



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0082535
(43) 공개일자 2022년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/36 (2006.01)
H01M 12/08 (2015.01) H01M 6/18 (2006.01)
H01M 6/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0172518
(22) 출원일자 2020년12월10일
심사청구일자 2020년12월10일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김영식
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
고우석
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
김중우
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
(74) 대리인
특허법인지원

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 다공성층을 포함하는 해수전지용 고체 전해질 제조방법

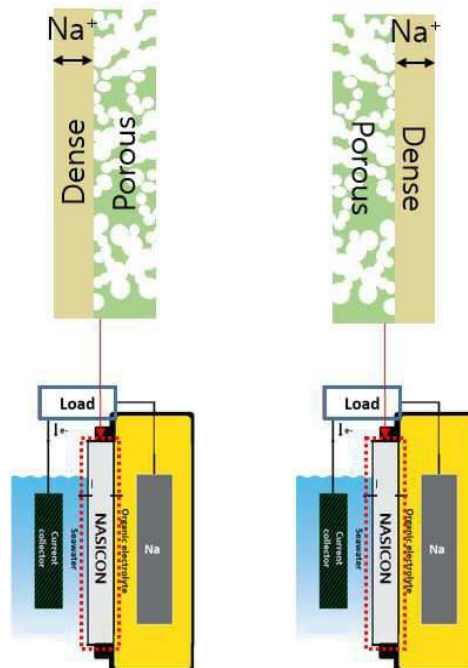
(57) 요약

본 발명은 다공성층을 포함하는 해수전지용 고체 전해질 제조방법에 관한 것으로 보다 구체적으로는 1) 고체 전해질 분말, 분산제, 결합제 및 용매를 포함하는 제1슬러리, 세라믹 분말, 고분자 수지, 분산제, 결합제 및 용매를 포함하는 제2슬러리, 탄소물질, 분산제, 결합제 및 용매를 포함하는 제3슬러리를 준비하는 단계; 2) 상기 제1

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2

Porous/dense 다층 고체전해질



슬러리를 적층하여 치밀(dense) 층을 형성하는 단계; 3) 상기 제1슬러리 위에 상기 제2슬러리를 적층하여 다공성(porous) 층을 형성하는 단계; 4) 상기 다공성층에 형성된 기공 부위를 제3슬러리로 채우는 단계; 5) 상기 치밀층 및 다공성층을 포함하는 그린 몸체(green body)를 경화시키는 단계; 및 6) 상기 경화된 그린 몸체를 소결하여 제3슬러리를 제거하는 단계를 포함하는 해수전지용 고체 전해질 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 해수전지용 고체 전해질은 얇은 치밀(Dense) 층과 기계적 강도를 보충해 줄 다공성층을 포함하고 있어 기계적 강도를 보충하고, Na 이온 통로 길이를 최소화하여 저항을 최소화할 수 있는 장점이 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 12/08 (2019.01)

H01M 6/18 (2013.01)

