(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0004072
(43) 공개일자 2019년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 6/34 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 6/34 (2013.01)
H01B 1/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0084176
(22) 출원일자 2017년07월03일
심사청구일자 2017년07월03일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
숙명여자대학교산학협력단
서울특별시 용산구 청파로47길 100 (청파동2가, 숙명여자대학교)
(72) 발명자
김건태
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
주상욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
전용준

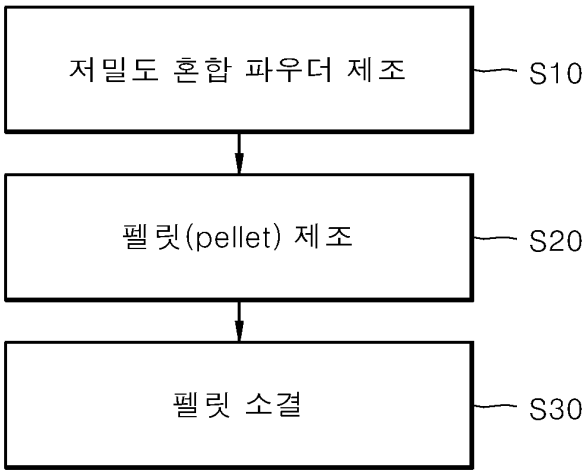
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **해수전지용 고체전해질 및 그 제조방법, 이를 이용한 해수전지**

(57) 요 약

본 발명에 의한 해수전지용 고체전해질 및 그 제조방법, 이를 이용한 해수전지는, 아노드(anode) 수용체의 내부공간에 아노드 활물질이 수용되는 음극부; 캐소드(cathode) 수용체의 내부공간에 캐소드 활물질이 수용되는 양극부; 상기 음극부 및 상기 양극부 사이에 개재되며 나트륨 이온을 선택적으로 통과시킬 수 있는 고체 전해질;을 포함하며, 상기 고체 전해질은 나시콘(NASICON) 물질을 포함하는 고밀도 전해질층 및 상기 고밀도 전해질층 양면 중 적어도 어느 한쪽 면에 일체로 적층되며 상기 나시콘 물질을 포함하되, 상기 고밀도 전해질층 보다는 두께가 두껍고 공극률이 큰 다공성 구조층을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 본 발명에 의한 해수전지용 고체전해질 및 그 제조방법, 이를 이용한 해수전지를 이용하면, 상기 고체 전해질의 전해질 기능을 향상시킬 수 있으며, 그 결과 해수전지의 출력, 성능을 높일 수 있는 장점이 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01B 5/14 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
H01M 2300/0094 (2013.01)
Y02E 60/12 (2018.05)
(72) 발명자
김준영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

신지영
서울특별시 마포구 만리재로 35, 303호 (신공덕동, 공덕프로포즈2)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711044399
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인연구지원
연구과제명 친환경 에너지 변환을 위한 프로톤 전도성 고체산화물 연료전지 전극 소재의 개발 및 공정
기 여 율 80/100
주관기관 울산과학기술원
연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711054711
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(미래부)
연구과제명 새로운 함침법을 이용한 고성능/고신뢰성 고체산화물연료전지 나노구조 연료극 개발
기 여 율 20/100
주관기관 숙명여자대학교
연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

나시콘(NASICON) 물질을 포함하는 고밀도 전해질층; 및

상기 고밀도 전해질층 양면 중 적어도 어느 한쪽 면에 일체로 적층되며, 상기 나시콘 물질을 포함하되, 상기 고밀도 전해질층 보다는 두께가 두껍고 공극률이 큰 다공성 구조층;

을 포함하는 해수전지용 고체 전해질.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 고밀도 전해질층과 상기 다공성 구조층의 적층 두께 총합이 0.8~1.2㎜일 경우, 상기 고밀도 전해질층의 두께는 10~500㎛로 이루어지는 해수전지용 고체 전해질.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 다공성 구조층이 상기 고밀도 전해질층의 어느 한 면에만 적층되어 2층 구조로 이루어지는 해수전지용 고체 전해질.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 구조층의 다공은 제조공정에서 상기 다공성 구조층의 나시콘 물질과 혼합된 녹말이 제거되면서 형성되는 해수전지용 고체 전해질.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 녹말은 옥수수 녹말(corn starch)로 이루어지는 해수전지용 고체 전해질.

