



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0020962
(43) 공개일자 2012년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/05 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0084924
(22) 출원일자 2010년08월31일
심사청구일자 2010년08월31일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 가좌동 900
(72) 발명자
안효준
경상남도 진주시 신안들말길 58, 평거2차현대아파트 201동 1303호 (신안동)
남태현
경상남도 진주시 평거동 191번지 들말흥한타운 110동 405호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정홍식, 김태현, 이현수

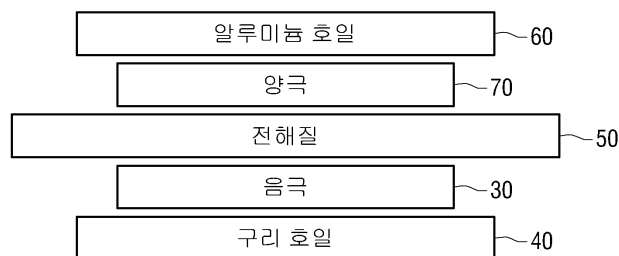
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 나트륨 전지 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명에 의한 나트륨 전지는 나트륨 황화물 또는 나트륨 산화물을 포함하는 양극, 주석계 활물질층을 포함하는 음극 및 전해질을 포함할 수 있다. 또한 나트륨 전지의 음극은 바인더 및 도전재를 더 포함할 수 있어, 박막 형태가 아닌 벌크 형태로 구현될 수 있다. 이에 따라 안전하면서 에너지밀도가 높은 나트륨 전지의 음극물질이 제공될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

조권구

경상남도 진주시 평거로39번길 9, 들말한보아파트
105동 207호 (평거동)

전민상

경상남도 하동군 하동읍 소재1길 9, 무지개아파트
가동 205호

조규봉

경상남도 진주시 금산면 중천로 82, 현대아이파크
101동 1002호

노정필

경상남도 마산시 회성동 443-14번지

류호석

경상남도 진주시 하대로34번길 10, 3동 908호 (하
대동, 일신아파트)

김중선

경상남도 창원시 마산회원구 삼호로 227 (석전동)

김기원

경상남도 진주시 평거동 737 한보타운 101동 1409
호

안주현

경상남도 진주시 신안동 454-2 평거2차현대아파트
202동 1204호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0002178

부처명 교육과학기술부

연구사업명 미래유망 융합기술 파이오니아사업

연구과제명 인체이식형 나노배터리 개발(3차년도)

주관기관 경상대학교

연구기간 2010.04.01 ~ 2011.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

나트륨 황화물 또는 나트륨 산화물을 포함하는 양극;
주석계 활물질을 포함하는 음극; 및
전해질;을 포함하는 나트륨 전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 음극은 바인더 및 도전재를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 전지.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
주석계 활물질은 주석, 주석 화합물 또는 주석 복합체 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 양극은 나트륨 황화물을 포함하며,
상기 나트륨 황화물은, x 가 0 초과 2 이하, y 가 0 초과 1 이하, z 가 0 초과 0.6 이하인 NaTiS_x , NaMoS_x , NaSnS_x , NaFeS_x , NaNiS_x , NaAgS_x , NaCdS_x , NaCuS_x , NaPbS_x , NaMnS_x , $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{S}_z$ 중 하나인 것을 특징으로 하는 나트륨 전지.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 양극은 나트륨 산화물을 포함하며,
상기 나트륨 산화물은, x 가 0 초과 2 이하이며 y 가 0 초과 0.9 이하이며 z 가 2 이상 2.3 이하이며, M 은 Mg, Sc, Y, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Pb, Sb, B 중 적어도 1 종인, Na_xCrO_2 , Na_xCoO_2 , Na_xNiO_2 , Na_xMnO_2 , $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$, NaMPO_4 , $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 중 하나인 것을 특징으로 하는 나트륨 전지.

청구항 6

제 2 항에 있어서,
상기 바인더는 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리에틸렌옥사이드 (Polyethylene oxide), 폴리염화비닐 (Polyvinyl Chloride), 폴리아크릴레이트 (polyacrilate), 폴리비닐리덴플루오라이드 (poly vinylidene fluoride), 에틸렌프로필렌 디엔공중합체(EPDM), 스틸렌부타디엔고무(SBR) 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 전지.

청구항 7

제 2 항에 있어서,
상기 도전재는 금속, 합금 분말, 탄소 포함 물질, 도전성 고분자 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 전지.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 합금 분말은 니켈, 아연, 주석, 구리, 알루미늄 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 전지.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 탄소 포함 물질은 아세틸렌블랙, 카본블랙, 흑연, 탄소나노튜브 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 전지.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 전해질은 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 디메틸 카보네이트(DMC), γ -부티로락톤(GBL), γ -발레로락톤(GVL), 디메톡시에탄(DME), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(DEGDME), 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(TEGDME), 테트라하이드로퓨란(THF), 다이옥솔레인(DOL), 나트륨황화물계 고체전해질, 나트륨산화물계 고체전해질, NASICON 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 나트륨 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나트륨 전지 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 음극 활물질로 주석을 포함하는 나트륨 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 노트북, 핸드폰, 디지털 카메라등 휴대용 전자기기의 발전과 전자 통신, 컴퓨터, 전자기기, 자동차 사업의 급성장으로 관련된 기반 산업의 발전이 요구되고 있다. 리튬을 음극으로 이용하는 리튬 전지는 리튬의 낮은 밀도와 표준 환원전위로 인해 높은 전압과 고 에너지 밀도를 실현할 수 있으므로 리튬을 전극재료로 한 리튬전지에 관한 많은 연구개발이 이루어져왔다.

[0003] 그러나 음극으로 리튬 금속을 사용할 경우 충·방전이 진행되는 동안 수지상(dendrite)의 형성으로 인하여 전지 단락에 의한 폭발의 위험성이 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위해 음극 재료를 리튬 금속 대신 탄소 재료로 대체하고, 양극 재료로서는 리튬 전이금속 산화물을 사용하여 리튬 이온의 중간 삽입반응을 이용한 리튬 이온전지가 상용화되고 있다. 리튬은 가격이 비싸므로 보다 값이 싸고 높은 용량을 가지는 전지가 필요하다.

