(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월12일
(11) 등록번호 10-1439080
(24) 등록일자 2014년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/39 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0023020
(22) 출원일자 2013년03월04일
심사청구일자 2013년03월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110045666 A
JP2002252027 A
KR1020120075068 A
JP2005285384 A
전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
최준환
경남 창원시 성산구 동산로 115, 112동 605호 (상남동, 대동아파트)
(74) 대리인
이인행, 양기혁, 김남식, 한윤호

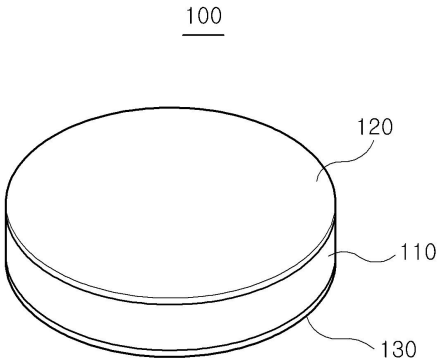
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 **나트륨계 전지의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 고체전해질에 기인한 셀저항을 최대한 감소시키도록 하여 고성능의 나트륨계 전지의 제작을 가능하도록 하고, 캐소드 구성물질 또는 아노드 구성물질이 접하는 고체전해질의 면적을 최대한 확장시킴으로써 작은 부피로도 대용량의 나트륨계 전지를 구현할 수 있도록 하며, 두께를 얇게 하더라도 구조적인 안정성으로 인해 외력에 대한 내구성이 뛰어나도록 하기 위하여, 본 발명의 일 관점에 의하면, 나트륨이온 전도체를 사이에 두고 캐소드영역 및 아노드영역이 인접하여 배치된 단위셀을 복수개로 포함하되, 상기 캐소드영역 및 상기 아노드영역은 일방향으로 연장되는 홈형태를 갖고, 상기 캐소드영역의 단부와 상기 아노드영역의 단부가 교호적으로 막힘과 개방을 반복하도록 형성됨으로써, 상기 캐소드영역의 단부와 상기 아노드영역의 단부가 서로 반대되는 방향으로 개방되는, 고체전해질 구조체를 형성하는 단계; 상기 캐소드영역 및 아노드영역 중 어느 하나 이상에 구성물질을 채우는 단계; 및 상기 캐소드영역과 상기 아노드영역을 제 1 및 제 2 전극체로 각각 밀봉시키되, 상기 제 1 및 제 2 전극체 상에 각각 다수로 형성되는 제 1 및 제 2 전극 집전체가 상기 캐소드영역과 상기 아노드영역에 각각 삽입되도록 하는 단계;를 포함하는, 나트륨계 전지의 제조 방법이 제공된다.

대 표 도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011201010004A-12-2-100
부처명	지식경제부
연구사업명	에너지자원기술개발사업
연구과제명	대용량 전력저장용 Na-base 단전지 제조 및 평가(2/3)
기 여 율	1/1
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2012.07.01 ~ 2013.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

나트륨이온 전도체를 사이에 두고 캐소드영역 및 아노드영역이 인접하여 배치된 단위셀을 복수개로 포함하되, 상기 캐소드영역 및 상기 아노드영역은 일방향으로 연장되는 홈형태를 갖고, 상기 캐소드영역의 단부와 상기 아노드영역의 단부가 교호적으로 막힘과 개방을 반복하도록 형성됨으로써, 상기 캐소드영역의 단부와 상기 아노드영역의 단부가 서로 반대되는 방향으로 개방되는, 고체전해질 구조체를 형성하는 단계;

상기 캐소드영역 및 아노드영역 중 어느 하나 이상에 구성물질을 채우는 단계; 및

상기 캐소드영역과 상기 아노드영역을 제 1 및 제 2 전극체로 각각 밀봉시키되, 상기 제 1 및 제 2 전극체 상에 각각 다수로 형성되는 제 1 및 제 2 전극 집전체가 상기 캐소드영역과 상기 아노드영역에 각각 삽입되도록 하는 단계;

를 포함하는, 나트륨계 전지의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 고체전해질 구조체를 형성하는 단계는,

상기 나트륨이온 구조체에 다수의 홀을 상하로 관통하도록 형성하는 단계; 및

상기 나트륨이온 구조체의 상면과 하면에 대하여, 상기 홀의 단부를 교호적으로 차단하는 단계;

를 포함하는, 나트륨계 전지의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 고체전해질 구조체를 형성하는 단계는,

상기 나트륨이온 구조체에 다수의 홈을 나란하게 형성하는 단계:

상기 다수의 홈에서 막힌 부분을 교호적으로 개방시키는 단계; 및

상기 다수의 홈에서 개방된 부분을 교호적으로 차단시키는 단계;

를 포함하는, 나트륨계 전지의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나트륨이온 전도체가 β''-알루미나 또는 나시콘(NASICON) 중 어느 하나 또는 모두를 포함하도록 하는, 나트륨계 전지의 제조 방법.

청구항 5

다공성 지지체를 사이에 두고 캐소드영역 및 아노드영역이 인접하여 배치된 단위셀을 복수개로 포함하되, 상기 캐소드영역 및 상기 아노드영역은 일방향으로 연장되는 홈형태를 갖고, 상기 캐소드영역의 단부와 상기 아노드영역의 단부가 교호적으로 막힘과 개방을 반복하도록 형성됨으로써, 상기 캐소드영역의 단부와 상기 아노드영역의 단부가 서로 반대되는 방향으로 개방되며, 상기 캐소드영역과 상기 아노드영역 중 어느 하나 또는 모두의 내측에 나트륨이온 전도층이 형성되는, 고체전해질 구조체를 형성하는 단계;

상기 캐소드영역 및 아노드영역 중 어느 하나 이상에 구성물질을 채우는 단계; 및

상기 캐소드영역과 상기 아노드영역을 제 1 및 제 2 전극체로 각각 밀봉시키되, 상기 제 1 및 제 2 전극체 상에 각각 다수로 형성되는 제 1 및 제 2 전극 집전체가 상기 캐소드영역과 상기 아노드영역에 각각 삽입되도록 하는 단계;

를 포함하는, 나트륨계 전지의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 고체전해질 구조체를 형성하는 단계는,

상기 다공성 지지체에 다수의 홀을 상하로 관통하도록 형성하는 단계; 및

상기 다공성 지지체의 상면과 하면에 대하여, 상기 홀의 단부를 교호적으로 차단하는 단계;

를 포함하는, 나트륨계 전지의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 상기 고체전해질 구조체를 형성하는 단계는,

상기 다공성 지지체에 다수의 홈을 나란하게 형성하는 단계:

상기 다수의 홈에서 막힌 부분을 교호적으로 개방시키는 단계; 및

상기 다수의 홈에서 개방된 부분을 교호적으로 차단시키는 단계;

를 포함하는, 나트륨계 전지의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성 지지체가 금속 소재 또는 세라믹 소재로 이루어지도록 하는, 나트륨계 전지의 제조 방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서, 상기 고체전해질 구조체를 형성하는 단계는,

상기 나트륨이온 전도층이 β''-알루미나 또는 나시콘(NASICON) 중 어느 하나 또는 모두를 포함하도록 하는, 나트륨계 전지의 제조 방법.

