



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0121998
(43) 공개일자 2016년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/054 (2010.01) H01M 10/056 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 2/16 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/60 (2006.01) H01M 4/64 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 10/056 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0051970
(22) 출원일자 2015년04월13일
심사청구일자 2015년04월17일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김영식
울산 울주군 범서읍 점촌4길 77, 202동 304호 (한신아파트)
정무영
울산 울주군 범서읍 굴화1길 55, 102동 1705호(굴화강변월드메르디앙아파트)
박상민
충남 계룡시 두마면 사계로 101, 102동 1304호 (계룡더샵아파트)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

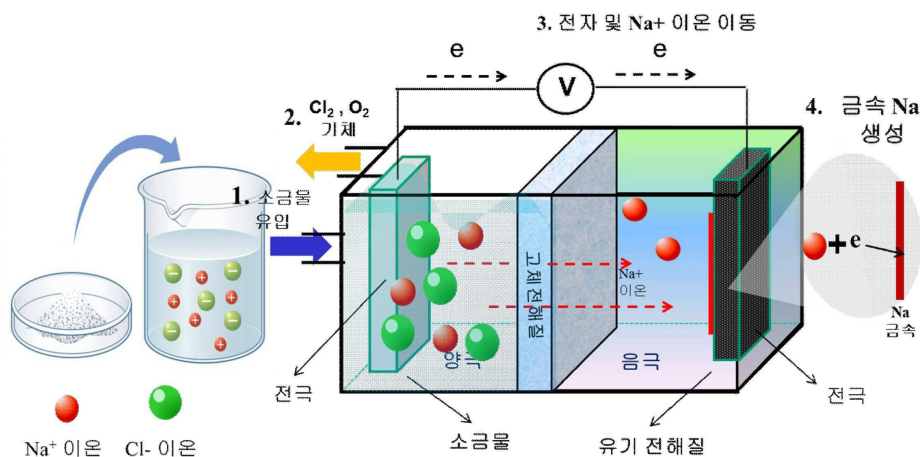
(54) 발명의 명칭 이차 전지 및 파우치형 이차 전지

(57) 요약

이차 전지 및 파우치형 이차 전지에 관한 것으로, 나트륨 함유 용액 및 상기 나트륨 함유 용액에 함침된 양극 집전체를 포함하는 액상의 양극부; 액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 및 상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하는 고체 전해질;을 포함하는 이차 전지이되, 상기 나트륨 함유 용액은 이차 전지의 에너지원 역할 및 전해질 역할을 수행하고, 상기 이차 전지의 충전시, 양극부에서는 반응식 1 내지 3 중 적어도 어느 하나를 포함하는 반응이 일어나며, 상기 이차 전지의 방전시, 양극부에서는 반응식 4 또는 5를 포함하는 반응이 일어나는 것인 이차 전지를 제공할 수 있다.

상기 반응식 1 내지 5는 상세한 설명에 기재되어 있어 그 설명을 생략한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 10/058 (2013.01)

H01M 2/16 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/60 (2013.01)

H01M 4/64 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

나트륨 함유 용액 및 상기 나트륨 함유 용액에 함침된 양극 집전체를 포함하는 액상의 양극부;

액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 및

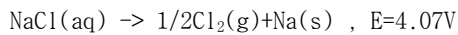
상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하는 고체 전해질;을 포함하는 이차 전지이되,

상기 나트륨 함유 용액은 이차 전지의 에너지원 역할 및 전해질 역할을 수행하고,

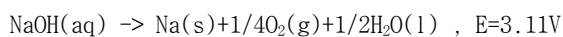
상기 이차 전지의 충전시, 양극부에서는 하기 반응식 1 내지 3 중 적어도 어느 하나를 포함하는 반응이 일어나며,

상기 이차 전지의 방전시, 양극부에서는 하기 반응식 4 또는 5를 포함하는 반응이 일어나는 것인 이차 전지.

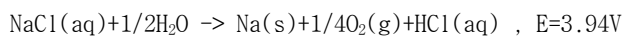
[반응식 1]



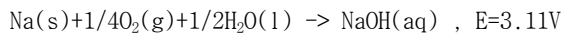
[반응식 2]



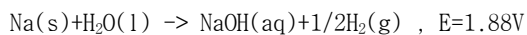
[반응식 3]



[반응식 4]



[반응식 5]



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나트륨 함유 용액은, 고상의 나트륨 원료를 수용액화한 용액 또는 나트륨 이온을 함유하고 있는 비수용성 용액인 것인 이차 전지.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 나트륨 함유 용액 내 나트륨의 농도는 0.001 내지 6M인 것인 이차 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 이차 전지의 충전시, 상기 반응식 1 내지 3 중 적어도 어느 하나를 포함하는 반응에 의해 전자가 음극부로 이동되며,

이때 전하 균형을 맞추기 위해 음극부로 함께 이동한 Na^+ 이온이 Na 금속으로 음극 활물질 내 저장되는 것인 이차 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 이차 전지의 방전시, 상기 음극 활물질 내 Na 가 Na^+ 이온으로 전환되어 전자를 방출하며, 방출된 전자는 양극부로 이동되고,

이때 전하 균형을 맞추기 위해 양극부로 Na^+ 이온이 함께 이동하며,

상기 이동된 전자와 Na^+ 이온이 상기 반응식 4 또는 5를 포함하는 반응을 하는 것인 이차 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 반응식 2는 1 사이클 이후의 충전시 일어나는 것인 이차 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 음극부 내 유기 전해질은, 비수성 유기 용매 및/또는 나트륨염을 포함하는 것인 이차 전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 비수성 유기 용매는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합이고,

상기 나트륨염은 NaClO_4 , NaPF_4 , NaPF_6 , NaAsF_6 , NaTFSI , $\text{Na}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ (NaFAP), $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (NaBOB), $\text{Na}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ (NaFSI), Na Bet i ($\text{NaN}[\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5]_2$), NaCF_3SO_3 또는 이들의 조합인 것인 이차 전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층은, 음극 활물질, 도전재, 및/또는 바인더를 포함하고, 상기 음극 활물질은 유기물계, 합금계, 탄소계 재료 및/또는 나트륨 인터칼레이션 물질을 포함하는 것인 이차 전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 유기물계 재료는 $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6/\text{C}$ 복합체(compiste), NaHBDC-carboxylate, poly(acetylene),

