(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0104982
(43) 공개일자 2020년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 12/08 (2015.01) *C25B 1/02* (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01) *C25B 13/04* (2006.01)
C25B 15/08 (2006.01) *C25B 5/00* (2006.01)
C25B 9/08 (2006.01) *H01M 10/46* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/58* (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 12/08 (2019.01)
C25B 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0023336
(22) 출원일자 2019년02월27일
심사청구일자 2019년02월27일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김영식
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
장지욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인지원

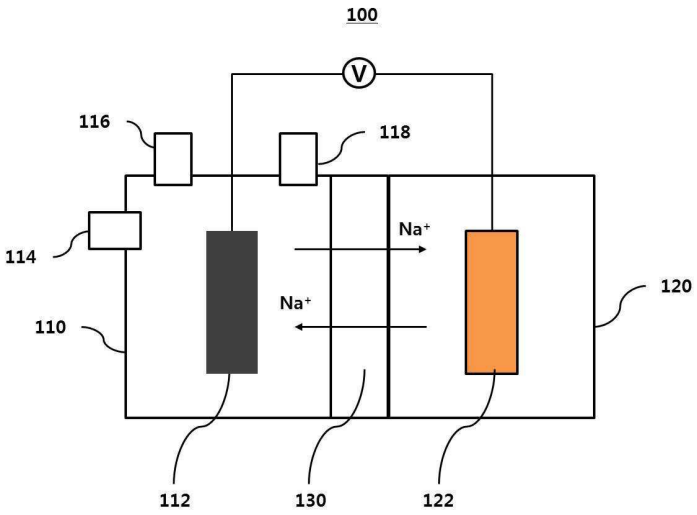
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **수소 생산을 위한 이차 전지**

(57) 요 약

본 발명은 충방전 과정을 통해 전기를 생산함과 동시에 수소를 생산하기 위한 이차 전지에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지는 유기 전해질에 함침되는 애노드(anode)를 포함하는 음극부; 나트륨 함유 용액에 함침되는 캐소드(cathode)를 포함하는 양극부; 및 상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하여 상기 양극부와 상기 음극부를 분리하는 고체 전해질;을 포함하고, 방전 전류를 조절함에 따라, 방전 반응을 통해 상기 양극부에서 수소가 생성될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 11/04 (2013.01)
C25B 13/04 (2013.01)
C25B 15/08 (2013.01)
C25B 5/00 (2013.01)
C25B 9/08 (2013.01)
H01M 10/465 (2013.01)
H01M 4/381 (2013.01)
H01M 4/5815 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
(72) 발명자
황수민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
한진협
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

명 세 서

청구범위

청구항 1

유기 전해질에 함침되는 애노드(anode)를 포함하는 음극부;

나트륨 함유 용액에 함침되는 캐소드(cathode)를 포함하는 양극부; 및

상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하여 상기 양극부와 상기 음극부를 분리하는 고체 전해질;

을 포함하고,

방전 전류를 조절함에 따라, 방전 반응을 통해 상기 양극부에서 수소가 생성되는,

이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 방전 전류의 크기는, 0.05mA/cm2 내지 2mA/cm2인,

이차전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양극부는, 상기 방전 과정을 통해 생성된 수소가 배출되는 배출부;

를 포함하는,

이차전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양극부는, 상기 양극부 내부에 불활성 기체를 주입하기 위한 유입부;

를 포함하는,

이차전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 나트륨 함유 용액은, 해수(seawater)를 포함하는,

이차전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 애노드는, 나트륨 애노드 및 FeS2 애노드 중 적어도 하나를 포함하는,

이차전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

나트륨 함유 용액에 함침되는 다른 캐소드를 포함하는 다른 양극부;

를 더 포함하는,

이차전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 캐소드는, 상기 이차전지의 방전 반응에서 사용되고,

상기 다른 캐소드는, 태양전지를 통한 상기 이차전지의 충전 반응에서 사용되는,

이차전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 양극부는, 리튬 함유 용액에 함침되는 상기 캐소드를 포함하는,

이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이차 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 충방전 과정을 통해 전기를 생산함과 동시에 수소를 생산하기 위한 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 청정 신에너지 기술 개발로 수소 연료가 각광받고 있으며, 이에 따라 여러 가지 수소 저장 시스템에 개발되고 있다.

[0004] 수소 저장 기술 중 하나는 금속 또는 그 화합물이 수소와 반응하여 금속 수소화물을 형성하는 고체 상태의 저장 방식이다. 그러나, 이러한 금속 수소화물은 상대적으로 낮은 중량 수소 밀도, 제한된 탈수소화 속도, 낮은 가역 효율 및 수소 방출에 필요한 고온으로 인해 효과적인 수소 저장 시스템으로 간주될 수 없다.

[0005] 또 다른 수소 저장 기술 중 하나는 유기/무기 화학 수소화물을 이용한 수소 운동 및 저장 방식이다. 다만, 유기/무기 화학 수소화물의 가역성은 상당히 낮으며, 액체 유기수소 운반체는 토양 유기물에 유해하므로 환경에 약영향을 미칠 수 있다.

[0006] 또한, 수소 생성 기술로 알칼리 금속과 물의 화학 반응을 이용하는 방식이 있으나, 이는 비가역성의 문제가 있다. 여기서, 비가역성은 수소 생산을 위해 알칼리 금속을 재사용할 수 없음을 의미한다. 또한, 알칼리 금속 기반의 수소 생성 기술은의 경우, 알칼리 금속이 대기 및 습기와 접촉할 대 쉽게 금속 산화물 및 수산화물을 형성하여 보관 및 사용에 특별한 시설 및 보호가 필요로 하는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 한국등록특허 제10-1881999호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위하여 창출된 것으로, 충방전 과정을 통해 전기를 생산함과 동시에 수소를 생산하기 위한 이차 전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 고전류의 방전 전류로 방전 과정을 진행함으로써, 전기 생산과 동시에 수소를 생산할 수 있는 이차 전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 음극부의 애노드로 FeS2 애노드를 사용하여 충전 전압을 낮춤으로써, 태양광 충전을 통한 자가 충전 시스템을 구현하는 이차 전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0011] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기한 목적들을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지는 유기 전해질에 함침되는 애노드(anode)를 포함하는 음극부; 나트륨 함유 용액에 함침되는 캐소드(cathode)를 포함하는 양극부; 및 상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하여 상기 양극부와 상기 음극부를 분리하는 고체 전해질;을 포함하고, 방전 전류를 조절함에 따라, 방전 반응을 통해 상기 양극부에서 수소가 생성될 수 있다.

[0014] 실시예에서, 상기 방전 전류의 크기는, 0.05mA/cm2 내지 2mA/cm2일 수 있다.

[0015] 실시예에서, 상기 양극부는, 상기 방전 과정을 통해 생성된 수소가 배출되는 배출부;를 포함할 수 있다.

[0016] 실시예에서, 상기 양극부는, 상기 양극부 내부에 불활성 기체를 주입하기 위한 유입부;를 포함할 수 있다.

[0017] 실시예에서, 상기 나트륨 함유 용액은, 해수(seawater)를 포함할 수 있다.

[0018] 실시예에서, 상기 애노드는, 나트륨 애노드 및 FeS2 애노드 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0019] 실시예에서, 상기 이차전지는 나트륨 함유 용액에 함침되는 다른 캐소드를 포함하는 다른 양극부;를 더 포함할 수 있다.

[0020] 실시예에서, 상기 캐소드는, 상기 이차전지의 방전 반응에서 사용되고, 상기 다른 캐소드는, 태양전지를 통한 상기 이차전지의 충전 반응에서 사용될 수 있다.

[0021] 실시예에서, 상기 양극부는, 리튬 함유 용액에 함침되는 상기 캐소드를 포함할 수 있다.

[0023] 상기한 목적들을 달성하기 위한 구체적인 사항들은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술될 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[0024] 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라, 서로 다른 다양한 형태로 구성될 수 있으며, 본 발명의 개시가 완전하도록 하고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자(이하, "통상의 기술자")에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해서 제공되는 것이다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 양극 전해액으로 해수(seawater)를 이용하고 고전류의 방전 전류로 방전 과정을 진행함으로써, 전기 생산과 동시에 수소를 생산할 수 있고, 해수를 냉각제로 사용하여 수소 생산시 발생하는 고온을 제어하고 열적 위험을 최소화할 수 있다.