청구항 10

제 5 항 또는 제 9 항에 있어서, 상기 고체전해질 구조체를 형성하는 단계는,

상기 나트륨이온 전도층을 에어로졸 성막법, 슬립 캐스팅, 슬러리코팅법, 졸-겔법 및 용사코팅법 중 어느 하나 이상의 방법으로 형성하는, 나트륨계 전지의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기 자동차용 또는 대용량 전력용으로 이용될 수 있는 고온형 2차 전지인 나트륨계 전지에 이용될 수 있는 나트륨계 전지의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 나트륨계 전지는 아노드(anode) 구성물질로서 나트륨을 이용하는 2차 전지를 말하며, 대형 2차 전지로서 리튬계 전지에 비해 전력보존시간이 길고 가격경쟁력이 우수한 장점을 가지고 있다.

[0003] 이러한 나트륨계 전지는 크게 나트륨-유황(Na-S)전지 및 나트륨-염화니켈($Na-NiCl_2$)전지를 포함하는데, 나트륨-유황전지는 캐소드(cathode) 구성물질로서 유황을 이용하며, 나트륨-염화니켈 전지는 캐소드 구성물질로서 염화니켈을 이용하는 전지이다. 이중에서 나트륨-유황 전지는 고에너지 밀도 및 고충방전 효율을 가진다. 또한 나트륨-염화니켈 전지는 높은 셀전압, 고출력 밀도, 넓은 작동온도의 범위 및 높은 안정성으로 인하여 전기 자동차용 또는 대용량 저장용 전지로 활용될 수 있다.

[0004] 한편 나트륨은 표준환원전위가 -2.71V로서, 아노드 구성물질로 이용할 경우 2V 이상의 셀전압을 얻을 수 있다. 그러나 나트륨은 물, 공기 등과 격렬하게 반응하여 발화되는 성질을 가지고 있으므로, 이를 아노드 구성물질로 이용하기 위해서는 비수용성 전해질을 이용해야 한다. 이를 위해 고온에서 나트륨을 용융시키고 나트륨 이온을 선택적으로 통과시키는 고체전해질을 이용하여 전지를 구성한다.

[0005] 대표적으로 나트륨 이온이 이동할 수 있는 고체전해질로서, β〃-알루미나(Al_2O_3)가 이용된다. 일반적으로 나트륨계 전지에서 β〃-알루미나는 통상 1~2㎜의 두께를 가지게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나 종래의 나트륨계 전지는 고체전해질을 이용하는 경우, 고체전해질을 통한 나트륨 이온의 이동에 의한 저항은 완전충전시 셀저항의 약 50%에 육박하게 되므로, 고체전해질에 기인한 셀저항을 최대한 감소시킬 필요성이 있다. 또한, 종래의 나트륨계 전지는 캐소드 구성물질이 고체전해질에 접하는 면적의 한계로 인하여 고용량을 구현하는데 어려움이 따르고, 두께를 얇게 할 경우 구조적으로 불안정하여 외력에 의해 쉽게 파손되는 문제점을 가진다.

[0007] 본 발명은 상기한 문제점을 포함하여 야기될 수 있는 한 여러 가지 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 고체전해질에 기인한 셀저항을 최대한 감소시키도록 하여 고성능의 나트륨계 전지의 제작을 가능하도록 하고, 캐소드 구성물질 또는 아노드 구성물질이 접하는 고체전해질의 면적을 최대한 확장시킴으로써 작은 부피로도 대용량의 나트륨계 전지를 구현할 수 있도록 하며, 두께를 얇게 하더라도 구조적인 안정성으로 인해 외력에 대한 내구성이 뛰어나도록 하는 나트륨계 전지의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로서, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것을 아니다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 관점에 의하면, 나트륨이온 전도체를 사이에 두고 캐소드영역 및 아노드영역이 인접하여 배치된 단위셀을 복수개로 포함하되, 상기 캐소드영역 및 상기 아노드영역은 일방향으로 연장되는 홈형태를 갖고, 상기 캐소드영역의 단부와 상기 아노드영역의 단부가 교호적으로 막힘과 개방을 반복하도록 형성됨으로써, 상기 캐소드영역의 단부와 상기 아노드영역의 단부가 서로 반대되는 방향으로 개방되는, 고체전해질 구조체를 형성하는 단계; 상기 캐소드영역 및 아노드영역 중 어느 하나 이상에 구성물질을 채우는 단계; 및 상기 캐소드영역과 상기 아노드셀을 제 1 및 제 2 전극체로 각각 밀봉시키되, 상기 제 1 및 제 2 전극체 상에 각각 다수로 형성되는 제 1 및 제 2 전극 집전체가 상기 캐소드영역과 상기 아노드영역에 각각 삽입되도록 하는 단계; 를 포함하는, 나트륨계 전지의 제조 방법이 제공된다.

[0009] 상기 고체전해질 구조체를 형성하는 단계는, 상기 나트륨이온 구조체에 다수의 홀을 상하로 관통하도록 형성하는 단계; 및 상기 나트륨이온 구조체의 상면과 하면에 대하여, 상기 홀의 단부를 교호적으로 차단하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0010] 상기 고체전해질 구조체를 형성하는 단계는, 상기 나트륨이온 구조체에 다수의 홈을 나란하게 형성하는 단계: 상기 다수의 홈에서 막힌 부분을 교호적으로 개방시키는 단계; 및 상기 다수의 홈에서 개방된 부분을 교호적으로 차단시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0011] 이때 상기 나트륨이온 전도체가 β''-알루미나 또는 나시콘(NASICON) 중 어느 하나 또는 모두를 포함하도록 할 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 관점에 의하면, 다공성 지지체를 사이에 두고 캐소드영역 및 아노드영역이 인접하여 배치된 단위셀을 복수개로 포함하되, 상기 캐소드영역 및 상기 아노드영역은 일방향으로 연장되는 홈형태를 갖고, 상기 캐소드영역의 단부와 상기 아노드영역의 단부가 교호적으로 막힘과 개방을 반복하도록 형성됨으로써, 상기 캐소드영역의 단부와 상기 아노드영역의 단부가 서로 반대되는 방향으로 개방되며, 상기 캐소드영역과 상기 아노드영역 중 어느 하나 또는 모두의 내측에 나트륨이온 전도층이 형성되는, 고체전해질 구조체를 형성하는 단계; 상기 캐소드영역 및 아노드영역 중 어느 하나 이상에 구성물질을 채우는 단계; 및 상기 캐소드영역과 상기 아노드영역을 제 1 및 제 2 전극체로 각각 밀봉시키되, 상기 제 1 및 제 2 전극체 상에 각각 다수로 형성되는 제 1 및 제 2 전극 집전체가 상기 캐소드영역과 상기 아노드영역에 각각 삽입되도록 하는 단계;를 포함하는, 나트륨계 전지의 제조 방법이 제공된다.