poly(pyrrole)-poly(thiophene), poly(aniline), poly(acryloxy)TEMPO, poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone-3,6-methylene), poly(dimercaptothiadiazole), n-type 유기물계(niline/o-nitroaniline, disodium terephthalate, aromatic dialdehyde, terephthalaldehyde, 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA), poly (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-ylmethacrylate) (PTMA)), 또는 이들의 조합인 것인 이차 전지.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 합금 재료는 Cr_2O_3 , CoO , Co_3O_4 , CuO , CuO/C , P , Si , Sn , Bi , SiO_2 , Sb_2O_4 , Si/C , Sn/C , Sb/C 복합체(composite), SnSb/C 복합체(composite), $\text{SnO}_2/\text{graphene}$ 복합체(composite) 비정질(amorphous) P/C 복합체(composite), Ni_3S_2 또는 이들의 조합인 것인 이차 전지.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 탄소계 재료는 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본, 하드카본, 페트로늄 코크(petroleum coke, NaC 30); 피롤화 글루코스 및 탄소 마이크로스피어(pyrolyzed glucose and carbon microspheres); 카본 블랙(carbon black); 리튬화 메조카본 마이크로비드(lithiated mesocarbon microbeads, MCMB); N-도핑된 탄소질 재료(N-doped carbonaceous materials); 탄소계 나노 와이어; 또는 중공성 나노 스피어(Carbon based hollow nanowires and hollow nanospheres); 또는 이들의 조합인 것인 이차 전지.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 나트륨 인터칼레이션 물질은 상기 나트륨 인터칼레이션 물질은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, NaCo_2O_4 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, Fe_3O_4 , TiO_2 , Sb_2O_4 , 층상계 설파이드, $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, 또는 이들의 조합인 것인 이차 전지.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질은, $\text{NaAlO}(\text{CN})_2$ 페롭스카이트, β -알루미나($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), 비정질 이온 전도도 물질, 나시콘계 고체전해질, 나트륨황화물계 고체전해질, 나트륨산화물계 고체전해질, PEO-NaClO_4 고분자 고체 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 이차 전지.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 양극 집전체는 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 천, 탄소 펠트, 금속박막, 또는 이들의 조합인 것인 이차 전지.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 양극 집전체의 기공도는 1 nm 내지 250 μm 인 이차 전지.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 양극 집전체 표면에 위치하는 촉매층을 더 포함하는 이차 전지.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 촉매층 내 촉매는 산소 환원계 촉매(Oxygen reduction reaction), 산소 발생계 촉매(Oxygen evolution reaction), 양 기능성 촉매(Bi-functional catalyst), 염소 발생계 촉매(Cl_2 evolution reaction), 또는 이들의 조합인 것인 이차 전지.

청구항 19

양극 집전체;

액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부;

상기 양극 집전체와 상기 음극부 사이에 위치하는 고체 전해질; 및

상기 고체 전해질과 상기 음극부 사이에 위치하는 고분자 분리막;을 포함하고,

상기 양극 집전체, 음극부, 고체 전해질, 및 고분자 분리막은 파우치 내 구비되며,

상기 파우치 내 양극 집전체의 일면은 상기 파우치 외부 용액과 접촉이 가능하게 오픈되어 있는 것인 파우치형 이차 전지.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 고분자 분리막은 다공성 고분자 분리막, 부직포계 분리막, 무기 복합체 분리막, 또는 이들의 조합인 것인 파우치형 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 이차 전지 및 파우치형 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것을 의미한다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다.

[0003] 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극과 음극 활물

질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

[0004] 다만, 리튬은 지구 상에 한정된 양만이 존재하며 일반적으로 광물, 염호 등으로부터 어려운 공정을 통해 수득되고 있다.

[0005] 이에 리튬을 대체할 수 있는 차세대 이차 전지가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이차 전지 및 파우치형 이차 전지에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 구현예에서는, 나트륨 함유 용액 및 상기 나트륨 함유 용액에 함침된 양극 집전체를 포함하는 액상의 양극부; 액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 및 상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하는 고체 전해질;을 포함하는 이차 전지이되, 상기 나트륨 함유 용액은 이차 전지의 에너지원 역할 및 전해질 역할을 수행하고, 상기 이차 전지의 충전시, 양극부에서는 하기 반응식 1 내지 3 중 적어도 어느 하나를 포함하는 반응이 일어나며, 상기 이차 전지의 방전시, 양극부에서는 하기 반응식 4 또는 5를 포함하는 반응이 일어나는 것인 이차 전지를 제공한다.

[0008] [반응식 1]

[0009] $\text{NaCl(aq)} \rightarrow 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Na(s)}$, $E=4.07\text{V}$

[0010] [반응식 2]

[0011] $\text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{Na(s)} + 1/4\text{O}_2(\text{g}) + 1/2\text{H}_2\text{O(l)}$, $E=3.11\text{V}$

[0012] [반응식 3]

[0013] $\text{NaCl(aq)} + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na(s)} + 1/4\text{O}_2(\text{g}) + \text{HCl(aq)}$, $E=3.94\text{V}$

[0014] [반응식 4]

[0015] $\text{Na(s)} + 1/4\text{O}_2(\text{g}) + 1/2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{NaOH(aq)}$, $E=3.11\text{V}$

[0016] [반응식 5]

[0017] $\text{Na(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{NaOH(aq)} + 1/2\text{H}_2(\text{g})$, $E=1.88\text{V}$

[0018] 상기 나트륨 함유 용액은, 고상의 나트륨 원료를 수용액화한 용액 또는 나트륨 이온을 함유하고 있는 비수용성 용액일 수 있다.

[0019] 상기 나트륨 함유 용액 내 나트륨의 농도는 0.001 내지 6M일 수 있다.

[0020] 상기 이차 전지의 충전시, 상기 반응식 1 내지 3 중 적어도 어느 하나를 포함하는 반응에 의해 전자가 음극부로 이동되며, 이때 전하 균형을 맞추기 위해 음극부로 함께 이동한 Na^+ 이온이 Na 금속으로 음극 활물질 내 저장될 수 있다.

[0021] 상기 이차 전지의 방전시, 상기 음극 활물질 내 Na 가 Na^+ 이온으로 전환되어 전자를 방출하며, 방출된 전자는 양극부로 이동되고, 이때 전하 균형을 맞추기 위해 양극부로 Na^+ 이온이 함께 이동하며, 상기 이동된 전자와 Na^+ 이온이 상기 반응식 4 또는 5를 포함하는 반응을 할 수 있다.

[0022] 상기 반응식 2는 1 사이클 이후의 충전시 일어날 수 있다.

