



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0074080
(43) 공개일자 2022년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0562 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0162165

(22) 출원일자 2020년11월27일

심사청구일자 2020년11월27일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

심봉섭

인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 96 더샵엑스포 6단지 601동 603호

이승현

인천광역시 남구 인주대로238번길 25, 201호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 공간

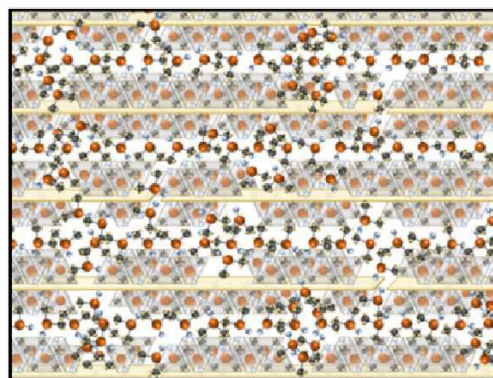
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 높은 기계적 물성과 열적 안정성을 가진 층상나노구조 기반 고체전해질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 클레이의 층상 조립을 이용한 이온 전도성 고체 전해질 필름의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 있어서, 상기 고체 전해질 필름은 무기 층상물질인 클레이와 DMSO가 나노단위에서 벽돌 구조를 이루는 고체 복합재 필름으로써, 상온에서 $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 이상의 이온 전도성을 가지는 것을 특징으로 하며, 전복겹질 단면의 층상 구조를 모방하여 200 kJ m^{-2} 이상의 인성과 함께 텐드라이트를 억제할 수 있으며, 동시에 유연한 고체상태의 이온 전도성 필름 및 이의 제조방법에 관한 발명이다.

대표도 - 도1



클레이 단일 층 자유 용매 X 분자 구조화된 용매 X 분자

(52) CPC특허분류
H01M 2300/0094 (2013.01)

위정재

인천광역시 서구 청라루비로 106, 351동 203호

(72) 발명자

황홍섭

경기도 광명시 소하로 38 소하휴먼시아2단지아파트
206동 404

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116271
과제번호	2019M3D1A2103919
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	비트리머 복합소재의 FDM기반 다중소재 4D 프린팅 및 구조설계
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

전복겹질 단면의 층상구조를 모방한 이온전도성 고체 전해질 필름으로서,

무기 층상물질인 클레이와 DMSO가 나노단위에서 벽돌 구조 (brick and mortar structure)를 이루어 상온에서 이온전도성을 가지는 것을 특징으로 하는 전복겹질 단면의 층상구조를 모방한 이온전도성 고체 전해질 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 클레이는 무기 층상물질로써 몬모릴로나이트, 헥토라이트, 사포나이트 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 전복겹질 단면의 층상구조를 모방한 이온전도성 고체 전해질 필름.

청구항 3

이온 전도성 고체 전해질 필름의 제조 방법에 있어서,

(a) 클레이를 나노단위로 분산시키는 분산 단계;

(b) 클레이 용액으로부터 나노클레이를 분리하는 분리 단계;

(c) 나노클레이와 DMSO를 혼합하여 나노클레이/DMSO 혼합액을 생성하는 혼합 단계;

(d) 나노클레이/DMSO 혼합액을 필름 형태로 제조하는 필름 제조 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 전복겹질 단면의 층상구조를 모방한 이온전도성 고체 전해질 필름의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 (a)의 분산단계는 물리적 힘을 가하여 클레이를 나노단위로 분산시키는 것을 특징으로 하는 전복겹질 단면의 층상구조를 모방한 이온전도성 고체 전해질 필름의 제조방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 (a)의 분산단계는 초음파 분산, 고압 분산, 블렌딩, 교반 중 적어도 하나를 이용하여 클레이를 분산하는 것을 특징으로 하는 전복겹질 단면의 층상구조를 모방한 이온전도성 고체 전해질 필름의 제조방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 (b)의 분리단계는 나노단위로 분산되지 않은 클레이 입자를 침전, 원심분리, 흡착분리, 추출분리 중 하나 혹은 하나 이상의 방법으로 제거하는 것을 특징으로 하는 전복겹질 단면의 층상구조를 모방한 이온전도성 고체 전해질 필름의 제조방법.

청구항 7

제 3 항에 있어서,

상기 (d)의 필름 제조 단계는 여과, 진공여과, 핫프레스, 진공 건조, 열풍 건조, 자연 건조, 압출, 사출, 프린팅 중 하나 혹은 하나 이상의 공정을 이용하는 것을 특징으로 하는 전복겹질 단면의 층상구조를 모방한 이온전도성 고체 전해질 필름의 제조방법.