H01M 6/34 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

H01M 2300/0094 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 제1슬러리, 제2슬러리 및 제3슬러리는 준비하는 단계,
 - 제1슬러리는 고체 전해질 분말, 분산제, 결합제 및 용매를 포함하고,
 - 제2슬러리는 세라믹 분말, 고분자 수지, 분산제, 결합제 및 용매를 포함하고,
 - 제3슬러리는 탄소물질, 분산제, 결합제 및 용매를 포함함;
- 2) 상기 제1슬러리를 적층하여 치밀(dense) 층을 형성하는 단계;
- 3) 상기 제1슬러리 위에 상기 제2슬러리를 적층하여 다공성(porous) 층을 형성하는 단계;
- 4) 상기 다공성층에 형성된 기공 부위를 제3슬러리로 채우는 단계;
- 5) 상기 치밀층 및 다공성층을 포함하는 그린 몸체(green body)를 경화시키는 단계; 및
- 6) 상기 경화된 그린 몸체를 소결하여 제3슬러리를 제거하는 단계를 포함하는 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 단계 2) 및 단계 4)는 0 ~ 300℃에서 수행되는 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 다공성층의 다공율은 다공성층 부피 대비 5 ~ 20%인 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 단계 5)는 O₂ 기체 분위기하에서 약 1000 ~ 1500℃에서 수행되는 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 고체 전해질 분말은 나시콘(NASICON), 나트륨베타알루미나(Na-β-Alumina) 또는 리튬이온전도체인 리튬란타넘타타네이트(lithium lanthanum titanate, LLT) 중 어느 하나인 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 분산제는 글리세릴 트리올레이트(glycerol trioleate), 피시오일(Fish oil) 또는 포스페이트 에스테르(Phosphate ester), 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나인 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 결합제는 폴리비닐부티랄(polyvinyl butyral), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol) 또는 폴리아크릴레이트 에스테르(polyacrylate esters), 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나인 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 용매는 물, 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE), 에틸알코올(ethyl alcohol, EtOH), IPA(Isopropyl alcohol), 톨루엔(toluene) 또는 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone, MEK), 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나인 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 세라믹 분말은 Al_2O_3 , ZrO_2 , AlN, SiC 및 Si_3N_4 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질인 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 고분자 수지는 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), COC(고리형 올레핀 고분자), EVOH(에틸렌비닐알코올), PA(폴리아미드), PE(폴리에틸렌), PES(폴리에테르설폰), PEI(폴리에테르이미드), PP(폴리프로필렌), PPE(폴리프로필렌에테르), PPS(폴리페닐렌설파이드), PVC(폴리염화비닐), PVDF(폴리불화비닐리덴)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질인 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 탄소물질은 그래핀(graphene), 산화그래핀(GO; graphene oxide), 탄소나노튜브(CNT; carbon nanotube), 흑연, 탄소섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질인 해수전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의하여 제조된 해수전지용 고체 전해질.

청구항 13

제12항의 고체 전해질을 포함하는 해수전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성층을 포함하는 해수전지용 고체 전해질 제조방법에 관한 것으로 보다 구체적으로는 1) 고체 전해질 분말, 분산제, 결합제 및 용매를 포함하는 제1슬러리, 세라믹 분말, 고분자 수지, 분산제, 결합제 및 용매를 포함하는 제2슬러리, 탄소물질, 분산제, 결합제 및 용매를 포함하는 제3슬러리를 준비하는 단계; 2) 상기 제1슬러리를 적층하여 치밀(dense) 층을 형성하는 단계; 3) 상기 제1슬러리 위에 상기 제2슬러리를 적층하여 다공성(porous) 층을 형성하는 단계; 4) 상기 다공성층에 형성된 기공 부위를 제3슬러리로 채우는 단계; 5) 상기 치밀층 및 다공성층을 포함하는 그린 몸체(green body)를 경화시키는 단계; 및 6) 상기 경화된 그린 몸체를 소결하여 제3슬러리를 제거하는 단계를 포함하는 해수전지용 고체 전해질 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 재생 가능한 에너지원의 효과적 사용은 지속 가능한 사회를 달성하기 위해 해결해야 할 가장 필수적인 문제들 중 하나이다. 바람, 태양, 수력, 바이오 매스 및 지열 에너지와 같은 재생 가능 에너지원은 안정적으로 전기를 생산하지 못한다. 결과적으로, 현재 에너지 소비를 충족시킬 수 있는 일관된 전력 공급 장치에 간헐적으로 발생하는 에너지를 축적하기 위해서는 대규모 에너지 저장 장치가 필수적이며, 고 에너지 리튬-이온 배터리가 솔루션으로 기여할 것으로 예상된다. 그러나 리튬 비용의 증가에 따라 최근 해수 전지가 대규모 용도로 기존의 리튬 이온 배터리 기술을 대체할 수 있는 저비용/고효율 기술로 간주됨에 따라, 해수 전지에 대한 연구 및 개발 시도가 활성화되었다.

[0003] 해수 배터리는 리튬-이온, 리튬-폴리머 등 현재 광범위하게 사용되고 있는 기존 배터리 대비 2배의 용량의 전기를 제공하거나 혹은 절반의 크기에 동일한 용량의 전기를 공급하는 것이 가능하며, 반복적인 충전 및 방전에 의한 성능저하가 유발되지 않고, 외부충격으로 인한 폭발의 위험성이 존재하지 않는 장점을 가지며, 전량 수입에 의존하는 리튬을 필요로 하지 않으므로 기술 독립성 측면에서도 상당한 의미가 있다.

