



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0082475
(43) 공개일자 2020년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/39 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0173092
(22) 출원일자 2018년12월28일
심사청구일자 2018년12월28일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
충북대학교 산학협력단
충청북도 청주시 서원구 충대로 1 (개신동)
(72) 발명자
이윤기
경상남도 진주시 사들로 35, 807동 902호(충무공
동, 혁신도시엘에이치아파트8단지)
조규봉
경상남도 진주시 진주대로815번길 11, 105동 170
2호(주약동, 주약현대아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

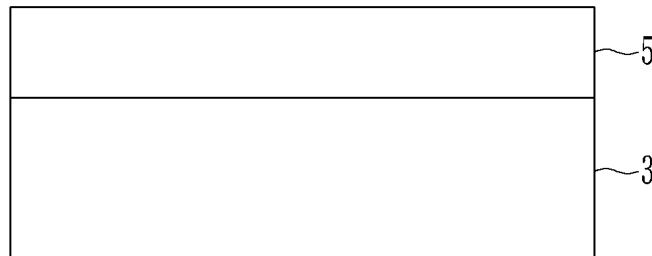
(54) 발명의 명칭 나트륨 이차 전지용 고체 전해질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 나트륨 이차 전지

(57) 요약

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.

대표도 - 도1

1



(52) CPC특허분류

H01M 10/39 (2013.01)

H01M 2300/0071 (2013.01)

H01M 2300/0074 (2013.01)

H01M 2300/0094 (2013.01)

(72) 발명자

강신명

경상남도 거제시 양정3길 6-3(양정동)

주종훈

충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 오송생명5로 201,
201동 1005호(오송마을휴먼시아2단지)

안주현

경상남도 진주시 충의로 67, 502동 1401호(충무공
동, 혁신도시엘에이치아파트5단지)

안효준

경상남도 진주시 진주대로829번길 21, 102동 1402
호(주약동, 삼환 나우빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018-0368

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구실지원사업

연구과제명 이온전달제어소재 기반 상온형 나트륨/유황전지 개발연구실(2차년도)

기 여 율 1/1

주관기관 한국연구재단

연구기간 2018-03-01~2019-02-28

명세서

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 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도로 열처리하는 단계

를 포함하는 나트륨 이차 전지용 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 산화나트륨 전구체는 나트륨 이온을 포함하며, 1200℃ 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, x 는 5 내지 11의 정수임), 산화나트륨(Na_2O), 나트륨 알루미늄에이트(NaAlO_2), 수산화나트륨(NaOH), 나트륨 카보네이트(Na_2CO_3), 나트륨 바이카보네이트(NaHCO_3), 나트륨 나이트레이트(NaNO_3), 나트륨 옥살레이트($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), 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℃ 내지 1600℃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 전해질

을 포함하는 나트륨 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나트륨 이차 전지용 고체 전해질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 나트륨 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] 이에 리튬을 대체할 수 있는 즉, 원가 절감이 가능한 대안기술이 요구되어, 리튬과 동일한 알칼리 금속이고 자

