



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0078210
(43) 공개일자 2017년07월07일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/054 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0188517
(22) 출원일자 2015년12월29일
심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)</p> <p>(72) 발명자
박대인
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지
김종선
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인 플러스</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 나트륨 이차전지

(57) 요약

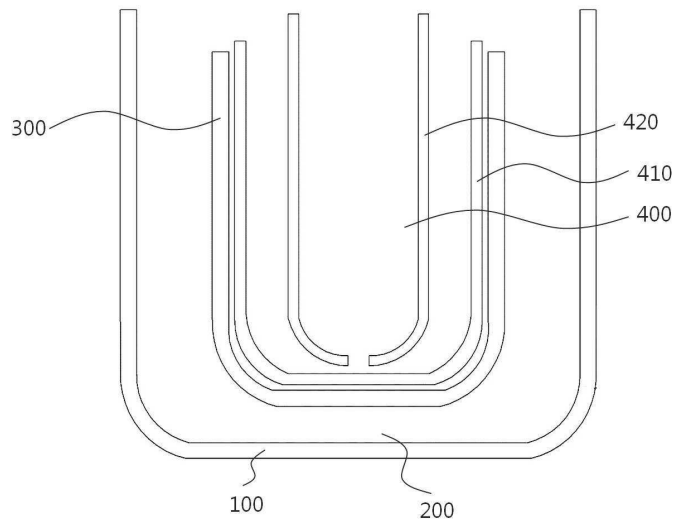
본 발명은 하우징 내, 음극 공간과 양극 공간을 구획하는 나시콘(NaSICON) 고체 전해질; 음극 공간에 위치하며, 나트륨을 함유하는 음극; 및 양극 공간에 위치하며, 알칼리금속 할로겐화물 및 하기 화학식 1을 만족하는 금속을 함유하는 양극;을 포함하는 나트륨 이차전지에 관한 것이다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, M은 전이금속이며, X는 $0.5 \leq X < 1$ 을 만족하는 실수이다.)

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 2300/0071 (2013.01)

Y02E 60/12 (2013.01)

(72) 발명자

이승욱

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

김영솔

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

김정수

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

박명구

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

이형근

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션 글로벌테크놀로지

명세서

청구범위

청구항 1

하우징 내, 음극 공간과 양극 공간을 구획하는 나시콘(NaSICON) 고체전해질;

상기 음극 공간에 위치하며, 나트륨을 함유하는 음극; 및

상기 양극 공간에 위치하며, 알칼리금속 할로젠화물 및 하기 화학식 1을 만족하는 금속을 함유하는 양극;
을 포함하는 나트륨 이차전지.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, M은 전이금속이며, X는 $0.5 \leq X < 1$ 을 만족하는 실수이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 고체전해질은 Na-Zr-Si-O계의 복합산화물, Na-Zr-Si-P-O계의 복합산화물, Y 도핑된 Na-Zr-Si-P-O계의 복합산화물, Fe 도핑된 Na-Zr-Si-P-O계의 복합산화물 또는 이들의 혼합물인 나트륨 이차전지.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 M은 Ni, Mn, Co, Cu 또는 이들의 합금인 나트륨 이차전지.

청구항 4

제 1항에 있어서,

X는 $0.5 \leq X \leq 0.7$ 을 만족하는 실수인 나트륨 이차전지.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 알칼리금속 할로젠화물 : 화학식 1을 만족하는 금속의 몰비는 1 : 0.5~5인 나트륨 이차전지.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 양극은 FeS₂를 더 함유하는 나트륨 이차전지.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 양극은 알칼리금속 할로젠화물 및 상기 화학식 1을 만족하는 금속의 총 중량에 대하여, 0.001~0.05 중량배의 FeS₂를 함유하는 나트륨 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나트륨 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 신재생 에너지의 이용이 급격히 증가되면서, 배터리를 이용한 에너지 저장 장치에 대한 필요성이 급격히 증가하고 있다. 이러한 배터리 중에는 납 전지, 니켈/수소 전지, 바나듐 전지 및 리튬 전지가 이용될 수 있다. 그러나 납 전지, 니켈/수소 전지는 에너지 밀도가 매우 작아서 동일한 용량의 에너지를 저장하려면 많은 공간을 필요로 하는 문제점이 있다. 또한 바나듐 전지의 경우에는 중금속이 함유된 용액을 사용함으로써 인한 환경 오염적 요소와 음극과 양극을 분리하는 멤브레인을 통해 음극과 양극간의 물질이 소량씩 이동함으로써 성능이 저하되는 문제점을 가지고 있어서 대규모로 상업화하지 못하는 상태이다. 에너지 밀도 및 출력 특성이 매우 우수한 리튬 전지의 경우에는 기술적으로 매우 유리하나, 리튬 재료의 자원적 희소성으로 인해 대규모 전력저장용 이차전지로 사용하기에는 경제성이 부족한 문제점을 가지고 있다.