청구항 6

나시콘(NASICON) 물질 및 녹말을 포함하는 다공성 구조층용 파우더를 제조하는 파우더 제조단계;

해수전지용 고체 전해질 성형을 위한 몰드(mold)에 상기 나시콘 물질을 포함하는 고밀도 전해질층용 파우더 및 상기 다공성 구조층용 파우더를 교대로 투입하여 펠릿(pellet)을 제조하는 펠릿 제조단계;

상기 펠릿을 소결하여, 상기 고밀도 전해질층용 파우더에 의해 형성되는 고밀도 전해질층 및 상기 다공성 구조층용 파우더에 의해 상기 고밀도 전해질층 양면 중 적어도 일면에 일체로 적층되어 형성되며 상기 녹말이 소결에 의해 제거되면서 다공이 형성되는 다공성 구조층을 포함하는 상기 해수전지용 고체 전해질을 성형하는 소결단계;

를 포함하는 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 파우더 제조단계에서 상기 녹말은 옥수수 녹말로 이루어지는 해수 전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 다공성 구조층용 파우더는 상기 녹말이 상기 나시콘 물질 대비 20 내지 25중량% 혼합되는 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 펠릿 제조단계에서는,

상기 다공성 구조층이 상기 고밀도 전해질층의 어느 한 면에만 적층되는 2층 구조의 해수전지용 고체 전해질을 성형할 수 있도록,

상기 몰드에 먼저 상기 다공성 구조층용 파우더를 일정 두께 투입하는 제1과정 및 상기 제1과정 후 상기 몰드 내에 투입된 상기 다공성 구조층용 파우더 위에 상기 고밀도 전해질층용 파우더를 일정 두께 투입하는 제2과정을 포함하는 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 10

청구항 6 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,

상기 펠릿 제조단계에서는 성형 완료된 해수전지용 고체 전해질의 상기 고밀도 전해질층과 상기 다공성 구조층의 총합 적층 두께가 0.8~1.2㎜일 경우 상기 고밀도 전해질층의 두께는 10~500㎛이도록 상기 고밀도 전해질층용 파우더와 상기 다공성 구조층용 파우더를 투입하는, 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 11

청구항 6 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,

상기 소결단계는 소결 온도에 따라, 750℃ 내지 850℃로 소결하는 제1소결과정 및 상기 제1소결과정 후 상기 소결 온도를 1000℃ ~ 1500℃ 범위로 올려 소결하는 제2소결과정을 포함하는 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 12

청구항 6 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 구조층의 공극률은 상기 고밀도 전해질층의 공극률보다 큰 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 13

청구항 6 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 구조층의 두께는 상기 고밀도 전해질층의 두께보다 큰 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 14

아노드(anode) 수용체의 내부공간에 아노드활물질이 수용되는 음극부;

캐소드(cathode) 수용체의 내부공간에 캐소드활물질이 수용되는 양극부;

상기 음극부 및 상기 양극부 사이에 개재되며 나트륨 이온을 선택적으로 통과시킬 수 있는 고체 전해질;

을 포함하며,

상기 고체 전해질은

나시콘(NASICON) 물질을 포함하는 고밀도 전해질층 및

상기 고밀도 전해질층 양면 중 적어도 어느 한쪽 면에 일체로 적층되며 상기 나시콘 물질을 포함하되, 상기 고밀도 전해질층 보다는 두께가 두껍고 공극률이 큰 다공성 구조층을 포함하는,

해수전지.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 다공성 구조층의 다공은 제조공정에서 상기 다공성 구조층의 나시콘 물질과 혼합된 옥수수 녹말이 제거되면서 형성되며;

상기 고체 전해질의 적층 두께가 0.8~1.2㎜일 경우, 상기 고밀도 전해질층의 두께는 10~500㎛로 형성되며, 상기 다공성 구조층은 상기 고밀도 전해질층의 어느 한 면에 2층 구조로 적층되는 해수전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 해수전지용 고체전해질 및 그 제조방법, 이를 이용한 해수전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 바닷물(해수)를 이용하여 전기를 저장하고 저장된 전기를 제공하는 해수전지용 고체전해질 및 그 제조방법, 이를 이용한 해수전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현대사회에서는 기술발전과 함께 에너지의 중요성도 커지고 있으며, 화석에너지처럼 고갈 문제 및 환경 오염 문제없이 지속적으로 이용 가능하며 친환경적인 깨끗한 에너지를 개발하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 그 결과로 환경을 이용하는 태양열/광,풍력 에너지 등이 개발되었다. 그러나 상기한 친환경적인 에너지원들은 흐리거나 바람이 불지 않는 등의 경우에는 이용할 수 없어 에너지를 만들 수 없기 때문에 친환경적으로 만든 에너지를 저장하는 기술의 중요성 또한 증가하고 있다.

[0003] 대표적인 에너지 저장방법으로 리튬 이온 전지를 들수 있는데, 이 전지는 원료인 리튬이 비싸고 양이 한정되어 있다는 단점이 있다. 따라서 최근에는 리튬 이온 전지를 대체할 방법으로 해수전지에 대한 기술 개발이 부각되고 있다.