- [0023] 상기 음극부 내 유기 전해질은, 비수성 유기 용매 및/또는 나트륨염을 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 비수성 유기 용매는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합이고, 상기 나트륨염은 NaClO_4 , NaPF_4 , NaPF_6 , NaAsF_6 , NaTFSI , $\text{Na}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ (NaFAP), $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (NaBOB), $\text{Na}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ (NaFSI), Na Beti ($\text{NaN}[\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5]_2$), NaCF_3SO_3 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0025] 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층은, 음극 활물질, 도전재, 및/또는 바인더를 포함하고, 상기 음극 활물질은 유기물계, 합금계, 탄소계 재료 및/또는 나트륨 인터칼레이션 물질을 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 유기물계 재료는 $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6/\text{C}$ 복합체(compiste), NaHBDC-carboxylate, poly(acetylene), poly(pyrrole)-poly(thiophene), poly(aniline), poly(acryloxy)TEMPO, poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone-3,6-methylene), poly(dimercaptothiadiazole), n-type 유기물계(niline/o-nitroaniline, disodium terephthalate, aromatic dialdehyde, terephthalaldehyde, 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA), poly (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-ylmethacrylate) (PTMA)), 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0027] 상기 합금 재료는 Cr_2O_3 , CoO , Co_3O_4 , CuO , CuO/C , P , Si , Sn , Bi , SiO_2 , Sb_2O_4 , Si/C , Sn/C , Sb/C 복합체(composite), SnSb/C 복합체(composite), $\text{SnO}_2/\text{graphene}$ 복합체(composite) 비정질(amorphous) P/C 복합체(composite), Ni_3S_2 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0028] 상기 탄소계 재료는 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본, 하드카본, 페트로늄 코크(petroleum coke, NaC 30); 피롤화 글루코스 및 탄소 마이크로스피어(pyrolyzed glucose and carbon microspheres); 카본 블랙(carbon black); 리튬화 메조카본 마이크로비드(lithiated mesocarbon microbeads, MCMB); N-도핑된 탄소질 재료(N-doped carbonaceous materials); 탄소계 나노 와이어; 또는 중공성 나노 스피어(Carbon based hollow nanowires and hollow nanospheres); 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0029] 상기 나트륨 인터칼레이션 물질은 상기 나트륨 인터칼레이션 물질은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, NaCo_2O_4 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, Fe_3O_4 , TiO_2 , Sb_2O_4 , 층상계 설파이트, $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0030] 상기 고체 전해질은, $\text{NaAlO}(\text{CN})_2$ 페롭스카이트, β -알루미나($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), 비정질 이온 전도도 물질, 나시콘계 고체전해질, 나트륨황화물계 고체전해질, 나트륨산화물계 고체전해질, PEO-NaClO_4 고분자 고체 전해질, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 양극 집전체는 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 천, 탄소 펠트, 금속박막, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0032] 상기 양극 집전체의 기공도는 1 nm 내지 250 μm 일 수 있다.
- [0033] 상기 양극 집전체 표면에 위치하는 촉매층을 더 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 촉매층 내 촉매는 산소 환원계 촉매(Oxygen reduction reaction), 산소 발생계 촉매(Oxygen evolution reaction), 양 기능성 촉매(Bi-functional catalyst), 염소 발생계 촉매(Cl_2 evolution reaction), 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 양극 집전체; 액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 상기 양극 집전체와 상기 음극부 사이에 위치하는 고체 전해질; 및 상기 고체 전해질과 상기 음극부 사이에 위치하는 고분자 분리막;을 포함하고, 상기 양극 집전체, 음극부, 고체 전해질, 및 고분자 분리막은 파우치 내 구비되며, 상기 파우치 내 양극 집전체의 일면은 상기 파우치 외부 용액과 접촉이 가능하게 오픈되어 있는 것인 파우치형 이차 전지를 제공한다.
- [0036] 상기 고분자 분리막은 다공성 고분자 분리막, 부직포계 분리막, 무기 복합체 분리막, 또는 이들의 조합일 수 있다.

발명의 효과

- [0037] 이차 전지 및 파우치형 이차 전지를 제공할 수 있다. 보다 구체적으로 나트륨 함유 용액을 이용한 이차 전지를 제공할 수 있으며, 상기 나트륨 함유 용액은 소금을 물에 녹인 것일 수 있다.
- [0038] 이는 해수 또는 염수와 지리적으로 떨어진 곳에서 나트륨 함유 용액을 양극으로 이용할 수 있게 하기 위함이다.
- [0039] 또한, 용액 내 소금의 농도를 조절함으로써 충방전 용량 및 충방전 전압의 조절을 통해 목적하는 이차 전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지의 충전 시 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지의 방전 시 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 파우치형 이차 전지의 개략도이다.
- 도 4는 실시예 1에 따른 하프셀의 시간에 따른 충방전 전압 특성 평가 결과이다.
- 도 5는 실시예 1에 따른 하프 셀의 소금물 농도 별 충전 특성 평가 데이터이다.
- 도 6은 실시예 1에 따른 하프 셀의 소금물 농도 별 방전 특성 평가 데이터이다.
- 도 7은 실시예 2에 따른 풀 셀의 충방전 사이클 평가 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0042] 본 발명의 일 구현 예에서는, 나트륨 함유 용액 및 상기 나트륨 함유 용액에 함침된 양극 집전체를 포함하는 액상의 양극부; 액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 및 상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하는 고체 전해질;을 포함하는 이차 전지이되, 상기 나트륨 함유 용액은 이차 전지의 에너지원 역할 및 전해질 역할을 수행하고, 상기 이차 전지의 충전시, 양극부에서는 하기 반응식 1 내지 3 중 적어도 어느 하나를 포함하는 반응이 일어나며, 상기 이차 전지의 방전시, 양극부에서는 하기 반응식 4 또는 5를 포함하는 반응이 일어나는 것인 이차 전지를 제공한다.
- [0043] [반응식 1]
- [0044] $\text{NaCl(aq)} \rightarrow 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Na(s)}$, $E=4.07\text{V}$
- [0045] [반응식 2]
- [0046] $\text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{Na(s)} + 1/4\text{O}_2(\text{g}) + 1/2\text{H}_2\text{O(l)}$, $E=3.11\text{V}$
- [0047] [반응식 3]
- [0048] $\text{NaCl(aq)} + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na(s)} + 1/4\text{O}_2(\text{g}) + \text{HCl(aq)}$, $E=3.94\text{V}$
- [0049] [반응식 4]
- [0050] $\text{Na(s)} + 1/4\text{O}_2(\text{g}) + 1/2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{NaOH(aq)}$, $E=3.11\text{V}$
- [0051] [반응식 5]
- [0052] $\text{Na(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{NaOH(aq)} + 1/2\text{H}_2(\text{g})$, $E=1.88\text{V}$ 를 제공한다.

- [0053] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지의 충전 시 개략도이다. 도 1은 본 발명의 일 구현예이며, 나트륨

함유 용액의 일 예로 소금물을 들어 설명하도록 한다.

[0054] 또한, 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지의 방전 시 개략도이다.

[0055] 이하 도 1 및 2를 참조하여 본 발명의 일 구현예에 대해 설명하도록 한다.

[0056] 도 1에서와 같이 본 발명의 일 구현예에서는 물에 소금(NaCl)을 용해시킨 소금물을 양극으로 사용한다.

