

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 7월 2일 (02.07.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/138611 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/39* (2006.01)
H01M 10/054 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/008154

(22) 국제출원일: 2019년 7월 3일 (03.07.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0173092 2018년 12월 28일 (28.12.2018) KR

(71) 출원인: 경상대학교산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 52828 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR).

(72) 발명자: 이윤기 (LEE, Younki); 52855 경상남도 진주시 사들로 35, 807동 902호, Gyeongsangnam-do (KR). 조규봉 (CHO, Gyubong); 52728 경상남도 진주시 강남로 45, 114동 1102호, Gyeongsangnam-do (KR). 강진명 (KANG, Sin Myung); 53244 경상남도 거제시 양정 3길 6-3, Gyeongsangnam-do (KR). 주종훈 (JOO, Jong Hoon); 28166 충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 오송생명5로 201, 201동 1005호, Chungcheongbuk-do (KR). 안주현 (AHN, Jou Hyeon); 52853 경상남도 진주시 충의로 67, 502동 1401호, Gyeongsangnam-do (KR). 안효준 (AHN, Hyo Jun); 52717 경상남도 진주시 진주대로 829번길 21, 102동 1402호, Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,

MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

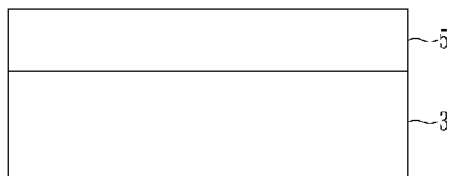
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE FOR SODIUM SECONDARY BATTERY, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND SODIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 나트륨 이차 전지용 고체 전해질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 나트륨 이차 전지

[Fig. 1]

1



(57) Abstract: The present invention relates to a solid electrolyte for a sodium secondary battery, a preparation method therefor, and a sodium secondary battery comprising same, wherein the solid electrolyte for a sodium secondary battery comprises a first layer, which includes alumina, and a second layer, which is formed on the first layer and includes β -alumina.

(57) 요약서: 나트륨 이차 전지용 고체 전해질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 나트륨 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 나트륨 이차 전지용 고체 전해질은 알루미나를 포함하는 제1층 및 상기 제1층에 형성되고, 베타-알루미나(β -alumina)를 포함하는 제2층을 포함한다.



WO 2020/138611 A1

명세서

발명의 명칭: 나트륨 이차 전지용 고체 전해질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 나트륨 이차 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 나트륨 이차 전지용 고체 전해질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 나트륨 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 2000년부터 휴대전화의 발전과 스마트폰 시장의 활성화로 인해 이차전지의 중요성은 극대화되었으며 드론, 로봇, 전기자동차 등의 발전으로 인해 이차전지의 활용범위는 과거보다 점차 넓혀나가고 있다. 이뿐만 아니라 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화, 초소형 정밀 기계 부품 소자의 구동을 위하여 이른 바 '박막이차전지'와 같은 온-칩(On-chip)형의 소형 에너지원 개발이 요구되고 있다.
- [3] 리튬 이온 전지(Lithium ion battery, LIB)를 비롯한 리튬 기반 이차전지는 기존 전지 대비 높은 이론 용량 및 우수한 입/출력 특성으로 인해 각광받고 있다. 하지만, 핵심 소재인 리튬(Li)의 매장량은 제한적이며 예상 매장량의 약 70%는 남미에 편중되어있어, 리튬 이차 전지의 수요가 증가할수록 Li 원자재의 가격이 급등하고 있다. 또한, 유기 용매를 활용한 가연성 액체전해질을 사용함에 따라 고율 충/방전 시 발열에 의한 발화가 쉬워, 안전성에 대한 개선이 요구되며, 액체전해질과 리튬 금속의 부반응으로 인해 높은 용량 및 에너지 밀도를 가진 리튬 금속 전극의 활용에 제한이 있다. 아울러, 액상 전해질의 사용은 액상 누설 등으로 인해 소형화, 박형화에 한계가 있다.
- [4] 이에 리튬을 대체할 수 있는 즉, 원가 절감이 가능한 대안기술이 요구되어, 리튬과 동일한 알칼리 금속이고 자원매장량이 풍부한 나트륨(Na)을 활용한 이차전지 개발에 큰 관심이 집중되고 있으며 특히 고상으로 제조가 가능하여 온-칩 형태로 구현이 가능한 높은 열적, 화학적 안정성을 지닌 나트륨 이온 전도성 고체 전해질의 개발이 요구된다. 하지만, 고 나트륨이온 전도성을 갖는 산화물인 베타-알루미나 전해질은 상형성 온도가 1200°C 이상으로 높고, 기존 공정에서는 약 1600°C의 고온에서 소결하므로 기판 위 막 형태의 전해질로 구현하기에 난점이 있다. 또한, 종래의 벌크형 베타-알루미나 상용 고체 전해질은, 낮은 내수화성으로 인한 상분해 및 부피 팽창으로 인해 온-칩형 전력 소자의 기판으로 사용하기에 제약이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 일 구현예는 전도도가 우수하며, 다양한 두께의 나트륨 이차 전지용 고체 전해질을 제공하는 것이다.

- [6] 다른 일 구현예는 상기 고체 전해질을 기존의 박막 증착 공정이 아닌 화학반응 공정을 활용하여 제조한 고체 전해질의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [7] 또 다른 일 구현예는 상기 고체 전해질을 포함하는 나트륨 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 일 구현예에 따르면, 알루미나를 포함하는 제1층; 및 상기 제1층에 형성되고, 베타-알루미나(β -alumina)를 포함하는 제2층을 포함하는 나트륨 이차 전지용 고체 전해질을 제공한다.
- [9] 상기 제2층의 두께는 50nm 내지 100 μ m일 수 있다.
- [10] 상기 제1층은 Li_2O , MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 , CuO 또는 이들의 조합을 첨가제로 더욱 포함할 수 있다. 이때, 상기 첨가제의 함량은 상기 제1층 100 중량부에 대하여 0 중량부 초과 내지 5 중량부일 수 있다.
- [11] 상기 베타-알루미나는 β -알루미나 결정상 및 β' -알루미나 결정상을 포함하는 다결정(polycrystalline) 구조체일 수 있다.
- [12] 상기 제1층에 포함된 알루미나는 알파-알루미나(α -alumina)일 수 있다.
- [13] 상기 알루미나를 포함하는 제1층의 두께는 10 μ m 내지 10 mm(10000 μ m)일 수 있다.
- [14] 다른 일 구현예는 반응 용기 내에 알루미나 기판 위에 산화나트륨 전구체를 위치시키는 단계; 및 상기 반응 용기를 1200°C 이상의 온도로 열처리하는 단계를 포함하는 나트륨 이차 전지용 고체 전해질의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [15] 상기 산화나트륨 전구체는 나트륨 이온을 포함하며, 1200°C 이상의 온도에서 산화나트륨(Na_2O) 증기를 형성할 수 있는 것일 수 있다. 이러한 상기 산화나트륨 전구체는 베타알루미나($(\text{Na}_2\text{O}) \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, 여기서, x 는 5 내지 11임), 산화나트륨(Na_2O), 나트륨 알루미늄네이트(NaAlO_2), 수산화나트륨(NaOH), 나트륨 카보네이트(Na_2CO_3), 나트륨 바이카보네이트(NaHCO_3), 나트륨 나이트레이트(NaNO_3), 나트륨 옥살레이트(NaC_2O_4), 나트륨 벤조에이트($\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)$) 등의 나트륨 염 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [16] 상기 열처리하는 단계는 1200°C 내지 1600°C에서 실시할 수 있다. 또한, 상기 열처리하는 단계는 1분 내지 10시간 동안 실시할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 1°C/분 내지 50°C/분의 승온 속도로 1200°C 내지 1600°C까지 승온한 후, 이 승온 온도에서 1분 내지 10시간 동안 유지하는 조건으로 실시할 수도 있다.
- [17] 상기 알루미나 기판은 단결정 알루미나 기판 또는 다결정 알루미나 기판일 수 있다.
- [18] 다른 일 구현예는 상기 고체 전해질을 포함하는 나트륨 이차 전지를 제공한다.
- 발명의 효과**
- [19] 본 발명의 일 구현예에 따른 나트륨 이차 전지용 고체 전해질은 전도도가

