



(21) 申請案號：110111654

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 30 日

(51) Int. Cl. :

*H01M4/139 (2010.01)**H01M10/056 (2010.01)**H01M10/0525 (2010.01)**H01M10/058 (2010.01)**B05D3/02 (2006.01)**B05D3/12 (2006.01)**B05D5/12 (2006.01)**B05D7/24 (2006.01)**B82Y30/00 (2011.01)**B82Y40/00 (2011.01)*

(30) 優先權：2020/03/30 法國

2003104

(71) 申請人：法商 I T E N 公司 (法國) I-TEN (FR)

法國

(72) 發明人：加本 法比安 GABEN, FABIEN (FR)

(74) 代理人：許世正

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：31 項 圖式數：0 共 60 頁

(54) 名稱

製造適用於鋰離子電池之電極及 / 或電解質的緻密層的方法、製造鋰離子電池的方法以及電化學裝置

(57) 摘要

製造緻密層的方法，包含以下步驟：提供基材以及材料 P 的非團聚奈米粒子的懸浮液，使用懸浮液在基材上沉積層體，乾燥所獲得之層體，藉由機械壓縮及 / 或熱處理將經乾燥的層體緻密化。材料 P 的非團聚奈米粒子的懸浮液包含具有一粒度分布之材料 P 的奈米粒子，尺寸由其 D_{50} 值表示，其中：粒度分布包含第一尺寸 D_1 之材料 P 的奈米粒子以及第二尺寸 D_2 之材料 P 的奈米粒子，第一尺寸 D_1 介於 20 nm 及 50 nm 之間，第二尺寸 D_2 之 D_{50} 值比第一尺寸 D_1 之 D_{50} 值小至少五倍，或者材料 P 的奈米粒子的粒度分布的平均尺寸小於 50 nm 且標準差與平均尺寸之比大於 0.6。

Method for manufacturing a dense layer, comprising the following steps: supplying a substrate and a suspension of non-agglomerated nanoparticles of a material P; depositing a layer, on said substrate, using said suspension; drying the layer thus obtained; densifying the dried layer by mechanical compression and/or heat treatment; said method being characterised in that the suspension of non-agglomerated nanoparticles of material P comprises nanoparticles of material P having a size distribution, said size being characterised by the value of D_{50} thereof, such that:

- the distribution comprises nanoparticles of material P of a first size D_1 between 20 nm and 50 nm, and nanoparticles of material P of a second size D_2 characterised by a value D_{50} at least five times less than that of D_1 ; or

- the distribution has a mean size of nanoparticles of material P less than 50 nm, and a standard deviation to mean size ratio greater than 0.6.



202139503

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

製造適用於鋰離子電池之電極及/或電解質的緻密層的方法、製造鋰離子電池的方法以及電化學裝置

【英文發明名稱】

METHOD FOR MANUFACTURING DENSE LAYERS, SUITABLE FOR USE AS ELECTRODES AND/OR ELECTROLYTES FOR LITHIUM ION BATTERIES, METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM ION BATTERIES, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

【中文】

製造緻密層的方法，包含以下步驟：提供基材以及材料 P 的非團聚奈米粒子的懸浮液，使用懸浮液在基材上沉積層體，乾燥所獲得之層體，藉由機械壓縮及/或熱處理將經乾燥的層體緻密化。材料 P 的非團聚奈米粒子的懸浮液包含具有一粒度分布之材料 P 的奈米粒子，尺寸由其 D_{50} 值表示，其中：粒度分布包含第一尺寸 D1 之材料 P 的奈米粒子以及第二尺寸 D2 之材料 P 的奈米粒子，第一尺寸 D1 介於 20 nm 及 50 nm 之間，第二尺寸 D2 之 D_{50} 值比第一尺寸 D1 之 D_{50} 值小至少五倍，或者材料 P 的奈米粒子的粒度分布的平均尺寸小於 50 nm 且標準差與平均尺寸之比大於 0.6。

2021TWP3889

第 1 頁，共 2 頁（發明摘要）

【英文】

Method for manufacturing a dense layer, comprising the following steps: supplying a substrate and a suspension of non-agglomerated nanoparticles of a material P; depositing a layer, on said substrate, using said suspension; drying the layer thus obtained; densifying the dried layer by mechanical compression and/or heat treatment; said method being characterised in that the suspension of non-agglomerated nanoparticles of material P comprises nanoparticles of material P having a size distribution, said size being characterised by the value of D_{50} thereof, such that:

- the distribution comprises nanoparticles of material P of a first size $D1$ between 20 nm and 50 nm, and nanoparticles of material P of a second size $D2$ characterised by a value $D50$ at least five times less than that of $D1$; or

- the distribution has a mean size of nanoparticles of material P less than 50 nm, and a standard deviation to mean size ratio greater than 0.6.

