수용된다. 음극(5b) 및 탑(4a) 사이에 스페이서(3a) 또는 스프링(3b)을 포함하여, 외부 충격으로부터 전지를 보호할 수 있다.
- [0110] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 소듐폴리머전지가 완성된다.
- [0111] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.
- [0112] 또한, 상기 소듐전지는 저장 안정성이 및 열안정성이 우수하므로 전기저장장치(Energy Storage System, ESS), 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용될 수 있다.
- [0113] 다른 일구현예에 따른 소듐 공기전지는 산소 산화/환원 촉매, 도전성 재료 및 바인더를 포함하는 양극; 소듐 금속, 소듐 금속 기반의 합금 또는 소듐을 흡장, 방출할수 있는 물질을 포함하는 음극; 세퍼레이터; 및 상술한 소듐전지용 전해액을 포함한다.
- [0114] 상기 소듐 공기전지는 상기 소듐전지용 전해액을 포함함에 의하여 소듐 공기전지의 안정성 및 에너지효율이 향상될 수 있다.
- [0115] 상기 전해액을 포함하는 소듐 공기전지는 소듐전지에 대해 전술한 바와 유사하게 제조되며, 다만 상기 양극은 산소 산화/환원 촉매, 도전성 재료 및 바인더를 혼합한 후 적당한 용매를 첨가하여 양극 슬러리를 제조한 후 집전체 표면에 도포 및 건조하거나, 선택적으로 전극밀도의 향상을 위하여 집전체에 압축성형하여 준비된다.
- [0116] 상기 도전성 재료는 다공성일 수 있다. 따라서, 상기 도전성 재료는 다공성 및 도전성을 갖는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 다공성을 갖는 탄소계 재료를 사용할 수 있다. 이와 같은 탄소계 재료로서

는 카본 블랙류, 그래파이트류, 그라펜류, 활성탄류, 탄소섬유류 등을 사용할 수 있다. 또한, 금속 섬유, 금속 메쉬 등의 금속성 도전성 재료를 사용할 수 있다. 또한, 구리, 은, 니켈, 알루미늄 등의 금속성 분말을 포함할 수 있다. 폴리리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료를 사용할 수 있다. 상기 도전성 재료들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

[0117] 산소 산화/환원을 위한 촉매는 백금, 금, 은, 팔라듐, 루테튬, 로듐, 오스뮴과 같은 귀금속계 촉매, 망간산화물, 철산화물, 코발트산화물, 니켈산화물 등과 같은 산화물계 촉매, 또는 코발트 프탈로시아닌과 같은 유기금속계 촉매를 사용할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 산소의 산화/환원 촉매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 상기 산소 산화 환원 촉매는 선택적으로 생략될 수 있다.

[0118] 또한, 상기 촉매는 담체에 담지될 수 있다. 상기 담체는 산화물, 제올라이트, 점토계 광물, 카본 등일 수 있다. 상기 산화물은 알루미늄, 실리카, 산화지르코늄, 이산화티탄 등의 산화물을 하나 이상 포함할 수 있다. Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Tm, Yb, Sb, Bi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo 및 W로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 산화물일 수 있다. 상기 카본은 케첸블랙, 아세틸렌 블랙, 태널 블랙, 램프 블랙 등의 카본 블랙류, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연 등의 흑연류, 활성탄류, 탄소 섬유류 등일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 담체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0119] 상기 바인더는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 포함할 수 있다. 구체적인 예는 본 명세서에서 소듐전지에 대해 기술한 바를 참조한다.

[0120] 상기 소듐을 흡장방출할 수 있는 음극은 Na 금속, Na 금속 기반의 합금 또는 Na을 흡장, 방출할 수 있는 물질이 가능하나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 음극으로 사용될 수 있는 것으로서 소듐을 포함하거나 소듐을 흡장 방출할 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 상기 음극이 소듐 공기전지의 용량을 결정하므로 상기 음극은 예를 들어 소듐 금속일 수 있다. 상기 소듐 금속 기반의 합금으로서는 예를 들어 알루미늄, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 티타늄, 바나듐 등과 소듐의 합금을 들 수 있다. 상기 음극의 형태는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 상기 음극은 시트 형태일 수 있다.

[0121] 상기 세퍼레이터는 본 명세서에서 소듐전지에 대해 기술한 바를 참조한다.

[0122] 먼저, 상기 양극; 음극; 세퍼레이터 및 상술한 바와 같은 전해액이 준비된다.

[0123] 다음으로, 케이스 내의 일측면에 음극을 설치하고 상기 음극에 대향하는 측에 세퍼레이터가 설치된 양극을 음극에 대향하도록 설치한다. 이어서, 상기 양극과 음극 사이에 전해액을 주입하고, 양극 상에 다공성 집전체를 배치하고, 그 위에 공기가 양극에 전달될 수 있는 누름부재로 눌러 셀을 고정시켜 소듐 공기전지가 완성된다.

[0124] 상기 케이스는 음극이 접촉하는 상부와 양극이 접촉하는 하부로 분리될 수 있으며, 상기 상부와 하부 사이에 절연수지가 개재되어 양극과 음극을 전기적으로 절연시킨다.

