(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0083801
(43) 공개일자 2021년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/056 (2010.01) *H01B 1/06* (2006.01)
H01M 8/1016 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/056 (2013.01)
H01B 1/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0176446
(22) 출원일자 2019년12월27일
심사청구일자 2019년12월27일

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

전체 청구항 수 : 총 11 항

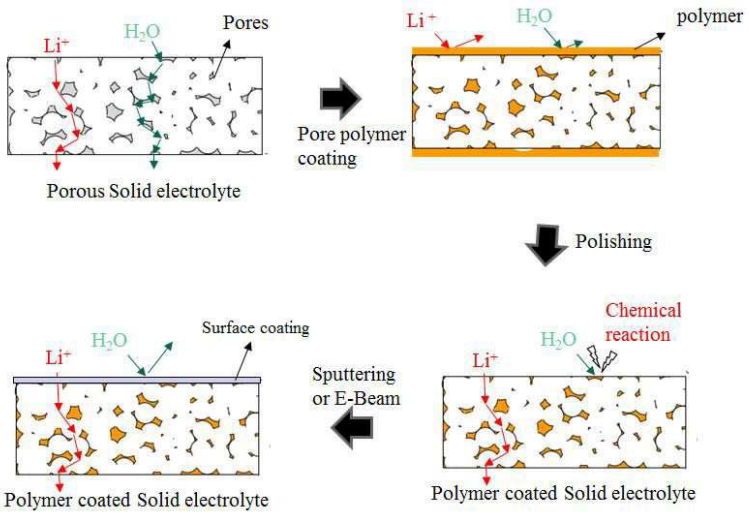
(54) 발명의 명칭 **표면 코팅 세라믹 고체 전해질 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 기공에 폴리머가 채워지고, 표면에 코팅층이 형성된 표면 코팅 세라믹 고체 전해질에 관한 것이다.

본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질은 기재가 되는 세라믹 고체 전해질 내부에 존재하는 기공(pore)에 폴리머(polymer)가 채워진 것을 특징으로 하며, 표면 상에 코팅층이 형성될 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01M 8/1016 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
H01M 2300/0082 (2013.01)
H01M 2300/0088 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415163570
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성(에특)(R&D)
연구과제명	도시광산의 희소금속 재자원화 기술 고급트랙
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한양대학교산학협력단
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기재가 되는 세라믹 고체 전해질 내부에 존재하는 기공(pore)에 폴리머(polymer)가 채워진 것을 특징으로 하며,

표면 상에 코팅층이 형성된,

표면 코팅 세라믹 고체 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리머는,

상기 내부에 기공이 존재하는 세라믹 고체 전해질의 상기 기공을 채운 모노머 용액을 중합하여 생성된,

표면 코팅 세라믹 고체 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 기재가 되는 세라믹 고체 전해질은,

리튬(lithium) 이온 전도성 세라믹 고체 전해질 또는 소듐(sodium) 이온 전도성 세라믹 고체 전해질이며,

상기 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질은 NASICON-type, LLTO-type, LISICON-type, Composite-type, LiPON, Thio-LISICON type 및 Garnet type을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물이며,

상기 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질은 NASICON-type, beta-alumina 및 $NaPS_4$ type을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물인,

표면 코팅 세라믹 고체 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리머는,

에폭시(epoxy)계 폴리머, PEO(Polyethylene oxide), PV(Polyvinyl)계 폴리머, PVDF(Polyvinylidene fluoride)계 폴리머, PAN(Polyacrylonitrile)계 폴리머 및 PVA(Polyvinyl alochol)계 폴리머를 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물인,

표면 코팅 세라믹 고체 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 코팅층은,

상기 기재가 되는 세라믹 고체 전해질이 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질인 경우,

상기 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물이거나, 리튬염(Li-salt)이 포함된 polyanion, PEO(Polyethylene oxide) 또는 PSsTFSI(-)(poly[(4styrenesulfonyl)(trifluoromethyl(Strifluoromethylsulfonylimino)sulfonyl)imide]) 중 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물이며,

상기 기재가 되는 세라믹 고체 전해질이 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질인 경우,

상기 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물이거나, 소듐염(Na-salt)이 포함된 polyanion, PEO(Polyethylene oxide), 또는 PSsTFSI(-)(poly[(4styrenesulfonyl)(trifluoromethyl(Strifluoromethylsulfonylimino)sulfonyl)imide]) 중 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물인,

표면 코팅 세라믹 고체 전해질.