청구항 8

제 3 항에 있어서,

상기 (d)의 필름 제조 단계 후에 제조된 필름을 $-180 \sim 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 범위 내에서 건조시키는 건조단계가 더 포함된 것을 특징으로 하는 전복겹질 단면의 층상구조를 모방한 이온전도성 고체 전해질 필름의 제조방법.

청구항 9

제 3 항에 있어서,

상기 (c)단계의 DMSO는 순수 DMSO (Dimethyl sulfoxide), 혹은 1 wt% 이상의 DMSO를 포함하는 용질, 용매, 혹은 용액인 것을 특징으로 하는 전복겹질 단면의 층상구조를 모방한 이온전도성 고체 전해질 필름의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 클레이의 층상 조립을 이용한 이온 전도성 고체 전해질 필름 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 상세하게는 전복겹질 단면의 층상구조를 모방하여 높은 기계적 물성과 열적 안정성을 가진 층상나노구조 기반 고체 전해질 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0003] 종래의 배터리 산업은 액체의 우수한 습윤성 및 우수한 이온 전도성으로 인해 주로 액체 전해질 시스템에 의존되어 왔다. 그러나, 액체 전해질의 화학적 및 열적 불안정성은 안전에 대한 상당한 문제점을 야기할 수 있다. 고체 전해질은 이러한 액체 전해질의 한계를 극복할 수 있는 특성들을 가진다. 일반적으로 고체 전해질은 무기 전해질, 폴리머 전해질, 하이브리드 전해질, 겔-폴리머 전해질 및 하이브리드 준 고체 전해질과 같은 재료 성분에 따라 다섯 가지로 분류된다. 하이브리드 전해질은 유기 및 무기 물질로 구성되고, 겔-고분자 전해질 및 하이브리드 준 고체 전해질은 각각 유기 및 무기 물질과 액체 전해질의 혼합물이다.

[0004] 차세대 나트륨 이온 배터리는 기존 리튬 이온 배터리와 유사한 작동 메커니즘과 사이클링 안정성을 가지고 있다. 또한 나트륨 자원의 자연적 풍부함과 광범위한 지질 분포, 저렴한 비용 등 몇 가지 추가적인 중요한 이점이 있다. 많은 연구에서 나트륨 이온 배터리에 적합한 재료를 개발하려고 시도했으며 최근에 신뢰성과 실용성을 개선하는 데 중점을 두고 있는 실정이다. 현재 가장 널리 알려진 무기 고체 나트륨 전해질은 $\text{Na}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ 구조를 갖는 나트륨 이온 전도체(NASICON)로서, 이의 이온 전도성은 $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 에 이른다. 그러나 NASICON은 견고하고 부서지기 쉬운 무기 재료이며 기계적으로 유연한 배터리에 사용하기에는 본질적으로 제한적이다.

[0005] 2D 나노판 중에서 몬모릴로나이트 (Montmorillonite, MMT) 점토 분진은 두께가 약 1 nm 인 나노 층상 결정질 물질이다. 몬모릴로나이트는 높은 표면적, 가스차단성, 난연 특성 및 열 안정성과 같은 유용한 특징을 갖는 다기

능 나노 복합재를 제조하는데 적합하며, 전 지구적으로 풍부하고 저렴한 물질이다. $((\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}-(\text{Al}_{2-y}, \text{Mg}_y)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 의 화학적 구조를 갖는 천연 나트륨이온-몬토릴로나이트(Na^+ -MMT) 나노 클레이는 친수성이며 폴리에틸렌 옥사이드 (poly(ethylene oxide), PEO) 및 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA) 등 극성 중합체와 혼화 가능하다. 또한 이는 대부분의 소수성 중합체와의 혼합을 위해 유기적으로 개질 되기도 했지만, 종래의 방법에 의해 제조된 등방성 점토 복합재의 재료 특성은 몬토릴로나이트의 비중을 증가시키기 어려운 한계를 가진다.

