



등록특허 10-2193422



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월21일  
(11) 등록번호 10-2193422  
(24) 등록일자 2020년12월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 4/04* (2006.01) *C25D 13/02* (2006.01)  
*H01M 10/04* (2015.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 10/0562* (2010.01) *H01M 10/0585*  
(2010.01)  
*H01M 4/139* (2010.01)

(52) CPC특허분류  
*H01M 4/0457* (2013.01)  
*C25D 13/02* (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7017986  
(22) 출원일자(국제) 2013년12월31일  
심사청구일자 2018년10월26일  
(85) 번역문제출일자 2015년07월03일  
(65) 공개번호 10-2015-0103041  
(43) 공개일자 2015년09월09일  
(86) 국제출원번호 PCT/FR2013/053289  
(87) 국제공개번호 WO 2014/102520  
국제공개일자 2014년07월03일  
(30) 우선권주장  
12 62967 2012년12월31일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002203562 A\*

JP2012014892 A\*

US20120321938 A1\*

WO2012076950 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

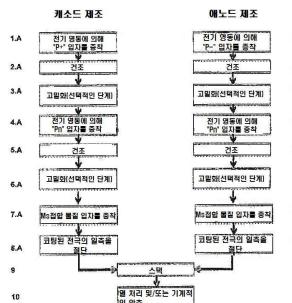
전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 정승우

(54) 발명의 명칭 **다중층 구조로 전-고체-상태 배터리를 제조하는 방법****(57) 요 약**

본 발명은, 전-고체-상태 배터리를 제조하는 방법으로서, 상기 배터리는 애노드 물질을 포함하는 적어도 하나의 층("애노드 층"), 고체 전해질 물질을 포함하는 적어도 하나의 층("전해질 층"), 및 캐소드 물질을 포함하는 적어도 하나의 층("캐소드 층")을 포함하고, 상기 3개의 층들 각각은 전기 영동에 의해 충착되고, 전기 영동에 의

(뒷면에 계속)

**대 표 도 - 도6**

해 획득된 2개의 층은 다중층을 획득하기 위하여 면대면 스택되고, 전-고체-상태 배터리는 서로 병렬로 연결된 복수의 기본 셀의 조립체로 구성되고, 상기 방법은, 전기 영동에 의해 획득된 상기 층을 면대면 스택하기 전에, 면대면 스택되는, 전기 영동에 의해 획득된 상기 2개의 층들 중 적어도 하나의 층의 표면 상에 물질 M을 링크하는 층이 증착되는 것을 특징으로 하는 배터리 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*H01M 10/0436* (2013.01)

*H01M 10/052* (2013.01)

*H01M 10/0562* (2013.01)

*H01M 10/0585* (2013.01)

*H01M 4/139* (2013.01)

*Y02E 60/10* (2020.08)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전-고체(all-solid) 배터리를 제조하는 방법으로서,

상기 배터리는 애노드 물질을 포함하는 적어도 하나의 층("애노드 층"), 고체 전해질 물질을 포함하는 적어도 하나의 층("전해질 층"), 및 캐소드 물질을 포함하는 적어도 하나의 층("캐소드 층")을 포함하고, 상기 3개의 층 각각은 전기 영동에 의해 증착되고, 서로 병렬로 연결된 복수의 기본 셀의 조립체로 구성되는 전-고체 다중 층 배터리를 획득하기 위하여 전기 영동에 의해 획득된 2개의 층이 면대면(face-to-face) 스택되는, 전-고체(all-solid) 배터리를 제조하는 방법에 있어서,

상기 방법은, 전기 영동에 의해 획득된 상기 층들을 면대면 스택하기 전에, 면대면 스택될, 전기 영동에 의해 획득된 상기 2개의 층들 중 적어도 하나의 면 상에 Ms 접합 물질의 층이 증착되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 다음의 연속적인 단계:

- 애노드 층과 캐소드 층을 각 전도성 기판 상에 각각 증착하는 단계로서, 상기 전도성 기판 또는 그 전도성 요소는 각각 애노드와 캐소드의 전류 콜렉터로 기능할 수 있는, 단계;
- 고체 전해질 층을 단계 a)에서 획득된 2개의 층들 중 적어도 하나 상에 증착하는 단계;
- Ms 접합 물질 층을 단계 a) 및/또는 b)에서 획득된 층들 중 적어도 하나 상에 증착하는 단계;
- 스택을 획득하기 위하여, 단계 c)에서 획득된 층이 단계 a), b) 또는 c)에서 획득된 층과 면대면 스택되고, 그리고 배터리로 동작할 수 있는 기본 셀의 전-고체이고 원피스형의 다중층 조립체를 획득하기 위하여 면대면 스택된 상기 2개의 층들 사이에 접촉을 촉진하는 열 처리 및/또는 기계적인 압축을 수행하는 단계;를 포함하는 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 Ms 접합 물질 층의 증착은 다음의 기술:

- 보다 구체적으로 물리적 증기 증착, 화학적 증기 증착, 또는 플라즈마-강화된 화학적 증기 증착인 진공 증착 기술;
  - i. 콜-겔 증착 기술;
  - iii. 보다 구체적으로 잉킹(inking), 딥핑(dipping), 원심 분리(스핀-코팅) 및 랑뮤어-블로젯(Langmuir-Blodgett) 기술인 혼탁된 나노입자 증착 기술;
  - iv. 전기 스프레이 기술;
  - v. 에어로졸 증착 기술; 또는
  - vi. 전기 영동 증착 기술;
- 중의 하나에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

고체 전해질 층이 단계 a)에서 획득된 2개의 층들 중 적어도 하나 상에 증착될 때, 단계 c)에서 획득된 Ms 접합 물질 층의 두께는 100 nm 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 5**

제2항 또는 제3항에 있어서,

단계 d)의 기계적인 압축은 10 내지 50 MPa의 압력으로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 6**

제2항 또는 제3항에 있어서,

단계 d)의 열 처리는, 열 고밀화 단계에 적용되는 온도( $T_R$ )에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 7**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 Ms 접합 물질은 다음 물질:

a)  $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ ;  $\text{Li}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;  $\text{LiSiO}_4$ ;  $\text{Li}_2\text{O}$ ;  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ ;  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ ;  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ;  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ;  $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_{x,A_{2-x}})\text{O}_{12}$ (여기서 A=Sc, Ti, V, Y, Nb, Hf, Ta, Al, Si, Ga, Ge, Sn 및  $1.4 \leq x \leq 2$ );로부터 선택된 산화물-기반 물질;

b)  $\text{Li}_3\text{N}$ ;  $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ (여기서  $0 < x < 4$ ) 또는  $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ (여기서  $0 < x < 3$ )으로부터 선택된 질화물- 또는 옥시질화물-기반 물질; 실리콘(LiSiPON로 지칭), 봉소(LiPONB로 지칭), 황(LiPONS로 지칭) 또는 알루미늄(LiPAON로 지칭), 또는 알루미늄, 봉소, 황 및/또는 실리콘의 조합을 포함할 수 있는 리튬 및 인의 옥시질화물-기반 물질(LiPON로 지칭); 실리콘(LiSiBON로 지칭), 황(LIBONS로 지칭) 또는 알루미늄(LiBAON로 지칭), 또는 알루미늄, 황 및 실리콘의 조합을 포함할 수 있는 리튬 및 봉소의 옥시질화물-기반 물질(LiBON로 지칭); 및 더 구체적으로  $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (여기서  $x \sim 2.8$  및  $2y=3z$ ,  $0.16 \leq z \leq 0.46$ ); 또는  $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$  (여기서  $(2x+3y+2z)=(5+w)$  및  $3.2 \leq x \leq 3.8$ ;  $0.13 \leq y \leq 0.4$ ;  $0 \leq z \leq 0.2$ ;  $2.9 \leq w \leq 3.3$ ); 또는  $\text{Li}_t\text{P}_x\text{A}_1\text{y}\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ (여기서  $(5x+3y)=5$ ;  $(2u+3v+2w)=(5+t)$ ;  $2.9 \leq t \leq 3.3$ ;  $0.84 \leq x \leq 0.94$ ;  $0.094 \leq y \leq 0.26$ ;  $3.2 \leq u \leq 3.8$ ;  $0.13 \leq v \leq 0.46$ ;  $0 \leq w \leq 0.2$ ); 또는  $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.0}$ ; 또는  $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ ; 유형의 물질;

c)  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{S}_4$ (여기서 M=Si, Ge, Sn 및 M'=P, Al, Zn, Ga, Sb);  $\text{Li}_2\text{S}$ ;  $\text{B}_2\text{S}_3$ ;  $\text{P}_2\text{S}_5$ ;  $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ;  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ;  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ;  $\text{Li}_7\text{PS}_6$ ;  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ ;  $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ (여기서 M = Si, Ge, Sn) 및  $\text{Li}_2\text{S}$ 와  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  또는  $\text{SiS}_2$  중 하나의 화합물 사이의 혼합물;로부터 선택된 황화물-기반 물질;

d)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (또는 M = Ge, Ti, 및/또는 Hf 및  $0 < x < 1$ );  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (여기서  $0 \leq x \leq 1$  및  $0 \leq y \leq 1$ );  $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (여기서  $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1.0$ ,  $0 \leq z \leq 0.6$ );  $2(\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$ ;  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{Ge}_{z-y}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{Ge}_{z-y}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  또는 더 일반적으로  $\text{Li}_x\text{M}_{z-y}\text{M}'_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{M}_{z-y}\text{M}'_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$ (여기서  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $1 \leq z \leq 4$  및  $0 < c < 20$ , 및 M 또는 M'는 Al, Si, Ge, Ga, P, Zn, Sb 중 하나의 요소);로부터 선택된 인산염 또는 봉산염-기반 물질;

e)  $\text{Li}_2\text{S}$ 와  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ (여기서  $0 < x < 4$ ) 또는  $\text{Li}_3\text{B}_{0.3-x}\text{N}_{2x/3}$ (여기서  $0 < x < 3$ ) 중 하나의 화합물 사이의 혼합물;  $\text{Li}_2\text{S}$  및/또는  $\text{B}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SiS}_2$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ 와, 리튬 규산염( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ), 리튬 봉산염( $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ) 또는 리튬 인산염( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )일 수 있는  $\text{Li}_a\text{MO}_b$  유형의 화합물 사이의 혼합물;로부터 선택된 혼합된 물질;

중 하나 이상으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 Ms 접합 물질은 리튬염으로 함침된 적어도 하나의 폴리머를 포함하거나 이 폴리머로 구성되는 것을 특징으

로 하는 방법.

### 청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 하나의 캡슐 층을 증착하는 것에 의해 배터리를 캡슐화하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 전-고체 배터리.

### 청구항 11

제10항에 있어서,

서로 병렬로 연결된 복수의 기본 셀의 조립체로 구성되는 것을 특징으로 하는 배터리.

### 청구항 12

제10항에 있어서,

애노드와 캐소드의 전류 전도체는 귀금속으로 선택적으로 코팅된 금속 시트, 또는 귀금속으로 선택적으로 코팅된 폴리머 시트, 또는 귀금속으로 선택적으로 코팅된 흑연 시트인 것을 특징으로 하는 배터리.

### 청구항 13

제12항에 있어서,

금속 시트 형태의 애노드와 캐소드의 전류 전도체는 알루미늄 또는 구리로 만들어지는 것을 특징으로 하는 배터리.

### 청구항 14

제12항에 있어서,

폴리머 시트 형태의 애노드 전류와 캐소드 전류의 전도성 기판은, 다음의 폴리머:

폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리프로필렌(PP), 테프론<sup>®</sup>(PTFE), 폴리이미드(PI) 및 더 구체적으로 캡톤<sup>®</sup>으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 배터리.

### 청구항 15

제12항에 있어서,

상기 귀금속은, 다음의 금속들:

금, 백금, 팔라듐, 바나듐, 코발트, 니켈, 망간, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브덴, 티타늄, 팔라듐, 지르코늄, 텉스텐 또는 이들 금속들 중 적어도 하나를 포함하는 임의의 합금으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 배터리.

### 청구항 16

제11항에 있어서,

적어도 하나의 캡슐 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 배터리.

### 청구항 17

제16항에 있어서,

상기 캡슐 층은 세라믹 또는 유리-세라믹으로 만들어지는 것을 특징으로 하는 배터리.

**청구항 18**

제17항에 있어서,

상기 캡슐 층 상에 증착된 제2 캡슐 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 배터리.

**청구항 19**

제18항에 있어서,

상기 제2 캡슐 층은 실리콘 폴리머로 만들어지는 것을 특징으로 하는 배터리.

**청구항 20**

제16항에 있어서,

상기 적어도 하나의 캡슐 층은 상기 배터리의 6개의 면들 중 4개의 면을 커버하는 것을 특징으로 하는 배터리.

**청구항 21**

제11항에 있어서,

캐소드와 애노드의 전류 콜렉터를 각각 볼 수 있는 곳에 단자(35, 36)를 포함하는 것을 특징으로 하는 배터리.

**청구항 22**

제21항에 있어서,

애노드 연결부과 캐소드 연결부는 스택의 대향하는 측면들 상에 위치되는 것을 특징으로 하는 배터리.

**청구항 23**

제21항에 있어서,

상기 단자는 전기화학 셀과 접촉하는 니켈 층으로 커버되고, 상기 니켈 층은 주석 층으로 커버되는 것을 특징으로 하는 배터리.

**청구항 24**

제1항에 있어서,

상기 층들 중 적어도 하나는, 입자들이 서로 응집하지 않은 안정적인 혼탁액으로부터 전기 영동에 의해 증착되는 것을 특징으로 하는 방법.

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은 배터리에 관한 것으로, 특히 리튬 이온 배터리에 관한 것이다. 본 발명은 보다 구체적으로 전-고체-상태(all-solid-state)의 리튬 이온 배터리 및 이러한 배터리를 제조하는 신규한 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 리튬 이온 배터리("Li-이온 배터리")를 제조하는 방식은 많은 논문과 특히 문헌에 제시되어 있고, 서적 "Advances in Lithium-Ion Batteries" (편저: W. van Schalkwijk 및 B. Scrosati), 2002년 발행 (Kluwer Academic/Plenum 출판사)은 이 리튬 이온 배터리의 우수한 평가를 제공한다. Li-이온 배터리의 전극은 프린트 기술(특히, 롤 코팅, 닥터 블레이드, 테이프 주조)에 의하여 제조될 수 있다. 이를 기술은 50 내지 400  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가지는 증착물(deposit)을 제조할 수 있게 한다. 증착물의 두께에 따라, 그 공극율(porosity)과 활성 입자(active particle)의 사이즈, 배터리의 전력과 에너지가 변조될 수 있다. 전극을 형성하기 위하여 증착된 잉크(또는 페이스트(paste))는 활성 물질의 입자 뿐 아니라 바인더(유기물), 입자들 사이에 전기 접촉을 보장할 수 있게 하는 카본 분말, 및 전극 건조 단계에서 증발되는 용매를 포함한다. 입자들 사이에 전기 접촉의 품질을 개선시키고 증착물을 콤팩트하게 하기 위하여, 칼렌더링(calendering) 단계가 전극에 수행되는데, 이 칼렌더링 단

계 후 전극의 활성 입자는 중착물 부피의 약 60%를 차지하는데, 이는 입자들 사이에 일반적으로 40%의 공극이 있다는 것을 의미한다. 이후 이를 공극에는 고체 이온 및/또는 전기 전도성 입자를 포함할 수 있는 액체 또는 젤(gelled) 전해질이 충전된다.

[0003] 그러나, 다른 리튬-이온 배터리 아키텍처들이 전기 에너지 마이크로-저장 응용을 위해 개발되었다. 이들은 박막 마이크로-배터리이다. 소형화와 온도 안정성의 요구조건을 만족시키기 위해, 이를 마이크로-배터리는 전-고체이고, 바인더 또는 리튬염-기반 전해질이 없으며, 2 내지 5 마이크론 정도의 매우 얇은 전극을 구비한다. 이러한 박막 배터리 셀은 우수한 질량과 볼륨 에너지 밀도를 구비한다. 사실, 이를 전극은 전-고체이고, 공극이 없어서 완전히 콤팩트하다. 전극 상에 중착된 전해질 층은 단락 위험 또는 과다한 자가-방전의 위험을 생성함이 없이 매우 미세한(fine) 두께로 중착될 수 있는 고절연성 세라믹 또는 유리-세라믹 물질로 구성된다.

[0004] 전-고체이고, 공극이 없고, 바인더 또는 리튬염-기반 전해질이 없는, 이 배터리 셀 아키텍처는 질량과 볼륨 에너지 밀도의 증가로 표현된, 볼륨 단위마다 활성 물질의 양을 최대화시킬 수 있게 한다.

[0005] 상기 셀이 너무 저항적이 되는 것을 방지하기 위해, 전극은 얇게 유지되어야 하고, 그 두께는 바람직하게는 5 마이크론 이하이거나, 또는 전극은 활성 물질 상태로 공동-중착된 리튬 이온 및/또는 전자의 전도성 상태를 포함하여야 한다. 이를 박막 전극을 제조하기 위하여 다수의 기술이 설명되었다.

[0006] 화학적 증착 기술이 전자 공학 분야에서 얇은 층을 제조하는데 일반적으로 사용된다. 이 기술과 그 변형 예들 전부는, 공극 없이 고품질 전극 박막을 획득할 수 있게 한다. 유사하게 물리적 증착 기술이 사용될 수 있다.

[0007] "열적 스프레이 기술" 기법은 상대적으로 두꺼운 중착물을 제조하는데 보다 적절한 것인 반면, 물리적 증착 기술은 5 마이크론 미만의 두께의 박막을 제조하는데 보다 적절하다. 물리적 증착 기술은 스프레이 방식에 따라 다수의 변형 예를 포함한다. 증착될 화합물을 증발시키는 것은 무선 주파수(radiofrequency: RF) 여기 (excitation) 또는 이온 빔 지원 증착(ion beam assisted deposition: IBAD)에 의해 수행될 수 있다. 물리적 증착 기술은 우발적인 결함을 거의 포함하지 않는 매우 고품질의 중착물을 획득할 수 있게 하고, 상대적으로 저온에서 중착물을 제조할 수 있게 한다.