[0004] 나트륨은 자원이 풍부하고 가격이 저렴하므로, 나트륨 전지는 리튬 전지보다 낮은 가격으로 제조할 수 있다. 또한, 나트륨 전지는 에너지 밀도가 높고 내구성이 우수하다는 특징을 가져, 전력 저장으로 고온에서 많은 연구가 되었다. 그러나 나트륨용 음극으로 사용되었던, 나트륨금속은 용융점이 97.90℃로 매우 낮으므로 위험하였다. 따라서, 안전하면서 에너지밀도가 높은 나트륨 음극물질 및 이를 포함하는 나트륨 전지의 개발이 요청되어왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상술한 개발의 요청에 대한 것으로, 본 발명의 목적은 음극 활물질로 주석을 포함하는 전지 및 그 제조 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 실시 예에 따른 나트륨 전지는 나트륨 황화물 또는 나트륨 산화물을 포함하는 양극, 주석계 활물질을 포함하는 음극 및 전해질을 포함할 수 있다.

[0007] 또한 나트륨 전지의 상기 음극은 바인더 및 도전제를 더 포함할 수 있다. 또한 나트륨 전지의 주석계 활물질은

주석, 주석 화합물 및 주석 복합체 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0008] 아울러 나트륨 전지의 상기 양극은 나트륨 황화물을 포함하며, 상기 나트륨 황화물은, x 가 0 초과 2 이하, y 가 0 초과 1 이하, z 가 0 초과 0.6 이하인 Na_xS , NaTiS_x , NaMoS_x , NaSnS_x , NaFeS_x , NaNiS_x , NaAgS_x , NaCdS_x , NaCuS_x , NaPbS_x , NaMnS_x , $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{S}_z$ 중 적어도 하나일 수 있으며, 상기 금속들의 합금을 포함할 수 있다.

[0009] 또한 나트륨 전지의 상기 양극은 나트륨 산화물을 포함하며, 상기 나트륨 산화물은, x 가 0 초과 2 이하이며 y 가 0 초과 0.9 이하이며 z 가 2 이상 2.3 이하이며, M 은 Mg, Sc, Y, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Pb, Sb, B 중 적어도 1 종인, Na_xCrO_2 , Na_xCoO_2 , Na_xNiO_2 , Na_xMnO_2 , $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{O}_z$, $\text{Na}_x\text{Ni}_{1-y}\text{O}_z$, $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{O}_z$, NaMPO_4 , $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$, $\text{Na}_x\text{S}_y\text{O}_z$ 중 적어도 하나일 수 있다.

[0010] 또한 나트륨 전지의 상기 바인더는 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리에틸렌옥사이드 (Polyethylene oxide), 폴리염화비닐 (Polyvinyl Chloride), 폴리아크릴레이트 (polyacrilate), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (poly vinylidene fluoride), 에틸렌프로필렌 디엔공중합체(EPDM), 스틸렌부타디엔고무(SBR) 중 적어도 하나일 수 있다.

[0011] 아울러 나트륨 전지의 상기 도전재는 금속, 합금 분말, 탄소 포함 물질, 도전성 고분자 중 하나일 수 있으며, 상기 합금 분말은 니켈, 아연, 주석, 구리 알루미늄 중 하나일 수 있다.

[0012] 또한 나트륨 전지의 상기 탄소 포함 물질은 아세틸렌블랙, 카본블랙, 흑연, 탄소나노튜브 중 하나일 수 있으며, 상기 전해질은 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 디메틸 카보네이트(DMC), γ -부티로락톤(GBL), γ -발레로락톤(GVL), (DME,) (DEGDME), (TEGDME), (THF), (DOXL) 중 적어도 하나일 수 있다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 다양한 실시 예에 의하여 나트륨 전지의 음극을 주석 및 그 화합물로써 형성할 수 있으며, 이에 따라 안전하면서 에너지밀도가 높은 나트륨 전지의 음극물질이 제공될 수 있다. 이에 따라서 균일하게 혼합된 전극이 제조되어 높은 가역용량을 가지며, 충, 방전 효율이 높고 우수한 사이클 특성을 가지는 나트륨 전지가 제공될 수 있다.

[0014] 또한 주석을 포함하는 음극이 박막이 아닌 벌크(bulk) 형태로 구현될 수 있으며, 이에 따라서 전해질을 통한 나트륨 이온의 이동 및 도전재를 통한 전자의 이동이 박막전극에 비하여 자유롭다. 그러므로, 음극의 두께를 크게 하여도, 전기 화학적 특성이 유지되며, 결국 음극 내에서 활물질인 주석의 양을 더 확보할 수 있으며, 주석이 분말 형태로서 음극을 형성함에 따라 반복되는 충, 방전 중이나 온도 변화에 따라 음극이 팽창한 후 다시 수축할 때 발생할 수 있는 크래킹(cracking) 현상이 박막 전극에 비하여 적게 발생할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 의한 나트륨 전지의 개념도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시 예에 의한 음극의 개념도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시 예에 의하여 형성된 음극에 대한 주사전자현미경 사진이다.

도 4는 도 3의 음극의 결정구조를 나타내는 x-선 회절 실험에 대한 결과의 그래프이다.

도 5는 나트륨 전지 실시 예 1, 2, 3의 초기 충, 방전을 나타내는 그래프이다.

도 6은 나트륨 전지 실시 예 1의 150사이클 동안의 충전 그래프이다.