[0006] 반대로, 점토 함량이 최대 95 wt% 인 진주층 모방의 나노 복합물은 향상된 열적 및 기계적 특성을 보여준다. 잘 박리된 점토는 벽돌 구조를 제조하는 데 필요한 구성 요소이지만 소량의 유기물 결합체는 또한 생성된 복합재의 성능을 결정하는데 중요한 영향을 미친다. 알루미늄 또는 질화 붕소와 같은 마이크로 크기의 판의 경우, 고분자 구조의 중합체가 진주층 구조에 포함되는 것이 바람직하다. 그러나, 나노 크기의 몬토릴로나이트의 경우, 긴 고분자 사슬은 나노 단위에서의 균일성을 저해한다. 또한, 고분자 매트릭스와 몬토릴로나이트 사이의 분산은 상분리를 유도하여 투명성을 감소시키는 경향이 있다. 또한, 무기 고체 전해질과 고체 전극 사이의 본질적으로 큰 계면 임피던스는 전기화학적 특성을 악화시킨다. 또한, 덴드라이트의 발생 방지는 여전히 가장 어려운 문제 중 하나이다.

[0007] 반면에, 유기 고체 전해질은 유연성, 경량성, 우수한 접착성 및 전극에 대한 습윤성을 등의 장점을 가지는데, 이는 낮은 기계적 완전성, 낮은 이온 전도성 및 낮은 산화 저항성 등의 단점을 가지기도 한다.

[0008] 한편, 하이브리드, 겔-폴리머 및 하이브리드 준 고체 전해질은 유기물 및 무기물 두 성분의 장점을 모두 활용할 수 있다. 하이브리드 전해질의 경우 폴리머에 무기 재료를 추가하면 영률이 증가하지만 이는 순수한 무기 성분의 영률을 초과할 수는 없다. 겔 폴리머 전해질의 경우 폴리머 네트워크는 이동성 액체 전해질에 기계적 안정성을 제공하지만, 여전히 낮은 기계적 강도의 문제가 있고, 하이브리드 준 고체 전해질에서, 액체 전해질의 첨가는 전극에 대한 무기 성분의 습윤 또는 계면 접촉을 개선함으로써 이온 전도성을 개선시킨다. 그러나, 이온 이동 경로가 순수한 액체 전해질보다 복잡해짐에 따라 느린 이온 이동을 보인다.

[0009] 고성능 고체 전해질을 개발하기 위한 중요한 변수로는 우수한 기계적 무결성 및 열 안정성, 높은 이온 전도성 및 이온 선택성, 저렴한 비용, 전극과의 긴밀한 통합 및 환경 친화성이 포함된다. 고체 전해질 막의 경우 기계적 특성은 덴드라이트 성장의 위험을 피할 수 있을 정도로 견고해야 한다. 예를 들어, 덴드라이트 성장은 금속 전극 자체보다 더 단단한 전해질로 억제될 수 있는데, 리튬이온 배터리의 경우 6 GPa의 영률 이상의 물질은 리튬에 의한 덴드라이트를 억제할 수 있다고 알려져 있다. 덴드라이트 문제 외에도, 전극과 전해질 사이의 높은 계면 임피던스 또는 이온 상온 이동성의 제한으로 인한 높은 작동 온도 등이 한계점이 될 수 있다.

[0010] 관련하여 한국 공개특허공보 제2017-0037533호(2017.04.04. 공개)에서는 복수의 2차원 나노구조체(2D nanostructure)를 포함하는 제1 도메인; 및 상기 복수의 2차원 나노구조체 사이의 공간(interstitial spaces)을 포함하며 제1 전해질을 포함하는 제2 도메인;을 포함하는 복합 전해질층을 포함하는 복합 전해질막, 이를 포함하는 전기 화학 전지 및 복합 전해질막 제조방법을 제시한다.

[0011] 그러나 아직 이온전도성 및 기계적 강도 등에 있어서 더욱 개선이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제2017-0037533호(2017.04.04. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본원 발명에서는 상기한 문제점을 해결하기 위하여, 전해질과 전극 사이의 친밀한 계면 접촉 및 실온 작동 성능을 바람직한 고체 전해질을 제공하고자 한다.