[0125] 예를 들어, 코인셀 형태의 소듐 공기전지(10)을 도 2에 모식적으로 도시한다. 코인셀 타입의 소듐 공기전지(10)는 상판(11a)과 하판(11b)이 가스켓(11c)을 매개로 결합되어 이루어지며 상판(11a)에는 공기가 통하는 다수의 포트(11d)가 형성된 케이스(11)와, 케이스(11)의 내부 상판 측에서 공기극(12)과 분리막(13)과 음극(14)과 코인 스페이서(15)가 순차적으로 배치되고, 코인 스페이서(15)의 하측에는 하판(11b)과의 사이에 스프링(16)이 배치되어 전극셀을 가압하는 구성으로 되어 있다.

[0126] 본 명세서에서 사용되는 용어인 "공기(air)"는 대기 공기로 제한되는 것은 아니며, 산소를 포함하는 기체의 조합, 또는 순수 산소 기체를 포함할 수 있다. 이러한 용어 "공기"에 대한 넓은 정의가 모든 용도, 예를 들어 공기 전지, 공기 양극 등에 적용될 수 있다.

[0127] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0128] (전해액의 제조)

[0129] 실시예 1

[0130] 디메톡시에탄(DME) 용매에, 소듐염으로 3M의 NaFSI를 첨가하여 전해액을 제조하였다.

[0131] 실시예 2

[0132] 4M의 NaFSI를 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

- [0133] 실시예 3
- [0134] 5M의 NaFSI를 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.
- [0135] 비교예 1
- [0136] 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC)의 5:5 부피비 혼합 용매에, 소듐염으로 1M의 NaPF₆를 첨가하여 전해액을 제조하였다.
- [0137] 비교예 2
- [0138] 용매로 디메톡시에탄(DME)을 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.
- [0139] 비교예 3
- [0140] 1M의 NaFSI를 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.
- [0141] 비교예 4
- [0142] 2M의 NaFSI를 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.
- [0143] 비교예 5
- [0144] 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC)의 5:5 부피비 혼합 용매에, 소듐염으로 1M의 NaFSI를 첨가하여 전해액을 제조하였다.
- [0145] 비교예 6
- [0146] 5M의 NaFSI를 첨가한 것을 제외하고는, 비교예 5와 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.
- [0147] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 6에서 사용된 용매와 소듐염의 종류 및 소듐염의 농도를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

	용매	소듐염	농도(M)
실시예 1	DME	NaFSI	3
실시예 2	DME	NaFSI	4
실시예 3	DME	NaFSI	5
비교예 1	EC/PC(5:5)	NaPF ₆	1
비교예 2	DME	NaPF ₆	1
비교예 3	DME	NaFSI	1
비교예 4	DME	NaFSI	2
비교예 5	EC/PC(5:5)	NaFSI	1
비교예 6	EC/PC(5:5)	NaFSI	5

- [0149] 평가예 1: 산화안정성 평가
- [0150] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 3 및 4의 전해액에 대하여 상온(25℃)에서 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry)을 통한 산화 안정성을 비교하였다. 상대 전극 및 기준 전극으로는 소듐 금속을 사용하였고, 작동 전극으로는 스테인리스 스틸(SS) 또는 알루미늄(Al)을 사용하였고, 전해액의 주사 속도는 1 mV/s이었다. SS 작동 전극과 Al 작동 전극에 대해 전해액의 산화 안정성을 평가한 결과를 각각 도 6 및 도 7에 나타내었다.
- [0151] 도 6 및 도 7에서 보여지는 바와 같이, 비교예 3 및 4의 전해액은 약 4.0V부터 산화 분해를 시작하는데 반해, 실시예 1 내지 3의 전해액은 4.0V부터 저전류가 발생하는 산화 분해를 시작하지만, 비교예 3 및 4의 전해액 보다 향상된 산화 안정성을 나타낸다. 특히, 실시예 3의 전해액은 실시예 2의 전해액 보다 저전류 발생 정도가 감소한다.
- [0152] 평가예 2: 전해액의 구조 분석
- [0153] 실시예 1 내지 3 및 비교예 3 내지 4의 전해액을 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR)를 통해 분

석한 결과를, 도 8에 나타내었다.

[0154] 도 8을 참조하면, 비교를 위해 측정된 NaFSI 염을 포함하지 않은 디메톡시에탄(DME)은 1193.8 cm^{-1} , 1139 cm^{-1} , 1108 cm^{-1} 에서 C-O-C 결합을 나타내는 피크를 가짐을 확인할 수 있다. 그러나, NaFSI 염을 DME에 첨가할 경우, C-O-C 결합을 나타내는 free DME 피크가 점점 사라지고, 1085 cm^{-1} 에서 DME와 NaFSI 염에서 해리된 Na 양이온이 결합한 용매화 피크가 점점 증가함을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 2 및 3의 경우, NaFSI 염 피크와 유사한 피크를 가짐을 확인할 수 있다.

[0155] 평가예 3: 전해액의 소듐 전착/탈리 반응 가역성 평가

[0156] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 3 내지 6의 전해액에 대하여, 전해액의 소듐 전착/탈리 반응 가역성을 측정하였다. 구체적으로, 도 9에 도시된 바와 같이 상대 전극 및 기준 전극으로 소듐 금속을 사용하고, 작동 전극으로 스테인리스 스틸(SS)을 사용하고, -0.1C , 10 hr cut-off , 1.0 mAh 에서 소듐 이온을 작동 전극에 전착하는 1 단계와 $+0.1\text{C}$, 1 V cut-off 에서 상기 작동 전극에 전착된 소듐 이온을 탈리하는 2 단계를 수행하였다. 수행 후 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 5 내지 6의 전해액을 사용한 소듐/SS 전지의 첫번째 싸이클 그래프를 도 10에 도시하였고, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 3 내지 4의 초기 쿨롱 효율(initial Coulombic efficiency, ICE)을 측정하여 도 11에 도시하였으며, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 5 내지 6의 싸이클 횟수에 따른 쿨롱 효율을 측정하여 도 12에 도시하였다.