도 7은 나트륨 전지 실시 예 1의 초기 사이클 및 150사이클의 충, 방전 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 8은 나트륨 전지 실시 예 4의 초기 충, 방전 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 9는 나트륨 전지 비교 예의 충, 방전 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 10은 나트륨 전지 실시 예 1 및 나트륨 전지 비교 예의 충, 방전이 진행되는 동안의 충전 사이클 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하에서는, 본 발명의 다양한 실시 예들에 대하여 첨부된 도면과 함께 더욱 상세하게 설명하도록 한다.
- [0017] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 의한 나트륨 전지의 개념도이다.
- [0018] 도 1에 도시된 바와 같이, 나트륨 전지는 음극(30), 구리 호일(40), 전해질(50), 알루미늄 호일(60) 및 양극(70)을 포함할 수 있다. 본 발명에서 개시되는 나트륨 전지란, 양극 활물질로서, 나트륨계 물질을 이용하는 전지일 수 있다. 음극(30)은 방전반응이 일어날 때 전자를 방출하고 산화반응이 발생하는 전극이며, 양극(70)은 방전반응이 일어날 때 전자를 받아 환원반응이 발생하는 전극이다. 전해질(50)은 음극(30)의 반응과 양극(70)의 반응이 상호보완적으로 발생할 수 있도록 이온의 이동을 가능하게 할 수 있다. 또한 전해질(50)은 양극(70)과 음극(30)을 물리적으로 분리시켜 단락의 발생을 억제할 수도 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시 예에 따른 음극(30)은 주석계 활물질을 포함할 수 있다. 여기에서 주석계 활물질이라는 것은 주석, 주석 화합물 및 주석 복합체를 총괄할 수 있다. 음극(30)의 형태는 주석 분말, 주석 화합물의 분말, 코팅된 주석 분말 또는 주석 화합물, 주석 또는 주석 화합물로 코팅된 분말, 주석 분말과의 혼합 분말이 포함되며, 주석을 포함한 음극용 활물질로 이용될 수 있는 물질을 의미할 수 있다. 주석계 활물질을 포함하는 음극(30)의 제조 방법 및 성질에 대하여서는 도 2 내지 도 4를 참조하여 더욱 상세하게 후술하도록 한다.
- [0020] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전해질(50)은 수분과 산소가 제어되는 글로브 박스 안에서 제조될 수 있다. 전해질(50)이 형성되는 경우에 용매로서 테트라글라이ม์, 테트라(에틸렌글리콜) 디메틸에테르 테트라 글라이ม์ 등이 이용될 수 있으며, 이에 대하여서는 도 5를 참조하여 더욱 상세하게 후술하도록 한다.
- [0021] 본 발명의 일 실시 예에 따른 양극(70)은 나트륨 산화물 또는 나트륨 황화물을 포함할 수 있다. 나트륨을 포함하는 양극(70)의 다양한 실시 예에 대하여서는 본 발명의 다양한 실시 예들과 함께 더욱 상세하게 후술하도록 한다.
- [0022] 한편, 본 발명의 활물질의 유기 전해액에 있어서, 나트륨염은 나트륨 이온 전지에서 통상적으로 사용하는 것이라면 제한이 없으며, 구체적인 예로서, 테트라플루오로보레이트 나트륨 (NaBF_4), 헥사플로로포스페이트 나트륨 (NaPF_6), 트리플로로메탄설포네이트 나트륨 (NaCF_3SO_3) 등 일반적인 나트륨염을 모두 포함하며, 나트륨염의 용매로서 테트라글라이ม์ (테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르) Tetraglyme, tetra(ethylene glycol) dimethyl ether를 포함할 수 있다.
- [0023] 이 후에서는, 음극(30), 전해질(50) 및 양극(70)에 대한 다양한 실시 예들을 첨부된 도면을 참조하여 더욱 상세하게 후술하며, 각 소자의 다양한 실시 예들에 의한 조합된 나트륨 전지의 실시 예들에 대한 특성을 각각 그리고 종래의 나트륨 전지 특성과 비교하도록 한다.
- [0024] 1. 음극
- [0025] 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 의한 음극(30)을 도시한다. 도 2에 도시된 바와 같이, 나트륨 전지의 음극(30)은 바인더(10), 도전재(AB)(20), 주석(Sn)(25) 및 구리 호일(40)을 포함할 수 있다.
- [0026] 주석(25)을 포함하는 음극(30)의 제조의 모든 공정은 산소와 수분을 제어할 수 있는 글로브 박스 내부에서 수행된다. 음극(30)을 제조하기 위하여 우선 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidenefluoride)를 1-메틸-2-피롤리디논(1-Methyl-2-pyrrolidinone) 용매에 용해시켜서 겔상의 바인더(10)를 용액 상태로 제조할 수 있다. 제조된 바인더(10) 용액에, 도전재(20)를 첨가할 수 있으며, 이 후 공정에서, 주석(25)을 분말 형태로 첨가할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 바인더(10)는 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리에틸렌옥사이드 (Polyethylene oxide), 폴리염화비닐 (Polyvinyl Chloride), 폴리아크릴레이트 (polyacrilate), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (poly vinylidene fluoride), 에틸렌프로필렌 디엔공중합체(EPDM), 스틸렌부타디엔고무(SBR) 등일 수 있으며, 바인더(10)의 실시 예에 대하여서는 제한이 없다.
- [0028] 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 도전재(20)는 금속, 합금 분말 또는 탄소 소재 분말일 수 있다. 합금 분말을 니켈, 아연, 주석, 구리, 알루미늄 등을 포함하며, 합금 분말의 실시 예에 대하여서는 제한이 없다. 또한 탄소 소재 분말은 아세틸렌블랙, 카본블랙, 흑연, 탄소나노튜브 등일 수 있으며, 탄소 소재 분말의 실시 예에 대하여서는 제한이 없다.
- [0029] 구리 호일(40)은 집전체로서 이용되며, 집전체의 종류에 대하여서는 제한이 없다.