[0008] 박막을 제조하는데 현재 이용 가능한 다른 기술은 입자 중착물의 고밀화(densification)에 기초한 실시예를 포함한다. 이를 기술 중에서, 졸-겔 중착이 언급될 수 있다. 이 기술은 기판의 표면 상에 폴리머 망상(polymer network)을 중착하는 것으로 구성되는데, 여기서 이 폴리머 망상은 가수 분해 단계, 폴리머화 단계 및 응축(condensation) 단계 후에 획득된다. 졸-겔 전이(transition)는 용매를 증발시키는 동안 나타나서, 표면에서 반응 공정을 가속시킨다. 이 기술은 콤팩트한 매우 얇은 중착물을 제조할 수 있게 한다. 전-고체 박막 중착물을 제조하기 위하여 구현될 수 있는 또 다른 기술은 그린 세라믹 시트 형태로 전극을 형성하는 물질 분말을 증착하고 적절한 열역학적 처리에 의하여 상기 중착물을 고밀화하는 것으로 구성된다.

[0009] 이를 전-고체 박막 배터리 아키텍처는 "종래의" Li-이온 배터리에 비해 다수의 잇점을 구비한다. 금속염(보다 구체적으로 액체 전해질에 포함된 리튬 이온)이 석출(precipitating)될 수 있는 공극 또는 가연성 유기 요소(organic element)를 전해질 층이 더 이상 포함하지 않는 것으로 인해 내부 단락 위험과 열 폭주(thermal runaway) 위험이 거의 제거된다.

[0010] 단락 위험과는 별도로, 리튬염을 갖는 비수용성 전해질(aprotic electrolyte)을 포함하는 종래의 배터리의 성능은 매우 온도에 의존하여, 극한 조건 하에서 사용하는 것이 불가능하지는 않다 하더라도 매우 곤란하다.

[0011] 사실, 이를 배터리는 두꺼운 전극을 구비하고, 전극의 공극에 함침된(imregnated) 전해질은 전극의 두께 내에서 리튬 이온의 수송을 가속시키는 것을 도와주는데, 고체 상태(활성 입자)의 리튬 이온이 확산하는 것은 액체 전해질에서 리튬 이온이 수송되는 것보다 훨씬 더 느린다.

[0012] 그러나, 전해질에서 리튬 이온의 수송의 동역학(kinetics)과 그 안정성은 온도에 의존한다. 과도하게 낮은 동작 온도는 전해질에서 리튬염의 석출을 초래하고, 이온 전도 특성이 감소되는 것으로 인해 배터리의 내부 저항의 과다한 증가를 초래할 수 있다.

[0013] 매우 고온에서, 유기 물질은 급격히 분해(break down)되고, 유기 용매는 증발할 수 있고, 전해질 상에 있는 패시베이션 층은 발열법(exothermal method)에서 용해(dissolve)될 수 있다. 이런 현상은 전부 배터리의 불가역적인 열화를 초래하여 셀 연소를 초래할 수 있다.

[0014] 이들은 다수의 단점을 구비하지만, 리튬염을 포함하는 비수용성 액체 형태의 전해질은 배터리 셀의 스택을 조립 할 수 있게 하여 고용량 배터리를 제조할 수 있게 한다. 사실, 이를 액체 전해질은 배터리 전극의 이온 접촉을

매우 간단히 제조할 수 있게 하여 전기 화학 셀을 제조할 수 있게 한다.

[0015] 이후 배터리의 다공성 전극이 스택 또는 나선형으로 배열되고, 애노드와 캐소드는 다공성 세퍼레이터에 의해 분리된다. 이후 전기적 연결이 애노드 콜렉터들을 서로 연결하고 캐소드 콜렉터들을 서로 연결시키는 것에 의해 제조된다. 애노드와 캐소드 사이에 이온 전도는 이후 배터리 셀의 공극(즉, 전극의 공극과, 전극들 사이에 위치된 세퍼레이터의 공극)에 액체 전해질이 함침하는 것에 의해 보장된다.

[0016] 전-고체이고 공극이 없는 전극(및/또는 전해질)이 사용될 때에는, 계면에서 이온의 우수한 수송을 보장하는 액체/고체 접촉에 비하여 2개의 고체들 사이에 기계적인 접촉이 충분히 "친밀하지(intimate)" 않기 때문에 이 접촉은 제조하는 것이 거의 불가능하게 된다.

[0017] 나아가, 박막 배터리는 현재 결과적으로 평면 구조물을 구비하는 기본 셀로 구성된다. 이들 배터리는 각 상기 층을 연속적으로 중착시켜 제조된 단일 캐소드/전해질/애노드 스택으로 구성되어, 원피스형 부품(one-piece component)의 형태로 전-고체 다중층 셀을 제조하기 위하여 조립될 수 없다.

[0018] 오직 복수의 독립적인 셀을 평행하게 전기적으로 연결하는 것만이 제조될 수 있다.

### 발명의 내용

[0019] 본 발명은, 전-고체 배터리를 제조하는 방법으로서, 상기 배터리는 애노드 물질을 포함하는 적어도 하나의 층("애노드 층"), 고체 전해질 물질을 포함하는 적어도 하나의 층("전해질 층"), 및 캐소드 물질을 포함하는 적어도 하나의 층("캐소드 층")을 포함하고, 상기 3개의 층 각각은 서로 병렬로 연결된 복수의 기본 셀의 조립체로 구성된 전-고체 다중층 배터리를 획득하기 위하여 전기 영동에 의하여 중착되고, 상기 방법은, 전기 영동에 의해 획득된 상기 층들을 면대면(face-to-face) 스택하기 전에, Ms 접합 물질 층이 면대면(face-to-face) 스택될 수 있는, 전기 영동에 의해 획득된 상기 2개의 층들 중 적어도 하나의 층의 면 상에 중착되고; 상기 Ms 접합 물질이 중착된 상기 층은 조밀한 층인 것을 특징으로 하는 전-고체 배터리를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0020] 상기 Ms 접합 물질 층은 우수한 리튬 이온 전도체이어야 한다.

[0021] 중착된 상기 Ms 접합 물질 층의 용융점은 이 층이 접촉하는 상기 층들의 용융점보다 더 낮아야 한다.

[0022] 상기 Ms 접합 물질은 이 물질이 접촉하는 적어도 하나의 층의 물질과 동일한 것이거나 또는 상이한 것일 수 있다. 동일한 물질인 경우, 유리하게는 임의의 경우에, 상기 Ms 접합 물질 층은 바람직하게는 나노미터-사이즈의 입자를 포함한다.

[0023] 본 방법은 보다 구체적으로 다음의 연속적인 단계를 포함한다:

[0024] a) 애노드 층과 캐소드 층을 각 전도성 기판, 바람직하게는 금속 시트 또는 스트립 또는 금속화된 절연 시트 또는 스트립 또는 막 상에 각각 중착하는 단계 (여기서 상기 전도성 기판 또는 그 전도성 요소는 애노드와 캐소드의 전류 콜렉터로 각각 기능할 수 있다);

[0025] b) 고체 전해질 층을 단계 a)에서 획득된 2개의 층들 중 적어도 하나 상에 중착하는 단계;

[0026] c) Ms 접합 물질 층을 단계 a) 및/또는 b)에서 획득된 층들 중 적어도 하나 상에 중착하는 단계;

[0027] d) 스택을 획득하기 위하여 단계 c)에서 획득된 층을 단계 a), b) 또는 c)에서 획득된 층과 면대면 스택하고, 배터리로 동작할 수 있는 기본 셀의 전-고체이고 원피스형의 다중층의 조립체를 획득하기 위하여 면대면 스택된 상기 2개의 층들 사이에 접촉을 촉진하는(promoting) 열 처리 및/또는 기계적인 압축을 수행하는 단계.

[0028] 바람직하게는, 상기 애노드와 캐소드 층의 중착은 각 전도성 기판의 2개의 면 상에 수행된다.

[0029] 상기 Ms 접합 물질 층을 중착하는 것은 다음 기술들 중 하나에 의해 수행될 수 있다:

[0030] i. 진공 중착 기술, 보다 구체적으로 물리적 중기 중착, 화학적 중기 중착, 또는 플라즈마-강화된 화학적 중기 중착;

[0031] ii. 콜-겔 중착 기술;

[0032] iii. 혼탁된 나노입자 중착 기술, 보다 구체적으로 잉킹(inking), 딥핑(dipping), 원심 분리(스핀-코팅) 및 랑뮤어-블로젯(Langmuir-Blodgett) 기술;

[0033] iv. 전기 스프레이 기술;

- [0034] v. 에어로졸 증착 기술; 또는
- [0035] vi. 전기 영동 증착 기술.
- [0036] 특정 실시예에 따라, 단계 a), b) 및 c)에서 획득된, 전기 영동에 의해 증착된 층들은 상기 층들이 증착 직후에 조밀하고 콤팩트할 수 없을 때 열 처리 및/또는 기계적인 압축에 의해 단계 d) 전에 고밀화될 수 있다.
- [0037] 유리하게는, 고체 전해질 층이 단계 a)에서 획득된 2개의 층들 중 적어도 하나 상에 증착될 때, 단계 c)에서 획득된 Ms 접합 물질 층의 두께는 100 nm 미만, 바람직하게는 50 nm 미만, 훨씬 더 바람직하게는 30 nm 미만이다.
- [0038] 바람직한 실시예에서, 단계 d)의 스택의 기계적인 압축은 10 내지 100 MPa의 압력, 바람직하게는 20 내지 50 MPa의 압력에서 수행된다. 유사하게, 단계 d)의 열 처리는, 유리하게는, 바람직하게는, 상기 열 고밀화 단계를 받은 적어도 하나의 가장 용해가능한 Ms 접합 물질의 용융 또는 분해 온도(°C로 표현된)의 0.7 배를 초과하지 않는, 보다 바람직하게는, 용융 또는 분해 온도(°C로 표현된)의 0.5 배를 초과하지 않는, 훨씬 더 바람직하게는 0.3 배를 초과하지 않는 온도( $T_R$ )에서 수행된다.
- [0039] 상기 Ms 접합 물질은 다음 물질들 중 하나 이상으로부터 선택된다:
- [0040] a)  $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ ;  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ ;  $\text{LiSiO}_4$ ;  $\text{Li}_2\text{O}$ ;  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ ;  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ ;  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ;  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ;  $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_{x,A_{2-x}})\text{O}_{12}$  (여기서 A=Sc, Ti, V, Y, Nb, Hf, Ta, Al, Si, Ga, Ge, Sn 및  $1.4 \leq x \leq 2$ )로부터 선택된 산화물(oxide)-기반 물질;
- [0041] b)  $\text{Li}_3\text{N}$ ;  $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$  (여기서  $0 < x < 4$ ) 또는  $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$  (여기서  $0 < x < 3$ )로부터 선택된 질화물(nitride)- 또는 옥시질화물-기반 물질; 실리콘(LiSiPON라고 지칭된다), 붕소(LiPONB라고 지칭된다), 황(LiPONS라고 지칭된다) 또는 알루미늄(LiPAON라고 지칭된다), 또는 알루미늄, 붕소, 황 및/또는 실리콘의 조합을 포함할 수 있는 리튬 및 인(LiPON라고 지칭된다)의 옥시질화물-기반 물질; 실리콘(LiSiBON라고 지칭된다), 황(LiBONS라고 지칭된다) 또는 알루미늄(LiBAON라고 지칭된다), 또는 알루미늄, 황 및 실리콘의 조합을 포함할 수 있는 리튬 및 붕소(LiBON라고 지칭된다)의 옥시질화물-기반 물질; 및 보다 구체적으로  $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$  (여기서  $x \sim 2.8$  및  $2y = 3z$ ,  $0.16 \leq z \leq 0.46$ ); 또는  $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$  (여기서  $(2x+3y+2z) = (5+w)$  및  $3.2 \leq x \leq 3.8$ ;  $0.13 \leq y \leq 0.4$ ;  $0 \leq z \leq 0.2$ ;  $2.9 \leq w \leq 3.3$ ); 또는  $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$  (여기서  $(5x+3y)=5$ ;  $(2u+3v+2w) = (5+t)$ ;  $2.9 \leq t \leq 3.3$ ;  $0.84 \leq x \leq 0.94$ ;  $0.094 \leq y \leq 0.26$ ;  $3.2 \leq u \leq 3.8$ ;  $0.13 \leq v \leq 0.46$ ;  $0 \leq w \leq 0.2$ ); 또는  $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.0}$ ; 또는  $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$  유형의 물질;
- [0042] c)  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{S}_4$  (여기서 M=Si, Ge, Sn 및 M'=P, Al, Zn, Ga, Sb);  $\text{Li}_2\text{S}$ ;  $\text{B}_2\text{S}_3$ ;  $\text{P}_2\text{S}_5$ ;  $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ;  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ;  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ;  $\text{Li}_7\text{PS}_6$ ;  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ ;  $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$  (여기서 M = Si, Ge, Sn) 및  $\text{Li}_2\text{S}$ 와  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  또는  $\text{SiS}_2$  중에 있는 화합물 중 하나 사이의 혼합물로부터 선택된 황화물-기반 물질;
- [0043] d)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (또는 M = Ge, Ti, 및/또는 Hf 및  $0 < x < 1$ );  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  (여기서  $0 \leq x \leq 1$  및  $0 \leq y \leq 1$ );  $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$  (여기서  $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1.0$ ,  $0 \leq z \leq 0.6$ );  $2(\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$ ;  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{Ge}_{z-y}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{Ge}_{z-y}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  또는 보다 일반적으로  $\text{Li}_x\text{M}_{z-y}\text{M}'_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{M}_{z-y}\text{M}'_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  (여기서  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $1 \leq z \leq 4$  및  $0 < c < 20$ , M 또는 M'는 Al, Si, Ge, P, Zn, Sb 중의 하나의 요소이다)로부터 선택된 인산염 또는 붕산염-기반 물질;
- [0044] e)  $\text{Li}_2\text{S}$ 와  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$  (여기서  $0 < x < 4$ ) 또는  $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$  (여기서  $0 < x < 3$ ) 중에 있는 화합물 중 하나 사이의 혼합물;  $\text{Li}_2\text{S}$  및/또는  $\text{B}_2\text{S}_3$   $\text{SiS}_2$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ 와, 리튬 규산염( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ), 리튬 붕산염( $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ) 또는 리튬 인산염( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )일 수 있는  $\text{Li}_a\text{MO}_b$  유형의 화합물 사이의 혼합물로부터 선택된 혼합된 물질.
- [0045] 일반적으로, 상기 Ms 접합 물질 입자의 사이즈  $D_{50}$ 는 바람직하게는 100 nm 미만, 바람직하게는 50 nm 미만, 훨씬 더 바람직하게는 30 nm 미만이다.
- [0046] 유리하게는, 상기 Ms 접합 물질은 리튬염에 함침된 적어도 하나의 폴리머를 포함하고 (또는 적어도 하나의 폴리

며로 구성되고), 상기 폴리머는 바람직하게는 폴리에틸렌 산화물, 폴리이미드, 비닐리텐 폴리플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리실록산에 의해 형성된 그룹으로부터 선택되고, 및 리튬염은 바람직하게는 LiCl, LiBr, LiI, Li(ClO<sub>4</sub>), Li(BF<sub>4</sub>), Li(PF<sub>6</sub>), Li(AsF<sub>6</sub>), Li(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>), Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Li(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>), Li(B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), Li(SCN), Li(NO<sub>3</sub>)으로부터 선택된다.

[0047] 또한 본 발명은, 전-고체 배터리를 제조하는 방법으로서, 상기 배터리는 애노드 물질을 포함하는 적어도 하나의 층("애노드 층")을 포함하고, 고체 전해질 물질을 포함하는 적어도 하나의 층("전해질 층"), 및 캐소드 물질을 포함하는 적어도 하나의 층("캐소드 층")을 포함하고, 상기 3개의 층 각각은 전기 영동에 의해 중착되고, 상기 방법은 다음의 연속적인 단계를 포함한다:

[0048] a) 임의의 순서로, 애노드 층과 캐소드 층을 각 전도성 기판, 바람직하게는 금속 시트 또는 스트립 또는 금속화된 절연 시트 또는 스트립 또는 막 상에 각각 중착하는 단계(여기서 상기 전도성 기판 또는 그 전도성 요소는 각각 애노드와 캐소드의 전류 콜렉터로 기능할 수 있다);

[0049] b) 전해질 물질 입자의 혼탁액으로부터 고체 전해질 층을 단계 a)에서 획득된 상기 애노드 층 및/또는 상기 캐소드 층 상에 중착하는 단계;

[0050] c) Ms 접합 물질 층을 다음 면 상에 중착하는 단계:

[0051] i. 단계 a)에서 획득된 애노드 또는 캐소드 층의 면; 또는

[0052] ii. 단계 b)에서 획득된 전해질 층으로 커버된 상기 애노드 및/또는 캐소드 층의 면; 또는

[0053] iii. 단계 b)에서 획득된 전해질 층으로 커버된 상기 애노드 층의 면 및 단계 a)에서 획득된 상기 캐소드 층의 면 상에; 또는 단계 a)에 획득된 상기 애노드 층의 면 상에 및 단계 b)에서 획득된 전해질 층으로 커버된 상기 캐소드 층의 면 상에;

[0054] d) 스택을 획득하기 위하여 단계 c)에서 획득된 층을 단계 a), b) 또는 c)에서 획득된 층과 면대면 스택하고, 배터리로 동작할 수 있는 스택된 다중층 구조 조립체를 획득하기 위하여 면대면 스택된 상기 2개의 층들 사이에 접촉을 촉진하는 열 처리 및/또는 기계적인 압축을 수행한다.

[0055] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해 제조될 수 있는 전-고체 배터리에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 상기 배터리는 서로 병렬로 연결된 복수의 기본 셀의 조립체로 구성된다.