청구항 6

(a) 내부에 기공이 형성된 세라믹 고체 전해질을 모노머(monomer) 용액으로 캐스팅(casting)하거나, 상기 모노머 용액에 상기 세라믹 고체 전해질을 담지하는 단계;

(b) 상기 모노머 용액이 캐스팅되거나, 상기 모노머 용액에 담지된 세라믹 고체 전해질을 열처리하여 상기 모노머를 폴리머(polymer)로 중합하는 단계; 및

(c) 상기 기공에 폴리머가 채워진 세라믹 고체 전해질의 표면에 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는,

표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 (a) 단계 이후에,

상기 캐스팅되거나 담지된 세라믹 고체 전해질을 진공처리하는 단계를 더 포함하는,

표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 (b) 단계 이후,

상기 기공에 폴리머가 채워진 세라믹 고체 전해질의 표면을 폴리싱(polishing)하는 단계를 더 포함하며,

상기 (c) 단계는,

상기 폴리싱되고 기공에 폴리머가 채워진 세라믹 고체 전해질의 표면에 코팅층을 형성하는 단계인,

표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 세라믹 고체 전해질은,

리튬(lithium) 이온 전도성 세라믹 고체 전해질 또는 소듐(sodium) 이온 전도성 세라믹 고체 전해질이며,

상기 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질은 NASICON-type, LLTO-type, LISICON-type, Composite-type, LiPON, Thio-LISICON type 및 Garnet type을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물이며,

상기 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질은 NASICON-type, beta-alumina 및 $NaPS_4$ type을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물인,

표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 폴리머는,

에폭시(epoxy)계 폴리머, PEO(Polyethylene oxide), PV(Polyvinyl)계 폴리머, PVDF(Polyvinylidene fluoride)계 폴리머, PAN(Polyacrylonitrile)계 폴리머 및 PVA(Polyvinyl alochol)계 폴리머를 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물인,

표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 코팅층은,

상기 세라믹 고체 전해질이 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질인 경우,

상기 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물이거나, 리튬염(Li-salt)이 포함된 polyanion, PEO(Polyethylene oxide) 또는 PSsTFSI(-)(poly[(4styrenesulfonyl)(trifluoromethyl(Strifluoromethylsulfonylimino)sulfonyl)imide]) 중 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물이며,

상기 세라믹 고체 전해질이 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질인 경우,

상기 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물이거나, 소듐염(Na-salt)이 포함된 polyanion, PEO(Polyethylene oxide), 또는 PSsTFSI(-)(poly[(4styrenesulfonyl)(trifluoromethyl(Strifluoromethylsulfonylimino)sulfonyl)imide]) 중 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물인,

표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 표면이 코팅된 세라믹 고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 세라믹 고체 전해질의 내부가 폴리머로 채워지고, 표면이 세라믹 물질 또는 화합물로 코팅된 세라믹 고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 친환경 에너지, 친환경 자동차의 사용이 증가함에 따라 배터리, 연료전지 등의 에너지 저장 시스템에 대한 수요가 지속적으로 증가하고 있다. 기존 에너지 저장 시스템에서 사용되는 물질 중 전해질은 리튬 및 소듐 등의 이온 물질을 전달하여 외부 회로를 통해 전자 전도가 이루어질 수 있도록 하는 핵심 물질이다. 기존 시스템에서는 액체로 된 전해질의 사용으로 인해 폭발 문제, 다양항 셀 제작의 한계가 있어 이를 해결할 수 있는 대체 전해질에 대한 필요성이 대두되고 있다.

[0003] 세라믹 고체 전해질의 경우, 액체 전해질과는 달리 열적, 전기화학적으로 안정한 물질이며 고체 상태이기 때문에 다양한 모양과 특성을 가지는 셀 제작이 가능하다는 장점이 있다.

[0004] 그러나 세라믹 고체 전해질은 밀도를 높게 소결하기 어려우며, 소결 시 발생하는 기공을 통해 수분 등의 액체나 기체가 투과할 수 있어 전해질 역할을 수행하기 어렵다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 소결 온도를 높여 밀도를 높여야 한다는 단점이 있다. 또한, 세라믹 고체 전해질이 다른 화합물과 반응할 경우 세라믹 고체 전해질의 구조가 붕괴되거나 세라믹 고체 전해질 표면에 저항 물질이 생길 수 있다는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 1568468 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하고자 한 것으로, 액체에서도 안정적인 전해질로서 사용이 가능한 표면 코팅 세라믹 고체 전해질 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 세라믹 고체 전해질 내부의 기공에 폴리머를 채워넣음으로써 고밀도화된 표면 코팅 세라믹 고체 전해질 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명의 목적들은 상술된 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질은 기재가 되는 세라믹 고체 전해질 내부에 존재하는 기공(pore)에 폴리머(polymer)가 채워진 것을 특징으로 하며, 표면 상에 코팅층이 형성될 수 있다.

[0010] 상기 폴리머는, 상기 내부에 기공이 존재하는 세라믹 고체 전해질의 상기 기공을 채운 모노머 용액을 중합하여 생성될 수 있다.