[0027] 본 발명의 효과들은 상술된 효과들로 제한되지 않으며, 본 발명의 기술적 특징들에 의하여 기대되는 잠정적인 효과들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지의 기능적 구성을 도시한 도면이다.

도 2a 및 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 다양한 종류의 애노드를 사용한 경우의 수소 생성량 그래프를 도시한 도면이다.

도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 전해액으로 해수를 사용한 경우의 이차전지의 성능 그래프를 도시한 도면이다.

도 3b는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 전해액으로 황산나트륨을 사용한 경우의 이차전지의 성능 그래프를 도시한 도면이다.

도 4a 및 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 각 사이클에 대한 충방전 전압 그래프를 도시한 도면이다.

도 5a 및 5b는 본 발명의 일 실시예에 따른 각 사이클에 대한 패러데이 효율 및 수소 생성량 그래프를 도시한 도면이다.

도 6a는 본 발명의 일 실시예에 따른 충방전 전압 그래프를 도시한 도면이다.

도 6b는 본 발명의 일 실시예에 따른 방전 전압 그래프 및 수소 생성율 그래프를 도시한 도면이다.

도 7a 및 7f는 본 발명의 일 실시예에 따른 다양한 방전 전류에 대한 충방전 전압 그래프 및 수소 생산 성능 그래프를 도시한 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 방전 전류에 대한 패러데이 효율 그래프를 도시한 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지의 다른 기능적 구성을 도시한 도면이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 FeS2 애노드를 사용한 경우의 이차전지의 성능 그래프를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고, 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 이를 상세히 설명하고자 한다.

[0031] 청구범위에 개시된 발명의 다양한 특징들은 도면 및 상세한 설명을 고려하여 더 잘 이해될 수 있을 것이다. 명세서에 개시된 장치, 방법, 제법 및 다양한 실시예들은 예시를 위해서 제공되는 것이다. 개시된 구조 및 기능상의 특징들은 통상의 기술자로 하여금 다양한 실시예들을 구체적으로 실시할 수 있도록 하기 위한 것이고, 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 개시된 용어 및 문장들은 개시된 발명의 다양한 특징들을 이해하기 쉽게 설명하기 위한 것이고, 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다.

[0032] 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우, 그 상세한 설명을 생략한다.

[0033] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 충방전 과정을 통해 전기를 생산함과 동시에 수소를 생산하기 위한 이차 전지를 설명한다.

[0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지(100)의 기능적 구성을 도시한 도면이다.

[0036] 도 1을 참고하면, 이차전지(100)는 양극부(110), 음극부(120) 및 고체 전해질(130)을 포함할 수 있다.

[0037] 양극부(110)는 나트륨 함유 용액에 함침되는 캐소드(cathode)(112)와 나트륨 함유 용액이 담기는 수조를 포함할 수 있다. 여기서, 나트륨 함유 용액은 양극부(110)의 양극 전해액으로 이용된다. 예를 들어, 나트륨 함유 용액은 해수(seawater) 및 황산나트륨(Na2SO4) 수용액 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0038] 일 실시예에서, 양극부(110)는 일 측면에 양극부(110) 내부로 나트륨 함유 용액이 유입되거나 배출되는 배관부(114)를 포함할 수 있다.

[0039] 예를 들어, 캐소드(112)는 카본 펠트, 카본 페이퍼, 카본 파이버, 금속 박막 또는 이들의 조합일 수 있는 양극

집전체 및 양극 집전체 상에 마련된 촉매층을 포함할 수 있다. 즉, 캐소드(112)는 카본 소재로 구성된 카본 캐소드를 포함할 수 있다.

[0040] 음극부(120)는 유기 전해질(예: TEGDME)에 함침되는 애노드(anode)(122)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 애노드(122)는 나트륨 금속으로 구성된 나트륨 애노드, 리튬 금속으로 구성된 리튬 애노드 및 FeS2로 구성된 FeS2 애노드 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 애노드(122)는 다양한 소재가 적용될 수 있으며 애노드(122)의 소재 종류는 이에 제한되지 않는다.

[0041] 일 실시예에서, 음극부(120)의 애노드(122)가 리튬 금속으로 구성되는 경우, 양극부(110)의 양극 전해액은 리튬 함유 수용액이 사용될 수 있다. 예를 들어, 리튬 함유 수용액은 황산리튬(Li2SO4) 수용액을 포함할 수 있다.

[0042] 일 실시예에서, 애노드(122)는 음극 집전체 및 음극 집전체 상에 위치하는 활물질층을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 활물질층은 하드 카본(hard carbon, HC), 유기물계 재료, 또는 합금계 재료로 구성될 수 있다.

[0043] 일 실시예에서, 충전 시, 양극부(110)에서는 전기 에너지를 충전하는 하기 <화학식 1>과 같은 반응이 발생할 수 있다.

화학식 1

[0044] $$4OH^-(aq) \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-; \quad E^\circ = -0.77V\ vs.NHE\ at\ pH\ 8$$

[0045] 일 실시예에서, 방전 시, 양극부(110)에서는 전기 에너지를 방전하면서 수소를 발생시키는 하기 <화학식 2>와 같은 반응이 발생할 수 있다.

화학식 2

[0046] $$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + OH^-(aq); \quad E_{cell} = -0.47V\ vs.NHE\ at\ PH\ 8$$

[0047] 일 실시예에서, 충방전 시, 음극부(120)에서는 하기 <화학식 3>과 같은 반응이 발생할 수 있다.

화학식 3

[0048] $$Na^+ + e^- \underset{Discharge}{\overset{Charge}{\rightleftarrows}} Na(s); \quad E^\circ = -2.71V\ vs.NHE$$

[0049] 즉, 충전 시, 이차전지(100)의 전체 화학식은 하기 <화학식 4>와 같이 표현될 수 있다.

화학식 4

[0050] $$4Na(s) + 2H_2O(l) + DO(aq) \rightarrow 4NaOH(aq); \quad E_{cell} \sim 3.48V\ vs.Na^+/Na\ at\ pH\ 8$$

[0052] 또한, 방전 시, 이차전지(100)의 전체 화학식은 하기 <화학식 5>와 같이 표현될 수 있다.

화학식 5

[0053] $$2Na(s) + 2H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + 2Na^+ + OH^-(aq); \quad E_{cell} = 2.24V\ vs.NHE\ at\ pH\ 8$$

[0054] 이 때, 종래의 경우 양극부의 캐소드 표면에 존재하는 산소에 의해 ORR(oxygen reduction reaction) 반응이 진행되었으나, 상기 <화학식 5>를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지(100)의 경우, 고전류로 방전

과정을 진행함으로써, 산소가 양극부(110)의 캐소드(112) 표면에 위치하기도 전에 방전 과정이 일어남에 따라 산소가 있음에도 불구하고 산소가 없는 환경처럼 산소를 이용하지 못하고 바로 수소 생성 반응(HER(hydrogen evolution reaction))이 진행될 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지(100)의 경우, 수소 생성 반응이 일어나도록 방전 전류를 조절함에 따라, 방전 반응을 통해 양극부(110)에서 수소가 생성될 수 있다.

[0055] 이 경우, 고전류는 방전 전류를 의미할 수 있으며, 수소 생성 반응이 일어날 수 있는 방전 전류의 범위는 0.05mA/cm2 내지 2mA/cm2일 수 있다. 여기서, 방전 전류는 전류 밀도를 의미할 수 있으며, 고체 전해질(130)의 단면적 대비 발생되는 전류를 나타낼 수 있다. 따라서, 이차전지(100)의 형태가 코인형(coin-type), 사각 팩형(pack-type) 등 다양하더라도 수소 생성 반응을 위하여 동일한 범위의 방전 전류가 적용될 수 있다.

[0056] 일 실시예에서, 방전 전류가 설정되었을 때, 방전 용량이 누적되면서 동시에 수소 생산량 또한 누적될 수 있다.

[0058] 일 실시예에서, 방전 전류를 조절함에 따라, 방전 반응을 통해 생성되는 수소 생성량은 하기 <수학식 1>과 같이 패러데이 효율(faradaic efficiency)로 표현될 수 있다. 예를 들어, 수소 생성량은 생성된 수소의 몰 농도를 의미할 수 있다.

