



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월08일
(11) 등록번호 10-2188648
(24) 등록일자 2020년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/39 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 10/39 (2013.01)
H01M 2300/0074 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0125210

(22) 출원일자 2019년10월10일
심사청구일자 2019년10월10일

(56) 선행기술조사문헌
KR1020190101742 A
KR101978954 B1
US4348468 A
KR1020130040541 A

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

재단법인 포항산업과학연구원

경북 포항시 남구 청암로 67 (효자동)

(72) 발명자

심우영

서울특별시 서초구 명달로4길 30, 501동 104호(서초동, 서초5차대림이편한세상)

이준상

서울특별시 동작구 보라매로5길 43, 3003호 (신대방동, 보라매삼성쉐르빌)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 13 항

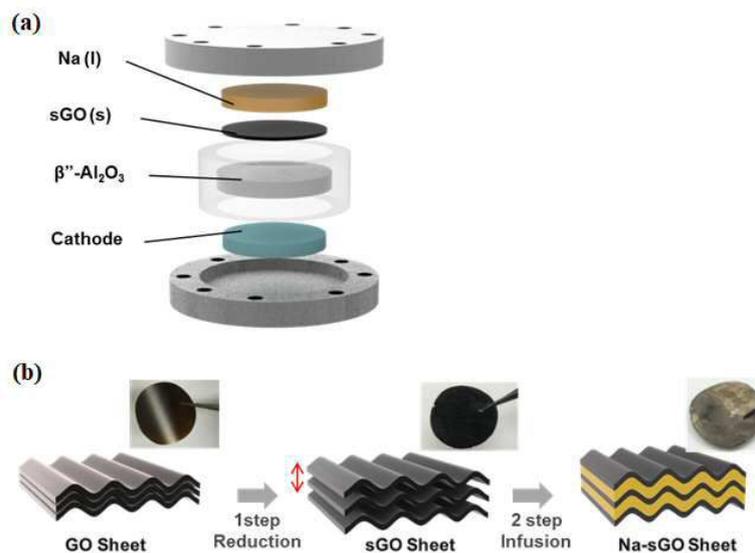
심사관 : 김영재

(54) 발명의 명칭 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 포함하는 이차전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 포함하는 이차전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 이차전지는 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO)를 포함함으로써, 베타 알루미늄의 액체 금속에 대한 젖음성을 향상시켜 충전/방전 용량 및 효율이 우수하고 반복되는 사이클링 이후에도 안정하여 우수한 내구성을 갖는 이점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 2300/0094 (2013.01)

(72) 발명자

진단아

서울특별시 은평구 증산로15가길 12, 나동 303호
(신사동, 경원에이스)

이해곤

서울특별시 서대문구 연희로10길 43-55, 101호 (연희동)

정기영

경상북도 포항시 남구 지곡로 260, 108동 206호(지곡동, 효자그린아파트)

박윤철

경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 4동 602호 (지곡동, 교수아파트)

손소리

경상북도 포항시 북구 삼흥로62번길 45, 303호(두호동, 삼양동산맨션)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711082943
과제번호	2018M3D1A1058793
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	Cation Eutaxy 설계를 통한 다차원 소재 개발 및 분석
기여율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.16 ~ 2020.01.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415154336
과제번호	20158510050010
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지국제공동연구
연구과제명	[RCMS]포항산업과학연구원/초저가 지향 저온 밀봉공정을 적용한 중저온 구동 평판

Na 계 이차전지 개발(3/3)

기여율	1/2
과제수행기관명	(재)포항산업과학연구원
연구기간	2017.11.01 ~ 2018.10.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sparked reduced graphene oxide, sGO) 및 베타 알루미나(β - Al_2O_3)를 포함하는 고체전해질; 및

액체 금속을 포함하는 음극(anode)를 포함하는 이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

스파크된 환원 그래핀 옥사이드는 그래핀 층간 간격이 3nm 내지 4.5nm이고,

그래핀층 사이에 액체 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

스파크된 환원 그래핀 옥사이드의 두께는 100 μm 내지 400 μm 인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

스파크된 환원 그래핀 옥사이드의 탄소/산소(C/O) 원자 비율은 5 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

액체 금속은 나트륨(Na), 리튬(Li) 및 칼륨(K)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

스파크된 환원 그래핀 옥사이드는 베타 알루미나와 음극 사이에 형성된 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 7

그래핀 옥사이드 시트를 액체 금속에 접촉시켜 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 제조하는 단계;

제조된 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 베타 알루미나 일면에 적층하여 고체전해질을 제조하는 단계; 및

고체전해질의 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트가 형성된 면에 충전반응을 통해 액체 금속을 포함하는 음극을 형성하는 단계를 포함하는 이차전지의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 제조하는 단계는 200 $^{\circ}\text{C}$ 내지 400 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 용융된 액체 금속에 그래핀 옥사이드 시트를 접촉시켜 수행하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 제조하는 단계에서 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트는 100 μm 내지 400 μm의 두께로 형성되고,

제조된 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트는 그래핀 층간 간격이 3nm 내지 4.5nm인 것을 특징으로 하는 이차 전지의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 제조하는 단계에서 제조된 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트는 탄소/산소(C/O) 원자 비율이 5 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

고체 전해질을 제조하는 단계는 베타 알루미늄에 일면에 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 적층하여 형성하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

음극을 형성하는 단계는 충전반응을 통해, 액체 금속이 음극부를 채우고, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트 내부에 액체 금속이 채워지는 것을 특징으로 하는 이차전지의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

음극을 형성하는 단계에서 액체 금속은 나트륨(Na), 리튬(Li) 및 칼륨(K)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 포함하는 이차전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고유한 표면, 기공 및 연결 구조를 갖는 액체 금속에 대한 다양한 마이크로/나노 구조의 저장고(micro/nanostructured reservoir)가 에너지 저장 시스템 연구 영역에서 제안되어왔다. 그 중 카본-기반 물질은 이상적인 저장고(reservoir) 후보군이다. 왜냐하면 카본은 저장고(reservoir) 구조체로 이용 가능한 물질 중 가장 가벼운 물질이기 때문이다. 또한 탄소 나노 튜브, 그래핀 및 mesoporous carbon과 같은 신형 탄소 재료는 넓은 표면적과 함께 탁월한 기계적 강도를 갖는 장점이 있으며 더욱이 탄소재료는 일반적으로 Li 및 Na 전지의 산화 환원 환경에서 안정하다. 특히, 표면적이 큰 그래핀 기반 기능성 시트(graphene-base functional sheets)는 2D 층상구조 및 connecting microstructures을 가지기 때문에 배터리 전극용 구조체 물질 및 channel guided reservoir로서 많은 연구가 진행되어 왔다. 예를 들어, 금속(e.g., Na, Li)/C 복합체 전극이 그래핀 기반 시트에 대한 액체 금속의 melt infusion 기법을 통해 제작되었다. 금속/C 복합체 전극은 수직상 형성 및 부피 팽창과 같은 고질적인 bare metal anode의 주요 문제점들을 해결하여 우수한 성능을 나타냈다. 실험에서 입증된 우수한 성능 및 유망한 응용 분야의 출현에도 불구하고 Graphene-base sheets에 대한 액체 금속의 permeation에 대한 이해는 여전히 부족하다. 이는 주로 Graphene-base material의 미세 구조와 표면의 chemical functional group의 분포가 복잡하기 때문이다. Electronic 및 electrochemical devices 응용 분야에서 금속 layer가 Graphene-base sheets 표면에 견고한 Adhesion을 유지하는 것이 중요하므로, 금속/Graphene-base sheets 계면의 화학적, 물리적 특성에 대한 충분한 이해가 요구된다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0003] (비특허문헌 0001) Electrochimica Acta 55 (2010) 3909-3914

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 고체전해질인 베타 알루미늄의 액체 금속에 대한 젖음성(wetting)을 향상시켜 우수한 성능의 이차전지 및 이를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sparked reduced graphene oxide, sGO) 및 베타 알루미늄(β - Al_2O_3)를 포함하는 고체전해질; 및

[0006] 액체 금속을 포함하는 음극(anode)를 포함하는 이차전지를 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명은 그래핀 옥사이드 시트를 액체 금속에 접촉시켜 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 제조하는 단계; 제조된 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 베타 알루미늄 일면에 적층하여 고체전해질을 제조하는 단계; 및 고체전해질의 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트가 형성된 면에 충전반응을 통해 액체 금속을 포함하는 음극을 형성하는 단계를 포함하는 이차전지의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명의 이차전지는 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO)를 포함함으로써, 베타 알루미늄의 액체 금속에 대한 젖음성을 향상시켜 충전/방전 용량 및 효율이 우수하고 반복되는 사이클링 이후에도 안정하여 우수한 내구성을 갖는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명에 따른 이차전지의 구조(a)와 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트의 제조방법(b)을 나타낸 이미지이다.