[0011] 상기 기재가 되는 세라믹 고체 전해질은, 리튬(lithium) 이온 전도성 세라믹 고체 전해질 또는 소듐(sodium) 이온 전도성 세라믹 고체 전해질이며, 상기 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질은 NASICON-type, LLTO-type, LISICON-type, Composite-type, LiPON, Thio-LISICON type 및 Garnet type을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물이며, 상기 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질은 NASICON-type, beta-alumina 및 $NaPS_4$ type을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0012] 상기 폴리머는, 에폭시(epoxy)계 폴리머, PEO(Polyethylene oxide), PV(Polyvinyl)계 폴리머, PVDF(Polyvinylidene fluoride)계 폴리머, PAN(Polyacrylonitrile)계 폴리머 및 PVA(Polyvinyl alochol)계 폴리머를 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0013] 상기 코팅층은, 상기 기재가 되는 세라믹 고체 전해질이 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질인 경우, 상기 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물이거나, 리튬염(Li-salt)이 포함된 polyanion, PEO(Polyethylene oxide) 또는 PSsTFSI(-)(poly[(4styrenesulfonyl)(trifluoromethyl(Strifluoromethylsulfonylimino)sulfonyl)imide]) 중 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물이며, 상기 기재가 되는 세라믹 고체 전해질이 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질인 경우, 상기 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물이거나, 소듐염(Na-salt)이 포함된 polyanion, PEO(Polyethylene oxide), 또는 PSsTFSI(-)(poly[(4styrenesulfonyl)(trifluoromethyl(Strifluoromethylsulfonylimino)sulfonyl)imide]) 중 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법은 (a) 내부에 기공이 형성된 세라믹 고체 전해질을 모노머(monomer) 용액으로 캐스팅(casting)하거나, 상기 모노머 용액에 상기 세라믹 고체 전해질을 담지하는 단계; (b) 상기 모노머 용액이 캐스팅되거나, 상기 모노머 용액에 담지된 세라믹 고체 전해질을 열처리하여 상기 모노머를 폴리머(polymer)로 중합하는 단계; 및 (c) 상기 기공에 폴리머가 채워진 세라믹 고체 전해질의 표면에 코팅층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 (a) 단계 이후에, 상기 캐스팅되거나 담지된 세라믹 고체 전해질을 진공처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0016] 상기 (b) 단계 이후, 상기 기공에 폴리머가 채워진 세라믹 고체 전해질의 표면을 폴리싱(polishing)하는 단계를 더 포함하며, 상기 (c) 단계는, 상기 폴리싱되고 기공에 폴리머가 채워진 세라믹 고체 전해질의 표면에 코팅층을 형성하는 단계일 수 있다.

[0017] 상기 세라믹 고체 전해질은, 리튬(lithium) 이온 전도성 세라믹 고체 전해질 또는 소듐(sodium) 이온 전도성 세

라믹 고체 전해질이며, 상기 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질은 NASICON-type, LLTO-type, LISICON-type, Composite-type, LiPON, Thio-LISICON type 및 Garnet type을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물이며, 상기 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질은 NASICON-type, beta-alumina 및 $NaPS_4$ type을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0018] 상기 폴리머는, 에폭시(epoxy)계 폴리머, PEO(Polyethylene oxide), PV(Polyvinyl)계 폴리머, PVDF(Polyvinylidene fluoride)계 폴리머, PAN(Polyacrylonitrile)계 폴리머 및 PVA(Polyvinyl alochol)계 폴리머를 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0019] 상기 코팅층은, 상기 세라믹 고체 전해질이 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질인 경우, 상기 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물이거나, 리튬염(Li-salt)이 포함된 polyanion, PEO(Polyethylene oxide) 또는 PSsTFSI(-)(poly[(4styrenesulfonyl)(trifluoromethyl(Strifluoromethylsulfonylimino)sulfonyl)imide]) 중 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물이며, 상기 세라믹 고체 전해질이 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질인 경우, 상기 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물이거나, 소듐염(Na-salt)이 포함된 polyanion, PEO(Polyethylene oxide), 또는 PSsTFSI(-)(poly[(4styrenesulfonyl)(trifluoromethyl(Strifluoromethylsulfonylimino)sulfonyl)imide]) 중 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질의 경우, 세라믹 고체 전해질의 기공에 폴리머를 채워 넣음으로써 세라믹 고체 전해질의 밀도를 증가시킬 수 있다는 장점이 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질의 경우, 표면에 얇은 고밀도의 세라믹 물질 및 화합물이 코팅되어 있어, 수분 등의 액체나 기체가 투과할 수 없으며, 이에 따라 화학적 안정성을 확보할 수 있다는 장점이 있다.

[0022] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급된 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법을 나타내는 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법의 진행과정을 나타내는 이미지이다.

도 3은 실험예 1에서 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법에 따라 제조된 세라믹 고체 전해질의 SEM(scanning electron microscope) 및 EDS(Energy dispersive spectroscopy) 이미지를 나타낸다.