[0013] 상기 고체전해질 구조체를 형성하는 단계는, 상기 다공성 지지체에 다수의 홀을 상하로 관통하도록 형성하는 단계; 및 상기 다공성 지지체의 상면과 하면에 대하여, 상기 홀의 단부를 교호적으로 차단하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0014] 상기 고체전해질 구조체를 형성하는 단계는, 상기 다공성 지지체에 다수의 홈을 나란하게 형성하는 단계: 상기 다수의 홈에서 막힌 부분을 교호적으로 개방시키는 단계; 및 상기 다수의 홈에서 개방된 부분을 교호적으로 차단시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0015] 이때 상기 다공성 지지체가 금속 소재 또는 세라믹 소재로 이루어지도록 할 수 있다.

[0016] 또한 상기 나트륨이온 전도층이 β''-알루미나 또는 나시콘(NASICON) 중 어느 하나 또는 모두를 포함하도록 할 수 있다.

[0017] 이때 상기 고체전해질 구조체를 형성하는 단계는, 상기 나트륨이온 전도층을 에어로졸 성막법, 슬립 캐스팅, 슬러리코팅법, 졸-겔법 및 용사코팅법 중 어느 하나 이상의 방법으로 형성할 수 있다.

발명의 효과

[0018] 상기한 바와 같은 본 발명에 따른 나트륨계 전지의 제조 방법에 의하면, 고체전해질에 기인한 셀저항을 최대한 감소시키도록 하여 고성능의 나트륨계 전지의 제작을 가능하도록 하고, 캐소드 구성물질 또는 아노드 구성물질이 접하는 고체전해질의 면적을 최대한 확장시킴으로써 작은 부피로도 대용량의 나트륨계 전지를 구현할 수 있도록 하며, 두께를 얇게 하더라도 구조적인 안정성으로 인해 외력에 대한 내구성이 뛰어나도록 할 수 있다. 또한 이러한 효과에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨계 전지의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체전해질 구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 개략도이다.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 고체전해질 구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 개략도이다.

도 4는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 나트륨계 전지를 도시한 사시도이다.

도 5는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 나트륨계 전지를 분해하여 도시한 사시도이다.

도 6은 본 발명의 제 1 실시예에 따른 나트륨계 전지의 고체전해질 구조체를 도시한 저면 사시도이다.

도 7은 본 발명의 제 1 실시예에 따른 나트륨계 전지의 고체전해질 구조체의 일부를 도시한 평면도이다.

도 8은 본 발명의 제 1 실시예에 따른 나트륨계 전지를 도시한 단면도이다.

도 9는 본 발명의 제 2 실시예에 따른 나트륨계 전지를 도시한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨계 전지의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.

[0022] 도 1, 도 7 및 도 8을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨계 전지의 제조 방법은 고체전해질 구조체를 형성하는 단계(S11)와, 상기 캐소드영역 및 아노드영역 중 어느 하나 이상에 구성물질을 채우는 단계(S12)와, 고체전해질 구조체의 상면과 하면에 제 1 및 제 2 전극체를 각각 설치하는 단계(S13)를 포함할 수 있으며, 도 4 내지 도 8에 도시된 본 발명의 제 1 실시예에 따른 나트륨계 전지(100)를 참조하여 설명하기로 한다.

[0023] 고체전해질 구조체를 형성하는 단계(S11)에 의하면, 나트륨 이온(Na^+)을 통과시킬 수 있는 나트륨이온 전도체(111)를 벽(111a)으로 하여 사이에 두고 캐소드영역(112) 및 아노드영역(113)이 인접하여 배치된 단위셀(112, 113)을 복수개로 포함하되, 캐소드영역(112) 및 아노드영역(113)은 일방향으로 연장되는 홈형태를 갖고, 캐소드영역(112)의 단부와 아노드영역(113)의 단부가 교호적으로 막힘과 개방을 반복하도록 형성됨으로써, 캐소드영역(112)의 단부와 아노드영역(113)의 단부가 서로 반대되는 방향으로 개방되는, 고체전해질 구조체를 형성하도록

한다.

[0024] 고체전해질 구조체를 형성하는 단계(S11)에 의하면, 나트륨이온 전도체(111)가 상면과 하면 중 어느 하나의 면에 캐소드영역(112)들이 개방되도록 형성됨과 아울러, 다른 하나의 면에 아노드영역(113)들이 개방되도록 형성되는 허니컴 구조와 유사한 구조로 이루어질 수 있으며, 나트륨이온 전도체(111)가 β''-알루미나(Al_2O_3) 또는 나시콘(NASICON; $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) 중 어느 하나 또는 모두를 포함하도록 할 수 있다.

[0025] 다음, 캐소드영역 및 아노드영역 중 어느 하나 이상에 구성물질(114, 115) 을 채운다(S12). 캐소드영역(112)에 채워지는 캐소드 구성물질(114) 및 아노드영역(113)에 채워지는 아노드 구성물질(115)은 전지의 종류에 따라 다양한 실시예가 가능하다.

[0026] 예를 들어, 나트륨(Na)-염화니켈($NiCl_2$) 전지의 경우, 캐소드영역(112)에는 캐소드 구성물질(114)로서, Ni 및 NaCl을 나트륨 전도성 염(salt), 예를 들어, $NaAlCl_4$와 혼합하여 채울 수 있다. 외부 가열장치를 이용하여 $NaAlCl_4$을 용융시키게 되며, 이러한 용융된 $NaAlCl_4$은 전지의 운전온도에서 용융된 액상으로 존재하면서 캐소드영역(112) 내에서 나트륨 이온의 전도체 역할을 수행하게 된다. 충전반응시 Ni은 NaCl과 반응하여 $NiCl_2$를 형성하며, NaCl로부터 분해된 나트륨 이온은 나트륨이온 전도체(111)를 통과하여 비어있는 아노드영역(113)으로 이동한 후 액상으로 되면서 아노드영역(113)에 용융 나트륨이 채워지게 할 수 있다. 따라서 나트륨-염화니켈 전지의 경우에는 아노드 영역(113)에 별도로 아노드 구성물질인 용융 나트륨을 별도로 채우지 않고, 전지가 구성된 후 충전반응을 통해 채울 수 있다.

[0027] 위에서는 캐소드 구성물질을 구성하는 금속으로 Ni이 예시되었으나, 다른 예로서 NaCl와 반응하여 염화물(M_xCl_y, M은 금속원소)을 형성할 수 있는 금속, 예를 들어, Fe, Zn, 기타 그 외 천이금속 등이 이용될 수 있다.

[0028] 또 다른 예로서, NaS 계열 전지의 경우에는 아노드영역(113)에 아노드 구성물질인 용융 나트륨을 채우고, 캐소드영역(112)에는 캐소드 구성물질로서 황을 포함하는 물질, 예를 들어 카본에 황이 함침된 것과 같은 물질을 채울 수 있다.