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 製造適用於鋰離子電池之電極及/或電解質的緻密層的方法、製造鋰離子電池的方法以及電化學裝置

【英文發明名稱】 METHOD FOR MANUFACTURING DENSE LAYERS, SUITABLE FOR USE AS ELECTRODES AND/OR ELECTROLYTES FOR LITHIUM ION BATTERIES, METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM ION BATTERIES, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於製造適用於電化學裝置中的緻密層(dense layer)，尤其是作為電極層或電解質層使用。這些層體可尤其用於多層電池，例如鋰離子微電池(lithium ion microbattery)。這些層體可由無機奈米粒子製成，無機奈米粒子可任選地受到有機塗層而官能化(functionalization)，有機塗層可為聚合物。

【0002】 本發明亦關於由奈米粒子製造這些緻密層的新穎方法，亦關於使用此方法獲得之層體，以及包含使用此方法獲得之至少一層體的多層微電池。

【0003】 本發明亦關於製造鋰離子電池的新穎方法，其中使用製造緻密層的新穎方法沉積至少一緻密電極層，且其中亦沉積

多孔層。

【先前技術】

【0004】 鋰離子電池在所提出之不同的電化學電能儲存技術中具有最佳的能量密度。用於製造鋰離子電池的電極具有不同的結構及化學組成。用於製造鋰離子電池的方法已被描述於大量文章及專利中，於 2002 年出版之出版物「Advances in Lithium-Ion Batteries」(ed. W. van Schalkwijk and B. Scrosati) (Kluwer Academic / Plenum Publishers)提供了良好的概述。

【0005】 對於能夠整合於電子卡片的微電池(即，非常小尺寸的可充電電池)的需求不斷增加。這些電子電路可使用於眾多領域中，例如於卡片中以確保交易、於電子標籤中、於可植入式醫療裝置中以及於多種微機械系統中。

【0006】 根據習知技術，可使用塗布技術(尤其是輥塗(roll coating)、刮刀塗布(doctor blade coating)、刮刀成形(tape casting)、狹縫式塗布(slot-die coating))製造鋰離子電池電極。在這些方法中，用以製造電極的活性材料為粉末形式，其中平均粒徑之直徑位於 5 微米(μm)及 15 μm 之間。這些粒子被包含於油墨中，油墨由這些粒子形成並沉積於基材的表面上。

【0007】 這些技術使層體可製造成厚度介於約 50 μm 及約 400 μm 之間。根據層體的厚度、其孔隙率(porosity)及活性粒子的尺寸，可調整電池的能量及功率。為了製造微電池，將尋求較小的厚度。

2021TWP3889

第 2 頁，共 48 頁 (發明說明書)

【0008】 為形成電極所沉積的油墨(或糊劑(paste))包含活性材料粒子，亦包含用以在粒子間提供電性接觸的碳粉、(有機)黏結劑以及在電極乾燥步驟中會蒸發掉的溶劑。為了改善粒子之間的電性接觸的品質以及為了壓緊所沉積之層體，會對電極進行壓延(calendaring)步驟。在壓縮步驟後，電極的活性粒子佔沉積體積的約 60%，這表示在粒子之間大致上保留 40%的孔隙。

【0009】 各粒子之間的接觸基本上呈點狀，且電極的結構為多孔狀。孔隙填充有電解質，電解質可為液體(溶有鋰鹽的非質子溶劑)或可為或多或少浸有鋰鹽的聚合凝膠的形式。鋰離子電池電極的厚度通常介於 50 μm 及 400 μm 之間，鋰離子透過填充有(包含鋰鹽的)電解質的孔隙在電極的厚度中傳輸。根據孔隙的數量及尺寸，鋰離子在電極的厚度中的擴散速率會有變化。

【0010】 為了確保電池的正常運作，鋰離子必須在粒子的厚度及電極的厚度中擴散。相較於多孔性電極所浸有之電解質(此電解質為液體或凝膠)而言，在活性材料粒子中的擴散較慢。在電極粒子中之較慢的擴散有助於電池的串聯電阻。並且，為了達到滿意的電池功率，必須減小粒徑，在標準的鋰離子電池中，粒徑通常位於 5 μm 及 15 μm 之間。

【0011】 再者，根據層體的厚度、油墨中所包含之活性粒子的尺寸及密度，可調整電池的能量及功率。能量密度增加必然會降低功率密度。高功率電池必須使用厚度薄且孔隙率高的電極及分隔件，另一方面，增加能量密度需要增加電極及分隔件的厚度且

減少孔隙率。於 1995 年 1 月由 John Newman 在 J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No.1 所出版的文章「 Optimization of Porosity and Thickness of a Battery Electrode by Means of a Reaction-Zone Model」中，說明了電極的厚度及其孔隙率對其放電速率(功率)及能量密度的分別的影響。

【0012】 然而，增加電極中的孔隙率容易使電池的能量密度降低。為了增加電極的能量密度，需要減少孔隙率。在目前的鋰離子電池中，基本上位於活性粒子之間的孔隙填充有電解質，而使得鋰離子能在電極中擴散。在孔隙未填充有電解質的情況下，鋰離子於粒子之間的接觸處從一粒子傳輸至另一粒子，此接觸大致上呈點狀。因此，鋰離子的傳輸阻力會使電池無法運作。