[0157] 구체적으로, 상기 SS 작동 전극에 소듐 이온을 전착시키는 반응을 시행한 후(0V 이하에서 발생하는 전압 플레토(plateau)), SS 작동 전극에 전착된 소듐 이온을 탈리시키는 반응을 시행하여(0V 이상에서 발생하는 전압 플레토), 첫번째 싸이클을 수행하였다. 도 10을 참조하면, 소듐 이온이 탈리될 때, 실시예 1 내지 3의 전해액을 사용한 경우의 용량 특성이 비교예 1에 비해 월등히 큼을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 2 및 3의 전해액을 사용한 경우의 용량 특성은 현저히 우수함에 비해, 비교예 3 및 4의 전해액을 사용한 경우, 소듐 이온의 탈리 반응이 일어나지 않아, 전착/탈리 반응의 가역성이 매우 떨어짐을 확인할 수 있다.

[0158] 도 11을 참조하면, 비교예 1에 따른 전해액을 사용한 전지는 31.1% 의 초기 쿨롱 효율을 가지고, 비교예 3 및 4에 따른 전해액을 사용한 전지는 0% 의 초기 쿨롱 효율을 가지는데 비해, 실시예 1 내지 3에 따른 전해액을 사용한 전지는 각각 43.3% , 69.6% , 72.7% 의 초기 쿨롱 효율을 가짐을 확인할 수 있다. 즉 고농도의 NaFSI 염을 사용한 경우, 소듐 전착/탈리 반응의 가역성이 증가함을 확인할 수 있다.

[0159] 도 12를 참조하면, 싸이클 횟수가 지남에 따라 비교예 1 및 5 내지 6의 전해액을 사용한 전지의 쿨롱 효율이 떨어지는데 반해, 실시예 1 내지 3의 전해액을 사용한 전지의 쿨롱 효율은 우수함을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 3의 전해액을 사용한 경우, 100 번째 싸이클이 지난 후에도 매우 높은 쿨롱 효율을 유지함을 확인할 수 있다. 또한, 비교예 5의 전해액은 초기 쿨롱 효율이 좋지 않음을 확인할 수 있고, 비교예 6의 전해액의 경우 초기 쿨롱 효율은 좋은 편이지만, 싸이클이 얼마 지나지 않아, 전지 고장(cell failure)이 발생하게 된다. 따라서, 이를 통해 같은 소듐염을 사용하더라도 DME 용매를 사용할 경우, EC/PC 혼합 용매를 사용한 것보다 우수한 효과를 발휘함을 알 수 있다.

[0160] (양극 하프셀의 제조)

[0161] 실시예 4

[0162] 양극활물질, 바인더, 도전제로 각각 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$: PVDF binder : Super P를 70 : 20 : 10의 중량비로 혼합하여 양극을 제조하고, 실시예 1에 따른 전해액을 주입하여 양극 하프셀을 조립하였다.

[0163] 실시예 5

[0164] 실시예 1 대신 실시예 2에 따른 전해액을 주입한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 양극 하프셀을 조립하였다.

[0165] 실시예 6

[0166] 실시예 1 대신 실시예 3에 따른 전해액을 주입한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 양극 하프셀을 조립하였다.