[0014] 또한, 본 발명에서는 클레이를 이용하여 제조된 진주층 구조에 이온 전도의 가능성을 제공하는 용매를 추가함으로써, 우수한 기계적 특성, 유연성 및 높은 이온 전도도를 구현하는 동시에 생분해성을 동시에 가지는 고체 전

해질의 제조 방법을 제시하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 과제를 해결하기 위하여, 전복겹질 단면의 층상구조를 모방한 이온전도성 고체 전해질 필름으로서, 무기 층상물질인 클레이와 DMSO가 나노단위에서 벽돌 구조 (brick and mortar structure)를 이루어 상온에서 이온전도성을 가지는 것을 특징으로 하는 전복겹질 단면의 층상구조를 모방한 이온전도성 고체 전해질 필름을 제공한다.
- [0017] 일 실시예로, 상기 클레이는 무기 층상물질로써 몬모틸로나이트, 헥토라이트, 사포나이트 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 다른 과제를 해결하기 위하여, 이온 전도성 고체 전해질 필름의 제조 방법에 있어서, (a) 클레이를 나노단위로 분산시키는 분산 단계; (b) 클레이 용액으로부터 나노클레이를 분리하는 분리 단계; (c) 나노클레이와 DMSO를 혼합하여 나노클레이/DMSO 혼합액을 생성하는 혼합 단계; (d) 나노클레이/DMSO 혼합액을 필름 형태로 제조하는 필름 제조 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 전복겹질 단면의 층상구조를 모방한 이온전도성 고체 전해질 필름의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 일 실시예로, 상기 (a)의 분산단계는 물리적 힘을 가하여 클레이를 나노단위로 분산시키는 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시예로, 상기 (a)의 분산단계는 초음파 분산, 고압 분산, 블렌딩, 교반 중 적어도 하나를 이용하여 클레이를 포함할 수 있다.
- [0021] 일 실시예로, 상기 (b)의 분리단계는 나노단위로 분산되지 않은 클레이 입자를 침전, 원심분리, 흡착분리, 추출 분리 중 하나 혹은 하나 이상의 방법으로 제거할 수 있다.
- [0022] 일 실시예로, 상기 (d)의 필름 제조 단계는 여과, 진공여과, 핫프레스, 진공 건조, 열풍 건조, 자연 건조, 압출, 사출, 프린팅 중 하나 혹은 하나 이상의 공정을 이용할 수 있다.
- [0023] 일 실시예로, 상기 (d)의 필름 제조 단계 후에 제조된 필름을 $-180 \sim 200$ °C 범위 내에서 건조시키는 건조단계가 더 포함될 수 있다.
- [0024] 일 실시예로, 상기 (c)단계의 DMSO는 순수 DMSO (Dimethyl sulfoxide), 혹은 1 wt% 이상의 DMSO를 포함하는 용질, 용매, 혹은 용액일 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따른 고체 전해질은 텐드라이트를 억제하는 클레이층이 진주층을 모방한 구조로 조립되어 있어 우수한 기계적 강도를 가지는 동시에 유연한 특성을 가진다.
- [0027] 또한 클레이층 사이에 분포하는 이온 전도성을 제공하는 용매 분자는 본 발명에 따른 고체 전해질의 이온 전도성을 상온에서 10^{-4} S/cm 또는 그 이상의 수준으로 향상시킨다.
- [0028] 또한 본 발명에 따른 용매와 클레이층의 나노구조화된 층상 구조로 제조된 고체 전해질은 높은 열적 안정성과 난연 특성을 가지는 동시에 반투명한 광학적 특성을 나타낸다.
- [0029] 또한, 본 발명에 따른 다기능 클레이/DMSO 복합재 고체 전해질은 생분해가 가능하므로 친환경적이다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 클레이 판과 유기용매의 구조를 나노 단위에서 나타내는 것으로, 본 발명의 일 실시양태에 따른 고체 전해질의 내부 구조를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2은 본 발명의 제조 공정의 각 단계에 따른 분자 및 입자의 상태를 모식화한 것이다.
- 도 3는 본 발명의 일 실시양태에 따른 고체 전해질의 내부 구조를 개략적으로 도시한 것으로서 텐드라이트 성장

