(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년07월25일
(11) 등록번호 10-0742735
(24) 등록일자 2007년07월19일

(21) 출원번호 10-2006-0024081
(22) 출원일자 2006년03월15일
심사청구일자 2006년03월15일

(65) 공개번호
(43) 공개일자

(73) 특허권자 경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 가좌동 900

(72) 발명자 김기원
경남 진주시 평거동 한보아파트 101동 1409호

안주현
경남 진주시 신안동 평거현대2차아파트 202동 1204호

남태현
경남 진주시 평거동 들말흥한아파트 102동 1104호

안효준
경남 진주시 신안동 평거현대2차아파트 201동 1303호

조권구
경남 진주시 금산면 장사리 100번지 흥한골든빌 106동 901호

조규봉
경남 진주시 금산면 장사리 북진주 아이파크 101동 601호

김태범
부산 해운대구 반송2동 62-590번지 동성빌라 301호

류호석
경남 진주시 하대동 일신아파트 3동 908호

신원철
경남 진주시 신안동 현대아파트 103-1101

(74) 대리인 류창희
이덕록

(56) 선행기술조사문헌
KR1019920704369 A
KR1020030086348 A
KR1019960002922 A
US4268587 B

심사관 : 박진

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 나트륨전지용 실리콘 전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 나트륨전지용 실리콘 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 실리콘에 나트륨 이온이 전기화학적으로 삽입되고 탈리되는 특성을 이용하여 실리콘을 나트륨 전지의 음극으로 사용하는 것이다. 본 발명의 실리콘 음극을 이용하면 Si/$NaMnO_2$ 전지, Si/NaS, Si/NaFeS 등의 나트륨 전지를 제조할 수 있다. 본 발명의 나트륨 전지는 기존의 리튬 전지에 비하여 저렴한 가격으로 제조할 수 있으며, 리튬을 나트륨으로 대체함으로써 광범위한 전지시스템에 응용이 가능한 매우 뛰어난 효과가 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

고상의 나트륨 양극; 이온전도체 10-98 wt%, 나트륨염 1-3 wt% 및 글리미계 용매 1-88 wt%로 이루어진 전해질; 및 나트륨 이온이 전기화학적으로 삽입된 실리콘 음극으로 구성됨을 특징으로 하는 나트륨전지.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 나트륨전지는 Si/$NaMnO_2$ 전지, Si/NaS 전지 또는 Si/NaFeS 전지임을 특징으로 하는 나트륨전지.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 전해질은 폴리머 전해질 또는 고체 전해질이고, 고상의 나트륨 양극은 분말 또는 벌크 형태임을 특징으로 하는 나트륨전지.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 실리콘 음극은 분말, 박막 또는 벌크 형태임을 특징으로 하는 나트륨전지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 나트륨전지용 실리콘 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 실리콘에 나트륨 이온이 전기화학적으로 삽입되고 탈리되는 특성을 이용하여 실리콘을 나트륨 전지의 음극으로 사용하여 제조된 전지로서 특별히, Si/$NaMnO_2$ 전지, Si/NaS, Si/NaFeS 등의 나트륨 전지에 관한 것이다.

최근 휴대용 전자기기의 급속한 발전과 환경문제와 관련하여 이들 제품의 동력원으로 사용되는 이차전지 성능개선에 대한 요구가 크게 증가하고 있다.

박막으로 제조된 실리콘 또는 순수한 실리콘, 또는 현재 음극으로 사용하고 있는 재료에 대해 전기화학적인 삽입에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 그 중에서 리튬은 그에 대한 용량이 커서 많은 연구가 진행되고 있다.

하지만 나트륨 이온을 실리콘에 삽입하는 것에 관한 연구개발은 아직까지 진행된바 없다.

나트륨 금속은 리튬에 비해 가격이 저렴하고 리튬과 비슷한 -2.71 V의 표준 환원전위를 가짐으로써 높은 용량을 가져 이것을 이용하면 2 V이상의 셀 전압을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 자원이 풍부하고 독성이 없다는 큰 장점을 가지고 있어 매력적인 재료로 각광받고 있다. 그러나 나트륨 금속은 폭발성 등 취급이 용이하지 않다는 단점을 가진다.

이에 본 발명자들은 상기와 같은 점을 고려하여 연구한 결과, 나트륨 이온을 실리콘에 전기화학적으로 삽입시킴으로써 다른 전지시스템에 응용할 수 있음을 발견하고 실리콘 등 기존의 음극으로 사용되는 재료에 나트륨 이온을 전기화학적으로 삽입시켜 유황 등 다른 양극물질과 반응시킴으로써 취급이 용이하지 않다는 단점까지 극복할 수 있는 신규의 나트륨전지용 실리콘 전극 및 이의 제조방법을 제공함으로써 본 발명을 완성하였다.

따라서, 본 발명은 나트륨전지용 실리콘 전극 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 상기 목적은 나트륨 금속과 박막으로 제조되어진 실리콘을 사용하여 기존의 나트륨 전지시스템에서 문제점으로 지적되어 온 나트륨의 취급에 관한 문제점을 실리콘에 나트륨 이온을 전기화학적으로 삽입함으로써 달성하였다.

