



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월13일

(11) 등록번호 10-2144284

(24) 등록일자 2020년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/39 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/39 (2013.01)

H01M 10/3927 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0146117

(22) 출원일자 2018년11월23일

심사청구일자 2018년11월23일

(65) 공개번호 10-2020-0060924

(43) 공개일자 2020년06월02일

(56) 선행기술조사문헌

US04348468 A*

US7282302 B2

KR1020150066889 A

KR1020180011207 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

재단법인 포항산업과학연구원

경북 포항시 남구 청암로 67 (효자동)

(72) 발명자

심우영

서울특별시 서대문구 연세로 50, 제2공학관 신소재공학과(신촌동)

정기영

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 10 항

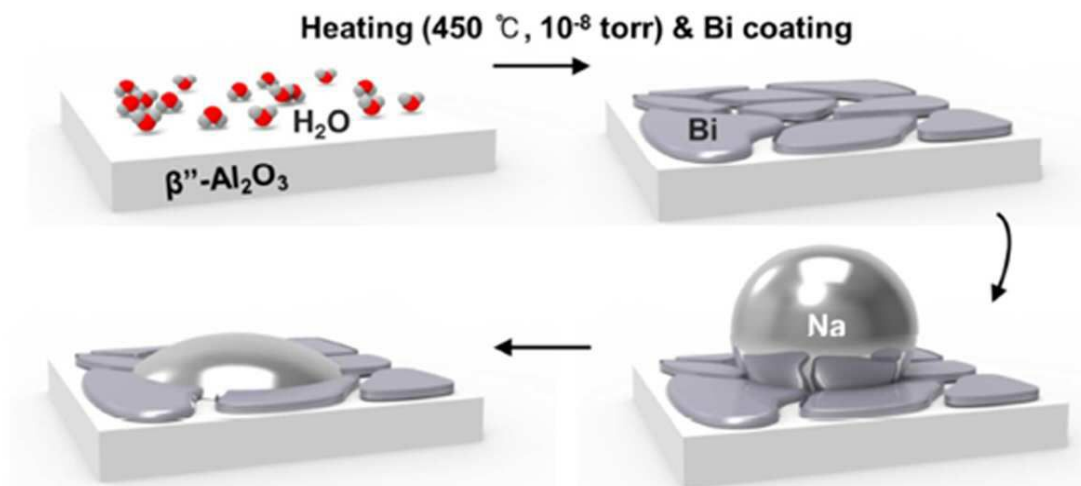
심사관 : 김영재

(54) 발명의 명칭 고체 전해질 구조체, 이를 포함하는 소듐 이차전지 및 고체 전해질의 표면처리 방법

(57) 요약

본 발명은 저온 동작환경에서도 용융 소듐에 대한 습윤성이 개선된 고체 전해질 구조체, 이를 포함하는 소듐 이차전지 및 고체 전해질의 표면처리 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0068 (2013.01)

H01M 2300/0074 (2013.01)

H01M 2300/0094 (2013.01)

(72) 발명자

이우영

서울특별시 마포구 월드컵북로30길 9-22, 102동
1404호(성산동, 성산월드타운대림아파트)

진단아

서울특별시 서대문구 연세로 50, 제2공학관 신소재
공학과(신촌동)

박윤철

부산광역시 수영구 수영로408번길 65, 102동 1101
호(남천동, 우정보라아파트)

손소리

경상북도 포항시 북구 삼흥로62번길 45, 303호(두
호동, 삼양동산맨션)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 G031900913

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지국제공동연구사업

연구과제명 초저가 지향 저온 밀봉공정을 적용한 중저온 구동 평판 Na계 이차전지 개발

기 여 율 1/1

주관기관 포항산업과학연구원

연구기간 2017.11.01 ~ 2018.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

소듐 이온 전도성 고체전해질; 및
고체전해질의 일면에 형성되는 코팅층; 을 포함하며,
상기 코팅층은
비스무트(Bi), 주석(Sn) 및 납(Pb)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며,
비정형성의 균일패턴이 양각으로 배열되는 것인 고체전해질 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,
고체전해질은
베타-알루미나 및 NaSICON 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 고체전해질 구조체.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,
균열패턴의 평균 너비는 10 내지 100 nm 범위인 고체전해질 구조체.

청구항 5

제1항에 있어서,
코팅층의 평균 두께는 10 내지 30 nm 범위인 고체전해질 구조체.

청구항 6

제1항에 있어서,
고체전해질 구조체는
175 °C 에서, 소듐 이온에 대하여 이온전도도가 1×10^{-2} 내지 10×10^{-2} S/cm 범위인 고체전해질 구조체.

청구항 7

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고체전해질 구조체를 포함하는 소듐 이차전지.

청구항 8

고체전해질을 예열하는 단계; 및

예열된 고체전해질 상에 비정형성의 균열패턴을 갖는 코팅층을 증착하는 단계; 를 포함하며,

상기 코팅층은 비스무트(Bi), 주석(Sn) 및 납(Pb)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 고체전해질의 표면처리 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

코팅층은, 스퍼터링(Sputtering), 기화증착(Evaporation), 화학 기상 증착(CVD: Chemical Vapor Deposition) 및 원자층 증착(ALD: Atomic Layer Deposition)으로 이루어진 군에서 선택되는 공정으로 증착하는 것인 고체전해질의 표면처리 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

코팅층은 스퍼터링 공정을 통해 형성되며,

상기 코팅층의 균열패턴은 증착조건을 조절하여 잔류응력을 발생시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 고체전해질의 표면처리 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

증착조건은

증착 전 400 내지 700 °C의 온도로 고체전해질을 열처리 하는 전처리 과정을 거친 후 상온에서, 10^{-6} 내지 10^{-8} torr 의 압력, 100 내지 700 분의 시간 및 불활성 기체 분위기 하에서 수행되는 것인 고체전해질의 표면처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체전해질 구조체, 이를 포함하는 소듐 이차전지 및 고체전해질의 표면처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 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 인해 성능이 저하되는 문제점을 가지고 있어 대규모 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.

[0004] 이러한 문제점을 해결하고자 자원적으로 지구상에 풍부한 소듐을 이차 전지의 재료로 이용하고자 하는 많은 시도가 있었다. 그 중, 미국 공개특허 제2003-0054255호와 같이, 소듐 이온에 대한 선택적 전도성을 지닌 고체전

해질을 이용하고, 음극에는 소듐을, 양극에는 황을 담지한 형태의 소듐-유황 전지 또는 소듐 이온에 대한 선택적 전도성을 지닌 고체전해질을 이용하고, 음극에는 소듐을, 소듐염 및 NaAlCl_4 을 함유하는 용융 소듐 양극액에 Ni 의 양극이 담지된 형태의 소듐-전이금속 할라이드 전지가 대규모 전력 저장 장치로서 사용되고 있다.

[0005] 한편, 높은 효율의 소듐 이차 전지 구동 및 소듐 이차 전지의 구동온도를 낮추기 위해 용융 금속(Sodium, Na) 이 고체전해질 표면에 균일하게 습윤(wetting) 되어야 한다. 그러나, 고체전해질과 음극부 물질인 소듐은 상이한 결합형태를 가져 일반적으로 습윤특성이 좋지 않고, 또한 온도가 감소함에 따라 습윤 특성이 저하되어 표면 가공을 하지 않은 고체전해질의 경우에는 300 °C 이하의 온도에서의 용융 소듐에 대한 낮은 습윤성으로 인해 저항이 커지면서 전지의 효율을 저하시키는 문제점을 가진다.

[0006] 따라서, 300 °C 이하의 동작환경에서도 용융 소듐에 대한 습윤성이 개선할 수 있는 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 미국 공개번호 제2003-0054255호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 저온 동작환경에서도 용융 소듐에 대한 습윤성이 개선된 고체전해질 구조체 및 이를 포함하는 소듐 이차전지를 제공하고자 한다.

[0010] 아울러, 용융 소듐에 대한 습윤성이 개선된 고체전해질의 표면 처리 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0013] 본 발명은 하나의 실시예에서,

[0014] 소듐 이온 전도성 고체전해질; 및

[0015] 고체전해질의 일면에 형성되는 코팅층; 을 포함하며,

[0016] 상기 코팅층은

[0017] 비스무트(Bi), 주석(Sn) 및 납(Pb)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 고체전해질 구조체를 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 다른 하나의 실시예에서,

[0020] 고체전해질 구조체를 포함하는 소듐 이차 전지를 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은 또 다른 실시예에서,

[0023] 고체전해질을 예열하는 단계; 및

[0024] 예열된 고체전해질 상에 비정형성의 균열패턴을 갖는 코팅층을 증착하는 단계; 를 포함하며,

[0025] 상기 코팅층은 비스무트(Bi), 주석(Sn) 및 납(Pb)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 고체전해질의 표면처리 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 고체전해질 구조체는, 고체전해질의 일면에 비스무트(Bi), 주석(Sn) 및 납(Pb)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 코팅층을 형성함으로써, 300 °C 이하의 저온 동작환경에서도 용융 소듐에 대한 습윤성을 개선할 수 있다.

[0028] 이에 따라, 셀 저항을 감소시킬 수 있으며, 소듐 이차 전지의 성능을 크게 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 고체전해질의 표면에 Bi 층을 형성하는 공정을 간략하게 도시한 도면이다.