[0004] 해수전지는 바닷물(해수)에서 용이하게 얻을 수 있는 나트륨(Na)를 이용하여 전기를 저장하고 그 저장된 에너지를 제공하는 이차전지의 일종이다. 지구 표면적은 약 70%가 바다로 이루어져 있고, 그 중 약 3.5%가 이온으로 이루어져 있으며, 상기 3.5% 이온 중 나트륨 이온은 약 30.6%가 존재한다. 따라서 해수전지에 필요한 나트륨 이온을 고갈 염려없이 저비용으로 쉽게 얻을 수 있는 점이 중요한 장점 중 하나이다.

[0005] 그러나 해수전지의 출력은 음극과 양극을 분리하는 고체 전해질을 통한 나트륨 이온의 전달성능에 의해 크게 영향을 받는다. 따라서 배터리의 출력 등의 성능을 높이기 위한 하나의 방안으로서 고체 전해질에 대한 연구의 중요성이 크게 증가하고 있다. 무엇보다 고체 전해질로는 나시콘(NASICON)이 주로 이용되는데, 고체 전해질의 구조적 강성을 크게 하기 위하여 나시콘의 두께를 크게 할 경우 상기 고체 전해질의 성능이 낮아지는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2015-0130175호(공개일자; 2015년 11월 23일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은, 음극과 양극 사이에서 나트륨 이온의 전달성능을 높여 출력을 증가시킬 수 있는 해수전지용 고체 전해질 및 그 제조방법, 이를 이용하는 해수전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 해수전지용 고체 전해질은, 나시콘(NASICON) 물질을 포함하는 고밀도 전해질층; 및 상기 고밀도 전해질층 양면 중 적어도 어느 한쪽 면에 일체로 적층되며, 상기 나시콘 물질을 포함하되, 상기 고밀도 전해질층보다는 두께가 두껍고 공극률이 큰 다공성 구조층;을 포함한다. 상

기 고밀도 전해질층과 상기 다공성 구조층의 적층 두께 총합은 0.8~1.2㎜이고, 상기 고밀도 전해질층의 두께는 10~500㎛로 이루어질 수 있다. 상기 다공성 구조층이 상기 고밀도 전해질층의 어느 한 면에만 적층되어 2층 구조로 이루어질 수 있다. 상기 다공성 구조층의 다공은 제조공정에서 상기 다공성 구조층의 나시콘 물질과 혼합된 녹말이 제거되면서 형성될 수 있다. 상기 녹말은 옥수수 녹말(corn starch)로 이루어질 수 있다.

[0009] 또한 상기한 과제를 달성하기 위한 본 발명의 다른 실시 예에 따른 해수전지용 고체 전해질의 제조방법은,나시콘(NASICON) 물질 및 녹말을 포함하는 다공성 구조층용 파우더를 제조하는 파우더 제조단계; 해수전지용 고체 전해질 성형을 위한 몰드(mold)에 상기 나시콘 물질을 포함하는 고밀도 전해질층용 파우더 및 상기 다공성 구조층용 파우더를 교대로 투입하여 펠릿(pellet)을 제조하는 펠릿 제조단계; 상기 펠릿을 소결하여, 상기 고밀도 전해질층용 파우더에 의해 형성되는 고밀도 전해질층 및 상기 다공성 구조층용 파우더에 의해 상기 고밀도 전해질층 양면 중 적어도 일면에 일체로 적층되어 형성되며 상기 녹말이 소결에 의해 제거되면서 다공이 형성되는 다공성 구조층을 포함하는 상기 해수전지용 고체 전해질을 성형하는 소결단계를 포함한다.

[0010] 상기 파우더 제조단계에서 상기 녹말은 옥수수 녹말로 이루어질 수 있다. 상기 다공성 구조층용 파우더는 상기 녹말이 상기 나시콘 물질 대비 20 내지 25중량% 혼합될 수 있다. 상기 펠릿 제조단계에서는, 상기 다공성 구조층이 상기 고밀도 전해질층의 어느 한 면에만 적층되는 2층 구조의 해수전지용 고체 전해질을 성형할 수 있도록, 상기 몰드에 먼저 상기 다공성 구조층용 파우더를 일정 두께 투입하는 제1과정 및 상기 제1과정 후 상기 몰드 내에 투입된 상기 다공성 구조층용 파우더 위에 상기 고밀도 전해질층용 파우더를 일정 두께 투입하는 제2과정으로 이루어질 수 있다. 상기 펠릿 제조단계에서는 성형 완료된 해수전지용 고체 전해질의 상기 고밀도 전해질층과 상기 다공성 구조층의 총합 적층 두께가 0.8~1.2㎜일 경우 상기 고밀도 전해질층의 두께는 10~500㎛이도록 상기 고밀도 전해질층용 파우더와 상기 다공성 구조층용 파우더를 투입할 수 있다. 상기 소결단계는 소결 온도에 따라, 750℃ 내지 850℃로 소결하는 제1소결과정 및 상기 제1소결과정 후 상기 소결 온도를 1000℃ ~ 1500℃ 범위로 올려 소결하는 제2소결과정을 포함할 수 있다. 상기 다공성 구조층의 공극률은 상기 고밀도 전해질층의 공극률보다 클 수 있다. 상기 다공성 구조층의 두께는 상기 고밀도 전해질층의 두께보다 클 수 있다.