[0003] 이러한 문제점을 해결하고자 자원적으로 지구상에 풍부한 나트륨을 이차 전지의 재료로 이용하고자 하는 많은 시도가 있었다. 그 중, 미국 공개특허 제2003/0054255호와 같이, 나트륨 이온에 대한 선택적 전도성을 지닌 베타 알루미늄을 이용하고, 음극에는 나트륨을, 양극에는 황을 담지한 형태의 나트륨 유황 전지는 현재 대규모 전력 저장 장치로서 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 유황을 양극으로 사용하는 경우, 약 350 이상의 고온 동작 온도가 필요하다는 문제점이 있다.

[0005] 이에 따라, 200℃ 이하의 상대적으로 낮은 온도에서 동작이 가능하며, 높은 가역 용량 및 우수한 수명 특성을 가진 나트륨 이차전지의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 미국 공개특허 제2003/0054255호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 높은 초기용량 및 우수한 수명 특성을 가진 나트륨 이차전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 하우징 내, 음극 공간과 양극 공간을 구획하는 나시콘(NaSICON) 고체 전해질; 음극 공간에 위치하며, 나트륨을 함유하는 음극; 및 양극 공간에 위치하며, 알칼리금속 할로젠화물 및 하기 화학식 1을 만족하는 금속을 함유하는 양극;을 포함하는 나트륨 이차전지에 관한 것이다.

[0009] [화학식 1]

[0010] M_{1-x}Fe_x

[0011] (상기 화학식 1에서, M은 전이금속이며, X는 0.5 ≤ X < 1을 만족하는 실수이다.)

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 나트륨 이차전지는 나시콘 고체 전해질 및 양극 내 전이금속 대비 고함량의 철을 사용함으로써 높은 초기 가역용량 및 우수한 수명 특성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 일 예에 따른 나트륨 이차전지의 구조를 도시한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 나트륨 이차전지에 대하여 상세히 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0015] 본 발명의 일 예에 따른 나트륨 이차전지는 하우징 내, 음극 공간과 양극 공간을 구획하는 나시콘(NaSICON) 고체 전해질; 음극 공간에 위치하며, 나트륨을 함유하는 음극; 및 양극 공간에 위치하며, 알칼리금속 할로겐화물 및 하기 화학식 1을 만족하는 금속을 함유하는 양극;을 포함할 수 있으며, 화학식 1에서, M은 철(Fe)을 제외한 전이금속이며, X는 $0.5 \leq X < 1$ 을 만족하는 실수이다.

[0016] [화학식 1]



[0018] 기존의 나트륨 이차전지의 경우, 철을 함유하지 않거나, 저함량의 철을 함유하고 있는 양극을 사용하고 있는데, 이 경우 고율 충방전에서 가역 용량이 충분하지 않을 수 있어 좋지 못 하며, 또한 고함량의 철을 사용한다고 하더라도 β-알루미나(β-Alumina)를 고체 전해질로 사용함으로써, 철 이온이 β-알루미나 전해질과 이온 교환 현상을 일으켜 고체 전해질이 부식되는 문제점이 있었다.

[0019] 반면, 본 발명의 나트륨 이차전지는 전이금속(M) 대비 고함량의 철(Fe)과 함께 나시콘 고체 전해질을 사용함으로써 기존 이차전지에서 발생할 수 있는 문제점을 방지할 수 있으며, 높은 초기 가역용량 및 우수한 수명 특성을 가질 수 있다.