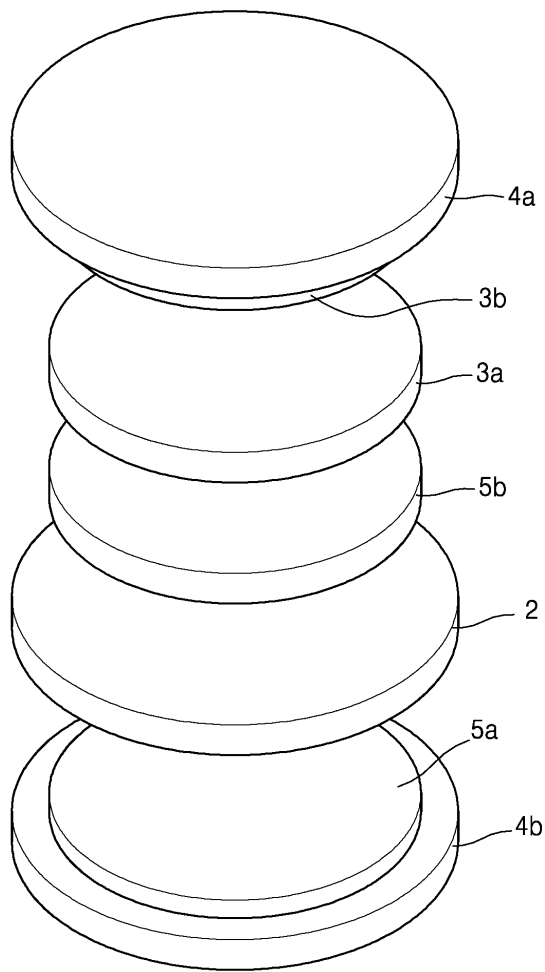
[0167] 비교예 7

- [0168] 실시예 1 대신 비교예 1에 따른 전해액을 주입한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 양극 하프셀을 조립하였다.
- [0169] 비교예 8
- [0170] 실시예 1 대신 비교예 3에 따른 전해액을 주입한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 양극 하프셀을 조립하였다.
- [0171] 비교예 9
- [0172] 실시예 1 대신 비교예 4에 따른 전해액을 주입한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 양극 하프셀을 조립하였다.
- [0173] 평가예 4: $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 양극 하프셀 평가
- [0174] 실시예 4 내지 6 및 비교예 7 내지 9에 따른 양극 하프셀을 상온에서 5시간 건조한 후, 정전류 조건에서 4.2V 충전하고 1.7V 방전하는 충방전을 C/20 프리사이클, C/2 사이클에서 수행하였다.
- [0175] 상기 실시예 4 내지 6 및 비교예 7 내지 9에 따른 양극 하프셀의 화성 충방전 그래프를 도 13에 도시하였고, 실시예 6 및 비교예 7에 따른 양극 하프셀의 사이클 당 방전 용량 유지율과 쿨롱 효율을 각각 도 14 및 도 15에 도시하였다.
- [0176] 도 13을 참조하면, 비교예 8 및 9에 따른 양극 하프셀은 양극이 충전되는 과정 중, 3.0V와 4.1V에서 긴 플래토를 형성하며 충전 과정을 완료하지 못함을 확인할 수 있다. 이는 전술한 바와 같은 전해액의 낮은 산화 안정성으로 인하여 고전압에서 양극 표면에 전해액이 분해하여 발생하기 때문이다. 반면에, 실시예 4 내지 6에 따른 양극 하프셀은 비교예 8 및 9에 따른 양극 하프셀과 비교하여, 전해액의 향상된 산화 안정성을 보여주었으며, 특히 실시예 6에 따른 양극 하프셀은 전해액의 향상된 산화 안정성에 의해 충전 과정 중 분해 반응이 발생하지 않고, 약 100%의 쿨롱 효율(방전용량/충전용량*100)을 나타내었는데, 이는 소듐 이차전지에서 널리 쓰이는 비교예 7에 따른 양극 하프셀과 비슷한 값임을 확인할 수 있다.
- [0177] 한편 도 14 및 15를 참조하면, 비교예 7에 따른 양극 하프셀은 300번째 사이클에서 92.7%의 방전 용량 유지율과 95.3%의 쿨롱 효율을 가지는데 비해, 실시예 6에 따른 양극 하프셀은 103.7%의 방전 용량 유지율과 98.0%의 쿨롱 효율을 가짐을 확인할 수 있었다. 이를 통해 소듐 음극 안정화를 위한 5M NaFSI DME 전해액 조성이 양극에서도 높은 가역성을 보여줌을 알 수 있다.