원매장량이 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℃ 이상으로 높고, 기존 공정에서는 약 1600℃의 고온에서 소결하므로 기관 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 기관으로 사용하기에 제약이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 일 구현예는 전도도가 우수하며, 다양한 두께의 나트륨 이차 전지용 고체 전해질을 제공하는 것이다.
- [0006] 다른 일 구현예는 상기 고체 전해질을 기존의 박막 증착 공정이 아닌 화학반응 공정을 활용하여 제조한 고체 전해질의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 또 다른 일 구현예는 상기 고체 전해질을 포함하는 나트륨 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 일 구현예에 따르면, 알루미나를 포함하는 제1층; 및 상기 제1층에 형성되고, 베타-알루미나(β -alumina)를 포함하는 제2층을 포함하는 나트륨 이차 전지용 고체 전해질을 제공한다.
- [0009] 상기 제2층의 두께는 50nm 내지 100 μ m일 수 있다.
- [0010] 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.
- [0011] 상기 베타-알루미나는 β -알루미나 결정상 및 β "-알루미나 결정상을 포함하는 다결정(polycrystalline) 구조체일 수 있다.
- [0012] 상기 제1층에 포함된 알루미나는 알파-알루미나(α -alumina)일 수 있다.
- [0013] 상기 알루미나를 포함하는 제1층의 두께는 10 μ m 내지 10 mm(10000 μ m) 일 수 있다.
- [0014] 다른 일 구현예는 반응 용기 내에 알루미나 기관 위에 산화나트륨 전구체를 위치시키는 단계; 및 상기 반응 용기를 1200℃ 이상의 온도로 열처리하는 단계를 포함하는 나트륨 이차 전지용 고체 전해질의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0015] 상기 산화나트륨 전구체는 나트륨 이온을 포함하며, 1200℃ 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, x는 5 내지 11임), 산화나트륨(Na_2O), 나트륨 알루미늄에이트(NaAlO_2), 수산화나트륨(NaOH), 나트륨 카보네이트(Na_2CO_3), 나트륨 바이카보네이트(NaHCO_3), 나트륨 나이트레이트(NaNO_3), 나트륨 옥살레이트($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), 나트륨 벤조에이트($\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)$) 등의 나트륨 염 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0016] 상기 열처리하는 단계는 1200℃ 내지 1600℃에서 실시할 수 있다. 또한, 상기 열처리하는 단계는 1분 내지 10시간 동안 실시할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 1℃/분 내지 50℃/분의 승온 속도로 1200℃ 내지 1600℃까지 승온한 후, 이 승온 온도에서 1분 내지 10시간 동안 유지하는 조건으로 실시할 수도 있다.
- [0017] 상기 알루미나 기관은 단결정 알루미나 기관 또는 다결정 알루미나 기관일 수 있다.
- [0018] 다른 일 구현예는 상기 고체 전해질을 포함하는 나트륨 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 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

- [0020] 도 1은 일 구현예에 따른 나트륨 이차 전지용 고체 전해질의 구조를 개략적으로 나타낸 도면.
- 도 2는 일 구현예에 따른 고체 전해질의 제조 방법을 개략적으로 나타낸 도면.
- 도 3은 일 구현예에 따른 고체 전해질의 제조 방법에서, 베타-알루미나가 형성되는 공정을 개략적으로 나타낸 도면.
- 도 4는 실시예 1에서 제조된 고체 전해질에서 2층에 대한 X-선 회절 측정 그래프.
- 도 5는 실시예 1에서 제조된 고체 전해질의 단면 SEM 사진.
- 도 6은 실시예 1에서 제조된 고체 전해질의 임피던스를 측정하기 위하여 제조된 시편을 나타낸 도면.
- 도 7은 실시예 1에서 제조된 고체 전해질의 임피던스 측정 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 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)을 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 내재화(embedded or integrated) 구성을 갖는 것이다.
- [0022] 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.
- [0023] 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.
- [0024] 이때 β -알루미나 결정상은 육각고정(hexagonal) 구조를 가지며, β'' -알루미나 결정상은 룬보헤드랄(rhombohedral) 구조를 가질 수 있다.
- [0025] 특히, 나트륨 이온 전도도가 매우 우수한 β'' -알루미나 결정상을 포함하므로, 매우 우수한 나트륨 이온 전도도를 나타낼 수 있다.
- [0026] 상기 제2층의 두께는 50nm 내지 100 μm 일 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.
- [0027] 또한 최대 100 μm 의 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.
- [0028] 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 과정 중, 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.