【0013】 再者，為了正常運作，電極的孔隙必須填充有電解質。僅當這些孔隙開放時，才可進行填充。再者，根據孔隙的尺寸及其扭曲度(tortuosity)，用電解質浸漬電極會變得相當困難，甚至不可能。當填充有電解質的孔隙減少時，層體的電阻會減少，而其離子阻力(ionic resistance)會增加。當孔隙率降至低於 30%或甚至 20%時，因一些孔隙會再次關閉而阻止電解質對電極的濕潤，故離子阻力會顯著增加。

【0014】 因此，一旦試圖製造沒有孔隙的電極膜以增加能量密度，就必須將這些薄膜的厚度限制為小於 50 μm ，較佳為小於 25 μm ，以便使鋰離子在固體中能夠快速擴散而不損失功率。

【0015】 為了製造緻密薄膜，所使用之主要製程由藉由真空

方法沉積鋰插入電極材料膜組成。此技術可獲得不具有孔隙或黏結劑的緻密薄膜，且因此具有優異的能量密度及令人滿意的溫度行為。

【0016】 不具有孔隙使鋰離子可藉由擴散通過薄膜來傳輸，而不需使用基於包含鋰鹽之溶劑或聚合物的有機電解質。

【0017】 此種完全無機之薄膜在老化、安全性及溫度行為方面提供優異的性能。

【0018】 物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition, PVD)為目前在薄層體中製造微電池之最常使用的技術。實際上，這些產品需要沒有孔隙及其他點缺陷的薄膜以確保低電阻以及電化學裝置正常運作所需之適當的離子傳導。

【0019】 使用此技術所得之沉積速率為每小時 $0.1 \mu\text{m}$ 至 $1 \mu\text{m}$ 之數量級。PVD 沉積技術可獲得高品質且幾乎無點缺陷的薄膜，並可在相對低的溫度進行沉積。然而，由於不同元素間蒸發速率的差異，難以使用此技術沉積複雜的化合物並控制層體的化學計量。此技術相當適用於製造簡單化學組成的薄層，但一旦嘗試增加沉積厚度，沉積時間會變太長以致於無法用於低成本產品領域的工業應用。

【0020】 再者，製造此種薄膜所使用之真空沉積技術非常昂貴且難以對大面積區域以高產率工業化地實施。

【0021】 目前可用於製造緻密陶瓷膜的其他技術包含基於緊密粒子的緻密化或實際上使用溶膠-凝膠類型(sol-gel type)的技術

2021TWP3889

獲得薄膜的實施方式。熔膠-凝膠技術由將在水解、聚合及縮合步驟之後所獲得之聚合晶體沉積於基材的表面上而組成。熔膠-凝膠轉變發生於溶劑蒸發時，此加速表面的反應過程。此技術可製造非常薄的緊密的沉積物。如此所獲得之薄膜的厚度為約一百奈米之數量級。這些厚度太小以致於無法在電池應用中儲存合理的能量。

【0022】 為了增加層積厚度而不產生出現裂紋或破裂的風險，必須進行連續的步驟。然而，一旦嘗試增加層體的厚度，就會降低此技術的工業產率。

【0023】 亦可藉由粉末燒結來製造電池的陶瓷電極膜及/或電解質膜。為此，包含陶瓷粒子及有機黏結劑的糊劑放置呈薄膜狀以獲得前體條狀物 (precursor strip)，通常亦稱為「生坯片材 (green-sheet)」。

【0024】 前體條狀物接著經煅燒以去除有機物，並在高溫下燒結以獲得片狀的陶瓷材料。

【0025】 在此情況下，亦使用上墨 (inking) 技術來沉積用以於電極收集電流的金屬膜。金屬粉末亦與「生坯片材」同時燒結。實際上，在燒結步驟中，陶瓷材料粒子之間的孔隙會被填充，這會使條狀物收縮。

【0026】 將集電器與陶瓷膜燒結可使其適應陶瓷膜及金屬集電器的尺寸變化並防止裂紋出現。

【0027】 這些方法在非常高的溫度下進行。然而，電池材料通

常對溫度敏感且在受到如此熱處理時會迅速降解。

【0028】 為了降低燒結溫度，已提出使用奈米粒子。在此情況下，其由製造非團聚(non-agglomerated)奈米粒子之緊密的沉積物而組成。這些沉積物可在相對低的溫度下輕易地燒結。低溫使其可直接對金屬基材進行燒結。

【0029】 然而，已觀察到當這些沉積物製造於金屬基材上時，取決於沉積物的厚度、其緊密度、粒徑，容易在乾燥及/或燒結步驟中出現裂紋。

【0030】 電泳奈米粒子沉積技術已使用於增加沉積物的緊密度並因此促進低溫燒結且裂紋較少，此技術描述於多個專利申請案，例如 WO 2013/064 773、WO 2013/064 776、WO 2013/064 777 及 WO 2013/064 779 (Fabien Gaben)。因奈米粒子尺寸小(實際上較佳為 100 奈米(nm))，故熱聚結(Thermal coalescence)在特別低的溫度下進行。