[0056] 유리하게는, 상기 애노드 전류와 캐소드 전류의 전도성 기판은 귀금속으로 선택적으로 커버된 금속 시트, 또는 귀금속으로 선택적으로 커버된 폴리머 시트, 또는 귀금속으로 선택적으로 커버된 흑연 시트이다. 보다 구체적으로, 금속 시트 형태의 상기 애노드 전류와 캐소드 전류의 전도성 기판은 알루미늄 또는 구리이다. 보다 구체적으로, 폴리머 시트 형태의 상기 애노드 전류와 캐소드 전류의 전도성 기판은 다음 폴리머, 즉 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리프로필렌(PP), 테프론®(PTFE), 폴리이미드(PI) 및 보다 구체적으로 캡톤®로부터 선택된다.

[0057] 유리하게는, 상기 귀금속은 다음 금속, 즉 금, 백금, 팔라듐, 바나듐, 코발트, 니켈, 망간, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브덴, 티타늄, 팔라듐, 지르코늄, 텉스텐 또는 이를 금속들 중 적어도 하나를 포함하는 임의의 합금으로부터 선택된다.

[0058] 본 발명에 따른 배터리의 일 실시예에서, 상기 배터리는 적어도 하나의 캡슐 층, 바람직하게는 세라믹 또는 유리-세라믹 층을 포함한다. 유리하게는, 상기 배터리는 상기 제1 캡슐 층 상에 중착된 제2 캡슐 층을 포함하고, 상기 제2 층은 바람직하게는 실리콘 폴리머로 만들어진다.

[0059] 유리하게는, 상기 배터리는 상기 캐소드와 애노드의 전류 콜렉터들을 볼 수 있는 단자들을 포함한다. 바람직하게는, 상기 애노드 연결과 캐소드 연결은 스택의 대향하는 측면들 상에 위치된다. 유리하게는, 상기 단자들은 또한 전기 화학 셀과 접촉하는 니켈 층으로 커버되고, 상기 니켈 층은 주석 층으로 커버된다.

[0060] 바람직하게는, 상기 적어도 하나의 캡슐 층은 상기 배터리의 6개의 면들 중 4개를 커버하고, 상기 2개의 다른 배터리 면은 단자로 커버된다.

## 도면의 간단한 설명

[0061] 도 1a, 도 1b, 도 1c, 도 1d, 도 1e 및 도 1f은 본 발명에 따른 복수의 실시예에 따라 획득될 수 있는 제품을 도시하는 도면.

도 2는 전해질 층과 Ms 접합 물질 층으로 커버된 애노드와 캐소드의 스택을 도시하는 도면.

도 3은 본 발명의 실시예 중 하나에 따른 배터리의 조립체를 도시하는 도면.

도 4는 전기 영동 증착 방법의 일반적인 실시예를 도시하는 도면.

도 5a 및 도 5b는 본 발명에 따른 방법을 구현하는 디바이스를 개략적으로 도시하는 도면.

도 6 및 도 7은 본 발명의 2개의 상이한 실시예에 따른 배터리를 제조하는 단계를 개략적으로 도시하는 도면.

도 8은 전해질 층으로 커버된 캐소드 막(도면의 좌측)과 애노드 막(도면의 우측)을 개략적으로 도시하는 도면이고, 여기서 상기 2개의 막은 천공에 의해 컷아웃(cut out)된 패턴을 포함한다. 흑색 화살표는 전해질로 커버된 캐소드와 애노드 시트를 교대로 스택하는 동작을 도시하며, 그 컷아웃 패턴은 머리-꼬리 배열(head-to-tail configuration)로 스택된다.

도 9는 도 8에 도시된 스택으로부터 초래되는 전해질 층으로 커버된 캐소드와 애노드 시트를 스택하는 상세를 개략적으로 도시하는 도면.

도 10은 특정 실시예에 따라 본 발명에 따른 방법에 의해 획득될 수 있는 다중층 배터리를 도시하는 도면. 보다 구체적으로, 상기 다중층 배터리는, 다음 구성을 포함한다:

- 금속 시트, 또는 귀금속으로 커버된 금속 시트, 또는 귀금속으로 금속화된 폴리머 시트, 또는 귀금속으로 커버된 흑연 시트로 만들어진 복수의 기판 층(20);
- 복수의 고체 전해질 층(22);
- 복수의 얇은 애노드 층(21);
- 복수의 얇은 캐소드 층(24);
- 복수의 Ms 접합 물질 층(도면에는 미도시);
- 예를 들어, 산화물, 질화물, 인산염, 옥시질화물 또는 실록산 형태일 수 있는 폴리머, 세라믹 또는 유리-세라믹 물질로 구성될 수 있는 적어도 하나의 얇은 캡슐 층(37). 유리하게는, 이 캡슐 층은 에폭시 또는 실리콘 수지로 커버된 세라믹 또는 유리-세라믹 층을 포함한다;
- 단부들 각각에 양과 음의 전기적 연결을 교대로 사용할 수 있게 하는 단자(35, 36). 이들 단자는 상이한 배터리 요소들 사이에 전기적 연결을 병렬로 생성할 수 있게 한다. 이를 위해, 연결(+) 만이 일 단부에 남아 있고, (-)는 다른 단부에서 이용가능하다. 바람직하게는, 연결 (+) 및 (-)는 측방향으로 오프셋되고, 캡슐층은 상기 단부들에 단락이 존재하는 것을 방지하기 위해 유전체 물질로 기능한다. 상기 단자(35, 36)는 여기서 이중 층으로 도시되어 있으나 단일 층으로 제조될 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0062]

#### 정의

[0063] 본 발명의 문맥에서, "전기 영동 증착" 또는 "전기 영동에 의한 증착"은 제일 먼저 액체 매질에 혼탁된 입자를 바람직하게는 전도성 기판 상에 증착하는 방법에 의하여 증착된 층을 말하는데, 여기서 기판의 표면 쪽으로 입자가 움직이는 것은 혼탁액에 놓인 2개의 전극들 사이에 전기장을 인가하는 것에 의해 형성되고, 이 전극들 중 하나는 증착이 수행되는 전도성 기판을 형성하고, 다른 전극 ("대향-전극")은 액체 상태에 놓여 있다. 아래에 설명되는 바와 같이 입자 혼탁액의 제타 전위(zeta potential)가 적절한 값을 구비하는 경우, 및/또는 아래에 설명되는 바와 같이 특정 열적인 및/또는 기계적인 고밀화 처리 후에 소위 입자의 "조밀한" 증착물이 기판 상에 형성된다. 이 증착물은 임의의 다른 기술에 의해 획득된 증착과 본 증착물을 구별할 수 있는 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자라면 인식할 수 있는 특정 구조물을 구비한다.

[0064]

본 문헌의 문맥에서 입자의 사이즈는 최대 크기이다. 따라서, "나노입자"는 크기들 중 적어도 하나는 100 nm 미만인 입자이다. 분말 또는 입자 그룹의 "입자 사이즈" 또는 "평균 입자 사이즈"는  $D_{50}$ 으로 주어진다.

[0065]

혼탁액의 "제타 전위"는 용액의 내부와 입자의 전단면(shear plane) 사이의 전위차로 정의된다. 이 전위는 혼탁

액의 안정성을 나타낸다. 이 전단면(또는 유체역학적 반경(hydrodynamic radius)은 입자가 용액에서 이동할 때 용매가 입자와 함께 이동하는 입자 주위의 가상의 구(imaginary sphere)에 대응한다. 제타 전위의 이론적인 기초와 결정은 전기 영동에 의한 증착물을 개발하는 전기화학자에 알려져 있고; 이 전위는 전기 영동 이동성으로부터 추론될 수 있다. 제타 전위를 직접 측정하기 위해 시판되는 여러 기술과 디바이스가 있다. 건조 추출물(extract)이 작을 때, 말버른사(Malvern company)의 제타사이저 나노 ZS(Zetasizer Nano ZS) 장비에 의하여 제타 전위를 측정할 수 있다. 이 장비는, 광 디바이스에 의하여, 입자에 인가되는 전기장의 함수로 입자의 변위 속도를 측정한다. 나아가, 광을 통과시키기 위하여 용액이 매우 희석될 필요가 있다. 건조 추출물이 더 많을 때, 예를 들어, 콜로이달 다이나믹스사(Colloidal Dynamics company)의 "어쿠스토사이저(acoustosizer)"라고 불리우는 디바이스를 사용하여 음파 영동(acoustophoresis) 기술에 의하여 제타 전위를 측정할 수 있다. 여기서 입자의 속도는 음향 기술에 의해 측정된다.

- [0066] "분산제"는 콜로이드 혼탁액을 안정시키고 특히 입자들이 응집(agglomerating)하는 것을 방지할 수 있는 화합물을 말한다.
- [0067] 본 발명에 따른 "전-고체 다중층 배터리"는 복수의 "기본 셀"을 스택하고 조립하여 형성된 원피스형 배터리이다. 본 발명에서 "기본 셀"은 리튬 이온을 전도하는 고체 전해질에 의해 분리된 리튬 이온을 삽입한 애노드와 캐소드로 구성된 전기 화학 셀이다.
- [0068] "전-고체" 배터리는 액체-상태 물질을 포함하지 않는 배터리이다. "Ms 접합 물질"은 상기 스택을 저온 열 처리 후 및/또는 기계적인 압축에 의하여 전-고체 다중층 배터리를 스택에 의해 형성하기 위하여, 상기 애노드 및 캐소드 층들 중 적어도 하나를 전해질 층으로 커버하고 열적으로 처리하고 및/또는 기계적으로 압축하여, 애노드 층과 캐소드 층을 조립시킬 수 있는 임의의 리튬 이온-전도성 물질을 말한다. 본 발명에 따라, 상기 Ms 접합 물질은 면대면 스택될 수 있는 전기 영동에 의해 증착된 2개의 면(층)들 중 적어도 하나 상에 증착된다.
- [0069] 상세한 설명
- [0070] 캐소드, 애노드 및 전해질 층을 전기 영동으로 증착하기 위한 콜로이드 혼탁액("SP+", "SP-" 및 "SPn")의 준비
- [0071] 완전히 균일한 두께를 가지고, 러프니스(roughness) 없이 적은 결함을 가지고 있고, 가능한 한 콤팩트한 증착물을 구비하기 위하여, 전기 영동 증착 방법의 결과, 증착물은 바람직하게는 매우 안정적인 콜로이드 혼탁액(SP+, SP-, SPn)으로 수행된다. 혼탁액의 안정성은 입자( $P_+$ ,  $P_-$ ,  $P_n$ )의 사이즈 및 사용되는 용매에 의존하고 콜로이드 혼탁액을 안정화시키는데 사용되는 안정제의 특성에 의존한다. "SP+"은 캐소드 층을 획득할 수 있게 하는 물질을 포함하는 입자("P<sub>+</sub>")의 콜로이드 혼탁액을 말하고, "SP-"는 애노드 층을 획득할 수 있게 하는 물질의 입자( $P_-$ )을 포함하는 콜로이드 혼탁액을 말하고, "SPn"은 전해질 층을 획득할 수 있게 하는 물질의 입자("P<sub>n</sub>")의 콜로이드 혼탁액을 말한다.
- [0072] 증착물의 가능한 후속 고밀화를 용이하게 하고 매우 정밀한 두께와 프로파일(러프니스)을 가지는 증착물을 제조하는 가능성을 보장하기 위해, 나노미터-사이즈의 입자를 포함하는 콜로이드 혼탁액이 바람직하다. 이들 입자는 바람직하게는 100 nm 미만, 보다 바람직하게는 (특히 혼탁액이 높은 용융점을 갖는 물질 입자를 가지는 경우) 30 nm 미만의 평균 입자 사이즈( $D_{50}$ )를 구비한다. 사실, 작은 입자로, 증착물을 고밀화하는 것은, 증착물이 콤팩트한 한, 매우 용이하게 된다.
- [0073] 안정적인 콜로이드 혼탁액으로부터 전기 영동 증착물을 제조하는 것은 증착물의 고밀화에 악영향을 미치는 다공, 공동 및 클러스터(cluster)의 형성을 회피할 수 있게 한다. 나아가, 이 기술로, 기계적인 프레스를 사용할 필요 없이 및 증착된 입자의 사이즈에 상관없이 우수한 콤팩트함을 가지는 증착물을 획득할 수 있다. 나아가, 증착된 입자의 사이즈가 작을 때, 즉 50 nm 미만의 입자 사이즈에 대해, 증착물의 고밀화는 열 처리를 요구함이 없이 건조할 때 시작할 수 있고; 특정 경우에는 증착물을 건조시키는 단계만으로도 충분할 수 있다.
- [0074] 혼탁액의 안정성은 제타 전위로 표현될 수 있다. 본 발명의 문맥에서, 혼탁액은 제타 전위가 40 mV를 초과할 때 안정적이고, 60 mV를 초과할 때 매우 안정적인 것으로 고려된다. 그러나, 제타 전위가 20 mV 미만일 때, 입자 응집물(agglomerate)이 나타날 수 있다. 나아가, 층에 우수한 콤팩트함을 보장하기 위하여, 증착물은, 일부 실시예에서, (절대 값으로) 40 mV를 초과하는 제타 전위를 가지는 콜로이드 혼탁액으로 제조된다. 그러나, 다른 바람직한 실시예에서 본 발명의 문맥에서, 혼탁액은 적은 건조 입자 추출물을 가지고 있고, 제타 전위는 아래에 보다 상세히 설명된 바와 같이 40 mV 미만이다.
- [0075] 전기 영동에 사용되도록 의도된 콜로이드 혼탁액은 유기 용매 또는 탈염수(demineralized water) 또는 용매 혼

합물일 수 있는 전기 절연 용매와 증착될 입자를 포함한다.

[0076] 안정적인 혼탁액에서, 입자들이 서로 응집하지 않아 증착물에 공동을 제조할 수 있는 클러스터, 응집물 및/또는 상당한 결함을 형성할 수 있다. 입자들은 혼탁액에서 격리된 채 유지된다.

[0077] 나아가, 본 발명의 일 실시예에서, 콤팩트한 증착물을 획득하는데 필요한 혼탁액의 안정성은 안정제를 추가하는 것에 의해 획득된다. 안정제는 분말이 응집되는 것과 응집물이 형성되는 것을 방지할 수 있게 한다. 이것은 정전 효과(electrostatic effect), 입체 효과(steric effect)에 의해 또는 이 2개의 효과의 조합에 의해 작용할 수 있다. 정전 안정은 혼탁된 나노입자들 사이에 정전 반발의 배치에 기초한다.

[0078] 정전 안정(electrostatic stabilization)은 입자의 표면 전하에 의해 제어된다; 이 정전 안정은 그 결과 pH에 의존할 수 있다. 입체 안정(steric stabilization)은, 혼탁액에 추가되어 입자의 표면에 흡수되어 상호 특정 공간의 밀집(congestion)에 의해 반발을 야기하는 폴리머 비-아온 계면활성제 또는 심지어 단백질을 사용한다. 이 2개의 안정 메커니즘의 조합이 또한 가능하다. 본 발명의 문맥에서, 정전 안정이 입체 안정에 비해 바람직하다. 정전 안정은 구현하기 용이하고, 가역적이고, 저렴하고 또 후속 응고(consolidation) 공정을 용이하게 한다.

[0079] 그러나, 본 발명자는, 본 발명의 문맥에서 사용된 배터리 물질의 나노 입자를 통해, 안정제를 추가함이 없이, 서로 응집하지 않은 입자의 안정적인 콜로이드 혼탁액 및/또는 수 개의 입자의 응집물을 획득할 수 있다는 것을 발견하였다. 입자 및/또는 응집물은 바람직하게는 100 nm 미만, 보다 바람직하게는 50 nm 미만의 사이즈를 구비한다.

[0080] 이들 혼탁액은 일반적으로 2 g/L 내지 20 g/L, 바람직하게는 3 내지 10 g/L의 적은 진조 추출물과, 보다 구체적으로 액체 알코올 상태, 바람직하게는 에탄올 및/또는 세톤(cetone), 바람직하게는 아세톤에서 4 g/L 정도의 진조 추출물에 대해 획득되었다. 안정제를 추가함이 없는 이들 안정적인 콜로이드 입자 혼탁액이 본 발명의 문맥에서 특히 선호된다.

[0081] 이러한 혼탁액의 제타 전위는 일반적으로 40 mV 미만, 보다 구체적으로 25 내지 40 mV이다. 이것은 이러한 혼탁액이 불안정한 경향이 있다는 것을 의미할 수 있으나; 본 발명자는 전기 영동 증착을 위해 이들 혼탁액을 사용하면 매우 고품질의 증착된 층을 초래할 수 있다는 것을 관찰하였다.

[0082] 비-휘발성 유기 안정제는 나노입자의 전기 절연을 초래하여, 임의의 전기 화학 응답을 방지할 수 있다.

[0083] 물이 용매로 사용될 때, 5 V 미만의 증착 전압이 바람직하다. 사실, 5 V를 넘으면, 물은 전기 분해될 위험이 있어서, 전극 상에 가스를 생성할 수 있어서, 증착물을 다공성으로 만들고 기판에의 부착력을 감소시킬 수 있다. 나아가, 수성 매질(aqueous medium)에서 갈바닉 반응은 증착물을 오염시킬 수 있는 금속 카티온(cation)을 형성할 수 있다.

[0084] 바람직한 실시예에서, 증착물은 용매 상태로 제조된다. 이것은 더 높은 전압 값에서 동작하여, 증착 속도(deposition rate)를 증가시킬 수 있다.

[0085] 본 발명에 따라, 캐소드 층을 제조하는데 사용되는 나노입자는 다음 물질들 중 하나 이상으로부터 선택되는 것이 바람직하지만, 완전히 그러한 것은 아니다:

[0086] (i) 산화물: LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5-x</sub>X<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (여기서 X는 Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, 다른 희토류 원소로부터 선택되고, 0 < x < 0.1), LiFeO<sub>2</sub>, LiMn<sub>1/3</sub>N<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>4</sub>;

[0087] (ii) 인산염: LiFePO<sub>4</sub>, LiMnPO<sub>4</sub>, LiCoPO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>;

[0088] (iii) 다음과 같은 칼코게나이드(chalcogenide): V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, TiS<sub>2</sub>, TiO<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, WO<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, CuS, CuS<sub>2</sub>의 모든 리튬화된 형태(lithiated form).