우수하며, 다양한 두께로 제조될 수 있기에, 여러 가지 전지에 유용하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 일 구현예에 따른 나트륨 이차 전지용 고체 전해질의 구조를 개략적으로 나타낸 도면.
- [21] 도 2는 일 구현예에 따른 고체 전해질의 제조 방법을 개략적으로 나타낸 도면.
- [22] 도 3은 일 구현예에 따른 고체 전해질의 제조 방법에서, 베타-알루미나가 형성되는 공정을 개략적으로 나타낸 도면.
- [23] 도 4는 실시예 1에서 제조된 고체 전해질에서 2층에 대한 X-선 회절 측정 그래프.
- [24] 도 5는 실시예 1에서 제조된 고체 전해질의 단면 SEM 사진.
- [25] 도 6은 실시예 1에서 제조된 고체 전해질의 임피던스를 측정하기 위하여 제조된 시편을 나타낸 도면.
- [26] 도 7은 실시예 1에서 제조된 고체 전해질의 임피던스 측정 그래프.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [27] 일 구현예에 따르면, 알루미나를 포함하는 제1층 및 상기 제1층에 형성되고, 베타-알루미나를 포함하는 제2층을 포함하는 나트륨 이차 전지용 고체 전해질을 제공한다. 도 1에 일 구현예에 따른 고체 전해질(1)을 나타내었으며, 도 1에 나타낸 것과 같이, 제1층(3) 및 이 제1층에 형성된 제2층(5)를 포함한다. 상기 제1층은 온-칩 형태의 전지로 활용 시 기판으로 활용될 수 있으며, 상기 제2층은 나트륨 이온 전도성 전해질로 역할할 수 있는 전해질층이다. 상기 고체 전해질은 상기 제1층과 상기 제2층이 내재화된(embedded or integrated) 구성을 갖는 것이다.
- [28] 이러한 고체 전해질은 스피넬 구조의 블록 사이에 형성된 느슨한 구조의 전도면을 통해 나트륨 이온 전도가 가능한, 즉 나트륨 이온(Na^+) 전도도를 갖는 베타-알루미나를 포함하므로, 나트륨-황 전지, 나트륨-메탈할라이드 전지 또는 나트륨 이온 전지용 전해질로 유용하게 사용될 수 있다. 특히, 일 구현예에 따른 고체 전해질은 박막 이차 전지와 같은 온-칩형 전지에 유용하게 사용될 수 있다.
- [29] 상기 베타-알루미나는 일반적으로 $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ (x 는 5 내지 11임)로 표현되는 것으로서, β -알루미나 결정상 및/또는 β'' -알루미나 결정상을 포함하는 다결정(polycrystalline) 구조체일 수 있다. 이는 상기 베타-알루미나에 대하여 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용한 X-선 회절 측정시, $2\theta=15^\circ$ 내지 18° 에서 (006) 주 피크가 관찰되고, 또한 기보고된 베타-알루미나의 회절선과 대응하는 피크가 발생하는 경우, 명확하게 알 수 있다.
- [30] 이때 β -알루미나 결정상은 육사고각(hexagonal) 구조를 가지며, β'' -알루미나 결정상은 룬보헤드랄(rhombohedral) 구조를 가질 수 있다.
- [31] 특히, 나트륨 이온 전도도가 매우 우수한 β'' -알루미나 결정상을 포함하므로,

- 매우 우수한 나트륨 이온 전도도를 나타낼 수 있다.
- [32] 상기 제2층의 두께는 50nm 내지 100 μ m일 수 있다. 상기 제2층의 두께가 이 범위에 포함되는 경우, 기계적 물성은 제1층으로 확보하면서 전도성은 제2층으로 구현할 수 있는 장점이 있을 수 있다. 또한 이와 같이, 제2층은 상기 범위에 포함되는 범위에서, 이 고체 전해질을 포함하는 전지 설계에 따라, 박막 또는 후막의 형태일 수 있다. 또한, 이와 같이, 베타-알루미나를 포함하는 제2층은 최소 50nm의 박막으로 가능하며, 이는 기존의 물리기상증착(physical vapor deposition: PVD), 화학기상증착(chemical vapor deposition: CVD)와 같은 박막 공정이 아닌, 제1층의 기판 위에 화학반응을 통해 형성하므로, 가능한 것이며, 이로 인해 제1층과 제2층의 접합력이 우수하여 박리가 발생하지 않는다.
- [33] 또한 최대 100 μ m의 후막이라고 하더라도, 기존에 내구성 유지를 위하여 요구되는 약 1.5mm 이상의 두께보다 매우 얇은 것이므로, 이에 따라 이를 이용한 나트륨 이차 전지를 제조하는 경우, 기존 전지보다 박막의 전지 제조가 가능함을 알 수 있다.
- [34] 상기 제1층은 Li_2O , MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 , CuO 또는 이들의 조합을 첨가제로 더욱 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 소결 조제 또는 이러한 고체 전해질을 제조 과정에서, 베타-알루미나 형성 시 상안정화제 역할을 할 수 있다. 이때, 상기 첨가제의 함량은 상기 제1층 100 중량부에 대하여 0 중량부 초과, 5 중량부 이하일 수 있다. 첨가제의 함량이 상기 범위에 포함되는 경우에는 전도도가 높은 β "-알루미나형성이 촉진될 수 있다.
- [35] 상기 제1층에 포함된 알루미나는 알파-알루미나(α -alumina)일 수 있으며, 단결정 알파-알루미나(사파이어) 또는 다결정 알파-알루미나일 수 있다. 즉, 일 구현예에 따른 고체 전해질은 알파-알루미나를 포함하는 제1층과, 베타-알루미나를 포함하는 제2층으로 구성되므로, 온-칩(On-chip) 형태의 우수한 기계적 및 화학적 내구성을 박막 또는 후막 형태의 나트륨 이온 전도도를 가질 수 있다.
- [36] 상기 제2층의 두께는 50 nm 내지 100 μ m일 수 있다. 상기 제2층의 전체 두께가 상기 범위에 포함되는 경우, 집적화가 가능한 초소형의 박막 전지 구현이 가능한 고이온전도성의 고체전해질 박막의 구현이 가능하며, 동시에 기판의 역할을 하는 제1층이 화학반응을 통해 일부가 고체전해질인 제2층으로 형성되므로, 계면접합성이 원론적으로 우수하며 제1층의 우수한 내화학성 및 기계적 성질을 소자 단계에서 동시에 구현할 수 있다.
- [37] 이러한 제1층 및 제2층을 포함하는 일 구현예에 따른 고체 전해질은 기계적 및 화학적 내구성이 우수하며, 제2층이 치밀하게 형성되어 있어, 박막으로 형상 제어 및 규격화가 가능하며, 이 고체 전해질을 이용하여 전지 제조시, 전극을 인쇄 공정으로 형성할 수 있다.
- [38] 다른 일 구현예는 반응 용기 내에 알루미나 기판 위에 산화나트륨 전구체를 위치시키는 단계; 및 상기 반응 용기를 1200°C 이상의 온도로 열처리하는 단계를