【發明內容】

【0031】 本發明嘗試彌補上述先前技術的至少部分缺點。

【0032】 更具體而言，本發明所解決之問題在於提供直接在金屬基材上製造緻密陶瓷層的方法，其簡單、安全、快速、易於實施且不昂貴。

【0033】 本發明之目的亦在於製造不包含或包含非常少缺陷及孔隙且適用於鋰離子微電池的緻密固體(陶瓷)層。

【0034】 本發明之目的亦在於提供具有高離子傳導性、穩定

的機械結構、良好的熱穩定性及長使用壽命的緻密電極及緻密電解質。

【0035】 本發明之進一步目的在於提供製造包含根據本發明之緻密電極或緻密電解質之電子、電性或電工裝置(例如微電池、電容器、超電容器、光伏電池)的方法。

【0036】 根據本發明，上述問題藉由一種製造緻密層的方法解決，其包含以下步驟：

提供基材以及材料 P 的非團聚奈米粒子的懸浮液；

使用材料 P 的初級奈米粒子的懸浮液在基材上沉積層體；

乾燥所獲得之層體；

藉由機械壓縮及/或熱處理將經乾燥的該層體緻密化；

已知乾燥步驟及緻密化步驟至少部分地同時進行或在溫度上升時進行。

【0037】 根據本發明之第一目的，所述方法之特徵在於，材料 P 的非團聚奈米粒子的懸浮液包含具有特定粒度分布之材料 P 的奈米粒子，而可獲得沉積後之密度大於 75%。尺寸由其 D_{50} 值表示。

【0038】 可獲得以下粒度分布：

連續的：在此情況下，材料 P 的奈米粒子的標準差/平均尺寸之比必需大於 0.6，材料 P 的初級奈米粒子的平均尺寸小於或等於 50 nm；或者

不連續的：在此情況下，材料 P 的奈米粒子的粒度分布包含

第一尺寸 D1 的奈米粒子以及第二尺寸 D2 的奈米粒子，第一尺寸 D1 介於 50 nm 及 20 nm 之間，第二尺寸 D2 比第一尺寸 D1 小至少五倍。有利地，第一尺寸 D1 之粒子佔奈米粒子之總質量之 50% 及 75% 之間。

【0039】 可使用第一尺寸 D1 之單分散懸浮液來獲得材料 P 的非團聚奈米粒子的懸浮液，及/或可以用單分散懸浮液來獲得第二尺寸 D2 之奈米粒子的懸浮液。

【0040】 根據本發明，藉由浸塗法、噴墨印刷法、輥塗法、狹縫式塗布法、簾塗法或刮刀塗布法透過電泳進行固體的緻密陶瓷層的沉積。

【0041】 歸功於其組成之奈米粒子的粒度分度，在沉積之後，經乾燥的層體的密度大於 75%。可藉由機械壓縮及/或熱處理使經乾燥的層體緻密化之步驟來進一步提升此密度。

【0042】 本發明之第二目的在於能由根據第一目的之方法獲得之緻密層。其可尤其選自鋰離子電池的陽極、陰極及/或電解質。

【0043】 本發明之第三目的在於電化學、電子、電性或電工裝置中的緻密層，例如電池(較佳為鋰離子電池)、電容器、超電容器、電阻器、感應線圈、電晶體，其中可使用根據本發明之方法獲得緻密層。緻密層尤其可為陽極層、陰極層及/或電解質層。

【0044】 本發明之第四目的在於製造鋰離子電池中之緻密層的方法，所述方法具有上述製造緻密層之方法的特徵，其中所有實施例可實施以製造鋰離子電池中的緻密層。

【0045】 本發明之最終目的在於電化學裝置，尤其是微電池，尤其是鋰離子微電池，其包含至少一根據本發明第二目的之緻密層。

【0046】 在一實施例中，鋰離子微電池包含陽極及陰極，陽極及陰極為根據本發明之緻密層。陽極及/或陰極的厚度可為約 $1\ \mu\text{m}$ 及約 $50\ \mu\text{m}$ 之間。

【0047】 在第一變化中，電解質層亦可為根據本發明之緻密層。在第二變化中，微電池包含液態電解質，液態電解質滲入多孔分隔件中，多孔分隔件將陽極與陰極分隔開。電解質層或分隔件有利地具有介於約 $1\ \mu\text{m}$ 及約 $20\ \mu\text{m}$ 之間的厚度，較佳為約 $3\ \mu\text{m}$ 及約 $10\ \mu\text{m}$ 之間。

【0048】 在另一實施例，僅電解質層為根據本發明之緻密層。

【圖式簡單說明】

【0049】 無。

【實施方式】

【0050】 1.定義

【0051】 在本說明書的範圍內，粒子的尺寸由其最大維度界定。用語「奈米粒子」表示具有至少一維度小於或等於 $100\ \text{nm}$ 之奈米尺寸的任何粒子或物體。於此，此尺寸 D 表示為 D_{50} 。

【0052】 於此所使用之用語「奈米粒子」表示初級粒子 (primary particle)，與由多個初級粒子聚集或團聚而形成之粒子相反。團聚體可藉由分散操作(例如研磨或超音波處理)還原成(於此
2021TWP3889