[0089] 본 발명에 따라, 애노드 층을 제조하는데 사용되는 나노입자는 다음 물질들 중 하나 이상으로부터 선택되는 것이 바람직하지만, 완전히 그러한 것은 아니다:

[0090] (i) 주석 옥시질화물(일반식 SnO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>);

[0091] (ii) 혼합된 실리콘 및 주석 옥시질화물(일반식 Si<sub>a</sub>Sn<sub>b</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>, 여기서 a>0, b>0, a+b≤2, 0<y≤4, 0<z≤3 (SiTON라고도 지칭된다), 및 특히 SiSn<sub>0.87</sub>O<sub>1.2</sub>N<sub>1.72</sub>); 및 Si<sub>a</sub>Sn<sub>b</sub>C<sub>c</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub> 형태의 옥시질화물(여기서 a>0, b>0, a+b≤2, 0<c-

10,  $0 < y < 24$ ,  $0 < z < 17$ );  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$  및  $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$  (여기서  $\text{X}_n$ 는 F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb 중 적어도 하나의 요소이다).

[0092] (iii)  $\text{Si}_x\text{N}_y$  (특히  $x=3$  및  $y=4$ ),  $\text{Sn}_x\text{N}_y$  (특히  $x=3$  및  $y=4$ ),  $\text{Zn}_x\text{N}_y$  (특히  $x=3$  및  $y=4$ ),  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  (여기서  $\text{M} = \text{Co}$ , Ni, Cu) 유형의 질화물;

[0093] (iv) 산화물  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{SnB}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.9}$ .

[0094] 애노드 층을 제조하는데  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  나노입자가 보다 구체적으로 바람직하다.

[0095] 애노드 또는 캐소드를 제조하기 위하여, 전해질 층을 제조하는데 사용되는 유형의 전기 전도성 물질의 나노입자, 특히 흑연 및/또는 리튬 이온 전도성 물질의 나노입자를 전술된 물질에 추가할 수 있다. 사실, 특정 전극 물질은 불량한 이온 및 전기 전도체이다. 그 결과, 이들 물질은 3  $\mu\text{m}$ 을 초과하는 두께로 증착될 때, 전극은 너무 저항적일 수 있다. 우수한 에너지 밀도를 갖는 배터리를 제공하기 위하여 1 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 두께는 일반적으로 전극에 바람직하다. 이 경우에, 전극 물질 입자와 (이온 및/또는 전기) 전도성 입자의 공동 증착물을 제조하는데 필요하다.

[0096] 전해질은 우수한 이온 전도체이어야 하지만 또한 전기 절연체이어야 한다. 본 발명에 따라, 전해질 층을 제조하는데 사용되는 나노입자는 바람직하게는 다음 물질들 중 하나 이상으로부터 선택된다:

[0097] a)  $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}, 6\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ ;  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;  $\text{LiSiO}_4$ ;  $\text{Li}_2\text{O}$ ;  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ ;  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ ;  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ;  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ;  $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_{x-\text{A}}, \text{A}_{2-\text{x}})\text{O}_{12}$  (여기서 A=Sc, Ti, V, Y, Nb, Hf, Ta, Al, Si, Ga, Ge, Sn 및  $1.4 \leq x \leq 2$ )로부터 선택된 산화물-기반 물질;

[0098] b)  $\text{Li}_3\text{N}$ ;  $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$  (여기서  $0 < x < 4$ ) 또는  $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$  (여기서  $0 < x < 3$ )로부터 선택된 질화물 또는 옥시질화물-기반 물질; 실리콘 (LiSiPON), 봉소 (LiPONB) 또는 황 (LiPONS) 또는 알루미늄 (LiPAON), 또는 알루미늄, 봉소, 황 및/또는 실리콘의 조합을 포함할 수 있는 리튬 및 인의 옥시질화물-기반 물질 (LiPON라고 지칭된다); 실리콘 (LiSiBON), 황 (LiBONS) 또는 알루미늄 (LiBAON), 또는 알루미늄, 황 및 실리콘의 조합을 포함할 수 있는 리튬 및 봉소의 옥시질화물-기반 물질 (LiBON라고 지칭된다); 및 보다 구체적으로  $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$  (여기서  $x \sim 2.8$  및  $2y = 3z$ ,  $0.16 \leq z \leq 0.46$ ); 또는  $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$  (여기서  $(2x+3y+2z) = (5+w)$  및  $3.2 \leq x \leq 3.8$ ;  $0.13 \leq y \leq 0.4$ ;  $0 \leq z \leq 0.2$ ;  $2.9 \leq w \leq 3.3$ ); 또는  $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$  (여기서  $(5x+3y) = 5$ ;  $(2u+3v+2w) = (5+t)$ ;  $2.9 \leq t \leq 3.3$ ;  $0.84 \leq x \leq 0.94$ ;  $0.094 \leq y \leq 0.26$ ;  $3.2 \leq u \leq 3.8$ ;  $0.13 \leq v \leq 0.46$ ;  $0 \leq w \leq 0.2$ ); 또는  $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.0}$ ; 또는  $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$  유형의 물질;

[0099] c)  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{S}_4$  (여기서  $\text{M}=\text{Si}$ , Ge, Sn 및  $\text{M}'=\text{P}$ , Al, Zn, Ga, Sb);  $\text{Li}_2\text{S}$ ;  $\text{B}_2\text{S}_3$ ;  $\text{P}_2\text{S}_5$ ;  $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ;  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ;  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{Si}_{12}$ ;  $\text{Li}_7\text{PS}_6$ ;  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ ;  $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{Si}_{12}$  (여기서  $\text{M} = \text{Si}$ , Ge, Sn), 및  $\text{Li}_2\text{S}$ 와  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  또는  $\text{SiS}_2$  중에 있는 하나의 화합물 사이의 혼합물로부터 선택된 황화물-기반 물질;

[0100] d)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (또는  $\text{M} = \text{Ge}$ , Ti, 및/또는 Hf 및  $0 < x < 1$ );  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  (여기서  $0 \leq x \leq 1$  및  $0 \leq y \leq 1$ );  $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$  (여기서  $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1.0$ ,  $0 \leq z \leq 0.6$ );  $2(\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$ ;  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{B}_3)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{Ge}_{z-y}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{Ge}_{z-y}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{B}_3)_c$  또는 보다 일반적으로  $\text{Li}_x\text{M}_{z-y}\text{M}'_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{M}_{z-y}\text{M}'_y\text{S}_w(\text{B}_3)_c$  (여기서  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $1 \leq z \leq 4$  및  $0 < c < 20$ ,  $\text{M}$  또는  $\text{M}'$ 는 Al, Si, Ge, Ga, P, Zn, Sb 중 하나의 요소이다)로부터 선택된 인산염 또는 봉산염-기반 물질;

[0101] e)  $\text{Li}_2\text{S}$ 와  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$  (여기서  $0 < x < 4$ ) 또는  $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$  (여기서  $0 < x < 3$ ) 중에 있는 하나의 화합물 사이의 혼합물;  $\text{Li}_2\text{S}$  및/또는  $\text{B}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SiS}_2$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ 와, 리튬 규산염 ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ), 리튬 봉산염( $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ) 또는 리튬 인산염( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )일 수 있는  $\text{Li}_a\text{MO}_b$  유형의 화합물 사이의 혼합물로부터 선택된 혼합된 물질.

[0102] 원하는 타깃 화학적 조성이 한정되었다면, 즉 분말 또는 분말 혼합물의 특성이 한정되었다면, 나노입자는 적절한 액체 상태로 혼탁된다. 특정 실시예에서, 제타 전위가 바람직하게는 40 mV를 초과하는 혼탁액을 획득하기 위

하여 안정제가 추가된다.

[0103] 그러나, 유리하게는, 안정제를 전혀 포함하지 않거나 거의 포함하지 않는 (<10 ppm) 혼탁액과, 특히 적은 건조 추출물(일반적으로 20 g/L 미만, 바람직하게는 10 g/l 미만)을 구비하는 혼탁액과, 특히 100 nm 미만, 바람직하게는 50 nm 미만의 사이즈를 구비하는 입자를 포함하는 혼탁액이 사용된다. 이 경우에, 혼탁액의 제타 전위는 일반적으로 25 내지 40 mV이다.

[0104] 일례로서, 사용된 용매는 세톤, 알코올 또는 이를 둘의 혼합물에 기초할 수 있다.

[0105] 사용될 수 있는 입체 안정제 중에, 선택된 유기 용매에 용해가능한 조건에서 특히 폴리에틸렌 이민(PEI), 폴리 아크릴산(PAA), 구연산, 니트로셀룰로스 또는 아세틸아세톤을 언급할 수 있다.

[0106] 정전 안정은 요오드화물, 산 또는 염기를 추가하는 것에 의해 수행될 수 있다.

[0107] 혼탁액의 전기 전도율은 2개의 전극들 사이에 높은 전위 구배를 획득하기 위하여 제어될 수 있다. 바람직하게는, 콜로이드 혼탁액의 전도율은 1 내지 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이다. 약성이든 강성이든 간에 산 및 염기는 적은 양이 추가되어 혼탁액의 전도율을 제어하고 입자 표면을 대전시킬 수 있다.

[0108] 안정적인 혼탁액을 획득하기 위하여, 응집 없이 나노미터-사이즈의 입자로, 혼탁 전에, 분말을 그라인드(grinding)하고 및/또는 분산하는 단계를 수행하여 입자를 응집 해제(de-agglomerate)하고 그 사이즈를 조절하고 (100 nm 미만 또는 심지어 30 nm 미만의 평균 사이즈를 획득하고), 사이즈 분산(dispersion)을 감소시키는 것이 필요할 수 있다. 입자의 응집 해제와 혼탁을 도와주기 위하여 초음파를 더 사용할 수 있다.

[0109] 분산 그라인드 단계 동안 입자에 형성된 결함은 또한 기계적인 압축을 수행할 때와 같이 고밀화 온도를 감소시킬 수 있다.

#### 전기 영동에 의한 애노드, 캐소드 및 고체 전해질 층의 증착

[0110] 본 발명에 따라, 애노드, 캐소드 및 고체 전해질은 모두 전기 영동 수단에 의해 증착된다. 입자의 전기 영동 증착은 증착이 수행되는 기판과 대향-전극 사이에 전기장을 인가하여, 콜로이드 혼탁액의 대전된 입자를 이동시켜, 기판에 증착시키는 것에 의해 수행된다. 입자를 표면에 증착하는 바인더 및 다른 용매가 없으면 매우 콤팩트한 증착물을 획득할 수 있게 한다. 전기 영동 증착에 의해 획득된 콤팩트함은 건조 단계 동안 증착물에 다른 결함이 나타나거나 크랙의 위험을 제한하거나 심지어 방지한다. 그러나, 두꺼운 증착물을 제조하기 위하여, 연속적인 증착/건조 단계를 구현하는 것이 고려될 수 있다. 유기 화합물을 없으면 우발적으로 단락된 경우에 배터리가 연소할 위험을 감소시킨다.

[0112] 나아가, 전기 영동에 의해 획득된 증착물은 바인더 또는 다른 유기 화합물을 포함하지 않으므로, 본 발명에 따른 방법은 소결하기 전에 부식 또는 유해 화합물을 태우거나(burning) 증발시키는 단계를 요구하지 않는다. 경제 성장과 환경 제약(constraint)은 대기에 폐기물의 방출을 감소시킬 수 있게 한다. 본 발명은 이를 제약을 만족시킨다.

[0113] 나아가, 증착 속도는 인가된 전기장과, 혼탁액의 입자의 전기 영동 이동성에 따라 매우 높을 수 있다. 100 V/m의 인가된 전압에서, 수  $\mu\text{m}/\text{min}$  정도의 증착 속도가 획득될 수 있다.

[0114] 본 발명자는 이 기술이 (입자의 농도와 전기장이 기판의 표면에 걸쳐 균일하다는 조건에서) 매우 큰 표면에 증착물을 우수한 균일성으로 제조할 수 있게 한다는 것을 관찰하였다. 이것은 또한 연속적인 스트립 방법에 적절한데, 즉 기판은 유리하게는 스트립이고; 전기 영동 증착 동안, 스트립은 유리하게는 액체 상태에 대해 정지해 있다.

[0115] 기판은 전도성 표면 또는 그 전도성 요소, 예를 들어 전도성 구역(zone)을 구비하는 시트 또는 스트립일 수 있다. 전극과 접촉하는 기판의 특성은 불활성이어야 하고, Li-이온 배터리의 전위 동작 범위와 간섭하지 않아야 하고 이 범위에서 기생 반응을 초래하지 않아야 한다. 일례로서, 예를 들어 6  $\mu\text{m}$ 일 수 있는 두께를 구비하는 구리 또는 알루미늄 스트립이 사용될 수 있거나, 또는 전기 전도성 표면 증착물(여기서 금속화된 폴리머 막이라고도 지칭된다)을 구비하는 폴리머 스트립이 사용될 수 있다.

[0116] 본 발명의 문맥에서, 기판은 작은 두께를 구비하여야, 전극의 미세한 컷아웃이 도 3 및 도 10에 잘 도시된 바와 같이 제조될 수 있다. 금속 막 및/또는 금속화된 폴리머 막이 바람직하다.

[0117] 본 발명에 따른 방법의 잊점은 저온에서 "전-고체" 다중층 구조물을 제조할 수 있게 한다는 것이다. 따라서, 금

속화된 폴리머 막에 기반한 기판이 또한 유리하게는 사용될 수 있다. 이러한 막은 1  $\mu\text{m}$  정도의 두께로 산업적으로 제조될 수 있고, 이는 박막 배터리의 볼륨 에너지 밀도를 증가시킬 수 있게 한다.

[0118] 유리하게는, 전기 접촉의 품질을 개선시키고 전극 물질과 기생 반응이 나타나는 것을 방지하기 위해, 코팅된 전류 콜렉터 표면은 금속화에 의해 귀금속과 전이 금속으로 코팅된다. 바람직하게는, 전류 콜렉터의 표면에 증착될 수 있는 금속은 다음 금속, 즉 금, 백금, 팔라듐, 바나듐, 코발트, 니켈, 망간, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브덴, 티타늄, 팔라듐, 지르코늄, 텉스텐, 또는 이들 금속 중 적어도 하나를 포함하는 임의의 합금으로부터 선택된다. 대안적으로, 인듐-주석 산화물(ITO)과 같은 전도성 산화물 막은 기판과 전극 사이에 접촉 품질을 개선시키기 위하여 기판 상에 코팅 물질로 사용될 수 있다.

[0119] 바람직하게는, 이들 코팅은 얇게 유지되어야 하고 이들의 두께는 500 nm를 초과하여서는 안되고, 바람직하게는 표면 금속화 층의 두께는 100 nm 정도일 수 있다. 이들 금속화 층은 예를 들어 알루미늄 또는 구리의 막, 얇은 금속 스트립 상에 제조될 수 있다. 바람직하게는, 이들 스트립의 두께는 20  $\mu\text{m}$  미만, 보다 바람직하게는 10  $\mu\text{m}$  미만, 훨씬 더 바람직하게는 5  $\mu\text{m}$  이하일 수 있다.

[0120] 금속화된 폴리머 막은 또한 작은 두께, 바람직하게는 5  $\mu\text{m}$  미만, 보다 바람직하게는 1  $\mu\text{m}$  정도의 두께를 구비하여야 한다. 금속화 층의 특성은 전술된 바와 같고, 이 막은 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리프로필렌(PP), 또는 테프론®(PTFE), 폴리아미드(PI) 및 보다 구체적으로 300°C의 열 처리를 요구하는 공정을 위한 캡톤®으로 만들어질 수 있다.

[0121] 바람직하게는, 기판의 러프니스는 배터리 요소들 사이에 최적의 접촉을 보장하고 전극 특성의 균일성을 보장하기 위하여 증착된 전극의 두께의 10%를 초과하지 않는다.

[0122] 기판은, 예를 들어, 다음과 같이 준비될 수 있다: 5 내지 20  $\mu\text{m}$ 의 두께, 바람직하게는 15  $\mu\text{m}$  정도의 두께를 가지는 알루미늄 스트립이 제공된다. 이 스트립은 "평탄하게" 유지되도록 위치된다. 알루미늄 스트립의 표면은 바람직하게는 예를 들어 클리닝 배쓰(cleaning bath)에 침지(immersion)하는 것에 의해 클리닝된다. 이 클리닝은, 예를 들어, 초음파 하에서 NGL 기술 세제 배쓰(detergent bath)에 침지하고 나서, 증류수(distilled water)로 헹굼으로써 수행될 수 있다. 유리하게는, 스트립은 그 두께를 감소시키거나, 및/또는 표면 러프니스와 마이크로러프니스를 제거하기 위하여 전기 연마에 의해 처리된다. 이 전기 연마 처리는 다음 화학적 조성, 즉 절대 에탄올 80%, 증류수 13.8%, 70% 과염소산(perchloric acid) 6.2%를 가지는 용액에서 수행될 수 있다. 인가된 전압은 15V 정도이다. 필요한 경우, 처리 배쓰는 고전류 밀도와 연관된 가열을 방지하기 위하여 냉각될 수 있다.

[0123] 더 우수한 표면 품질을 위하여, 예를 들어, EP 시스템의 EPS 1250 또는 EPS 1300 용액에 기초한 배쓰와 같은 다른 배쓰 제제(formulation)가 사용될 수 있다.

[0124] 전기 연마 처리 후에, 표면은 증류수로 헹궈진다. 이 처리 후 스트립의 두께는 일반적으로 1 내지 10  $\mu\text{m}$ 이다.

[0125] 이 스트립은 유리하게는 본 발명에 따른 방법에서 애노드 기판과 캐소드 기판으로 사용된다.