[0057] 소금을 물에 녹이면 소금이 용해되어 Na^+ 이온과 Cl^- 이온으로 이온화된다.

[0058] 이때 전원으로부터 소금물로 전기에너지를 가해주면 아래의 반응을 통해 전자가 생성될 수 있다.

[0059] [반응식 1]

[0060] $\text{NaCl(aq)} \rightarrow 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Na(s)} , E=4.07\text{V}$

[0061] 상기 반응식 1은 소금물 내의 Cl^- 이온이 Cl_2 기체가 되며 전자(e)가 생성되는 것을 의미한다.

[0062] [반응식 3]

[0063] $\text{NaCl(aq)} + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na(s)} + 1/4\text{O}_2(\text{g}) + \text{HCl(aq)} , E=3.94\text{V}$

[0064] 상기 반응식 3은 소금물 내의 물분자가 해리되며 전자가 생성되는 것을 의미한다.

[0065] [반응식 2]

[0066] $\text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{Na(s)} + 1/4\text{O}_2(\text{g}) + 1/2\text{H}_2\text{O(l)} , E=3.11\text{V}$

[0067] 상기 반응식 2는 2 사이클 이상일 때, 생성된 NaOH가 해리되며, 전자가 생성되는 것을 의미한다.

[0068] 상기 반응에 의해 생성된 전자가 소금물이 저장되어 있는 양극으로부터 연결된 도선을 따라 음극 쪽으로 이동한다.

[0069] 이 때, 전하균형(Charge Valance)를 맞추어 주기 위하여 Na^+ 이온이 고체 전해질을 통과하여 음극 쪽으로 이동한다.

[0070] 도선을 따라 음극으로 이동한 전자와 고체 전해질을 통과하여 음극으로 이동한 Na^+ 이온이 음극의 전극에서 만나 금속 Na으로 결합함으로써 배터리에 전기에너지를 저장하게 된다.

[0071] 다음으로 도 2의 방전 시 반응을 구체적으로 설명한다.

[0072] 음극은 금속형태 Na(Na metal) 혹은 원자 Na를 삽입 및 탈리 할 수 있는 전극을 사용할 수 있다. 이 음극물질(금속 Na 혹은 Na이 삽입되어 있는 전극)로부터 자발적인 반응으로 원자상태의 Na이 Na^+ 이온이 되며 전자를 내어 놓는다.

[0073] 생성된 전자는 도선을 따라 전자기 장치를 지나 양극으로 이동하며 배터리에 저장되었던 전기에너지를 사용한다.

[0074] 이와 동시에, 전하균형(Charge Valance)를 맞추어 주기 위하여 Na^+ 이온이 고체 전해질을 통과하여 양극 쪽으로 이동한다.

[0075] 양극으로 이동한 전자로 인하여 아래와 같은 반응이 발생하며 NaOH를 형성한다.

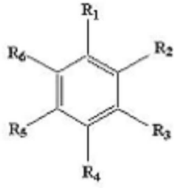
[0076] [반응식 4]

[0077] $\text{Na(s)} + 1/4\text{O}_2(\text{g}) + 1/2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{NaOH(aq)} , E=3.11\text{V}$

[0078] 상기 반응식 4는 소금물 내의 물분자와 소금물 내에 녹아있는 산소기체가 전자와 반응하여 OH^- 이온(수산화이온) 생성되는 것을 의미한다.

- [0079] [반응식 5]
- [0080] $\text{Na(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{NaOH(aq)} + 1/2\text{H}_2(\text{g})$, $E=1.88\text{V}$
- [0081] 상기 반응식 5는 소금물 내의 물분자가 전자와 반응하여 수소기체와 OH^- 이온 생성되는 것을 의미한다.
- [0082] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지는 소금물 내 소금의 양을 조절하여 이차 전지의 사용 목적에 맞도록 양극의 에너지 밀도 조절이 가능하다.
- [0083] 또한, 내륙 혹은 고산 지방과 같이 해안으로부터 거리가 멀어 해수의 운송이 불가피한 지역에서 이용할 수 있다.
- [0084] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지에서, 나트륨 함유 용액은 전해질 역할 뿐 아니라 에너지원으로 사용되게 된다.
- [0085] 상기 나트륨 함유 용액 내 나트륨의 농도는 0.0001 내지 6M일 수 있다. 보다 구체적으로, 0.4 내지 6M일 수 있다.
- [0086] 일반적으로 해수 내 나트륨 농도는 대략 0.4M이며, 동시에 물에 나트륨이 용해될 수 있는 최대 농도는 6M일 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지는 나트륨의 농도를 상기 범위로 조절하여 전지의 용량 및 전압 특성을 조절할 수 있다.
- [0087] 상기 음극부는 유기 전해질을 포함할 수 있으며, 상기 음극부 내 유기 전해질은, 비수성 유기 용매 및/또는 나트륨염을 포함할 수 있다.
- [0088] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0089] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDME), 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0090] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0091] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0092] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 상기 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.
- [0093] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0094] [화학식 1]



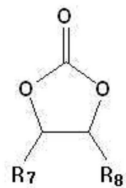
[0095]

[0096] 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C10의 알킬기, C1 내지 C10의 할로알킬기 또는 이들의 조합이다.

[0097] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로톨루엔, 1,2,3-트리클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 1,2-디아이오도톨루엔, 1,3-디아이오도톨루엔, 1,4-디아이오도톨루엔, 1,2,3-트리아이오도톨루엔, 1,2,4-트리아이오도톨루엔, 자일렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0098] 상기 비수성 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0099] [화학식 2]



[0100]

[0101] 상기 화학식 2에서, R_7 및 R_8 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 또는 C1 내지 C5의 플루오로알킬기이며, 상기 R_7 과 R_8 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 또는 C1 내지 C5의 플루오로알킬기이다.

[0102] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 상기 비닐렌 카보네이트 또는 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 사용하는 경우 그 사용량을 적절하게 조절하여 수명을 향상시킬 수 있다.

[0103] 상기 나트륨염은 상기 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 나트륨 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 나트륨 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.

[0104] 보다 구체적으로, 상기 나트륨염은 NaClO_4 , NaPF_4 , NaPF_6 , NaAsF_6 , NaTFSI , NaCF_3SO_3 , $\text{Na}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ (NaFAP), $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (NaBOB), $\text{Na}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ (NaFSI), Na Beti ($\text{NaN}[\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5]_2$) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0105] 상기 나트륨염의 농도는 0.001 내지 10M일 수 있으며, 보다 구체적으로, 0.1 내지 2.0M 범위 내일 수 있다. 나트륨염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 나트륨 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0106] 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층은, 음극 활물질, 도전제, 및/또는 바인더를 포함하고, 상기 음극 활물질은 유기물계, 합금계, 탄소계 재료 및/또는 나트륨 인터칼레이션 물질을 포함할 수 있다.