포함하는 나트륨 이차 전지용 고체 전해질의 제조 방법을 제공할 수 있다.
이하에서 도 2를 참조하여 상기 제조 방법에 대하여 상세하게 설명한다.

- [39] 먼저, 알루미나 기판을 준비한다(S1). 상기 알루미나 기판은 알파-알루미나(α -Alumina, α - Al_2O_3)를 포함하는 알루미나 기판일 수 있으며, 성형체 또는 소결체일 수 있다. 또한, 상기 알루미나 기판은 상기 알파-알루미나와 함께, Li_2O , MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 , CuO 또는 이들의 조합을 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다. 이때, 이 첨가제의 함량은 상기 알루미나 기판 100 중량부에 대하여 0 중량부 초과, 5 중량부 이하일 수 있다. 첨가제 포함 유무와 상관없이, 최종적으로 베타-알루미나가 형성될 수 있음은 물론이다.
- [40] 다만, 상기 알루미나 기판은 산소 이온 전도성 재료인 희토류 금속 산화물이 도핑된 지르코니아 또는 세리아(Rare-earth-oxide doped zirconia or ceria, RE-doped ZrO_2 or CeO_2)를 포함하지 않으며, 이에 따라 제2층의 두께 상한을 쉽게 제어할 수 있는 장점을 가질 수 있으며, 기존의 베타-알루미나 형성 공정과 다르게, 지르코니아 또는 세리아를 포함할 필요가 없기에 미세 구조가 잘 확보된 단결정 알루미나를 활용할 수 있으며, 산소이온채널을 별도로 확보할 필요가 없어, 제2층의 두께를 $100\mu\text{m}$ 이하의 후막으로 유지할 수 있다.
- [41] 상기 알루미나 기판은 시판되는 사파이어(sapphire) 웨이퍼 또는 결정립이 미세하게 제어된 다결정 알루미나 기판을 사용할 수도 있다.
- [42] 상기 알루미나 기판과 산화나트륨 또는 산화나트륨 전구체를 반응용기, 즉 밀폐된 반응용기 내에 위치시키는 단계를 실시한다(S2). 상기 밀폐된 반응용기는 증기 유지가 가능한 밀폐된 반응용기일 수 있다.
- [43] 상기 산화나트륨 및 산화나트륨 전구체를 준비된 알루미나 기판 위에 위치시키는 것은, 동일한 반응 용기 내에 알루미나 기판과 산화나트륨 전구체가 위치하면 되며, 알루미나 기판이 산화나트륨 전구체가 직접 접촉해야만 하는 것은 아니다. 상기 산화나트륨 전구체는 나트륨 이온을 포함하며, 1200°C 이상의 온도에서 산화나트륨(Na_2O) 증기를 형성할 수 있는 것일 수 있다. 이러한 상기 산화나트륨 전구체는 베타-알루미나($(\text{Na}_2\text{O}) \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, 여기서, x 는 5 내지 11임), 산화나트륨(Na_2O), 나트륨 알루미늄 옥사이드(NaAlO_2), 수산화나트륨(NaOH), 나트륨 바이카보네이트(NaHCO_3), 나트륨 나이트레이트(NaNO_3), 나트륨 옥살레이트(NaC_2O_4), 나트륨 벤조에이트($\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)$) 등의 나트륨 염 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 산화나트륨 전구체로 상기 예시된 물질 이외에, 염화나트륨은 열분해가 잘 일어나지 않아 산화나트륨 증기가 잘 형성되지 않아 적절하지 않고, 또한 황산나트륨과 같은 경우 독성 흡(fume)을 발생시킬 수 있어 문제가 있어 적절하지 않다.
- [44] 이어서, 상기 반응 용기를 열처리한다(S3).
- [45] 상기 열처리하는 단계는 1200°C 이상의 온도, 일 구현예에 따르면, 1200°C 내지 1600°C 에서 실시할 수 있다. 또한, 상기 열처리하는 단계는 1분 내지 10 시간 동안 실시할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 $1^\circ\text{C}/\text{분}$ 내지

50°C/분의 승온 속도로 1200°C 내지 1600°C까지 승온한 후, 이 승온 온도에서 1분 내지 10시간 동안 유지하여 실시할 수도 있다.