이 억제되는 반응을 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 다른 식으로 정의하지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0033] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0034] 또한, 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0035] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.
- [0036] 이어지는 상세한 설명에서 사용된 특정한 용어는 편의를 위한 것이지 제한적인 것은 아니다. '우', '좌', '상' 및 '하'의 단어들은 참조가 이루어진 도면들에서의 방향을 나타낸다. '내측으로' 및 '외측으로'의 단어들은 각각 지정된 장치, 시스템 및 그 부재들의 기하학적 중심을 향하거나 그로부터 멀어지는 방향을 나타낸다. '전방', '후방', '상방', '하방' 및 그 관련 단어 및 어구들은 참조가 이루어진 도면에서의 위치들 및 방위들을 나타내며 제한적이어서는 안된다. 이러한 용어들은 위에서 열거된 단어들, 그 파생어 및 유사한 의미의 단어들을 포함한다.
- [0038] 고성능 고체 전해질을 개발하기 위한 중요한 변수로는 진술한 바와 같이 우수한 기계적 무결성 및 열 안정성, 높은 이온 전도성 및 이온 선택성, 저렴한 비용, 전극과의 긴밀한 통합 및 환경 친화성이 포함되며, 고체 전해질 막의 경우 기계적 특성은 덴드라이트의 성장의 위험을 피할 수 있을 정도로 견고해야 한다.
- [0039] 이를 위하여 본 발명에서는 자연계에서 견고한 물질로 잘 알려진 전복껍질의 진주층 구조를 모사한 이온전도성 고체 전해질 필름을 제공한다.
- [0040] 전복 껍질의 단면의 층상구조인 진주층 구조는 층상 탄산 칼슘 아라고나이트 (calcium carbonate aragonite)가 유기 분자를 바인더로 하여 '벽돌 구조 (brick-and-mortar structure)'를 형성함으로써 그 성분보다 3 배 큰 인성을 나타내는데, 상기 전복 껍질의 진주층 구조에서 유기 분자의 질량분율은 5 wt%에 불과하지만, 판이 미끄러질 때 큰 마찰력을 제공함으로써 변형 파괴 에너지의 분산을 유도함으로써 기계적 강도 개선에 중요한 역할을 한다.
- [0041] 상기 본 발명에 따르는 이온전도성 고체 전해질 필름은 무기 층상물질인 클레이와 DMSO가 나노단위에서 벽돌 구조 (brick and mortar structure)를 이루어, 마치 전복껍질 단면의 층상구조와 같은 구조를 갖게 되는 것으로서, 상온에서 이온 전도성을 지니게 된다.
- [0042] 상기 무기 층상물질은 몬토릴로나이트, 헥토라이트, 사포나이트 중 선택된 적어도 하나 이상 일 수 있다.
- [0043] 상기 본 발명에 따르는 이온전도성 고체 전해질 필름의 이온전도도 및 기계적 강도는 클레이와 DMSO의 비율에 따라 달라질 수 있으나, 상기 이온전도도는 실온에서 관통면 방향으로 $2.06 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 까지 뚜렷한 고체 이온 전도성을 보인다. 또한 기계적 인장강도는 $\sim 55.3 \pm 4.8 \text{ MPa}$ 까지, 기계적 인성은 $\sim 210.2 \pm 32.6 \text{ kJ m}^{-2}$ 에 달한다.
- [0044] 또한 본원 발명의 고체 전해질 필름의 열안정성은 시차 열분석에 의하면 $-100 \sim 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서도 안정하며, 광학적 반투명성을 가진다.
- [0045] 더욱이, 클레이/DMSO 복합재는 분자적으로 정렬된 구조에 의한 기계적 견고성뿐만 아니라, 유연한 특징을 가지며, 또한, 높은 함량의 층상 클레이 나노 구조로 인해 산소 및 가연성 휘발성 물질의 확산 또한 제한되므로 DMSO에서도 난연 특성을 제공한다.
- [0046] 게다가, 이러한 다기능 클레이/DMSO 복합재는 밀워 또는 슈퍼밀워에 공급하여 생분해성을 쉽게 달성할 수 있기

때문에 친환경 소재인 것을 특징으로 한다.