도면

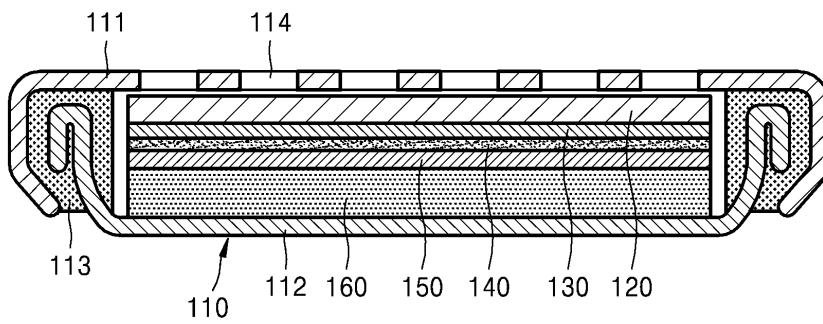
도면1

1

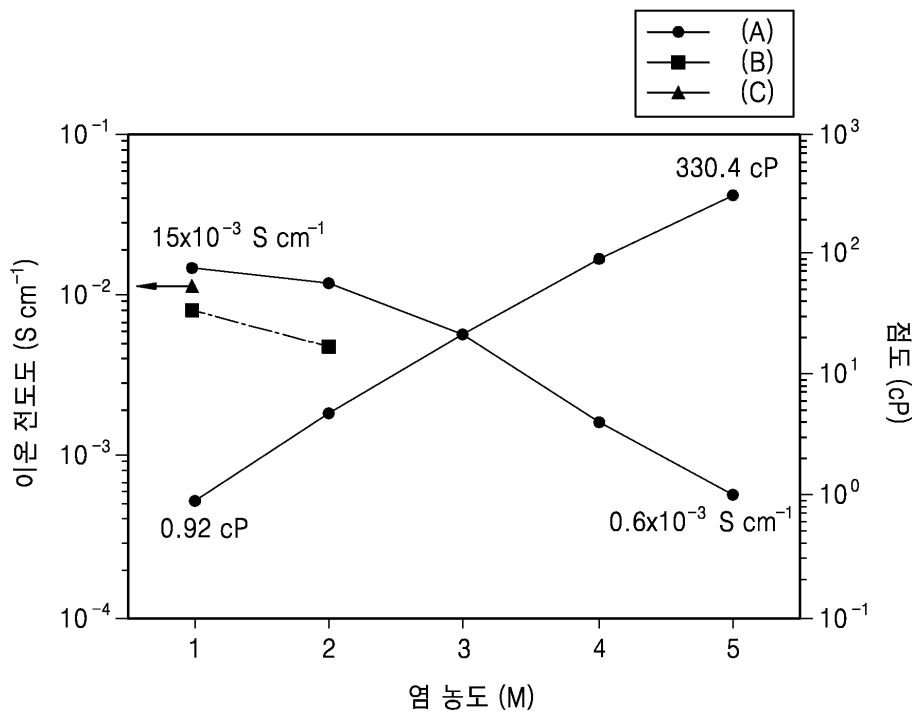


도면2

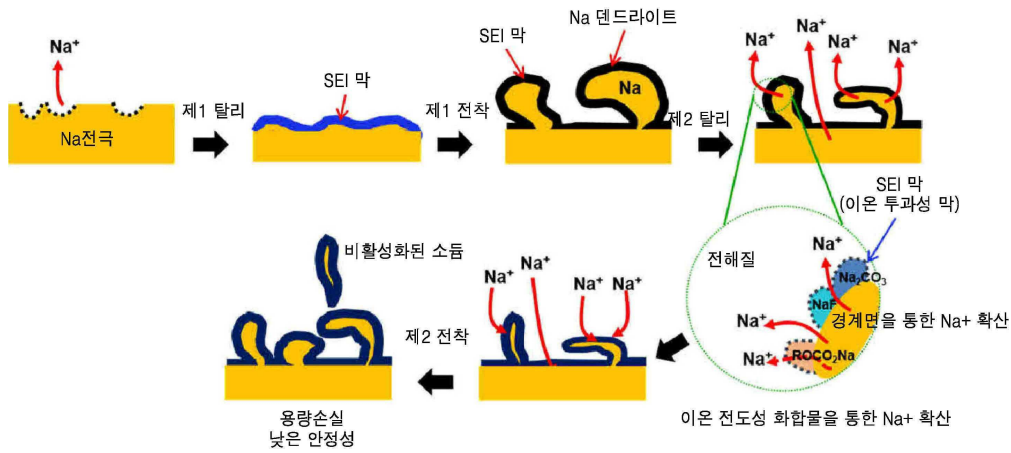
100