이하 본 발명의 구성을 설명한다.

발명의 구성

본 발명은 나트륨 이온을 실리콘에 전기화학적으로 삽입하는 것으로써 고상의 나트륨 양극; 이온전도체, 나트륨염, 글리미계 용매로 이루어진 전해질; 및 고상의 실리콘 음극으로 이루어진다.

상기 전해질의 조성비는 이온전도체 10-98 wt%, 나트륨염 1-3 wt% 및 글리미계 용매 1-88 wt%로 이루어진다. 상기의 전해질의 조성비의 범위를 벗어날 경우, 전해질의 이온전도도가 낮게 나타나는 단점이 발생할 수 있다.

상기 나트륨 양극은 나트륨 금속, 나트륨 분말, 나트륨 합금, 나트륨 화합물, 나트륨 이온을 함유한 카본으로 이루어진 군으로부터 선택되어 사용될 수 있다.

본 발명에서 상기 나트륨전지는 Si/$NaNnO_2$ 전지, Si/NaS 전지 또는 Si/NaFeS 전지임을 특징으로 한다.

본 발명에서 상기 전해질은 폴리머 전해질 또는 고체 전해질이고, 고상의 나트륨 양극은 분말 또는 벌크 형태인 것이 바람직하다.

본 발명에서 상기 실리콘 음극은 분말, 박막 또는 벌크 형태인 것이 바람직하다.

실리콘 박막의 제조는 스퍼터링 장비의 기판에 구리 호일을 부착하고, 니켈 타겟을 RF 스퍼터링 에 장착하고 챔버를 진공상태로 만든다.

이때 진공도가 2×10^{-5} ~ 5×10^{-5} Torr가 되면 아르곤 가스를 주입하여 진공도가 5×10^{-3}~2×10^{-2} Torr가 되면 RF 스퍼터링을 시작한다.

그리고 상기와 동일한 방법으로 실리콘 타겟을 장착하고 동일한 진공도에서 실리콘의 증착을 실시한다.

이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하나, 본 발명의 단순한 변형 또는 변경이 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

실시예 1 : 나트륨 이온을 실리콘에 삽입시키는 전해질의 제조

나트륨염으로 나트륨니트레이트와 글리미계 용매로 테트라에틸렌을 중량비 1 : 10 wt%로 적정하고, 이것을 혼합기에 넣은 후, 3시간 동안 교반하여 균질하게 혼합된 점성의 액상을 제조하였다. 상기의 방법은 아르곤 가스가 충진된 글로브 박스에서 실시하였다.

실시예 2 : 나트륨 이온을 삽입시키기 위한 박막실리콘의 실리콘 제작

스퍼터링 장비의 기판에 구리 호일을 부착하고, 니켈 타겟을 RF 스퍼터링 에 장착하고 챔버를 진공상태로 만들었다.

이때 진공도가 2×10^{-5} ~ 5×10^{-5} Torr가 되면 아르곤 가스를 주입하여 진공도가 5×10^{-3}~2×10^{-2} Torr가 되면 RF 스퍼터링을 시작하였다.

그리고 상기와 동일한 방법으로 실리콘 타겟을 장착하고 동일한 진공도에서 실리콘을 증착을 실시하였다.

실시예 3 : 나트륨 이온이 실리콘에 삽입되는 전기화학적 특성 조사

아르곤 가스의 분위기에서 나트륨/전해질/실리콘 순서로 적층하여 나트륨/실리콘으로 구성하였다. 상기 전해질은 실시예 1에서 제조한 전해질을 사용하였고, 나트륨과 실리콘 전극은 실시예 2에서 제조한 전극을 사용하였다. 나트륨 이온이 실리콘에 삽입되는 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 전기화학적 테스트를 실시하였다. 실험조건은 상온에서 휴지시간을 6시간 동안 유지한 다음, 방전 전류 밀도를 5㎂/g-Silicon 전압구간은 2.0V~0.01V로 하였다.

도 1은 나트륨 이온이 실리콘에 전기화학적으로 삽입특성에 관한 실험 그래프로서 상온에서 788 mAh/g-Silicon의 방전용량을 얻었다.

실시예 3 : 나트륨 이온이 실리콘에 전기화학적으로 삽입될 때 반응

나트륨 금속에 실리콘을 전극재료로 사용한 실험의 구성은 실시예 2에 따라 제조하였다.

도 2는 실시예 1과 2에 따라 제조된 전해질과 실리콘을 나트륨금속과 실리콘의 순환전압전류법을 실험한 그래프로 상온에서 10^{-5} mV/s의 주사속도로 실시하였으며, 이 때의 반응이 가역적임을 알 수 있었다.