- [0047] 도 1은 클레이 판과 유기용매의 구조를 나노 단위에서 나타내는 것으로, 본 발명의 일 실시양태에 따른 고체 전해질의 내부 구조를 개략적으로 도시한 것이다. 도 1에 도시된 바와 같이 본 발명의 구조는 클레이 및 용매(DMSO)로 구성되며, 조성에 따라 클레이와 DMSO가 층상으로 구조화되어 결정을 이루거나 자유롭게 움직일 수 있는 DMSO 분자를 포함할 수 있다.
- [0048] 또한, 본 발명은 상기 상온에서 이온전도성을 갖는 이온전도성 고체 전해질 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [0049] 상기 자연 진주층 구조를 모방하기 위한 구체적인 방법으로는 층상분자조립법(Layer-by-Layer, LbL) 증착, 동결 건조, 핫 프레스 보조 슬립 캐스팅, 동결-해동, 건식 주조 및 열압착 등의 방법들이 이용될 수 있으며, 이 진주층 구조 복합체의 나노 빌딩 블록으로써 점토, 질화붕소, 층형 이중수산화물, 그래핀 및 Al_2O_3 등 다양한 무기 층상 나노판에서 선택된 하나 이상이 이용될 수 있으며, 이들 무기 층상 나노판은 키토산, 폴리비닐알콜, 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methylmethacrylate), PMMA) 및 폴리디알릴디메틸암모늄클로라이드(poly(diallyldimethyl ammonium chloride), PDDA) 등에서 선택된 하나 이상의 고분자 바인더를 이용하여 결합될 수 있다.
- [0050] 본 발명에서는 클레이를 이용하여 제조된 진주층 구조에 이온 전도의 가능성을 제공하는 용매를 추가함으로써, 우수한 기계적 특성, 유연성 및 높은 이온 전도도를 구현하는 동시에 생분해성을 동시에 가지는 고체 전해질의 제조 방법을 제시한다.
- [0051] 즉, 본 발명에서는 나노클레이와 DMSO(dimethyl sulfoxide)로 구성된 준 고체 상태 이온 전도체로서 고체 전해질 필름의 제조방법을 제시한다.
- [0052] 본 발명에 따른 고체 전해질 필름은 DMSO 분자가 분자 단위에서 구조화된 새로운 클레이-DMSO 나노 복합체 필름을 형성한다.
- [0053] 더욱 상세하게는 본 발명은 (a) 클레이를 나노단위로 분산시키는 분산 단계; (b) 클레이 용액으로부터 나노클레이를 분리하는 분리 단계; (c) 나노클레이와 DMSO를 혼합하여 나노클레이/DMSO 혼합액을 생성하는 혼합 단계; (d) 나노클레이/DMSO 혼합액을 필름 형태로 제조하는 필름 제조 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 전복겹질 단면의 층상구조를 모방한 이온 전도성 고체 전해질 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [0054] 상기 클레이는 무기 층상물질로써 몬모릴로나이트, 헥타라이트, 사포나이트 중에서 선택된 적어도 하나의 물질을 의미한다.
- [0055] 상기 (a)의 분산단계는 물리적 힘을 가하여 클레이를 나노단위로 분산시키는 것을 특징으로 한다. 상기 물리적 힘을 가한다는 것은 화학적으로 나노 클레이를 분산시키는 것이 아니라, 물리적인 힘, 예로서, 초음파 분산, 고압 분산, 블렌딩, 교반 등에서의와 같이 클레이에 가하여지는 물리적인 힘에 의하여 나노 클레이가 분산되는 것을 의미한다. 이때 분산은 분산매 없이 분산될 수도 있으나, 분산매 하에서 분산되는 것이 일반적이다.
- [0056] 상기 나노클레이는 입자는 수 nm에서 수십 nm의 두께를 가지며, 바람직하게는 10 nm 이하이며, 직경은 수 μm 에서 수십 μm 인 판상 구조를 가지는 형태가 바람직하다.
- [0057] 상기 (b)의 분리단계에서는 나노단위로 분산되지 않은 클레이 입자를 나노클레이로부터 분리하여 나노클레이만을 수득하게 위한 것으로 상기 나노단위로 분산되지 않은 클레이 입자를 침전, 원심분리, 흡착분리, 추출분리 중 하나 혹은 하나 이상의 방법으로 제거하여 나노클레이만을 수득할 수 있게 한다.
- [0058] 상기 (c)의 단계는 분리된 나노클레이에 DMSO를 혼합하여 나노클레이/DMSO 혼합액을 생성하는 단계이다. 이때 나노클레이는 (b) 단계의 분리 단계에서부터 얻어진 형태로 분산매가 제거된 상태 혹은 분산매가 포함된 상태일 수도 있다. 이때 나노클레이와 혼합하게 되는 DMSO는 순수 DMSO(Dimethyl sulfoxide), 혹은 1 wt% 이상의 DMSO를 포함하는 용질, 용매, 혹은 용액일 수 있다.
- [0059] 상기 혼합은 일반적인 교반 수단을 사용하여 수행될 수 있으며, 혼합시 온도는 제한되지 않으나 일반적으로는 상온에서 수행될 수 있다.
- [0060] 상기 (c) 단계에서의 나노클레이/DMSO의 혼합비는 무게비로 0.01 ~ 0.99의 범위이며, 바람직하게는 0.2 ~ 0.8 일 수 있다.
- [0061] 상기 (d)의 필름 제조 단계는 나노클레이/DMSO 혼합액을 필름 형태로 제조하는 것으로서, 여과, 진공여과, 핫프

레스, 진공 건조, 열풍 건조, 자연 건조, 압출, 사출, 프린팅 중 하나 혹은 하나 이상의 공정을 이용하여 수행될 수 있다.