수학식 1

[0059] $$FE = nF[H_2]/IT$$

[0060] 여기서, FE는 패러데이 효율, n은 물 환원(water reduction)에 필요한 전자의 수, F는 패러데이 상수(96485C/mol), H_2는 수소의 몰 농도, I는 방전 전류, T는 방전 시간을 의미할 수 있다.

[0061] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지(100)의 양극부(110)에서는 방전 과정을 통해 수소가 발생될 수 있다. 일 실시예에서, 양극부(110)는 방전 과정을 통해 생성된 수소가 배출되는 배출부(116)를 포함할 수 있다.

[0062] 일 실시예에서, 양극부(110)는 양극부(110) 내부에 불활성 기체(예: 아르곤 가스(Ar))를 주입하기 위한 유입부(118)를 포함할 수 있다. 이 경우, 불활성 기체를 주입함으로써, 양극부(110) 내부의 밀폐구조 안에 존재하는 산소를 제거할 수 있다.

[0063] 양극부(110)와 음극부(120) 사이에는, 양극부(110)와 음극부(120)를 분리하면서, 이차전지(100)의 충방전 반응에서, 나트륨 이온을 통과시키는 고체 전해질(130)이 위치할 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질은 나시콘(NASICON) 또는 리시콘(LISICON)을 포함할 수 있다.

[0065] 도 2a 및 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 다양한 종류의 애노드를 사용한 경우의 수소 생성량 그래프를 도시한 도면이다.

[0066] 도 2a를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지(100)는 양극부(110)의 양극 전해액으로 해수를 사용하고, 음극부(120)의 애노드(122)로 나트륨 금속으로 구성된 나트륨 애노드를 사용할 수 있다. 이 경우, 방전 용량(capacity)이 1.0mAh까지는 증가할수록 수소 생성량이 증가함을 확인할 수 있다. 이 때, 패러데이 효율은 95.0%일 수 있다.

[0067] 도 2b를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 다른 이차전지(100)는 양극부(110)의 양극 전해액으로 황산리튬 수용액을 사용하고, 음극부(120)의 애노드(122)로 리튬 금속으로 구성된 리튬 애노드를 사용할 수 있다. 이 경우 또한, 방전 용량이 1.0mAh까지는 증가할수록 수소 생성량이 증가함을 확인할 수 있다. 이 때, 패러데이 효율은 90.2%일 수 있다.

[0068] 즉, 도 2a 및 2b를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지(100)는 1.0mAh 용량까지 방전하여 전기를 생산할 수 있고, 동시에 수소 생산도 가능함을 확인할 수 있다.

[0070] 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 전해액으로 해수를 사용한 경우의 이차전지의 성능 그래프를 도시한 도면이다.

[0071] 도 3a를 참고하면, 0.05mA/cm2의 방전전류에 대한 방전 전압 그래프, 양극부(110)의 양극 전해액으로 해수를 사용하고, 음극부(120)의 애노드(122)로 나트륨 애노드를 사용한 이차전지(100)의 수소 생성율 그래프 및 수소 생성량 그래프를 확인할 수 있다.

[0072] 이 경우, 방전 용량이 0.5mAh까지는 방전 전압의 평탄부를 확인할 수 있다. 또한, 방전 용량이 0.5mAh까지는 방전 용량이 증가할수록 수소 생성량이 증가함을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지(100)는 0.5mAh 용량까지 방전하여 전기를 생산할 수 있고, 동시에 수소 생산도 가능함을 확인할 수 있다. 이 때, 패러데이 효율은 99.7%일 수 있다.

[0074] 도 3b는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 전해액으로 황산나트륨을 사용한 경우의 이차전지의 성능 그래프를 도시한 도면이다.

[0075] 도 3b를 참고하면, 0.05mA/cm2의 방전전류에 대한 방전 전압 그래프, 양극부(110)의 양극 전해액으로 황산나트륨을 사용하고, 음극부(120)의 애노드(122)로 나트륨 애노드를 사용한 이차전지(100)의 수소 생성율 그래프 및 수소 생성량 그래프를 확인할 수 있다.

[0076] 이 경우, 방전 용량이 0.5mAh까지는 방전 전압의 평탄부를 확인할 수 있다. 또한, 방전 용량이 0.5mAh까지는 방전 용량이 증가할수록 수소 생성량이 증가함을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지(100)는 0.5mAh 용량까지 방전하여 전기를 생산할 수 있고, 동시에 수소 생산도 가능함을 확인할 수 있다. 이 때, 패러데이 효율은 91.8%일 수 있다.

[0078] 도 4a 및 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 각 사이클에 대한 충방전 전압 그래프를 도시한 도면이다.

[0079] 도 4a를 참고하면, 각각 6시간 동안 0.5mA/cm2의 전류에서 이차전지(100)의 정전류 충방전 전압 그래프를 확인할 수 있다. 각 사이클에서, 충전 과정 동안 해수 산화(산소 발생 및/또는 염화물 산화 반응) 및 방전 과정 동안 해수 환원(즉, 수소 발생) 결과로 충전 및 방전 전압 평탄부를 확인할 수 있다.

[0080] 도 4b를 참고하면, 70시간 동안 안정적인 충방전 전압 그래프를 확인할 수 있으며, 이를 통해, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지(100)는 금속 수 화학 반응 가역 H2 저장(metal water chemical reaction reversible H2 storage)이 가능함을 확인할 수 있다.

[0082] 도 5a 및 5b는 본 발명의 일 실시예에 따른 각 사이클에 대한 패러데이 효율 및 수소 생성량 그래프를 도시한 도면이다.

[0083] 도 5a 및 5b를 참고하면, 각 사이클에 대하여, 패러데이 효율 값은 초기에 점진적인 증가하는 것을 확인할 수 있지만, 일정시간 방전된 후 패러데이 효율 값의 일정한 것을 확인할 수 있다. 이 경우, 이러한 각 사이클의 주기적 시험에서, 82.6%의 최대 패러데이 효율이 달성될 수 있다.

[0084] 수소 생성량의 경우, 각 사이클 마다 방전 시간에 따른 일정한 수소 생산량을 확인할 수 있다. 이를 통해, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지(100)는 충방전 사이클이 진행되더라도 패러데이 효율 및 수소 생성량 성능이 유지됨을 확인할 수 있다.

[0086] 도 6a는 본 발명의 일 실시예에 따른 충방전 전압 그래프를 도시한 도면이다. 도 6b는 본 발명의 일 실시예에 따른 방전 전압 그래프 및 수소 생성율 그래프를 도시한 도면이다.

[0087] 도 6a를 참고하면, 20mA/g의 전류 레이트(current rate)에서, 음극부(120)의 애노드(122)로 FeS2 전극을 사용한 이차전지(100)(예: 하프-셀)의 정전류 충방전 전압 그래프를 확인할 수 있다. 즉, 표면 상에 고체 전해질 중간계(interphase) 형성으로 인한 최초의 비가역 사이클링 이후(쿨롱 효율 ~75%), FeS2 전극은 후속 사이클 동안 ~380mAh/g의 특정 용량을 갖는 가역적인 충방전 동작을 확인할 수 있다.

[0088] 도 6b를 참고하면, 음극부(120)의 애노드(122)로 FeS2 전극을 사용하고, 충전 시 용량 컷-오프(250 mAh/g) 및 방전 시 전압 컷-오프(0V)를 갖는 0.1 mA/cm2의 전류 밀도에서 사이클링을 수행하는 경우, 83.9%의 패러데이 효율과 함께 대량의 H2 생성을 확인할 수 있다.

[0089] 이 경우, 패러데이 효율은 나트륨 애노드의 효율보다 낮지만, 결과는 분명히 마이크로 스케일의 FeS2 전극을 이차전지(100)의 음극부(120)의 애노드(122)로 적용 가능하다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 이 경우, 나트륨 애노드를 사용하는 경우에 비해 동작 전압이 1V 이상 감소함을 알 수 있다.

[0091] 도 7a 및 7f는 본 발명의 일 실시예에 따른 다양한 방전 전류에 대한 충방전 전압 그래프 및 수소 생산 성능 그래프를 도시한 도면이다.