도 2는 일실시예에 따른 그래핀 옥사이드 시트를 디지털 카메라 및 전계방출형 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이다.

도 3은 일실시예에 따른 그래핀 옥사이드 시트의 BET 비표면적 측정 결과 그래프이다.

도 4는 일실시예에 따른 그래핀 옥사이드 시트의 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD) 결과 그래프이다.

도 5는 일실시예에 따른 그래핀 옥사이드 시트의 푸리에 변환 적외선 분광분석 결과 그래프이다.

도 6은 일실시예에 따른 그래핀 옥사이드 시트의 X선 광전자 분광 스펙트럼 결과 그래프이다.

도 7은 일실시예에 따른 그래핀 옥사이드 시트의 라만 분광 분석 결과 그래프이다.

도 8은 분자 동역학(MD) 시뮬레이션을 진행하여 액체 나트륨과 그래핀 옥사이드 시트의 흡수 실험 결과 그래프이다.

도 9는 일실시예에 따른 그래핀 옥사이드 시트의 액체 나트륨 흡수 과정을 촬영한 이미지이다:(a)는 sGO, (b)는 pGO 시트이다.

도 10은 일실시예에 따른 그래핀 옥사이드 시트의 액체 금속 흡수 실험 결과를 촬영한 이미지이다:(a)는 액체 칼륨이고, (b)는 액체 리튬이다.

도 11은 일실시예에 따른 그래핀 옥사이드 시트가 일면에 형성된 베타 알루미늄의 온도에 따른 액체 나트륨에

대한 접촉각을 나타낸 그래프 및 이미지이다.

도 12는 일실시예에 따른 이차전지의 충전/방전 결과 그래프이다:(a)는 이차전지의 초기 사이클 전압 특성을 나타낸 그래프이고, (b)는 실시예 1의 이차전지의 여러 번의 충/방전 사이클에 따른 전압-용량 변화 그래프이며, (c)는 순수 베타 알루미늄을 포함하는 나트륨 베타-알루미늄 전지의 전압-용량 그래프이고, (d)는 실시예 1의 이차전지의 충/방전 사이클 횟수에 따른 용량 및 쿨롱효율 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0011] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0013] 본 발명은 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sparked reduced graphene oxide, sGO) 및 베타 알루미늄(β - Al_2O_3)를 포함하는 고체전해질; 및
- [0014] 액체 금속을 포함하는 음극(anode)를 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [0015] 본 발명에 따른 이차전지의 모식도는 도 1에 나타내었다. 도 1을 살펴보면, 본 발명에 따른 이차전지는 양극(cathode); 베타 알루미늄 및 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 포함하는 고체전해질; 및 음극(anode)가 순차적으로 적층된 구조이다. 구체적으로, 양극; 베타 알루미늄; 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트 및 음극이 순차적으로 적층된 구조이고, 음극은 액체 금속으로 구성되며, 액체 금속의 일부가 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트에 스며들어 그래핀 층 사이에 채워진 형태일 수 있다.
- [0016] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 스파크된 환원 그래핀 옥사이드는 시트 형태로, 습윤시트 역할을 할 수 있다. 구체적으로, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드는 그래핀 층간 간격이 3nm 내지 4.5nm이고, 그래핀층 사이에 액체 금속을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드는 그래핀 층간 간격이 3nm 내지 4.25nm 3nm 내지 4nm, 3nm 내지 3.8nm, 3nm 내지 3.5nm, 3.25nm 내지 4.5nm, 3.25nm 내지 4.25nm, 3.25nm 내지 4nm, 3.25nm 내지 3.8nm, 3.25nm 내지 3.5nm, 3.5nm 내지 4.5nm, 3.5nm 내지 4.25nm, 3.5nm 내지 4nm, 3.5nm 내지 3.8nm, 3.75nm 내지 4.5nm, 3.75nm 내지 4.25nm, 3.75nm 내지 4nm, 또는 4nm 내지 4.5nm일 수 있다. 예를 들어, 그래핀층 사이에 포함된 액체 금속은 나트륨(Na), 리튬(Li) 및 칼륨(K)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이거나, 나트륨, 리튬 또는 칼륨일 수 있다.
- [0017] 또한, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드의 탄소/산소(C/O) 원자 비율은 5 이상일 수 있다. 구체적으로, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드의 탄소/산소(C/O) 원자 비율은 5 이상, 6 이상, 7 이상, 5 내지 10, 6 내지 10, 7 내지 10, 5 내지 8, 6 내지 8 또는 7 내지 8일 수 있다.
- [0018] 더불어, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드의 BET 비표면적은 200 내지 400 m^2/g 일 수 있다. 구체적으로, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드의 BET 비표면적은 200 내지 400 m^2/g , 200 내지 350 m^2/g , 250 내지 400 m^2/g , 250 내지 350 m^2/g , 280 내지 400 m^2/g , 280 내지 350 m^2/g 또는 280 내지 320 m^2/g 일 수 있다. 본 발명에 따른 스파크된 환원 그래핀 옥사이드는 다공성 구조를 가져 높은 비표면적을 나타내고, 이로 인해 음극에 향상된 활성 영역을 제공할 수 있다.
- [0019] 또한, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드의 두께는 100 μm 내지 400 μm 일 수 있다. 구체적으로, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드의 두께는 100 μm 내지 150 μm , 150 μm 내지 200 μm , 200 μm 내지 250 μm 또는 250 μm 내지 400 μm 일 수 있다. 상기 두께를 가짐으로써, 이차전지 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0020] 예를 들어, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드는 베타 알루미늄과 음극 사이에 형성된 것일 수 있다.
- [0021]
- [0022] 본 발명에 따른 이차전지는 상기와 같은 스파크된 환원 그래핀 옥사이드를 베타 알루미늄의 일면에 포함함으로써, 액체 금속에 대한 젖음성이 향상되어 고체전해질인 베타 알루미늄에 대한 액체 금속 습윤 거동을 향상시키고, 이로 인해 이차전지의 충/방전 용량 및 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0023] 하나의 예로서, 음극을 구성하는 액체 금속은 나트륨(Na), 리튬(Li) 및 칼륨(K)으로 이루어진 군으로부터 선택

되는 1종 이상일 수 있다. 구체적으로, 액체 금속은 나트륨(Na), 리튬(Li) 또는 칼륨(K)일 수 있다.