- [0030] 상술한 바와 같이, 바인더(10) 용액 내에 첨가된 도전재(20) 및 주석(25)은 균일하게 혼합될 수 있으며, 이에 따라서 슬러리가 형성될 수 있다. 제조된 슬러리를 구리 호일(40) 상에 코팅하여 12시간 이상 진공 건조하여 음극(30)을 형성시킬 수 있다.
- [0031] 상술한 공정을 따라서, 제조된 음극(30)은 박막형태가 아닌, 벌크(bulk) 형태로 일정한 두께를 가질 수 있어, 전체 음극(30) 내에서 차지하는 주석의 비율을 증가시킬 수 있으며, 음극(30) 내에서 주석(25) 및 도전재(20)가 분말 형태로 형성됨에 따라서, 음극(30) 전지가 충, 방전이나 온도 변화에 의하여 주석이 팽창하였다가 다시 수축하는 과정에서 발생할 수 있는 크래킹(cracking) 현상이 박막 전극에 비하여 감소될 수 있다.
- [0032] 도 3은 상술한 공정들에 의하여 형성된 음극(30)에 대한 주사전자현미경 사진이다. 도 3에 도시된 바와 같이 제조된 음극(30) 내에서 바인더(10), 도전재(20) 및 주석(25)이 균일하게 혼합되었음을 알 수 있다.
- [0033] 도 4는 상술한 공정들에 의하여 형성된 음극(30)의 결정구조를 나타내는 x-선 회절 실험에 대한 결과의 그래프이다. 그래프의 x축은 회절 실험에서의 x-선 회절각(θ)의 두 배이며, y축은 회절각의 두 배에 대응하는 지점에서 측정된 x-선의 강도를 나타낸다.
- [0034] 도 4에 도시된 바와 같이, 그래프는 복수 개의 피크(peak)를 가진다. 하지만, 복수 개의 피크(peak)들은 이미 알려져 있는 구리 및 주석의 x-선 회절 실험에서의 피크들이며, 그래프는 구리 및 주석에 의한 피크 이외의 추가적인 피크를 가지지 않는다. 이는, 구리와 주석 이외에는 x-선 회절을 야기하는 다른 불순물이 존재하지 않는다는 의미이며, 혼합 과정 동안 불순물 또는 새로운 상이 형성되지 않았음을 알 수 있다.
- [0035] 2. 전해질
- [0036] 이하에서는 전해질(50)의 3 가지 실시 예에 대하여 더욱 상세하게 설명하도록 한다.
- [0037] 2.1. 전해질(50) 실시 예 1
- [0038] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전해질(50)은 수분과 산소의 제어가 가능한 글로브 박스 내부에서 제조되며, 용매로서 테트라글라이름(tetraglyme), 테트라(에틸렌글리콜) 디메틸 에테르(tetra (ethylene glycol) dimethyl ether)가 이용될 수 있다. 전해염으로는 1mol의 테트라 플루오로보레이트 나트륨(sodium tetrafluoroborate, NaBF_4)이 이용되며, 이를 용매에 용해시켜 전해질(50)이 형성될 수 있다.
- [0039] 2.2. 전해질(50) 실시 예 2
- [0040] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전해질(50)은 수분과 산소의 제어가 가능한 글로브 박스 내부에서 제조되며, 용매로서 테트라글라이름(tetraglyme), 테트라(에틸렌글리콜) 디메틸 에테르(tetra (ethylene glycol) dimethyl ether)가 이용될 수 있다. 전해염으로는 1mol의 트리플로로메탄설포네이트(sodium trifluoromethanesulfonate, NaCF_3SO_3)이 이용되며, 이를 용매에 용해시켜 전해질(50)이 형성될 수 있다.
- [0041] 2.3. 전해질(50) 실시 예 3
- [0042] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전해질(50)은 수분과 산소의 제어가 가능한 글로브 박스 내부에서 제조되며, 용매로서 테트라글라이름(tetraglyme), 테트라(에틸렌글리콜) 디메틸 에테르(tetra (ethylene glycol) dimethyl ether)가 이용될 수 있다. 전해염으로는 1mol의 헥사플로로포스페이트나트륨(sodium hexafluoromethanesulfonate, NaPF_6)이 이용되며, 이를 용매에 용해시켜 전해질(50)이 형성될 수 있다.
- [0043] 2.4. 전해질(50) 실시 예 4
- [0044] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전해질(50)은 수분과 산소의 제어가 가능한 글로브 박스 내부에서 제조되며, 폴리 에틸렌옥사이드(PEO)를 사용하여 제조될 수 있다. 또는 폴리 비닐렌 디플루오라이드(PVdF), 폴리아닐린(PAN) 등과 같은 고분자를 필름 형태의 전해질로 만든 고분자 전해질이 이용될 수도 있다. 이때, 가소제로는 테트라(에틸렌글리콜) 디메틸 에테르(tetra (ethylene glycol) dimethyl ether, TEGDME) 등이 이용될 수 있으며, 모든 에테르계 또는 카보네이트계가 이용될 수도 있다. 또한 전해염으로는 1mol의 헥사플로로포스페이트나트륨(sodium hexafluoromethanesulfonate, NaPF_6)이 이용되며, 이를 용매에 용해시켜 전해질(50)이 형성될 수 있다.
- [0045] 2.5. 전해질(50) 실시 예 5
- [0046] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전해질(50)은 수분과 산소의 제어가 가능한 글로브 박스 내부에서 고체 전해질이 제조되며, 이는 나트륨 황화물계 고체 전해질이다. 즉 Na_2S , SiS_2 , P_2S_5 등과 같은 황화물을 혼합하거나 용해하

여 제조한다. 나트륨 황화물계 고체 전해질 이외에도 나트륨산화물계 전해질, 비정질 고체전해질, NASICON 등 고체 상태의 전해질이 구현될 수 있다.