- [0029] 상기 제1층에 포함된 알루미늄은 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.
- [0030] 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 기관의 역할을 하는 제1층이 화학반응을 통해 일부가 고체전해질인 제2층으로 형성되므로, 계면접합성이 원론적으로 우수하며 제1층의 우수한 내화학성 및 기계적 성질을 소자 단계에서 동시에 구현할 수 있다.
- [0031] 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.
- [0032] 다른 일 구현예는 반응 용기 내에 알루미늄 기관 위에 산화나트륨 전구체를 위치시키는 단계; 및 상기 반응 용기를 1200℃ 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.
- [0033] 먼저, 알루미늄 기관을 준비한다(S1). 상기 알루미늄 기관은 알파-알루미나(α -Alumina, α -Al₂O₃)를 포함하는 알루미늄 기관일 수 있으며, 성형체 또는 소결체일 수 있다. 또한, 상기 알루미늄 기관은 상기 알파-알루미나와 함께, Li₂O, MgO, TiO₂, Fe₂O₃, CuO 또는 이들의 조합을 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다. 이때, 이 첨가제의 함량은 상기 알루미늄 기관 100 중량부에 대하여 0 중량부 초과, 5 중량부 이하일 수 있다. 첨가제 포함 유무와 상관없이, 최종적으로 베타-알루미나가 형성될 수 있음은 물론이다.
- [0034] 다만, 상기 알루미늄 기관은 산소 이온 전도성 재료인 희토류 금속 산화물이 도핑된 지르코니아 또는 세리아(Rare-earth-oxide doped zirconia or ceria, RE-doped ZrO₂ or CeO₂)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 알루미늄을 활용할 수 있으며, 산소이온 채널을 별도로 확보할 필요가 없어, 제2층의 두께를 100 μ m 이하의 후막으로 유지할 수 있다.
- [0035] 상기 알루미늄 기관은 시판되는 사파이어(sapphire) 웨이퍼 또는 결정립이 미세하게 제어된 다결정 알루미늄 기관을 사용할 수도 있다.
- [0036] 상기 알루미늄 기관과 산화나트륨 또는 산화나트륨 전구체를 반응용기, 즉 밀폐된 반응용기 내에 위치시키는 단계를 실시한다(S2). 상기 밀폐된 반응용기는 증기 유지가 가능한 밀폐된 반응용기일 수 있다.
- [0037] 상기 산화나트륨 및 산화나트륨 전구체를 준비된 알루미늄 기관 위에 위치시키는 것은, 동일한 반응 용기 내에 알루미늄 기관과 산화나트륨 전구체가 위치하면 되며, 알루미늄 기관이 산화나트륨 전구체가 직접 접촉해야만 하는 것은 아니다. 상기 산화나트륨 전구체는 나트륨 이온을 포함하며, 1200℃ 이상의 온도에서 산화나트륨(Na₂O) 증기를 형성할 수 있는 것일 수 있다. 이러한 상기 산화나트륨 전구체는 베타-알루미나((Na₂O) · xAl₂O₃, 여기서, x는 5 내지 11임), 산화나트륨(Na₂O), 나트륨 알루미늄에이트(NaAlO₂), 수산화나트륨(NaOH), 나트륨 바이카보네이트(NaHCO₃), 나트륨 나이트레이트(NaNO₃), 나트륨 옥살레이트(NaC₂O₄), 나트륨 벤조에이트(Na(C₇H₆O₂)) 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.
- [0038] 이어서, 상기 반응 용기를 열처리한다(S3).
- [0039] 상기 열처리하는 단계는 1200℃ 이상의 온도, 일 구현예에 따르면, 1200℃ 내지 1600℃에서 실시할 수 있다. 또한, 상기 열처리하는 단계는 1분 내지 10 시간 동안 실시할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 열처리하는 단계는 1℃/분 내지 50℃/분의 승온 속도로 1200℃ 내지 1600℃까지 승온한 후, 이 승온 온도에서 1분 내지 10 시간 동안 유지하여 실시할 수도 있다.
- [0040] 상기 열처리하는 단계를 1200℃에서 실시하면, 안정한 상을 갖는 베타-알루미나가 형성될 수 있어 적절하다.
- [0041] 만약, 상기 열처리하는 단계를 1200℃ 미만의 온도에서 실시하는 경우에는, 원하는 베타-알루미나가 형성되지

않아 적절하지 않으며, 상이 1600℃를 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.

[0042] 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.