도 4는 실험예 2에서 표면을 코팅하지 않은 세라믹 고체 전해질과 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질의 성능을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 명세서 또는 출원에 개시되어 있는 본 발명의 실시 예들에 대해서 특정한 구조적 내지 기능적 설명들은 단지 본 발명에 따른 실시 예를 설명하기 위한 목적으로 예시된 것으로, 본 발명에 따른 실시 예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본 명세서 또는 출원에 설명된 실시 예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다.

[0025] 본 발명에 따른 실시 예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0026] 본 명세서에서 '포함하다' 라는 표현으로 언급되는 구성요소, 특징, 및 단계는 해당 구성요소, 특징 및 단계가 존재함을 의미하며, 하나 이상의 다른 구성요소, 특징, 단계 및 이와 동등한 것을 배제하고자 함이 아니다.

[0027] 본 명세서에서 단수형으로 특정되어 언급되지 아니하는 한, 복수의 형태를 포함한다. 즉, 본 명세서에서 언급된 구성요소 등은 하나 이상의 다른 구성요소 등의 존재나 추가를 의미할 수 있다.

[0028] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함하여, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자(통상의 기술자)에 의하여 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미이다.

[0029] 즉, 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미인 것으로 해석되어야 하며, 본 명세서에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0030] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질은 세라믹으로 이루어진 고체 전해질이다. 기재가 되는 세라믹 고체 전해질 내부에는 기공(pore)이 존재하며, 이러한 기공에는 폴리머(polymer)를 채워 기공을 막고, 추가적으로 표면을 코팅하여 코팅층이 세라믹 고체 전해질의 표면에 형성될 수 있다.

[0033] 여기서, 세라믹 고체 전해질은 리튬(lithium) 및 소듐(sodium) 이온이 통과할 수 있는 전해질 역할로 적합한 물질로서 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질 또는 소듐 세라믹 고체 전해질일 수 있다. 세라믹 고체 전해질은 화학적으로 안정한 물질인 것이 바람직하다.

[0034] 예컨대, 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질은 NASICON-type ($Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, LAGP 등과 이의 혼합물 및 타 이온 도핑류 물질), LLTO-type($Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ 등), LISICON-type($Li_{14}ZnGe_4O_{16}$ 등), Composite-type($LiI-Al_2O_3$ 등), LiPON($Li_{2.88}PO_{3.73}N_{0.14}$, $Li_3PO_{3.3}N_{0.5}$ 등), Thio-LISICON type($Li_{10}GeP_2S_{12}$, $Li_{10}SnP_2S_{12}$, $Li_2S \cdot 30P_2S_5$ 등), Garnet type($Li_6La_2BaTa_2O_{12}$, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 등) 등 화학적으로 안정한 세라믹을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0035] 또한, 소듐 세라믹 고체 전해질은 NASICON-type($Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$, $0<x<3$ 및 타 이온 도핑류, $NaMM'(PO_4)_3$ 등, 여기서 M or M` = Na^+, V^{3+}, Nb^{3+}, Ta^{3+} 등), beta-alumina ($\beta-Al_2O_3$), $NaPS_4$ type (tetragonal phase $NaPS_4$, cubic phase $NaPS_4$ 등과 이의 혼합물 및 타 이온 도핑류 물질) 등 화학적으로 안정한 세라믹을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0036] 일 실시예에서, 기본 재료가 되는 세라믹 고체 전해질은, 세라믹에 압력을 가하여 제조되거나, tape casting과 같은 벌크(bulk) 세라믹 고체 전해질을 제조하는 방법으로 제조된 상이 형성된 세라믹 고체 전해질일 수 있다.

[0037] 세라믹 고체 전해질의 기공 내부에는 폴리머가 채워질 수 있다. 폴리머는 폴리머의 기반이 되는 모노머(monomer)로부터 중합반응(polymerization)을 통해 생성될 수 있다. 폴리머는 화학적으로 안정한 것이 바람직하다.

[0038] 여기서, 폴리머는 모노머로 합성할 수 있는 폴리머일 수 있다. 예컨대, 폴리머는 에폭시(epoxy)계 폴리머(epoxy-resin 등), PEO(Polyethylene oxide), PV(Polyvinyl)계 폴리머(Polyvinyl chloride, Polyvinyl butyl alcohol 등), PVDF(Polyvinylidene fluoride)계 폴리머(PVDF, PVDF-HFP 등), PAN(Polyacrylonitrile)계 폴리머, PVA(Polyvinyl alochol)계 폴리머 등의 화학적으로 안정한 폴리머를 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0039] 일 실시예에서, 세라믹 고체 전해질의 표면에는 코팅층이 형성될 수 있다. 여기서, 코팅층은 리튬 및 소듐 이온이 투과할 수 있도록 리튬 및 소듐 이온의 전해질 역할로 적합한 물질인 것이 바람직하다. 즉, 코팅층은 리튬 및 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질이거나 리튬 및 소듐 이온 전도성 폴리머일 수 있다.