[0062] 상기 (d) 단계에서의 필름 제조 단계 후에는 제조된 필름을 $-180 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 범위에서 건조시키는 건조단계가 추가될 수 있다.

[0063] 도 2은 본 발명의 제조 공정의 각 단계에 따른 분자 및 입자의 상태를 모식화한 것이다. 도 2에서 도시한 바와 같이 본 발명의 고체 전해질 필름의 제조 방법에 따라, 먼저 진공 여과 등의 조립 공정을 통해 클레이와 DMSO가 배열된 구조를 형성하고, 건조 과정을 통하여 결정화된 상태로 변화하게 된다.

[0064] 도 3은 본 발명의 일 실시양태에 따른 고체 전해질의 내부 구조를 개략적으로 도시한 것으로서 텐드라이트 성장이 억제되는 반응을 개략적으로 도식화한 것으로서, 수십 GPa 수준의 높은 영률을 가지는 클레이가 층상구조를 이루는 단위로 존재함으로써 본 발명의 고체 전해질 필름으로 텐드라이트의 성장이 억제될 수 있다.

[0066] 이하 본 발명의 실시예 비교예를 통하여 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만, 본 명세서에 기재된 실시예에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0068] <실시예 1>

[0069] 1. MMT 분산용액의 제조

[0070] 액상 박리를 위해 소듐 몬트모릴로나이트($\text{Na}^+\text{-MMT}$)(Na-Cloisite, Nanokor Co.) 나노 클레이 분말 5g을 1L의 증류수에서 강한 블렌딩으로 30 분 동안 교반하면서 분산시킨다. 분산된 용액을 2700 g 에서 15 분 동안 원심 분리하여 박리되지 않은 MMT 입자를 침전시킨 다음 상등액을 수집한다. 상등액은 실온에서 눈에 띄는 침전없이 수 개월 이상 안정한 상태이다.

[0072] 2. MMT/DMSO 복합재의 제조

[0073] MMT/DMSO 복합재의 제조는 20 mL의 상기 0.5 wt%의 MMT 수분산 용액에 DMSO를 상기 분산용액의 부피대비 0, 10, 20, 35, 50%의 양으로 점진적으로 첨가한 다음 30 분 동안 교반하여 MMT/DMSO 하이브리드 현탁액을 얻고, 얻어진 현탁액은 진공 보조 여과 공정을 통해 PTFE 멤브레인(기공크기 $0.45\mu\text{m}$, Milipore)으로 여과하여 MMT/DMSO 복합재로 자가 조립된다.

[0074] 필터링 된 케이크와 필터 멤브레인을 함께 60°C 의 대류 오븐에서 6 시간 동안 건조하여 물을 제거한다. 건조 후 MMT/DMSO 복합재는 프리스탠딩 필름으로 멤브레인에서 쉽게 분리 되어, 각 DMSO의 함유량별로 MMT, MMT/DMSO-5, MMT/DMSO-10, MMT/DMSO-20, MMT/DMSO-35, MMT/DMSO-50을 얻을 수 있었다.

[0075] 얻어진 MMT 및 MMT/DMSO 복합재는 DMSO의 상대적 입력량에 따라 두께와 그 특성이 달라진다.

[0077] <분석예>

[0078] 클레이/DMSO 나노 복합재는 진주층 모방 벽돌 구조를 형성하여 높은 이온 전도도, 기계적 강도 및 열 안정성을 보인다. MMT와 DMSO의 비중에 따라 달라지는 기계적 특성 및 이온 전도도는, 조건에 따라 기계적 인장강도가 $55.3 \pm 4.8 \text{ MPa}$, 기계적 인성이 $210.2 \pm 32.6 \text{ kJ m}^{-2}$ 에 달하며, 이온 전도도는 실온에서 약 $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 로 측정된다.

[0079] 열 안정성은 시차열분석 결과 $-100 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 범위에서 안정하며, 제조된 복합재는 광학적 반 투명성, 슈퍼워에 의한 생분해성, 유연성등의 특징을 모두 가진다.