도 2는 Bi 가 증착된 고체전해질($\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$) 표면의 TEM 이미지와 EDS 원소 맵핑 이미지를 나타낸 도면이다((a) Bi 가 증착된 고체전해질($\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$) 표면의 TEM 이미지, (b) EDS 원소 맵핑에 의한 알루미늄, 비스무스 및 산소 원소 분포를 나타낸다)

도 3(a)는 250 °C 에서 예열되지 않은 고체전해질($\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$) 상에 Na 방울(Na droplet) 표면의 산화물층이 형성된 사진(상부)과 250 °C로 예열된 고체전해질($\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$) 상에 Na 방울을 촬영한 사진(하부)이며, 도 3(b)는 각 접촉각 측정 온도로 예열된 고체전해질, 예열되지 않은 고체 전해질 및 Bi 로 코팅된 고체 전해질이 온도 상승에 따라 변화되는 접촉각을 나타내는 그래프이다.

도 4는 측정된 온도에서 액체 Na 에 대한 Bi 의 용해도의 상한(청색선) 및 실험 샘플의 Na 방울에서의 Bi 의 함량을 나타내는 그래프이다.

도 5(c)는 200 °C 에서, Bi 코팅층의 막 두께에 따른 접촉각의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 6 (d)는 SEM/EDS 라인 스캔(line scan) 및 Na-Bi 합금 / $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 인터페이스를 통한 매핑을 나타내는 도면이다(Bi 코팅층은 임계 두께 (<20 nm, 왼쪽) 아래이고, Bi 코팅층은 100 nm (오른쪽)이다).

도 7은 Na-Bi 의 DFT 계산된 에너지 블록 전체를 Na 농도의 함수로 나타낸 그래프이다. 파란색은 안정한 구조를 나타내며, 자주색은 준안정의 구조를 나타낸 도면이다.

도 8(a)는 전도도를 측정하기 위한 Bi 가 코팅된 고체전해질($\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$) 표면의 two-point probe measurements 을 개략적으로 나타낸 도면, (b)는 Bi 가 코팅된 고체전해질($\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$)의 사진이다.

도 9(a)는 코팅층을 포함하지 않는 고체전해질 EIS 스펙트럼(bare $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$), (b)는 Bi 가 코팅된 고체전해질의 EIS 스펙트럼($\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$), (c)는 1 사이클 동안 각각의 측정 온도에서 코팅층을 포함하지 않는 고체전해질과 Bi 가 코팅된 고체전해질의 Na 이온 전도도를 나타낸 아레니우스도표(Arrhenius plot) (AC), (d)는 2 사이클 동안 각각의 측정 온도에서 코팅층을 포함하지 않는 고체전해질과 Bi 가 코팅된 고체전해질의 Na 이온 전도도를 나타낸 아레니우스도표(Arrhenius plot) (AC) 이다.

도 10은 실험예에서 사용한 Na-NiCl₂ 전지의 개략도이다.

도 11은 고체전해질의 표면을 촬영한 SEM 이미지 이다 ((a) $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) Bi 코팅 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 (c) 스크래치된 Bi 코팅 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$).

도 12(a)는 충전시 스크래치된 Bi 코팅 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 Na 충전 공정을 나타내는 개략도, (b)는 bare $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, Bi 코팅 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, 스크래치된 Bi 코팅 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 전지의 초기 사이클의 전압 프로파일, (c)는 Bi 코팅 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4 사이클), 스크래치된 Bi 코팅 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ (21 사이클) 및 bare $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ (21 사이클)의 전압 프로파일, (d)는 스크래치된 Bi 코팅 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 표면의 TEM 이미지 및 고해상도 EDS 원소 맵핑을 나타낸 도면이다.

도 13은 26 사이클 동안 bare $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 전지의 전압 프로파일을 나타내는 도면이다.

도 14(a), (b) 및 (c)는 각각 Na/ $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, Na/Bi 코팅 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, Na/스크래치된 Bi 코팅 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 계면을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

- [0032] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0033] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0034] 본 발명에서, “포함한다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0036] 본 발명은 저온 동작환경에서도 용융 소듐에 대한 습윤성이 개선된 고체전해질 구조체, 이를 포함하는 소듐 이차전지 및 고체전해질의 표면처리 방법에 관한 것이다.
- [0037] 본 발명에서 "고체전해질"은 고체상태에서 이온의 이동에 의하여 전류를 통할 수 있는 물질을 의미하는 것으로, 본 발명에서는 소듐 이차전지에 적용되는 것으로, 소듐 이차전지의 음극용기와 양극용기 사이에 위치하여, 소듐 이온을 선택적으로 투과시킬 수 있는 물질을 의미한다.
- [0038] 한편, 고체전해질은 통상의 소듐 이차전지에서 사용되는 소듐이온에 대해 선택적인 전도성을 갖는 고체전해질이면 무방하다. 상세하게, 소듐 이온 전도성 고체전해질은 소듐 초이온 전도체(NaSICON; Na super ionic conductor) 일 수 있으며, β -알루미나 또는 β'' -알루미나일 수 있다. 또한, 비한정적인 예로, 소듐 초이온 전도체는 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, 상세하게, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, $\text{Na}_{1+x}\text{Si}_x\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($1.6 < x < 2.4$ 인 실수), Y 또는 Fe가 도핑된 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, 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) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0039] 본 발명에서, "비정형성(非定型性)"이란, 일정한 형식이나 틀에 맞춰지지 않은 성질을 의미하며, "균열(crack)"이란, 박막 두께 제어, 열적 또는 기계적 응력 때문에 일어나는 국부적인 파단에 의해 생기는 틈 또는 불연속부를 의미한다. 아울러, 본 발명에서, "비정형의 균열패턴"이라 함은 비에픽택셜 금속 박막 증착 초기단계, 즉 박막의 두께가 얇을 때 형성 될 수 있는 일정한 형식이나 틀에 맞춰지지 않은 틈 또는 불연속부를 의미할 수 있다.
- [0040] 예를 들면, 본 발명에서, 고체전해질의 일면에 형성되는 코팅층은 비정형성의 균열패턴이 양각으로 배열될 수 있다. 이는 고체전해질 상에 코팅층을 형성할 때, 박막의 두께 제어, 열적 또는 기계적 응력 때문에 비정형성의 균열패턴이 형성될 수 있다. 보다 상세하게는 고체전해질의 일면에 코팅층이 증착될 때, 증착조건 등을 조절하여 잔류응력을 발생시켜 형성될 수 있다. 예컨대, 코팅층의 재료간의 응집에너지가 코팅층의 재료와 고체전해질간의 접촉에너지를 초과하는 경우, 비정형성의 균열패턴이 형성될 수 있다.
- [0041] 한편, 본 발명의 코팅층은 비정형성 균열패턴으로 형성되어 있어, 초기 충방전 사이클에서 고체전해질을 통한 Na 이온의 이동을 증진시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 코팅층을 이루는 금속은 소듐 이차전지의 구동 영역에서 Na와 합금을 형성하여, 수분은 차단하고, Na 이온의 이동을 방해하지 않는 특성이 있다.
- [0042] 본 발명에서, "잔류응력(residual stress)" 이라 함은, 외력을 제거한 후 재료 내부에 존재하는 응력을 의미하는 것으로, 본 발명에서는 고체전해질 상에 코팅층을 증착할 때, 상기 고체전해질과 코팅층의 재료 사이에 존재하는 응력을 의미할 수 있다.
- [0043] 본 발명에서, "습윤성(wettability)" 이란, 고체 표면이 액체와 접촉하여 축축해지는 성질을 의미하며, 액체의 표면 장력이 감소하여 액체가 표면에 퍼지는 성질로 젖음성 이라고도 한다. 이는 접촉각 실험으로 측정할 수 있으며, 표면 위에 물방울을 떨어뜨렸을 때, 표면에 퍼진 물방울의 접촉각에 의해 측정될 수 있다.
- [0045] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0046] 본 발명은 하나의 실시예에서,
- [0047] 소듐 이온 전도성 고체전해질; 및