[0040] 예컨대, 코팅층은 세라믹 고체 전해질을 구성하는 물질과 마찬가지로 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질로서 NASICON-type ($Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, LAGP 등과 이의 혼합물 및 타 이온 도핑류 물질), LLTO-type($Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ 등), LISICON-type($Li_{14}ZnGe_4O_{16}$ 등), Composite-type($LiI-Al_2O_3$ 등), LiPON($Li_{2.88}PO_{3.73}N_{0.14}$, $Li_3PO_{3.3}N_{0.5}$ 등), Thio-LISICON type($Li_{10}GeP_2S_{12}$, $Li_{10}SnP_2S_{12}$, $Li_2S \cdot 30P_2S_5$ 등), Garnet type($Li_6La_2BaTa_2O_{12}$, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 등) 등

화학적으로 안정한 세라믹을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있으며, 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질로서 NASICON-type($Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$, 0<x<3 및 타 이온 도핑류, $NaMM'(PO_4)_3$ 등, 여기서 M or M` = Na^+, V^{3+}, Nb^{3+}, Ta^{3+} 등), beta-alumina (β-Al_2O_3), $NaPS_4$ type (tetragonal phase $NaPS_4$, cubic phase $NaPS_4$ 등과 이의 혼합물 및 타 이온 도핑류 물질) 등 화학적으로 안정한 세라믹을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0041] 또한, 코팅층은 리튬 이온 전도성 폴리머로서 리튬염(Li-salt)이 포함된 polyanion, PEO(Polyethylene oxide), PSsTFSI(-)(poly[(4styrenesulfonyl)(trifluoromethyl(Strifluoromethylsulfonylimino)sulfonyl)imide]) 등 화학적으로 안정한 폴리머를 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있으며, 소듐 이온 전도성 폴리머로서 소듐염(Na-salt)이 포함된 polyanion, PEO(Polyethylene oxide), PSsTFSI(-)(poly[(4styrenesulfonyl)(trifluoromethyl(Strifluoromethylsulfonylimino)sulfonyl)imide]) 등 화학적으로 안정한 폴리머를 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0042] 즉, 세라믹 고체 전해질이 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질인 경우, 코팅층은 리튬 이온 전도성 세라믹 고체 전해질을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물이거나, 리튬염이 포함된 polyanion, PEO, PSsTFSI(-) 등의 리튬 이온 전도성 폴리머를 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 또한, 세라믹 고체 전해질이 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질인 경우, 코팅층은 소듐 이온 전도성 세라믹 고체 전해질을 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물이거나, 소듐염이 포함된 polyanion, PEO, PSsTFSI(-) 등의 소듐 이온 전도성 폴리머를 이루는 물질 군 중 하나의 물질 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0043] 코팅층이 화학적으로 안정한 리튬 이온 전도성 세라믹, 소듐 이온 전도성 세라믹 또는 폴리머로 이루어짐으로써 전해질의 성능 향상이 가능하다.

[0045] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법을 나타내는 흐름도이다.

[0046] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법은 세라믹 고체 전해질을 모노머(monomer) 용액으로 캐스팅(casting)하거나, 모노머 용액에 담지하는 단계(S110), 세라믹 고체 전해질을 열처리하여 모노머를 폴리머로 중합하는 단계(S120) 및 세라믹 고체 전해질의 표면에 코팅층을 형성하는 단계(S130)를 포함할 수 있다.

[0047] 세라믹 고체 전해질을 모노머 용액으로 캐스팅하거나, 모노머 용액에 담지하는 단계(S110)는 세라믹 고체 전해질에 폴리머(polymer)를 코팅하기 위하여 폴리머의 기반이 되는 모노머를 용액 상태로 제조하여, 이를 세라믹 고체 전해질에 캐스팅하거나 세라믹 고체 전해질을 모노머 용액에 담지하는 단계이다.

[0048] 일 실시예에서, 세라믹 고체 전해질은 세라믹에 압력을 가하여 제조되거나, tape casting 등의 벌크 세라믹 고체 전해질 제조 방법으로 제조될 수 있다.

[0049] 제조된 세라믹 고체 전해질에 폴리머의 기반이 되는 모노머를 용액 상태로 제조하여 이를 세라믹 고체 전해질 상에 캐스팅할 수 있다. 또는, 용액 상태로 제조된 모노머 용액에 세라믹 고체 전해질을 담지함으로써 세라믹 고체 전해질에 모노머 용액을 채울 수 있다.

[0050] 일 실시예에 있어서, 표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법은 캐스팅되거나 담지된 세라믹 고체 전해질을 진공처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0051] 일 실시예에서, 캐스팅되거나 담지된 세라믹 고체 전해질을 진공 챔버에 넣고, 진공처리를 실시할 수 있다. 여기서, 진공 챔버 내 압력은 0bar 내지 -1bar이고 진공처리를 실시하는 시간은 1 내지 10시간일 수 있다. 진공처리로 인하여, 세라믹 고체 전해질에 캐스팅된 모노머 용액이 세라믹 고체 전해질의 내부 기공까지 스며들 수 있다. 즉, 본 단계는 세라믹 고체 전해질 기공에 폴리머를 채우기 위한 전처리 단계인 것이다.