[0004] 그러나 해수전지의 출력은 음극과 양극을 분리하는 고체 전해질을 통한 나트륨 이온의 전달능에 의해 크게 영향을 받는다. 따라서 배터리의 출력 등의 성능을 높이기 위한 하나의 방안으로서 고체 전해질에 대한 연구의 중요성이 크게 증가하고 있다. 무엇보다도 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

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2052625호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 다공성층을 포함하는 해수전지용 고체 전해질을 제조하기 위한 제조방법을 제공한다.

[0007] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기 발명의 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 해석될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 구현 예에서는 다공성층을 포함하는 해수전지용 고체 전해질 제조방법을 제공하며, 상기 제조방법은 1) 고체 전해질 분말, 분산제, 결합제 및 용매를 포함하는 제1슬러리, 세라믹 분말, 고분자 수지, 분산제, 결합제 및 용매를 포함하는 제2슬러리, 탄소물질, 분산제, 결합제 및 용매를 포함하는 제3슬러리를 준비하는 단계; 2) 상기 제1슬러리를 적층하여 치밀(dense) 층을 형성하는 단계; 3) 상기 제1슬러리 위에 상기 제2슬러리를 적층하여 다공성(porous) 층을 형성하는 단계; 4) 상기 다공성층에 형성된 기공 부위를 제3슬러리로 채우는 단계; 5) 상기 치밀층 및 다공성층을 포함하는 그린 몸체(green body)를 경화시키는 단계; 및 6) 상기 경화된 그린