[0020] 구체적으로, 본 발명의 일 예에 따른 나시콘 고체 전해질은 Na-Zr-Si-O계의 복합산화물, Na-Zr-Si-P-O계의 복합산화물, Y 도핑된 Na-Zr-Si-P-O계의 복합산화물, Fe 도핑된 Na-Zr-Si-P-O계의 복합산화물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 실질적인 일 예로, Y 또는 Fe 도핑된 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, Y 또는 Fe 도핑된 $Na_{1+y}Si_yZr_2P_{3-y}O_{12}$ ($1.6 < y < 2.4$) 또는 이들의 혼합물을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이와 같은 나시콘 고체 전해질을 세퍼레이터로 사용함으로써 현저하게 향상된 초기 가역용량을 가질 수 있으며, 또한, 철(Fe)에 의한 고체 전해질의 열화를 방지할 수 있어 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 예에 따른 양극은 앞서 상술한 바와 같이, 알칼리금속 할로겐화물 및 화학식 1을 만족하는 금속을 함유할 수 있다. 이때, 알칼리금속 할로겐화물 : 화학식 1을 만족하는 금속의 몰비는 1 : 0.5~5일 수 있으며, 보다 좋게는 1 : 1~3의 몰비로 혼합할 수 있다. 상기 범위에서 두 물질을 혼합 사용함으로써 우수한 가역 용량을 가질 수 있다.

[0022] 상세하게, 일 예에 따른 알칼리금속 할로겐화물은 알칼리금속의 불화물(F), 브롬화물(Br), 염화물(Cl) 및 요오드화물(I)에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 보다 상세하게는 NaF, NaBr, NaCl 및 NaI에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 좋게는 알칼리금속 할로겐화물을 2종 이상 혼합하여 사용하는 것이 가역용량을 보다 향상시키는 측면에서 바람직하며, 예를 들어 NaCl과 NaF를 혼합하여 사용하거나, NaCl과 NaI를 혼합하여 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 NaCl과 NaI를 혼합하여 사용하는 것이 좋으며, NaCl : NaI의 혼합 비율은 1 : 0.001~0.1의 중량비로 혼합하는 것이 좋으며, 보다 좋게는 1 : 0.01~0.05의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하다. 이와 같이 사용함으로써 보다 향상된 초기 가역용량을 가질 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 초기 가역용량은 200 mAh/g 이상일 수 있다. 상한은 특별히 한정하진 않으나 이론적으로 계산되는 용량 최대치를 가역용량의 상한으로 생각할 수 있다. 이때, 초기 가역용량은 195℃에서 전류밀도 10mA/cm², 2.1~2.75V의 전압 조건으로 충방전하였을 때의 용량을 의미한다.

[0023] 화학식 1을 만족하는 금속($M_{1-x}Fe_x$)의 경우, 앞서 기재한 바와 같이, M은 전이금속으로, 구체적으로는, 주기율표 상 3~12족에서 선택되는 원소 또는 그 합금일 수 있다. 좋게는, Ni, Mn, Co, Cu 또는 이들의 합금 등에서 선택