- [0107] 상기 유기물계 재료는 $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6/\text{C}$ 복합체(compiste), NaHBDC-carboxylate, poly(acetylene), poly(pyrrole)-poly(thiophene), poly(aniline), poly(acryloxy)TEMPO, poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone-3,6-methylene), poly(dimercaptothiadiazole), n-type 유기물계(niline/o-nitroaniline, disodium terephthalate, aromatic dialdehyde, terephthalaldehyde, 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA), poly (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-ylmethacrylate) (PTMA)), 또는 이들의 파생물이나 조합일 수 있다. 보다 구체적으로 disodium terephthalate일 수 있다.
- [0108] 상기 합금계 재료는 Cr_2O_3 , CoO , Co_3O_4 , CuO , CuO/C , P, Si, Sn, Bi, SiO_2 , Sb_2O_4 , Si/C , Sn/C , Sb/C 복합체(composite), SnSb/C 복합체(composite), $\text{SnO}_2/\text{graphene}$ 복합체(composite) 비정질(amorphous) P/C 복합체(composite), Ni_3S_2 또는 이들의 조합이 될 수 있다. 보다 구체적으로 Sn/C 일 수 있다.
- [0109] 상기 탄소계 재료는 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본, 하드카본, 페트로늄 코크(petroleum coke, NaC 30); 피롤화 글루코스 및 탄소 마이크로스피어(pyrolyzed glucose and carbon microspheres); 카본 블랙(carbon black); 리튬화 메조카본 마이크로비드(lithiated mesocarbon microbeads, MCMB); N-도핑된 탄소질 재료(N-doped carbonaceous materials); 탄소계 나노 와이어; 또는 중공성 나노 스피어(Carbon based hollow nanowires and hollow nanospheres); 또는 이들의 조합이 될 수 있다. 보다 구체적으로 하드카본일 수 있다.
- [0110] 상기 나트륨 인터칼레이션 물질은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, NaCo_2O_4 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_3O_4 , TiO_2 , 층상계 설파이드(예를 들어, TiS_2 , TaS_2 , MoS_2), 또는 이들의 조합이 될 수 있다. 보다 구체적으로 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 일 수 있다.
- [0111] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0112] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0113] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, vapor-grown carbon fiber (VGCF), 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0114] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0115] 상기 음극은 활물질, 바인더, 및 도전재를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0116] 상기 고체 전해질은, 상기 고체 전해질은 나트륨 이온의 이동 속도가 빠르고 수용액 및 유기용액과 안정할 수 있는 물질로서, $\text{NaAlO}(\text{CN})_2$ 페롭스카이트, β -알루미나($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), 비정질 이온 전도도 물질 (예를 들어, phosphorus-based glass, oxide-based glass, oxide/sulfide based glass), 나시콘계 고체전해질 (예를 들어, Nasicon ($\text{Na}_{1+y}\text{Zr}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$)의 조성을 가지거나 $\text{Na}_5\text{GdSi}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Nb}_{0.24}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 와 같이 일부가 다른 원소로 치환된 형태 모두 포함), 나트륨 황화물계 고체 전해질, 나트륨 산화물계 고체 전해질, PEO- NaClO_4 고분자 고체 전해질, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로 나시콘일 수 있으며, 이러한 경우 이온 전도도가 보다 개선될 수 있다.
- [0117] 상기 양극부 내 포함되는 상기 양극 집전체는 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 천, 탄소 펠트, 금속박막, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 보다 구체적으로 탄소 페이퍼일 수 있다. 탄소 페이퍼의 경우 나트륨 함유 용액 내 포함된 기타 금속 이온의 산화/환원 반응으로부터 발생할 수 있는 부산물을 최소화할 수 있다.

- [0118] 상기 양극 집전체 상에는 촉매층이 위치할 수 있다. 이로 인해 반응성을 보다 개선할 수 있다.
- [0119] 구체적인 예를 들어, 상기 촉매층 내 촉매는 산소 환원계 촉매(Oxygen reduction reaction)일 수 있다. 이의 구체적인 예로는, Pt, Pt계 합금 (예를 들어, Au-Pt, Pt₃Ni, Pd-Pt, CoPt₃, Fe₅₀Pt₅₀), Non-Pt계 화합물 (예를 들어, Fe-N₄, Co-N₄, Co-PPY, Cu on Ru, Mo_{4.2}Ru_{1.8}Se₈, WC+Ta, FePc/C, CoPc/C, CuFe-N/C), 비금속 재료 (Metal-free Materials, 예를 들어, N-Carbon, Graphene Oxide, g-C₃N₄, N-Graphene, Vulcan) 등이 있다.
- [0120] 상기 촉매는 산소 발생계 촉매(Oxygen evolution reaction)일 수 있다. 이의 구체적인 예로는, Pt, 금속 산화물 (예를 들어, Cobalt Oxides, CoO/OH, Co₃O₄, ruthenium blue dimer, Ru-Hbpp, mononuclear thenium complexes, Mn-corrole complexes) 등이 있다.
- [0121] 상기 촉매는 양 기능성 촉매(Bi-functional catalyst, OER과ORR 함께 촉진)일 수 있다. 이의 구체적인 예로는, Pt, Au, PtAu/C, 전이금속 산화물 (예를 들어, LaMnO₃, LaNiO₃, Co-Mn-O nanocrystalline spinel) 등이 있다.
- [0122] 상기 촉매는 염소 발생계 촉매(Cl₂ evolution reaction)일 수 있다. 이의 구체적인 예로는 TiO₂, DSA 등이 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0123] 상기 양극 집전체의 기공도의 범위는 1 nm 내지 250 μm 일 수 있다. 이러한 범위를 만족시키는 경우, 넓은 표면적을 가진 전극을 구성하여 보다 많은 전극반응을 유도할 수 있다.
- [0124] 본 발명의 다른 일 구현 예에서는, 양극 집전체; 액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 상기 양극 집전체와 상기 음극부 사이에 위치하는 고체 전해질; 및 상기 고체 전해질과 상기 음극부 사이에 위치하는 고분자 분리막;을 포함하고, 상기 양극 집전체, 음극부, 고체 전해질, 및 고분자 분리막은 파우치 내 구비되며, 상기 파우치 내 양극 집전체의 일면은 상기 파우치 외부 용액과 접촉이 가능하게 오픈되어 있는 것인 파우치형 이차 전지를 제공한다.
- [0125] 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 파우치형 이차 전지의 개략도이다.
- [0126] 고체 전해질 및 고분자 분리막을 사용하여 양극부와 음극부를 차단함으로써 양극을 용액으로 사용할 수 있으며 음극부에 안정한 전해액을 독자적으로 사용할 수 있다.
- [0127] 또한, 고체 전해질을 통해 양극부와 음극부 간에 선택적으로 특정 양이온을 이동시킬 수 있다.
- [0128] 보다 구체적인 예를 들어, 상기 고분자 분리막은, 다공성 고분자 분리막 (예를 들어, Microporous polymer membrane(PE, PP, PP/PE/PP, Polyolefin, PE/PP mixtures), 부직포계 분리막 (예를 들어, polyethylene terephthalate(PET) nonwoven mat), 무기 복합체 분리막(Inorganic composite separator(Ceramic-composite separator, 예를 들어, ceramic-filled polyolefin, Cereamic-filled UHMWPE) 또는 이들의 조합일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0129] 상기 각 시스템의 구체적인 구성에 대한 설명은 전술한 본 발명의 일 구현예인 이차 전지와 동일하기 때문에 그 설명을 생략하도록 한다.
- [0130] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0131] 실시예 1: 하프(half) 셀의 제조