[0092] 도 7a 및 7f를 참고하면, 자연 환경(natural environment)에서, 즉, Ar 가스로 이차전지(100)를 퍼징(purge)시키지 않고 이차전지(100)의 성능을 확인하기 위해, 6시간 동안 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 mA/cm2의 방

전 전류로 실험을 수행하였다.

[0093] 이 경우, 대기 중에서도 이차전지(100)의 성능이 우수함을 확인할 수 있다. 즉, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0mA/cm2 각각에서 방전하는 동안 달성된 최대 패러데이 효율은 각각 약 8, 28, 49, 64, 75 및 77%였다. 따라서, 자연 환경에서도 패러데이 효율은 높은 방전 전류에서 높아짐을 확인할 수 있다. 이 경우, 도 8을 참고하면, 방전 전류가 높아짐에 따라 패러데이 효율이 증가함을 확인할 수 있다.

[0095] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지(900)의 다른 기능적 구성을 도시한 도면이다.

[0096] 도 9를 참고하면, 이차전지(900)는 제1 양극부(910), 음극부(920), 제1 고체 전해질(930), 제2 양극부(940) 및 제2 고체 전해질(950)을 포함할 수 있다.

[0097] 제1 양극부(910)는 나트륨 함유 용액에 함침되는 제1 캐소드(912) 및 나트륨 함유 용액이 담기는 수조를 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 제1 양극부(910)는 일 측면에 제1 양극부(910) 내부로 나트륨 함유 용액이 유입되거나 배출되는 배관부(914)를 포함할 수 있다.

[0098] 예를 들어, 제1 캐소드(912)는 카본 펠트, 카본 페이퍼, 카본 파이버, 금속 박막 또는 이들의 조합일 수 있는 양극 집전체 및 양극 집전체 상에 마련된 촉매층을 포함할 수 있다. 즉, 제1 캐소드(912)는 카본 소재로 구성된 카본 캐소드를 포함할 수 있다.

[0099] 일 실시예에서, 제1 양극부(910)는 발생된 산소를 외부로 배출하기 위한 배출부(916)를 포함할 수 있다. 또한, 충전 시 제1 캐소드(912)에서 발생된 전자는 제1 캐소드(912)와 전기적으로 연결된 외부 회로를 통해 음극부(920)로 전달될 수 있다. 즉, 제1 양극부(910)의 제1 캐소드(912)는 이차전지(900)의 충전 반응에서 사용될 수 있다.

[0100] 일 실시예에서, 충전 시, 이차전지(900)의 전체 화학식은 하기 <화학식 6>과 같이 표현될 수 있다.

화학식 6

[0101] $$4Na(s) + 2H_2O(l) + DO(aq) \rightarrow 4NaOH(aq);\ E_{cell} \sim 3.48V\ vs.\ Na^+/Na\ at\ pH\ 8$$

[0103] 음극부(920)는 유기 전해질(예: TEGDME)에 함침되는 애노드(922)를 포함할 수 있다. 애노드(922)는 음극 집전체 및 음극 집전체 상에 위치하는 활물질층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 애노드(922)는 나트륨 금속으로 구성된 나트륨 애노드, 리튬 금속으로 구성된 리튬 애노드 및 FeS2로 구성된 FeS2 애노드 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 애노드(922)는 다양한 소재가 적용될 수 있으며 애노드(922)의 소재 종류는 이에 제한되지 않는다.

[0104] 일 실시예에서, 애노드(922)로 나트륨 애노드를 사용하는 경우 충전전압이 ~3.48V일 수 있다. 즉, 충전 시 3.48V의 높은 전압을 가해야만 이차전지(100)의 충전이 가능하다. 하지만, 나트륨 애노드 대비 FeS2 애노드를 사용하는 경우, 충전 전압이 ~2.4V로 낮아질 수 있으며, 이 경우, 충전 전압이 낮아짐에 따라 이차전지(900)는 태양전지(960)를 통한 광충전을 수행할 수 있어 충전 전압을 낮추거나 외부 인가 전원 없이 자가 충전 시스템을 구현하면서, 동시에 수소 생성 시스템을 구현할 수 있다.

[0105] 일 실시예에서, 충방전 시 음극부(920)에서는 하기 <화학식 7>과 같은 반응이 발생할 수 있다.

화학식 7

[0106] $$Na^+ + e^- \underset{Discharge}{\overset{Charge}{\rightleftharpoons}} Na(s)$$

[0107] 제1 양극부(910)와 음극부(920) 사이에는, 제1 양극부(910)와 음극부(920)를 분리하면서, 이차전지(900)의 충전 반응 시, 나트륨 이온(Na^+)을 통과시켜 제1 양극부(910)로부터 음극부(920)로 이동시키는 제1 고체 전해질(930)이 위치할 수 있다.

[0108] 제2 양극부(940)는 나트륨 함유 용액에 함침되는 제2 캐소드(942) 및 나트륨 함유 용액이 담기는 수조를 포함할

수 있다. 일 실시예에서, 제2 양극부(940)는 일 측면에 제2 양극부(940) 내부로 나트륨 함유 용액이 유입되거나 배출되는 배관부(944)를 포함할 수 있다.

[0109] 제2 캐소드(942)는 이차전지(900)의 방전 시 제2 양극부(940)에서 이용되는 캐소드를 의미할 수 있다. 이 경우, 방전 시 제2 캐소드(942)는 음극부(920)로부터 전자를 전달받을 수 있다. 즉, 제2 양극부(940)의 제2 캐소드(942)는 이차전지(900)의 방전 반응에서 사용될 수 있다.

[0110] 예를 들어, 제2 캐소드(942)는 카본 펠트, 카본 페이퍼, 카본 파이버, 금속 박막 또는 이들의 조합일 수 있는 양극 집전체 및 양극 집전체 상에 마련된 촉매층을 포함할 수 있다. 즉, 제2 캐소드(942)는 카본 소재로 구성된 카본 캐소드를 포함할 수 있다.

[0111] 또한, 방전 시, 이차전지(900)의 전체 화학식은 하기 <화학식 8>과 같이 표현될 수 있다.

화학식 8

[0112] $$2Na(s) + 2H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + 2Na^+ + OH^-(aq)$$

[0113] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지(900)의 제2 양극부(940)에서는 방전 과정을 통해 수소가 발생될 수 있다. 일 실시예에서, 제2 양극부(940)는 방전 과정을 통해 생성된 수소가 배출되는 배출부(946)를 포함할 수 있다.

[0114] 일 실시예에서, 제2 양극부(940)는 양극부(920) 내부에 불활성 기체(예: 아르곤 가스(Ar))를 주입하기 위한 유입부(948)를 포함할 수 있다. 이 경우, 불활성 기체를 주입함으로써, 제2 양극부(940) 내부의 밀폐구조 안에 존재하는 산소를 제거할 수 있다.

[0115] 제2 양극부(940)와 음극부(920) 사이에는, 제2 양극부(940)와 음극부(920)를 분리하면서, 이차전지(900)의 방전 반응 시, 나트륨 이온(Na^+)을 통과시켜 음극부(920)로부터 제2 양극부(940)로 이동시키는 제2 고체 전해질(950)이 위치할 수 있다.

[0117] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 FeS2 애노드를 사용한 경우의 이차전지의 성능 그래프를 도시한 도면이다.

[0118] 도 10을 참고하면, 0.05mA/cm2의 방전전류에 대한 방전 전압 그래프, 양극부(110)의 양극 전해액으로 해수를 사용하고, 음극부(120)의 애노드(122)로 FeS2 애노드를 사용한 이차전지의 수소 생성율 그래프 및 수소 생성량 그래프를 확인할 수 있다.

[0119] 이 경우, 방전 용량이 250mAh/g까지는 방전 전압의 평탄부를 확인할 수 있다. 또한, 방전 용량이 250mAh/g까지는 방전 용량이 증가할수록 수소 생성량이 증가함을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지는 250mAh/g 용량까지 방전하여 전기를 생산할 수 있고, 동시에 수소 생산도 가능함을 확인할 수 있다. 이 때, 패러데이 효율은 74.9%일 수 있다.

[0121] 이상의 설명은 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 통상의 기술자라면 본 발명의 본질적인 특성이 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변경 및 수정이 가능할 것이다.