되는 것일 수 있으며, 더욱 좋게는 Ni을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

- [0024] 아울러, 화학식 1을 만족하는 금속은 전이금속 대비 고함량의 철을 함유하는 것이 좋으며, 구체적으로 X 는 $0.5 \leq X < 1$ 을 만족하는 실수일 수 있으며, 보다 좋게는 X 는 $0.5 \leq X \leq 0.7$ 일 수 있다. 즉, 화학식 1을 만족하는 금속의 총 몰수 중 50 몰% 이상이 철일 수 있으며, 보다 좋게는 50 ~ 70 몰%의 범위를 만족하도록 철을 혼합한 것일 수 있다. 이와 같은 범위 내로 양극 내에 고함량의 철을 담지함으로써 보다 향상된 초기 가역용량을 가질 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 초기 가역용량은 200 mAh/g 이상일 수 있다. 상한은 특별히 한정하지 않으나 이론적으로 계산되는 용량 최대치를 가역용량의 상한으로 생각할 수 있다. 이때, 초기 가역용량은 195℃에서 전류밀도 10mA/cm², 2.1-2.75V의 전압 조건으로 충방전하였을 때의 용량을 의미한다.
- [0025] 또한, 본 발명의 다른 일 예에 따른 양극은 FeS₂를 더 함유하는 것일 수 있다. FeS₂를 첨가함으로써 니켈(Ni) 및 철(Fe)의 수명을 개선할 수 있으며, 이에 따라 우수한 수명 특성을 가진 나트륨 이차전지를 획득할 수 있다.
- [0026] 이 경우, 일 예에 따른 양극은 알칼리금속 할로겐화물 및 화학식 1을 만족하는 금속의 총 중량에 대하여, 0.001-0.05 중량배의 FeS₂를 함유할 수 있으며, 보다 좋게는 0.01-0.03 중량배의 FeS₂를 함유할 수 있다. 이와 같은 범위 내로 FeS₂를 첨가함으로써 니켈(Ni) 및 철(Fe)의 수명 특성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 98% 이상의 수명 특성을 가질 수 있다. 이때, 수명 특성은 제조된 나트륨 이차전지를 2.1~2.75 V의 전압 영역에서 30회 충방전 실험을 실시한 후의 용량을 첫 번째 사이클의 용량으로 나눈 백분율 값이다.
- [0027] 또한, 본 발명의 일 예에 있어, 양극은 입자가 응집된 그래놀 형상의 응집체일 수 있다. 즉, 알칼리금속 할로겐 화물 및 화학식 1을 만족하는 금속은 그래놀 형상으로 응집된 응집체일 수 있으며, 양극 공간 내에 채워져 양극으로 사용될 수 있다. 이와 같이 그래놀 형상을 가진 응집체를 양극으로 사용함으로써 충분한 이온전도성 및 전기전도성을 확보할 수 있다. 응집체의 응집 형태는 특별히 한정하지 않으나, 구형(sphere), 타원형(ellipsoid) 또는 봉형(rod) 등의 형상을 가질 수 있으며, 이 중 구형으로 응집된 응집체를 사용하는 것이 바람직하다. 응집체의 평균 직경은 0.5 내지 5 μm일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 3 μm일 수 있다. 이와 같은 범위에서 양극 공간 내에 응집체가 패킹되었을 시, 응집체 간 서로 물리적으로 견고히 접촉되어 우수한 전기전도성을 확보할 수 있다. 이때, 응집체의 부피 밀도(탭 밀도)는 0.5 내지 5 g/ml일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 2 g/ml일 수 있다. 이와 같은 범위에서 우수한 이온전도성을 확보할 수 있다. 부피밀도는 응집체를 메스실린더에 넣고 약 100회 가랑 두드린 후의 질량 및 부피를 측정하여 계산하였다.
- [0028] 또한, 본 발명의 일 예에 따른 나트륨 이차전지는 양극이 용융염 전해질 및 첨가제에 함침되도록, 양극 공간에 용융염 전해질 및 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0029] 일 예에 따른 용융염 전해질은 나트륨 이차전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으나, 용융 시 이온전도도가 140 ms/cm 이상이며, 녹는점이 140℃ 이하인 나트륨 금속할로겐염을 사용하는 것이 좋으며, 비한정적인 일 구체예로, NaAlBr₄, NaAlCl₄ 및 NaAlI₄에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다. 이와 같은 용융염 전해질이 채용된 나트륨 이차전지는 충방전 사이클 특성이 장기간 동안 안정적으로 유지되어 열화가 방지됨으로써, 향상된 전지 수명 및 안정성을 가질 수 있다.
- [0030] 일 예에 따른 첨가제는 하기 화학식 2로 표시되는 제1첨가제 및 하기 화학식 3으로 표시되는 제2첨가제를 포함할 수 있다.
- [0031] [화학식 2]
- [0032] Na_xA
- [0033] [화학식 3]
- [0034] NaD
- [0035] [상기 화학식 2 및 3에서,
- [0036] A는 황산화이온 또는 질산이온(NO₃⁻)이며, x는 상기 A의 이온가에 따라 1 내지 4에서 선택된 정수이며; D는 NCO⁻, NCS⁻ 또는 하기 화학식 4 내지 7으로 표시되는 화학식에서 선택된다.]