- [46] 상기 열처리하는 단계를 1200°C에서 실시하면, 안정한 상을 갖는 베타-알루미나가 형성될 수 있어 적절하다.
- [47] 만약, 상기 열처리하는 단계를 1200°C 미만의 온도에서 실시하는 경우에는, 원하는 베타-알루미나가 형성되지 않아 적절하지 않으며, 상기 열처리하는 단계를 1600°C를 초과하는 온도에서 실시하는 경우, 나트륨 손실로 인해 상분해가 발생되어 적절하지 않다. 상기 열처리하는 단계를 상기 온도로 1분 내지 10시간 동안 실시하는 경우, 발생된 산화나트륨 증기와, 제1층이 화학 반응하여 상형성이 가능하여 적절하며, 만약 1분 미만으로 실시하는 경우에는, 이러한 상형성이 충분하지 않으며, 최대 10시간 동안 실시하면 상형성이 충분하게 발생하기에 더 장시간 열처리할 필요가 없으며, 오히려 공정 비용이 상승되어 효율이 감소하여 적절하지 않다.
- [48] 상기 열처리하는 단계의 온도 및 시간 범위가 상기 범위에 포함되는 경우, 적절한 두께를 갖는 제2층을 형성할 수 있다. 즉, 제2층의 두께는 상기 온도 및 상기 시간을 조절하여, 조절할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 상기 열처리하는 단계는 증기 유지가 가능한 반응 용기에서 실시할 수 있다. 상기 열처리하는 단계에서 산화나트륨 전구체가 산화나트륨으로 전환되면서, 전환된 산화나트륨이 증기로 존재되어, 유지될 수 있다. 이에 대하여 보다 구체적으로 설명하면, 상기 증기 유지가 가능한 반응 용기는 산화나트륨 증기가 실질적으로 반응 용기 내에 유지되어, 반응 용기 내에서 일정한 산화나트륨 분위기가 유지되면서, 양압이 유지될 수 있는 것을 의미한다. 만약, 상기 열처리하는 단계의 반응 용기가 완전 밀폐된 반응 용기라면, 열처리시 기체 팽창으로 인해 폭발할 수 있어 적절하지 않다.
- [49] 이러한 산화나트륨 증기가 도 3에 나타낸 것과 같이, 알루미나 기재 표면과 반응하여(a), 알루미나 기체의 표면의 알루미나를 알파-알루미나에서 베타-알루미나로 상전يسي킬 수 있게 되어(b), 결과적으로, 알루미나 기체를 포함하는 제1층의 표면에 베타-알루미나를 포함하는 제2층을 포함하는 고체 전해질복합체를 제조할 수 있다. 또한 이와 같이 산화나트륨 증기가 아닌 나트륨염을 그대로 알루미나 기재 표면에 접촉시킨 후, 열처리를하면 나트륨염이 알루미나 기재 표면에 과도하게 강하게 접착하여, 오염으로 작용하는 나트륨염을 제거하기 위한 추가 공정이 요구되며, 이 고체 전해질을 이용한 전지 제조시, 이 고체 전해질에 전극을 형성하기 위한 공정이 어려워 적절하지 않다.
- [50] 이러한 상기 제조 방법은 종래 고체 전해질을 제조하는 혼합, 하소, 소결 등 고상반응법에 기반한 더블-제타 공정(double-zeta process), 저온 소결 졸-겔(sol-gel)법, 스파크 플라즈마(spark plasma) 합성법 등에 비하여, 일 구현예에 따른 제조 방법은 열처리만 실시하는 간단한 공정으로 고체 전해질을 제조할 수

있다. 또한, 일 구현예에 따른 제조 방법은 기존의 PVD, CVD와 같은 박막 공정이 아닌, 제1층의 기판 위에 화학반응을 통해 제2층을 형성하므로, 제1층과 제2층의 접합력이 우수하여 박리가 발생하지 않는 장점을 가질 수 있다.

[51] 또한, 종래 소결 등의 공정으로 고체 전해질을 제조하는 경우, 특히 박막의 고체 전해질을 제조하는 경우에는 파손이 쉬운 문제가 있고, 소결시 형상 변형으로 인해 원하는 규격을 확보하기 어렵고, 또한 종래 소결 등의 공정으로 제조된 고체 전해질을 온-칩형 전지에 사용하는 경우, 고체 전해질이 대기 중의 수분 및 이산화탄소와 반응하는 부작용이 발생할 수 있어 적절하지 않다.

[52] 또한, 이와 같이, 산화나트륨을 증기로 형성하고, 산화나트륨 증기와 제1층을 화학반응시킴에 따라 제2층을 박막으로 형성할 수 있으므로, 최종 고체 전해질을 박막으로 형성할 수 있는 것으로서, 만약 알루미늄과 산화나트륨을 혼합하여 소결하는 공정으로 실시하여 단독의 박막 전해질을 제조하는 경우에는 박막 전해질 제조 시 기계적 안정성 확보가 어려워 파손의 확률이 높고, 소결 시 형상 변형 제어가 더욱 어려워 인쇄 공정을 활용한 전극 형성에 난점이 있으며, 본 발명과 달리 주변 대기에 노출되어 수분으로 인한 분해가 촉진될 수 있다.

[53] 또한, 최근 A.V. Virkar 교수(유타대학교)가 알파-알루미나(α -Alumina, α - Al_2O_3)-희토류 금속 산화물이 도핑된 지르코니아 또는 시리아(Rare-earth-oxide doped zirconia or ceria, RE-doped ZrO_2 or CeO_2) 또는 복합체를 활용하여, 소결 공정과 베타알루미나 상형성 공정을 분리하여 베타알루미나 고체전해질을 합성하는 기상반응법(Vapor phase method)에 제안하였으나, 이 방법은 알파-알루미나 및 산소 이온 전도성 산화물로 구성된 세라믹 복합체를 이용하여야 하는 반면, 본 발명의 일 구현예에 따른 제조 방법은 산소 이온 전도성 산화물을 이용할 필요가 없어 경제적이면서, 아울러, 상기 복합체를 활용하는 방법은 빠른 반응속도로 인해 베타-알루미나 고체 전해질을 수백 마이크로미터 두께로만 제조할 수 있고, 본 발명의 일 구현예와 같이, 50nm 내지 100 μm 의 두께 제어에 있어, 적절하지 않다.

[54] 또 다른 일 구현예는 상기 고체 전해질을 포함하는 나트륨 이차 전지를 제공한다. 상기 나트륨 이차 전지는 양극 및 음극을 포함하며, 상기 고체 전해질은 이 양극 및 상기 음극 사이에 위치한다.

[55] 상기 음극은 음극 전류 집전체 및 이 음극 전류 집전체에 형성된 음극 활물질층을 포함한다. 상기 음극 활물질층에서, 음극 활물질은 나트륨을 흡장/방출할 수 있는 것으로서, 예를 들면, 나트륨 금속, 나트륨 금속의 합금, 탄소계 활물질 또는 이들의 조합일 수 있다. 나트륨 금속의 합금은 나트륨과, 알루미늄, 주석, 인듐, 칼슘, 티타늄, 바나듐 등을 포함할 수 있다. 상기 탄소계 활물질은 나트륨 이온을 전기화학적으로 흡장방출할 수 있는 천연흑연, 인조흑연, 메소페이즈탄소, 팽창흑연, 탄소섬유, 기상성장법 탄소섬유, 피치계 탄소질재료, 니들코크스, 석유코크스, 폴리아크릴로니트릴계 탄소섬유,

카본블랙 등의 탄소질재료, 또는 5원환 또는 6원환의 환식 탄화수소 또는 환식
합산소 유기화합물을 열분해에 의해서 합성한 비정질계 탄소재료 또는 이들의
조합일 수 있다.

- [56] 상기 양극은 양극 전류 집전체 및 이 양극 전류 집전체에 형성된 양극
활물질층을 포함한다. 상기 양극 활물질층에서, 양극 활물질은 나트륨 황화합물
또는 나트륨 산화물일 수 있다. 양극 활물질의 예로 x 가 0 초과, 1 이하인 Na_xS ,
 NaTiS_x , NaMoS_x , NaSnS_x , NaFeS_x , NaNiS_x , NaAgS_x , NaCdS_x , NaCuS_x , NaPbS_x ,
 NaMnS_x , 중 적어도 하나인 나트륨 황화합물 일 수 있으며, 또한, x 가 0 초과, 2
이하이며 y 가 0 초과, 0.9 이하이며 z 가 2 이상, 2.3 이하이며, M 은 Mg, Sc, Y, Mn,
Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Pb, Sb, B 중 적어도 1 종인, Na_xCrO_2 , Na_xCoO_2 , Na_xNiO_2 ,
 Na_xMnO_2 , $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$, $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$, $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$, NaMPO_4 , $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$, $\text{Na}_x\text{S}_y\text{O}_z$
중 적어도 하나인 나트륨 산화물일 수 있다.