[0052] 세라믹 고체 전해질을 열처리하여 모노머를 폴리머로 중합하는 단계(S120)는 진공처리된 세라믹 고체 전해질을 열처리하여 세라믹 고체 전해질의 내부와 표면에 위치하는 모노머를 폴리머로 중합하는 단계이다.

[0053] 세라믹 고체 전해질이 모노머 용액으로 캐스팅되거나 이에 담지된 후, 진공처리됨으로써 기공 내부에 모노머 용액이 스며들 수 있다. 진공처리된 세라믹 고체 전해질을 열처리함으로써 모노머 용액을 폴리머로 중합

(polymerization)시킬 수 있다. 이로써 세라믹 고체 전해질의 기공에 폴리머가 채워지는 과정이 완료된다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법을 통해세라믹 고체 전해질의 내부 기공에 폴리머가 채워짐으로써 세라믹 고체 전해질의 밀도를 높일 수 있다.

[0055] 세라믹 고체 전해질의 표면에 코팅층을 형성하는 단계(S130)는 세라믹 고체 전해질 표면에 세라믹 또는 폴리머와 같은 화합물을 얇게 코팅하여 코팅층을 형성하는 단계이다.

[0056] 세라믹 고체 전해질 표면에 코팅층이 형성되지 않는 경우, 세라믹 고체 전해질 내부에 코팅한 폴리머 물질이 타 화합물, 물질과 반응하여 그 구조가 붕괴되거나 세라믹 고체 전해질 표면에 저항 물질이 생성될 수 있다. 세라믹 고체 전해질의 안정성을 도모하기 위하여 그 표면에 얇은 고밀도의 세라믹 또는 폴리머와 같은 화합물을 코팅하여 액체나 기체의 투과를 방지하고 화학적 안정성을 증가시키는 것이다.

[0057] 일 실시예에서, 세라믹 고체 전해질 표면에 DC 스퍼터링(sputtering), RF 스퍼터링, e-beam 등의 박막 코팅법을 사용하여, 세라믹 또는 폴리머와 같은 화합물을 얇게 코팅할 수 있다. 표면 코팅을 위하여 세라믹 고체 전해질을 진공 챔버에 넣은 후, 상기 박막 코팅법을 이용하여 진공 증착을 통해 코팅층을 표면에 형성할 수 있다. 이를 통해, 세라믹 고체 전해질 표면에 nm 단위의 세라믹 또는 폴리머와 같은 화합물 코팅층을 형성할 수 있다.

[0058] 일 실시예에서, 표면에 형성되는 코팅층의 두께는 코팅 공정을 수행하는 시간에 따라 조정 가능하다. 즉, 진공 챔버에서 진행되는 스퍼터링 또는 e-beam과 같은 증착법이 진행되는 시간에 따라 코팅층의 두께가 가변될 수 있는 것이다. 여기서, 코팅 시간은 1 내지 24시간일 수 있으며 코팅 시간이 길어질수록 세라믹 고체 전해질 표면에 형성되는 코팅층 또한 두꺼워질 수 있다.

[0059] 일 실시예에서, 표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법은 S120 단계 이후에 세라믹 고체 전해질의 표면을 폴리싱(polishing)하는 단계를 더 포함하고, S130 단계는 폴리싱되고 기공에 폴리머가 채워진 세라믹 고체 전해질의 표면에 코팅층을 형성하는 단계일 수 있다.

[0060] 모노머 용액으로 캐스팅된 후, 또는 모노머 용액에 담지된 후 열처리를 거친 세라믹 고체 전해질의 표면에는 폴리머층이 형성될 수 있다.

[0061] 이 때, 세라믹 고체 전해질의 표면을 alumina 또는 diamond 폴리싱을 통해, 표면의 거칠기(roughness)를 적게 하여, 세라믹 고체 전해질의 표면에 코팅층을 구성하는 세라믹 물질 또는 화합물이 고르게 코팅될 수 있도록 하는 것이다.

[0062] 또한, 리튬 및 소듐 이온 전도성을 갖지 못한 폴리머층이 표면에 형성되는 경우, 리튬 이온 및 소듐 이온의 투과가 불가능하므로 폴리머층을 폴리싱하는 과정을 거치는 것이다.

[0063] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법의 진행과정을 나타내는 이미지이다.

[0064] 도 2를 참조하면, 표면 및 기공 처리가 전혀 되지 않은 세라믹 고체 전해질의 경우, 내부의 기공으로 인해 리튬 이온 뿐만 아니라 물 분자 또한 투과되는 것을 확인할 수 있다. 기공을 폴리머로 채우기 위해, 모노머 용액을 세라믹 고체 전해질에 캐스팅하거나 담지하는 단계를 거친 후, 진공처리 및 열처리를 통해 모노머를 폴리머로 중합시킨다.