[0080] 고체 전해질로, 현재 가장 우수하다고 여겨지는 무기물 기반의 고체전해질 NASICON은 $\text{Na}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ 의 화학

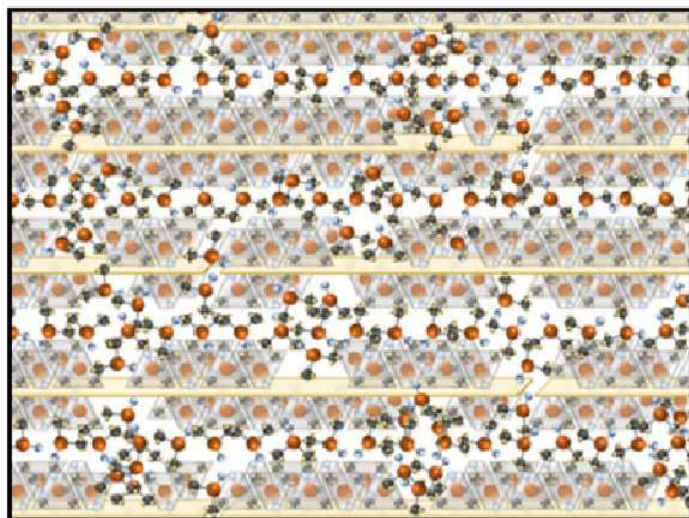
구조를 가지며, 65℃ 이상에서 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온전도성을 가진다. 단, 깨지기 쉬운 기계적 물성을 바탕으로 유연 배터리 소재로 사용되기 어려우며, 전극과 전해질 사이 계면의 높은 임피던스로 인하여 전기화학적 응용에 큰 제약을 받는다.

[0081] 또 다른 공지의 고체 전해질로서, 널리 연구되는 폴리에틸렌옥사이드 기반의 고체전해질은 유연하고 대량 생산이 용이하지만, $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온전도성을 구현하기 위해 65 ~ 78 ℃의 높은 구동 온도를 요하며, 기계적 물성과 열적 안정성이 매우 약하다는 단점을 가진다. 본 발명의 고체 전해질 필름은 실온에서 약 $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온전도성을 가지는 것으로, 현재 고체 전해질로 연구되고 있는 소재 대비 매우 활용도가 높은 온도 범위를 가지며, 동시에 -100 ~ 120 ℃의 넓은 온도 범위에서 뛰어난 열적 안정성을 자랑한다. 또한, 유연한 동시에 강한 기계적 물성을 나타내는 것으로, 유연 배터리에 적용될 수 있다. 이에 더해 슈퍼커패시터에 의해 분해될 수 있는 특성은 기존에 보고된 고체전해질에서는 확인할 수 없는 특성으로, 친환경 배터리 소재로 그 역할을 할 수 있다.

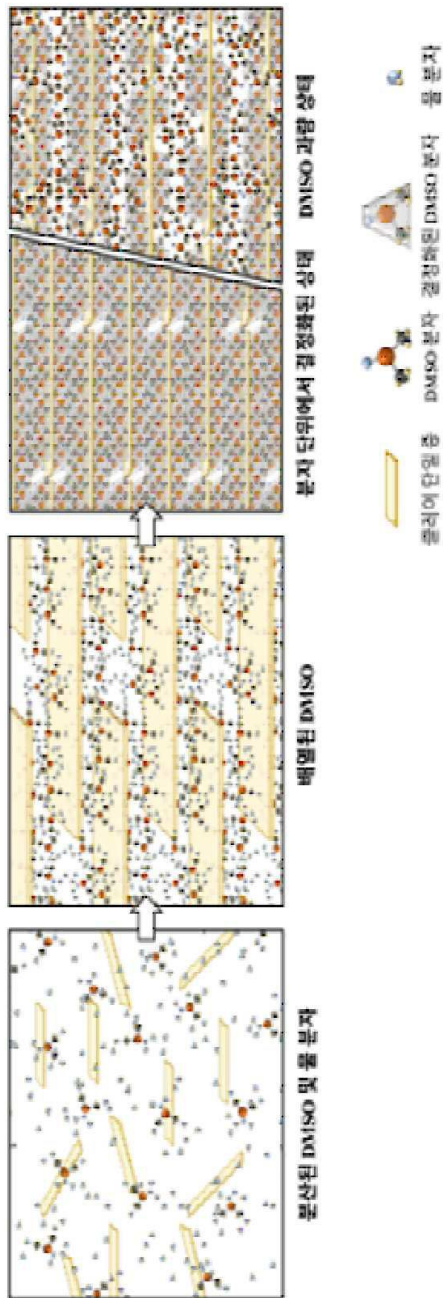
[0083] 앞에서 설명된 본 발명의 일 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