- [57] 상기 음극 전류 집전체 및 상기 양극 전류 집전체는 구리, 스테인레스 스틸,
알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에, 카본, 니켈,
티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [58] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본
발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [59] (실시예 1)
- [60] 단결정의 알파알루미나 기판 (사파이어 기판, 상용)을 준비하였다. 이 단결정
알파-알루미나 기판과 베타-알루미나($(\text{Na}_2\text{O}) \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, x 는 5 내지 7임)를 밀폐
용기에 위치시켰다. 이어서, 상기 밀폐 용기를 1400°C 에서 3시간 동안
열처리하여, 알파-알루미나를 포함하는 제1층 및 이 제1층 위에 형성된
베타-알루미나를 포함하는 제2층을 포함하는 고체 전해질을 제조하였다.
- [61] 제조된 고체 전해질에서, 상기 제2층의 두께는 약 $25\mu\text{m}$ 이었으며, 상기 제1층의
두께는 $475\mu\text{m}$ 이었으며, 상기 고체 전해질의 총 두께는 약 $500\mu\text{m}$ 이었다.
- [62] * X-선 회절 평가
- [63] 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질에서 제1층과 제2층을 분리하고,
제2층에 대한 X-선 회절 평가를 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하여 실시하였으며, 그 결과를 도
4에 나타내었다.
- [64] 도 4에 나타낸 것과 같이, $2\theta=15^\circ$ 내지 18° 에서 (006) 주 피크가 관찰되었으며,
또한 이외의 피크들도 보고된 JCPDS β '''-alumina #31-1262 및 β -alumina #31-1263
피크에 해당하므로, 이 결과로부터, 실시예 1에서 제조된 베타-알루미나를
포함하는 제2층은 β -알루미나 결정상 및 β ''-알루미나 결정상을 포함하는
다결정(polycrystalline) 구조체임을 명확하게 알 수 있다.
- [65] * SEM 측정
- [66] 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질의 단면에 대한 200배율 SEM 사진을 도

5의 (a)로 나타내었으며, 도 5의 (a)에서 네모 박스 부분을 확대하여 나타낸 2500배율 SEM 사진을 도 5의 (b)로 나타내었다. 도 5의 (b)에 나타낸 것과 같이, 베타-알루미나를 포함하는 제2층이 평균 $25\mu\text{m}$ 두께로 형성되었음을 알 수 있고, 또한 알파-알루미나를 포함하는 제1층과 매우 상이한 구조를 가져 명확하게 구별됨을 알 수 있다.

[67] * 임피던스 평가

[68] 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질에 대한 임피던스를 평가하였다. 이온 전도도 평가는 도 6에 나타낸 것과 같이, 제1층(3) 및 제2층(5)를 포함하는 고체 전해질을 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 로 자른 후, Au 페이스트(상품명: Gold conducting paste 85-Au, 제조사: MaTeck(독일))를 양말단에 서로 0.8mm 간격으로 도포하고, 이를 알루미나 도가니 위에 올려 머플퍼니스(muffle furnace)에서 800°C 에서 1시간동안 열처리하여 Au 층(20)을 형성하였다. 이어서, 열처리된 Au 층(20) 위에 Ag 페이스트(상품명: ELCOAT P-100 silver paste, 제조사: CANS(일본))를 도포하고, 600°C 로 열처리하여 Ag 층(22)을 형성한 후, 그 위에 Pt 메쉬(24)를 고정하여 제조된 시편을 이용하였다.

[69] 제조된 시편을 가스 주입구와 배출구가 설치된 전기로 튜브형 퍼니스 중앙부에, 30cm 길이의 유리관을 위치한 후, 이 유리관 중앙부에 상기 Pt 메쉬와 Ag 와이어를 연결하고, 이 Ag 와이어를 퍼니스 밖으로 빼낸 후, 수분의 영향을 배제하기 위하여 유리관을 봉인(sealing)한 후, 상기 가스 주입구를 통하여 공기를 50cc/분 의 속도로 일정하게 주입하여 유리관 내부를 건조 공기(dry air) 분위기로 유지하면서, 50°C 내지 250°C 의 온도 범위에서 온도를 변경하면서, 교류 임피던스를 각각 측정하였다.

[70] 측정된 임피던스 결과를 도 7의 (A)에 나타내었으며, 도 7의 (A)에서, 일부를 일부 확대하여 도 7의 (B)에 나타내었다. 도 7에 나타낸 임피던스 패턴은 전형적인 랜들 서킷의 패턴을 따른 것으로서, 이 결과로부터 고주파 반원을 전해질 저항으로 해석하였다. 도 7에 나타낸 결과와, 측정된 고체 전해질의 유효 형상 정보(geometrical factor)를 고려하여 임피던스를 전도도로 산출하였다. 이후 나트륨 이온 전도의 활성화 에너지를 구한 후, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 기존 공지된 단결정 β -알루미나와 다결정 β'' -알루미나의 활성화 에너지값을 하기 표 1에 함께 나타내었다.

[71] [Table 1]

	활성화 에너지(eV)
실시예 1	0.24
단결정 β -알루미나	0.25
다결정 β'' -알루미나	0.22

[72]

- [73] 상기 표 1에 나타난 것과 같이, 실시예 1의 고체 전해질은 공지된 단결정 β -알루미나와 다결정 β'' -알루미나와 유사한 값을 나타냄을 알 수 있다. 이 결과로부터, 열처리를 실시하는 간단한 공정으로 종래 공지된 고체 전해질과 유사한 활성화 에너지를 갖는 고체 전해질을 제조할 수 있음을 알 수 있다.
- [74] 상기 실시예 1의 고체 전해질의 나트륨 이온 전도도를 온도를 상온(25°C) 내지 400°C에서, 온도를 변경하면서, 2-probe 교류 임피던스 방법으로, 7MHz-0.1Hz, 10 mV의 진폭으로 전기화학임피던스 분석기를 사용하여(SP-240, Bio-Logic, France) 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[75] [Table 2]

온도(°C)	이온 전도도 (S/cm)
25	2.90×10^{-4}
50	4.86×10^{-4}
100	1.59×10^{-3}
150	3.87×10^{-3}
200	6.74×10^{-3}
250	1.07×10^{-2}
300	1.48×10^{-2}
350	1.80×10^{-2}
400	2.29×10^{-2}

[76]

- [77] 상기 표 2에 나타난 것과 같이, 실시예 1의 고체 전해질은 상온(25°C)에서 2.90×10^{-4} S/cm로서, 이는 리튬 박막 전지에서 일반적인 고체 전해질로 사용되는 대표적인 물질의 LiPON(Li₃PO₃N)의 상온에서의 이온 전도도인 약 1.0×10^{-6} S/cm 보다 높음을 알 수 있다. 또한 상기 실시예 1의 고체 전해질은 상온(25°C) 내지 400°C에서, 나트륨 이온 전도도가 2.90×10^{-4} S/cm 내지 2.29×10^{-2} S/cm로서, 이는 나트륨 전지 적용시 요구되는 이온 전도도 범위(1.25×10^{-4} 내지 1.80×10^{-3} S/cm)에 해당되거나, 더 높으므로, 실시예 1의 고체 전해질은 다양한 온도 범위에서, 나트륨 전지에 유용하게 사용할 수 있음을 알 수 있다.