[0126] 유리하게는, 니켈 도금 처리는 전기 연마 처리 직후에 알루미늄 스트립의 표면에 직접 수행될 수 있다. 이 처리는 상이한 방법으로, 전기 화학 증착에 의해, 니켈 염을 포함하는 용액에 침지시키는 것에 의해, 또는 이들 둘 모두를 연속적으로 행하는 것에 의해 수행될 수 있다. 일례로서, 전기 분해 증착이 다음 조성, 즉 300 g/l의 니켈 술파민산염(sulfamate), 30 g/l의  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 30 g/l의  $\text{NiCl}_2$  을 갖는 배쓰에서 수행될 수 있다. 니켈 도금이 알루미늄 스트립에 수행되고, 그 표면은 니켈 대향-전극을 사용하여  $2 \text{ A/dm}^2$  정도의 전류 밀도 하에서 전기 연마에 의해 미리 활성화되었다. 이 니켈 도금 처리는 알루미늄의 표면에 산화물 층을 형성하는 것을 방지하고, 전기 접촉의 품질과 증착물의 부착력을 개선시킬 수 있게 한다.

[0127] 전술된 처리는 전술된 바와 같이 알루미늄 스트립의 표면 상에 증착될 수 있는 다른 금속, 즉 금, 백금, 팔라듐, 바나듐, 코발트, 망간, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브덴, 티타늄, 팔라듐, 지르코늄, 텉스텐, 니켈 또는 이들 금속 중 적어도 하나를 포함하는 임의의 합금으로 수행될 수 있다. 이 증착은 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자에 잘 알려진 기술, 특히 화학적 증기 증착, 또는 물리적 증착, 특히 증발 및/또는 물리적 증기 증착에 의해 수행될 수 있다.

[0128] 캐소드 및 애노드 층을 각각의 두께는 바람직하게는 0.5  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ 이다. 전해질 층의 두께는 바람직하게는 2  $\mu\text{m}$  미만, 훨씬 더 바람직하게는 1  $\mu\text{m}$  미만이다.

- [0129] 전도성 기판 상에 캐소드 층과 애노드 층을 각각 증착한 후, (예를 들어 프레스에 의해) 기계적인 고밀화 단계가 입자를 더 콤팩트하게 하고 입자의 변형을 야기하여 후속 고밀화를 더 용이하게 하기 위하여 수행될 수 있다.
- [0130] 그러나, 다른 실시예에서 기계적인 고밀화 단계 전에 열 처리를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0131] 본 발명에 따른 특정 실시예에서, 전기 영동에 의해 증착된 층은 이미 조밀하고 콤팩트하기 때문에 열적인 및/ 또는 기계적인 고밀화 단계를 수행할 필요가 없다. 사실, 본 발명자는 안정적인 입자 혼탁액이 안정제를 전혀 포함하지 않거나 또는 거의 포함함이 없이 (<10 ppm) 획득될 때, 임의의 열적인 및/또는 기계적인 고밀화가 수행됨이 없이 전기 영동에 의해 증착 후 획득된 층은 조밀하고 콤팩트하고, 이것은 전기 영동에 의해 증착된 입자의 사이즈가 50 nm 미만일 때 특히 그러하다는 것을 관찰하였다.
- [0132] 전기 영동에 의한 증착은 "배치(batch)"-유형 방법(정적 방법(static))으로 또는 연속적인 방법으로 구현될 수 있다. 도 5a 및 도 5b는 전도성 기판 상에 스트립과 코팅을 모두 제조하기 위해 전기 영동에 의해 증착하는 상이한 실시예를 도시한다.
- [0133] 전기 영동 증착 동안, 안정화된 공급은 상기 기판의 어느 측면에 위치된 전도성 기판과 2개의 전극 사이에 전압을 인가할 수 있게 한다. 이 전압은 직류 또는 교류일 수 있다. 획득된 전류를 정밀하게 모니터링하는 것은 증착된 두께를 모니터링하고 정밀하게 체크할 수 있게 한다. 증착된 층이 절연적일 때, 그 두께에 따라, 이 층은 전기장 값을 할당할 수 있고, 이 경우에, 제어된-전류 증착 방식이 바람직하다. 계면의 저항율에 따라, 전기장 값이 변화된다.
- [0134] 도 5a는 본 발명에 따른 방법을 구현하는 시스템을 개략적으로 도시한다. 대향-전극(43)과 전도성 기판(44) 사이에 위치된 전기 전원은 도시되어 있지 않다. 기판(44)의 2개의 면에 콜로이드 혼탁액(42)의 입자를 증착하기 위하여 2개의 대향-전극(43)과 기판(44) 사이에는 전기장이 인가된다.
- [0135] 기판으로 기능하는 전기 전도성 스트립(44)의 릴(reel)은 언와인더(unwinder)(41)로부터 풀린다. 증착 후, 증착된 층이 건조 오븐(45)에서 건조되고 나서, 적절한 압밀작용(46)에 의하여 기계적인 압밀에 의하여 응고된다. 이 압밀은 제어된 대기 하에서 증착된 물질의 용융 온도와 주위 온도 사이의 온도에 대해 수행될 수 있다.
- [0136] 도 5a는 배터리 전극을 제조하는데 사용되는 전류 콜렉터 상에 활성 물질의 증착물을 제조하는데 유리하다. 그러나, 기판의 일면만을 코팅할 수 있다. 나아가, 도 5b는 기계적인 고밀화 없이 단일 전도성 면에 코팅을 제조하는 디바이스를 도시한다.
- [0137] 나아가, 이 증착 기술은 그 형상과 거칠기(asperity) 결함의 존재에 상관없이 그 표면을 완전히 코팅할 수 있게 한다. 그리하여 이것은 증착물의 유전 특성을 보장할 수 있게 한다.
- [0138] 기계적인 접촉이 없이 극히 큰 표면에 이를 증착물을 제조할 수 있다. 사실, 롤 코팅, 닉터 블레이드 등과 같은 알려진 증착 기술로, 얇은 기판 상에 두께의 완전한 균일성을 보장하는 것이 곤란하여, 코팅 라인은 종종 그 폭이 제한된다. 일례로서, 강력한 Li-이온 배터리 증착물이 제조되어야 할 때, 다시 말해, 얇은 증착물이 제조되어야 할 때, 최대 스트립 폭은 약 200 내지 300 mm이고, 이는 종래 기술에 따른 코팅 라인의 제조 용량을 상당히 제한시킨다.
- [0139] 전기 전도율이 없거나 거의 없는 물질이 기판의 표면 상에 증착될 때, 덜 코팅된 구역이 더 전도성이 있어서 국부적으로 더 높은 증착 속도에 집중하여, 결함을 보상하거나 심지어 억제하는 경향이 있다. 획득된 증착물은 본질적으로 우수한 품질을 가지고 있고, 거의 결함이 없고 매우 균일하다.
- [0140] 도 4는 본 발명에 따른 방법의 일반적인 실시예를 도시한다:
- [0141] - 단계 1: 혼탁액을 준비하는 단계. 제1 단계에서, 원하는 코팅의 화학적 조성의 분말이 사용된다.
- [0142] - 단계 2: 콜로이드 혼탁액에 금속 기판을 침지하는 단계. 콜로이드 혼탁액은 기판의 전체 표면을 커버할 수 있다. 특정 실시예에서, 마스크는 혼탁액과 접촉하는 표면을 제한하고 이에 따라 증착 표면을 감소시키기 위하여 기판의 표면에 적용될 수 있다.
- [0143] - 단계 3: 기판과 콜로이드 혼탁액에 위치된 대향-전극 사이에 전기장을 인가하는 단계. 이 전기장은 일정하거나 및/또는 가변적일 수 있다(교류). 전기장의 평균 방향, 즉 전극에 인가되는 전위는 증착되는 입자의 전하에 적응된다(음극으로의 이동 또는 양극으로의 이동).

- [0144] - 단계 4: 건조 조건은 용매의 특성 뿐만 아니라 증착된 두께에 의존한다.
- [0145] - 단계 5: 증착물을 고밀화하는 단계(본 발명에 따른 특정 실시예에 따른 선택적인 단계).
- [0146] 본 발명에 따른 특정 실시예에서, 보다 구체적으로 콜로이드 혼탁액에서 입자의 사이즈가 50 nm 미만일 때, 건조 동안 고밀화하기 시작하기 때문에 건조 단계(제4 단계)와 열적 응고 처리 단계(제5 단계) 사이에 더 이상 구별이 없다. 건조 동안 증착물을 고밀화하는 것은 입자의 물리화학적 특성, 특히 화학적 특성, 그 사이즈, 그 용융점, 그 탄성율(modulus of elasticity)을 포함하는 복수의 파라미터에 의해 설명될 수 있으나, 전기장의 특성 뿐아니라 사용되는 용매의 유형과 안정제의 존재와도 관련이 있을 수 있다.
- [0147] 애노드, 캐소드 및/또는 전해질 층의 증착물의 고밀화
- [0148] 본 발명에 따른 특정 실시예에서, 증착된 층, 즉 애노드, 캐소드 및/또는 전해질 층은, 공동, 다공, 크랙 및 콤팩트함의 다른 결함을 최소화하기 위하여 열 처리 및/또는 기계적인 압축에 의해 고밀화된다. 증착물의 이 고밀화 단계는 다음 수단에 의하여 수행될 수 있다:
- [0149] i. 기계적인 수단, 특히 단축 압축에 의하여. 인가되는 압력은 바람직하게는 10 내지 100 MPa이고; 50 MPa 정도의 값이 매우 우수한 결과를 제공한다; 다른 실시예에서, 인가되는 압력은 250 MPa를 초과하거나, 또는 심지어 400 MPa을 초과한다;
- [0150] ii. 열 처리에 의하여. 온도는 증착된 분말의 화학적 조성에 크게 의존한다. 증착된 물질의 특성에 따라, 이것은 코팅의 특성의 열화를 방지하기 위하여 제어된 대기를 유지하는데 사용할 수도 있다;
- [0151] iii. 열적인 수단과 기계적인 수단의 조합에 의하여, 특히 압력 하에서 소결하는 것에 의하여.
- [0152] 본 발명에 따른 또 다른 실시예에서, 증착된 애노드 및 캐소드 층은 증착 직후 조밀하고 콤팩트할 수 있을 때에는 증착 후 열 처리 및/또는 기계적인 압축을 받지 않는다. 사실, 애노드 및 캐소드 층이 매우 작은 입자 사이즈, 일반적으로 50 nm 미만의 입자 사이즈를 가지는 콜로이드 혼탁액으로부터 전기 영동에 의하여 증착될 때, 및 상기 혼탁액이 안정제를 전혀 포함하지 않거나 거의 포함하지 않을 때(수 ppm 정도)에는, 전기장에 의해 가해지고 증착 단계 동안 인가되는 정전 압력의 영향 하에서 증착된 나노입자가 응고하기 시작하여 직접 조밀한 증착물을 형성할 수 있다. 이 메커니즘은 증착된 입자가 절연성이고, 작고, 낮은 용융 온도를 가지고 높은 전기장으로 증착될 때 보다 명백해진다. 따라서, 이러한 나노입자 혼탁액은 매우 적은 결함을 포함하는 얇고 조밀한 증착물을 제조할 수 있게 한다. 응고와 연관된 제약은 상당히 감소되고, 응고 후 크랙 없이 얇은 조밀한 막을 제조할 수 있으며, 작은 잔류 수축은 막 두께 방향으로 일어난다.
- [0153] 일부 경우에, 응고가 건조 동안 시작한 경우에도, 일부 경우에 더 높은 온도에서 열 처리하여 이를 완성하는 것이 바람직하다.
- [0154] 나아가, 이러한 물질의 전기 영동에 의한 증착은, 잉크에 포함된 분말을 소결하여, 응고 온도와 연관된 제조 제약과 이와 연관된 수축 문제를 가지는 종래 기술과 달리, 금속 기판 및/또는 금속화된 막에 직접 작업할 수 있게 한다.
- [0155] 배터리 층이 증착된 기판은 일반적으로 금속 전기 전도성 물질로 이루어진다. 기판이 금속일 때, 표면 특성의 열화와 산화 위험을 방지하기 위하여 배터리를 제조하는 동안 고온으로 가열하는 것을 회피하는 것이 바람직하다. 표면 산화의 감소는 에너지 생산 및/또는 저장 디바이스의 동작에 필수적인 전기 접촉 저항을 감소시키는데 특히 유리하다.
- [0156] 전술된 바와 같이 매우 고품질의 전기 영동 층, 특히 콤팩트한 층을 획득하는 것은, 열 처리 시간과 온도를 감소시키고 상기 처리의 수축을 제한하고, 균일한 나노결정 구조물을 획득할 수 있게 한다. 이것은 결함 없이 조밀한 층을 획득하는 것을 도와준다.
- [0157] 본 발명자는, 증착된 입자의 사이즈가 작으면 작을수록, 열 처리 온도가 더 감소될 수 있거나, 또는 심지어 입자 사이즈가 100 nm 미만, 바람직하게는 50 nm 미만일 때에는 선택적인 것일 수 있다는 것을 관찰하였다. 따라서 상당한 열 처리 온도 및/또는 시간을 요구함이 없이 5% 미만 또는 심지어 2% 미만의 공극율로 얇은 층 또는 상대적으로 두꺼운 층으로 증착물을 제조하는 것이 가능하다. 나아가, 저온에서 증착물을 압밀하기 위한 이 기술은 수축 위험을 상당히 감소시킨다. 나아가 배터리 전해질과 전극 층의 세라믹 증착물을 응고시키기 위하여 매우 복잡하고 값비싼 열 처리 사이클을 사용할 필요가 더 이상 없다.
- [0158] 기계적인 및/또는 열적인 고밀화 상태 동안, 필요한 경우, 입자 고밀화 메커니즘에 유해할 수 있는 입자 표면에

오염물이 보이는 것을 방지하기 위하여 불활성 대기에서 또는 진공에서 작업하는 것이 유리할 수 있다.

[0159] 본 발명에 따른 방법에서 사용된 것과 같은 입자 사이즈에 대해, 열 처리에 의해 고밀화의 주요 구동력이 되는 것은 표면 에너지의 증가이다; 이것은 입자 사이즈가 감소할 때 고밀화 온도가 상당한 감소하는 것에 의해 반영된다. 그러나, 이 응고 온도 감소가 실현되기 위하여, 입자가 제일 먼저 기계적으로 압축되거나, 및/또는 콤팩트 스택으로 증착될 필요가 있다. 이 경우에, 이 입자들 사이에 기계적인 접촉을 증가시키면 고밀화를 야기하는 확산(diffusion) 공정을 용이하게 할 수 있다. 나아가, 증착물을 압축하기 위해, 프레스 동작이 일반적으로 적용된다. 프레스(칼렌더링)에 의해 압밀하는 이 기술은 마이크론-사이즈 또는 이보다 더 큰 입자에 의해 형성된 증착물에 잘 적응된다.

[0160] 응집물과 상호 응집물 공동이 존재하면 또한 고밀화에 영향을 미친다. 그 사이즈가 크면 클수록, 확산 거리가 더 많이 증가하고 우수한 고밀화를 획득하기 위한 고밀화 온도가 더 높아진다. 따라서, 전기 영동에 의해 증착된 나노입자로, 기계적인 압밀 단계 없이 구(sphere)의 콤팩트 스택의 이론적인 기하학적인 밀도(74%)에 접근하는 것이 가능하다.

[0161] 전기 영동에 의해 획득된 증착물이 상당히 콤팩트한 것과, 증발될 용매의 양이 적은 것에 의해, 건조 후 크랙이나 탈수 위험이 매우 실질적으로 제한된다. 나아가, 입자와 그 큰 특정 표면의 작은 사이즈는 열 처리(본 문맥에서 종종 "소결"이라고 지칭된다)에 의해 응고 단계를 용이하게 하는 경향이 있다. 증착물의 열 처리에 의한 고밀화는, 필요한 경우,  $0.7T_f$  또는 심지어  $0.5T_f$  또는  $0.3T_f$ 를 초과하지 않는 온도에서 수행될 수 있는데, 여기서  $T_f$ 는 증착된 입자의 것과 동일한 질량 화학적 조성 물질의 용융 또는 분해 온도( $^{\circ}\text{C}$ 로 표현된)이다. 복수의 입자가 공동-증착된 경우, 이들 입자 중 가장 용해 가능한 입자가 고려되어야 한다. 이 고밀화 온도를 더 감소시키기 위하여, 그 콤팩트함을 더 증가시키기 위해 및/또는 고밀화 방법과 공극 없는 층의 제조를 가속시키는 것을 도와주는 포인트 결합을 형성하기 위해 상기 증착물에 기계적인 압축을 인가하는 것이 더 가능하다. 이런 제조 방법은 낮은 용융 온도를 구비하는 알루미늄 스트립과 같은 기판에 직접 사용될 수 있다.

[0162] 나노입자는 표면 오염에 매우 민감하므로, 진공 또는 불활성 대기에서 이 응고 처리를 수행하는 것이 바람직하다.

#### Ms 접합 물질 층의 증착

[0164] 전도성 기판 상에 애노드 및 캐소드 층을 전기 영동에 의해 각각 증착하는 단계 후에, 또는 애노드 층 및/또는 캐소드 층 상에 전해질 층을 증착하는 단계 후, 획득된 층은, 특히 입자("P4" "P-" 및 "Pn")의 사이즈가 극히 작을 때, 즉 입자 사이즈가 100 nm 미만, 바람직하게는 50 nm 미만일 때 조밀할 수 있다. 본 발명자는 서로 층을 조립하는 것이 곤란할 수 있고 (열적으로 및/또는 기계적으로) 입자를 접합시키는데 많은 에너지를 공급하는 것이 필요하다는 것을 관찰하였다. 고온을 사용하여 층을 조립하는 것은 층이 산화될 수 있어서 매우 불리하고, 층에서 상호 확산하는 문제가 발생할 수 있고 콜렉터가 상당히 열화될 수 있다.

[0165] 본 발명의 본질적인 측면에 따라, 전기 영동 증착에 의해 획득된 층의 스택을 용이하게 하기 위해, 상기 스택 단계 전에, Ms 접합 물질 층이 다음 면 상에 증착된다:

[0166] - 전기 영동에 의해 획득된 애노드 또는 캐소드 층의 면 상에 직접; 또는

[0167] - 전기 영동에 의해 획득된 전해질 층으로 코팅된 애노드 및/또는 캐소드 층의 면 상에; 또는

[0168] - 전해질 층으로 코팅된 애노드 층의 면 상에 및 전기 영동에 의해 획득된 캐소드 층의 면 상에; 또는 전기 영동에 의해 획득된 전해질 층으로 코팅된 애노드 층의 면 상에 및 캐소드 층의 면 상에.