[0029] 한편, 전지의 종류에 따라 캐소드영역(112) 및/또는 아노드영역(113)에는 물질간의 전기화학적 반응을 안정화시키거나 활성화시키기 위한 여러 종류의 첨가제가 더 채워질 수 있다.

[0030] 제 1 및 제 2 전극체를 각각 설치하는 단계(S13)에 의하면, 캐소드영역(112)과 아노드영역(113)을 제 1 및 제 2 전극체(120,130)로 각각 밀봉시키되, 제 1 및 제 2 전극체(120,130)에 각각 다수로 형성되는 제 1 및 제 2 전극집전체(121,131)가 캐소드영역(112)과 아노드영역(113)에 각각 삽입되도록 한다. 이때, 제 1 및 제 2 전극체(120,130)가 캐소드영역(112)과 아노드영역(113)을 밀봉시키도록 고체전해질 구조체(110)의 양측면, 구체적으로는 나트륨이온 전도체(111)의 상면과 하면에 내화학성 또는 내열성을 가진 접합제로 접합되거나, 볼트나 스크루 등의 체결에 의해 고정되거나, 실링을 가능하도록 클램프링 등의 고정부재를 사용하여 고정될 수 있다.

[0031] 경우에 따라 전지구성을 완성하기 위하여 상기한 단계(S11~S13)들을 마치면, 충전반응을 일으키는 단계(S14)를 수행할 수 있다. 예를 들어, 나트륨-염화니켈 전지의 경우에는 상술한 바와 같이 가열원에 의해 $NaAlCl_4$를 용융시킨 후 충전반응을 일으켜서, Ni이 $NiCl_2$이 되고, 이때 분해된 나트륨 이온이 나트륨이온 전도체(111)를 통과하여 비어있는 아노드영역(113)으로 이동한 후 액상으로 되면서 아노드영역(113)에 용융 나트륨이 채워지도록 하고, 아노드영역(113)에 용융 나트륨이 채워지면 전지로서 사용할 수 있게 된다.

[0032] 한편, 충전반응을 일으키는 단계(S14) 전 또는 후에는 나트륨계 전지(100)의 조립체 외부에 전기히터 등의 가열원이 장착되도록 조립될 수 있으며, 이들의 조립을 마친 결과물을 케이싱이나 하우징에 의해 외부가 보호되도록 패키징을 수행할 수 있다.

[0033] 본 발명의 다른 실시예에 따른 나트륨계 전지의 제조 방법은, 도 9에 도시된 본 발명의 제 2 실시예에 따른 나트륨계 전지(200)를 제조하기 위한 방법으로서, 상기한 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨계 전지의 제조 방법에서와 마찬가지로 고체전해질 구조체를 형성하는 단계(S11)와, 상기 캐소드영역 및 아노드영역 중 어느 하나 이상에 구성물질을 채우는 단계(S12)와, 고체전해질 구조체의 상면과 하면에 제 1 및 제 2 전극체를 각각 설치하는 단계(S13)를 포함하고, 나아가서 충전 반응을 일으키는 단계(S14)를 더 포함하는데, 고체전해질 구조체를 형성하는 단계(S11)를 제외한 다른 단계(S12~S14)들은 본 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨계 전지의 제조 방법과 동일 내지 유사하므로, 이와 상이한 단계에 대해서만 설명하기로 한다.

[0034] 본 실시예에서 고체전해질 구조체를 형성하는 단계(S11)는 본 발명의 제 2 실시예에 따른 나트륨계 전지(200)를 구성하는 고체전해질 구조체(210)를 형성하기 위한 단계로서, 다공성 지지체(211)를 사이에 두고 캐소드영역(212) 및 아노드영역(213)이 인접하여 배치된 단위셀(212, 213)을 복수개로 포함하되, 캐소드영역(212) 및 아노드영역(213)은 일방향으로 연장되는 홈형태를 갖고, 캐소드영역(212)의 단부와 아노드영역(213)의 단부가 교호적으로 막힘과 개방을 반복하도록 형성됨으로써, 캐소드영역(212)의 단부와 아노드영역(213)의 단부가 서로 반대되는 방향으로 개방되며, 캐소드영역(212)과 아노드영역(213) 중 어느 하나 또는 모두의 내측에 나트륨이온 전도층(214)이 형성되는, 고체전해질 구조체(210)을 형성할 수 있다.

[0035] 또한 본 실시예에서 고체전해질 구조체를 형성하는 단계(S11)는 다공성 지지체(211)가 상면과 하면 중 어느 하나의 면에 캐소드영역(212)들이 개방되도록 형성됨과 아울러, 다른 하나의 면에 아노드영역(213)들이 개방되도록 형성되는 허니컴과 유사한 구조로 이루어지도록 할 수 있고, 다공성 지지체(211)가 금속 소재 또는 세라믹 소재로 이루어지도록 할 수 있으며, 나트륨이온 전도층(214)이 β''-알루미나 또는 나시콘(NASICON) 중 어느 하나 또는 모두를 포함하도록 할 수 있다.

[0036] 나트륨이온 전도층(214)은 코팅법에 의해 다공성 지지체(211)에 형성될 수 있는데, 이러한 코팅법으로서 나트륨이온 전도소재의 분말, 예를 들어 β''-알루미나 분말 또는 나시콘(NASICON) 분말을 용매에 현탁시켜 용액을 제조하고, 이러한 용액에 다공성 지지체(211)를 담구거나, 이러한 용액을 다공성 지지체(211) 일면에 도포하는 슬러리 코팅법, 또는 콜로이드나 무기물 단분자들이 현탁된 졸(sol)을 점도가 낮은 겔(gel) 상태에서 열처리하여 나트륨이온 전도층(211)을 코팅하는 졸-겔법 등이 이용될 수 있다.

[0037] 또 다른 방법으로 나트륨이온 전도소재의 분말을 고온 플라즈마 내에서 용융시킨 후, 다공성 지지체(211)의 일면으로 고속 분사시켜서, 나트륨이온 전도층(211)을 형성하는 용사코팅법이 활용될 수 있으며, 보다 치밀한 구조의 나트륨이온 전도층(214)이 요구되는 경우에는 에어로졸 성막법(aerosol deposition)이 이용될 수 있다.

[0038] 본 발명에 이용될 수 있는 코팅방법은 상술한 방법에 한정되지 않으며, 이 외에도 나트륨이온 전도층(214)을 형성할 수 있는 방법, 예를 들어 슬립 캐스팅을 이용하여 형성하는 것도 가능하다.

[0039] 이러한 나트륨이온 전도층(214)은 상술한 코팅법의 여러 공정변수를 조절하여 다양한 두께로 조절할 수 있으며, 예를 들어 5 ~ 500㎛ 두께 범위에서 형성할 수 있다. 이러한 두께범위는 종래의 수 ㎜ 두께를 가지는 나트륨이온 전도부재에 비해 현저하게 낮은 두께에 해당되며, 따라서 나트륨 이온의 이동 거리가 크게 감소하게 된다. 이로 인해 종래에 비해 나트륨 이온 전도에 의한 셀저항 성분이 크게 감소하여 나트륨계 전지(200)의 성능 향상에 크게 기여할 수 있다.