[0011] 또한 상기한 과제를 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 해수전지용 고체 전해질은, 아노드(anode) 수용체의 내부공간에 아노드 활물질이 수용되는 음극부; 캐소드(cathode) 수용체의 내부공간에 캐소드 활물질이 수용되는 양극부; 상기 음극부 및 상기 양극부 사이에 개재되며 나트륨 이온을 선택적으로 통과시킬 수 있는 고체 전해질;을 포함하며, 상기 고체 전해질은 나시콘(NASICON) 물질을 포함하는 고밀도 전해질층 및 상기 고밀도 전해질층 양면 중 적어도 어느 한쪽 면에 일체로 적층되며 상기 나시콘 물질을 포함하되, 상기 고밀도 전해질층보다는 두께가 두껍고 공극률이 큰 다공성 구조층을 포함한다.

[0012] 상기 다공성 구조층의 다공은 제조공정에서 상기 다공성 구조층의 나시콘 물질과 혼합된 옥수수 녹말이 제거되면서 형성되며; 상기 고체 전해질의 적층 두께가 0.8~1.2㎜일 경우, 상기 고밀도 전해질층의 두께는 10~500㎛로 형성되며, 상기 다공성 구조층은 상기 고밀도 전해질층의 어느 한 면에 2층 구조로 적층될 수 있다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 해수전지용 고체 전해질은 고밀도 전해질층 및 다공성 구조층으로 이루어진 적층 구조로 이루어짐에 따라, 고밀도 전해질층을 얇게 형성하고 아울러 다공성 구조층에 의해 필요한 기계적 강도를 갖출 수 있기 때문에 고밀도 전해질층만을 단독으로 두껍게 형성한 경우와 비교하여 나트륨 이온의 전달 성능이 월등히 향상될 수 있고, 그 결과 해수전지의 출력, 성능이 향상될 수 있다.

[0014] 또한 본 발명의 고체 전해질은 다공성 구조층이 옥수수 녹말을 이용하여 다공성을 가질 수 있기 때문에 환경 친화적이고 경제적이며, 나트륨 이온의 이온 전도성에 전혀 방해되지 않는다.

[0015] 또한 본 발명의 고체 전해질은 동시 소결방법에 의해 적은 노력 및 시간에 의해 경제적으로 제조될 수 있다.

[0016] 또한 본 발명은 1회 소결 공정에 의하여 다공성 구조층과 고밀도 전해질층을 동시에 제조 및 일체화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 해수전지의 개략 구성도이다.

도 2는 도 1에 도시된 해수전지용 고체 전해질의 개략 단면도이다.

도 3은 도 1에 도시된 해수전지용 고체 전해질의 제조 과정의 개략 순서도이다.

도 4는 도 1에 도시된 해수전지의 충전시 과정을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 5는 도 1에 도시된 해수전지의 방전시 과정을 개략적으로 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명과 본 발명의 동작상의 이점 및 본 발명의 실시에 의하여 달성되는 목적을 충분히 이해하기 위해서는 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 첨부 도면 및 첨부 도면에 기재된 내용을 참조하여야만 한다.

[0019] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써, 본 발명을 상세히 설명한다. 다만 본 발명을 설명함에 있어서 이미 공지된 기능, 혹은 구성에 대한 설명은 본 발명의 요지를 명료하게 하기 위하여 생략하기로 한다.

[0020] 도 1 이하에 도시된 바와 같이 본 발명의 일 실시 예에 따른 해수전지는, 바닷물 속의 풍부한 나트륨 이온을 이용하여 에너지를 저장하고 그 저장된 에너지를 제공하는 것으로, 양극부(10)와, 음극부(20)와, 고체 전해질(30)을 포함하며, 상기 양극부(10)와 연결된 일측에 외부 바닷물(해수)이 유입되는 유입구(2) 및 내부 해수가 배출되는 배출구(4)가 있다.

[0021] 상기 양극부(10)에는 양극전극(12)으로서 디에틸카본네이트(diethyl carbonate)가 페이퍼(paper) 형태로 캐소드(cathode) 수용체의 내부공간에 수용될 수 있다. 또한 상기 캐소드 수용체의 내부공간에는 캐소드 활물질이 수용될 수 있다. 상기 캐소드활물질로는 염화니켈응집체일 수 있다. 염화니켈 응집체는 액상의 용융염 전해질과 같이 혼합될 수 있으며, 상기 액상의 용융염 전해질은 $NaAlCl_4$일 수 있다.