[0065] 이 때, 폴리머가 세라믹 고체 전해질 내부에 채워짐과 함께 표면에 폴리머층을 형성할 수 있다. 이 경우 폴리머층으로 인해 표면의 거칠기가 증가하고, 리튬 및 소듐 이온이 투과할 수 없게 되는 바 이를 폴리싱하는 과정을 거친다.

[0066] 폴리머층을 폴리싱한 후, 세라믹 고체 전해질이 외부 화합물과 반응하는 것을 방지하고, 세라믹 고체 전해질 내부의 폴리머가 물과 반응하는 것을 방지함으로써 화학적 안정성을 증가시키기 위해 표면에 코팅층을 형성한다. 표면에 코팅층이 형성됨으로써 리튬 및 소듐 이온만 선택적으로 투과시킬 수 있으며, 외부 물질과의 화학반응을 방지하여 화학적 안정성이 향상된 세라믹 고체 전해질을 제조할 수 있다.

[0067] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질은 내부 기공에 폴리머가 채워져 밀도를 증가되고 코팅층이 형성됨으로써 안정성이 향상될 수 있다는 장점이 있다.

[0069] **실험예 1**

[0070] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질 제조방법에 따라 제조된 세라믹 고체 전해질의 SEM(scanning electron microscope) 및 EDS(Energy dispersive spectroscopy) 이미지를 나타낸다.

[0071] 본 실험에서는 리튬 이온 전도성 세라믹인 NASICON type의 LATP를 세라믹 고체 전해질로 사용하였으며, 폴리머로는 Epoxy-Resin을, 코팅층으로는 LATP를 사용하였다. 코팅층은 RF 스퍼터링 증착법을 이용해 5시간의 증착과정을 진행하여 형성하였다.

[0072] 도 3을 참조하면, SEM 이미지에서 LATP 내부 기공에 폴리머가 채워진 것을 확인할 수 있다. 또한, LATP가 전체적으로 표면에 코팅된 것을 확인하였으며 100nm보다 얇은 LATP 코팅층이 형성된 것을 확인하였다.

[0073] EDS 이미지에서도 LATP 성분들이 코팅층에서 확인된 바, LATP가 표면에 끊김 없이 전체적으로 코팅된 것을 확인할 수 있다.

[0075] **실험예 2**

[0076] 도 4는 표면을 코팅하지 않은 세라믹 고체 전해질과 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅 세라믹 고체 전해질의 성능을 비교한 그래프이다.

[0077] 표면을 코팅하지 않은 세라믹 고체 전해질 및 표면 코팅 세라믹 고체 전해질은 세라믹 고체 전해질로서 리튬 이온 전도성 세라믹인 NASICON type의 LATP를 사용하였다.

[0078] 표면을 코팅하지 않은 세라믹 고체 전해질의 경우, Epoxy-resin 폴리머를 사용하여 내부 기공을 채웠으며, 표면 코팅 세라믹 고체 전해질의 경우 Epoxy-resin 폴리머가 기공에 채워진 LATP의 표면에 RF 스퍼터링을 통해 5시간의 증착과정을 거쳐 LATP 코팅층을 형성하였다.

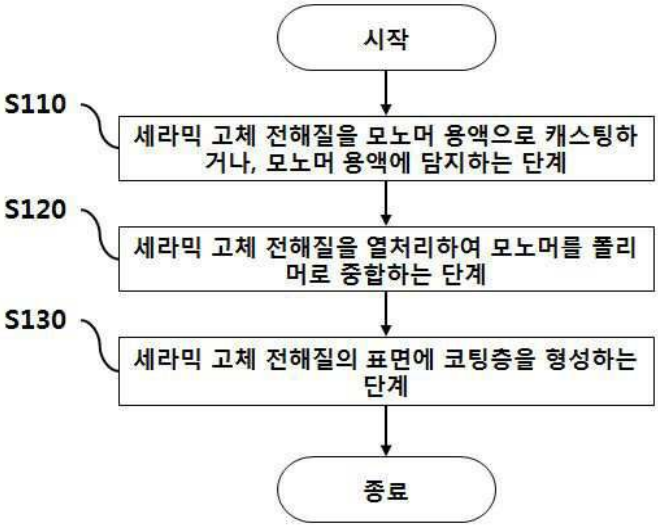
[0079] 도 4를 참조하면, 표면을 코팅하지 않은 세라믹 고체 전해질의 경우 0.1M LiCl 수용액에서 셀 테스트를 시행하였을 때, 300시간이 지난 후 저항 물질로 인하여 구동이 멈춘 것을 확인할 수 있다.

[0080] 이에 비해, 표면 코팅 세라믹 고체 전해질의 경우, 300시간 이상 장기간 안정적으로 구동되는 것을 확인할 수 있는 바, 기존의 표면 코팅을 실시하지 않은 전해질에 비해 수용액에서의 안정성이 증가된 것을 확인할 수 있다.