몸체를 소결하여 제3슬러리를 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0009] 상기 2) 단계 및 4) 단계는 0 ~ 300℃에서 수행되고, 바람직하게는 50 ~ 200℃에서 수행될 수 있다.
- [0010] 상기 다공성층의 다공율은 다공성층 부피 대비 5 ~ 20%로 적층될 수 있다.
- [0011] 상기 5) 단계는 O₂ 기체 분위기하에서 약 1000 ~ 1500℃에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 1250℃에서 수행될 수 있다.
- [0012] 상기 고체 전해질 분말은 나시콘(NASICON), 나트륨베타알루미나(Na-β-Alumina) 또는 리튬이온전도체인 리튬란타넘타타네이트(lithium lanthanum titanate, LLT) 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0013] 상기 분산제는 글리세릴 트리올레이트(glycerol trioleate), 피시오일(Fish oil) 또는 포스페이트 에스테르(Phosphate ester), 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0014] 상기 결합제는 폴리비닐부티랄(polyvinyl butyral), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol) 또는 폴리아크릴레이트 에스테르(polyacrylate esters), 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0015] 상기 용매는 물, 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE), 에틸알코올(ethyl alcohol, EtOH), 톨루엔(toluene) 또는 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone, MEK), 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0016] 상기 세라믹 분말은 Al₂O₃, ZrO₂, AlN, SiC 및 Si₃N₄로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0017] 상기 고분자 수지는 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), COC(고리형 올레핀 고분자), EVOH(에틸렌비닐알코올), PA(폴리아미드), PE(폴리에틸렌), PES(폴리에테르설폰), PEI(폴리에테르이미드), PP(폴리프로필렌), PPE(폴리프로필렌에테르), PPS(폴리페닐렌설파이드), PVC(폴리염화비닐), PVDF(폴리불화비닐리덴)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0018] 상기 탄소물질은 그래핀(graphene), 산화그래핀(GO; graphene oxide), 탄소나노튜브(CNT; carbon nanotube), 흑연, 탄소섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0019] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 의하여 제조된 해수전지용 고체 전해질을 제공한다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 해수전지용 고체 전해질을 포함하는 해수전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0021] 해수전지용 고체 전해질은 해수전지 구조 특성상 고체 전해질이 외부로 노출되어 있어, 기계적 강도를 가져야 한다. 해수전지의 고체 전해질이 두꺼워 질수록 강도는 증가하지만, Na 이동 경로가 길어져 높은 저항이 발생하게 된다. 따라서 해수전지의 고체 전해질은 일정한 기계적 강도를 유지하면서, Na 이동경로(두께)가 최소화 되어야 한다.
- [0022] 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 해수전지용 고체 전해질은 얇은 치밀(Dense) 층과 기계적 강도를 보충해 줄 다공성층을 포함하고 있어 기계적 강도를 보충하고, Na 이온 통로 길이를 최소화하여 저항을 최소화할 수 있는 장점이 있다.
- [0023] 다공성층의 경우, 액체 전해질 또는 해수가 통과할 수 있어, 액체가 직접적으로 치밀(Dense) 층까지 이동 가능하고, 치밀(Dense) 층의 경우 독립적으로는 쉽게 파손되지만, 다공성층의 기계적 강도 보강효과로 얇은 두께를 달성할 수 있고, 저항 감소로 인해 해수전지 활용시 출력 향상 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 현재 사용되고 있는 고체 전해질의 개략적인 단면을 나타내는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 다공성층을 포함하는 해수 전지용 고체 전해질의 개략적인 단면을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 제조방법에 의한 고체 전해질의 제조 방법 과정을 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0026] 본 발명의 명세서 전체에서, 어떤 단계가 다른 단계와 "상에" 또는 "전에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 단계가 다른 단계와 직접적 시계열적인 관계에 있는 경우뿐만 아니라, 각 단계 후의 혼합하는 단계와 같이 두 단계의 순서에 시계열적 순서가 바뀔 수 있는 간접적 시계열적 관계에 있는 경우와 동일한 권리를 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 "~ (하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0028] 도 1은 현재 사용되고 있는 해수전지용 고체 전해질의 구조를 나타낸다. 현재 사용되고 있는 해수전지용 고체 전해질은 단순히 치밀층으로만 이루어져 있다. 이처럼 치밀층으로만 이루어진 경우 두께가 얇아지면, 펠렛이 깨지는 문제로 인하여 두께를 감소시키는데 한계가 있다.
- [0029] 또한 해수전지용 고체 전해질은 해수전지 구조 특성상 고체 전해질이 외부로 노출되어 있어, 기계적 강도를 가져야 한다. 해수전지의 고체 전해질이 두꺼워 질수록 강도는 증가하지만, Na 이동 경로가 길어져 높은 저항이 발생하게 된다.
- [0030] 도 2를 참고하면, 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 해수전지용 고체 전해질은 얇은 치밀(Dense) 층과 기계적 강도를 보충해 줄 다공성층을 포함하고 있어 기계적 강도를 보충하고, Na 이온 통로 길이를 최소화하여 저항을 최소화할 수 있는 장점이 있다.
- [0031] 본 발명에 의하여 제조된 해수전지용 고체 전해질은 얇은 치밀층 위에 다공성층을 형성시켜 기계적 강도를 보완하면서, 얇은 치밀층을 유지할 수 있는 구조를 갖는다.
- [0032] 본 발명의 의하여 제조된 해수전지용 고체 전해질의 다공성층은 액체가 쉽게 흡착/탈착될 수 있고, 다공성층은 해수방향 또는 액체 유극방향으로 형성될 수 있다.
- [0033] 또한 상기 다공성층은 치밀층과는 서로 다른 소재가 사용 될 수 있고, 다공성층의 공극은 무작위 형태이거나 규칙적인 공극 구조를 가질 수 있다.
- [0034] 이와 달리 다공성층/치밀층/다공성층과 같이 반복하여 3개층 이상으로 이루어진 다층 고체 전해질로 제조될 수 있다. 즉 상기 다공성층은 상기 치밀층 양면 또는 한쪽 면에 적층될 수 있다.
- [0035] 또한 본 발명의 제조방법은 규칙적인 공극 구조를 위해 3D 프린터를 사용하여 적층방식으로 수행될 수 있다.
- [0036] 구체적으로 본 발명은 3가지 슬러리(조성물)를 사용한다.
- [0037] 제1슬러리는 고체 전해질 분말, 분산제, 결합제 및 용매를 포함할 수 있으며, 상기 제1슬러리는 치밀층을 형성할 수 있다.
- [0038] 제2슬러리는 세라믹 분말, 고분자 수지, 분산제, 결합제 및 용매를 포함할 수 있으며, 상기 제2슬러리는 다공성층을 형성할 수 있다.
- [0039] 제3슬러리는 탄소물질, 분산제, 결합제 및 용매를 포함할 수 있으며, 상기 제3슬러리는 제2슬러리로 적층된 다공성층의 다공 부위를 채울 수 있다.
- [0040] 상기 제1슬러리는 이온 전도성 고체 전해질층을 제조하기 위해 당분야에서 통상적으로 사용되는 슬러리가 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들면 고체 전해질 분말, 바인더, 분산제 및 유기 용매를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0041] 고체 전해질 분말은 당 분야에 알려진 통상적인 양이온전도성 고체 전해질 물질을 사용할 수 있으며, 예를 들면 나트륨이온전도체인 나시콘(NASICON), 나트륨베타알루미나(Na-β-Alumina) 또는 리튬이온전도체인 리튬란타넘타네이트(lithium lanthanum titanate, LLT) 등 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 고체 전해질 분