- [0048] 고체전해질의 일면에 형성되는 코팅층; 을 포함하며,
- [0049] 상기 코팅층은
- [0050] 비스무트(Bi), 주석(Sn) 및 납(Pb)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 고체전해질 구조체를 제공한다.
- [0051] 본 발명에 따른 고체전해질 구조체는 고체전해질의 일면에 비스무트(Bi), 주석(Sn) 및 납(Pb)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 코팅층이 형성된 것을 특징으로 한다. 고체 전해질의 예열 단계에서 고체전해질 표면에서 산소와 수분을 효과적으로 제거하고 상기 코팅층에 의해 고체 전해질이 공기 중 산소와 수분으로부터 재오염되는 것을 방지한다. 또한 용융 소듐에 산화물 층이 형성되는 것을 방지하여 300 °C 이하의 저온 동작환경에서도 용융 소듐에 대한 습윤성을 개선할 수 있다. 이에 따라, 소듐 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에서, 고체전해질은 소듐 이차 전지에서 소듐 이온을 선택적으로 투과시킬 수 있는 물질로, 상기 소듐 이온에 대해 선택적인 전도성을 갖는 고체전해질이면 무방하다. 상세하게, 소듐 이온 전도성 고체전해질은 소듐 초이온 전도체(NaSICON; Na super ionic conductor) 일 수 있으며, β -알루미나 또는 β'' -알루미나일 수 있다. 또한, 비한정적인 예로, 소듐 초이온 전도체는 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, 상세하게, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, $\text{Na}_{1+x}\text{Si}_x\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($1.6 < x < 2.4$ 인 실수), Y 또는 Fe가 도핑된 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, 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) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 일 예로, 소듐 이온 전도성 고체전해질은 β'' -알루미나일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에서, 고체전해질의 일면에는 코팅층을 포함한다. 상기 코팅층에 의해서 고체전해질에 수분 및 산소가 흡수되는 것을 방지할 수 있다.
- [0055] 상기 코팅층은 고체 전해질 표면에 흡착되어 있는 또는 셀 조립 중 노출 될 수 있는 산소를 없애기 위하여 첨가되는 금속을 포함할 수 있으며, 보다 상세하게는, 산소게터(getter)로서 Na와 합금되어 고체전해질과의 계면에서 산화 나트륨 형성을 감소시킬 수 있는 금속을 포함할 수 있다. 코팅층은 비스무트(Bi), 주석(Sn) 및 납(Pb)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 일 예로, 비스무트(Bi) 일 수 있다.
- [0056] 특히, 상기 비스무트(Bi)는 티타늄(Ti) 또는 알루미늄(Al)과 같은 산소 게터로서 Na와 합금되어 계면에서 산화 나트륨의 형성을 감소시켜 습윤성을 향상시킬 수 있다. 보다 구체적으로, 230 °C에서 Bi_2O_3 형성의 표준 Gibbs 자유 에너지는 -439.0 kJ/mol이며 (230 °C에서 Na_2O 의 경우 -350.8 kJ/mol과 비교), Bi_2O_3 는 Na_2O 보다 산화되기 용이하다. 산소 게터가 액체 Na의 표면에서 산화물 형성을 방지 할 수 있게 한다.
- [0057] 그리고, Bi^{3+} 의 이온 반경은 1.03 Å으로 Na^+ 와 유사하며 (Na의 이온반경: 1.02 Å), 이온 교환이 일어날 때 β'' - Al_2O_3 결정립계에서의 변형이 적을 수 있다. 종래의 연구에 따르면 200 °C에서 K^+ 와 Rb^+ 와 같은 더 큰 이온에 의한 Na^+ 의 교환은 β'' - Al_2O_3 균열과 같은 영구적인 응력을 유발할 수 있다. 예를 들면, 실제로 300 °C로 가열하면 Na-Bi 합금으로 코팅된 β'' - Al_2O_3 샘플은 깨지지 않았으며 가능한 이온 교환 중에 강한 격자 변형이 부과되지 않을 수 있다.
- [0058] 다음으로, 소량의 Bi는 Na와 합금을 이룰 때, 완전한 혼화성이며, Na의 수송을 방해하지 않는다. 예를 들면, Na의 용해도는 300 °C 미만의 온도에서, $\sim 10^{-3}$ 내지 10^{-2} wt%이다. ($\log_{10}(\text{at. \% Bi}) = 7.7169 - 8131.6 / T + 1.3774 \times 10^{-6} / T^2$, ($T < 923 \text{ K}$)) 24이며, 이는 Sn, Pb 및 Cs와 같은 다른 대안보다 훨씬 낮으며, Bi는 300 °C 미만의 온도에서 완전히 용해될 수 있다.
- [0060] 도 1은 고체전해질의 표면에 Bi 층을 형성하는 공정을 간략하게 도시한 도면이다.
- [0061] 도 1을 참조하면, 본 발명의 코팅층은 비정형성의 균열패턴이 양각으로 배열될 수 있다. 구체적으로, Bi가 비정형성의 균열패턴으로 상기 고체전해질의 일면에 증착될 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅층은 증착을 통해 형성되며, 특히, 균열패턴은 증착량과 증착조건을 조절하여 잔류응력을 발생시켜 형성할 수 있다.
- [0062] 여기서, "잔류응력(residual stress)"이라 함은 외력을 제거한 후 재료 내부에 존재하는 응력을 의미하는 것으로

로, 본 발명에서는 고체전해질에 코팅층을 형성하였을 때, 상기 고체전해질과 코팅의 재료 사이에 존재하는 응력을 의미할 수 있다.

[0063] 하나의 예로, β'' - Al_2O_3 기재와 Bi 내부의 응력 차이에 의해서, 상기 코팅층에 비정형성의 균열이 형성될 수 있다. 한편, 본 발명의 코팅층은 비정형성 균열패턴으로 형성되어 있어, 초기 충방전 사이클에서 고체전해질을 통한 Na 이온의 이동을 증진시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 코팅층을 이루는 금속은 소듐 이차전지의 구동 영역에서 Na와 합금을 형성하여, 수분은 차단하고, Na 이온의 이동을 방해하지 않는 특성이 있다. 아울러, 상기 코팅층의 균열패턴은 표면적을 넓히기 위하여 추가의 물리적인 힘에 의해서 보다 미세한 균열패턴을 형성할 수 있다. 예를 들면, 글러브 박스에서 다이아몬드 커터로 코팅층을 긁어 스크래치를 형성하여 보다 미세한 균열패턴을 형성할 수 있다.

[0064] 코팅층의 평균 두께는 10 내지 30 nm 일 수 있으며, 바람직하게는 15 내지 20 nm 일 수 있다. 한편, 상기 코팅층의 두께가 10 nm 미만인 경우, 코팅층의 두께가 너무 얇아 고체전해질 표면을 수분으로부터 효과적으로 보호하지 못하는 문제가 발생하며, 기재와 코팅재료 사이의 잔류응력이 발생하지 않아 균열(크랙)이 형성되지 않을 수 있다. 아울러, 상기 코팅층의 두께가 30 nm 를 초과하는 경우, 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 고체전해질로 Na 이온 수송이 이루어질 수 없는 문제가 발생할 수 있다.

[0065] 아울러, 코팅층에서 각각의 균열패턴의 너비는 평균 10 내지 100 nm 일 수 있으며, 또는 50 내지 100 nm 일 수 있다. 한편, 고체전해질의 노출 영역이 넓을 경우, 고체전해질에 수분 및 산소가 흡수되는 것을 방지할 수 없으며, 균열 패턴이 없는 균질한 코팅층이 형성 될 경우 활성영역이 줄어들어 전지의 사용시 충/방전에 효과가 감소하게 된다.

[0066] 여기서, 평균 너비(width)라 함은 평면이나 물체의 가로로 건너지른 거리를 의미하는 것으로, 박막에 형성된 비정형성 균열패턴의 평균 폭을 의미한다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체전해질 구조체는 175 °C 에서, 소듐 이온에 대하여 이온전도도가 1×10^{-2} 내지 10×10^{-2} mS/cm 범위일 수 있다. 소듐 이온에 대해 이온전도도는 2점 탐침법(Two-point probe measurements)을 이용하여 측정할 수 있다. 일 예로, 일면에 코팅층이 있는 고체전해질, 일면에 Bi 코팅층이 없는 고체전해질을 이용한 소듐 이차전지를 각각 제조한 후 이를 175 °C 의 온도 및 20 psi 의 밀폐 압력하에서 고체전해질의 양측에는 소듐이 위치하게 하고($\text{Na}/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Na}$), 10 내지 100 mA/cm² 의 전류가 흐르도록 셀을 구성하여 셀 저항을 비교할 수 있다.

[0070] 또한, 본 발명은 다른 하나의 실시예에서,

[0071] 고체전해질 구조체를 포함하는 소듐 이차 전지를 제공한다.

[0072] 본 발명의 소듐 이차전지는 소듐을 함유하는 음극, 고체전해질과 접하는 양극액 및 양극액에 함침된 양극을 포함할 수 있다. 양극은 전이금속 클로라이드를 함유할 수 있다. 아울러, 상기 양극액은 NaAlCl_4 와 같은 소듐염을 포함한다.

[0074] 또한, 본 발명은 또 다른 실시예에서,

[0075] 고체전해질을 예열하는 단계; 및

[0076] 예열된 고체전해질 상에 비정형성의 균열패턴을 갖는 코팅층을 증착하는 단계; 를 포함하며,

[0077] 상기 코팅층은 비스무트(Bi), 주석(Sn) 및 납(Pb)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 고체전해질의 표면처리 방법을 제공한다.

[0078] 먼저, 고체전해질을 예열하는 단계는 상기 고체전해질을 예열하여 고체전해질의 수분을 증발시키는 단계로, 상기 고체전해질이 열적으로 손상되지 않는 온도 범위, 구체적으로 400 내지 700 °C 범위에서 수행될 수 있으며, 또는 450°C 온도 범위에서 수행될 수 있다. 이는 고진공 ($\sim 10^{-8}$ torr) 연소실에서 100 내지 700 분, 200 내지 680 분, 300 내지 660 분, 400 내지 640 분, 500 내지 620 분, 또는 600 분 동안 열을 가할 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] 아울러, 상기 코팅층은 스퍼터링(Sputtering), 기화증착(Evaporation) 등의 물리 기상 증착(PVD: Physical Vapor Deposition), 화학 기상 증착(CVD: Chemical Vapor Deposition), 원자층 증착(ALD: Atomic Layer

Deposition)으로 이루어진 군에서 선택되는 공정으로 증착될 수 있다.