[0037] [화학식 4]



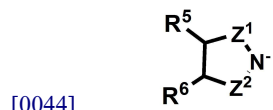
[0039] [화학식 5]



[0041] [화학식 6]



[0043] [화학식 7]



[0045] [상기 화학식 4 내지 7에서,

[0046] R¹ 내지 R⁶은 서로 독립적으로 수소, C1~C10의 알킬, C1~C10의 알콕시, C2~C10의 알케닐, C2~C10의 알키닐, C6~C12의 아릴, C3~C12의 헤테로아릴 또는 C7~C30의 아릴알킬이며; R⁵ 내지 R⁶은 서로 연결되어 지환족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며; Z¹ 및 Z²는 서로 독립적으로 -CO- 또는 -SO₂-이며, 상기 R¹ 내지 R⁶의 알킬, 알콕시, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴 및 아릴알킬과 R⁵ 내지 R⁶의 지환족 고리 및 방향족고리 등의 작용기는 할로젠, 아미노, 니트로 또는 C1~C10의 알킬 등의 치환기로 더 치환될 수 있으나, 이때, 작용기의 탄소수는 치환기의 탄소수를 포함하지는 않는다.]

[0047] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 있어, 화학식 2에서 A는 SO₄²⁻, SO₃²⁻, SO₅²⁻, S₂O₃²⁻, S₂O₄²⁻, S₂O₅²⁻, S₂O₆²⁻, S₂O₇²⁻, S₂O₈²⁻ 또는 S₄O₆²⁻ 일 수 있으며, 제1첨가제는 황산나트륨(Na₂SO₄), 무수황산나트륨(Na₂SO₃), 티오황산나트륨(Na₂S₂O₃), 메타중아황산나트륨(Na₂S₂O₅), 피로황산나트륨(Na₂S₂O₇) 또는 질산나트륨(NaNO₃)일 수 있고, 화학식 4 내지 5에서 R¹ 내지 R⁶은 서로 독립적으로 수소 또는 C1~C10의 알킬이며; R⁵ 내지 R⁶은 C2~C4의 알케닐렌으로 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있으며; 상기 R¹ 내지 R⁶의 알킬과 R⁵ 내지 R⁶의 방향족고리는 할로젠, 아미노, 니트로 또는 C1~C10의 알킬로 더 치환될 수 있으며; Z¹은 -CO- 이고; Z²는 -SO₂-일 수 있으며; 또한, 화학식 3에서 D는 HCOO⁻, CH₃COO⁻, NCO⁻, NCS⁻ 또는 Saccharin 음이온일 수 있다.

[0048] 보다 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 제1첨가제는 Na₂SO₄, Na₂SO₃, Na₂S₂O₃, Na₂S₂O₅, Na₂S₂O₇ 또는 NaNO₃이며; 제2첨가제는 HCOONa, CH₃COONa, NaOCN, NaSCN 또는 C₇H₅O₃NSNa(sodium saccharin)일 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 제1첨가제와 제2첨가제는 용융염 전해질 및 첨가제 총 중량에 대하여 각각 0.1 내지 30중량% 포함될 수 있으며, 제2첨가제는 제 1첨가제 1몰에 대하여 0.05 내지 1.0몰로 포함될 수 있다.

[0050] 한편, 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지의 구조를 도시한 일 예로, 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 일 예에 따른 나트륨 이차전지는 일단이 밀폐되고, 타단이 개방된 원통형의 금속 하우징(100), 금속 하우징(100) 내부에 위치하며, 금속 하우징(100)의 외측에서 내측으로 순차적으로 위치하는 일단이 밀폐되는 튜브 형상의 나시콘 고체전해질(300), 안전튜브(safety tube, 410) 및 워킹튜브(420)를 포함할 수 있으며, 나시콘 고체전해질(300)과 금속 하우징(100) 사이의 공간은 양극 공간일 수 있으며, 나시콘 고체전해질 내부 공간은 음극 공간일 수 있다.