[0040] 상기한 본 발명의 실시예들에 따른 나트륨계 전지의 제조 방법에 있어서, 고체전해질 구조체를 형성하는 단계(S11)는 도 2에 도시된 바와 같이, 나트륨이온 전도체 또는 다공성 지지체(10)에 다수의 홀(20)을 상하로 관통하도록 형성한 후, 나트륨이온 전도체 또는 다공성 지지체(10)의 상면과 하면에 대하여, 홀(20)의 단부를 교호적으로 차단하도록 차단부(11)를 형성하여, 나트륨이온 전도체 또는 다공성 지지체(10)에 캐소드영역과 아노드영역이 교호적으로 형성되는 독립된 공간을 형성하도록 할 수 있다. 또한 도 3에 도시된 바와 같이, 나트륨이온 전도체 또는 다공성 지지체(30)에 다수의 홈(40)을 나란하게 형성한 다음, 다수의 홈(40)에서 막힌 부분을 교호적으로 개방시킨 후, 다수의 홈(40)에서 개방된 부분을 교호적으로 차단시키도록 차단부(31)를 형성하여, 나트륨이온 전도체 또는 다공성 지지체(30)에 캐소드영역과 아노드영역이 교호적으로 형성되는 독립된 공간을 형성하도록 할 수 있다.

[0041] 본 발명의 실시예들에 따른 나트륨계 전지의 제조 방법에 의해 제조되는 고체전해질 구조체와 나트륨계 전지의 구조를 보다 상세히 설명하기 위하여, 본 발명에 따른 고체전해질 구조체와 이를 가지는 나트륨계 전지를 설명하면 다음과 같다.

[0042] 도 4는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 나트륨계 전지를 도시한 사시도이고, 도 5는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 나트륨계 전지를 분해하여 도시한 사시도이고, 도 6은 본 발명의 제 1 실시예에 따른 나트륨계 전지의 고체전해질 구조체를 도시한 저면사시도이다.

[0043] 도 4 내지 도 6을 참조하면, 본 발명의 제 1 실시예에 따른 나트륨계 전지의 고체전해질 구조체(110)는 나트륨계 전지(100)를 위한 구조체로서, 캐소드 구성물질(114; 도 8에 도시)과 아노드 구성물질(115; 도 8에 도시)을 서로 분리시키고, 나트륨 이온(Na^+)만을 선택적으로 투과시키도록 하는 분리막 역할을 수행하게 되는데, 나트륨이온 전도체(111)와, 캐소드영역(112) 및 아노드영역(113)을 포함할 수 있다.

[0044] 도 7 및 도 8을 참조하면, 본 발명의 제 1 실시예에 따른 나트륨계 전지의 고체전해질 구조체(110)는 나트륨 이온(Na^+)을 통과시킬 수 있는 나트륨이온 전도체(111)를 벽(111a)으로 하여 사이에 두고 캐소드영역(112) 및 아노드영역(113)이 인접하여 배치된 단위셀(112, 113)을 복수개로 포함하되, 캐소드영역(112) 및 아노드영역(113)은 일방향으로 연장되는 홈형태를 갖고, 캐소드영역(112)의 단부와 아노드영역(113)의 단부가 교호적으로 막힘과 개방을 반복하도록 형성됨으로써, 캐소드영역(112)의 단부와 아노드영역(113)의 단부가 서로 반대되는 방향으로 개방되는, 고체전해질 구조체를 형성하도록 한다.

[0045] 나트륨이온 전도체(111)는 집적도를 높이기 위하여, 상면과 하면 중 어느 하나의 면에 캐소드영역(112)들이 개방되도록 형성됨과 아울러, 다른 하나의 면에 아노드영역(113)들이 개방되도록 형성되는 허니컴과 유사한 구조로 이루어질 수 있다. 본 실시예에서처럼 캐소드영역(112)과 아노드영역(113)의 횡단면이 사각형으로 이루어질 수 있으며, 이에 한하지 않고, 횡단면이 원형 또는 육각형 등의 다각형을 비롯하여 다양한 형상을 가질 수 있다.

[0046] 나트륨이온 전도체(111)는 나트륨 이온을 선택적으로 통과시킬 수 있는 부재로서, 예컨대 β''-알루미나((Al_2O_3)) 또는 나시콘(NASICON; $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) 중 어느 하나 또는 모두를 포함할 수 있다.

[0047] 본 실시예에서처럼 캐소드영역(112)은 나트륨이온 전도체(111)의 상면을 개방시키도록 형성될 수 있고, 아노드영역(113)은 나트륨이온 전도체(111)의 하면을 개방시키도록 형성될 수 있는데, 캐소드영역(112)과 아노드영역(113)은 그 형성 위치를 서로 달리하여 하면과 상면을 각각 개방시키도록 형성될 수도 있다. 또한 캐소드영역(112)과 아노드영역(113)에는 캐소드 구성물질(114)과 아노드 구성물질(115)이 각각 채워질 수 있다.

[0048] 도 9는 본 발명의 제 2 실시예에 따른 나트륨계 전지를 도시한 단면도이다.

[0049] 도 9를 참조하면, 본 발명의 제 2 실시예에 따른 나트륨계 전지의 고체전해질 구조체(210)는 다공성 지지체(211)를 사이에 두고 캐소드영역(212) 및 아노드영역(213)이 인접하여 배치된 단위셀(212, 213)을 복수개로 포함하되, 캐소드영역(212) 및 아노드영역(213)은 일방향으로 연장되는 홈형태를 갖고, 캐소드영역(212)의 단부와 아노드영역(213)의 단부가 교호적으로 막힘과 개방을 반복하도록 형성됨으로써, 캐소드영역(212)의 단부와 아노드영역(213)의 단부가 서로 반대되는 방향으로 개방되며, 캐소드영역(212)과 아노드영역(213) 중 어느 하나 또는 모두의 내측에 나트륨이온 전도층(214)이 형성될 수 있다.

[0050] 다공성 지지체(211)는 상면과 하면 중 어느 하나의 면에 캐소드영역(212)들이 개방되도록 형성됨과 아울러, 다른 하나의 면에 아노드영역(213)들이 개방되도록 형성되는 허니컴 구조와 유사한 구조로 이루어질 수 있다.

[0051] 본 발명의 제 2 실시예에 따른 나트륨계 전지의 고체전해질 구조체(210)는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 나트륨계 전지의 고체전해질 구조체(110)에 포함되는 나트륨이온 전도체(111) 전부가 나트륨 이온의 선택적 통과를 허용하는 것과는 달리, 나트륨 이온 등의 비선택적 통과를 허용하도록 다공성 재질 또는 구조로 이루어지는 다공성 지지체(211)의 일부에 나트륨 이온의 선택적 통과를 허용하는 나트륨이온 전도층(214)이 형성된다. 따라서, 고체전해질 구조체(210)를 통해 나트륨 이온이 캐소드영역(212)과 아노드영역(213) 사이를 이동하는 경우, 나트륨 이온은 고체전해질 구조체(210)의 나트륨이온 전도층(214)을 통과한 다음 다공성 지지체(211)를 통과하거나, 역으로 다공성 지지체(211)를 통과한 후에 나트륨이온 전도층(214)을 통과할 수 있다.