- [0024] 상기와 같은 구성을 가짐으로써, 본 발명에 따른 이차전지는 175 °C 온도에서 1.8 내지 2.8 V 차단 전압 및 10 mA 정전류 조건에서 충전/방전 용량이 50mAh 이상일 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 이차전지는 175 °C 온도에서 1.8 내지 2.8 V 차단 전압 및 10 mA 정전류 조건에서 충전/방전 용량이 60mAh 이상, 80mAh 이상, 90mAh 이상, 60mAh 내지 100mAh 또는 100mAh 내지 120mAh일 수 있다.
- [0025] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 이차전지는 양극(cathode); 베타 알루미늄 및 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 포함하는 고체 전해질; 및 음극(anode)가 순차적으로 적층된 구조일 수 있다. 구체적으로, 양극은 소듐염 및 NaAlCl₄을 함유하는 양극액에 양극이 담지된 형태로 구성되어 있다. 양극은 전이금속 클로라이드를 함유한 형태일 수 있다. 보다 구체적으로, 양극은 NaAlCl₄을 함유하는 용융 양극액에 NaCl 및 니켈(Ni)로 이루어진 작은 입자(granule)를 포함하는 양극이 담지된 형태일 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명은 그래핀 옥사이드 시트를 액체 금속에 접촉시켜 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 제조하는 단계;
- [0028] 제조된 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 베타 알루미늄 일면에 적층하여 고체 전해질을 제조하는 단계; 및
- [0029] 고체 전해질의 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트가 형성된 면에 충전반응을 통해 액체 금속을 포함하는 음극을 형성하는 단계를 포함하는 이차전지의 제조방법을 제공한다.
- [0030] 본 발명의 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 제조하는 단계는 도 1에 도식화하여 나타내었다. 구체적으로, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 제조하는 단계는 200°C 내지 400°C의 온도에서 용융된 액체 금속에 그래핀 옥사이드 시트를 접촉시켜 수행할 수 있다. 보다 구체적으로, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 제조하는 단계는 200°C 내지 350°C, 200°C 내지 300°C, 250°C 내지 400°C 또는 250°C 내지 350°C의 온도에서 용융된 액체 금속에 그래핀 옥사이드 시트의 끝을 접촉시켜 수행할 수 있다. 상기과 같이 그래핀 옥사이드 시트를 용융된 액체 금속에 접촉시키면, 스파크 반응이 일어나 그래핀 옥사이드가 환원되면서 산소 작용기가 감소하면서 그래핀 층 사이의 간격이 증가할 수 있다. 이에, 그래핀 옥사이드 시트의 비표면적이 증가할 수 있다. 예를 들어, 스파크 반응을 위해 사용되는 액체 금속은 나트륨(Na), 리튬(Li) 및 칼륨(K)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이거나, 나트륨, 리튬 또는 칼륨일 수 있다.
- [0031] 하나의 예로서, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 제조하는 단계에서 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트는 100 μm 내지 400 μm의 두께로 형성될 수 있다. 구체적으로, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트는 100 μm 내지 150 μm, 150 μm 내지 200 μm, 200 μm 내지 250 μm, 또는 250 μm 내지 400 μm의 두께로 형성될 수 있다.
- [0032] 또한, 제조된 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트는 그래핀 층간 간격이 3nm 내지 4.5nm일 수 있다. 구체적으로, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트는 그래핀 층간 간격이 3nm 내지 4.25nm, 3nm 내지 4nm, 3nm 내지 3.8nm, 3nm 내지 3.5nm, 3.25nm 내지 4.5nm, 3.25nm 내지 4.25nm, 3.25nm 내지 4nm, 3.25nm 내지 3.8nm, 3.25nm 내지 3.5nm, 3.5nm 내지 4.5nm, 3.5nm 내지 4.25nm, 3.5nm 내지 4nm, 3.5nm 내지 3.8nm, 3.75nm 내지 4.5nm, 3.75nm 내지 4.25nm, 3.75nm 내지 4nm, 또는 4nm 내지 4.5nm일 수 있다.
- [0033] 더불어, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 제조하는 단계에서 제조된 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트는 탄소/산소(C/O) 원자 비율이 5 이상일 수 있다. 구체적으로, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드의 탄소/산소(C/O) 원자 비율은 5 이상, 6 이상, 7 이상, 5 내지 10, 6 내지 10, 7 내지 10, 5 내지 8, 6 내지 8 또는 7 내지 8일 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 고체 전해질을 제조하는 단계는 베타 알루미늄 일면에 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 적층하는 방법을 이용하여 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것을 아니다. 구체적으로, 집전체(current collector)로 물리적으로 눌러 고정시켜 베타 알루미늄 일면에 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 적층시킬 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 음극을 형성하는 단계는 소량의 금속이 도포된 고체 전해질 일면에 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 위치시킨 형태로 배터리를 조립하고, 충전반응을 통해 음극부에 액체 금속을 형성하여 음극을 제조할 수 있다. 구체적으로, 음극을 형성하는 단계는 충전반응을 통해, 액체 금속이 음극부를 채우고, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트 내부에 액체 금속이 채워질 수 있다. 보다 구체적으로, 음극을 형성하는 단계는 고체 전해질의 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO) 표면에 5mg 이하의 고체 금속을 위치시키고 175°C 이상의 온도에서 충

전반응을 통해 액체 금속이 음극부를 형성하고, 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트 내부에 액체 금속이 채워질 수 있다. 상기 액체 금속은 양극부로부터 금속 이온이 베타 알루미늄 전해질을 통해 음극부로 이동하고 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 표면에서 전자를 받아 환원될 수 있다. 이때, 충전반응은 0.5 내지 10 mA, 0.5 내지 5 mA 또는 0.5 내지 2 mA의 조건에서 Cut-off 전압인 2.8 V에 도달할 때까지 충전할 수 있고, 시간은 2 내지 17 시간, 2 내지 10시간 또는 2 내지 5시간이 소요될 수 있다. 구체적으로, 0.6 mA(2시간), 1 mA(10시간), 2 mA(17시간) 또는 4 mA(4시간), 그리고 10 mA으로 Cut-off 전압인 2.8 V에 도달할 때까지 충전할 수 있다.

[0036] 하나의 예로서, 음극을 형성하는 단계에서 액체 금속은 나트륨(Na), 리튬(Li) 및 칼륨(K)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 구체적으로, 액체 금속은 나트륨(Na), 리튬(Li) 또는 칼륨(K)일 수 있다.

[0037] 예를 들어, 음극을 형성하는 단계에서 액체 금속은 단위부피당 1 g/cm³ 내지 4 g/cm³의 양을 도포할 수 있다. 구체적으로, 음극을 형성하는 단계에서 액체 금속은 단위부피당 0.85 g/cm³ 내지 1.37 g/cm³, 1.37 g/cm³ 내지 2.29 g/cm³ 또는 2.29 g/cm³ 내지 3.43 g/cm³의 양을 도포할 수 있다.

[0038] 하나의 예로서, 고체전해질에 음극이 형성된 반대 면에 양극을 형성할 수 있다. 구체적으로, 양극은 소듐염 및 NaAlCl₄을 함유하는 양극액에 양극이 담지된 형태로 제조할 수 있다. 양극은 전이금속 클로라이드를 함유한 형태로 제조할 수 있다. 보다 구체적으로, 양극은 NaAlCl₄을 함유하는 용융 양극액에 NaCl 및 니켈(Ni) 작은 입자(granule)를 포함하는 양극을 담지하여 제조할 수 있다.

[0040] 이하 본 발명에 따르는 실시예 등을 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0042] **제조예 1**

[0043] 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO) 용액을 구리 호일(foil) 상에 드롭 캐스팅(drop casting)으로 도포한 후, 구리 호일로부터 박리하여 그래핀 옥사이드 시트를 제조하였다. 제조된 그래핀 옥사이드 시트의 끝단을 300 °C에서 용융된 액체 나트륨(Na)에 접촉시키면 스파크(spark) 반응이 즉시 일어나면서 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sparked reduced graphene oxide, sGO)의 시트를 제조하였다.

[0044] **제조예 2**

[0045] 제조예 1에서 제조한 습윤시트(sGO시트)를 액체 나트륨에 접촉시켜 모세관 현상을 통해 sGO시트에 액체 나트륨이 스며든 형태의 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(Na-sGO) 시트를 제조하였다.

[0046] **비교제조예 1**

[0047] 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO) 용액을 구리 호일(foil) 상에 드롭 캐스팅(drop casting)으로 도포한 후, 구리 호일로부터 박리하여 그래핀 옥사이드 시트를 제조하였다.

[0048] **비교제조예 2**

[0049] 비교예 1에서 제조한 그래핀 옥사이드 시트를 아르곤(Ar) 분위기에서 130 °C로 1시간 동안 가열하여 예열된 그래핀 옥사이드(preheated graphene oxide, pGO) 시트를 제조하였다.

[0050] **실시예 1**

[0051] 나트륨 이차전지(Na-NiCl₂ battery)는 평면셀(planar cell) 형태로 제작되었으며, 음극 및 양극 배터리 케이스, 알과 알루미늄(α-Al₂O₃) 고정체(fixture), 고체전해질인 베타 알루미늄(β"-Al₂O₃) 디스크(3cm² active area)로 구성되어 있다. 베타 알루미늄 디스크는 양극(cathode)과 음극(anode)을 분리하기 위해, 양극과 음극 사이에 알과 알루미늄 고정체에 유리실링(glass-sealing)되어 있는 형태로 위치되어 있다. Na-NiCl₂ 배터리는 방전된 상태로 조립되는데, 베타 알루미늄(β"-Al₂O₃)표면에 미량의 고체 나트륨(< 5mg)을 도포한 후, 그 일면에 제조예 1에서 제조한 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO)의 시트를 적층하고, 온도를 175 °C로 높여 고체전해질층을 제조하였다. 미량의 소듐은 β"-Al₂O₃와의 전기 접촉을 위해 도포된 것이다. 상기 제조된 고체전해질층은 나트륨이 형성된 면이 음극 쪽에 위치하도록 제조하였다. 양극은 Ni, NaCl (Ni/NaCl 몰비 = 1.82) 및 양극 첨가제를 포함하는 ~1g의 양극 과립(granules)와 NaAlCl₄을 함유하는 용융 양극액으로 구성되어 있다.