[0122] 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 한정하기 위한 것이 아니라, 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예들에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0123] 본 발명의 보호범위는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

부호의 설명

[0125] 100: 이차전지

110: 양극부

112: 캐소드

114: 배관부

116: 배출부

118: 유입부

120: 음극부

122: 애노드

130: 고체 전해질

900: 이차전지

910: 제1 양극부

912: 제1 캐소드

914: 배관부

916: 배출부

920: 음극부

922: 애노드

930: 제1 고체 전해질

940: 제2 양극부

942: 제2 캐소드

944: 배관부

946: 배출부

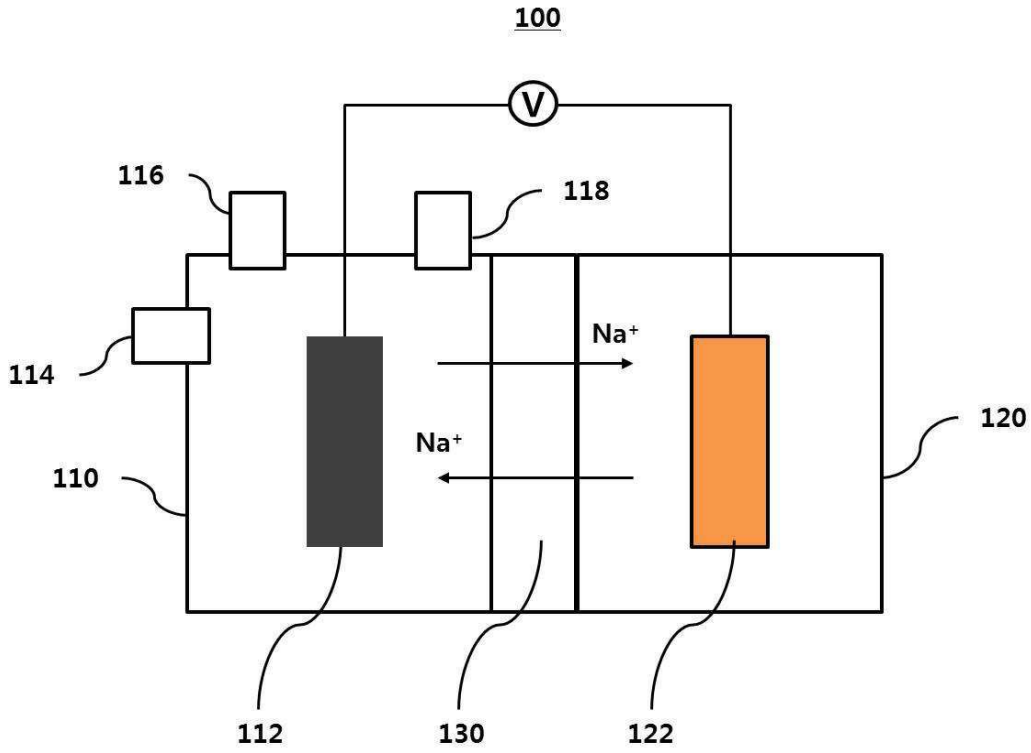
948: 유입부

950: 제2 고체 전해질

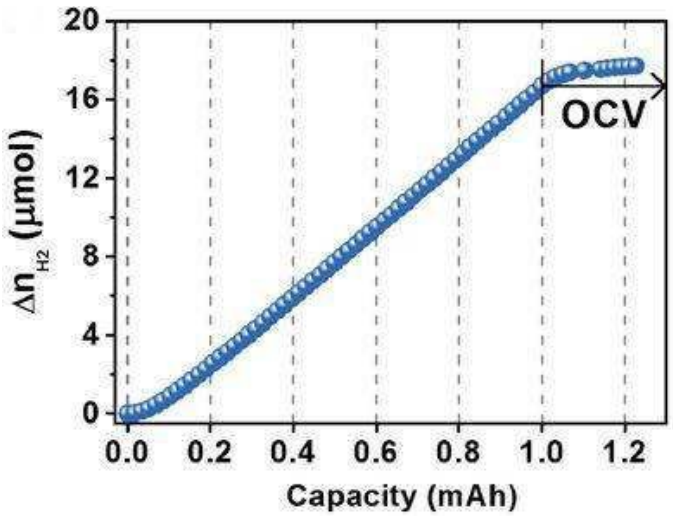
960: 태양전지

도면

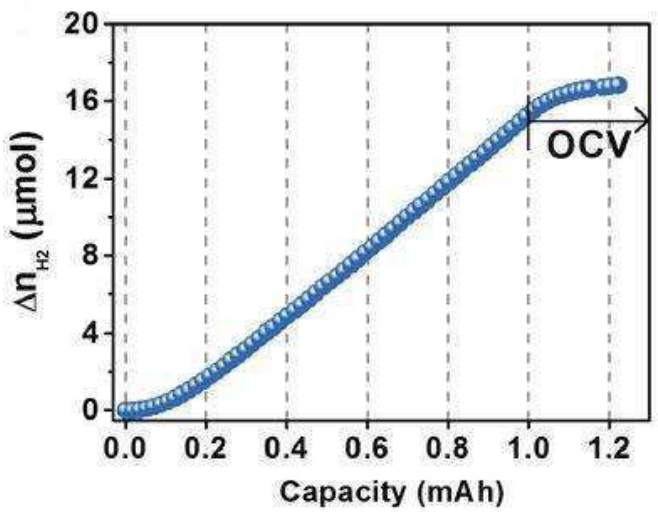
도면1


100
V
116
118
114
Na+
Na+
120
110
112
130
122

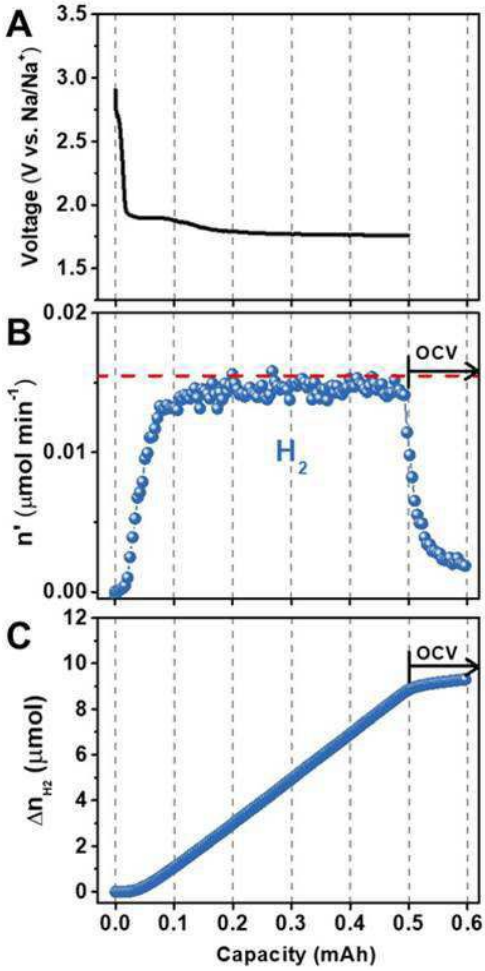
도면2a


20
16
12
8
4
0
ΔnH2 (μmol)
OCV
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
Capacity (mAh)

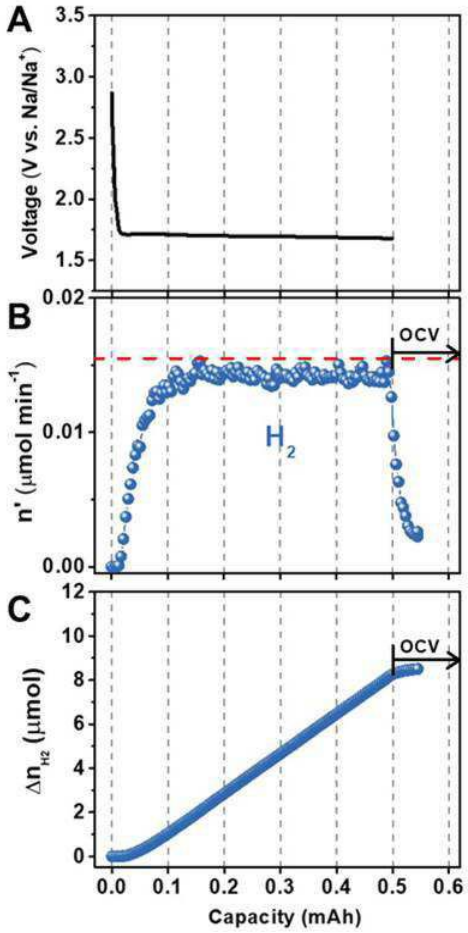
도면2b


20
16
12
8
4
0
Δn_{H2} (μmol)
OCV
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
Capacity (mAh)