[0080] 이에 한정하는 것은 아니나, 스퍼터링 공정에 의해서 코팅층을 증착할 수 있다. 구체적으로, 스퍼터링은 DC 스퍼터링(DC sputtering), RF 스퍼터링(RF sputtering), 이온빔 스퍼터링(Ion beam sputtering), 바이어스 스퍼터링(Bias sputtering) 및 마그네트론 스퍼터링(Magnetron Sputtering) 중 하나 이상의 방법을 적용할 수 있다. 상기 스퍼터링 방법으로 코팅층을 형성하게 되면, 고체전해질상에 어떠한 변화도 야기하지 않으면서 균일한 두께의 코팅층을 형성할 수 있다. 따라서 스퍼터링으로 코팅층을 형성하는 것이 시간 및 비용을 단축할 수 있어 바람직하다. 상기 스퍼터링 방법의 공정 변수를 조절하여, 상기 코팅층의 미세 구조, 두께 등을 조절할 수 있다. 구체적으로 공정 가스, 공정 압력, 타겟의 투입에너지, 증착 공정에서 냉각 조건, 스퍼터링의 형태 요소(geometry), 증착 시간 등의 다른 공정 변수들을 조절할 수 있다.

[0081] 본 발명에 따른 스퍼터링에 사용되는 공정 가스로는 예컨대, 아르곤(Ar), 헬륨(He), 질소(N₂), 암모니아(NH₃), 산소(O₂), 삼불화질소(NF₃) 및 삼불화메탄(CHF₃) 중에서 선택된 1종 이상의 가스가 이용되는 것이 바람직하다.

[0082] 한편, 상기 코팅층의 균열패턴은 증착조건을 조절하여 잔류응력을 발생시켜 형성시킬 수 있다.

[0083] 상기 스퍼터링의 조건은 통상적으로 채용하는 것으로 할 수 있으며, 일 구현예에 따르면, 비활성 기체의 유량이 5~1000 sccm(Standard Cubiccentimeter per minutes), 압력이 0.1 ~ 10 mTorr인 조건에서, Bi 를 스퍼터링 타겟으로 하여 제조될 수 있으며, 상기 비활성 기체는 바람직하게는 아르곤(Ar) 가스이다

[0085] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0086] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0088] <실시예>

[0089] 실시예 1. 고체전해질의 표면에 Bi 층 형성

[0090] 고체전해질의 표면에 Bi 층을 형성하였다. 고체전해질은 β'' -Al₂O₃을 이용하였다.

[0091] 도 1은 고체전해질의 표면에 Bi 층을 형성하는 공정을 간략하게 도시한 도면이다.

[0092] 도 1을 참조하면, 고체전해질 표면에 Bi 층을 형성하기 위하여, 먼저, 고체전해질 표면에 흡착되어 있는 수분을 제거하였다. 압력이 10⁻⁸ torr 의 이하의 진공하의 스퍼터 챔버에서 10 시간 동안 450 °C 로 어닐링 하였다. 그리고, 동일한 압력조건에서 상기 고체전해질 표면에 Bi 박막을 증착하였다.

[0093] 이때, 상기 Bi 박막에는 비정형의 균열이 형성되었다. 이는 응집에너지(Bi-Bi adatom)가 접촉에너지(Bi- β'' -Al₂O₃)를 초과하여 이러한 현상이 발생한 것으로 판단된다.

[0095] <실험예>

[0096] 실험예 1. Bi를 증착한 고체전해질 표면 관찰

[0097] 도 2는 Bi 가 증착된 고체전해질(β'' -Al₂O₃) 표면의 TEM 이미지와 EDS 원소 맵핑 이미지를 나타낸 도면이다((a) Bi 가 증착된 고체전해질(β'' -Al₂O₃) 표면의 TEM 이미지, (b) EDS 원소 맵핑에 의한 알루미늄, 비스무트 및 산소 원소 분포를 나타낸다).

[0098] 도 2를 참조하면, 고체전해질(β'' -Al₂O₃) 표면에 형성된 Bi 층은 비정형의 균열이 형성되었다. 일반적으로, 응집에너지(Bi-Bi adatom)가 접촉에너지(Bi- β'' -Al₂O₃)를 초과하여 이러한 현상이 발생하는데, 이는 증착되는 금속이 기판에 완전히 습윤되지 경우 발생한다(접촉각, $\theta > 0$). 이러한 성장 모드는 금속 절연체 시스템에서 종종 관찰되는데, 박막을 갖는 비 에피택셜 금속 막 증착의 초기 단계는 비정형성의 균열패턴을 갖는 박막이 형성될 수 있다.

[0099] 이러한 방식으로 표면이 평평한(서브 패널 A, B) 또는 레지(서브 패널 C) 와 같이 고체전해질(β'' -Al₂O₃) 표면에 30 nm 두께의 비정형성의 Bi 층을 증착하였다.

[0101] 실험예 2. 습윤성 테스트

- [0102] β'' - Al_2O_3 표면상의 액체 Na의 접촉각은 Ar 이 도입된 글러브 박스 내에서 세실 드롭 기술(sessile drop technique)에 의해 측정되었다. 고순도 Na (99.9 %)이 사용되었으며, 핫플레이트에 의해 알루미나 도가니에서 측정 온도까지 가열 하였다.
- [0103] 먼저, 유리 주사기를 사용하여 Na 방울을 β'' - Al_2O_3 표면에 떨어뜨렸다. 그리고, Bare β'' - Al_2O_3 샘플은 비가 열되거나 젖음을 위해 측정 온도로 예열하였다. 일부 β'' - Al_2O_3 시료는 고진공 ($\sim 10^{-8}$ torr) 연소실에서 10 시간 동안 450 °C로 가열하고 동일한 챔버에서 실온에서 Bi로 연속적으로 코팅하였다.
- [0104] 습윤성 시험의 온도 범위는 150-300 °C 온도 범위였으며, 측정을 위해 Na 방울이 β'' - Al_2O_3 표면으로 옮겨진 후 30 분 동안 유지하였다. 각도 측정은 글로브 박스에서 광학 현미경 또는 카메라 이미지 및 소프트웨어로 수행 하였다.
- [0106] 2-1. β'' - Al_2O_3 에 대한 액체 Na 의 접촉각 관찰
- [0107] 예열되지 않은 고체전해질(β'' - Al_2O_3)과 250 °C 로 예열된 고체전해질에서 액체 Na 의 접촉각을 측정하였다. 그리고, 그 결과를 도 3(a) 에 나타내었다.
- [0108] 도 3(a) 는 250 °C 에서 예열되지 않은 고체전해질(β'' - Al_2O_3) 상에 Na 방울(Na droplet) 표면의 산화물층이 관찰되는 사진(상부)과 250 °C로 예열된 고체전해질(β'' - Al_2O_3) 상에 Na 방울을 촬영한 사진(하부) 이다.
- [0109] 도 3(a) 를 참조하면, 예열되지 않은 고체전해질(β'' - Al_2O_3) 상에 Na 방울(Na droplet) 표면에 산화물층 관찰 되었다. 따라서, 상기 예열되지 않은 고체전해질(β'' - Al_2O_3)은 온도가 증가함에 따라 더 많은 Na 의 습윤을 방해할 것으로 판단하였다.
- [0110] 반면, 250 °C로 예열된 고체전해질(β'' - Al_2O_3) 상의 Na 에는 산화물층이 관찰되지 않았다.
- [0112] 2-2. 온도 변화에 따른 액체 Na 접촉각의 변화 관찰
- [0113] 도 3(b) 는 예열된 고체전해질, 예열되지 않은 고체 전해질 및 예열 후 Bi로 코팅된 고체 전해질이 온도 상승에 따라 변화되는 접촉각을 나타내는 그래프이다.
- [0114] 도 3(b) 를 참조하면, 예열하지 않은 고체전해질(β'' - Al_2O_3)은 온도가 150 에서 300°C 로 증가함에 따라 접촉각 이 140 에서 80° 로 감소하며, 예열한 고체전해질은 상기 온도에서 접촉각이 120 에서 70° 로 감소하는 것을 보여준다.
- [0115] 이러한 접촉각 측정 실험은 산화물 형성을 방지하기 위하여 글로브 박스와 같은 실험환경에서 고체전해질(β'' - Al_2O_3) 표면에 수분과 산소를 제거해야 한다는 것을 보여준다.
- [0116] 특히, 고체전해질(β'' - Al_2O_3) 표면 불순물로 인해 형성 된 고체 산화물 층에 의해 액체 Na 방울의 접촉 가장자리가 고정되기 때문에 고체전해질 표면을 수분과 산소가 풍부한 환경으로부터 완전히 격리시킴으로써 접촉각을 감소시킬 수 있을 것으로 판단하였다.
- [0118] 2-3. Bi 코팅층을 포함하는 고체전해질의 습윤성 측정
- [0119] Ar 분위기 및 150, 200, 250 및 300 °C의 온도에서 Bi 코팅층이 형성된 고체전해질(β'' - Al_2O_3) 에 대하여 액체 Na의 습윤 특성을 조사하였다.
- [0120] 도 3(b) 를 참조하면, Bi 코팅층이 형성된 고체전해질(β'' - Al_2O_3)의 접촉각은 300 °C 에서 60° 로 낮은 것을 알 수 있다. 이는 예열 된 고체전해질(접촉각: 300 °C 에서 75°)과 예열되지 않은 고체전해질 (접촉각: 300 °C 에서 80°)의 습윤 거동에 비해 Na-Bi 합금을 사용하면 습윤성이 향상된다는 것을 알 수 있다.
- [0121] 이러한 결과는 Bi 금속 코팅층을 사용하여 수분으로부터 고체전해질(β'' - Al_2O_3) 표면을 보호하는 동시에 Na-Bi 합금의 잠재력을 강조하여 습윤성을 향상시키는 효과를 입증할 수 있다.
- [0122] 한편, 150 °C 에서 Bi 코팅층이 형성된 고체전해질의 접촉각은 200 °C 에서의 접촉각보다 훨씬 작았다. 이는

150 °C 에서 Bi 코팅층의 두께가 Solubility 영역을 초과하여, 즉 Bi 코팅층이 $t_c(t_c = 9nm)$ 를 초과하기 때문에 잔존하는 Bi 코팅층과 Na이 접촉하기 때문인 것으로 판단된다(도 4 참조). 도 4는 측정된 온도에서 액체 Na 에 대한 Bi 의 용해도의 상한(청색선) 및 실험 샘플의 Na 방울에서의 Bi 의 함량을 나타내는 그래프이다.