[0043] 이러한 산화나트륨 증기가 도 3에 나타난 것과 같이, 알루미늄 기체 표면과 반응하여(a), 알루미늄 기체의 표면의 알루미늄을 알파-알루미늄에서 베타-알루미늄으로 상전이시킬 수 있게 되어(b), 결과적으로, 알루미늄 기체를 포함하는 제1층의 표면에 베타-알루미늄을 포함하는 제2층을 포함하는 고체 전해질복합체를 제조할 수 있다. 또한 이와 같이 산화나트륨 증기가 아닌 나트륨염을 그대로 알루미늄 기체 표면에 접촉시킨 후, 열처리하면 나트륨염이 알루미늄 기체 표면에 과도하게 강하게 접촉하여, 오염으로 작용하는 나트륨염을 제거하기 위한 추가 공정이 요구되며, 이 고체 전해질을 이용한 전지 제조시, 이 고체 전해질에 전극을 형성하기 위한 공정이 어려워 적절하지 않다.

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] 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 발명과는 달리 주변 대기에 노출되어 수분으로 인한 분해가 촉진될 수 있다.

[0047] 또한, 최근 A.V. Virkar 교수(유타대학교)가 알파-알루미늄(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 베타알루미늄 상형성 공정을 분리하여 베타알루미늄 고체 전해질을 합성하는 기상반응법(Vapor phase method)에 제안하였으나, 이 방법은 알파-알루미늄 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-알루미늄 고체 전해질을 수백 마이크로미터 두께로만 제조할 수 있고, 본 발명의 일 구현예와 같이, 50nm 내지 100 μm 의 두께 제어에 있어, 적절하지 않다.

[0048] 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.

[0049] 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, 티

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

[0050] 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, M은 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 , $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$, 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.

[0051] 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.

[0052] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예에는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0053] (실시예 1)

[0054] 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℃에서 3시간 동안 열처리하여, 알파-알루미나를 포함하는 제1층 및 이 제1층 위에 형성된 베타-알루미나를 포함하는 제2층을 포함하는 고체 전해질을 제조하였다.

[0055] 제조된 고체 전해질에서, 상기 제2층의 두께는 약 25 μm 이었으며, 상기 제1층의 두께는 475 μm 이었으며, 상기 고체 전해질의 총 두께는 약 500 μm 이었다.

[0056] * X-선 회절 평가

[0057] 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질에서 제1층과 제2층을 분리하고, 제2층에 대한 X-선 회절 평가를 CuK α 선을 사용하여 실시하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0058] 도 4에 나타난 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.

[0059] * SEM 측정

[0060] 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질의 단면에 대한 200배율 SEM 사진을 도 5의 (a)로 나타내었으며, 도 5의 (a)에서 네모 박스 부분을 확대하여 나타난 2500배율 SEM 사진을 도 5의 (b)로 나타내었다. 도 5의 (b)에 나타난 것과 같이, 베타-알루미나를 포함하는 제2층이 평균 25 μm 두께로 형성되었음을 알 수 있고, 또한 알파-알루미나를 포함하는 제1층과 매우 상이한 구조를 가져 명확하게 구별됨을 알 수 있다.

[0061] * 임피던스 평가

[0062] 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질에 대한 임피던스를 평가하였다. 이온 전도도 평가는 도 6에 나타난 것과 같이, 제1층(3) 및 제2층(5)를 포함하는 고체 전해질을 1cm X 1cm로 자른 후, Au 페이스트(상품명: Gold conducting paste 85-Au, 제조사: MaTeck(독일))를 양말단에 서로 0.8mm 간격으로 도포하고, 이를 알루미늄 도가니 위에 올려 머플퍼니스(muffle furnace)에서 800℃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℃로 열처리하여 Ag 층(22)을 형성한 후, 그 위에 Pt 메쉬(24)를 고정하여 제조된 시편을 이용하였다.

[0063] 제조된 시편을 가스 주입구와 배출구가 설치된 전기로 튜브형 퍼니스 중앙부에, 30cm 길이의유리관을 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/분의 속도로 일정하게 주입하여 유리관 내부를 건조 공기(dry air) 분위기로 유지하면서, 50℃ 내지 250℃의 온도 범위에서 온도를 변경하면서, 교류 임피던스를 각각 측정하였다.