말은 상기 슬러리 총 중량에 대하여 40 ~ 60 중량%첨가될 수 있다.

- [0042] 바인더로는 당분야에서 통상적으로 사용되는 폴리비닐부티랄(polyvinyl butyral), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol) 또는 폴리아크릴레이트 에스테르(polyacrylate esters), 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바인더의 함량은 상기 슬러리 총 중량에 대하여 0.1 ~ 10 중량%가 포함될 수 있으며, 상기 범위에서 슬러리가 건조되어 형성된 시트가 취급이 가장 용이한 강도를 가질 수 있다.
- [0043] 분산제로는 당분야에서 통상적으로 사용되는 글리세릴 트리올레이트(glycerol trioleate), 피시오일(Fish oil) 또는 포스페이트 에스테르(Phosphate ester), 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 분산제의 함량은 상기 슬러리 총 중량에 대하여 0.1 ~ 10 중량%가 포함될 수 있으며, 상기 범위에서 슬러리가 취급하기에 가장 적절한 점도를 가질 수 있다.
- [0044] 용매로는 당분야에서 통상적으로 사용되는 물, 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE), 에틸알코올(ethyl alcohol, EtOH), IPA(Isopropyl alcohol), 톨루엔(toluene) 또는 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone, MEK), 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 유기 용매의 함량은 상기 슬러리 총 중량에 대하여 30 ~ 60 중량%가 포함될 수 있으며, 상기 범위에서 슬러리가 취급하기에 가장 적절한 점도를 가질 수 있다.
- [0045] 상기 제2슬러리는 고체 전해질 분말 대신에 세라믹 분말이 첨가되며, 상기 세라믹 분말은 Al_2O_3 , ZrO_2 , AlN, SiC 및 Si_3N_4 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 세라믹 분말은 제2슬러리 총 중량에 대하여 30 ~ 60 중량% 첨가될 수 있으며, 다공성층의 기계적 강도를 부여한다.
- [0046] 상기 제2슬러리는 상기 치밀층과의 접착력을 강화하기 위하여 고분자 수지를 더 포함하고 상기 고분자 수지는 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), COC(고리형 올레핀 고분자), EVOH(에틸렌비닐알코올), PA(폴리아미드), PE(폴리에틸렌), PES(폴리에테르설폰), PEI(폴리에테르이미드), PP(폴리프로필렌), PPE(폴리프로필렌에테르), PPS(폴리페닐렌설파이드), PVC(폴리염화비닐), PVDF(폴리불화비닐리덴)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 고분자 수지는 제2슬러리 총 중량에 대하여 5 ~ 20 중량% 첨가될 수 있다.
- [0047] 제3슬러리는 탄소물질을 포함하며, 상기 탄소물질은 그래핀(graphene), 산화그래핀(GO; graphene oxide), 탄소 나노튜브(CNT; carbon nanotube), 흑연, 탄소섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 탄소물질은 제3슬러리 총 중량에 대하여 30 ~ 60 중량% 첨가될 수 있다.
- [0048] 상기 제3슬러리에 포함된 탄소물질은 O_2 플라즈마 처리나 산소 열처리 방식에 의하여 이산화탄소로 승화시켜 제거될 수 있다.
- [0049] 상기 혼합된 슬러리는 각각 상이한 3D 프린터의 공급부에 넣고 순차적으로 토출하여 해수전지용 고체 전해질을 제조한다.
- [0050] 우선 상기 제1슬러리를 적층하여 400 ~ 500 μm 두께로 치밀(dense) 층을 형성하고, 상기 제1슬러리(치밀층) 위에 상기 제2슬러리를 200 ~ 300 μm 두께로 적층하여 다공성(porous) 층을 형성한다.
- [0051] 상기 다공성층은 일정한 다공 구조를 포함하는 격자구조로 적층될 수 있고, 상기 다공 구조는 원형 또는 다각형의 구조를 가질 수 있다. 이와 같은 다공 구조는 3D 프린팅에 의하여 용이하게 구현될 수 있으며, 다공율은 제2슬러리로 적층된 다공층 전체 대비 5 ~ 20%인 것이 바람직하다.
- [0052] 제3슬러리는 상기 다공성층 내부의 다공 부위에 채워진다. 상기 제2슬러리를 이용하여 다공성층을 적층한 이후, 제3슬러리는 상기 다공 부위에 주입하여, 그린 몸체(green body)를 완성한다.
- [0053] 제3슬러리는 소결 과정에서 상기 다공성층의 수축률을 최소화할 수 있다. 본 발명자의 실험에 의하면 제3슬러리를 다공 부위에 주입하지 않고, 제1슬러리와 제2슬러리만을 이용하여 그린 몸체(green body)를 제조한 후, 소결하는 경우, 상기 다공성층은 내부에 기공을 포함하고 있어 수축율이 커지면서 치밀층과 다공성층이 분리되고 상기 다공성층에 균열이 발생하는 현상을 확인하였다.
- [0054] 상기 적층은 0 ~ 300℃에서 수행될 수 있으며, 이는 적층된 슬러리의 용매를 증발시켜 경화시키기 위함이다. 바람직하게는 50 ~ 250℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0055] 상기 제조된 그린 몸체는 100 ~ 250℃ 온도에서 유지될 수 있다. 이는 슬러리에 포함되어 있는 용매를 완전히