[0123] 즉, 금속 (Na-Bi 합금)/금속 (Bi 박막으로 남아 있음) 접촉은 낮은 접촉각을 초래하는 것으로 판단된다.

[0124] 한편, 박막 두께가 t_c 미만인 200 °C 이상에서는 표면에 과량의 Bi 박막이 관찰되지 않았지만 Bi는 Na와 완전히 합금되어 금속(Na-Bi 합금) / 세라믹($\beta''-Al_2O_3$)으로 인해 접촉 각이 약간 증가하였다. 이는 계산 된 데이터와 일치한다 (도 4 참조).

[0126] 2-4. Bi 코팅층의 두께에 따른 습윤성 측정

[0127] 도 5는 200 °C 에서, Bi 코팅층의 막 두께에 따른 접촉각의 변화를 나타내는 그래프이다.

[0128] 도 5 를 참조하면, Bi 코팅층의 두께가 10 nm 미만일 때, 고체전해질 표면을 수분으로부터 효과적으로 보호하지 못하여 코팅층이 형성되지 않은 고체전해질 표면의 접촉각과 유사하였다. 그리고, Bi 코팅층의 두께가 10 nm 에서 20 nm 로 증가함에 따라 고체전해질 ($\beta''-Al_2O_3$) 표면은 습기로부터 성공적으로 분리되어 200 °C 에서 Na 의 습윤성이 개선되었다.

[0129] 한편, 20 nm 의 두께를 초과하는 Bi 코팅층은 실험예에서 Na 에 대한 Bi 의 용해한도를 초과하고, Na/Bi/ $\beta''-Al_2O_3$ 의 경계면(interface)이 유지된다. 이러한 경우, 액체 Na 와 남아있는 bi 필름 사이의 금속-금속 접촉으로 인하여 Na 액체의 낮은 접촉각이 관찰된다. 그러나, 이는 코팅층의 두께가 두꺼워져 고체전해질 ($\beta''-Al_2O_3$)로 Na 이온 수송이 이루어질 수 없다.

[0131] 2-5. 고체전해질 계면의 조성 변화

[0132] 본 발명에서, 고체전해질 계면의 조성 변화를 조사하기 위하여, EDS(energy dispersive x-ray spectroscopy)에 의한 Na/Bi/ $\beta''-Al_2O_3$ 계면의 국소 원소 맵핑을 수행하였다. 그리고, 그 결과를 도 6 에 나타내었다.

[0133] 도 6은 SEM/EDS 라인 스캔(line scan) 및 Na-Bi 합금/ $\beta''-Al_2O_3$ 인터페이스를 통한 맵핑을 나타내는 도면이다 (Bi 코팅층은 임계 두께 (<20 nm, 왼쪽) 아래이고, Bi 코팅층은 100 nm (오른쪽)이다).

[0134] 도 6을 참조하면, 횡단면 요소지도(Cross-sectional elemental maps)는 Na에 대한 Bi의 평균 용해 한계 내에서 20 nm 이하의 Bi 막이 Na 액에 완전히 용해되었음을 보여준다 (도 6, 중간). 반면, 용해도 한계를 넘는 100 nm Bi 막에서는 계면 영역에 국한되어 나타났다 (도 6, 오른쪽).

[0135] 그러나 Na, Bi 및 Al 조성 변화의 정량 분석은 이온빔에 의하여 유도된 손상 때문에 계면이 광범위하게 수 마이크로미터의 길이로 전환되었음을 보여줄 수 있기 때문에, Na에 용해된 Bi 의 혼합에 대한 근본적인 통찰을 얻기 위하여 Na-Bi 합금의 안정성을 시뮬레이션 하였다.

[0136] 완전히 용해 된 Bi는 열역학적으로 안정한 $-0.40\text{eV} / \text{atom}$ 의 형성 에너지를 갖는 Na_3Bi 를 형성했다 (도 7). 한편, 다량의 Bi를 Na와 1:1의 몰비로 첨가하면, $NaBi$ 는 $-0.33\text{eV} / \text{원자의}$ 형성 에너지로 안정 하였다.

[0137] 열역학적 안정성은 볼록 선체 에너지 구조를 사용하여 평가되었으며 모든 후보 구조물은 음의 형성 에너지를 보였다(도 7참조). 도 7은 Na-Bi 의 DFT 계산된 에너지 볼록 선체를 Na 농도의 함수로 나타낸 그래프이다. 파란색은 안정한 구조를 나타내며, 자주색은 준안정의 구조를 나타낸다.

[0139] 실험예 3. Na 이온의 전하 수송(electrical transport) 측정

[0140] Bi 코팅이 소듐 이차 전지에 미치는 영향을 조사하기 위해 Na 이온의 전하 수송을 측정하였다.

[0141] Bi 가 코팅된 고체전해질($\beta''-Al_2O_3$) 표면의 Two-point probe measurements 를 사용하여 온도의 함수로 전도도를 측정하였다(도 8(a) 참조). 이를 측정하기 위하여, 직경 25.4 mm 이고, 2.03 mm 두께의 샘플(Bi 가 코팅된 $\beta''-Al_2O_3$)을 준비하였다(도 8(b)).

[0142] 전기화학적 임피던스 스펙트럼은 175 내지 300 °C 의 온도범위에서 측정되었다. 그리고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

- [0143] 도 9(a)는 코팅층을 포함하지 않는 고체전해질 EIS 스펙트럼 이고(bare β'' - Al_2O_3), 도 9(b)는 Bi 가 코팅된 고체전해질의 EIS 스펙트럼이다 (Bi coated β'' - Al_2O_3). 도 9(a), (b)를 참조하면, 175 ~ 300 °C로 가열하는 첫 번째 사이클 동안, 옴 저항의 거동(ohmic behavior)은 두 경우 모두에서 우세하였다.
- [0144] 여기서, 측정된 총 저항(R_{tot})은 옴 저항(ohmic)과 분극 저항(polarization resistances)의 합계로, 접촉면적의 변화와 액체 Na 와 β'' - Al_2O_3 계면 사이의 조건으로 분석할 수 있다. 한편, R_{ohm} (ohmic resistance)는 접촉 면적에 따라 변하기 때문에 전자에 초점을 맞췄다.
- [0145] R_{ohm} 의 사용은 활성 영역을 변화시키는 요소로서 습윤 거동(wetting behavior)에 대한 Bi 코팅 효과의 확인을 단순화 하였다. 이는 크기(면적/길이)와 관련된 벌크 특성, 즉, 고체전해질 β'' - Al_2O_3 의 이온 전도도에 의해 결정되는 반면, 분극 저항은 계면에서의 이온 수송을 방해하는 기생 효과에 의해 영향을 받는다. 인터페이스가 깨끗한 경우(예를 들면, 기생 커패시턴스가 없는 경우), 접촉 면적의 변화는 R_{ohm} 에 대한 대부분의 원인이며, 따라서 강한 습윤-전도성 커플링이 발생할 수 있다. Bi 가 코팅된 고체전해질과 코팅되지 않은 고체전해질에 대한 습윤 전도도 커플링의 차이는 다양한 온도에 대한 상이한 컨덕턴스(conductances)를 산출하며, 샘플 간의 R_{ohm} 시프트는 상이한 습윤 조건으로 분석될 수 있다.
- [0146] 실제로 도 9(a)(b)를 참조하면, 코팅층을 포함하지 않은 β'' - Al_2O_3 의 경우 R_{ohm} 이 175, 200, 225, 250 및 300 °C의 온도에서 각각 10.4, 5.8, 3.4, 2.0 및 0.8 Ω로 감소 함을 보여준다. 반면, Bi 코팅층을 포함하는 β'' - Al_2O_3 의 경우 175, 200, 225, 250 및 300 °C의 온도에서 R_{ohm} 은 각각 3.0, 2.2, 1.7, 1.4 및 1.0 Ω 임을 보여 준다.
- [0147] 따라서, Bi 코팅층을 포함하는 β'' - Al_2O_3 의 경우 액체 Na의 습윤이 향상되고, 액체 방울(liquid droplet)의 접촉각은 감소하며, 계면에서의 접촉 면적이 증가한다.
- [0148] 결론적으로, R_{ohm} 의 감소는 증가된 접촉 면적에 기인하며, Bi 코팅에 의하여 습윤 개선으로 인한 것이다.
- [0150] 도 9(c)와 (d)는 코팅층을 포함하지 않는 고체전해질과 Bi 가 코팅된 고체전해질의 Na 이온 전도도를 나타낸 아레니우스 플롯을 각각 보여준다. 구체적으로, 도 9(c)는 1st 사이클 동안 각각의 측정 온도에서 코팅층을 포함하지 않는 고체전해질과 Bi 가 코팅된 고체전해질의 Na 이온 전도도를 나타낸 아레니우스도표(Arrhenius plot) (AC)이며, 도 9(d)는 2nd 사이클 동안 각각의 측정 온도에서 코팅층을 포함하지 않는 고체전해질과 Bi 가 코팅된 고체전해질의 Na 이온 전도도를 나타낸 아레니우스도표(Arrhenius plot) (AC)이다.
- [0151] 도 9를 참조하면, Bi 가 코팅된 고체전해질의 전도도는 모든 사이클 및 모든 온도 측정에서 코팅층을 포함하지 않는 고체전해질보다 높았다. 이는 Bi의 코팅으로 습윤성(wetting)이 향상됨으로써 나타나는 것으로 판단된다.
- [0152] 첫 번째 사이클 동안, 전도율의 차이는 저온에서 더 두드러지게 관찰되었으며, 향상된 전도성은 코팅층을 포함하지 않는 고체전해질 대비 향상된 습윤성을 나타낸다.
- [0153] 예를 들면, 코팅층을 포함하지 않는 고체전해질과 Bi 가 코팅된 고체전해질의 전도도(σ_{bare} 및 σ_{Bi})는 175 °C에서 각각 6.88×10^{-3} 와 2.09×10^{-2} S/cm 이었고, 이는 Bi가 코팅된 고체전해질이 코팅층을 포함하지 않는 고체전해질보다 3배 큰 활성 영역을 유도함을 나타낸다.
- [0154] 또한 두 번째 사이클에서는 σ_{bare} 이 175 °C에서 1.50×10^{-2} S / cm까지 상당한 전도도 증가가 관찰되었지만 σ_{Bi} 에서는 유의한 변화가 관찰되지 않았다. 이는 코팅층을 포함하지 않는 고체전해질의 경우 습윤(wetting)이 첫 번째 사이클 동안 시작 되었고 이후 점차 습윤이 향상되기 때문이다. 한편, Bi 가 코팅된 고체전해질의 경우, 습윤성을 방해하는 표면에 잔류하는 불순물이 없다는 점에서, 제 1 사이클 동안의 습윤이 이미 충분하기 때문인 것으로 판단된다.
- [0155] 실제로, 많은 사이클 이후 σ_{Bi} 가 안정적으로 유지된다는 것을 발견하였다(도 9(e) 참조). 도 9(e)는 4주기 동안 각 온도에서 Bi 코팅된 β'' - Al_2O_3 의 Na 이온 전도도를 Arrhenius plot (AC)이다.