所理解的)奈米粒子。

【0053】 層體的密度於此表示為相對值(例如以百分比表示)，此相對值藉由比較層體的實際密度(於此以 d_{layer} 表示)與組成固體材料的理論密度(於此以 $d_{\text{theoretical}}$ 表示)而獲得。因此，層體的孔隙率(以百分比表示)定義如下：孔隙率 [%] = $[(d_{\text{theoretical}} - d_{\text{layer}})/d_{\text{theoretical}}] \times 100$ 。

【0054】 在本說明書的範圍內，電性絕緣材料或層體(較佳為離子導體層)為電阻(對電子流的電阻)大於 10^5 歐姆·公分($\Omega \cdot \text{cm}$)的材料或層體。用語「離子液體」表示能傳輸電力的任何液體鹽，其以熔點小於 100°C 與熔融鹽有所區別。這些鹽的某些在環境溫度下維持液體且即使在非常低溫下仍不固化。此種鹽稱為「在室溫下的離子液體」。

【0055】 用語「中孔(mesoporous)」材料表示在其結構內具有所謂「中孔(mesopores)」的任何固體，「中孔」具有介於微孔(micropore)尺寸(寬度小於 2 nm)及巨孔(macropore)尺寸(寬度大於 50 nm)之間的中間尺寸，亦即介於 2 nm 及 50 nm 之間的尺寸。此用語與本領域通常知識者參考之國際純化學暨應用化學聯合會(International Union for Pure and Applied Chemistry, IUPAC)所採用之用語相符。因此，即使根據奈米粒子的定義，中孔如上述定義具有奈米維度，於此仍不使用「奈米孔」之用語，已知尺寸小於中孔尺寸的孔洞被本領域具有通常知識者稱為「微孔」。

【0056】 孔隙率之概念(及上述所列之用語)的概述可見於由 2021TWP3889

F. Rouquerol 等人於 "Techniques de l'Ingénieur" collection 所出版之 Analysis and Characterisation paper, section P 1050 的文章「Texture des matériaux pulvérulents ou poreux」，此文章亦描述孔隙率表徵技術，尤其是 BET 方法。

【0057】 根據本發明，用語「中孔層」表示具有中孔的層體。如以下所述，在這些層體中，中孔對總孔隙體積有極大的貢獻，此事實在下述說明中以「中孔層的孔隙大於 X%之體積」來表示，其中 X%較佳為大於 25%，更佳為大於 30%，甚至更佳為介於層體總體積的 30 及 50%之間。

【0058】 根據 IUPAC 定義，用語「聚集(aggregate)」表示初級粒子的弱結合集聚(assemlage)。在此情況下，這些初級粒子為具有能由穿透式電子顯微鏡確定直徑的奈米粒子。根據本領域具有通常知識者已知的技術，通常可在超音波的影響下破壞聚集的初級奈米粒子的聚集(亦即，還原成初級奈米粒子)以使初級奈米粒子懸浮於液相。

【0059】 根據 IUPAC 定義，用語「團聚(agglomerate)」表示初級粒子或聚集體的強結合集聚。

【0060】 根據本發明，用語「電解質層」係關於電化學裝置內部的層體，此裝置能根據其最終用途而運作。電解質層為離子導體，但其為電性絕緣。舉例而言，在電化學裝置為二次鋰離子電池的情況下，用語「電解質層」表示供鋰陽離子移動的緻密電解質層，或是浸漬含有鋰離子之相的「多孔無機層」。根據本領域

2021TWP3889

具有通常知識者所用之用語，所述電化學裝置中的多孔無機層於此亦稱為「分隔件」。

【0061】 2. 詳細說明

【0062】 根據本發明，藉由使用奈米粒子懸浮液沉積層體的方法解決上述問題，其中奈米粒子的尺寸具有特定類型的粒度分布。

【0063】 根據本發明一態樣，使用表現出特定粒度分布的奈米粒子以顯著增加在燒結前奈米粒子的沉積密度。

【0064】 在燒結前獲得盡可能最緊密的沉積可減少收縮或破裂的風險。為了獲得盡可能最緊密的沉積，不僅需要完美控制奈米粒子的粒度分布，亦需在這些奈米粒子不團聚的狀態下具有盡可能最緊密的沉積。

【0065】 為了獲得此種緊密的沉積，可使用稀釋懸浮液的電泳沉積技術，或是實際上使用這些多分散奈米粒子的非團聚濃縮懸浮液的沉積技術，藉由上墨(inking)、浸塗(dip-coating)、簾塗(curtain coating)、刮刀塗布(doctor blade)、狹縫式塗布(slot-die)等。為了防止奈米粒子之間的團聚現象，需要使用穩定劑來獲得此濃縮懸浮液，穩定劑為有機配位劑(ligand)(例如 PVP 型)。這些配位劑會在燒結熱處理開始時被去除。通常，為了在燒結前去除所有有機化合物，會進行中間體加溫(intermediate thermal ramp)。