- [0051] 나트륨, 상쇄하계는 용융 나트륨을 함유하는 음극은 위킹튜브(420) 내부에 구비될 수 있으며, 위킹튜브(420) 하부에 형성된 관통홀을 통해 위킹튜브(420)와 안전튜브(410) 사이의 빈 공간을 채우는 구조를 가질 수 있다. 위킹튜브(420) 및 안전튜브(410)의 이중 구조는 나시콘 고체전해질(200)의 파손시 양극 물질과 음극 물질간의 격렬한 반응을 방지하며, 모세관력에 의해 방전 시에도 용융 나트륨의 수위를 일정하게 유지할 수 있는 구조이다.
- [0052] 이하 본 발명의 일 예에 따른 나트륨 이차전지에 대하여 보다 상세히 설명한다. 하기 실시예 및 비교예를 통해 제조된 나트륨 이차전지의 물성은 다음과 같이 측정하였다.
- [0053] (초기 가역용량 및 초기 효율)
- [0054] 195℃에서 전류밀도 10mA/cm², 2.1~2.75V의 전압 조건으로 충방전 실험을 실시하여 초기 가역용량 및 초기 효율을 측정하였다.
- [0055] (수명 특성)
- [0056] 보존 용량: 195℃, C/2 RATE, 2.1~2.75 V의 전압 영역에서 30회 충방전 실험을 실시한 후의 용량을 측정하였다.
- [0057] 에너지 효율: 195℃, C/2 RATE, 2.1~2.75 V의 전압 영역에서 30회 충방전 실험을 실시한 후의 에너지 효율을 측정하였다.
- [0059] [실시예 1]
- [0060] (양극 제조)
- [0061] Ni 파우더 (Inco nickel 255 typeder), NaCl, Fe 파우더 및 첨가제를 Ni:Fe = 0.5:0.5 (몰비), (Ni+Fe)/NaCl=1.8 (몰비)의 비가 되도록 준비한 후 볼밀 공정으로 분쇄하여 2일 동안 혼합하였다. 첨가제는 NaI(NaCl+Ni+Fe의 1 wt%)와 FeS₂ (NaCl+Ni+Fe의 1.87 wt%)를 사용하였다.
- [0062] 다음으로, 혼합된 분말을 Freund 사의 TF-Labo granulator를 통하여 그레놀 형태의 응집체로 제조하였다. 이렇게 제조된 응집체의 평균 크기는 2 mm였으며, 부피밀도(탭 밀도)는 1.5 g/ml이었다. Ni 폼(foam)을 이용하여 300 mAh 용량에 해당하는 응집체를 양극 공간 내에 패키징하였다.
- [0063] (음극) 순도 99% 이상의 Na를 사용하였다.
- [0064] (전해질) NaOCN / Na₂SO₄ / NaCl / AlCl₃을 1.4 : 3.4 : 46.8 : 48.3의 몰비 (중량비는 1.0 : 5.0 : 28.0 : 66.0)로 혼합하여 170에서 8시간 동안 가열한 후 실온으로 냉각시키고 분쇄하여 제조된, NaOCN 및 Na₂SO₄를 첨가제로 함유한 NaAlCl₄를 전해질로 사용하였다.
- [0065] [실시예 2]
- [0066] 양극활물질을 Ni_{0.3}Fe_{0.7}로 달리한 것 외의 모든 공정을 실시예 1과 동일하게 진행하였으며, 제조된 나트륨 이차전지의 물성은 표 1에 나타내었다.
- [0067] [비교예 1]
- [0068] 나시콘 고체전해질 대신 베타-알루미늄이나 고체전해질을 사용한 것 외의 모든 공정을 실시예 1과 동일하게 진행하였으며, 제조된 나트륨 이차전지의 물성은 표 1에 나타내었다.
- [0069] [비교예 2 및 3].
- [0070] 양극활물질을 달리한 것 외의 모든 공정을 비교예 1과 동일하게 진행하였으며, 제조된 나트륨 이차전지의 물성은 표 1에 나타내었다. 비교예 2는 Ni_{0.85}Fe_{0.15}를, 비교예 3은 Ni_{0.7}Fe_{0.3}을 사용하였다.

표 1

	초기 가역용량 (mAh/g)	초기 효율 (%)	30 th 사이클 후 보존 용량 (%)	30 th 사이클 후 효율 (%)
[0071] 실시예 1	240	100	98	94.2
비교예 1	7	97	100	90.8

비교예 2	156	95	92	92.0
비교예 3	189	94	95	94.1

부호의 설명

- [0073] 100: 금속 하우징 200: 양극 공간
 300: 나시콘 고체 전해질 400: 음극 공간
 410: 안전튜브 420: 워킹튜브

도면

도면1