[0052] **비교예 1**

[0053] 제조예 1에서 제조한 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO) 시트를 사용하는 대신 아무런 처리를 하지 않은 고체 전해질인 베타 알루미나(β - Al_2O_3)를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 나트륨 이차전지를 제조하였다.

[0054] **비교예 2**

[0055] 제조예 1에서 제조한 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO) 시트 대신 비교제조예 2에서 제조한 예열된 그래핀 옥사이드(pGO)를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 나트륨 이차전지를 제조하였다.

[0057] **실험예 1**

[0058] 본 발명에 따른 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO) 시트의 형태를 확인하기 위해, 제조예 1, 제조예 2, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에서 제조된 그래핀 옥사이드 시트를 대상으로 디지털 카메라와 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electronic Microscope, FE-SEM)으로 촬영을 진행하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 또한, 제조예 1에서 제조된 그래핀 옥사이드 시트의 비표면적을 측정하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0059] 도 2(a)는 제조예 1, 제조예 2, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에서 제조한 그래핀 옥사이드 시트를 디지털 카메라로 촬영한 이미지이다. 도 2의 (b) 내지 (e)는 제조예 1, 제조예 2, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에서 제조한 그래핀 옥사이드 시트를 전계방출형 주사전자현미경으로 촬영한 이미지이고, 첫번째, 두번째 줄은 단면적을 촬영한 것이고, 세번째 줄은 평면(in-plane)을 촬영한 것이다. 도 2를 살펴보면, 비교제조예 1의 그래핀 옥사이드 시트는 전형적으로 조밀하게 적층된 구조이고, 비교제조예 1의 그래핀 옥사이드 시트와 비교제조예 2의 예열된 그래핀 옥사이드(pGO) 시트는 층간 간격(interlayer gap) 크기가 매우 작기 때문에 상기 두 물질의 차이점을 관찰하기 어렵다. 반면, 도 2(d)를 살펴보면 제조예 1의 스파크된 환원 그래핀 옥사이드는 그래핀 옥사이드 시트 사이의 수직 사이즈의 나노 갭이 형성된 것을 알 수 있다. 구체적으로, 도 2(d)의 2번째 줄 내 삽입 이미지를 보면 수직 나노미터의 균일한 기공(pore) 구조와 여러 층의 환원 그래핀 옥사이드 시트가 형성되어 수백 나노미터의 나노갭을 확인할 수 있다. 또한, 도 2(d)의 평면 이미지를 보면 스파크 반응 후에 시트 표면이 다공성인 것을 확인할 수 있다. 더불어, 도 2(e)의 제조예 2에서 제조한 시트는 제조예 1에 액체 나트륨을 주입한 것으로 균일한 그래핀 층 구조를 유지하면서 나노갭에 액체 나트륨이 균일하게 채워지고, sGO 시트 표면은 나트륨으로 덮힌 것을 확인할 수 있다.

[0060] 도 3은 제조예 1에서 제조된 스파크된 환원 그래핀 옥사이드의 비표면적을 측정한 그래프이다. 도 3을 살펴보면, 본 발명에 따른 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트의 BET 비표면적은 $292.83\text{m}^2/\text{g}$ 으로 그래핀 옥사이드 시트의 BET 비표면적이 $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 으로 30배 이상 증가하는 것을 알 수 있다. 이에 따라 상기 스파크된 환원 그래핀 옥사이드 시트를 사용함으로써 기공 구조에 액체 금속(예를 들어, 액체 나트륨)에 대한 젖음성이 향상될 수 있다.

[0061] **실험예 2**

[0062] 본 발명에 따른 습윤시트의 화학적 성질을 확인하기 위해, 제조예 1, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에서 제조한 그래핀 옥사이드를 대상으로 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD), 푸리에 변환 적외선 스펙트럼(Fourier transform infrared, FT-IR), X선 광전자 분광 스펙트럼(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 및 라만 분광법(Raman spectroscopy)분석 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 4 내지 7에 나타내었다.

[0063] 도 4는 제조예 1, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에서 제조한 그래핀 옥사이드 시트의 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD) 결과 그래프이다. 도 4를 살펴보면, 비교제조예 1의 그래핀 옥사이드 시트의 회절 패턴은 2θ 값이 10.52° 에서 (002)피크를 확인할 수 있고, 층간 간격이 0.84nm 인 것을 알 수 있다. 또한, 2θ 값이 26.18° 에서 그래피틱(graphitic) 피크를 확인할 수 있고, 층간 간격이 0.34nm 임을 알 수 있다. 이를 통해, 그래핀 옥사이드 시트는 산화 영역의 sp^3 영역(domain)과 흑연 영역의 sp^2 영역(domain)을 포함하고 sp^3 영역이 더 넓은 것을 알 수 있다. 또한, 비교제조예 2의 예열된 그래핀 옥사이드 시트는 비교제조예 1 보다 고각(高角) 측으로 약간 이동된 2θ 값인 12.2° 에서 (002) 회절 피크를 확인할 수 있고, 층간 간격이 약 0.72nm 임을 알 수 있다. 그래핀 시트 사이의 수분(pre-absorbed moisture)이 제거되어 그래핀 옥사이드 보다 층간 간격이 감소된 것으로 보인다. 제조예 1의 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO) 시트는 2θ 값이 10.52° 에서의 피크가 사라졌

고, 이를 통해 산소 작용기가 효과적으로 제거되었음을 알 수 있다.

[0064] 도 5는 제조예 1, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에서 제조한 그래핀 옥사이드의 푸리에 변환 적외선 분광분석 결과 그래프이다. 도 5를 살펴보면, 비교제조예 1은 3000cm^{-1} 의 넓은 피크와 1390cm^{-1} 의 피크를 통해 수산화기(-OH)를 확인할 수 있고, 1716cm^{-1} 피크의 카보닐기와 1249cm^{-1} 및 1052cm^{-1} 피크의 에폭시기를 확인할 수 있다. 반면, 제조예 1은 스파크 반응 후 수산화기 피크는 거의 검출되지 않았다. 또한, 비교제조예 2는 열처리 결과 그래핀 내 잔류 수분이 수부닝 제거되어 수산화기 피크가 현저히 감소되고, 약간의 피크 이동이 있지만 보다 안정한 에폭시기를 확인할 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 습윤시트는 스파크 반응에 의해 수산화기가 대부분 제거되는 것을 알 수 있다.

[0065] 도 6은 제조예 1, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에서 제조한 그래핀 옥사이드의 X선 광전자 분광 스펙트럼 결과 그래프이다. 도 6(a)를 살펴보면, 제조예 1은 C/O 원자비율이 7.34이고, 비교제조예 1은 C/O 원자비율이 2.47이며, 비교제조예 3은 C/O 원자비율이 3.21으로, 제조예 1의 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO)는 산소 비율이 현저히 감소하는 것을 알 수 있다. 도 6(b)를 살펴보면, C 1s 그래프로서 제조예 1의 경우 C-OH에 해당하는 피크(286.5 eV)가 스파크 반응 후에 비교제조예 1에 비해 약 52% 정도 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0066] 도 7은 제조예 1, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에서 제조한 그래핀 옥사이드의 라만 분광 분석 결과 그래프이다. 도 7은 열 산화를 확인할 수 있다. 도 7을 살펴보면, 제조예 1의 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO)는 G 밴드가 1589cm^{-1} 에 위치하고, 비교제조예 2의 예열된 그래핀 옥사이드(pGO)는 G 밴드가 1603cm^{-1} 에 위치하며, 비교제조예 1의 그래핀 옥사이드(GO)는 G 밴드가 1609cm^{-1} 에 위치하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 제조예 1은 D 밴드와 G 밴드의 비율(I_D/I_G) 값이 0.93이고, 비교제조예 1은 I_D/I_G 값이 1.08이며, 비교제조예 2는 I_D/I_G 값이 1.02인 것을 알 수 있다. 이를 통해 제조예 1 및 비교제조예 2의 그래핀 옥사이드는 산소 작용기가 제거되면서 sp^2 영역이 증가하는 것을 알 수 있고, 특히 제조예 1의 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO)는 비교제조예 1 및 2와 비교하여 더 많은 그래피틱 영역을 가지는 것을 알 수 있다.