【0066】 用於沉積之懸浮液的黏度基本上取決於液態(溶劑)的本質、粒子尺寸及其濃度(以乾萃取物表示)。懸浮液的濃度以

2021TWP3889

及沉積方法的參數(尤其是在液體中的行進速度(*travel speed*)或通過速度(*passage speed*))決定沉積物的厚度。根據這些沉積技術固有的參數，通常用於浸塗、簾塗或狹縫式塗布的黏度可有很大的變化，並且於 20°C 下量測介於約 20 釐泊(cP)及約 2000 cP 之間。用於進行沉積的膠體懸浮液不論其黏度如何，通常被稱為「油墨」。

【0067】 一旦這些有機化合物被去除，奈米粒子會接觸並開始固結作用(*consolidation process*)。奈米粒子的表面會於接觸點熔接在一起，此現象稱為「頸縮(*necking*)」(頸口成形(*neck formation*))。在燒結過程中，這些成為熔接區域的接觸點會透過擴散而增加，直到他們填補初始沉積物的孔隙所留下的空隙。這些空隙的填補是造成收縮的原因。

【0068】 此外，為了在製造於金屬基材上且沒有裂紋的厚的沉積物中獲得小於 15%的最終孔隙率(較佳為小於 10%)，需要使初始奈米粒子沉積物的緊密度最大化，同時保留奈米特性，這可降低固結溫度並使他們保持與金屬基材相容。

【0069】 根據本發明，使用平均粒徑不超過 100 nm 的膠體奈米粒子懸浮液。這些奈米粒子進一步具有相對寬的粒度分布。當觀察到粒度分布近似高斯分布(*Gaussian distribution*)時，奈米粒子之標準差與平均半徑之比(σ/R_{mean})必須大於 0.6。

【0070】 為了增加燒結前初始沉積物的緊密度，可使用兩種奈米粒子尺寸之群體的混合物。在此情況下，最大分布的平均直

徑不應超過 100 nm，較佳為不超過 50 nm。第一群體之最大奈米粒子可具有較窄的粒度分布且 σ/R_{mean} 比小於 0.6。「大的」奈米粒子之群體應介於沉積物之乾萃取物的 50%及 75%之間(以在沉積物中相對奈米粒子的總質量的質量百分比表示)。第二群體之奈米粒子因此介於沉積物之乾萃取物的 50%及 25%之間(以在沉積物中相對奈米粒子的總質量的質量百分比表示)。第二群體的粒子的平均直徑應小於最大奈米粒子群體之至少 5 倍。對於最大奈米粒子，第二群體的粒度分布可較窄且 σ/R_{mean} 比可能小於 0.6。較佳地，第二群體的平均直徑為最大奈米粒子群體的至少五分之一，較佳地為十二分之一，這有助於層體在沉積後的緻密化。

【0071】 在任何情況下，這兩個群體在所製造的油墨中應表現出團聚現象。此外，在配位劑或有機穩定劑的存下下可防止奈米粒子的聚集或團聚而有利於合成這些奈米粒子

【0072】 藉由濕式奈米研磨製備膠體懸浮液可獲得相對寬的粒度分布。然而，根據研磨材料的本質、其「易碎性」及所施加的還原因素，初級奈米粒子可能損壞或非晶化。

【0073】 製造鋰離子電池中所使用之材料特別敏感，其晶體狀態或其化學組成中最輕微的變化皆會造成電化學性能的下降。此外，對於此類型的應用，較佳為使用直接藉由根據溶劑熱法(solvothermal method)或水熱法(hydrothermal method)之沉澱以期望之初級奈米粒子的尺寸來製備於懸浮液中的奈米粒子。

【0074】 這些藉由沉澱合成奈米粒子的方法可獲得具有減小

的粒度分布且均勻、結晶性及純度良好的初級奈米粒子。使用這些方法亦可在非聚集的狀態下獲得非常小的粒徑，可能小於 10 nm。為此，需要將配位劑直接加入合成反應器中以防止團聚體或聚集體在合成過程中形成。舉例而言，可使用 PVP 發揮此作用。

【0075】 由於由沉澱所獲得之非團聚奈米粒子的粒度分布相對窄，故需要偏好依照上述規則混合兩種粒度分布的膠體懸浮液的製備策略以使燒結前的沉積物的緊密度最大化。這可在燒結後直接於金屬基材上製造相對厚的沉積物，且在燒結熱處理時沒有或幾乎沒有產生裂紋的風險，其中燒結熱處理因所使用之奈米粒子的小尺寸而維持於相對低的溫度。

【0076】 接著使用雙峰分布的(bimodal)奈米粒子懸浮液沉積緊密的層體，其接著藉由低溫熱處理而緻密化並尤其適用於在電化學裝置(例如鋰離子電池)中作為電極或電解質使用。多種方法可用於沉積這些層體，尤其是電泳、選自噴墨印刷(ink-jet printing)及快乾印刷(flexographic printing)之印刷方法以及較佳選自刮刀塗布、輥塗、簾塗、浸塗、狹縫式塗布之塗布方法。這些方法簡單、安全、易於實施、工業化且可獲得均勻的最終緻密層。電泳可在大面積區域以高沉積速度沉積均勻的層體。相較於電泳，塗布技術，尤其是浸塗、輥塗、簾塗或刮刀塗布，因塗布浴(bath)的組成在透過塗布的沉積過程中維持恆定，故可簡化對塗布浴的管理。噴墨印刷沉積可製造局部的沉積物。