[0169] Ms 접합 물질 층은, 전해질과 같이, 우수한 리튬 이온 전도체이어야 한다.

[0170] 증착된 접합 물질 층의 용융점은 이것이 접촉하는 층의 것보다 더 낮아야 한다. 이것은 Ms 물질의 선택으로부터 초래될 뿐만 아니라, 이 층의 형태로부터 초래될 수 있다. 특히, 나노입자 형태의 물질의 용융점은 나노입자의 고표면 에너지와 연관된 조밀한 물질의 용융점보다 더 낮은 것으로 알려져 있다.

[0171] 유리한 실시예에서, Ms 접합 물질은 단계 d)에서 수행된 열 처리 온도를 감소시키기 위하여, 예를 들어 전기 영동에 의해 나노입자로 구성된 층의 형태로 증착되거나 및/또는 (예를 들어 50 nm 또는 20 nm 미만의 두께를 가지는) 매우 얇은 층 형태로 증착된다. 상기 2개의 조밀한 층들 중 적어도 하나에 Ms 접합 물질 층을 증착하는 것에 의해 2개의 조밀한 층을 면대면 스택하는 것이 가능하고, 조밀한 층을 형성하는 물질(들)의 용융 온도보다

더 낮은, 단계 d)의 열 처리 온도( $T_R$ )는, 만약 수행된다면, 상기 2개의 조밀한 층이 접합될 수 있게 한다.

[0172] Ms 접합 물질로 2개의 동일한 물질의 기계적인 스택을 제조하는 본 발명에 따른 방법의 가능성을 도시하는 일 실시예에서, 전해질 물질의 나노미터 입자의 얇은 층이 고밀화된 전해질 층 상에 중착되고 나서, 상기 얇은 접합 물질 층 상에 중착되고, 제2 고밀화된 전해질 층이 (일반적으로 기계적인 수단에 의하여) 스택되고, 조립체는 열 처리 및/또는 기계적인 고밀화 처리를 받고, 이 동안 접합 물질은 2개의 전해질 층들 사이에 접합을 보장한다. 이 접합은 접합 물질이 접촉하는 덜 융해가능하지만 화학적으로 동일한 층 방향으로 보다 융해가능한 접합 물질이 확산하거나 이동하는 메커니즘에 의해 발생할 수 있다.

[0173] 일반적으로, 전기 영동에 의해 획득된 상기 층을 스택에 의해 조립하기 위하여, Ms 접합 물질은 다음 물질들 중 하나 이상으로부터 선택된다:

[0174] a)  $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$ ;  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;  $\text{LiSiO}_4$ ;  $\text{Li}_2\text{O}$ ;  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ ;  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ ;  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ;  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ;  $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_{x,\text{A}_{2-x}})\text{O}_{12}$  (여기서 A=Sc, Ti, V, Y, Nb, Hf, Ta, Al, Si, Ga, Ge, Sn 및  $1.4 \leq x \leq 2$ )로부터 선택된 산화물-기반 물질;

[0175] b)  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_{4-\text{x}}\text{N}_{2\text{x}/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-\text{x}}\text{N}_{2\text{x}/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-\text{x}}\text{N}_{2\text{x}/3}$  (여기서  $0 < x < 4$ ) 또는  $\text{Li}_3\text{BO}_{3-\text{x}}\text{N}_{2\text{x}/3}$  (여기서  $0 < x < 3$ )으로부터 선택된 질화물- 또는 옥시질화물-기반 물질; 실리콘 (LiSiPON라고 지칭된다), 봉소 (LiPONB라고 지칭된다), 황 (LiPONS라고 지칭된다) 또는 알루미늄 (LiPAON라고 지칭된다), 또는 알루미늄, 봉소, 황 및/또는 실리콘의 조합을 포함할 수 있는 리튬 및 인의 옥시질화물-기반 물질 (LiPON라고 지칭된다); 실리콘 (LiSiBON라고 지칭된다), 황 (LIBONS라고 지칭된다) 또는 알루미늄 (LiBAON라고 지칭된다), 또는 알루미늄, 황 및 실리콘의 조합을 포함할 수 있는 리튬 및 봉소의 옥시질화물-기반 물질 (LiBON라고 지칭된다); 및 보다 구체적으로  $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$  (여기서  $x \sim 2.8$  및  $2y = 3z$ ,  $0.16 \leq z \leq 0.46$ ); 또는  $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$  (여기서  $(2x+3y+2z) = (5+w)$  및  $3.2 \leq x \leq 3.8$ ;  $0.13 \leq y \leq 0.4$ ;  $0 \leq z \leq 0.2$ ;  $2.9 \leq w \leq 3.3$ ); 또는  $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$  (여기서  $(5x+3y)=5$ ;  $(2u+3v+2w) = (5+t)$ ;  $2.9 \leq t \leq 3.3$ ;  $0.84 \leq x \leq 0.94$ ;  $0.094 \leq y \leq 0.26$ ;  $3.2 \leq u \leq 3.8$ ;  $0.13 \leq v \leq 0.46$ ;  $0 \leq w \leq 0.2$ ); 또는  $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.0}$ ; 또는  $\text{Li}_{2.9}\text{P}_{0.3.3}\text{N}_{0.46}$  유형의 물질;

[0176] c)  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{S}_4$  (여기서 M=Si, Ge, Sn 및 M'=P, Al, Zn, Ga, Sb);  $\text{Li}_2\text{S}$ ;  $\text{B}_2\text{S}_3$ ;  $\text{P}_2\text{S}_5$ ;  $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ;  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ;  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ;  $\text{Li}_7\text{PS}_6$ ;  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ ;  $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$  (여기서 M = Si, Ge, Sn) 및  $\text{Li}_2\text{S}$ 와  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  또는  $\text{SiS}_2$  중 하나의 화합물 사이의 혼합물로부터 선택된 황화물-기반 물질;

[0177] d)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (여기서 M = Ge, Ti, 및/또는 Hf 및  $0 < x < 1$ );  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{S}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  (여기서  $0 \leq x \leq 1$  및  $0 \leq y \leq 1$ );  $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{S}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$  (여기서  $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1.0$ ,  $0 \leq z \leq 0.6$ );  $2(\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$ ;  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{Ge}_{z-y}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{Ge}_{z-y}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  또는 보다 일반적으로  $\text{Li}_x\text{M}_{z-y}\text{M}'_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$  또는  $\text{Li}_x\text{M}_{z-y}\text{M}'_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$  (여기서  $4 < w < 20$ ,  $3 < x < 10$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $1 \leq z \leq 4$  및  $0 < c < 20$ , M 또는 M'는 Al, Si, Ge, Ga, P, Zn, Sb 중 하나의 요소이다)로 선택된 인산염 또는 봉산염-기반 물질;

[0178] e)  $\text{Li}_2\text{S}$ 와  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_{4-\text{x}}\text{N}_{2\text{x}/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-\text{x}}\text{N}_{2\text{x}/3}$ ,  $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-\text{x}}\text{N}_{2\text{x}/3}$  (여기서  $0 < x < 4$ ) 또는  $\text{Li}_3\text{B}_0\text{O}_{3-\text{x}}\text{N}_{2\text{x}/3}$  (여기서  $0 < x < 3$ ) 중 하나의 화합물 사이의 혼합물;  $\text{Li}_2\text{S}$  및/또는  $\text{B}_2\text{S}_3$   $\text{SiS}_2$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ 와, 리튬 규산염( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ), 리튬 봉산염( $\text{Li}_3\text{B}_0\text{O}_3$ ) 또는 리튬 인산염( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )일 수 있는  $\text{Li}_a\text{MO}_b$  유형의 화합물 사이의 혼합물로 선택된 혼합된 물질.

[0179] 대안적인 실시예에서, Ms 접합 물질은 리튬염으로 함침된 적어도 하나의 폴리머를 포함하거나 이 폴리머로 구성되고, 상기 폴리머는 바람직하게는 폴리에틸렌 산화물, 폴리아이미드, 비닐리덴 폴리플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리실록산에 의해 형성된 그룹으로부터 선택되고, 및 리튬염은 바람직하게는  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}(\text{ClO}_4)$ ,  $\text{Li}(\text{BF}_4)$ ,  $\text{Li}(\text{PF}_6)$ ,  $\text{Li}(\text{AsF}_6)$ ,  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CO}_2)$ ,  $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$ ,  $\text{Li}(\text{SCN})$ ,  $\text{Li}(\text{NO}_3)$ 으로부터 선택된다.

[0180] Ms 접합 물질 층의 중착은 다음 기술 중 하나에 의해 차별 없이 수행될 수 있다:

i. 진공 증착 기술, 보다 구체적으로 물리적 증기 증착, 화학적 증기 증착, 또는 플라즈마-강화된 화학적 증기

증착; 또는

- [0182] ii. 콜-겔 증착 기술; 또는
- [0183] iii. 혼탁된 나노입자 증착 기술, 보다 구체적으로 잉킹, 딥핑, 원심 분리 (스핀-코팅) 및 랑뮤어-블로젯 (Langmuir-Blodgett) 기술;
- [0184] iv. 전기 스프레이 기술;
- [0185] v. 에어로졸 증착 기술; 또는
- [0186] vi. 전기 영동 증착 기술.
- [0187] 우수한 전극 성능을 보장하기 위하여, 이들 증착물은 바람직하게는 배터리 셀에 과다한 저항 효과를 생성하지 않기 위하여 200 nm 미만, 훨씬 더 바람직하게는 100 nm 미만으로 얇아야 한다.
- [0188] 콜-겔 증착 기술은 "Ms" 접합 물질의 콤팩트 증착물을 제조할 수 있게 한다. 이 기술은 200 nm 미만의 두께를 가지는 층을 제조하는데 매우 적절하다.
- [0189] 이후 증발될 수 있는 적절한 액체에 Ms 접합 물질의 나노입자를 이전에 포함하는 혼탁액을 사용하여 Ms 접합 물질 층을 증착하는 것이 가능하다. 이것은 보다 구체적으로 잉킹, 딥핑, 스핀-코팅 또는 랑뮤어-블로젯 기술을 수반한다.
- [0190] 전기 스프레이 증착 기술은 나노입자 형태의 Ms 접합 물질의 증착물을 제조하는데 사용될 수 있다. 이 증착은 전기장의 영향 하에서 작용하는 화학적 화합물을 스프레이하여, 건조 후 표면에, Ms 접합 물질 층을 형성하는 것에 의해 수행된다. 이러한 증착 기술은 논문 "The production of thin film of  $LiMn_2O_4$  by electrospraying" (J. of Aerosol Science, Vol. 25, n° 6, p. 1229-1235)에 설명되어 있다.
- [0191] 또 다른 실시예에서, Ms 접합 물질의 나노입자의 증착은 "에어로졸" 증착 기술에 의해 수행될 수 있다. 탱크에 포함된 Ms 물질 나노입자는 가압된 가스를 용기에 주입하여 이동된다. 응집 해제 디바이스가 응집을 해제하고 제어된 사이즈의 입자 흐름을 보장하기 위하여 입자 제트에 설치될 수 있다.
- [0192] 마지막으로, 애노드, 캐소드 및 전극 층을 증착하기 위해 전술된 전기 영동 증착 기술은 얇은 Ms 접합 물질 층을 획득할 수 있게 한다.
- [0193] 전기 영동에 의해 획득된 층들 중 적어도 하나의 층의 면 상에 Ms 물질 층들을 증착한 후, 상기 층들은 면대면 스택되고 나서, 스택된 전-고체 다중층 구조물을 구비하는 배터리를 획득하기 위하여 기계적으로 압축되거나 및 /또는 열적으로 처리된다. 바람직하게는, 조립될 층들을 열 처리하는 것은, 바람직하게는, Ms 접합 물질의 용융 또는 분해 온도 ( $^{\circ}\text{C}$ 로 표현된)의 0.7 배를 초과하지 않는, 보다 바람직하게는 용융 또는 분해 온도( $^{\circ}\text{C}$ 로 표현된)의 0.5 배를 초과하지 않는 (훨씬 더 바람직하게는 0.3 배를 초과하지 않는) 온도( $T_R$ )에서 수행된다.
- [0194] 유리하게는, 조립될 층들을 기계적으로 압축하는 것은 10 내지 100 MPa, 바람직하게는 10 내지 50 MPa의 압력에서 수행된다.
- [0195] Ms 접합 물질 층의 총 두께는 조립될 층의 특성에도 의존한다. 예를 들어, 고체 전해질 층으로 각각 코팅된 캐소드 층과 애노드 층을 조립하기를 원하는 경우, Ms 접합 물질 층의 두께는 획득된 전해질이 우수한 이온 전도체로 유지되기 위하여 100 nm 미만, 바람직하게는 50 nm 미만, 훨씬 더 바람직하게는 30 nm 미만으로 매우 작아야 한다. 마지막으로, 전해질 층으로 코팅되지 않은 애노드 층 (또는 캐소드 층)을 조립하기를 원하는 경우, Ms 접합 물질 층의 두께는 100 nm 미만, 바람직하게는 50 nm 미만, 훨씬 더 바람직하게는 30 nm 미만이다. 유리하게는, Ms 물질 입자의 사이즈는 Ms 물질이 증착된 층의 두께 미만이다.
- [0196] 배터리의 조립
- [0197] 도 6 및 도 7은 본 발명에 따른 방법의 상이한 실시예에 따른 배터리를 제조하는 단계를 개략적으로 도시한다. 이들 실시예는 발명을 제한하기 위한 것이 아니라 단지 예하는 것으로서 제공된다.
- [0198] 본 발명의 제1 실시예(도 6)에 따라 각 단계에서 획득된 제품은 도 1a 내지 도 1d에 개략적으로 도시된다. 단계 1.A 및 단계 1.B에서, 캐소드(24) 및 애노드(21) 층은, 전기 영동에 의해, 전도성 기판(20) 상에 각각 증착된다. 애노드(21)에 대해 도 1a에 도시된 바와 같이, 이 증착은 전도성 기판의 2개의 면 상에 수행될 수 있다.

단계 2.A 및 단계 2.B에서, 전기 영동에 의해 증착된 층이 건조된다.

[0199] 본 발명의 특정 실시예에서, 증착물은 기계적인 수단 및/또는 열 수단에 의해 단계 3.A 및 단계 3.B에서 고밀화된다. 이 기계적인 고밀화는 질량 본체의 이론적인 밀도의 90%를 초과하는 밀도, 또는 심지어 95%를 초과하는 밀도를 획득할 수 있게 한다. 건조는 기계적인 고밀화 전이나 후에 수행될 수 있다. 캐소드 층 및/또는 애노드 층이 건조 단계 후에 조밀하고 콤팩트할 때에는, 단계 3.A 및 단계 3.B는 필요치 않다.

[0200] 단계 4.A 및 단계 4.B에서, 전해질 층(22)은 애노드(21)와 캐소드(24) 상에 각각 증착된다(도 6). 그 두께는 바람직하게는 3  $\mu\text{m}$  미만이다. 이 두께는 또한 도 1b에 개략적으로 도시된 바와 같이 전극의 에지를 커버한다. 전극 에지의 이 절연성은 단락 위험과 누설 전류의 위험을 방지한다. 이것은 또한 캡슐화를 단순화할 수 있게 한다. 특정 리튬 이온-전도성 세라믹 및/또는 유리-세라믹은 외부 환경으로부터 셀을 보호할 수 있다. 폴리머 또는 실리콘 형태의 단일 캡슐 층은 배터리 셀을 보호하는데 사용될 수 있다. 단계 5.A 및 단계 5.B에서, 상기 전해질 증착물이 건조된다.

[0201] 본 발명에 따른 특정 실시예에서, 증착물은 기계적인 수단 및/또는 열적인 수단에 의해 단계 6.A 및 단계 6.B에서 고밀화된다. 획득된 전해질 층이 건조 단계 후에 이미 조밀하고 콤팩트할 때에는 이 단계는 필요치 않다.

[0202] 또 다른 실시예에서, 도 7에 도시된 바와 같이, 전해질 층(22)은 캐소드(24) 상에만 증착된다. 그 두께는 바람직하게는 1  $\mu\text{m}$  미만이다. 이 증착물은 또한 도 1b에 개략적으로 도시된 바와 같이 전극의 에지를 커버한다. 전극 에지의 이 절연은 단락 위험과 누설 전류 위험을 방지한다. 단계 5.A에서, 상기 전해질 증착물이 건조된다.

[0203] 단계 7.A 및 단계 7.B(도 6 및 도 7)에서 Ms 접합 물질의 층은 면대면 스택될 수 있고 전기 영동에 의해 획득된 상기 2개의 층들 중 적어도 하나의 면 상에 증착된다.

[0204] 단계 8.A 및 단계 8.B에서, 전극의 에지는 도 1d 또는 도 1f에 도시된 바와 같이 절단된다. 유리하게는, 스트립에 연결된 에지는 이 에지가 전해질로 코팅된 3개의 에지를 남기고 절단된다. 상기 전해질은 유전체 물질이므로, 더 높은 용량 배터리 셀을 형성하도록 배터리 요소의 평행한 조립체를 형성하기 위하여 그 다음 스택 단계에서 셀의 일측에서는 애노드 접점만을 노출시키고, 다른 측에서는 캐소드 접점을 각각 노출하는 것이 가능하다. 도 1d 또는 도 1f는 절단 후 이러한 셀의 단면을 개략적으로 도시하는데: 기판(20)은 (이 경우에 두면 상에) 캐소드 층(21)으로 코팅되었고 에지(23)에서 절단되었다. 단계 9에서, 스택의 2개의 대향하는 측면이 전해질(22)로 선택적으로 코팅되고, Ms 접합 물질 층(25)으로 선택적으로 코팅된 절단된 애노드(21) 에지(23)와 캐소드(24) 에지의 시리즈가 교대로 있도록 스택이 제조된다. 도 2는 2개의 기판(20)의 스택을 도시하는데, 이들 기판 중 하나는, 두 면이 전해질(22)로 코팅된 애노드 층(21)과, 전해질 층(22)의 단일 면에 Ms 접합 물질 층(25)을 구비하고, 다른 기판은 전해질 층(22)으로 코팅된 캐소드 층(24)과 전해질 층(22)의 두 면에 Ms 접합 물질 층(25)을 구비하며, 전해질 층(22)의 두 면은 애노드(21)와 캐소드(24) 상에 각각 증착되고, Ms 접합 물질 층(25)으로 코팅된 각 면은 공통 계면(26)을 형성하기 위하여 서로 상하로 배치된다.