[0067] **실험예 3**

[0068] 본 발명에 따른 습윤시트의 액체 나트륨과의 친화성을 확인하기 위해, 제조예 1 및 비교제조예 2를 대상으로 액체 나트륨을 적가하여 액체 나트륨이 흡수되는 시간 및 속도와 흡수된 액체 나트륨 원자의 수를 측정하였고, 그 결과를 도 8 내지 도 10에 나타내었다.

[0069] 실험은 분자 동역학 시뮬레이션(MD Simulation)을 수행하여 제조예 1, 비교제조예 2에서의 액체 나트륨 수송을 관찰하였다. 시뮬레이션 설정은 도 8(a)에 나타난 바와 같고, 제조예 1, 비교제조예 2의 모세관은 그래핀으로 구성된 공급 저장고(feed reservoir) 및 투과 저장고(permeate reservoir) 사이에 위치하여 두 저장고를 분리한다. 처음 상태는 모세관과 투과 저장고가 비어있고 0.927g/cm^3 의 밀도에 해당하는 고정된 수의 46216 Na 원자가 공급 저장고에 채워져 있다. 액체 Na의 움직임은 모세관을 통해 공급 저장고에서 투과 저장고로 이동하며 분자 동역학 시뮬레이션은 10개의 서로 다른 층간 간격(interlayer gap) 0.49nm 내지 3.92nm를 갖는 채널에 대해 수행되었고, 이는 그래핀(0.34nm), 예열된 그래핀 옥사이드(0.34nm-1.35nm) 및 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(~4.2nm)의 층간 간격과 유사하다. 시뮬레이션 상에서 pGO 및 sGO의 구조는 탄소 평면상의 수산화기(Hydroxyl group) 및 에폭시기(epoxy groups)로만 구성된다. 두 물질에 대한 상세한 구성 정보(e.g. oxygen concentration, functional group ratio)는 하기 표 1에 나와있다. 그래핀 옥사이드(GO)의 가장자리에 주로 존재하는 카복실(Carboxyl) 및 카보닐(Carbonyl) 그룹은 그래핀 옥사이드 표면-액체 Na 표면 상호 작용에 초점을 맞추기 위해 분자 동역학 시뮬레이션에서 무시되었다.

표 1

[0070]

Sample	Gr	pGO	Sparked-rGO
Oxygen concentration	0 %	26.96 %	12.84 %
Epoxy: Hydroxyl	-	2.45 : 1	4.19 : 1
Interaction energy	-	-157.226(kcal/mole)	-191.563 (kcal/mole)

[0071] 도 8의 (b) 및 (c)를 살펴보면, 모든 시뮬레이션에서 나트륨(Na) 원자는 예열된 그래핀(pGO) 및 스파크된 환원

그래핀 옥사이드(sGO) 모세관을 들어가고 모세관을 통해 공급 저장고에서 투과 저장고로 이동하는 경향이 있었다. 그래핀(Gr, $d = 0.49 \text{ nm}$), 예열된 그래핀 옥사이드(pGO, $d = 0.74 \text{ nm}$) 및 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO, $d = 3.92 \text{ nm}$)의 층간 간격을 가져 모세관을 통해 투과 저장고에 유입되는 나트륨원자의 수는 도 8의 (b)에서와 같이 시간 함수로 각각 모니터링 되었다. 도 8의 (d) 및 (e)를 살펴보면, 모세관은 모든 경우에 대해 50ps 내로 완전히 액체 나트륨으로 포화상태에 도달하였다. 도 8(b)에서 그래핀 및 예열된 그래핀 옥사이드(pGO)의 경우 나트륨 원자의 유의미한 투과가 확인되지 않았다. 그러나 $d > 0.5 \text{ nm}$ 의 범위에서 도 8의 (c)에서와 같이 모세관의 넓이에 따라 유속이 점차적으로 증가한다. 이는 Na (0.23 nm)의 원자 반경을 고려했을 때, 액체 Na의 유동에 대해 $d > 0.5 \text{ nm}$ 의 층간 간격이 필요하다는 것을 나타낸다. 그러나 큰 사이즈의 모세관의 경우 빠른 투과 과정으로 인해 공급 저장고의 Na 원자 농도가 빠르게 감소하여, 400 ps 지점에서 두 저장고 간의 작은 압력차가 유도되고, 따라서 저장고 간 침투가 느려지게 된다. 이것은 400ps에서 모세관에 침투한 Na 원자 수의 곡선이 3 ~ 4nm의 모세관 간격 크기 영역에(도 8(c))의 평탄 영역을 갖는 이유이다. 결과적으로, 400 ps 동안 rGO 모세관(도 8(b)) (13,193 원자)을 통한 Na 원자의 투과량은 Gr (0 원자) 및 GO 모세관 (109 원자)보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다.

[0072] 도 8의 (c)를 살펴보면, pGO ($d = 0.74\text{nm}$)와 비교하여 층간 간격(interlayer gap) 크기에 따른 sGO 모세관의 증가된 투과율을 확인하기 위해 sGO($P_{sGO, d=0.4-4.0}$)와 pGO($P_{GO, d=0.74}$)의 투과 속도의 비율을 계산했다. 일반적인 sGO 층간 간격($d=3.0 \sim 4.0\text{nm}$)의 범위에서, sGO 채널을 통한 액체 Na의 투과 속도는 pGO 채널($d=0.74\text{nm}$)의 경우보다 20 배 빠르다는 것이 확인하였다. 이를 통해, sGO가 GO보다 우수한 나트륨 저장고(Na reservoir)로 사용될 수 있음을 알 수 있다. 상기 분자 동역학 시뮬레이션을 통해, 층간 간격이 넓어지고 산소작용기(oxygen functional group)의 농도가 적정한 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO) 시트가 액체 Na의 침투 거동에 구조적, 화학적 이점을 가지고 있음을 알 수 있다.

[0073] 도 8의 (d) 및 (e)는 시뮬레이션 상에서 인위적으로 층간 간격 별 액체 나트륨의 거동을 살펴본 것이다. 시뮬레이션이 아닌 실제 실험에서는 예열된 그래핀 옥사이드(pGO)는 0.74 nm의 층간간격을 가지고 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO)는 ~4nm의 층간 간격을 가지는 것을 확인하였다. 구체적으로 도 8의 (d) 및 (e)는 비교예 1의 pGO과 실시예 1의 sGO 각각의 층간간격을 0.49 nm에서 3.92nm까지 변화하면서 액체 나트륨의 유동거동을 살펴본 것이다. 실제 실험과 비교하기 위해선 시뮬레이션 상에서도 실험에서 나타난 층간 간격과 비슷한 pGO (0.74 nm)과 sGO (3.92 nm)을 도 8(b)에서와 같이 비교하는 것이 의미가 있다. 구체적으로 도 8의 (d) 및 (e)는 pGO와 sGO의 층간 간격을 동일하게 각각 변화시키면서 본 것이고 동일한 층간 간격 하에서, 흡수되는 나트륨의 양이 비슷한 것을 보아 액체 나트륨(Na)의 유동이 C/O 비율보다 층간 간격에 더 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다.

[0074] 도 9는 제조예 1과 비교제조예 2의 그래핀 옥사이드의 액체 나트륨 흡수 과정을 촬영한 이미지이고, (a)는 제조예 1의 이미지이며, (b)는 비교제조예 2의 이미지이다. 도 9의 (a)를 살펴보면, 제조예 1의 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO)는 액체 나트륨이 매우 빠르게 주입되어 1초 미만의 짧은 시간 안에 액체 나트륨이 전체 sGO 시트에 퍼지는 것을 확인할 수 있다. 반면, 도 9의 (b)를 보면 비교제조예 2의 시트는 작은 층간 간격(interlayer gap) 사이즈로 인해 액체 나트륨의 주입 속도가 매우 느린 것을 확인할 수 있다. 또한, 액체 나트륨 외에 액체 리튬 및 액체 칼륨에 대해서도 실험하여 그 결과를 도 10에 나타내었다. 도 10을 살펴보면, 제조예 1의 시트는 액체 리튬과 액체 칼륨 또한 빠르게 흡수하는 것을 알 수 있다.

[0075] **실험예 4**

[0076] 본 발명에 따른 습윤시트를 포함하는 베타 알루미늄의 표면 특성을 확인하기 위해, 제조예 1 및 비교제조예 2의 시트가 일면에 형성된 베타 알루미늄과 순수 베타 알루미늄(bare $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$)를 대상으로 온도(150℃ 내지 300℃)에 따른 액체 나트륨에 대한 접촉각 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 11에 나타내었다.