[0132] 양극부의 제조

[0133] 카본 페이퍼(Fuel Cell Store, 2050-A)를 집전체로 이용하였다. 양극부 용기 내 0.4, 1, 3, 및 5M의 소금물을 각각 투입 후 상기 집전체를 해수에 함침시켜 양극부를 제조하였다. (각 농도별로 제조)

[0134] 상기 카본 페이퍼의 공극률은 28μm이다.

- [0135] 음극부의 제조
- [0136] 음극은 금속 Na를 이용하였다. 이는 음극 물질로 순수 금속 Na를 이용함으로써 양극에서 일어나는 현상만을 확인하기 위함이다.
- [0137] 음극 용기 내 유기 전해질을 투입 후 상기 제조된 음극을 함침시켰다.
- [0138] 상기 유기 전해질은 세가지가 사용되었으며 첫째는 에틸렌 카보네이트(EC):디에틸렌 카보네이트(DEC) (1:1부피비) 및 1M의 NaClO_4 나트륨염(Aldrich)을 혼합하여 제조하였다. 둘째는 에틸렌 카보네이트(EC):프로필렌 카보네이트(PC) (1:1부피비) 및 1M의 NaClO_4 나트륨염(Aldrich)을 혼합하여 제조하였다. 셋째는 tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME) 용매에 1M NaCF_3SO_3 나트륨염(Aldrich)을 혼합하여 제조하였다.
- [0139] 고체 전해질의 제조
- [0140] NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$)을 고체 전해질로 사용하였다. 상기 고체 전해질은 본 실험실에서 고상 반응(solid-state reaction)을 거쳐 만들어 졌다. 당업계에 잘 알려진 고상 반응으로 구체적인 방법에 대해서는 생략하도록 한다.
- [0141] 상기 양극부 및 음극부 사이에 고체 전해질을 위치시켰다. 상기 고체 전해질의 두께는 0.8mm이다.
- [0142] 실시예 2: 풀(full) 셀의 제조
- [0143] 양극부의 제조
- [0144] 카본 페이퍼(Fuel Cell Store, 2050-A)를 집전체로 이용하였다. 양극부 용기 내 0.4, 1, 3, 및 5M의 소금물을 각각 투입 후 상기 집전체를 해수에 함침시켜 양극부를 제조하였다. (각 농도별로 제조)
- [0145] 상기 카본 페이퍼의 공극률은 $28\mu\text{m}$ 이다.
- [0146] 음극부의 제조
- [0147] 니켈 메쉬(Wooil) 또는 스테인리스 스틸(McMASTER)을 집전체로 이용하였다. 상기 집전체 상에 하드 카본(MTI):도전재인 super P 카본 블랙(TIMCAL):바인더인 폴리(테라플루오로에틸렌)을 80:10:10 (중량%)로 혼합하여 음극 활물질층을 형성하여 음극을 제조하였다.
- [0148] 음극 용기 내 유기 전해질을 투입 후 상기 제조된 음극을 함침시켰다.
- [0149] 상기 유기 전해질은 세가지가 사용되었으며 첫째는 에틸렌 카보네이트(EC):디에틸렌 카보네이트(DEC) (1:1부피비) 및 1M의 NaClO_4 나트륨염(Aldrich)을 혼합하여 제조하였다. 둘째는 에틸렌 카보네이트(EC):프로필렌 카보네이트(PC) (1:1부피비) 및 1M의 NaClO_4 나트륨염(Aldrich)을 혼합하여 제조하였다. 셋째는 tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME) 용매에 1M NaCF_3SO_3 나트륨염(Aldrich)을 혼합하여 제조하였다.
- [0150] 하드 카본을 사용한 해수 전지의 반응식은 아래와 같다.
- [0151] Charge: $\text{NaCl} + 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6 \rightarrow \text{NaC}_6 + 1/4\text{O}_2 + \text{HCl}$
- [0152] Discharge: $\text{NaC}_6 + 1/2\text{H}_2\text{O} + 1/4\text{O}_2 \rightarrow \text{NaOH} + \text{C}_6$
- [0153] 고체 전해질의 제조
- [0154] NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$)을 고체 전해질로 사용하였다. 상기 고체 전해질은 본 실험실에서 고상 반응(solid-state reaction)을 거쳐 만들어 졌다. 당업계에 잘 알려진 고상 반응으로 구체적인 방법에 대해서는 생략하도록

록 한다.

[0155] 상기 양극부 및 음극부 사이에 고체 전해질을 위치시켰다. 상기 고체 전해질의 두께는 0.8mm 이다.

[0156] **실험예: 전지 특성 평가**

[0157] 도 4는 상기 실시예 1에 따른 하프셀의 시간에 따른 전압 특성 평가 결과이다. 도 4를 통해 소금물을 양극으로 사용하여 전지를 충전 및 방전함으로써 전기 에너지를 저장하고 저장된 전기에너지의 공급이 가능함을 확인하였다.

[0158] 도 5는 상기 실시예 1에 따른 하프 셀의 충전 특성 평가 데이터이다.

[0159] 구체적으로, 소금 물 농도 별로, 주사속도(초당 전류를 흘려주는 속도)를 0.01 내지 5mA 변화시켰다. 각 주사속도마다 15분 동안 그 주사속도를 유지하며 충전함에 따른 전압 변화 확인하였다.

[0160] 이를 통해 소금물의 농도가 높을수록 에너지 밀도가 높으며, 충전 시 충전 전압이 낮은 것을 확인할 수 있었다. (충전전압: 0.4M > 1M > 3M > 5M)

[0161] 도 6은 상기 실시예 1에 따른 하프 셀의 방전 특성 평가 데이터이다.

[0162] 구체적으로, 소금 물 농도 별로, 주사속도(초당 전류를 흘려주는 속도)를 0.01 내지 1mA 변화시켰다. 각 주사속도마다 15분 동안 그 주사속도를 유지하며 방전함에 따른 전압 변화 확인하였다.