- [78] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

청구범위

- [청구항 1] 알루미나를 포함하는 제1층; 및
상기 제1층에 형성되고, 베타-알루미나(β -alumina)를 포함하는 제2층
을 포함하는 나트륨 이차 전지용 고체 전해질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제2층의 두께는 50nm 내지 100 μ m인 나트륨 이차 전지용 고체 전해질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제1층은 Li_2O , MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 , CuO 또는 이들의 조합을 첨가제로 더욱 포함하는 것인 나트륨 이차 전지용 고체 전해질.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 첨가제의 함량은 상기 제1층 100 중량부에 대하여 0 중량부 초과, 5 중량부 이하인 나트륨 이차 전지용 고체 전해질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 베타-알루미나는 β -알루미나 결정상 및 β' -알루미나 결정상을 포함하는 다결정(polycrystalline) 구조체인 나트륨 이차 전지용 고체 전해질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제1층에 포함된 알루미나는 알파-알루미나(α -alumina)인 나트륨 이차 전지용 고체 전해질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 제2층의 두께는 50nm 내지 100 μ m인 나트륨 이차 전지용 고체 전해질.
- [청구항 8] 반응 용기 내에 알루미나 기판 위에 산화나트륨 전구체를 위치시키는 단계; 및
상기 반응 용기를 1200°C 이상의 온도로 열처리하는 단계를 포함하는 나트륨 이차 전지용 고체 전해질의 제조 방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 산화나트륨 전구체는 나트륨 이온을 포함하며, 1200°C 이상의 온도에서 산화나트륨(Na_2O) 증기를 형성할 수 있는 것인 나트륨 이차 전지용 고체 전해질의 제조 방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 산화나트륨 전구체는 베타알루미나($(\text{Na}_2\text{O}) \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, 여기서, x는 5 내지 11의 정수임), 산화나트륨(Na_2O), 나트륨 알루미늄 옥사이드(NaAlO_2), 수산화나트륨(NaOH), 나트륨 카보네이트(Na_2CO_3), 나트륨 바이카보네이트(NaHCO_3), 나트륨

나이트레이트(NaNO_3), 나트륨 옥살레이트(NaC_2O_4), 나트륨 벤조에이트($\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)$) 또는 이들의 조합인 나트륨 이차 전지용 고체 전해질의 제조 방법.

[청구항 11]

제8항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 1200°C 내지 1600°C 에서 실시하는 것인 나트륨 이차 전지용 고체 전해질의 제조 방법.

[청구항 12]

제8항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 1분 내지 10시간 동안 실시하는 것인 나트륨 이차 전지용 고체 전해질의 제조 방법.

[청구항 13]

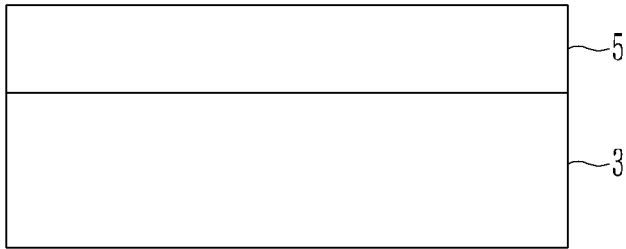
제8항에 있어서,

상기 알루미나 기판은 단결정 알루미나 기판 또는 다결정 알루미나 기판인 나트륨 이차 전지용 고체 전해질의 제조 방법.

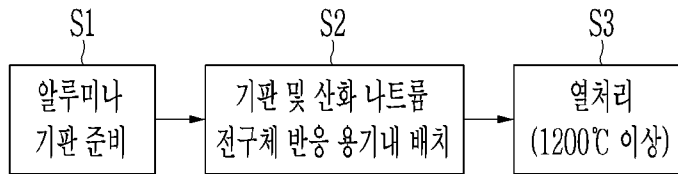
[청구항 14]

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 고체 전해질을 포함하는 나트륨 이차 전지.

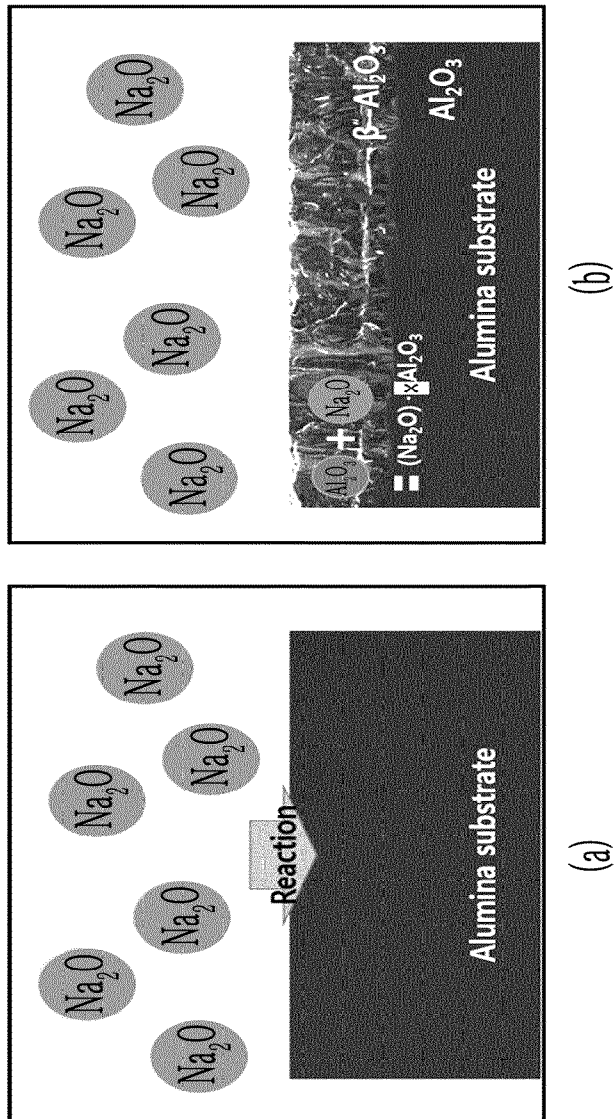
[Fig. 1]