[0022] 상기 음극부(20)에는 음극전극(22)으로서 나트륨 금속이 아노드(anode) 수용체의 내부공간에 수용될 수 있다. 또한 상기 아노드 수용체의 내부공간에는 아노드 활물질이 수용될 수 있다. 상기 아노드 활물질로는 나트륨 용융액일 수 있으며, 이 경우 상기 음극부(20)에는 상기 나트륨 용융액의 용융 상태가 유지될 수 있도록 가열장치(미도시) 등이 구비될 수 있다.

[0023] 상기 고체 전해질(30)은 상기 음극부(20)와 양극부(10) 사이에서 나트륨 이온만 선택적으로 통과시킬 수 있도록, 상기 음극부(20)와 상기 양극부(10)를 구조적으로 분리토록 상기 음극부(20)와 양극부(10) 사이에 개재된다. 상기 고체 전해질(30)로는 나트륨 이온을 효율적으로 전달할 수 있도록 나시콘(NASICON: Na super ion conductor)인 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$가 바람직하다 할 수 있다.

[0024] 특히 상기 고체 전해질(30)은 다층구조 즉 고밀도 전해질층(32)과 다공성 구조층(34)이 교대로 적어도 1회씩 적층된 구조로 이루어진 것을 특징으로 한다.

[0025] 상기 고밀도 전해질층(32)은 전해질 기능이 주목적으로 상기 나시콘 물질로 조밀하게 형성된다. 상기 고밀도 전해질층(32)은 너무 두꺼울 경우 조밀한 구조적 특성상 상기 나트륨 이온의 이온 전도성이 떨어지고 그 결과 해수전지의 출력, 성능이 낮아지므로, 예컨대 수십 내지 수백 마이크로 미터 두께(t1)로 얇게 형성함이 보다 효율적일 수 있다.

[0026] 상기 다공성 구조층(34)은 상기 고밀도 전해질(30)의 전해질 기능을 방해하지 않으면서 상기 고밀도 전해질층(32)을 지지하여 상기 고밀도 전해질층(32)의 얇은 막 구조적 특성상 낮은 기계적 강도를 보충하기 위한 것이다. 상기 다공성 구조층(34)은 기본적으로 상기 나시콘(NASICON) 물질로 형성되되, 상기 고밀도 전해질층(32)보다 공극률이 큰 다공성 구조로 형성될 수 있다. 또한 상기 다공성 구조층(34)은 상기 고체 전해질(30)의 기계적 강성을 위해 상기 고밀도 전해질층(32)보다 두껍게 형성된다. 즉 상기 고밀도 전해질층(32)의 얇은 두께(t1) 및 상기 다공성 구조층(34)의 다공(34a)에 의해 상기 나트륨 이온이 큰 저항을 받지 않고 쉽게 통과할 수 있으며, 그 결과 해수전지의 출력, 즉 성능이 월등히 향상될 수 있고 이와 동시에 상기 고밀도 전해질층(32)과 상기 다공성 구조층(34)의 총합 적층 두께(T)에 의해 상기 고체 전해질(30)이 충분히 필요한 기계적 강도를 가질 수 있다. 또한 상기 다공성 구조층(34)은 상술한 바와 같이 나트륨 이온이 쉽게 통과할 수 있기 때문에 상기 고밀도 전해질층(32) 대비 상기 음극부(20) 쪽에 위치되든 상기 양극부(10) 쪽에 위치되든 무방하여 상기 고체 전해질(30)의 용이한 설계가 가능하다.

[0027] 한편 상기 다공성 구조층(34)의 다공(34a)은 상기 고체 전해질(30)의 제조공정에서 상기 다공성 구조층(34)을 형성하는 다공성 구조층용 파우더에 처음에는 포함되었다고 최종적으로 제거되는 첨가물에 의해 형성될 수

있다. 특히 상기 첨가물로는 녹말, 특히 천연고분자인 옥수수 녹말을 사용할 수 있으며, 그 결과 상기 고체 전해질(30)의 제조 공정이 환경친화적이면서도 저비용으로 경제적일 수 있고, 최종적으로 성형 완료된 고체 전해질(30)의 다공성 구조층(34)에는 기공이 충분히 크게, 많이 형성될 수 있다.

[0028] 상기 다공성 구조층(34)은 상기 고밀도 전해질층(32)의 전해질 기능 및 기계적 강도 보충을 위해, 상기 고밀도 전해질층(32)의 양면 중 적어도 어느 한쪽 면에 적층되는 구조로 형성될 수 있다. 즉 본 발명의 해수전지의 요구되는 출력, 성능, 용량 등에 따라서 상기 다공성 구조층(34)은 상기 고밀도 전해질층(32)의 일면 또는 양면에 각각 적층되는 구조일 수 있다. 아울러 상기 고체 전해질(30)은 상기 고밀도 전해질층(32) 과 상기 다공성 구조층(34)이 교대로 한번 또는 두번 이상 적층되는 구조일 수 있다. 다만 상기 고체 전해질(30)은 전해질 기능 및 기계적 강도와 더불어 제조적 용이성 등을 고려하여 상기 고밀도 전해질층(32)의 양면 중 어느 한쪽 면에만 상기 다공성 구조층(34)이 적층되는 2층 구조로 이루어지는 것이 보다 합리적이라 할 수 있다. 상기 고체 전해질(30)은 본 발명의 해수전지의 요구되는 출력, 성능 내지 용량 등에 따라서 그 총 두께(T)가 결정될 수 있으며, 다만 상기 고체 전해질(30)의 직경이 20㎜이며 상기 고밀도 전해질층(32)과 상기 다공성 구조층(34)의 적층 두께 총합(T)이 0.8~1.2㎜일 경우, 상기 고밀도 전해질층(32)은 10~500㎛ 범위의 두께(t1)로 형성되는 것이 전해질 기능 및 기계적 강도 등을 모두 고려하여 합리적이라 할 수 있다.