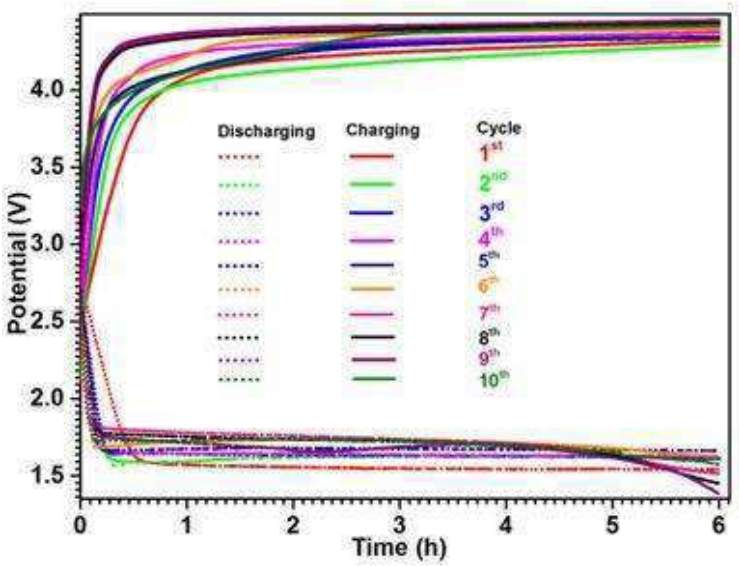
도면3a


A
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
Voltage (V vs. Na/Na+)
B
0.02
0.01
0.00
n' (μmol min-1)
OCV
H2
C
12
10
8
6
4
2
0
Δn_{H2} (μmol)
OCV
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
Capacity (mAh)

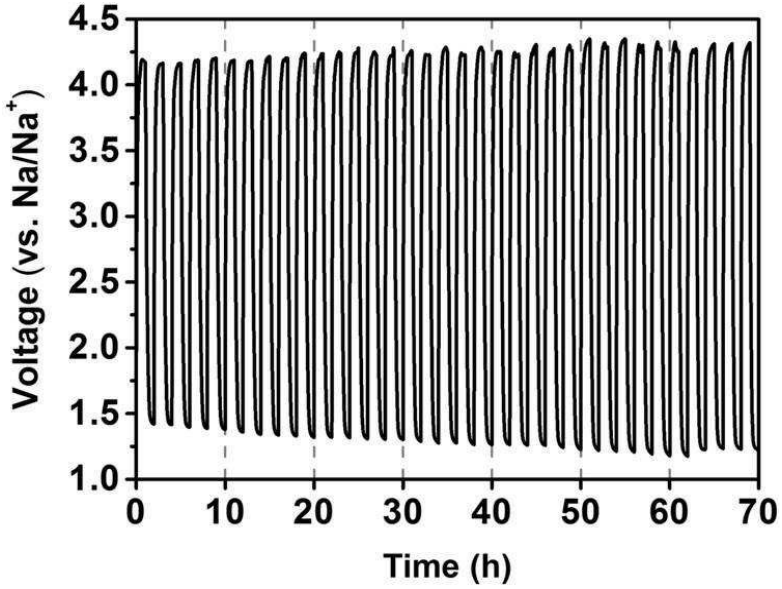
도면3b


A
Voltage (V vs. Na/Na+)
B
n' (μmol min-1)
H2
OCV
C
ΔnH2 (μmol)
OCV
Capacity (mAh)

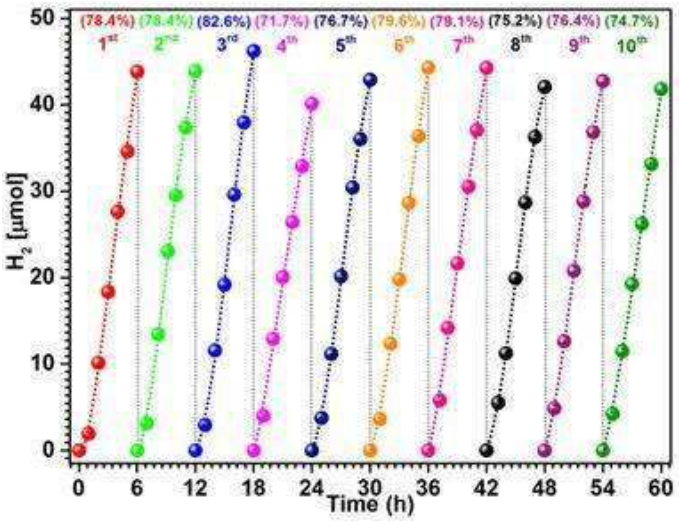
도면4a


Discharging
Charging
Cycle
1st
2nd
3rd
4th
5th
6th
7th
8th
9th
10th
Potential (V)
Time (h)

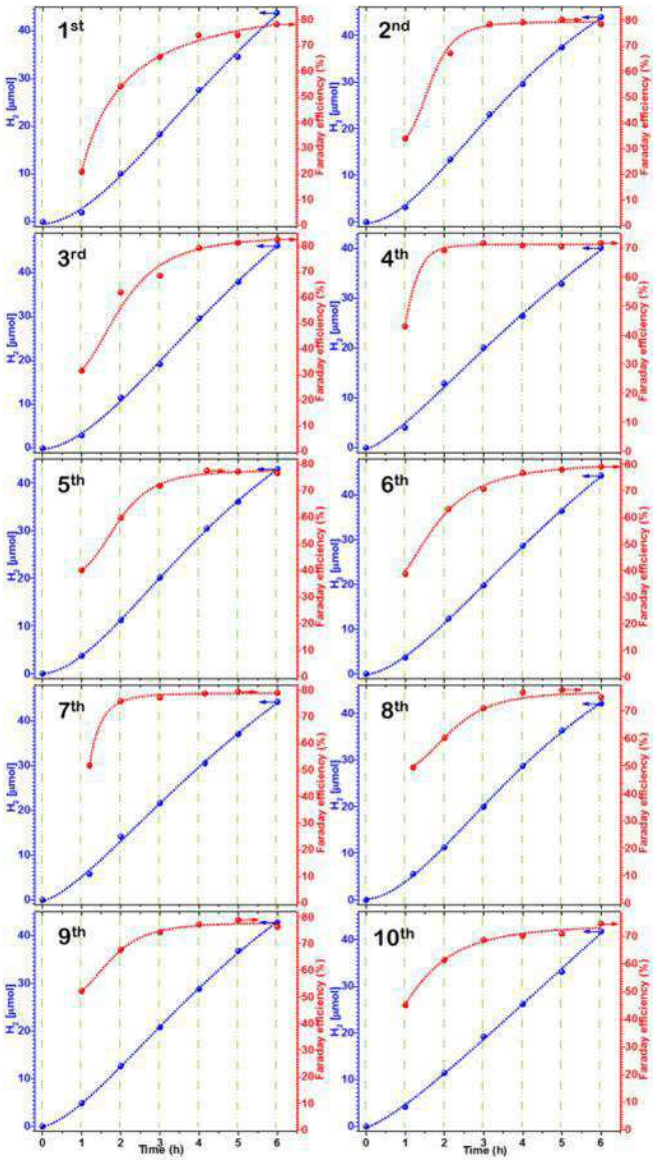
도면4b


Voltage (vs. Na/Na+)
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0
10
20
30
40
50
60
70
Time (h)