1

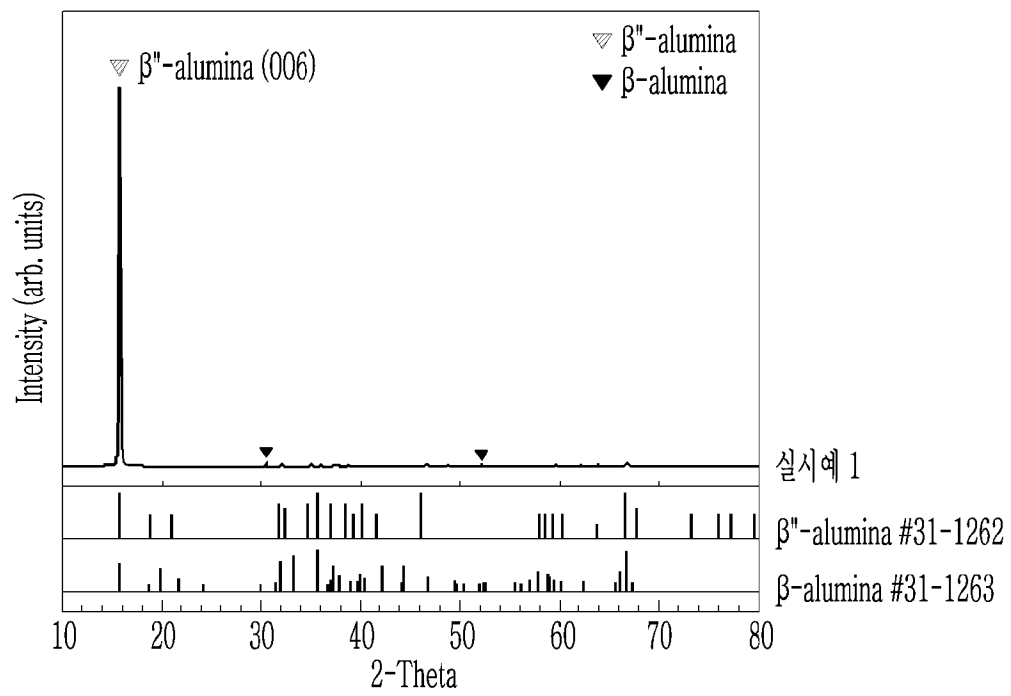
[Fig. 2]



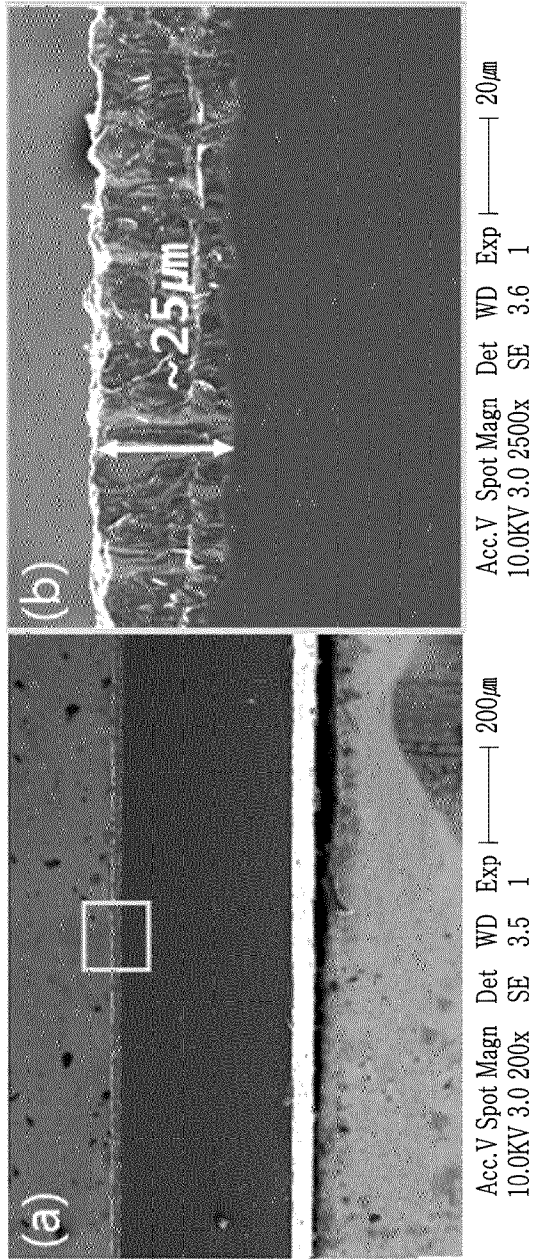
[Fig. 3]



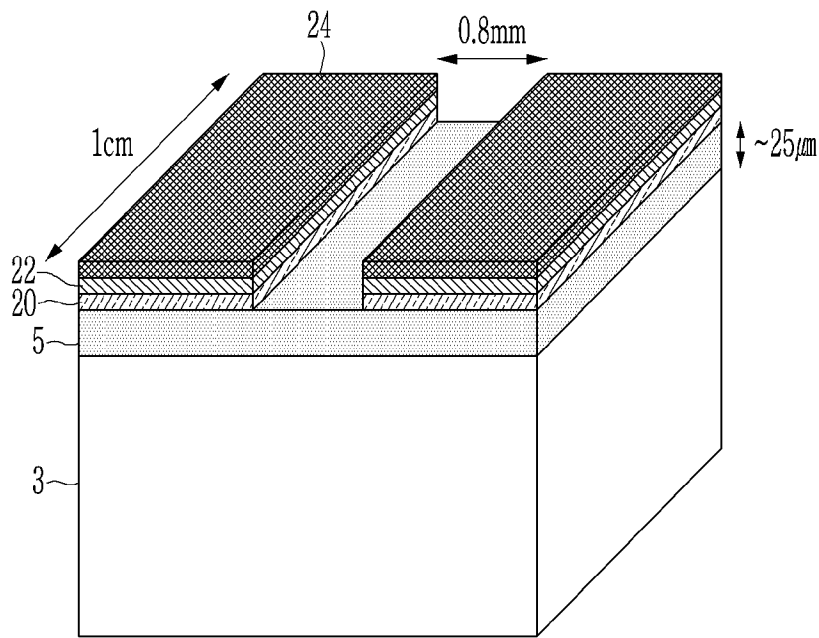
[Fig. 4]