[0029] 상술한 바와 같은 고체 전해질(30)은 특히 다음과 같이 동시 소결방법(Co-sintering method)에 의해 제조하는 것이 보다 바람직할 수 있다.

[0030] 먼저 파우더 제조단계(S10)이다. 즉 나시콘(NASICON) 물질을 포함하는 고밀도 전해질층용 파우더(powder)를 준비한다. 상기 고밀도 전해질층용 파우더는 상기 나시콘 물질로만 이루어질 수도 있고, 대부분이 상기 나시콘 물질이고 소량의 첨가물이 더 포함될 수 있다. 이와 아울러 상기 나시콘 파우더와 녹말, 특히 옥수수 녹말을 일정 비율로 혼합하여 다공성 구조층용 파우더를 준비한다. 상기 다공성 구조층(34)은 상기 고밀도 전해질층(32)보다 공극률이 커야 하는데, 상기 다공성 구조층용 파우더에 혼합되는 옥수수 녹말 비율로 그 공극률이 용이하게 조절될 수 있다. 즉 상기 다공성 구조층용 파우더에 혼합되는 녹말 양에 따라 해수나 나트륨 이온 등이 상기 고체 전해질(30)을 투과할 수 있는 정도가 달라진다. 본 발명의 다공성 구조층용 파우더의 경우에는 해수나 나트륨 이온 등의 투과성 및 상기 고체 전해질(30)의 전반적인 기계적 강성 등을 고려하여, 상기 옥수수 녹말이 상기 나시콘 물질 대비 20 내지 25중량% 정도 혼합되는 것이 효율적이라 할 수 있다. 즉 상기 다공성 구조층용 파우더의 나시콘 물질의 전체 중량을 100이라 할 때, 상기 옥수수 녹말의 중량이 20 내지 25 비율로 혼합될 수 있다.

[0031] 다음으로는 펠릿(pellet) 제조단계(S20)이다. 상기 펠릿 제조단계(S20)는 상기 고체 전해질(30)의 적층 구조를 위해, 상기 고체 전해질(30)의 성형을 위한 몰드(mold)에 상기 다공성 구조층(34) 형성을 위한 상기 다공성 구조층용 파우더를 투입하는 제1과정과, 상기 제1과정 후 상기 몰드에 투입된 다공성 구조층용 파우더 위에 상기 고밀도 전해질층(32) 형성을 위한 상기 고밀도 전해질층용 파우더를 투입하는 제2과정으로 세분할 수 있다. 상기 펠릿 제조단계(S20)의 제1과정 및 제2과정은 상술한 바와 같이 고체 전해질(30)의 적층 구조에 따라 교대로 1회 또는 2회 이상 반복 실시될 수 있다. 바람직하게는 상술한 바와 같이 상기 고체 전해질(30)을 2층 구조로 제조하기 위해, 상기 제1과정과 제2과정을 순서대로 한번씩 실시할 수 있다. 이때 상기 다공성 구조층(34)이 상기 고밀도 전해질(32)보다 두껍게 형성될 수 있도록, 상기 고밀도 전해질층용 파우더와 상기 다공성 구조층용 파우더를 각각 적절한 무게를 계산하여 일정 두께로 투입함이 바람직하다.

[0032] 다음 소결단계(S30)이다. 즉 상기 몰드 내 펠릿을 일정 온도에서 가압하여 상기 고밀도 전해질층(32) 및 상기 다공성 구조층(34)이 일체로 적층된 고체 전해질(30)을 성형한다. 보다 자세히 설명하면, 이 소결단계가 진행되는 동안 상기 고밀도 전해질층(32) 및 상기 다공성 구조층(34)은 서로 견고하게 접합되어 일체화될 수 있으며, 특히 상기 다공성 구조층(34)에는 상기 다공성 구조층용 파우더 중 옥수수 녹말이 타거나 녹거나 증발되어 제거된 자리에 기공이 형성됨으로써 상기 고밀도 전해질층(32)보다는 공극률이 커질 수 있다.