【0077】 可使用雙峰分部或多分散的奈米粒子懸浮液透過上

2021TWP3889

述方法在單一步驟中製造厚層體的緻密電極及電解質。

【0078】 根據本發明之方法可製造具有至少 90%理論密度之密度的緻密層，較佳為至少 95%理論密度，更佳為至少 96%理論密度，最佳為至少 97%理論密度，已知其餘部分由殘餘孔隙組成，殘餘孔隙由封閉的孔洞組成。

【0079】 以下藉由非限制性的示例說明根據本發明之緻密電極的實施例，在以下說明中，描述根據本發明之方法的特定細節的更深入的說明。

【0080】 集電器的性質

【0081】 一般而言，根據本發明使用緻密電極在電池中作為集電器的基材為金屬，例如金屬片材。其必須被選擇以承受在此基材上沉積層體時施加的任何熱處理或熱機械處理的溫度，此溫度取決於此層體的化學本質。基材較佳地選自由鈦、鉬、鉻、鎢、銅、鎳或不銹鋼或任何包含前述元素之至少一者的合金製成之條狀物。

【0082】 一般而言，金屬片材可塗布有一層貴金屬(尤其是選自於金、鉑、鈱、鈦、鉬、鎢、鉻或主要包含這些金屬之至少一者的合金之貴金屬)或是一層 ITO 類型導體材料(其亦具有作為擴散屏障的優勢)。

【0083】 在此示例中，我們使用厚度為 10 微米之 316L 型不銹鋼片材。

【0084】 藉由浸塗法沉積緻密電極

2021TWP3889

【0085】 通常，此電極層可沉積於集電器的金屬表面或另一緻密或多孔無機層，例如沉積於緻密電解質層或多孔分隔件。

【0086】 不論所使用之奈米粒子的化學本質如何，皆可使用浸塗法沉積雙峰分布的奈米粒子，顯然，亦可使用上述其他沉積技術。

【0087】 舉例而言，為了製造 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之緻密陶瓷沉積物，我們可製造由兩種不同尺寸之奈米粒子組成的油墨，在陰極由 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 製成的情況下，藉由糖熱途徑(glycothermal route)合成約 5 nm 之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 奈米粒子(請見 M. Odziomek, F. Chaput 等人於 J Sol-Gel Sci Technol 89, 225–233 (2019)出版之文章「Impact of the Synthesis Parameters on the microstructure of nano-structured LTO prepared by glycothermal routes and ^7Li NMR structural investigations」)。為了此合成，添加配位劑以限制奈米粒子團聚。這些直徑為 5 nm 之奈米粒子與透過水熱合成而獲得且粒徑為 30 nm 之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 奈米粒子相關。

【0088】 將這些奈米粒子混合於包含乙醇及作為穩定劑之 PVP 且總乾萃取物為 15%的油墨中，並接著將這些奈米粒子透過超音波分散，其中這些混合的奈米粒子包含 70 質量% (wt%) 之 30 nm 粒子以及 30 wt%之 5 nm 奈米粒子。每次浸塗僅製造相對有限的厚度的層體，濕的層體必須乾燥。為了獲得期望的最終厚度的層體，可依需求重複數次浸塗沉積步驟及隨後的乾燥層體步驟。

【0089】 儘管連續的浸塗/乾燥步驟耗費時間，但浸塗沉積方法為簡單、單全、易於實施、工業化且可獲得均勻的緊密的最終層體。

【0090】 沉積層的處理及性質

【0091】 通常，由浸塗法沉積的層體必須乾燥。一旦乾燥，熱處理會進行於兩個階段。在第一階段中，為了鍛燒所有包含於其中的有機化合物，沉積在 400°C 維持 10 分鐘。接著，處理溫度提升至 550°C 並在此溫度下維持一小時，以獲得沉積的固結。

【0092】 奈米粒子材料的選擇顯然取決於在目標電化學、電性、電子裝置中所沉積之層體的功能。通常，本發明所使用之奈米粒子為無機且非金屬，已知他們可塗布有有機官能化層(「核-殼」型粒子)，這將於下文中描述。這些塗布有有機層的粒子於此包含於「無機粒子」之用語中。

【0093】 若根據本發明之層體作為電池(尤其是鋰離子電池)的陰極，則其可由例如材料 P 製造，其中陰極材料選自以下：

【0094】 氧化物： LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (其中 $0 < x < 0.15$)、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ (其中 X 選自 Al、Fe、Cr、Co、Rh、Nd、其他稀土族元素(例如 Sc、Y、Lu、La、Ce、Pr、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb)，且 $0 < x < 0.1$)、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (其中 $\text{M} = \text{Er、Dy、Gd、Tb、Yb、Al、Y、Ni、Co、Ti、Sn、As、Mg}$ 或這些元素的混合，且 $0 < x < 0.4$)、 LiFeO_2 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-2021\text{TWP}3889}$