[0052] 다공성 지지체(211)는 나트륨계 전지를 제조하는 과정에서 가해질 수 있는 여러 종류의 외력에 대해서 충분히 견딜 수 있는 재질 및 두께를 가진다. 또한 다공성 지지체(211)는 나트륨 이온의 이동이 원활하게 일어나기 위한 이동경로로서, 충분한 기공도를 가진다. 즉 다공성 지지체(211)는 내부에 다수의 기공을 가지고 있으며, 이러한 기공들이 서로 연결되어 나트륨 이온이 용이하게 이동할 수 있는 이동경로를 제공하게 된다.

[0053] 나트륨이온 전도층(214)은 캐소드영역(212) 및 아노드영역(213) 중 어느 하나 또는 모두의 내측에 코팅 방법 등에 의해 형성될 수 있는데, 본 실시예에서는 일례로서 캐소드영역(212) 내측에만 형성됨을 나타내었으며, 본 발명의 기술적 사상이 이에 한정되는 것은 아니며, 아노드영역(213)의 내측에만 형성되거나, 캐소드영역(212) 및 아노드영역(213) 모두의 내측에 형성되거나, 캐소드영역(212)의 내측을 포함하는 부분에 형성되거나, 아노드영역(213)의 내측을 포함하는 부분에 형성될 수 있다. 또한 이러한 나트륨이온 전도층(214)은 β''-알루미나 또는 나시콘(NASICON) 중 어느 하나 또는 모두를 포함할 수 있다.

[0054] 도 4 내지 도 8을 참조하면, 본 발명의 제 1 실시예에 따른 나트륨계 전지(100)는 고체전해질 구조체(110)와, 캐소드 구성물질(114) 및 아노드 구성물질(115)과, 제 1 및 제 2 전극체(120,130)를 포함할 수 있는데, 여기서 고체전해질 구조체(110)는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 나트륨계 전지의 고체전해질 구조체(110)와 동일하므

로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0055] 제 1 및 제 2 전극체(120,130)는 니켈, 철 등의 전도성 재질로 이루어질 수 있고, 캐소드영역(112)과 아노드영역(113)에 각각 삽입되기 위한 제 1 및 제 2 전극 집전체(121,131)가 각각 다수로 형성되고, 캐소드영역(112)과 아노드영역(113)을 각각 밀봉시키도록 하는데, 본 실시예에서처럼 고체전해질 구조체(110)의 상면과 하면, 구체적으로는 나트륨이온 전도체(111)의 상면과 하면에 각각 설치될 수 있다.

[0056] 제 1 전극체(120)는 일례로 판상 구조를 가지고서 캐소드영역(112) 각각에 대응하도록 다수의 제 1 전극 집전체(121)가 수직되게 형성되어 있으며, 제 2 전극체(130)는 일례로 판상 구조를 가지고서 아노드영역(113) 각각에 대응하도록 다수의 제 2 전극 집전체(131)가 수직되게 형성되어 있다.

[0057] 제 1 및 제 2 전극체(120,130)는 캐소드영역(112)과 아노드영역(113) 각각을 밀봉시키도록 고체전해질 구조체(110)의 양측면에 내화학성 또는 내열성을 가진 접합제로 접합되거나, 볼트나 스크루 등의 체결에 의해 고정되거나, 실링을 가능하도록 하는 클램프링 등의 고정부재를 사용하여 고정될 수 있으며, 이 밖에도 다양한 방식에 의해 캐소드영역(112)과 아노드영역(113) 각각을 밀봉시키도록 설치될 수 있다.

[0058] 도 9를 참조하면, 본 발명의 제 2 실시예에 따른 나트륨계 전지(200)는 고체전해질 구조체(210)와, 캐소드 구성물질(215) 및 아노드 구성물질(216)과, 제 1 및 제 2 전극체(220,230)를 포함할 수 있는데, 여기서 고체전해질 구조체(210)는 본 발명의 제 2 실시예에 따른 나트륨계 전지의 고체전해질 구조체(210)와 동일하고, 캐소드 구성물질(215) 및 아노드 구성물질(216)과 제 1 및 제 2 전극체(220,230)는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 나트륨계 전지(100)의 캐소드 구성물질(114) 및 아노드 구성물질(115)과 제 1 및 제 2 전극체(120,130)와 동일하므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0059] 한편 본 발명의 제 1 및 제 2 실시예에 따른 나트륨계 전지(100,200)는 고온전지로서, 외부에 열을 공급하는 전기히터 등의 가열원이 장착될 수 있으며, 케이싱이나 하우징에 의해 외부가 보호되도록 감싸여질 수 있다.

[0060] 이와 같은 나트륨계 전지의 일례인 나트륨-염화니켈 전지 방전시, 전지 반응은 아래 반응식 1과 같으며, 캐소드영역 및 아노드영역에서는 각각 아래 반응식 2 및 반응식 3과 같은 반응이 일어나게 된다. 충전시 전지 반응은 이와 반대로 일어나게 된다.

[0061] [반응식 1]

[0062] $NiCl_2 + 2Na \rightarrow 2NaCl + Ni \quad E = 2.58V$

[0063] [반응식 2]

[0064] $NiCl_2 + 2Na^+ + 2e^- \rightarrow Ni + 2NaCl$

[0065] [반응식 3]

[0066] $2Na \rightarrow 2Na^+ + 2e^-$

[0067] 이와 같이, 본 발명에 따른 나트륨계 전지의 제조 방법에 의하면, 고체전해질 구조체를 통과하는 나트륨 이온의 이동거리인 나트륨이온 전도층의 두께가 종래에 비해 현저하게 낮아 종래에 비해 낮은 셀저항을 나타내게 되고, 이로 인해 고체전해질에 기인한 셀저항을 최대한 감소시키도록 하여 고성능의 나트륨계 전지의 제조를 가능하도록 한다.

[0068] 또한 캐소드 구성물질이나 아노드 구성물질이 접하는 고체전해질의 면적을 최대한 확장시킴으로써 작은 부피로도 대용량의 나트륨계 전지를 구현할 수 있도록 하며, 두께를 얇게 하더라도 구조적인 안정성으로 인해 외력에 대한 내구성이 뛰어난 나트륨계 전지의 제조를 가능하도록 한다.