[0033] 이때 상기 소결단계(S30)에서의 소결온도는 상기 고체 전해질(30)의 두께, 상기 파우더의 주성분 등에 따라 결정될 수 있다. 특히 본 발명의 경우 상기 다공성 구조층용 파우더의 옥수수 녹말의 제거 등으로 발생하는 가스가 용이하게 배출되되, 배출되는 가스로 인해 상기 고밀도 전해질층(32)에 의도하지 않은 기공이 생기지 않게 해야 한다. 따라서 본 발명의 경우 상기 소결단계(S30)는 그 소결온도에 따라 여러 과정으로 나눠질 수 있다. 바람직하게는 먼저 제1소결과정은 상기 몰드 내 펠릿을 대략 800℃전후, 즉 750℃ 내지 850℃로 수시간 소결한다. 즉 제1소결과정에서는 상기 몰드에 한번에 투입된 상기 다공성 구조층용 파우더와 상기 고밀도 구조층용 파우더가 함께 소결되는 과정 중에 상기 고밀도 구조층용 파우더의 옥수수 녹말이 제거되면서 상기 다공성 구조층

(34)에 기공이 형성되며, 동시에 상기 다공성 구조층(34)에서 발생한 가스가 아직 소결과정 중인 상기 고밀도 전해질층용 파우더를 통과하여 용이하게 배출될 수 있고, 이 과정에서 가스 배출에 의해 상기 고밀도 전해질층(32)에 의도하지 않은 기공이 형성되는 것을 방지할 수 있다. 상기 제1소결과정 후 제2소결과정은 상기 몰드 내 펠릿의 마무리 소결과정으로서, 상기 몰드 내 펠릿의 소결온도를 대략 1000℃ ~ 1500℃로 올려서 상기 몰드 내 펠릿이 완전히 소결되어 상기 고체 전해질(30)이 성형될 수 있게 한다.

[0034] 상술한 바와 같이 상기 고체 전해질(30)을 동시 소결방법으로 제조할 경우, 하나의 장치에 의해 상기 고밀도 전해질층(32)과 상기 다공성 구조층(34)을 한번에 제조하는 것은 물론, 상기 고밀도 전해질층(32)과 상기 다공성 구조층(34)의 접합 과정이 불필요하고, 상기 고밀도 전해질층(32)과 상기 다공성 구조층(34)이 일체화되어 매우 견고하게 그 적층상태가 유지될 수 있다.

[0035] 상기와 같이 구성되고 제조되는 본 발명의 일 실시 예에 따른 해수전지의 충전, 방전과정을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0036] 도 1 및 도 4를 참조하면, 도 1의 화살표 A와 같이 충전 중에는 유입구(2)를 통해 상기 양극부(10)로 해수가 유입되고, 상기 양극부(10)에서는 해수, 즉 물 분자가 산화되고 아울러 염소 이온이 각각 산화되어 나트륨 이온이 해수로부터 추출된다. 상기 양극부(10)에서 추출된 나트륨 이온은 상기 고체 전해질(30)을 통과하여 상기 음극부(20)로 이동하게 된다. 상기 음극부(20)로 이동한 나트륨 이온은 나트륨 금속으로 환원된다. 한편 상기 양극부(10)에서 산화된 해수는 담수화된 상태로 유출구를 통해 다시 외부로 배출된다. 충전시 본 발명의 해수전지의 전체 반응식은 다음과 같다.

[0037] $2NaCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2Na(s) + 2HCl(aq) + 1/2O_2(g)$

[0038] $E = 3.94V$

[0039] 도 1 및 도 5를 참조하면, 도 1의 화살표 B와 같이, 방전 중에는 해수가 외부로부터 상기 유출구를 통해 유입되고 상기 양극부(10)에서 화학 반응에 이용된 후 상기 배출구(4)를 통해 다시 외부로 배출된다. 상기 음극부(20)에서는 음극전극(22)인 나트륨 금속으로부터 나트륨 이온이 생성되어서 상기 고체 전해질(30)을 통과하여 상기 양극부(10)로 이동하게 된다. 방전시 전체 반응식은 아래와 같다.

[0040] $2NaCl(aq) \rightarrow 2Na(s) + Cl_2(g)$

[0041] $E = 4.07V$

[0042] 이와 같이 본 발명의 해수전지가 충전, 방전되는 과정에서 나트륨 이온은 상기 고체 전해질(30)을 통과할 때, 상기 고밀도 전해질층(32)의 얇은 두께(t1) 및 상기 다공성 구조층(34)의 다공(34a)에 의해 큰 저항없이 용이하게 이동할 수 있기 때문에 본 발명의 해수전지는 월등히 우수한 수준의 출력, 성능을 가질 수 있다.