[0077] 도 11를 살펴보면, 베타 알루미늄에서 액체 나트륨의 습윤성은 저온에서 현저히 떨어진다. 구체적으로, 순수 베타 알루미늄의 경우 액체 나트륨의 접촉각은 150℃의 온도에서 112° 이고, 300℃에서 80° 으로 온도가 낮아지면 접촉각이 급격하고 감소하는 것을 알 수 있다. 비교제조예 2가 일면에 형성된 베타 알루미늄의 경우 액체 나트륨의 접촉각은 150℃의 온도에서 76° 이고, 300℃에서 58° 으로 순수 베타 알루미늄보다는 접촉각이 작아졌으나 여전히 액체 나트륨에 대한 젖음성(wetting)은 낮은 것으로 보인다. 반면, 제조예 1의 시트가 일면에 형성된 베타 알루미늄은 전체 온도에서 접촉각이 0° 를 나타내어 액체 나트륨에 대해 젖음성이 우수한 것을 알 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 습윤시트는 베타 알루미늄과 액체 나트륨 사이의 접촉 면적을 증가시켜 나트륨 베타-알루미늄 전지의 성능을 향상시키는 것을 알 수 있다.

[0078] 실험예 5

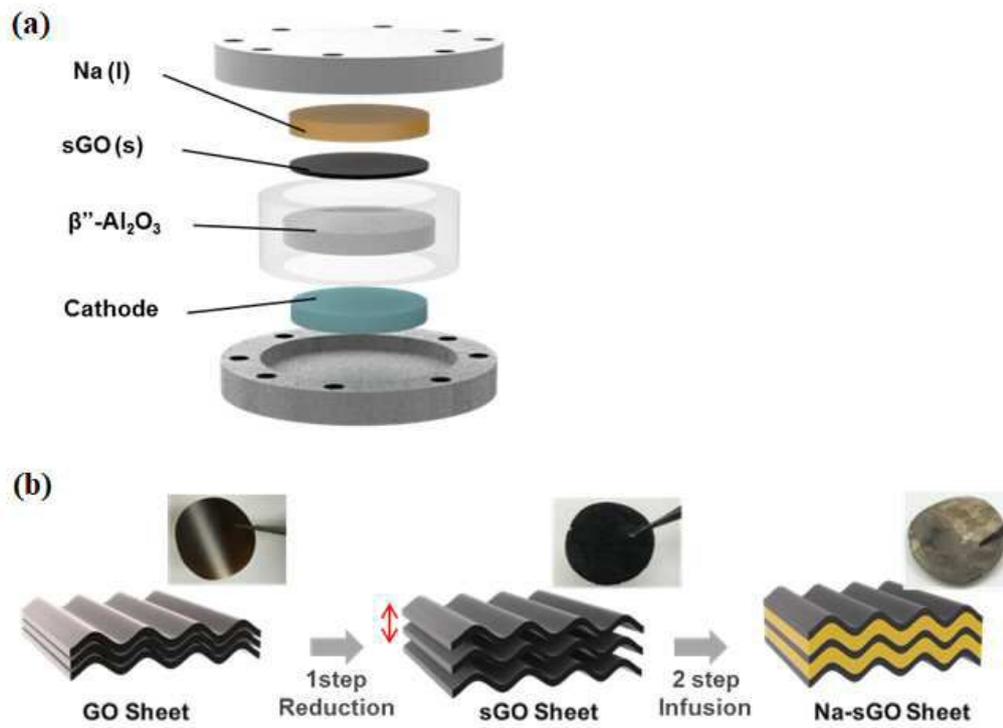
[0079] 본 발명에 따른 습윤시트를 포함하는 나트륨 베타-알루미나 전지의 전지 특성을 평가하기 위해, 본 발명에 따른 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 전지를 대상으로 충전/방전 실험을 진행하였으며, 그 결과를 도 12에 나타내었다.

[0080] 도 12는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 전지의 충전/방전 실험 결과로, (a)는 전지의 초기 사이클 전압 특성을 나타낸 그래프이고, (b)는 실시예 1에서 제조한 전지의 여러 번의 충/방전 사이클에 따른 전압-용량 변화 그래프이며, (c)는 비교예 1의 순수 베타 알루미나를 포함하는 나트륨 베타-알루미나 전지의 전압-용량 그래프이고, (d)는 실시예 1에서 제조한 전지의 충/방전 사이클 횟수에 따른 용량 및 쿨롱효율 변화를 나타낸 그래프이다. 도 12(a)를 살펴보면, 초기 사이클에서 실시예 1의 전지는 74mAh로 충전되었지만 비교예 2의 전지는 30mAh로 비교적 낮은 충전용량을 나타내었다. 실시예 1의 전지와 비교하여 비교예 2의 전지는 전압 상승이 훨씬 낮은 충전 용량에서부터 시작되어 먼저 cut-off 전압(2.8 eV)에 도달하는 것을 확인할 수 있다. 이는 분자동역학 실험 및 액체 금속 젖음성 실험에서 볼 수 있듯이, 비교예 2의 pGO 시트는 표면적이 작고, 산소 함량이 높고 층간 간격이 작기 때문에 pGO 시트에서 액체 나트륨의 유입이 sGO 시트에 비해 어렵기 때문이다. 비교예 2의 순수 베타 알루미나(Bare β - Al_2O_3)를 포함하는 이차전지는 20mAh까지 간신히 충전되었으며, 낮은 나트륨 젖음성(Na wetting) 특성으로 인한 음극(anode) 물질의 비효율적인 사용으로 인해 매우 높은 과전압을 보였다.

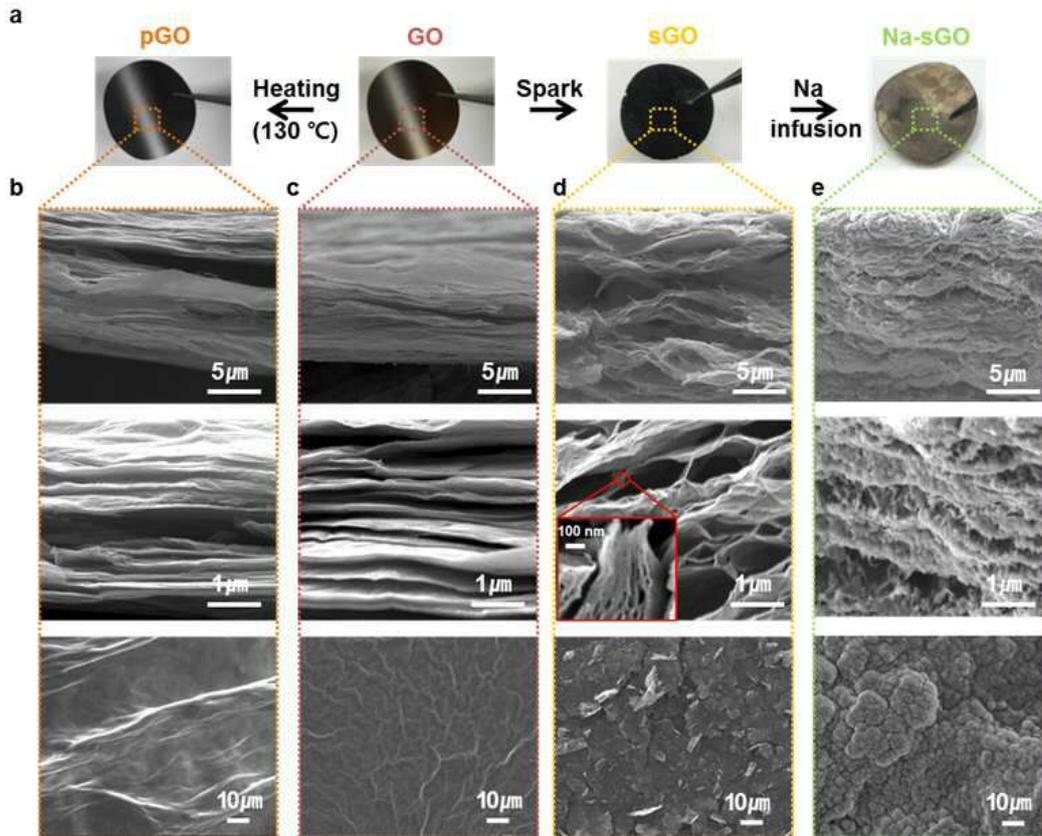
[0081] 10mA ($3.4\text{mA}/\text{cm}^2$)의 정전류 및 1.8 ~ 2.8V 사이의 cut-off 전압으로 cycling test를 하는 동안, 도 12의 (b)를 살펴보면 실시예 1의 이차전지는 순수 베타 알루미나(bare β - Al_2O_3)를 포함하는 이차전지와는 달리 매우 낮은 과전압(overpotential) 및 안정한 사이클 성능을 보여주는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1의 이차전지(sGO-cell)의 충전 용량은 첫번째 사이클에서 70mAh이고, 11번째 사이클에서 120mAh까지 증가하였다. 이러한 용량의 증가는 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO) 시트 내로의 액체 나트륨의 유입(infusion)과 퍼짐(spreading)을 통한 증가된 활성 영역(Na/β - Al_2O_3 계면)으로 인한 것으로 보인다. 도 8의 (d)를 살펴보면, 실시예 1의 이차전지는 11번의 사이클링 동안 쿨롱 효율이 거의 100%로 유지됨을 보여준다. 이러한 결과를 통해 본 발명에 따른 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO) 시트가 충방전 과정에서 액체 나트륨 흐름의 안정적인 채널을 제공하는 것을 알 수 있다. 반면, 초기 사이클은 방전 후 스파크된 환원 그래핀 옥사이드(sGO) 시트에 잔류하는 액체 나트륨 때문에 85%의 낮은 쿨롱 효율을 나타낸다. 그러나, 도 12(c)를 보면 순수 베타 알루미나(bare β - Al_2O_3)를 포함하는 이차전지는 11 사이클 동안 제한된 용량을 보여줬는데, 이것은 Na 및 β - Al_2O_3 사이의 작은 접촉 면적을 유도하는 bare β - Al_2O_3 의 불량한 Na 젖음성(wetting) 때문이다.