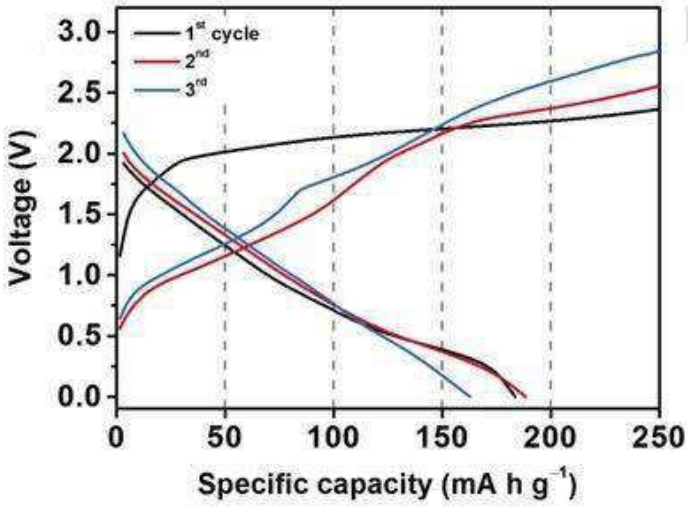
도면5a


(78.4%) (78.4%) (82.6%) (71.7%) (76.7%) (79.6%) (79.1%) (75.2%) (76.4%) (74.7%)
1st
2nd
3rd
4th
5th
6th
7th
8th
9th
10th
H2 [μmol]
50
40
30
20
10
0
0
6
12
18
24
30
36
42
48
54
60
Time (h)

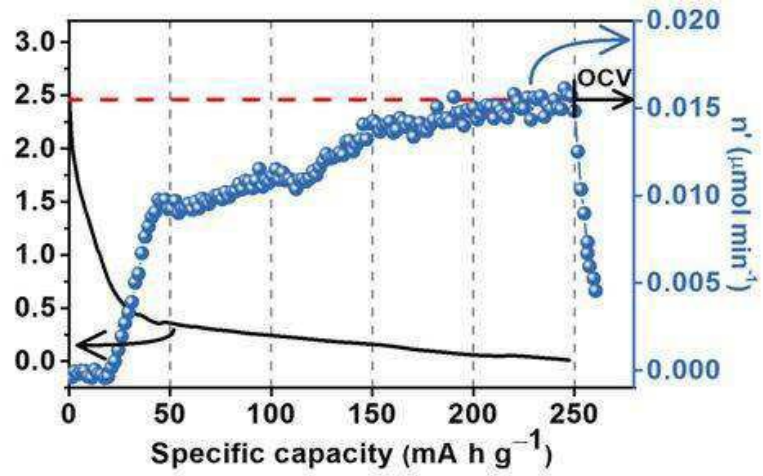
도면5b


1st
2nd
3rd
4th
5th
6th
7th
8th
9th
10th
H2 [μmol]
Faraday efficiency (%)
Time (h)

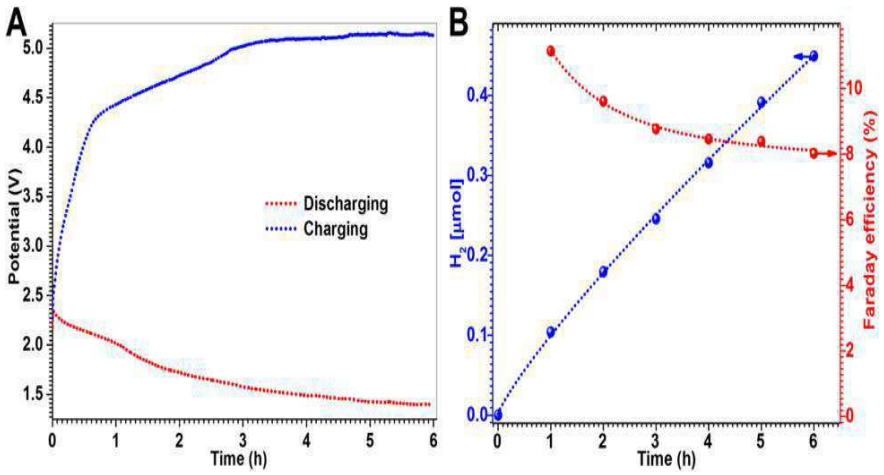
도면6a


1st cycle
2nd
3rd
Voltage (V)
Specific capacity (mA h g-1)