증발시키기 위한 것이다.

[0056] 이후 상기 경화된 그린 몸체를 1000 ~ 1500℃의 온도에서 소결한다. 바람직하게는 1250℃이고, Ar, N₂ 또는 O₂ 기체 하에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 O₂ 기체 하에서 수행된다.

[0057] 상기 소결단계가 진행되는 동안 다공 부위에 채워진 제3슬러리는 산소와 반응하여 이산화탄소로 승화되어 제거되고, 상기 치밀층 및 다공성층은 서로 견고하게 접합되어 일체화될 수 있다. 소결온도는 상기 치밀층 다공성층의 두께, 상기 슬러리의 성분 등에 따라 결정될 수 있다.

[0058] 상기 소결 단계 이후에는 잔여 제3슬러리 물질을 제거하기 위하여 세척단계가 수행될 수 있다. 상기 세척 단계는 증류수 또는 휘발성 유기 용매에 의하여 수행되고 건조될 수 있다.

[0059] 상기 유기 용매는 예를 들어 아세톤, 에탄올, 메탄올, 아이피에이(IPA), 톨루엔 중 어느 하나 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 건조는 50 내지 80℃의 오븐에서 1 내지 5 시간동안 건조하는 방법으로 수행될 수 있다.

[0060] 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조된 해수전지 고체 전해질을 제공하고, 또 다른 실시예에 따르면, 상기 고체 전해질을 포함하는 해수전지를 제공한다.

[0061] 상기 해수전지는, 바닷물 속의 풍부한 나트륨 이온을 이용하여 에너지를 저장하고 그 저장된 에너지를 제공하는 것으로, 양극부, 음극부, 상기 제조방법에 의하여 제조된 고체 전해질을 포함하며, 상기 양극부와 연결된 일측에 외부 바닷물(해수)이 유입되는 유입구 및 내부 해수가 배출되는 배출구를 더 포함할 수 있다. 해수 전지의 구체적인 구성은 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자에 의하여 용이하게 구현될 수 있으므로, 이에 대한 자세한 설명은 생략한다.