[0157] **실험예 4. 소듐 전지의 충전/방전 측정**

[0158] Bi 코팅의 효과를 조사하기 위하여 175 °C 에서 Na-NiCl₂ 셀의 충전/방전 거동을 특성화하였다(도 10 참조).

[0159] 특히, β'' -Al₂O₃의 양극(anode sides)면에 세가지 다른 표면 변형을 준비하였다(bare β'' -Al₂O₃, Bi 코팅 β'' -Al₂O₃ 및 스크래치된 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃). 특히, 스크래치된 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃은 주변 습기에 더 노출되는 것을 방지하기 위해 글러브 박스 (H₂O, 1ppm 미만의 O₂)에서 다이아몬드 커터로 Bi 필름을 긁음으로써 준비하였다. 도 10은 고체 전해질의 표면을 촬영한 SEM 이미지 이다 ((a) β'' -Al₂O₃, (b) Bi 코팅 β'' -Al₂O₃ 및 (c) 스크래치된 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃).

[0160] 그리고, Na-NiCl₂ 배터리는 방전 된 상태로 조립되었다. 일부 액체 Na는 처음에는 β'' -Al₂O₃ 와의 전기 접촉을 위해 양극에 존재하였고, Na 이온이 음극에서 양극으로 운반되는 충전 사이클을 시작하였다.

[0161] 도 12(a)는 충전시 스크래치된 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃ 의 Na 충전 공정을 나타내는 개략도를 나타낸다. 도 12을 참조하면, 스크래치된 Bi 코팅층은 활성 영역(Bi 균열패턴의 가장자리)과, Bi와 β'' -Al₂O₃ 의 계면을 가로지르는 Na 이동 경로를 증가 시킨다.

[0163] 일반적으로 Na-NiCl₂ 전지는 200 °C 이하의 저온 작동시 열악한 초기 Na 습윤으로 인해 적절하게 활성화되는 컨디셔닝 사이클을 필요로 한다. 셀의 초기 습윤 성능을 조사하기 위해 도 12(b) 에서 초기 사이클의 전압 프로파일을 비교한다. 도 12(b)는 bare β'' -Al₂O₃, Bi 코팅 β'' -Al₂O₃, 스크래치된 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃ 전지의 초기 사이클의 전압 프로파일을 나타낸다.

[0164] 여기서, 2.8V의 차단 전압 (충전 용)은 셀이 2.8V 이상으로 과충전 되었을 때 Ni 및 NaAlCl₄ 음극 전해액 사이의 바람직하지 않은 부반응이 일어났다는 사실을 기반으로 선택되었다. 전지가 20%(~2.4V) 미만의 SOC(충전상태) 아래에서 과방전 된 경우, 소량의 Na 가 양극 챔버에 남아 있어, 높은 셀 저항을 유발할 수 있다. 이는 불충분한 Na 가 Na 와 β'' -Al₂O₃ 사이에 전기 접촉을 제공하기 때문이다.

[0165] 충/방전 공정시 안정 영역(plateau region)의 존재는 초기 사이클 및 Na-NiCl₂ 전지의 전기 화학 반응의 결과로서 Ni의 NiCl₂ 로의 산화 및 NiCl₂의 Ni 로의 환원을 각각 나타낸다. 예를 들어 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃ 전지(주황색 곡선) 및 스크래치된 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃ 전지(파란색 곡선)에서는 안정기(plateau)가 명확하게 관찰되었지만, bare β'' -Al₂O₃ 전지에서는 안정기가 관찰되지 않았다(도 12(b) 참조).

[0166] 이는 초기 사이클 동안 Bi 로 처리된 전지에서 가역성의 전기 화학 반응이 일어났다는 것을 의미한다.

[0167] 실제로, 스크래치된 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃ 전지와 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃ 전지는 각각 SOC 의 94 및 75% 로 충전되지만, 초기 사이클 동안 bare β'' -Al₂O₃ 전지는 활성화되지 않았으며, 불충분한 습윤 및 음극 물질의 비효율적인 이동으로 인하여 과전압이 높기 때문에 활성화(100% 충전)을 위하여 많은 사이클(26 사이클)이 필요 했다(도 13 참조). 도 13은 26 사이클 동안 bare β'' -Al₂O₃ 전지의 전압 프로파일을 나타내는 도면이다.

[0168] 이러한 결과는 그림 12(c)에 표시된 Bi 코팅 샘플의 높은 Na 이온 전도도에서처럼 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃ 를 사용한 Na-NiCl₂ 셀에서 우수한 초기 습윤이 달성되었음을 명확하게 보여줍니다.

[0169] 한편, 스크래치된 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃(148 mAh) 용량은 증가된 Na 이온 경로로 인하여 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃ (75 mAh) 샘플의 용량보다 높다.

[0171] 도 12(c) 는 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃(4th 사이클), 스크래치된 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃(21th 사이클) 및 bare β'' -Al₂O₃ (21th 사이클)의 전압 프로파일을 나타낸 도면이다. 도 12(c)를 참조하면, 5mA (1.7mA / cm²)의 정전류 및 2.4 ~ 2.8V의 차단 전압으로 사이클 테스트를 수행하는 동안 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃ 및 스크래치된 Bi 코팅 β'' -Al₂O₃ 전지는 bare β'' -Al₂O₃ 와는 달리 상대적으로 안정된 사이클을 보였다.

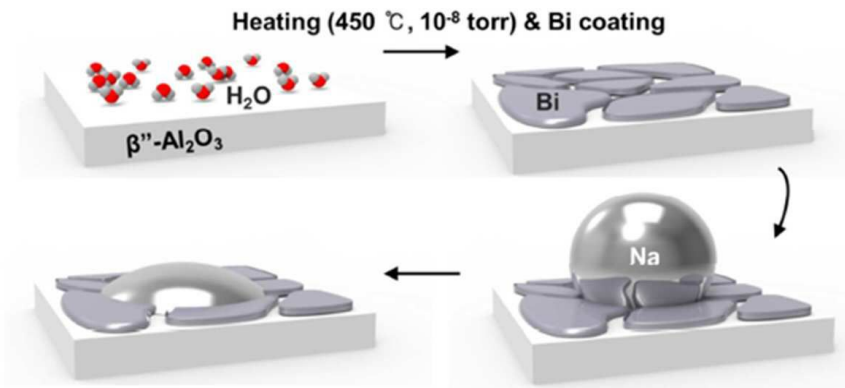
[0173] 도 12(d)는 스크래치된 Bi 코팅 β'' - Al_2O_3 표면의 TEM 이미지 및 고해상도 EDS 원소 맵핑을 나타낸 도면이다. 도 12(d)는 β'' - Al_2O_3 표면의 횡단면 STEM-HAADF(scanning transmission electron microscope-high-angle annular dark-field) 이미지 및 원소 EDS 원소 맵으로서, 증착된 Bi 균열패턴(bi islands, 상부 사진) 및 β'' - Al_2O_3 표면 스크래치된 Bi 균열패턴(하부 사진)을 도시한 도면이다.

[0174] 도 14(a), (b) 및 (c)는 각각 Na/ β'' - Al_2O_3 , Na/Bi 코팅 β'' - Al_2O_3 , Na/스크래치된 Bi 코팅 β'' - Al_2O_3 의 계면을 나타낸 도면이다.