[0047] 2.6.기타 전해질(50)

[0048] 본 발명의 실시 예에 다른 전해질(50)은 상술한 다섯 가지 실시 예 이외에도, NaClO_4 , NaBF_4 , NaAlCl_4 , NaSbF_6 , NaSCN , NaCF_3SO_3 , NaCF_3CO_2 , NaAsF_6 , $\text{NaB}_{10}\text{Cl}_{10}$, 저급 지방족 카르복시산나트륨, NaCl , NaBr , NaI , 클로로보란나트륨, 붕산염류, 이미드염류 등을 이용할 수 있다. 붕산염류로서는, 비스(1,2-벤젠 디올레이트(2-)-0,0')붕산리튬, 비스(2,3-나프탈렌 디올레이트(2-)-0,0')붕산나트륨, 비스(2,2'-비페닐디올레이트(2-)-0,0')붕산나트륨, 비스(5-플루오로-2-올레이트-1-벤젠술폰산-0,0')붕산나트륨 등을 들 수 있다. 이미드염류로서는, 비스트리플루오로메탄술폰산 이미드나트륨($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NNa}$), 트리플루오로메탄술폰산 노나플루오로부탄술폰산 이미드나트륨($\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$), 비스펜타플루오로에탄술폰산 이미드나트륨($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NNa}$) 등에 의하여 구현될 수 있다. 용질은, 1종을 단독으로 이용할 수 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0049] 또한 전해질은 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 디메틸 카보네이트(DMC), γ -부티로락톤(GBL), γ -발레로락톤(GVL), 디메톡시에탄(DME), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(DEGDME), 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(TEGDME), 테트라하이드로퓨란(THF), 다이옥솔레인(DOXL), 나트륨황화물계 고체전해질, 나트륨산화물계 고체전해질, NASICON 등으로서 구현될 수도 있다.

[0050] 3. 양극

[0051] 본 발명의 실시 예들에 따른 양극(70)은 나트륨, 나트륨 산화물 또는 나트륨 황화물을 포함할 수 있다. 나트륨 산화물은 나트륨황화물은 NaTiS_x , NaMoS_x , NaSnS_x , NaFeS_x , NaAgS_x , NaCdS_x , NaCuS_x , NaPbS_x , NaMnS_x , $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{S}_z$ 일 수 있으며, 여기에서 $0 \leq x \leq 2.0$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.6$ 이다. 또한, 나트륨산화물로는 Na_xCrO_2 , Na_xCoO_2 , Na_xNiO_2 , Na_xMnO_2 , $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$, $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$, $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$, NaMPO_4 , $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 이 가능하며, 여기에서 M은 Mg, Sc, Y, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Pb, Sb, B 중 적어도 1종이며, $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 0.9$, $2.0 \leq z \leq 2.3$ 이다.

[0052] 3.1. 양극(70) 실시 예 1

[0053] 본 발명의 일 실시 예에 따른 양극(70)은 나트륨니켈황화물 ($\text{Na}_4\text{Ni}_3\text{S}_2$) 전극일 수 있다. 나트륨니켈황화물 ($\text{Na}_4\text{Ni}_3\text{S}_2$) 전극의 제조는 폴리 에틸렌 옥사이드(poly ethylene oxide)를 아세토니트릴 (Acetonitrile)용매에 용해시켜 겔상의 바인더 용액을 제조하고 여기에 전기적 전도성을 확보하기 위한 도전재로 탄소(Super-P)를 첨가한 후 나트륨니켈황화물 분말을 추가하여 균일하게 혼합 후 나트륨니켈황화물 슬러리를 제조하는 과정을 포함할 수 있다. 제조된 슬러리를 알루미늄 호일 위에 코팅하고 60℃ 오븐에서 12시간 이상 건조하면 나트륨니켈황화물 전극이 제조될 수 있다.

[0054] 3.2. 양극(70) 실시 예 2

[0055] 본 발명의 일 실시 예에 따른 양극(70)은 NaCrO_2 를 포함할 수 있다. 우선 NaCrO_2 는 Cr_2O_3 와 Na_2CO_3 의 정량적 혼합물을 펠렛형태로 제조하여 아르곤 분위기에서 900℃의 온도로 5시간 열처리한다. 전기화학적 실험은 비이커셀 형태로 아르곤 분위기의 글러브 박스 내에서 실시되었다. 크롬산화물 전극은 산화물 : 카본블랙 : PVdF = 6 : 2 : 2의 무게비로 구성되었으며, Al 호일 집전체를 사용하였다.

[0056] 4. 나트륨 전지 실시 예

[0057] 4.1. 나트륨 전지 실시 예 1

[0058] 본 발명의 일 실시 예에 따른 나트륨 전지는 도 2 및 도 3과 관련하여 설명한 주석(25)을 포함하는 음극(30)을 작동 전극(working electrode)로 이용하며, 나트륨 금속을 상대전극(counter electrode)로 이용하며, 전해질 실시 예 1을 전해질(50)로 이용할 수 있다. 나트륨/격리막(액체 전해질)/주석(25)을 포함하는 음극(30)이 Swagelok cell을 이용하여 적층되며, 폴리프로필렌미공막을 격막으로 하여 나트륨/주석 전지가 형성될 수 있다.

[0059] 형성된 나트륨 전지에 대하여 1C의 속도로 충·방전을 수행하게 하는 실험을 실시하였으며, 이에 대한 실험 결과는 도 5에 NaBF_4 -TEGDME 곡선으로 도시된다. 가역적 초기 방전용량은 530mAh/g-Sn으로, 초기 충전용량은 507mAh/g-Sn을 나타냈다. 또한 방전시 전위평탄전압은 0.05V이하이었으며, 충전시 전위평탄전압은 0.23V이었다.

충?방전 사이클링동안의 충전용량의 변화를 도 6에 나타내었다. 150 사이클 충?방전후에도 519mAh/g-Sn의 충전용량을 나타내었다.

[0060] 도 7에는 사이클링동안의 충?방전 곡선의 변화가 도시되어 있으며, 초기 충전용량이나 방전용량이 150사이클후에도 전혀 감소하지 않음을 알 수 있다.

[0061] 4.2. 나트륨 전지 실시 예 2

[0062] 본 발명의 일 실시 예에 따른 나트륨 전지는 도 2 및 도 3과 관련하여 설명한 주식(25)을 포함하는 음극(30)을 작동 전극(working electrode)로 이용하며, 나트륨 금속을 상대전극(counter electrode)로 이용하며, 전해질 실시 예 2를 전해질(50)로 이용할 수 있다.

[0063] 초기 충, 방전곡선은 도 5의 $\text{NaCF}_3\text{SO}_3\text{-TEGDME}$ 곡선으로 도시된다. 실험 결과 가역적 초기 방전은 510mAh/g-Sn으로, 초기 충전은 477mAh/g-Sn의 용량을 나타내었다.