[0063] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0065] <실시예> 해수전지용 고체 전해질 제조

[0066] 우선, [표 1]과 같이 제1 내지 제3슬러리를 제조하였다.

표 1

	제1슬러리	제2슬러리	제3슬러리
나시콘 분말	48 중량%		
폴리비닐알코올	1 중량%	1 중량%	1 중량%
피시 오일	1 중량%	1 중량%	1 중량%
에탄올 및 물 (1:1 wt% 혼합)	50 중량%	50 중량%	50 중량%
Al ₂ O ₃ 분말		40 중량%	
PET		8 중량%	
CNT			48 중량%

[0068] 상기 제조된 각각의 슬러리를 각각의 3D 프린터의 재료 공급부에 넣고 3D 프린터를 이용하여 해수전지용 고체 전해질을 제조하였다.

[0069] 우선 제1디스펜싱 모듈을 이용하여 제1슬러리를 400 ~ 500 μm로 치밀층을 적층하였다. 이후 다공층을 형성하기 위하여 제2디스펜싱 모듈을 이용하여 제2슬러리를 상기 치밀층 위에 200 ~ 300 μm로 복수의 다공(기공)을 형성하도록 격자 무늬로 적층하였다. 이때 다공율은 제2슬러리로 적층된 다공층 전체 대비 10%이다.

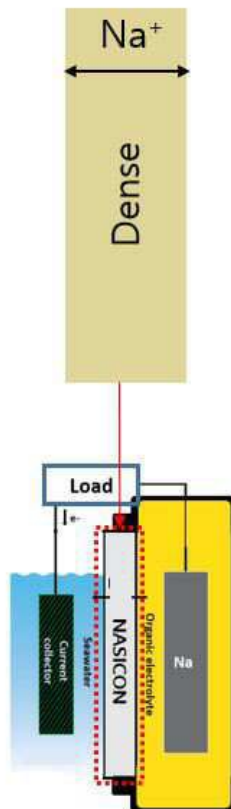
[0070] 이후 제3디스펜싱 모듈을 이용하여 제2슬러리 내부의 다공 부위를 제3슬러리를 상기 형성된 다공 부위에 주입하여 상기 다공층 내부 공간을 채워주었다. 상기 적층은 100℃의 온도에서 수행되었다.

- [0071] 상기 치밀층 및 다공성층이 적층된 그린 몸체(Green body)를 경화시키기 위하여 150℃의 온도에서 유지하였다.
- [0072] 상기 제조된 그린 몸체(Green body)를 산소(O₂) 기체하에서 1250℃의 온도로 1시간 이상 소결을 수행하여 제3슬러리를 완전히 제거하고, 아세톤으로 잔류 물질을 제거하여 해수전지용 고체 전해질을 완성하였다.
- [0074] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

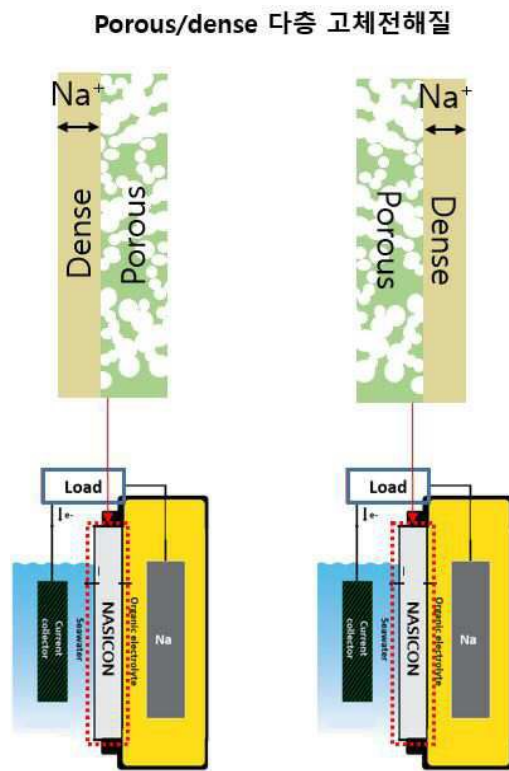
도면

도면1

현재 고체전해질



도면2



도면3