[0069] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

[0070] 110 : 고체전해질 구조체 111 : 나트륨이온 전도체

112 : 캐소드영역 113 : 아노드영역

114 : 캐소드 구성물질 115 : 아노드 구성물질

120 : 제 1 전극체 121 : 제 1 전극 집전체

130 : 제 2 전극체 131 : 제 2 전극 집전체

210 : 고체전해질 구조체 211 : 나트륨이온 전도체

211a : 다공성 지지체 211b : 나트륨이온 전도층

212 : 캐소드영역 213 : 아노드영역

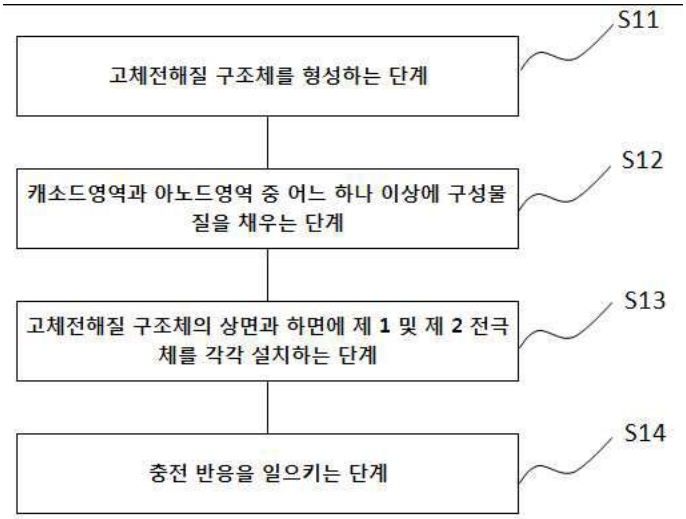
214 : 캐소드 구성물질 215 : 아노드 구성물질

220 : 제 1 전극체 221 : 제 1 전극 집전체

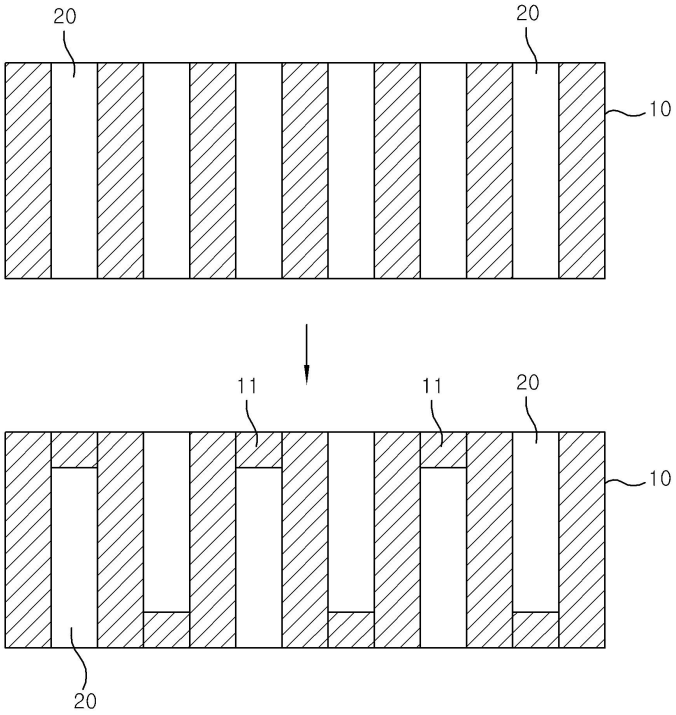
230 : 제 2 전극체 231 : 제 2 전극 집전체

도면