[0064] 4.3. 나트륨 전지 실시 예 3

[0065] 본 발명의 일 실시 예에 따른 나트륨 전지는 도 2 및 도 3과 관련하여 설명한 주식(25)을 포함하는 음극(30)을 작동 전극(working electrode)로 이용하며, 나트륨 금속을 상대전극(counter electrode)로 이용하며, 전해질 실시 예 3을 전해질(50)로 이용할 수 있다. 초기 충, 방전곡선은 도 5의 $\text{NaPF}_6\text{-TEGDME}$ 곡선으로 도시되며, 실험 결과 가역적 초기 방전용량은 508mAh/g-Sn으로, 초기 충전은 383mAh/g-Sn의 용량을 나타내었다.

[0066] 4.4. 나트륨 전지 실시 예 4

[0067] 본 발명의 일 실시 예에 따른 나트륨 전지는 도 2 및 도 3과 관련하여 설명한 주식(25)을 포함하는 음극(30)과 나트륨니켈황화물 양극을 글로브 박스 내부에서 조립하여 형성될 수 있다.

[0068] Swagelok cell이용하여, 주식전극/격리막(액체전해질)/ 나트륨니켈황화물 전극 순으로 적층 하고 전해질은 전해질 실시 예 3을 사용했으며, 폴리프로필렌 미공막을 격막으로 하여 주식/ 나트륨니켈황화물 전지를 조립하였다. 조립된 주식/ 나트륨니켈황화물 전지에 대하여 1C의 속도로 충?방전 전압을 0.4V에서 2.2V로 제한하여 전기화학적 실험을 실시하였으며, 나트륨전지의 초기 충?방전곡선은 도 8에 도시되며, 실험 결과 초기 방전용량은 508mAh/g으로, 초기 충전용량은 512mAh/g을 나타내었다.

[0069] 4.5. 나트륨 전지의 비교 예

[0070] 본 발명에 의한 다양한 실시 예와 비교하기 위한 나트륨 전지의 비교 예는 모든 공정을 글로브박스가 아닌 대기 중에서 수행할 수 있다. 즉 대기중에서, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidenefluoride)를 1-메틸-2-피롤리딘논(1-Methyl-2-pyrrolidinone)용매에 용해시켜 겔상의 바인더 용액을 제조하고 여기에 전기적 전도성을 확보하기 위한 도전재로 탄소(Acetylene black)를 첨가한 후 주식 분말을 추가하였다.

[0071] 상술한 물질을 균질하게 혼합하여 슬러리가 형성될 수 있다. 형성된 슬러리를 구리 호일 위에 코팅하고 12시간 이상 건조하여 음극, 즉 주식 전극이 형성될 수 있다. 도 2 및 도 3과 관련하여 설명된 동일한 조건으로 대기 중에서 주식 전극이 제조되며 나트륨 전지 실시 예 1과 동일한 과정으로 전지를 구성하여, 전기 화학적 실험을 실시하였다. 실험결과 도 9에 충?방전 곡선을 나타내었으며, 충?방전이 진행됨에 따라서 용량이 지속적으로 감소함을 알 수 있었다.

[0072] 도 10에는 사이클링동안의 충전용량이 도시되며, 비교 예는 나트륨 전지 실시 예 1보다 낮은 충전용량을 나타냄을 알 수 있다.

[0073] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 누구든지 본 발명의 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않는 범주 내에서 본 발명의 바람직한 실시 예를 다양하게 변경할 수 있음은 물론이다. 따라서 본 발명은 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어나지 않는다면 다양한 변형 실시가 가능할 것이며, 이러한 변형 실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어져서는 안될 것이다.

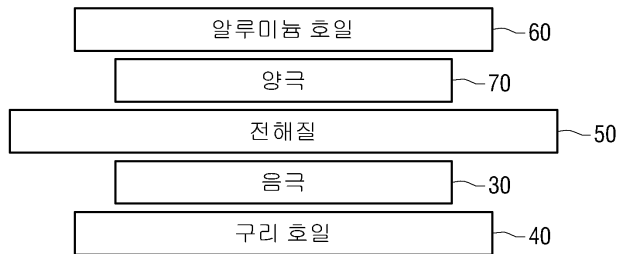
부호의 설명

[0074] 10 : 바인더 20 : 도전재

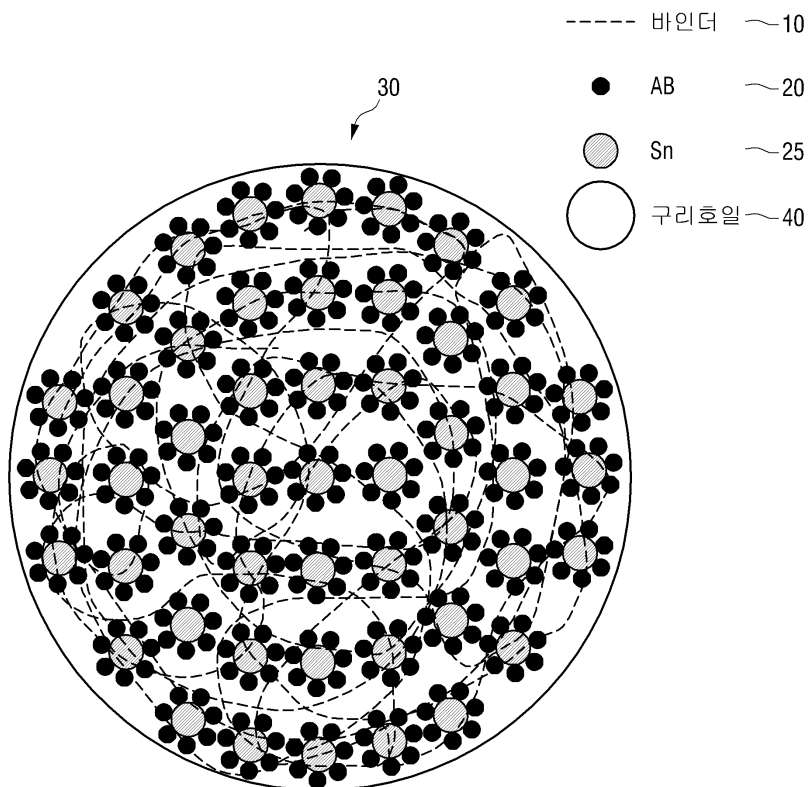
25 : 주석 30 : 음극
40 : 구리 호일 50 : 전해질
60 : 알루미늄 호일 70 : 양극