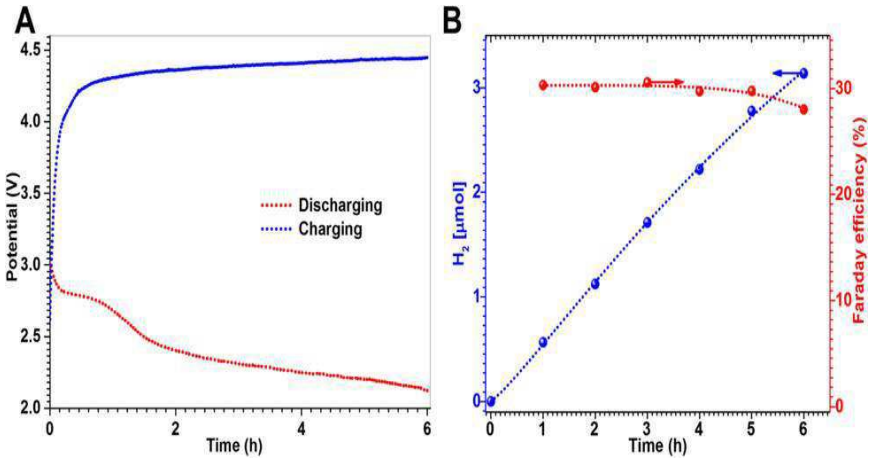
도면6b



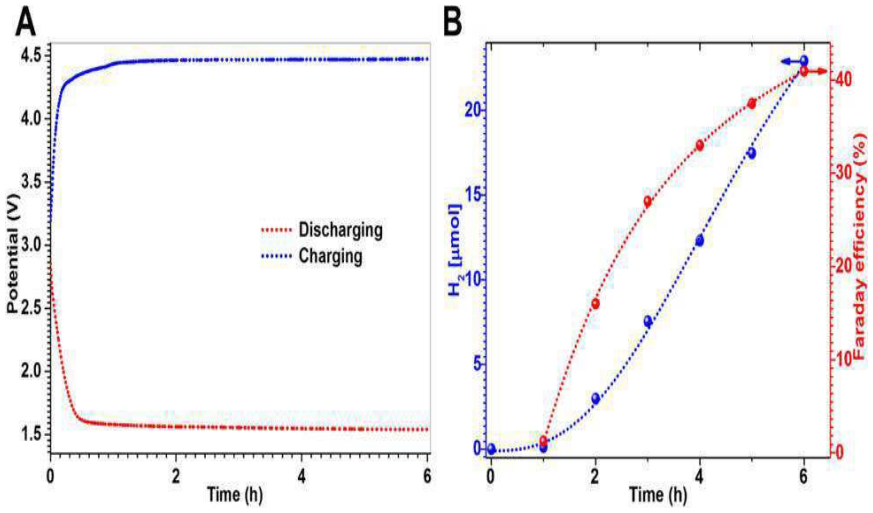
도면7a



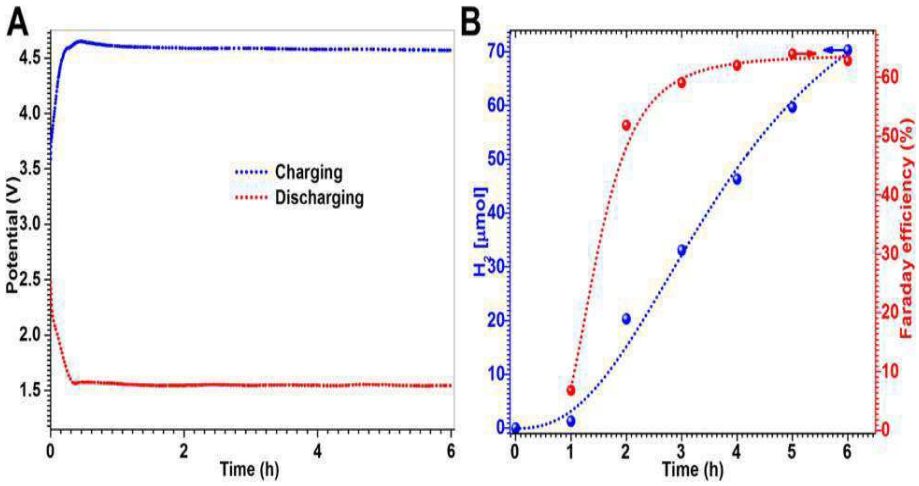
도면7b



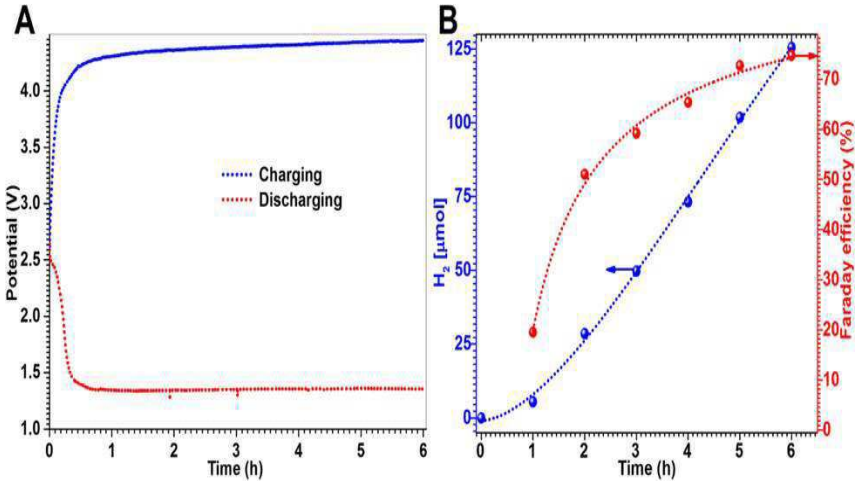
도면7c



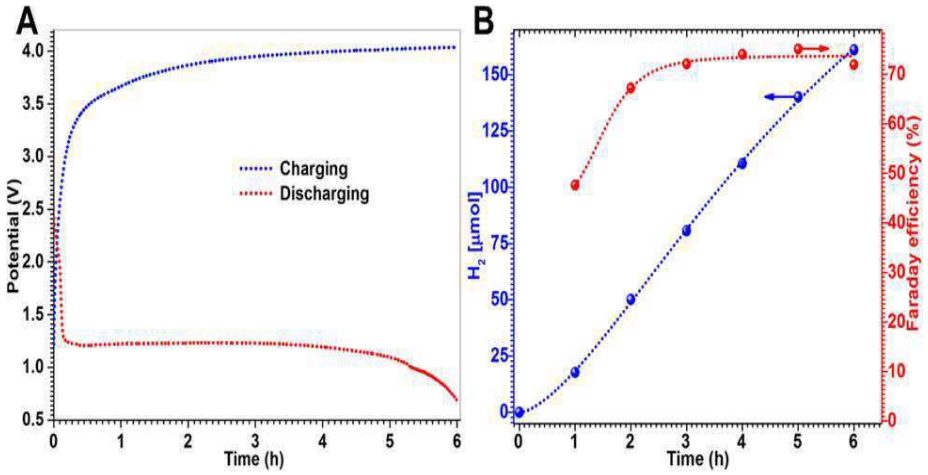
도면7d



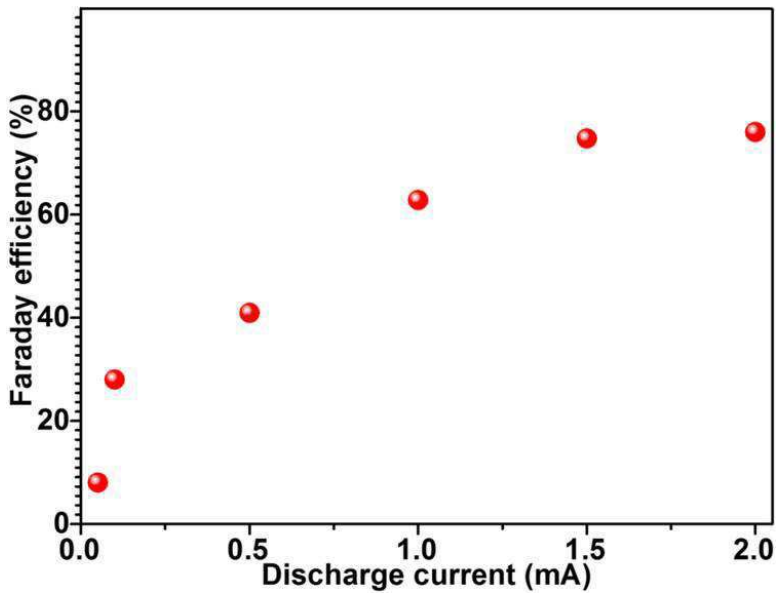
도면7e



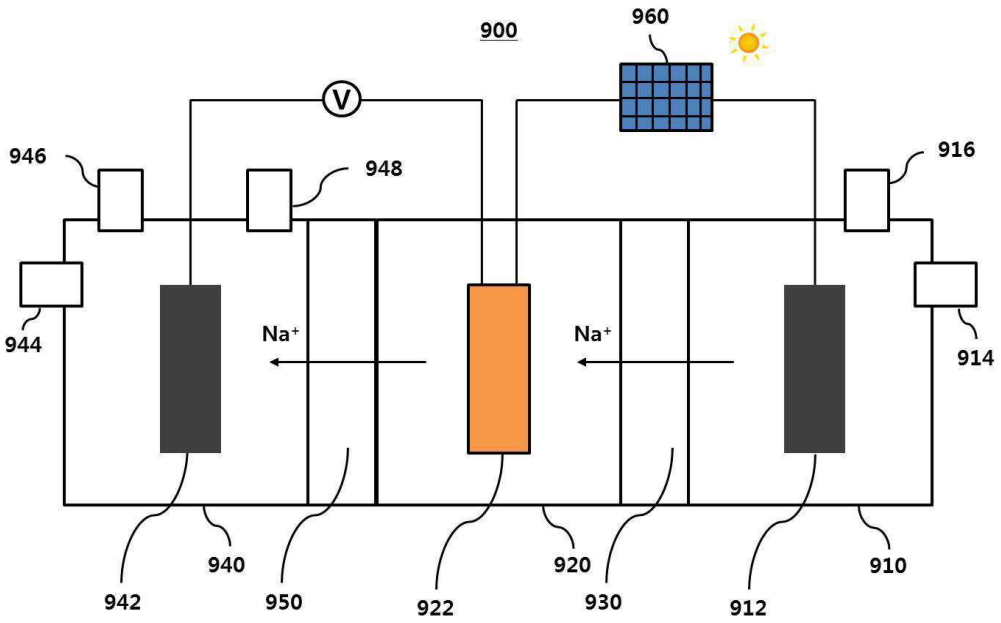
도면7f


A
B
Potential (V)
Time (h)
Charging
Discharging
H2 (μmol)
Faraday efficiency (%)

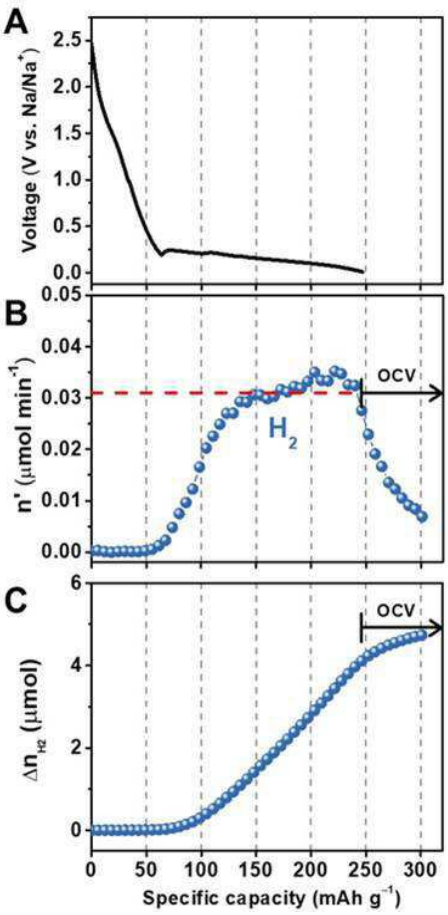
도면8


Faraday efficiency (%)
Discharge current (mA)

도면9


900
960
V
946
948
916
944
Na+
Na+
914
940
920
910
942
950
922
930
912

도면10


A
Voltage (V vs. Na/Na+)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
B
n' (μmol min-1)
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
OCV
H2
C
ΔnH2 (μmol)
6
4
2
0
OCV
0
50
100
150
200
250
300
Specific capacity (mAh g-1)