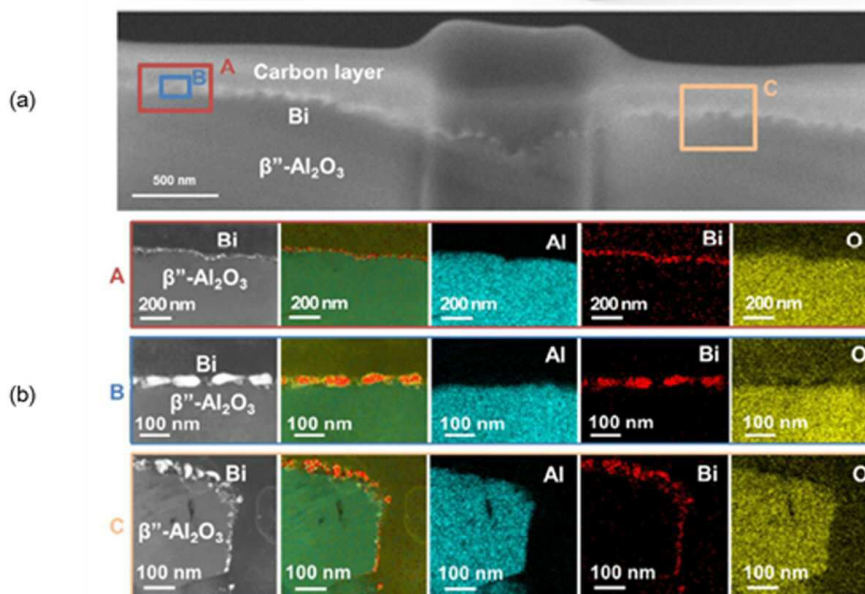
[0175] 스크래치된 Bi 코팅의 경우 증착된 Bi-균열패턴(두께: ~ 30 nm)은 균열패턴들의 사이 작은 간격으로 몇 nm 크기의 작은 점으로 분해되었다. 여기서, 스크래치된 Bi 코팅은 Bi와 β'' - Al_2O_3 계면에서 Na 수송을 지원하는 표면적이 증가하여 175 °C의 저온에서 액체 Na 습윤성 및 전지 안정성을 제어할 수 있다.