도면

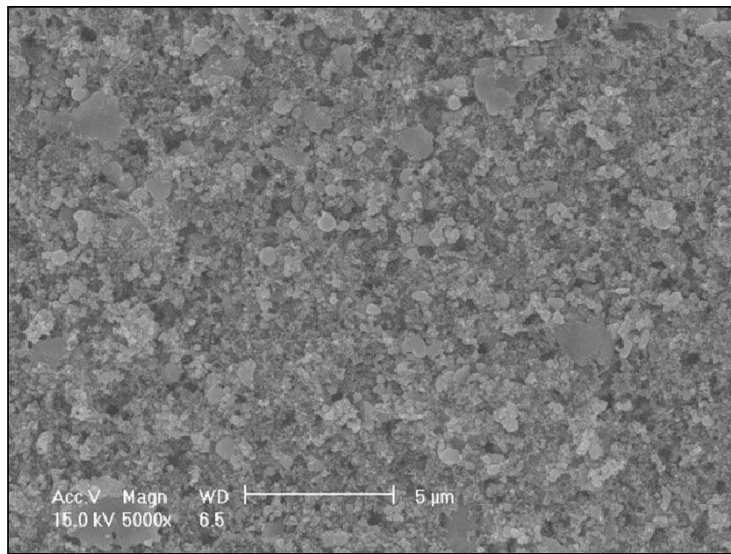
도면1



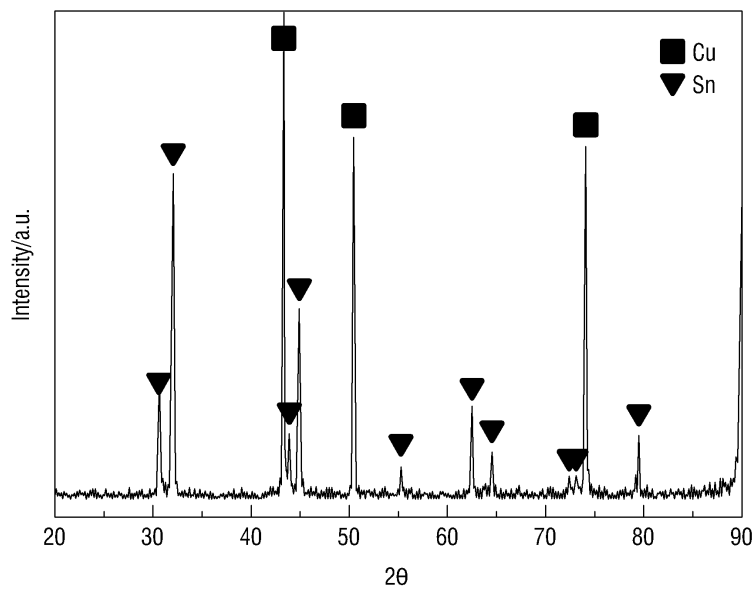
도면2



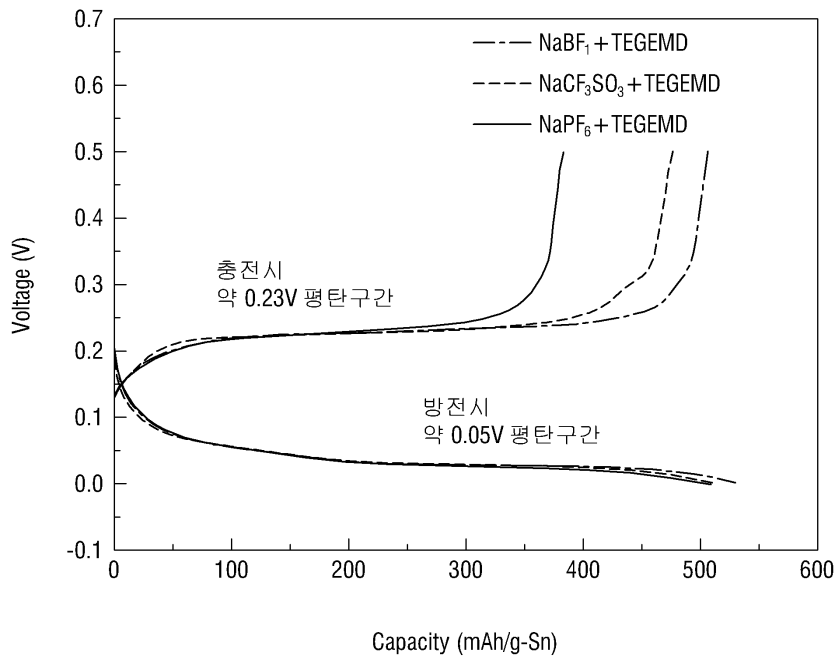
도면3



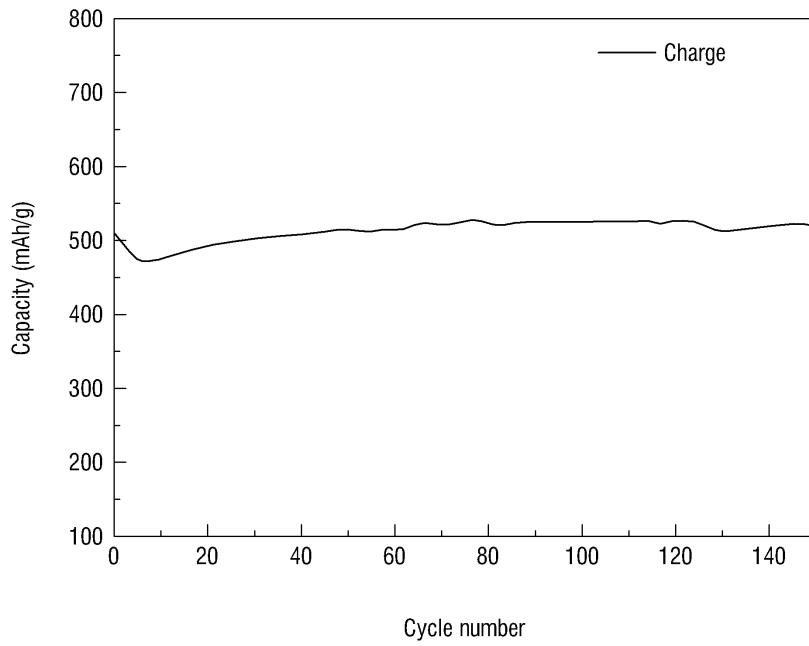