[0205] 단계 10에서, 스택된 다중층 구조물을 갖는 배터리를 획득하기 위하여 면대면 스택된 2개의 층들 사이에 접촉을 촉진하는 열 처리 및/또는 기계적인 압축이 수행된다.

[0206] 특정 실시예에서, 바람직하게는 스택 후에 및 단자들이 추가되기 전에, 대기로부터 배터리 셀을 보호하기 위하여 세라믹 또는 유리-세라믹 층을 증착하는 것에 의해 스택을 캡슐화하는 것이 유리하다. 이들 캡슐 층은 화학적으로 안정적이고, 고온에 견디며 대기(장벽 층)로 불투과성이어야 한다. 이들 층은 유리하게는 화학적 증기 증착(CVD)에 의해 증착될 수 있어서, 접근 가능한 스택 표면 전부를 커버할 수 있다. 따라서, 캡슐화는 스택 상에 직접 수행될 수 있고, 코팅은 이용 가능한 공동 전부를 침투(penetration)할 수 있다. 유리하게는, 제2 캡슐 층은 외부 환경으로부터 배터리 셀을 더 보호하기 위하여 제1 캡슐 층 상에 증착될 수 있다. 일반적으로, 이 제2 층의 증착은 실리콘을 함침시켜 수행될 수 있다. 이러한 물질은, 고온에 견디고 배터리가 유리 전이를 나타냄이 없이 전자 카드 상에 솔리더링하는 것에 의해 용이하게 조립될 수 있기 때문에 선택된다.

[0207] 유리하게는, 배터리의 캡슐화는 스택의 6개의 면들 중 4개의 면 상에 수행된다. 캡슐 층은 스택의 주변을 둘러싸고, 대기로부터 나머지를 보호하는 것은 단자들에 의해 획득된 층들에 의해 보장된다.

[0208] 스택이 제조되고 나서, 스택을 캡슐화하는 단계가 수행되는 경우 이 스택을 캡슐화하는 단계 후에, 단자(전기 접점)(35, 36)가 추가되는데 여기서 캐소드와 애노드의 전류 콜렉터가 노출된다(절연 전해질로 커버되지 않는다). 이들 접촉 영역은 도 3에 도시된 바와 같이 전류를 수집하기 위하여 스택의 대향하는 측면 상에 뿐만 아니라 동일한 측과 인접한 측 상에 있을 수 있다.

- [0209] 단자(35, 36)를 제조하기 위하여, 선택적으로 코팅된 스택은 절단 면을 따라 절단되어, 단일의 배터리 성분을 획득할 수 있게 하여, 배터리의 연결 (+) 및 (-) 절단면이 각각 노출시킨다. 이 연결은 이 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자에 알려진 플라즈마 증착 기술에 의하여 금속화될 수 있다. 단자(35, 36)는 바람직하게는 배터리의 솔더링 가능성을 촉진시키기 위한 외부 주석 층과, 배터리 셀을 열적으로 보호하기 위한 주석 층 아래 니켈 층으로 구성된다.
- [0210] 따라서, 본 발명에 따른 방법은 모두가 서로 병렬로 연결된 복수의 기본 셀로 구성된 전-고체 3차원 배터리를 제조할 수 있게 한다.
- [0211] 본 발명에 따른 제조 방법은 다음 이유 때문에 다수의 잇점을 제공한다:
- [0212] (i) 고온을 사용함이 없이 콤팩트 전-고체 배터리를 제조할 수 있다;
  - [0213] (ii) 사용되는 저온이 계면에서 상호 확산 또는 고체-상태 반응 위험을 제한한다;
  - [0214] (iii) 본 방법은 조립 단계 동안 전극과 전해질 층의 수축과 연관된 크랙의 위험 없이 전-고체 배터리를 제조할 수 있게 한다;
  - [0215] (iv) 본 발명에 따른 방법은 기본 셀을 조립하는 것에 의해 전-고체 콤팩트 배터리를 제조할 수 있게 한다. 사실, 본 발명에 따른 방법은 전-고체 배터리 셀의 3차원 조립체를 제조할 수 있게 한다. 모든 셀을 이렇게 원스톱으로 조립하면 모두 서로 병렬로 연결된 복수의 기본 셀로 구성된 전-고체 원피스형 배터리를 제조할 수 있다. 이 기본 셀들은 서로 독립적이다.
- [0216] 본 발명에 따른 방법은 또한 구조물의 전-고체 조립체와 스택에 의하여 강성이 부여되므로 강성의 기판이 없을 수 있다. 나아가, 이 제조 기술은 매우 얇은 금속화된 막 상에 직접 작업할 수 있어서, 매우 고전력 및 에너지 밀도를 갖는 배터리 셀을 획득할 수 있게 한다.
- [0217] 나아가, 이 기술은 내부 단락 위험 없이 및 낮은 자가-방전을 특징으로 하는 전체적으로 안전한 배터리를 제조할 수 있게 한다.
- [0218] 마지막으로, 본 방법에 따라 획득된 배터리는 고전력 및 에너지 밀도를 특징으로 하고, 물리적 및 화학적 특성을 변경시킴이 없이 극한 온도 조건에서 동작할 수 있다.
- [0219] 예제들
- [0220] 본 발명은 2개의 예(예 1 및 예 2)에 의해 예시되었으나, 이들 예는 본 발명을 임의의 방법으로 제한하지 않는다. 예 1은 애노드 또는 캐소드 전류 콜렉터로 작용하는 기판이 알루미늄으로 만들어진 다중층 셀을 포함하는 배터리를 획득하는 방법을 기술한다. 예 2는 애노드 또는 캐소드 전류 콜렉터로 작용하는 기판이 구리로 만들어진 다중층 셀을 구비하는 배터리를 획득하는 방법을 기술한다; 이 방법은 또한 다중층 셀을 캡슐화하는 단계를 포함한다.
- [0221] 예 1
- [0222] a) 기판의 준비
- [0223] 15 μm 두께를 갖는 알루미늄 스트립이 제공된다. 이 스트립은 주름집이 없이 알루미늄 스트립을 훌딩하기 위한 강성의 구조물을 형성하기 위하여 언와인더에 배치되고 훌딩 프레임 상에 위치된다. 이 훌딩 프레임은 외부 절연 표면을 구비하지만; 그 내부 전도성 표면은 알루미늄 스트립과 전기적으로 접촉하고, 이에 전위를 부여할 수 있게 한다.
- [0224] b)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  나노입자의 콜로이드 혼탁액의 제조/애노드 층의 증착/애노드 층 상에 전해질 층의 증착
- [0225] 이전에 준비된 알루미늄 기판 상에 애노드 전극을 제조하기 위해, 콜로이드 혼탁액이 다음 화학적 조성, 즉 2g/1의  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 0.02g/1의 카본 블랙 분말, 0.3g/1의  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  및 수 ppm의 구연산을 구비하는 나노입자의 에탄올에서 제조된다. 이 콜로이드 혼탁액에서 입자의 사이즈는 20 내지 70 nm이다. 이 콜로이드 혼탁액으로부터, 상기 혼탁액에 포함된 나노입자의 전기 영동에 의한 증착이 알루미늄 기판 상에 수행된다. 애노드 층 증착률은 80V의 전압 하에서 제조된다. 오븐에서 건조되면, 이 증착물은 40 MPa의 단축 압력 하에서 400°C에서 열 처리로 응고되었다.
- [0226] 애노드 전극이 제조되었다면, 전해질 층이  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 의 혼탁액으로부터 전기 영동에 의해 표면에 증착

된다. 이것은 10g/1의 에탄올에서  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 의 입자 혼탁액이다. 입자 사이즈는 30 nm이고 증착 조건이 30 초 동안 10V이고, 이는 약 0.5  $\mu\text{m}$  두께를 구비하는 막을 획득할 수 있게 한다. 전해질 층은 이후 건조되고 50 MPa 하에서 프레스된다.

[0227] c)  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ 의 나노입자의 콜로이드 혼탁액의 제조/캐소드 층의 증착/애노드 층 상에 전해질 층의 증착

[0228] 제2 스트립 상에, 양의 전극이  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ 의 나노입자의 혼탁액을 전기 영동에 의해 증착하여 제조된다. 아세톤에서  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ 의 혼탁액은 수 ppm의 아세틸아세톤-유형 안정제로 하여  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ 의 나노입자의 5 g/1와 같은 농도에서 수행되었다. 사용되는 증착 조건은 캐소드 층을 획득하기 위하여 30초 동안 100V이다. 건조 후, 층은 300°C 및 50 MPa에서 열 하에서 단축 압축 처리에 의해 응고되었다.

[0229] 캐소드 전극이 제조되었으면, 전해질 층이  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 의 혼탁액을 전기 영동에 의해 표면 상에 증착된다. 이것은 10g/1의 에탄올에서  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 의 혼탁액이다. 입자 사이즈는 30 nm이고 증착 조건이 30 초 동안 10V이고, 이는 약 0.5  $\mu\text{m}$  두께를 가지는 막을 가능하게 한다. 이 전해질 막은 이후 건조되고 50 MPa 하에서 프레스된다.

[0230] d) Ms 접합 물질 층의 증착

[0231] 2개의 고체 전해질 표면에서 2개의 반-전극(half-electrode)의 조립체를 제조하기 위하여,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 의 나노입자는 제일 먼저 상기 표면 각각 상에 증착된다. 이 증착은 에탄올에서  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 의 나노입자의 혼탁액에서 전해질-코팅된 전극을 침지하여 수행된다. 입자 사이즈는 약 15 nm이다. 고체 전해질 막으로 코팅된 전극은  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 의 콜로이드 혼탁액에 딥핑되고 100 mm/min 속도로 제거된다. 증착된 두께는 50 nm이다.

[0232] e) 반-전극의 조립

[0233] 2개의 반-전극들 사이에 조립은 100°C/min으로부터 350°C까지 온도 증가율로 80 MPa 하에서 어닐링 처리를 하고 나서, 조립체를 냉각시키기 전에 5분 동안 상기 온도를 유지하는 것에 의해 수행되었다. 마지막으로, 2개의 반-전극은 압력 하에서 열 처리에 의해 면대면 조립된다.

[0234] 예 2

[0235] a) 기판의 준비

[0236] 전기 연마에 의해 이전에 평활하게 만들어진 평활한 표면이 형성된 5  $\mu\text{m}$  두께를 가지는 구리 스트립은 금속화로 제조된 100 nm의 크롬(Cr)의 박막으로 코팅된다. 기판은 주름점이 없이 스트립을 홀딩하기 위한 강성의 구조물을 형성하기 위하여 언와인더에 배치되고 홀딩 프레임 상에 배치된다. 이 홀딩 프레임은 외부 절연 표면을 구비하지만; 그 내부 전도성 표면은 크롬-코팅된 구리 스트립과 전기적으로 접촉하고, 이에 전위를 부여할 수 있게 한다.

[0237] b)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 나노입자의 콜로이드 혼탁액의 제조/애노드 층의 증착/애노드 층 상에 전해질 층의 증착

[0238] 이전에 준비된 기판 상에 애노드 전극을 제조하기 위하여, 다음 화학적 조성을 구비하는 나노입자의 콜로이드 혼탁액은 에탄올에서 수 ppm (<10 ppm)의 구연산을 갖는 10 g/1의  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  나노분말로 제조된다.

[0239] 이 혼탁액에서 입자 사이즈는 20 내지 70 nm이다. 이 콜로이드 혼탁액으로부터, 상기 혼탁액에 포함된 나노입자의 전기 영동에 의한 증착물이 기판 상에 제조된다. 애노드 층 증착물은 90 V/cm 전압에서 제조되었다. 증착물은 건조되었고 10 분 동안 450°C에서 응고되었다.

[0240] 애노드가 제조되었다면, 고체 전해질 층이  $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 의 나노입자의 콜로이드 혼탁액으로부터 전기 영동에 의해 표면 상에 증착된다. 이 혼탁액은 에탄올에서 10g/1의 건조 추출물과 30 nm 정도의 입자 사이즈로 제조되었다. 이 막은 10 초 동안 30 V 하에서 증착되었다. 전해질 막은 10 분 동안 300°C에서 열 처리에 의해 건조되고 응고되었다.

[0241] c)  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 의 나노입자의 콜로이드 혼탁액의 제조

[0242] 제2 스트립 상에, 양의 전극이  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 의 나노입자의 혼탁액을 전기 영동에 의해 증착하여 제조되었다. 콜

로이드 혼탁액은 5:1 용매 혼합물(부탄온: 에탄올)에서 안정제로 수 ppm(< 10 ppm)의 아세틸-아세톤과 10 g/l의 건조 추출물로 제조되었다. 사용되는 증착 조건은 캐소드 충을 획득하기 위하여 수 초 동안 150 V/cm이었고, 이는 10 분 동안 450°C에서 열 처리에 의해 건조되고 응고되었다.

[0243] d) Ms 접합 물질 층의 증착

2개의 고체 전해질 표면에서 2개의 반-전극의 조립체를 제조하기 위하여,  $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 의 나노입자는 제일 먼저 캐소드 상에 증착되었다. 이 증착은 에탄올에서  $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 의 나노입자의 혼탁액에 캐소드를 침지하여 수행되었다. 입자 사이즈는 20 nm 정도이다. 캐소드는  $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 의 콜로이드 혼탁액에서 딥핑되고 100 mm/min 속도로 제거되었다. 증착된 두께는 50 nm 정도이다.

[0245] e) 다중층 셀을 제조하기 위해 반-전극의 조립

스택되기 전에, 고체 전해질 막으로 코팅된 애노드와 캐소드는 제조될 배터리의 크기를 갖는 컷아웃을 제조하기 위하여 "천공"되었다. 이들 패턴(참조 도 8 및 도 9, 참조 B)은 서로 인접하고 배터리의 크기를 한정하는 3개의 컷아웃을 포함한다. 제2 슬롯(참조 도 8 및 도 9, 참조 A)은 성분들을 캡슐화하는데 필요한 제품의 통과를 보장할 수 있기 위하여 비-절단층에서 제조되었다.

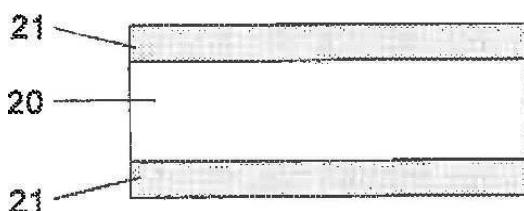
[0247] Ms 접합 물질의 증착은 이 전극 천공 단계 전이나 후에 제조될 수 있었다. 애노드 및 캐소드 전극은 복수의 기본 셀의 스택을 형성하기 위하여 교대로 스택되었다. 애노드와 캐소드의 컷아웃 패턴은 도 9에 도시된 바와 같은 "머리-꼬리" 배열로 배치되었다. 이 스택은 50 MPa에서 프레스되었고, 원피스형이고 강성의 다중층 스택된 구조물을 획득하기 위하여 10 분 동안 350°C에서 가열되었다.

[0248] 스택된 시트의 이러한 조립체는 컷아웃 영역 내를 포함하는 상기 스택의 표면 전체를 커버할 수 있는 보호 캡슐화 물질에 순응하는 증착물을 제조하기 위하여 진공 하에서 증착 챔버 내에 배치되었다. 오리피스(A)(참조 도 8 및 도 9)는 스택된 층의 내부 면 상에 증착된 물질의 침투를 촉진시킨다. 이 보호 물질은 플라즈마-강화된 화학적 증기 증착에 의해 증착된 헥사메틸디실록산(HMDSO) 코팅일 수 있다. 이 제1 코팅 층은 배터리 셀을 외부 환경으로부터 및 보다 구체적으로 수분으로부터 보호할 수 있다. 15 μm의 실리콘의 제2 층은 기계적인 손상으로부터 배터리를 보호하는 층으로 배터리 셀을 코팅하기 위하여 주입에 의해 인가된다.

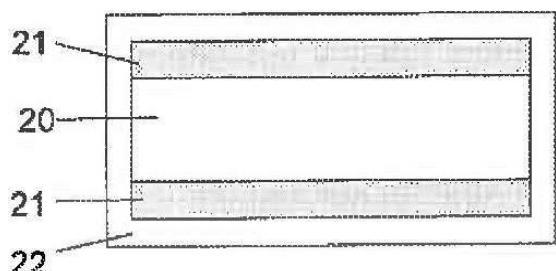
[0249] 스택되고 코팅된 배터리 요소의 이러한 조립체는 절단 면에 따라 절단되어 단위 배터리 성분을 획득할 수 있게 하여, 대향하는 면 상에 배터리의 연결 (+) 및 (-)의 절단면 각각 상에 노출한다. 이들 연결은 도 10에 도시된 배터리 성분을 획득하기 위하여 플라즈마 증착 기술에 의하여 금속화된다. 단자는 획득된 배터리의 솔더링 가능성을 용이하게 하는 주석 층과 배터리 셀을 열적으로 보호하는 니켈 층으로 구성된다.