실시예 4 : 나트륨금속에 실리콘을 전극재료로 사용한 사이클 특성 실험

전지의 구성은 실시예 3과 같이 실시하였다. 도 3은 실시예 1, 2에 따라 제조된 전해질과 실리콘을 사용한 나트륨금속에 실리콘을 전극재료로 사용한 사이클을 실험한 그래프로서, 상온에서 10회의 사이클이 진행되는 동안 180 mAh/g-Silicon의 방전용량을 얻었다.

발명의 효과

이상 상기에서 살펴본 바와 같이 본 발명은 나트륨전지용 실리콘 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 실리콘에 나트륨 이온이 전기화학적으로 삽입되고 탈리되는 특성을 이용하여 실리콘을 나트륨 전지의 음극으로 사용하여 전지 특별히, Si/

$NaMnO_2$ 전지, Si/NaS, Si/NaFeS 등의 나트륨 전지를 제조함으로써 기존의 리튬 전지에 비하여 저렴한 가격으로 제조할 수 있으며, 리튬을 나트륨으로 대체함으로써 광범위한 전지시스템에 응용이 가능한 매우 뛰어난 효과가 있으므로 전기 전자기구 산업상 매우 유용한 것이다.

도면의 간단한 설명

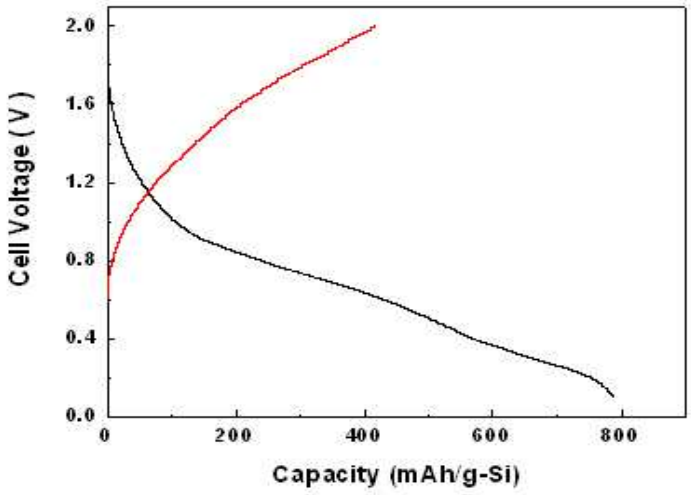
도 1은 박막으로 제조된 실리콘과 나트륨을 사용했을 때 전기화학적 삽입에 관한 실험결과를 나타낸 그래프이다.

도 2는 박막으로 제조된 실리콘에 나트륨 이온이 전기화학적으로 삽입함으로써 나타나는 반응에 관한 CV(cycle voltametry) 그래프이다.

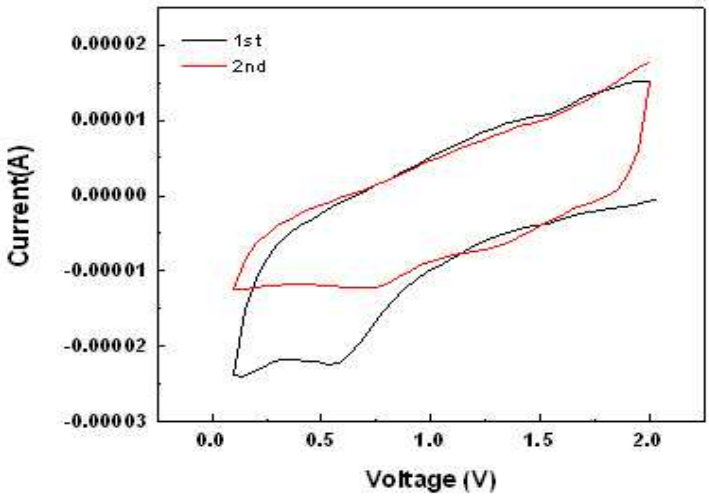
도 3은 박막으로 제조된 실리콘에 나트륨 이온이 전기화학적으로 삽입할 때의 사이클 그래프이다.

도면

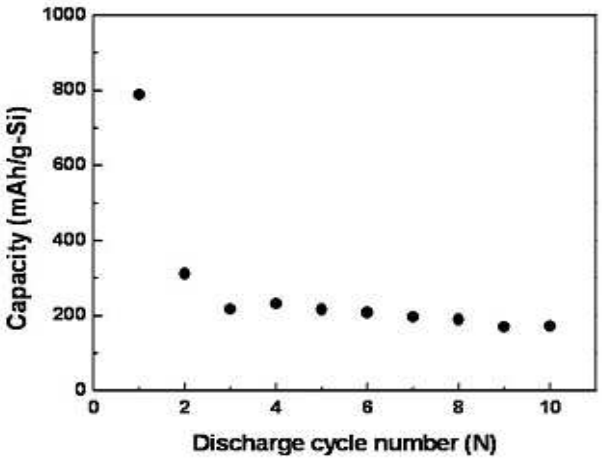
도면1



도면2



도면3


Capacity (mAh/g-Si)
1000
800
600
400
200
0
0
2
4
6
8
10
Discharge cycle number (N)