[0163] 이를 통해 소금물의 농도가 높을수록 방전 시 충전 전압이 낮은 것을 확인할 수 있었다. (방전전압: 0.4M > 1M > 3M > 5M)

[0164] 전술한 하프 셀의 충전 및 방전 테스트에서 확인하였듯이, 소금물의 농도가 높을수록 에너지 원으로 사용 할 소금이 더 많으므로 에너지 밀도가 높으며 충전 전압이 낮다. 그러나, 소금물의 농도가 높을수록 방전 전압 또한 낮음을 확인할 수 있다. 그러므로, 에너지 밀도와 전력, 이 두 가지를 고려하여 배터리를 사용하고자 하는 목적에 맞도록 소금물의 농도를 조절할 수 있다.

[0165] 도 7은 상기 실시예 2에 따른 풀 셀의 충방전 사이클 평가 데이터이다.

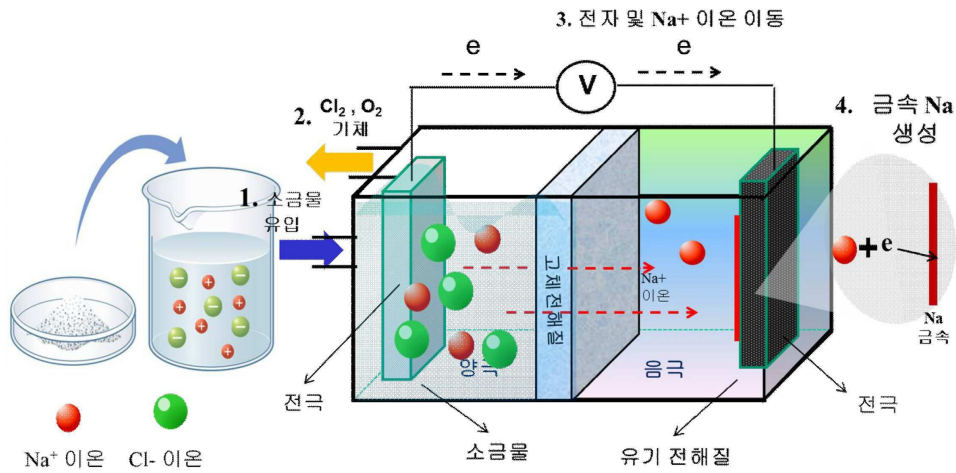
[0166] 다양한 농도 범위에서 이차 전지로써 사용할 수 있는 충분한 성능을 확인할 수 있었다. 1 내지 2사이클 충방전 시, 안정적인 SEI 피막을 형성하며 이후에는 안정적인 가역 용량과 높은 에너지 효율을 보이고 있으며, 25사이클까지도 90% 이상의 방전용량을 나타내고 있다.

[0167] 고농도의 소금물을 사용함으로써 저농도의 소금물 배터리에 비하여 양극의 부피를 줄일 수 있다.

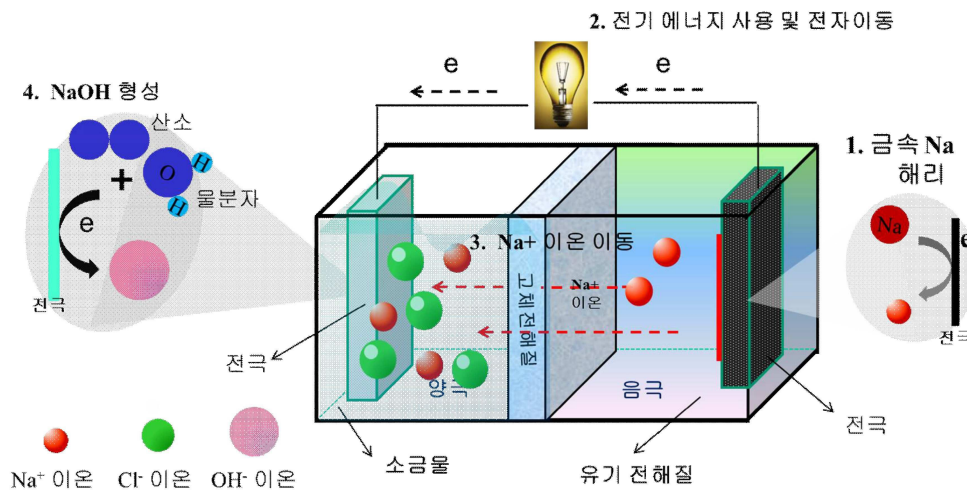
[0168] 본 발명은 상기 실시 예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