[0064] 측정된 임피던스 결과 도 7의 (A)에 나타내었으며, 도 7의 (A)에서, 일부를 일부 확대하여 도 7의 (B)에 나타내었다. 도 7에 나타난 임피던스 패턴은 전형적인 랜들 서킷의 패턴을 따른 것으로서, 이 결과로부터 고주파 반원을 전해질 저항으로 해석하였다. 도 7에 나타난 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.

표 1

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

[0066] 상기 표 1에 나타난 것과 같이, 실시예 1의 고체 전해질은 공지된 단결정 β -알루미나와 다결정 β "-알루미나와 유사한 값을 나타냄을 알 수 있다.

[0067] 이 결과로부터, 열처리를 실시하는 간단한 공정으로 종래 공지된 고체 전해질과 유사한 활성화 에너지를 갖는 고체 전해질을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0068] 상기 실시예 1의 고체 전해질의 나트륨 이온 전도도를 온도를 상온(25℃) 내지 400℃에서, 온도를 변경하면서, 2-probe 교류 임피던스 방법으로, 7MHz-0.1Hz, 10 mV 의 진폭으로 전기화학임피던스 분석기를 사용하여(SP-240, Bio-Logic, France) 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

온도(℃)	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}

[0070] 상기 표 2에 나타난 것과 같이, 실시예 1의 고체 전해질은 상온(25℃)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℃) 내지 400℃에서, 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.

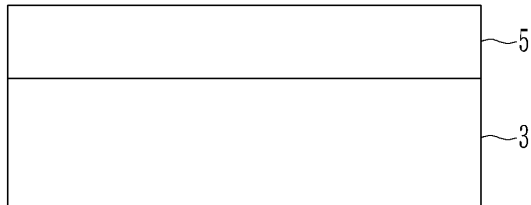
[0071]

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.