## 도면

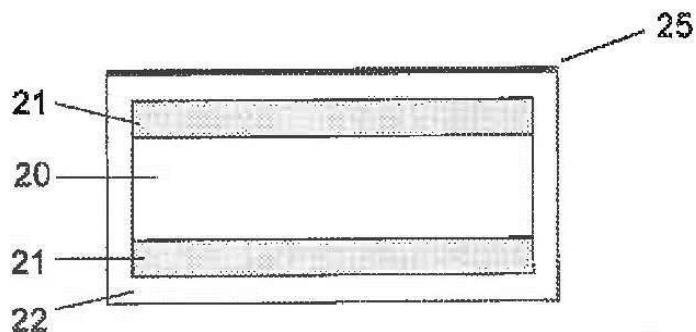
### 도면 1a



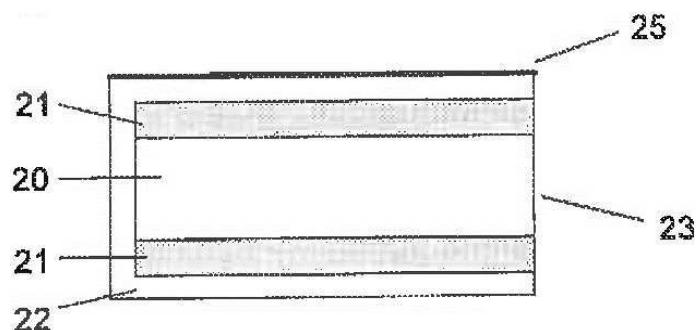
### 도면 1b



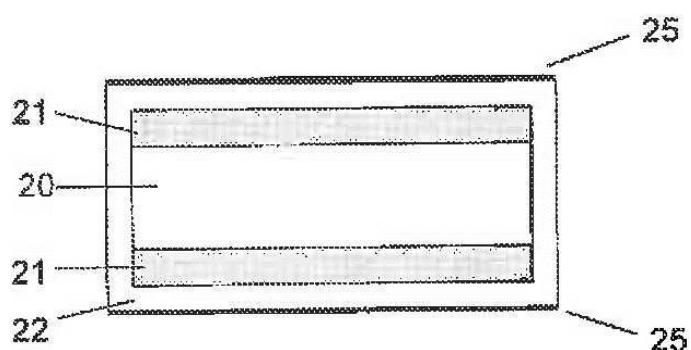
도면 1c



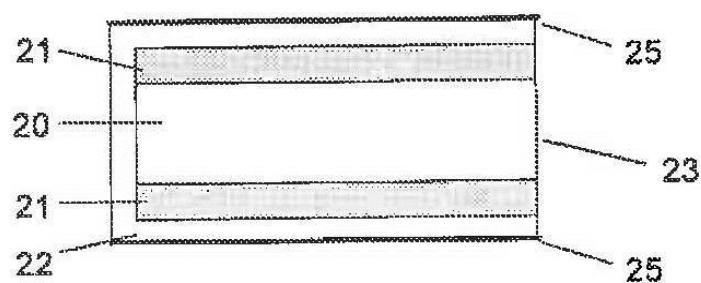
도면 1d



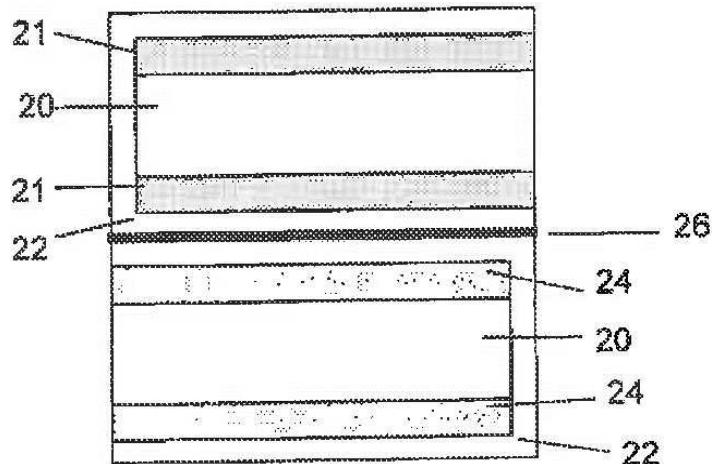
도면 1e



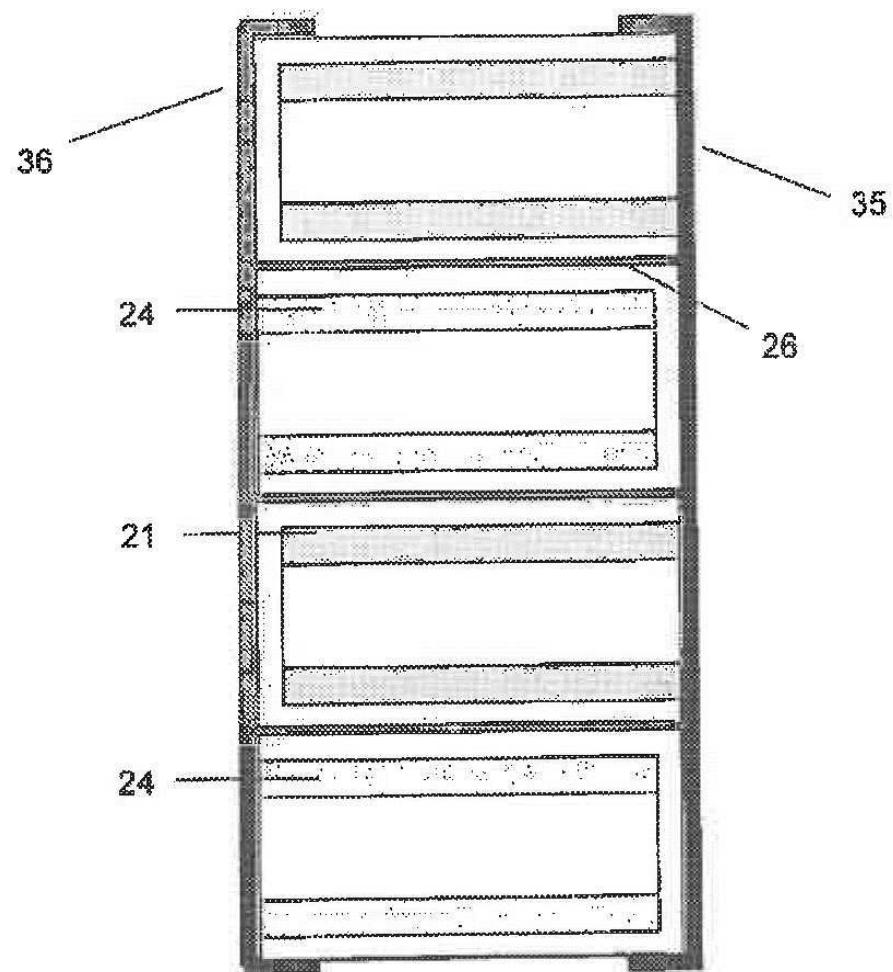
도면 1f



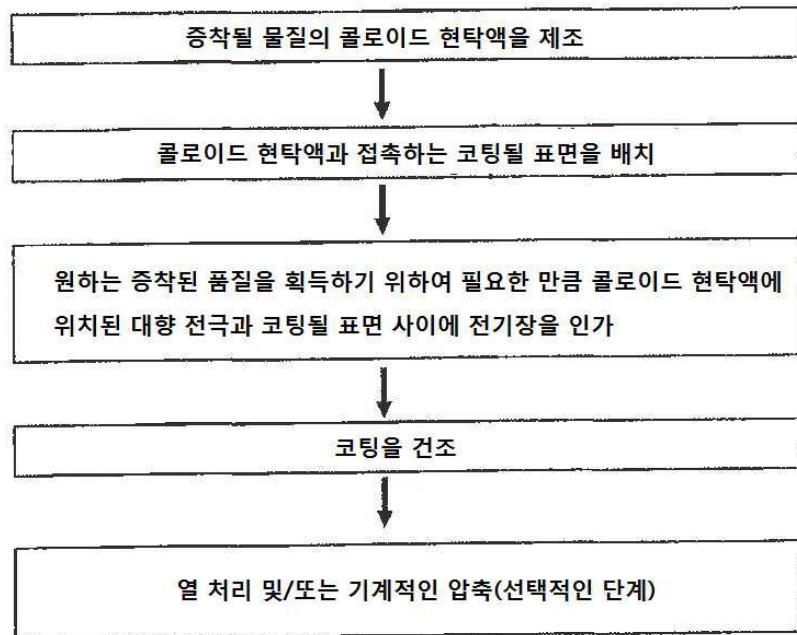
도면2



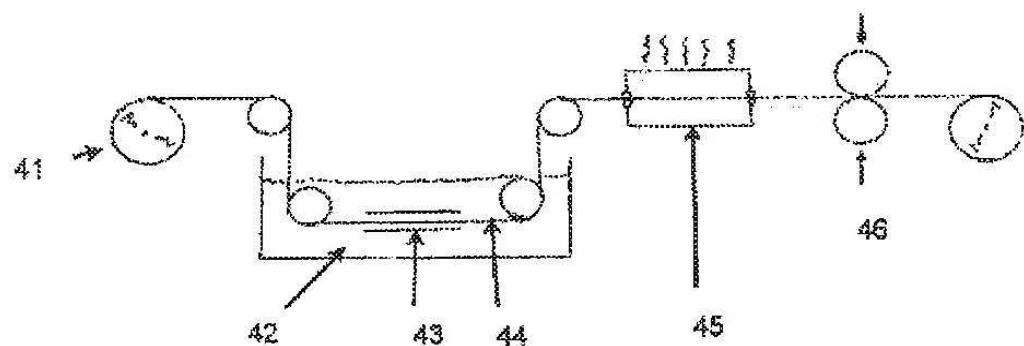
도면3



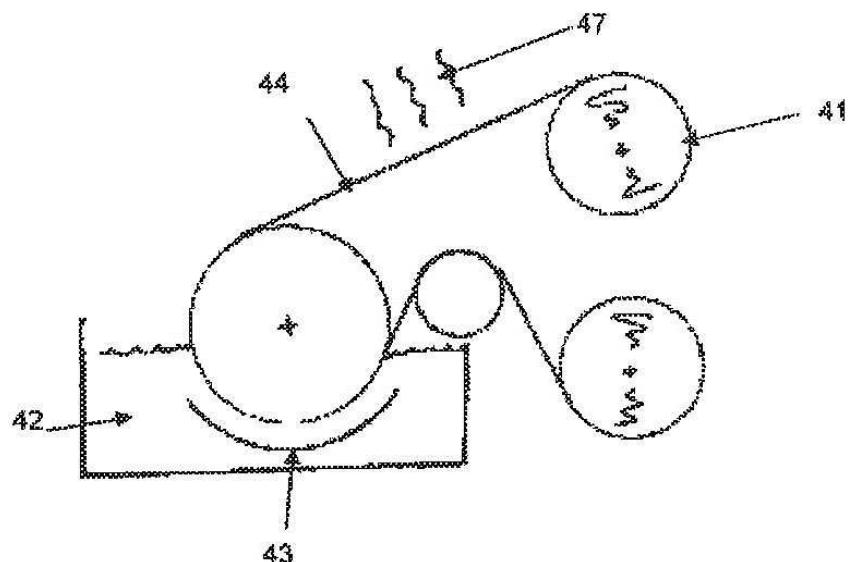
도면4



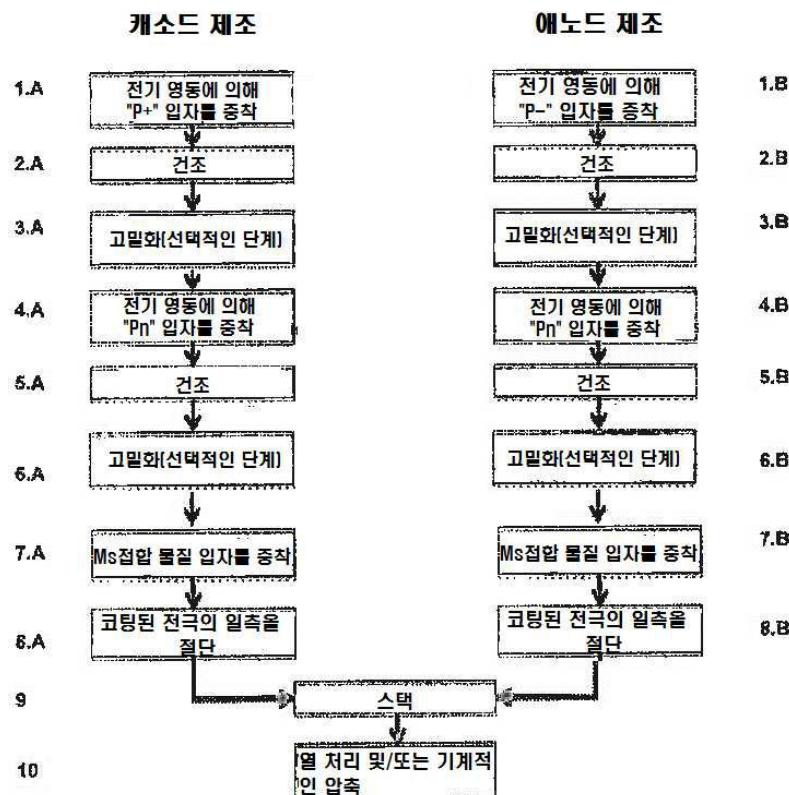
도면5a



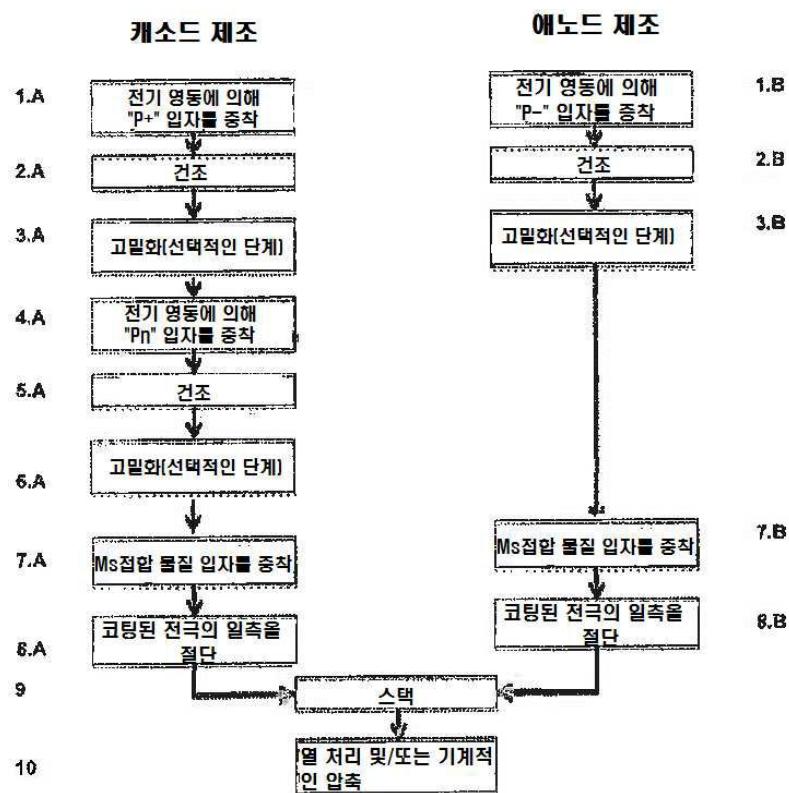
도면5b



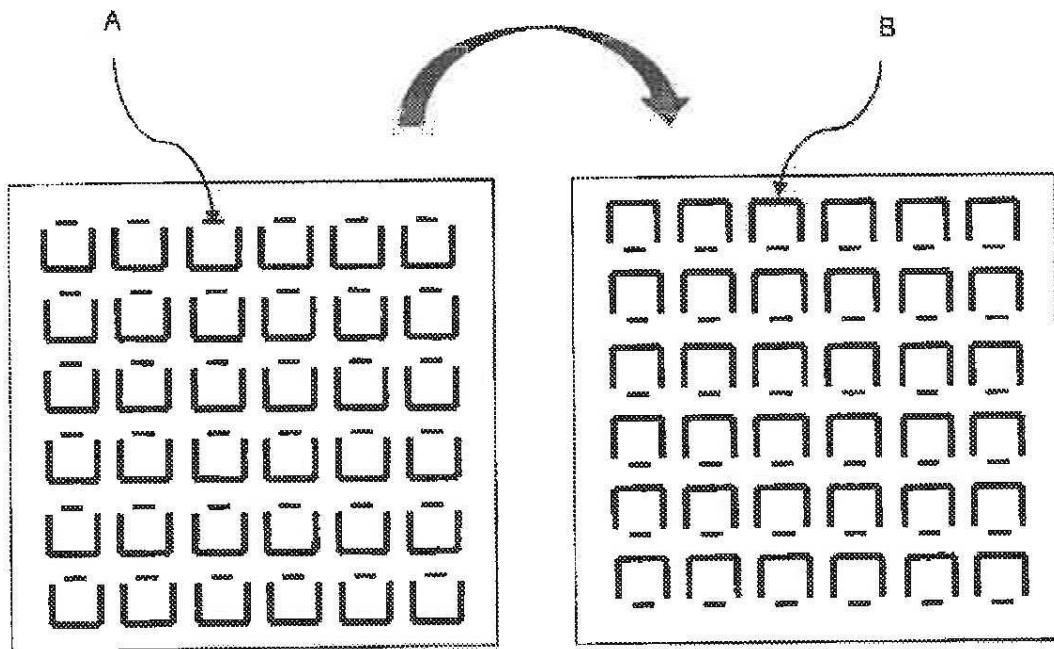
## 도면6



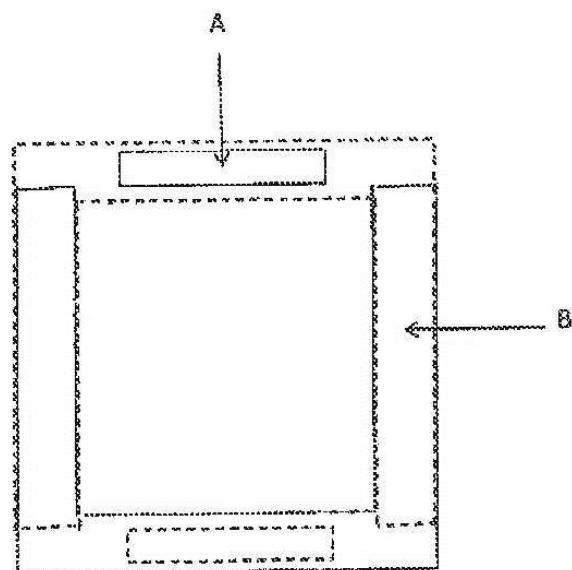
## 도면7



도면8



도면9



도면10