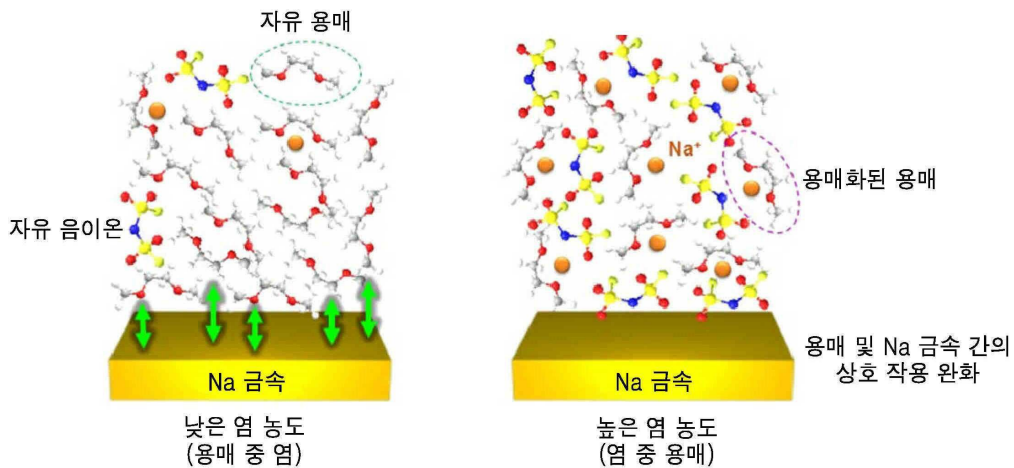
도면3



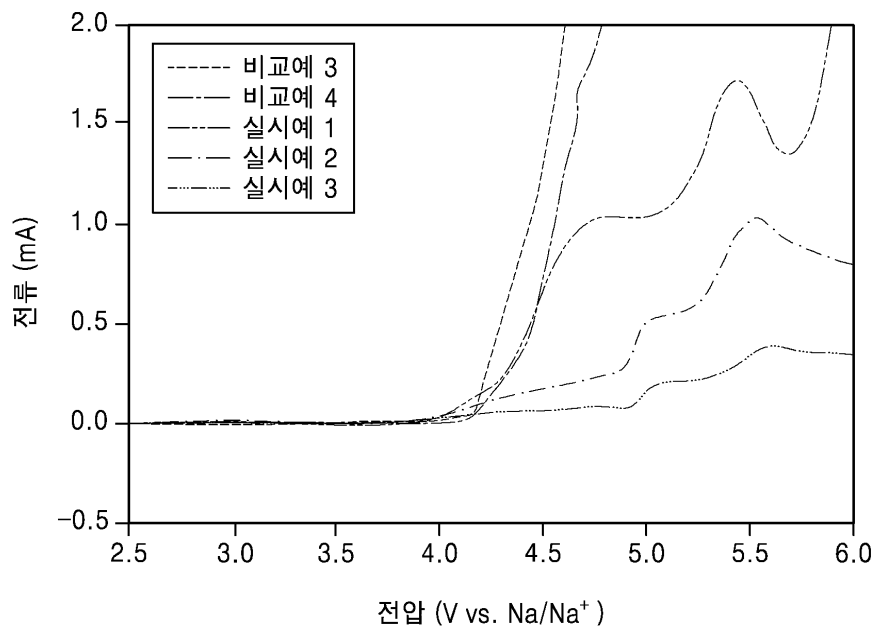
도면4



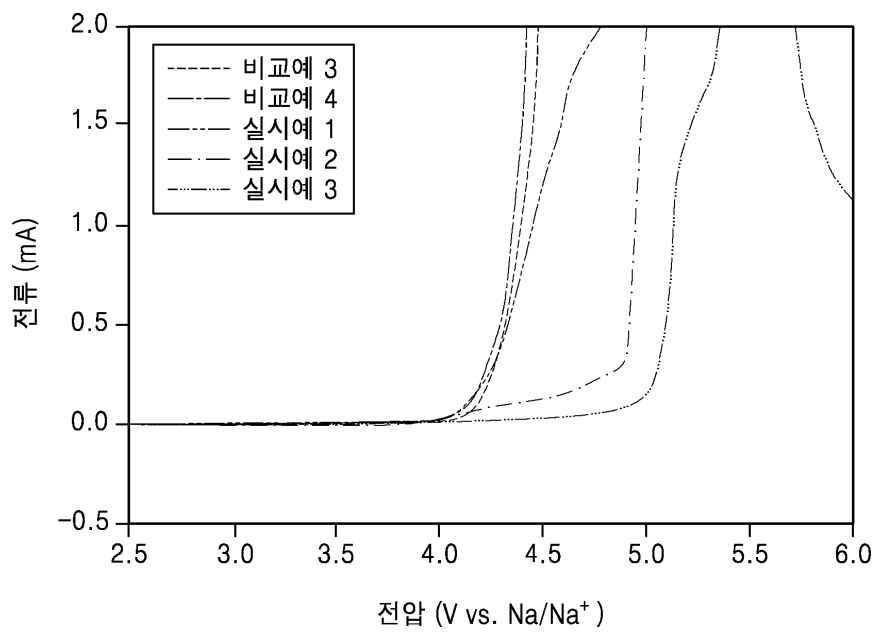
도면5



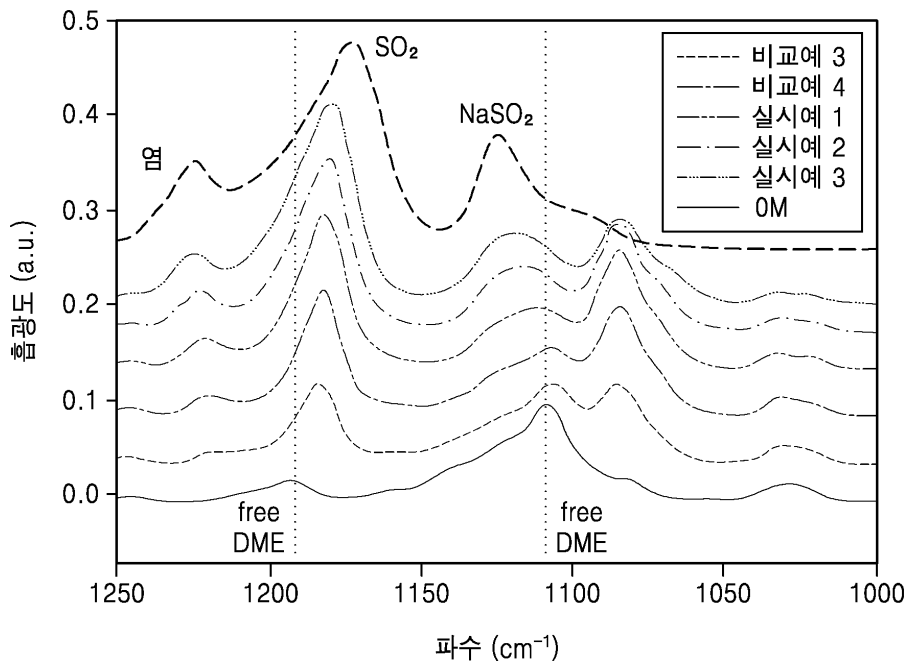