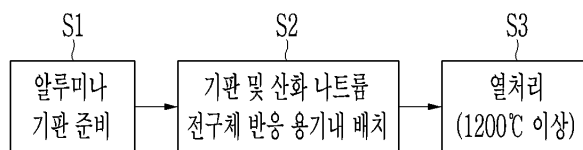
도면

도면1

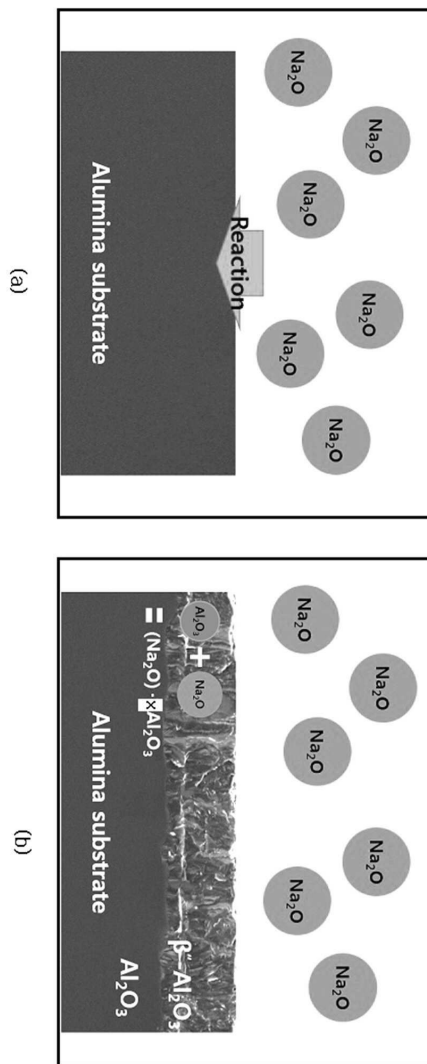
1



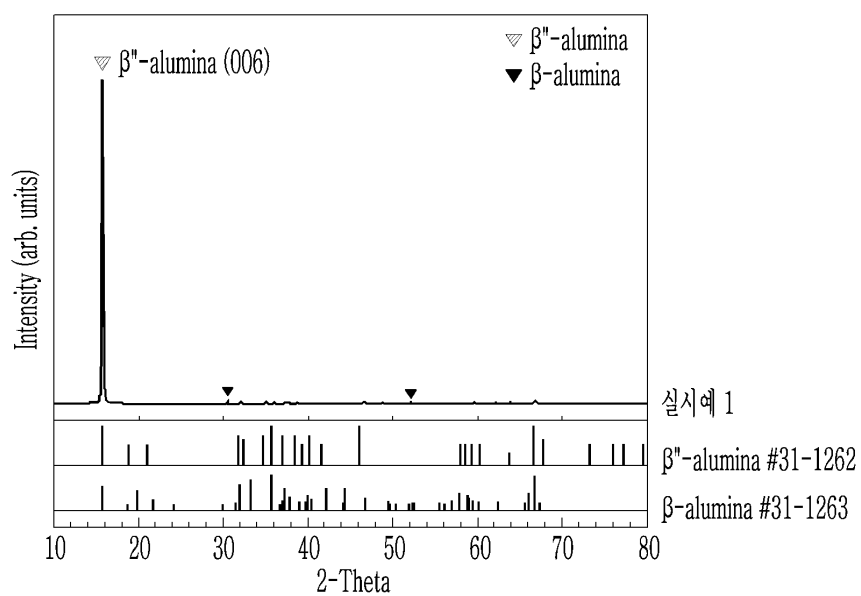
도면2



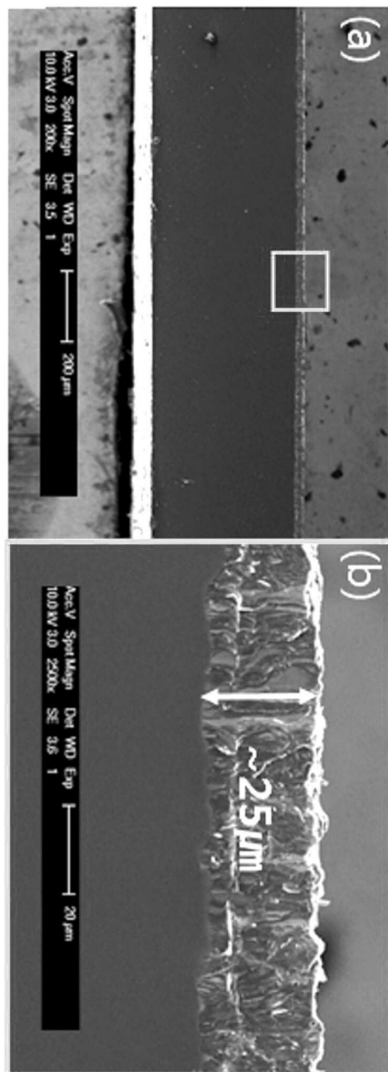
도면3



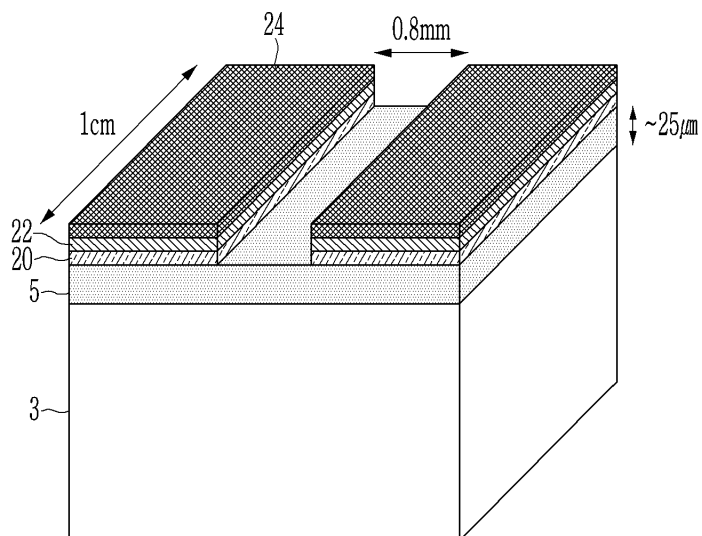
도면4



도면5



도면6



도면7