도면

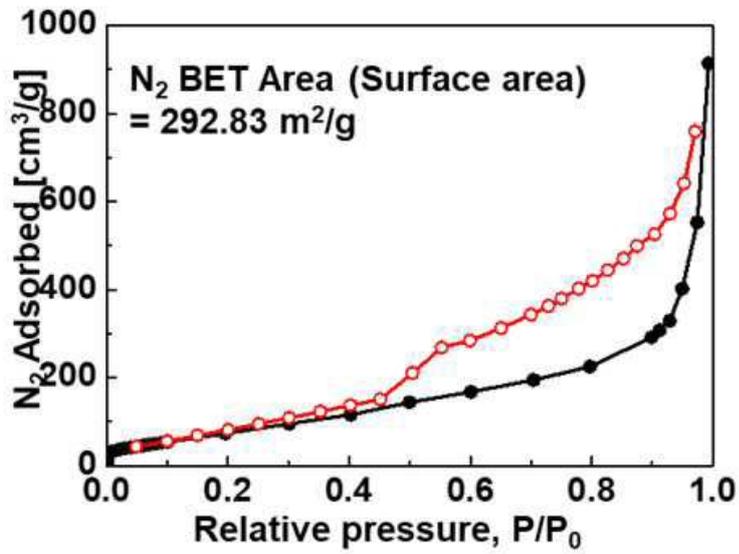
도면1



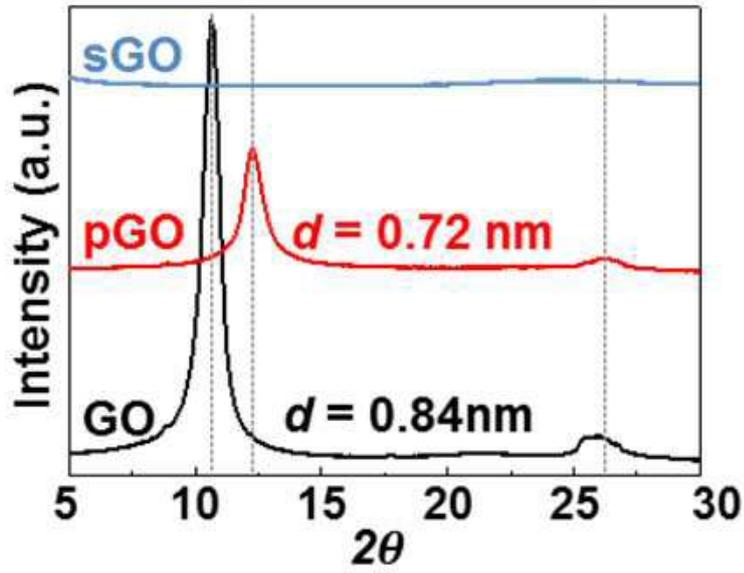
도면2



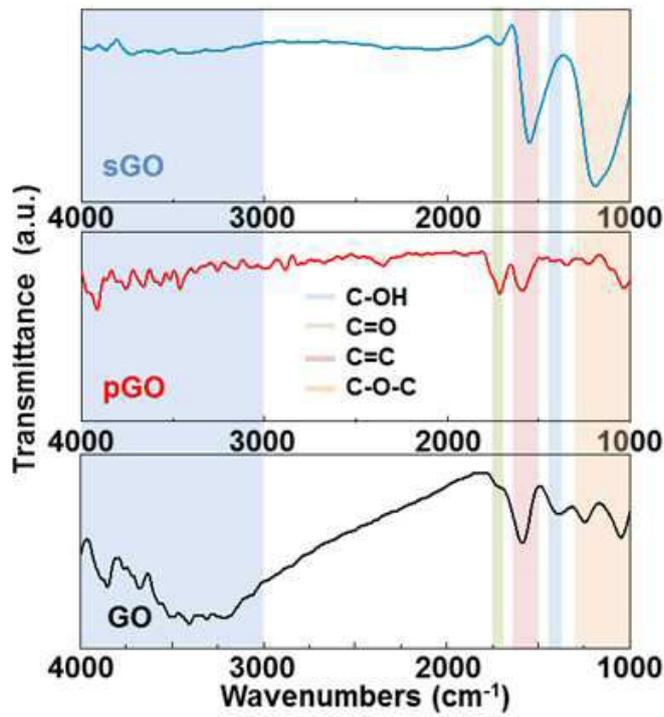
도면3



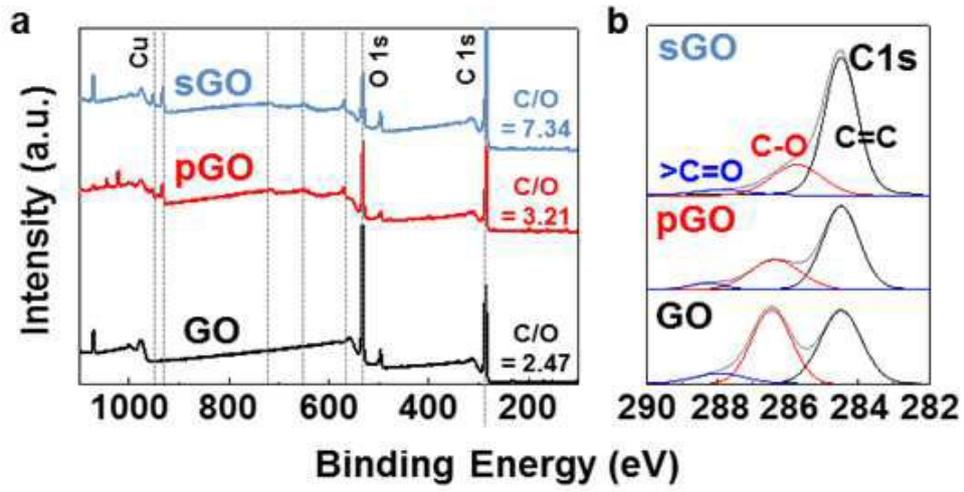
도면4



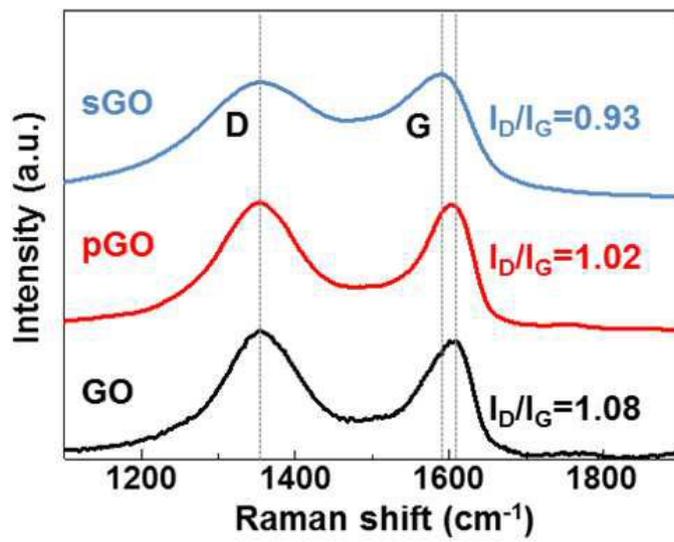