도면6



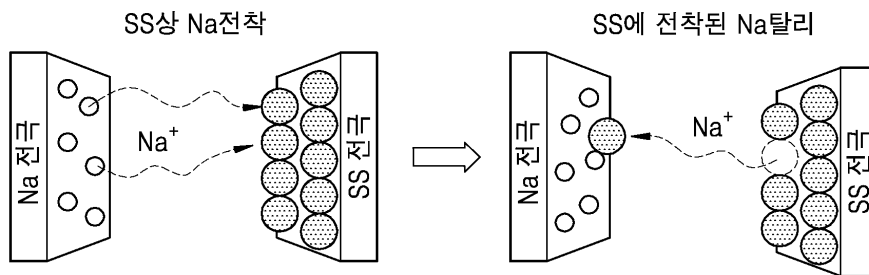
도면7



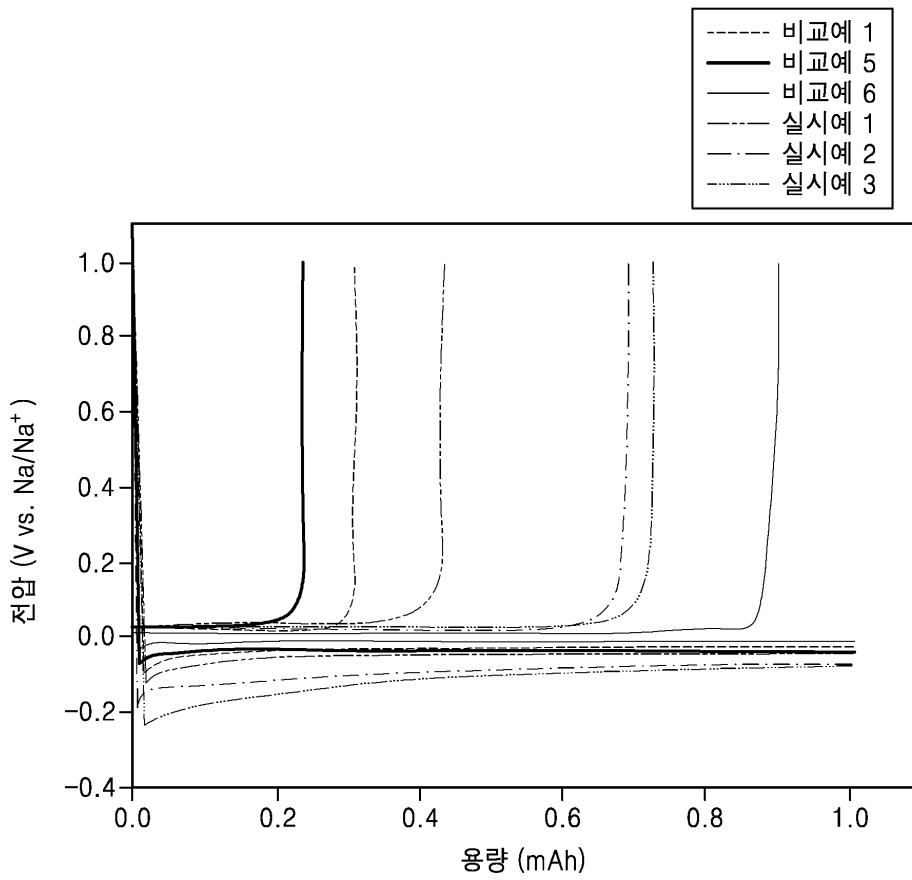
도면8



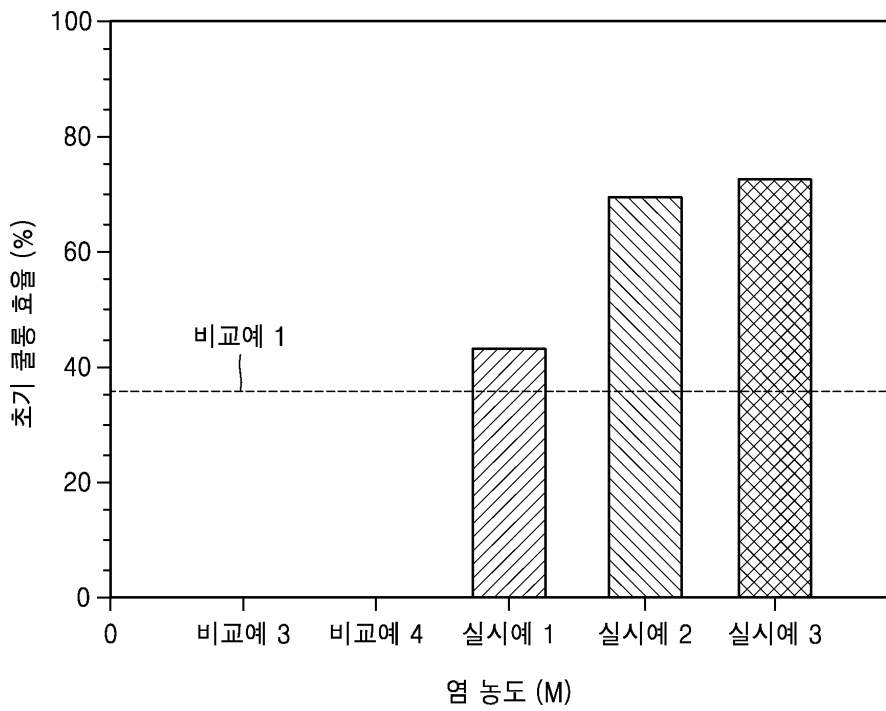
도면9