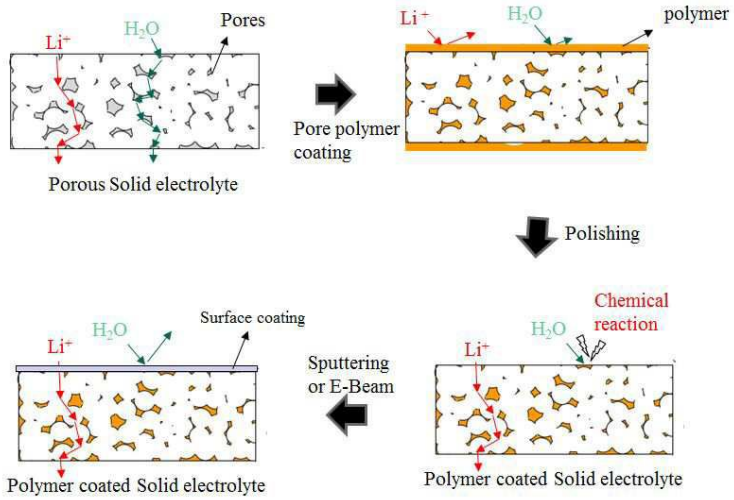
[0082] 이상의 설명은 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술적 사상의 범위가 한정되는 것이 아니다. 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

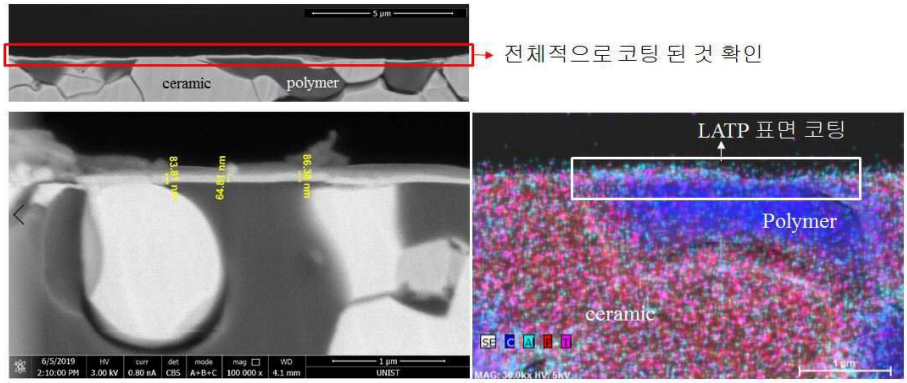
도면1


시작
S110
세라믹 고체 전해질을 모노머 용액으로 캐스팅하거나, 모노머 용액에 담지하는 단계
S120
세라믹 고체 전해질을 열처리하여 모노머를 폴리머로 중합하는 단계
S130
세라믹 고체 전해질의 표면에 코팅층을 형성하는 단계
종료

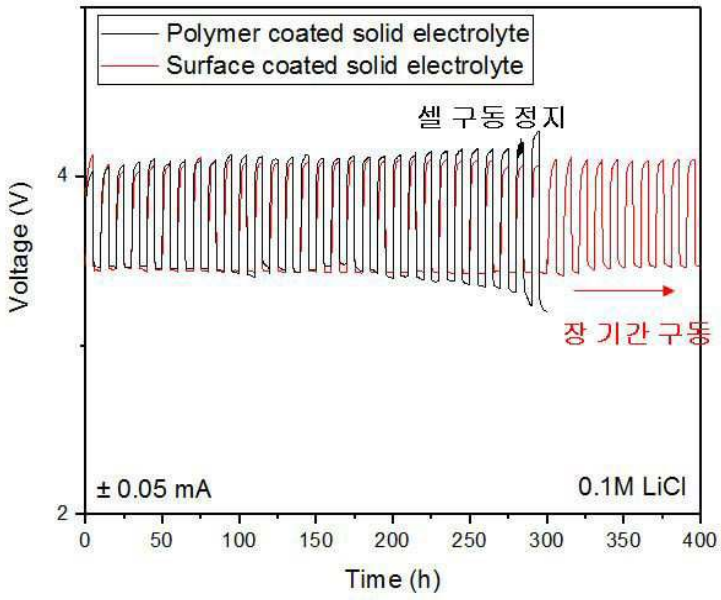
도면2


Li+
H2O
Pores
Porous Solid electrolyte
Pore polymer coating
polymer
Polishing
Surface coating
Sputtering or E-Beam
Chemical reaction
Polymer coated Solid electrolyte
Polymer coated Solid electrolyte

도면3


ceramic
polymer
전체적으로 코팅 된 것 확인
LATP 표면 코팅
Polymer
ceramic

도면4


Polymer coated solid electrolyte
Surface coated solid electrolyte
셀 구동 정지
장 기간 구동
± 0.05 mA
0.1M LiCl
Voltage (V)
Time (h)
2
4
0
50
100
150
200
250
300
350
400