도면5



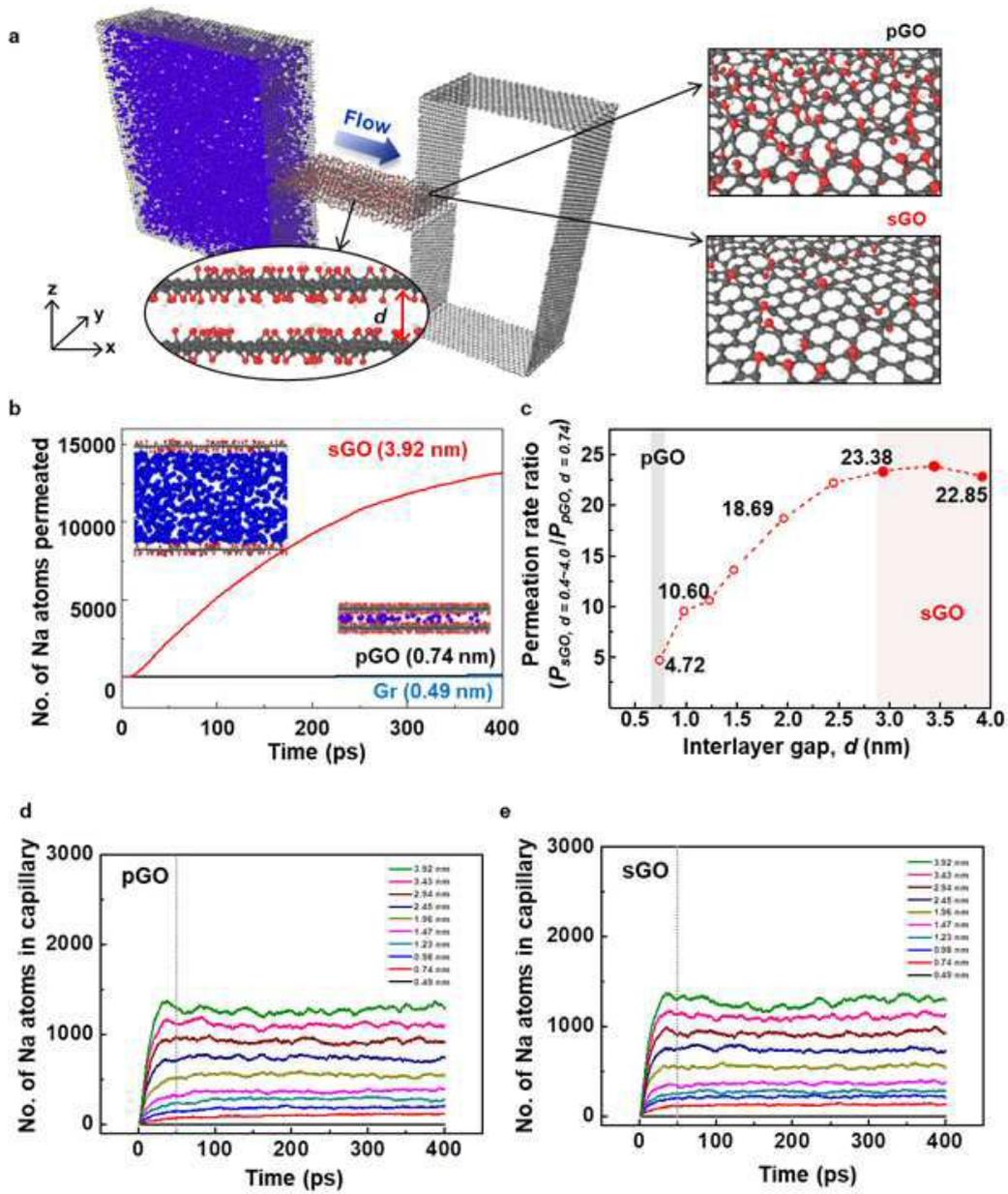
도면6



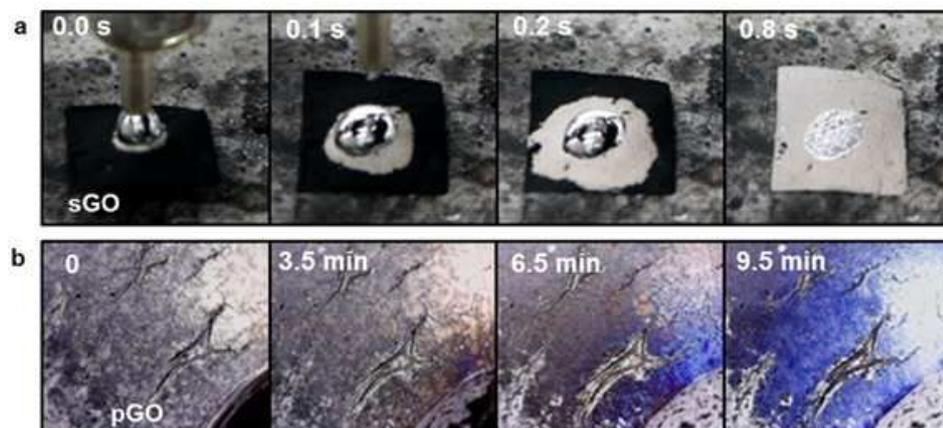
도면7



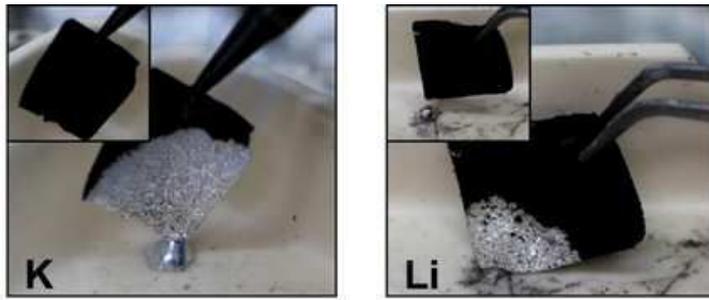
도면8



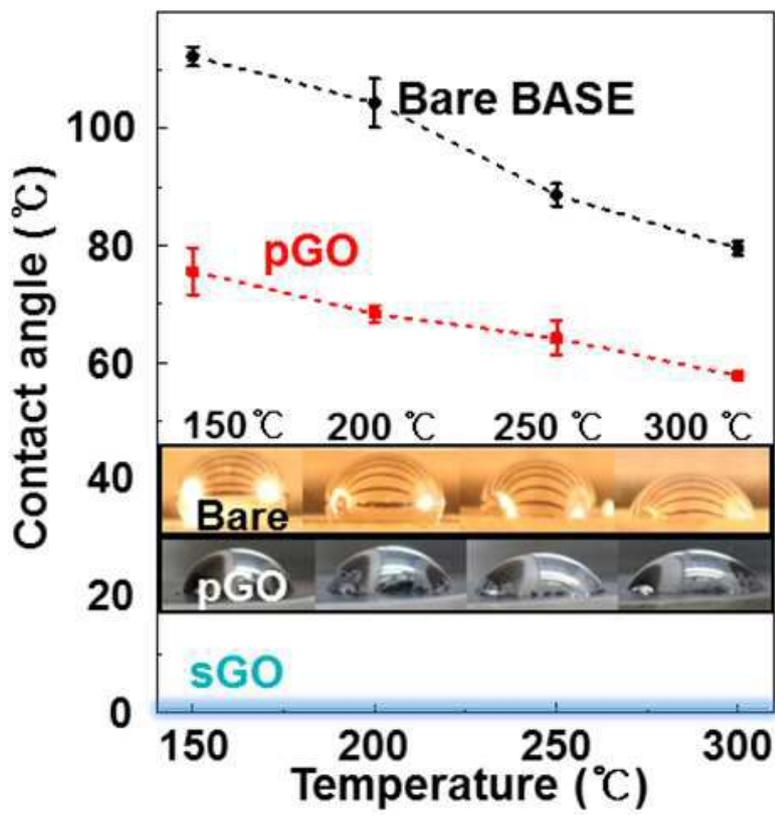
도면9



도면10



도면11



도면12