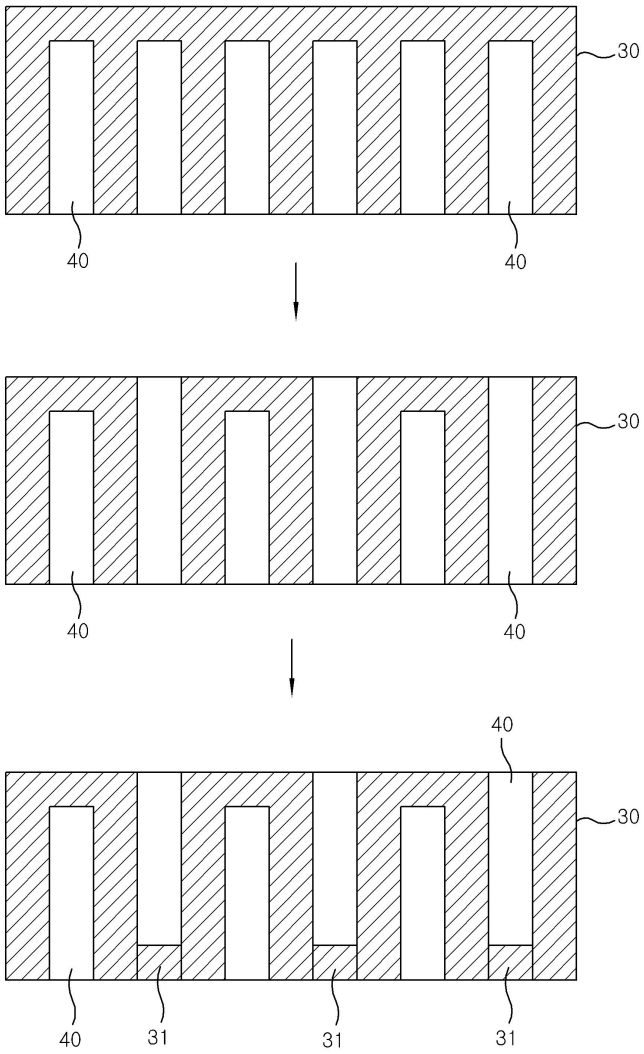
도면1



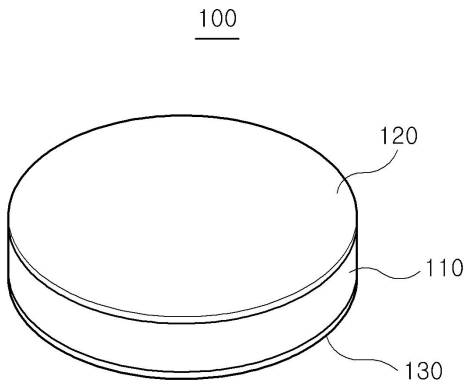
도면2



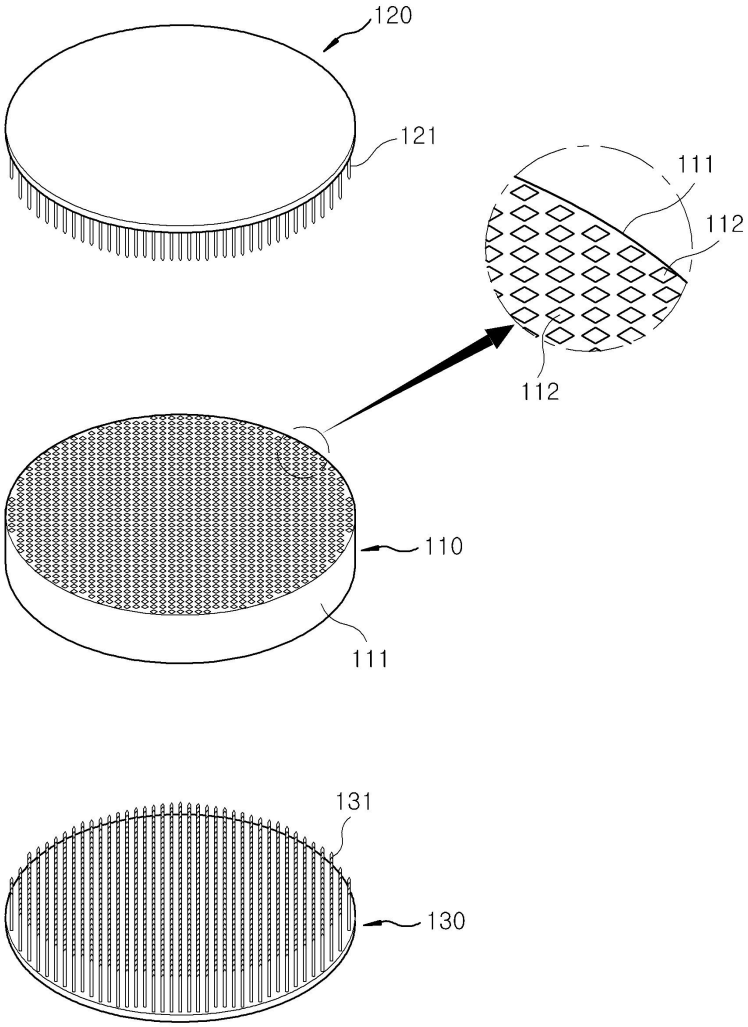
도면3



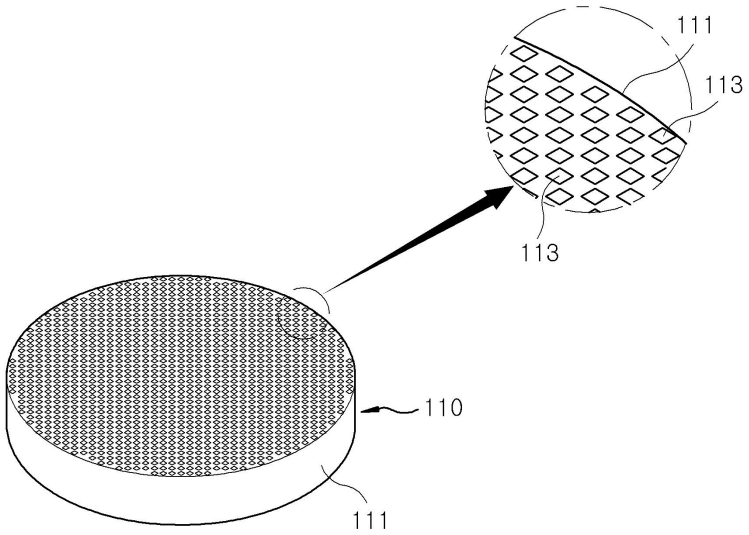
도면4



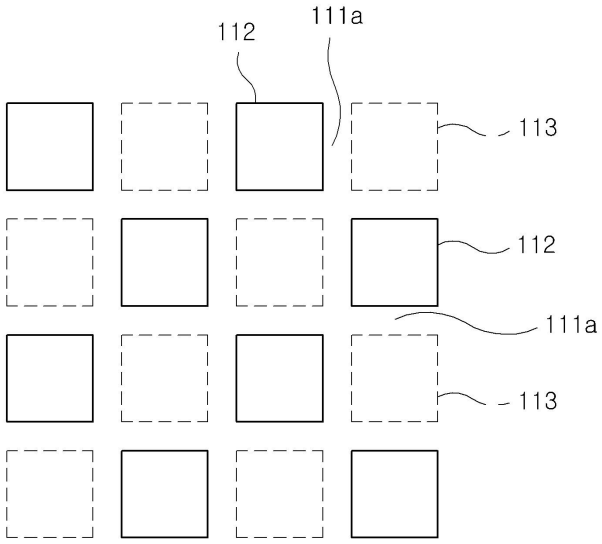
도면5



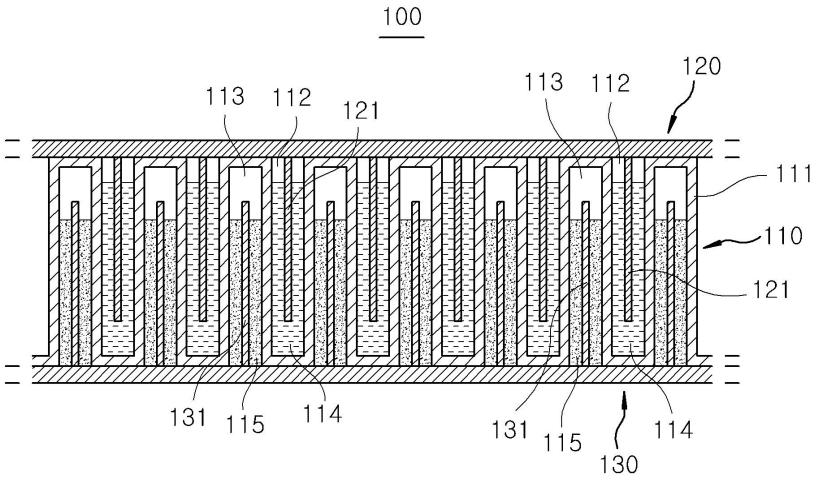
도면6



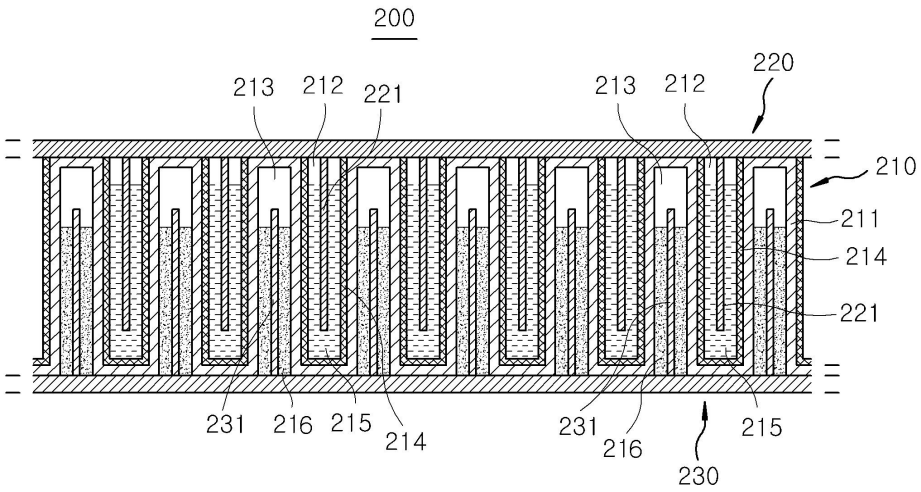
도면7



도면8


100
113
112
121
113
112
120
111
110
121
131
115
114
131
115
114
130

도면9


200
213
212
221
213
212
220
210
211
214
221
231
216
215
214
231
216
215
230