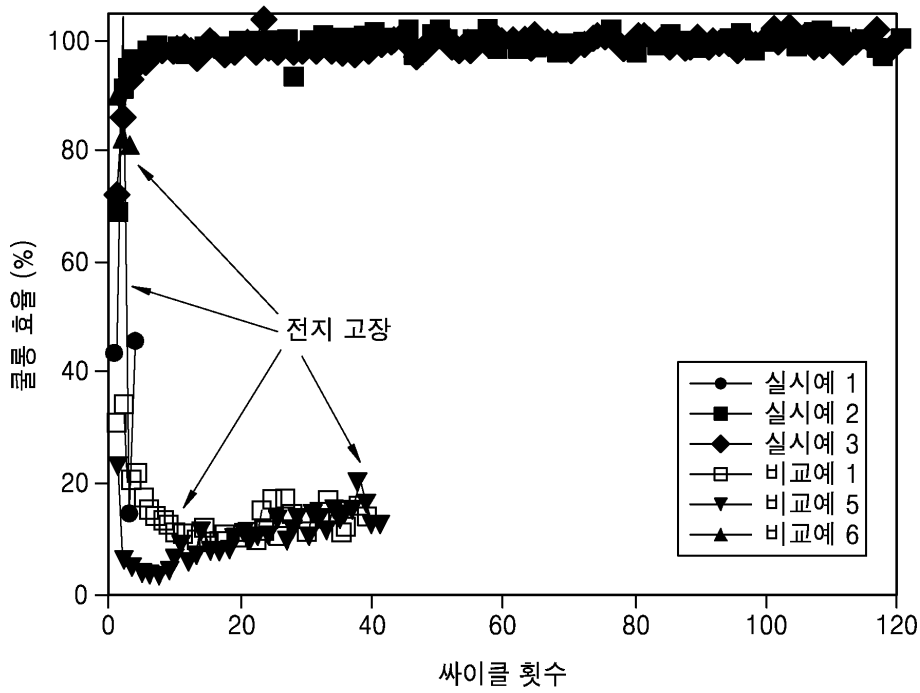
도면10



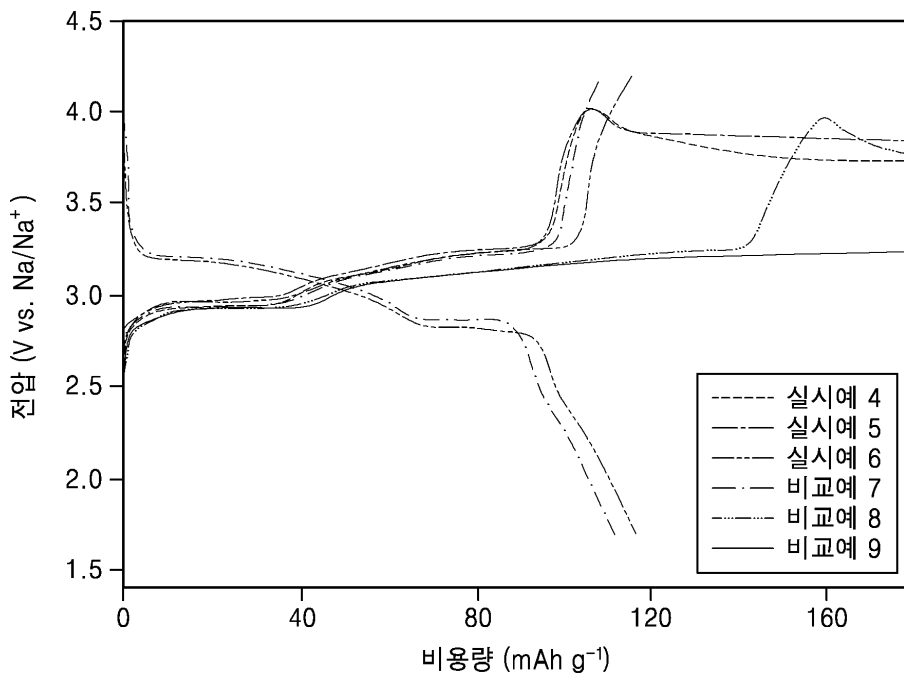
도면11



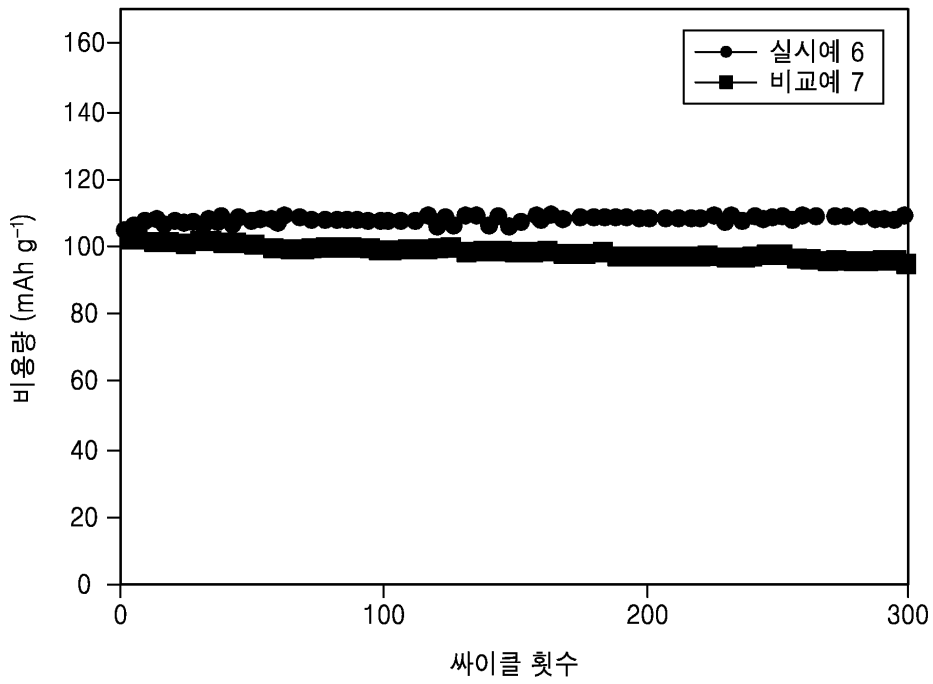
도면12



도면13



도면14



도면15