도면

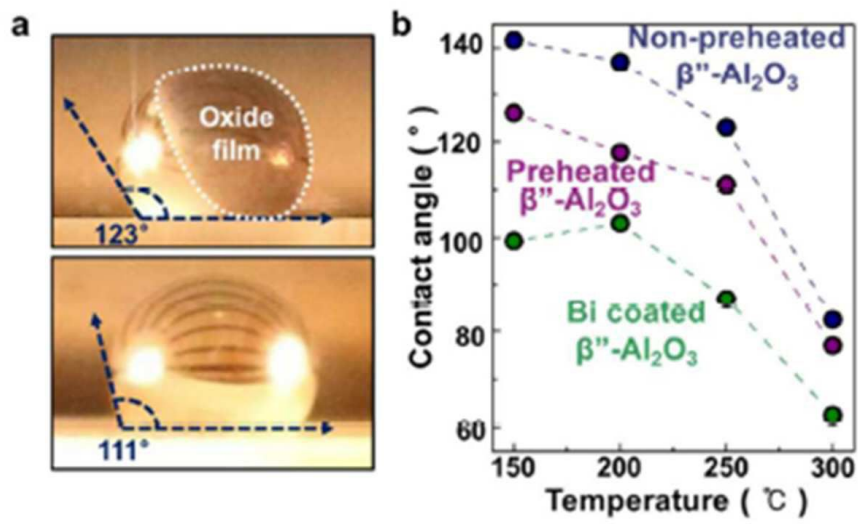
도면1



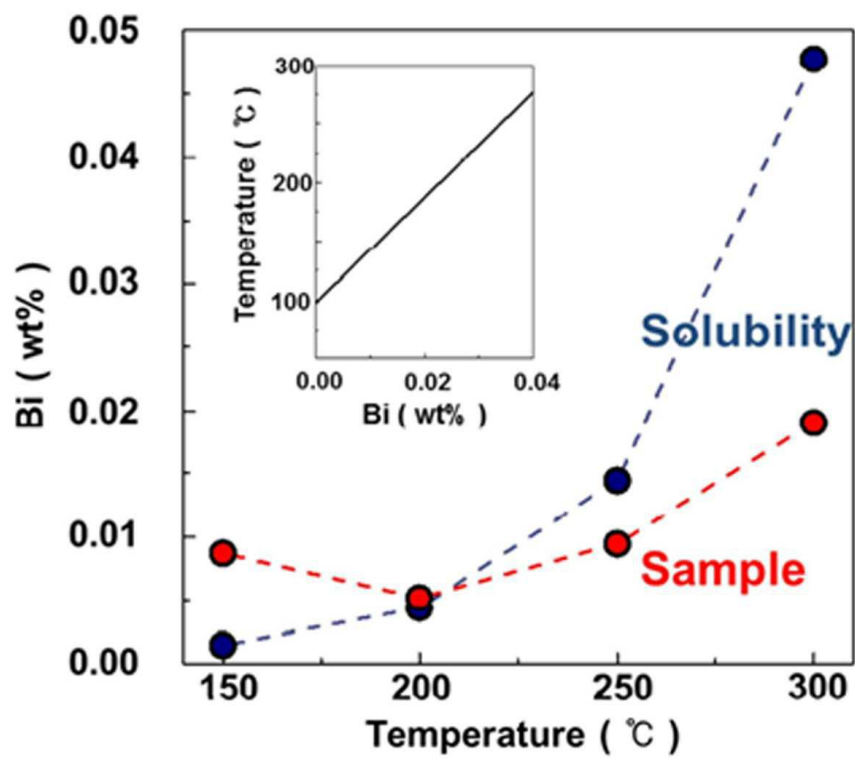
도면2



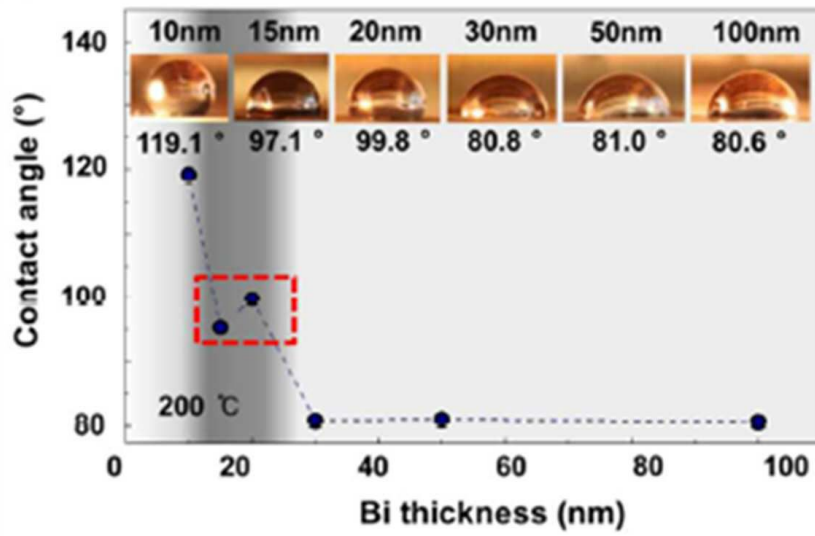
도면3



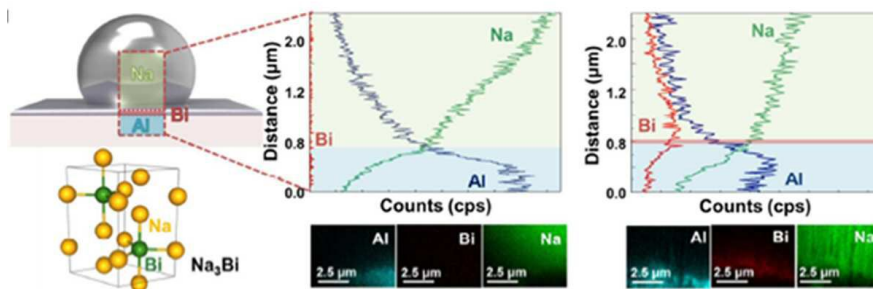
도면4



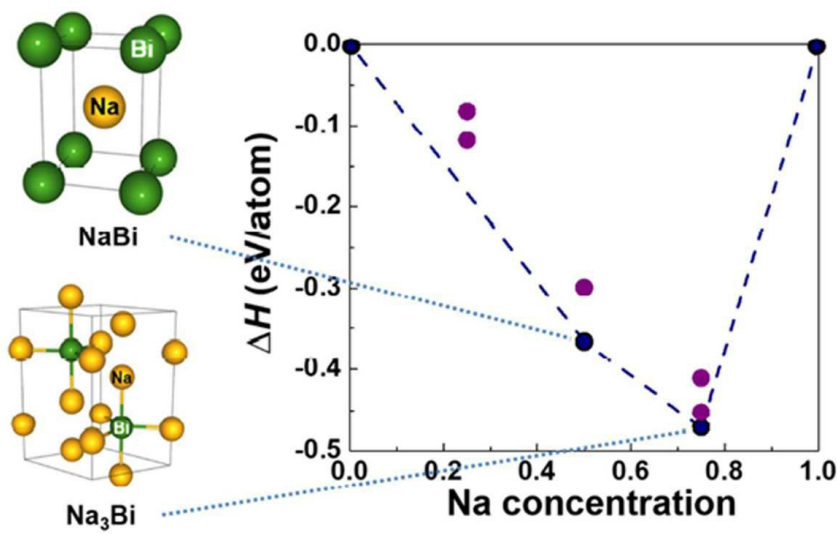
도면5



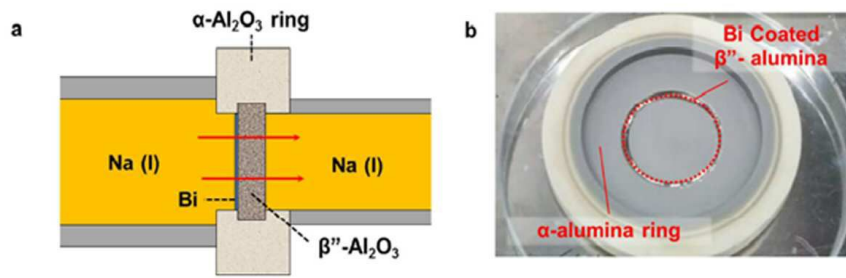
도면6



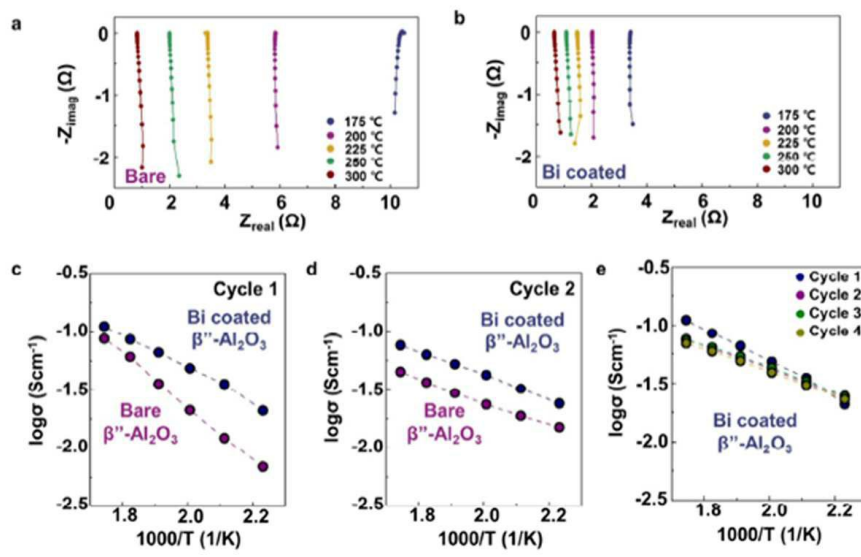
도면7



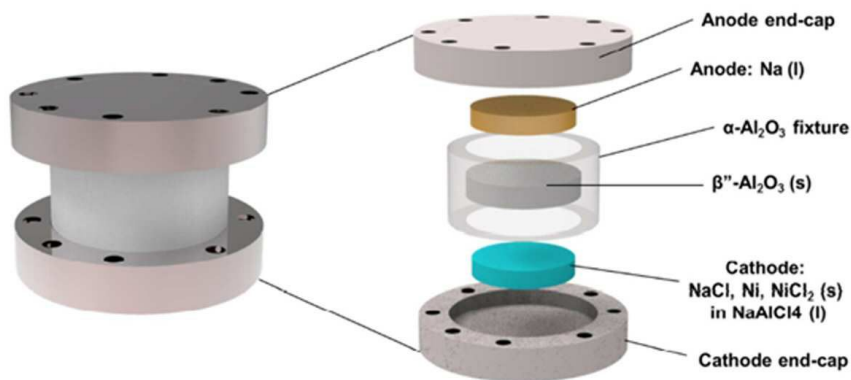
도면8



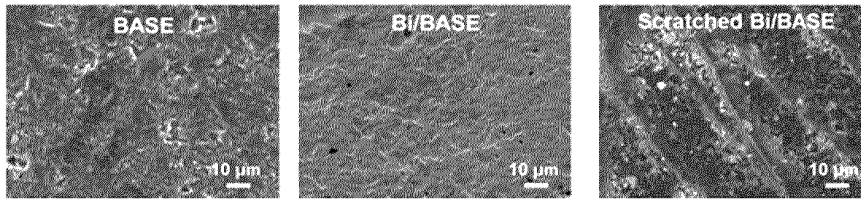
도면9



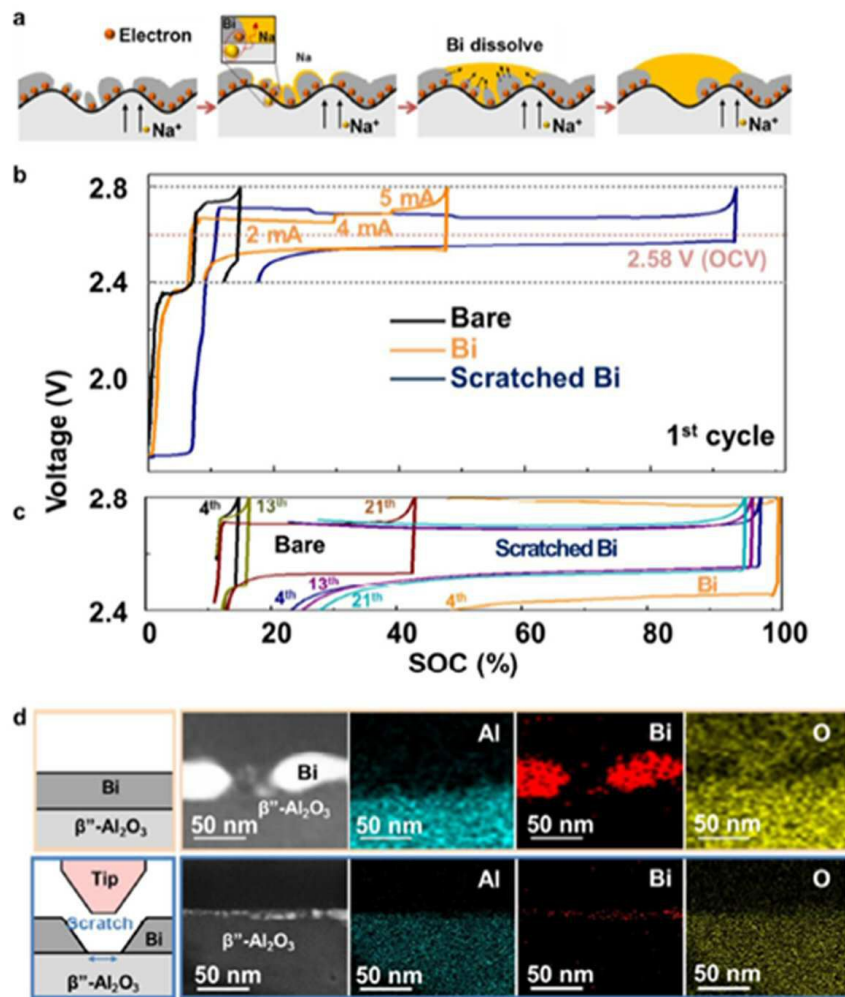
도면10



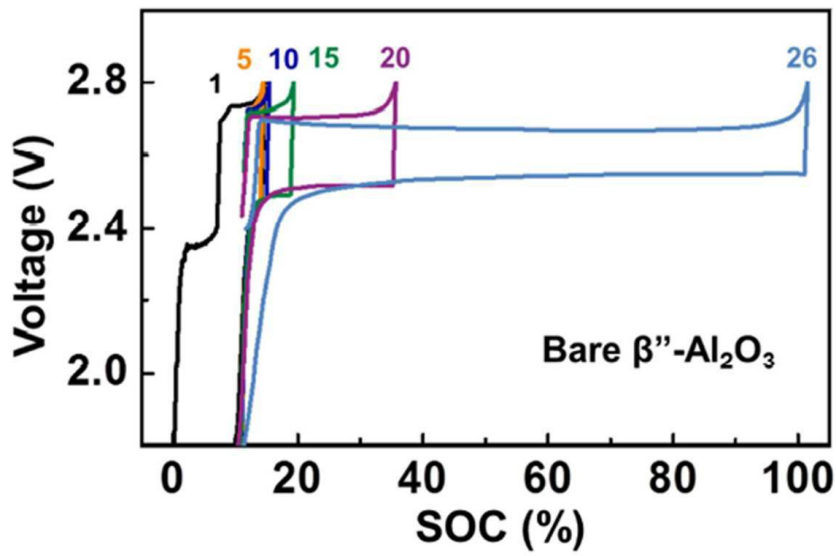
도면11



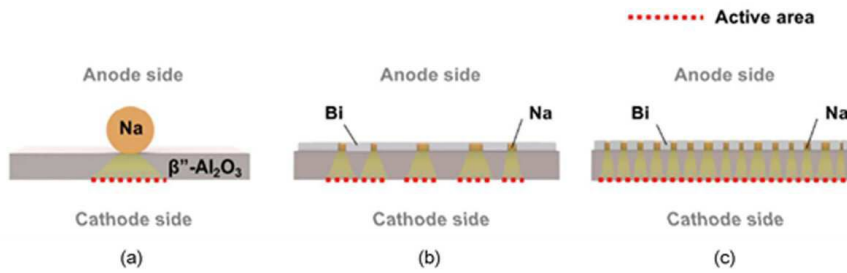
도면12



도면13



도면14



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 7

【변경전】

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고체전해질 구조체를 포함하는 소듐 이차전지.

【변경후】

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고체전해질 구조체를 포함하는 소듐 이차전지.