도면4



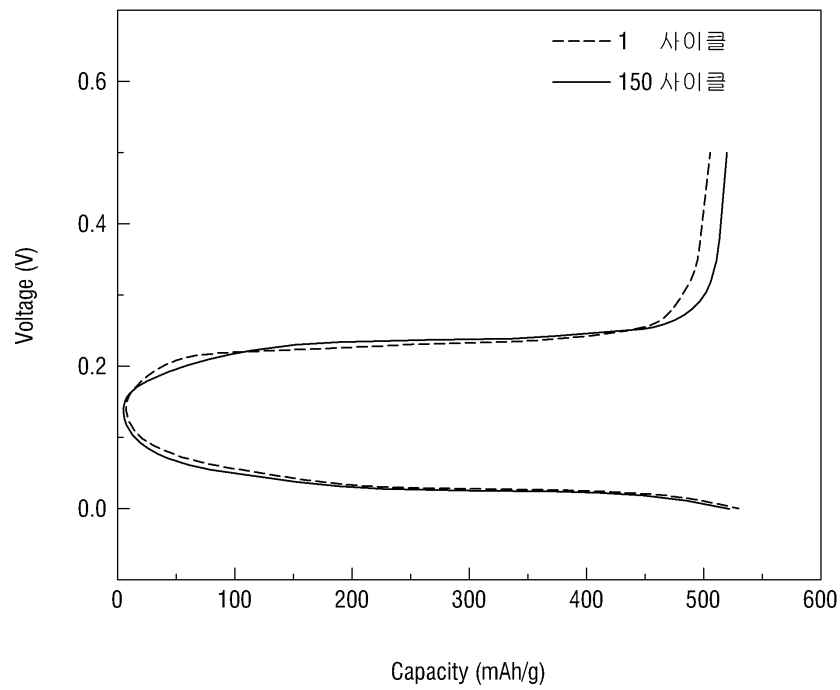
도면5



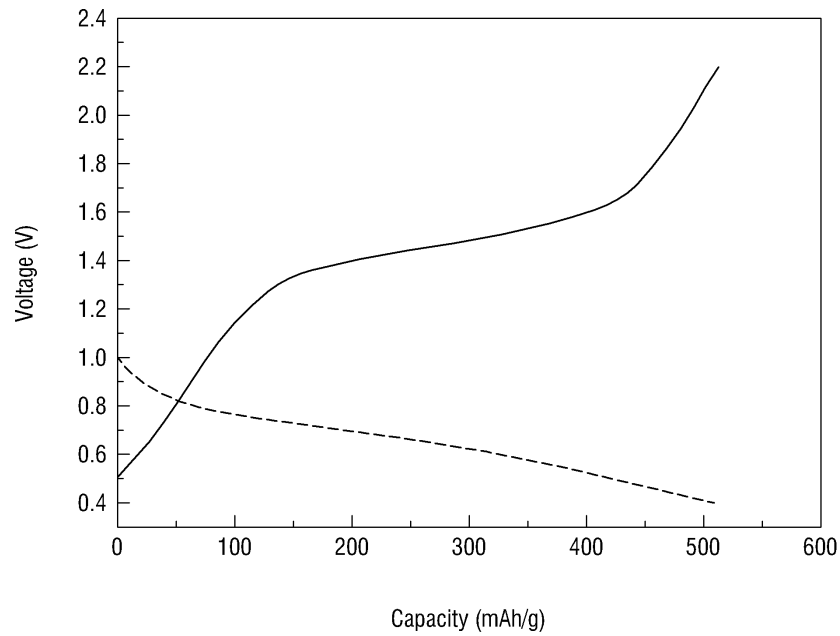
도면6



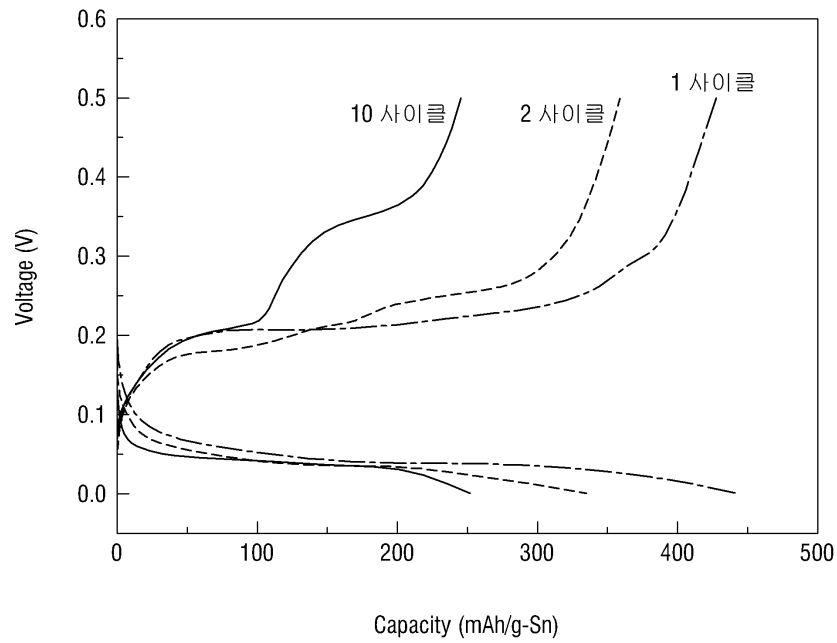
도면7



도면8



도면9



도면10