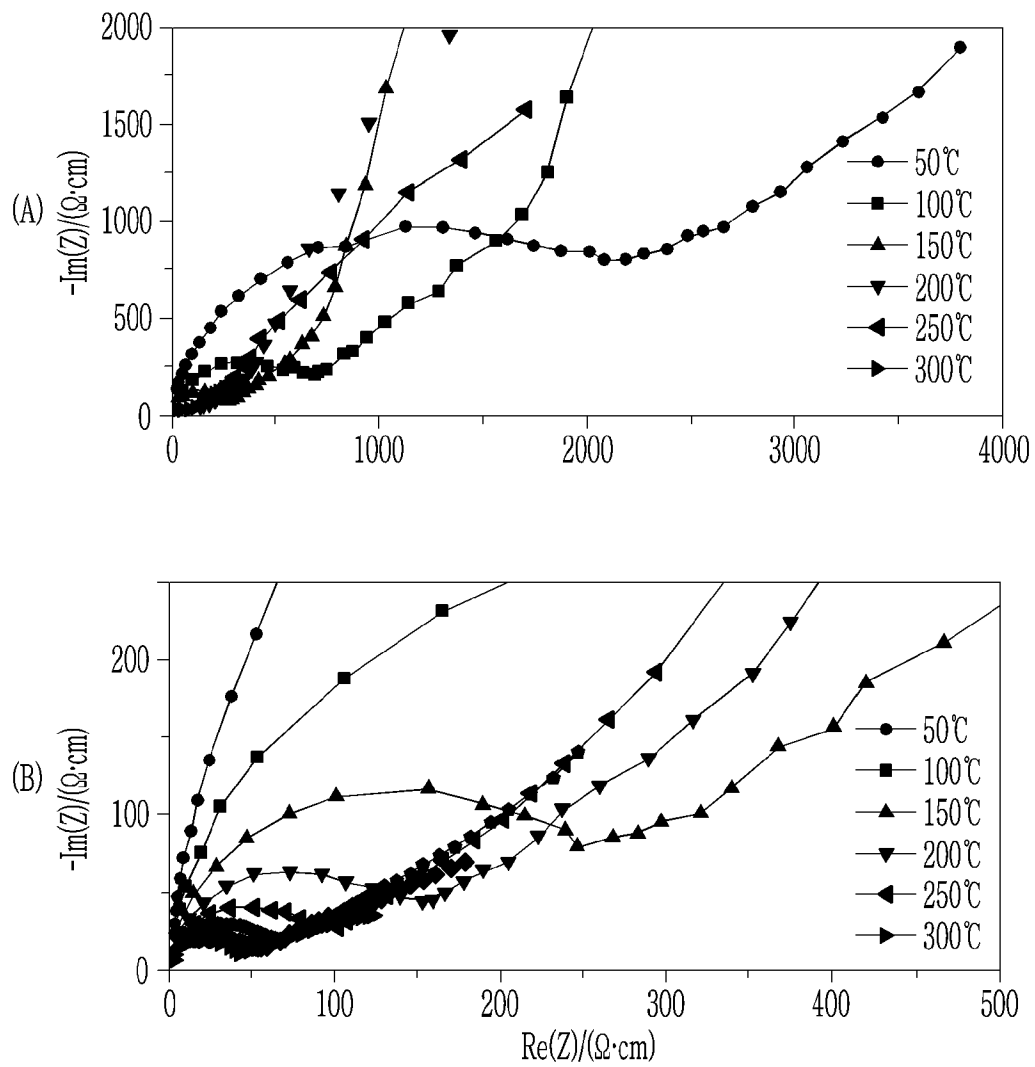
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/008154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0562(2010.01)i, H01M 10/054(2010.01)i, H01M 10/39(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0562; C04B 35/113; H01B 1/06; H01B 13/00; H01M 10/39; H01M 2/02; H01M 10/054

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: alumina, bilayer structure, sodium secondary battery, solid electrolyte, precursor of sodium oxide, phase stabilizer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0075058 A (POSCO et al.) 06 July 2012 See paragraphs [0001]-[0006], [0019]-[0058]; and figures 1, 2.	1,2,5-7,14
Y		3,4,8-13
Y	JP 2001-151562 A (NGK INSULATORS LTD.) 05 June 2001 See paragraphs [0012]-[0033], [0046].	3,4,8-13
X	KR 10-2012-0075068 A (POSCO et al.) 06 July 2012 See paragraphs [0001]-[0006], [0015]-[0080]; and figures 1, 3.	1,2,5-7,14
Y		3,4,8-13
Y	JP 08-034664 A (NGK INSULATORS LTD.) 06 February 1996 See paragraphs [0005]-[0020], [0024].	3,4,8-13
Y	JP 2017-037769 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 16 February 2017 See paragraphs [0017]-[0043].	3,4,8-13
X	JUNG, Keeyoung et al. An advanced Na-NiCl ₂ battery using bi-layer (dense/micro-porous) β -alumina solid-state electrolytes. Journal of Power Sources. 14 June 2018 (Online publication date), vol. 396, pages 297-303 See abstract, pages 298, 299; and figure 1.	1,2,5,7,14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 OCTOBER 2019 (11.10.2019)

Date of mailing of the international search report

11 OCTOBER 2019 (11.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/008154

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0075058 A	06/07/2012	KR 10-1249047 B1	29/03/2013
JP 2001-151562 A	05/06/2001	JP 3756715 B2	15/03/2006
KR 10-2012-0075068 A	06/07/2012	KR 10-1249048 B1	29/03/2013
JP 08-034664 A	06/02/1996	JP 2878973 B2	05/04/1999
JP 2017-037769 A	16/02/2017	CN 107851843 A	27/03/2018
		US 2018-0183094 A1	28/06/2018
		WO 2017-026285 A1	16/02/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0562(2010.01)i, H01M 10/054(2010.01)i, H01M 10/39(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0562; C04B 35/113; H01B 1/06; H01B 13/00; H01M 10/39; H01M 2/02; H01M 10/054

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 알루미나(alumina), 2층 구조(bilayer), 나트륨 이차 전지(sodium secondary battery), 고체 전해질(solid electrolyte), 산화나트륨 전구체(precursor of sodium oxide), 상안정화제(phase stabilizer)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0075058 A (주식회사 포스코 등) 2012.07.06 단락 [0001]-[0006], [0019]-[0058]; 및 도 1, 2 참조.	1,2,5-7,14
Y		3,4,8-13
Y	JP 2001-151562 A (NGK INSULATORS LTD.) 2001.06.05 단락 [0012]-[0033], [0046] 참조.	3,4,8-13
X	KR 10-2012-0075068 A (주식회사 포스코 등) 2012.07.06 단락 [0001]-[0006], [0015]-[0080]; 및 도 1, 3 참조.	1,2,5-7,14
Y		3,4,8-13
Y	JP 08-034664 A (NGK INSULATORS LTD.) 1996.02.06 단락 [0005]-[0020], [0024] 참조.	3,4,8-13
Y	JP 2017-037769 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 2017.02.16 단락 [0017]-[0043] 참조.	3,4,8-13
X	JUNG, KEEYOUNG 등, "An advanced Na-NiCl ₂ battery using bi-layer (dense/micro-porous) β -alumina solid-state electrolytes", Journal of Power Sources, 2018년 6월 14일(온라인 공개일), 396권, 페이지 297-303 요약; 페이지 298, 299; 및 도 1 참조.	1,2,5,7,14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전지 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 10월 11일 (11.10.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 10월 11일 (11.10.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

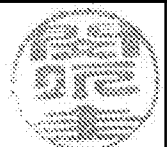
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0075058 A	2012/07/06	KR 10-1249047 B1	2013/03/29
JP 2001-151562 A	2001/06/05	JP 3756715 B2	2006/03/15
KR 10-2012-0075068 A	2012/07/06	KR 10-1249048 B1	2013/03/29
JP 08-034664 A	1996/02/06	JP 2878973 B2	1999/04/05
JP 2017-037769 A	2017/02/16	CN 107851843 A	2018/03/27
		US 2018-0183094 A1	2018/06/28
		WO 2017-026285 A1	2017/02/16