[0043] 이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

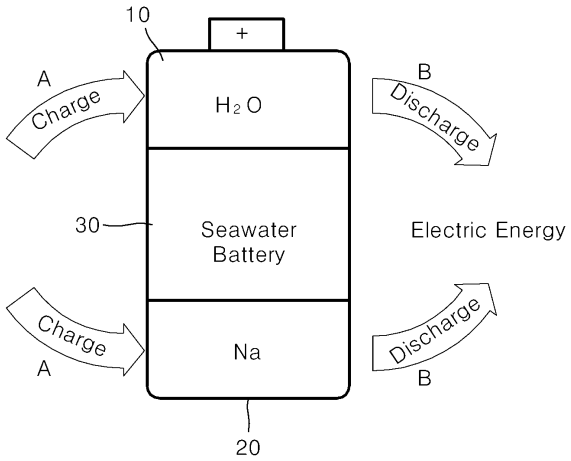
부호의 설명

[0044]

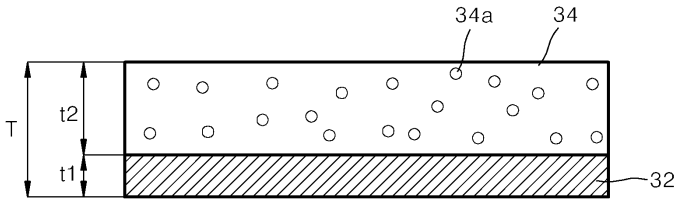
10; 양극부	12; 양극전극
20; 음극부	22; 음극전극
30; 고체 전해질	32; 고밀도 전해질층
34; 다공성 구조층	34a; 다공

도면

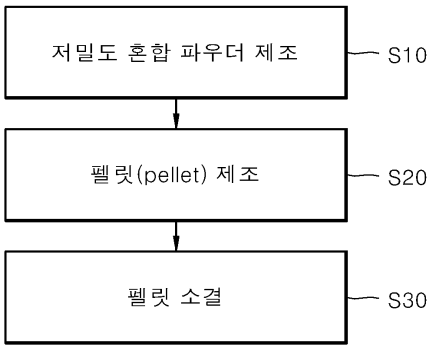
도면1



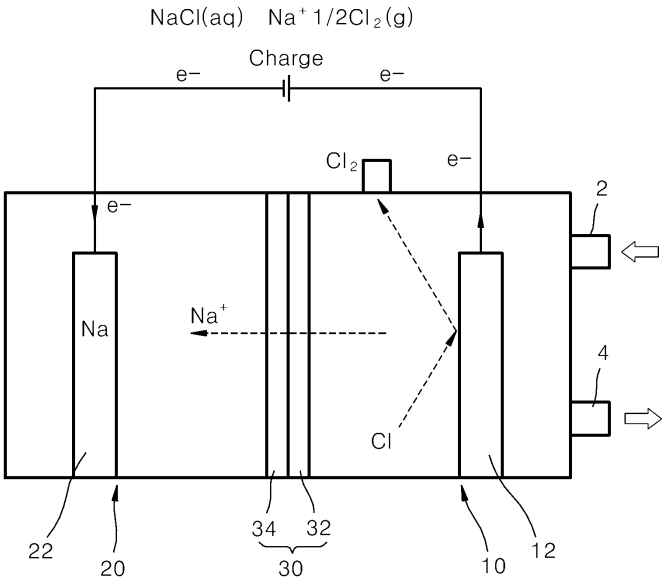
도면2



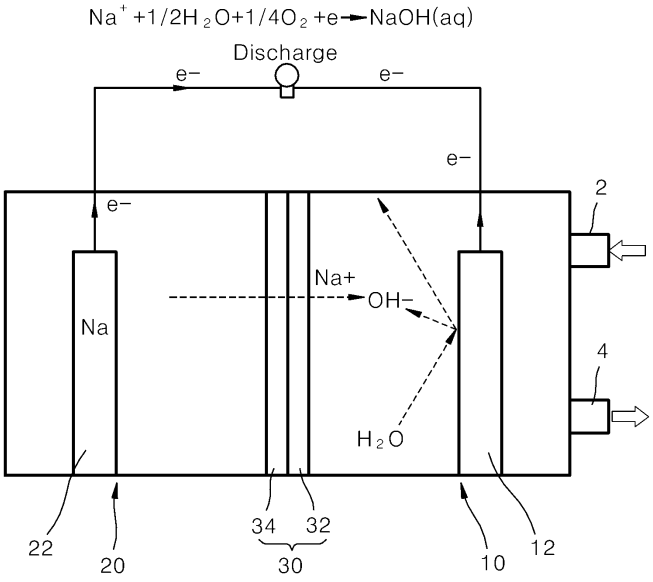
도면3



도면4


NaCl(aq) Na+ 1/2Cl2(g)
Charge
e−
e−
Cl2
e−
e−
2
Na
Na+
4
Cl
22
20
34
32
30
10
12

도면5


Na+ +1/2H2O+1/4O2 +e→NaOH(aq)
Discharge
e−
e−
e−
e−
2
Na
Na+
OH−
4
H2O
22
20
34
32
30
10
12