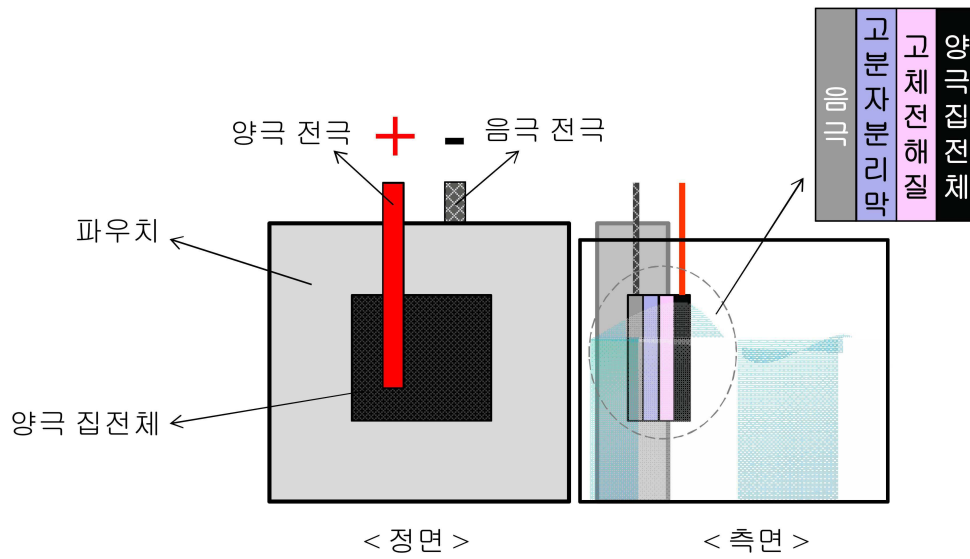
도면1



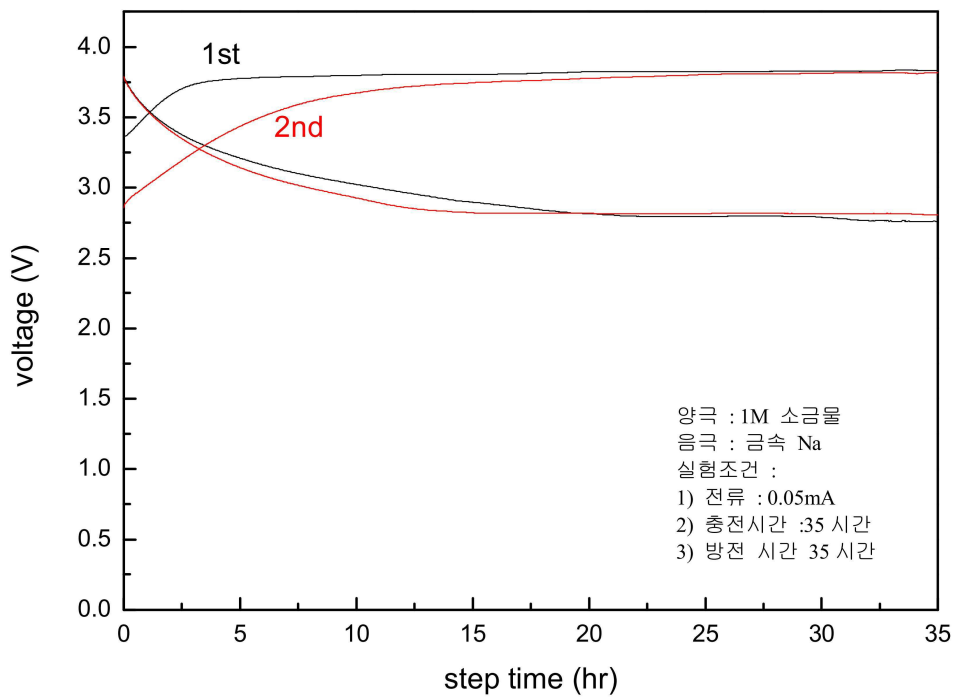
도면2



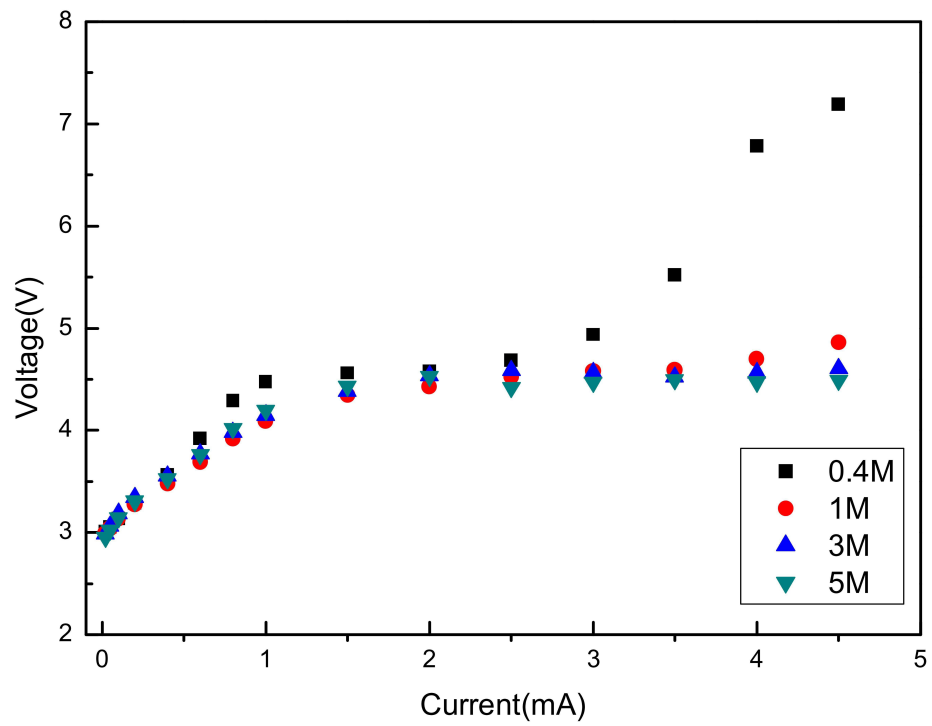
도면3



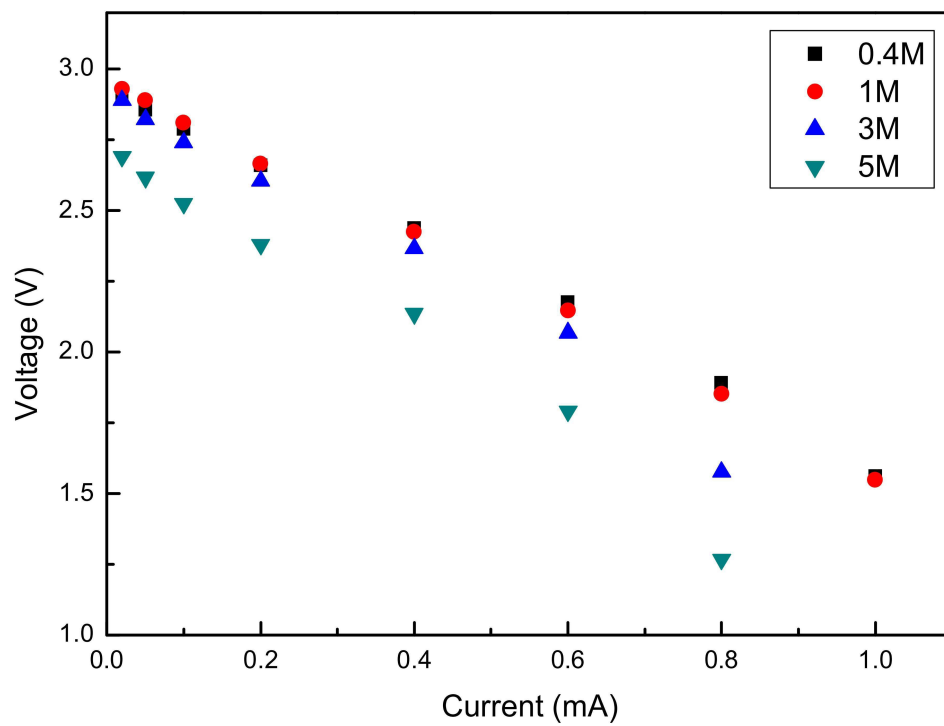
도면4



도면5



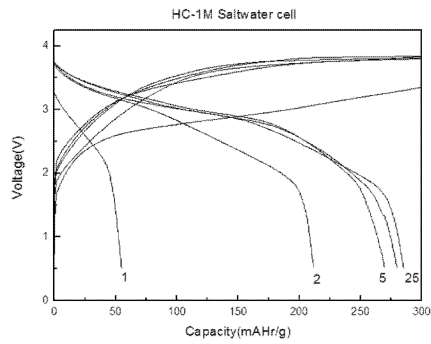
도면6



도면7

<소금물과 하드카본으로 구성된 풀셀의 충·방전 사이클 테스트>

1) 0.4M 소금물



2) 5M 소금물