$x\text{O}_4$ (其中 $0 \leq x < 0.15$)、 $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ (其中 $x+y+z = 10$)；

【0095】 磷酸鹽： LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ；通式為 $\text{LiMM}'\text{PO}_4$ 之磷酸鹽(其中 M 及 M' ($M \neq M'$) 選自 Fe、Mn、Ni、Co、V)；

【0096】 以下硫屬化物的所有鋰化型態： V_2O_5 、 V_3O_8 、 TiS_2 、氧硫化鈦(TiO_yS_z ，其中 $z=2-y$ 且 $0.3 \leq y \leq 1$)、氧硫化鎢(WO_yS_z ，其中 $0.6 < y < 3$ 且 $0.1 < z < 2$)、 CuS 、 CuS_2 ，較佳為 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (其中 $0 < x \leq 2$)、 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ (其中 $0 < x \leq 1.7$)、 Li_xTiS_2 (其中 $0 < x \leq 1$)、氧硫化鈦鋰($\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ ，其中 $z = 2-y$ 且 $0.3 \leq y \leq 1$)、 $\text{Li}_x\text{WO}_y\text{S}_z$ 、 Li_xCuS 、 Li_xCuS_2 。

【0097】 若根據本發明之層體作為電池(尤其是鋰離子電池)的陽極，則其可由例如材料 P 製造，其中陽極材料選自以下：

【0098】 碳奈米管、石墨烯、石墨；

【0099】 鋰化磷酸鐵(通式 LiFePO_4)；

【0100】 混合矽錫的氧氮化物(通式 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ ，其中 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a+b \leq 2$ 、 $0 < y \leq 4$ 、 $0 < z \leq 3$) (亦稱為 SiTON)，尤其是 $\text{SiSn}_{0.87}\text{O}_{1.2}\text{N}_{1.72}$ ；以及氧氮碳化物(通式 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ ，其中 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a+b \leq 2$ 、 $0 < c < 10$ 、 $0 < y < 24$ 、 $0 < z < 17$)；

【0101】 氮化物： Si_xN_y (尤其是 $x=3$ 且 $y=4$)、 Sn_xN_y (尤其是 $x=3$ 且 $y=4$)、 Zn_xN_y (尤其是 $x=3$ 且 $y=2$)、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (其中， $M=\text{Co}$ 時 $0 \leq x \leq 0.5$ ， $M=\text{Ni}$ 時 $0 \leq x \leq 0.6$ ， $M=\text{Cu}$ 時 $0 \leq x \leq 0.3$)、 $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$ (其中 $M=\text{Co}$ 或 Fe 且 $0 \leq x \leq 3$)；

2021TWP3889

【0102】 氧化物： SnO_2 、 SnO 、 Li_2SnO_3 、 SnSiO_3 、 Li_xSiO_y ($x > 0$ 且 $2 > y > 0$)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 TiNb_2O_7 、 Co_3O_4 、 $\text{SnB}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.9}$ 及 TiO_2 ；

【0103】 複合氧化物：包含介於 0 質量%及 10 質量%之碳的 TiNb_2O_7 ，碳較佳為選自石墨烯及碳奈米管；

【0104】 通式 $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ 之化合物，其中 M^1 及 M^2 各為選自由 Nb、V、Ta、Fe、Co、Ti、Bi、Sb、As、P、Cr、Mo、W、B、Na、Mg、Ca、Ba、Pb、Al、Zr、Si、Sr、K、Cs 及 Sn 組成之群組之至少一元素， M^1 及 M^2 可彼此相同或不同， M^3 為至少一鹵素，其中 $0 \leq w \leq 5$ 、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 2$ 且 $0 < z \leq 0.3$ 。

【0105】 若根據本發明之層體作為電池(尤其是鋰離子電池)的電解質，則其可由例如材料 P 製造，其中電解質材料選自以下：

【0106】 通式 $\text{Li}_d\text{A}^1_x\text{A}^2_y(\text{TO}_4)_z$ 之石榴石(garnet)，其中 A^1 表示氧化態為+II的陽離子，較佳為 Ca、Mg、Sr、Ba、Fe、Mn、Zn、Y、Gd， A^2 表示氧化態為+III的陽離子，較佳為 Al、Fe、Cr、Ga、Ti、La， (TO_4) 表示陰離子，其中 T 為氧化態為+IV的原子，位於氧原子形成的四面體的中心， TO_4 有利地表示矽酸根或鋳酸根陰離子，已知全部或部分之氧化態為+IV的元素 T 可被氧化態為+III或+V的原子取代，例如 Al、Fe、As、V、Nb、In、Ta，已知 d 介於 2 及 10 之間，較佳為介於 3 及 9 之間，更佳為介於 4 及 8 之間，x 介於 2.6 及 3.4 之間(較佳為介於 2.8 及 3.2)，y 介於 1.7 及 2.3 之間(較佳為介於 1.9 及 2.1 之間)，z 介於 2.9 及 3.1 之間；

【0107】 較佳地選自以下之石榴石： $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、

2021TWP3889

$\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{5.5}\text{La}_3\text{Nb}_{1.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (其中 $\text{M} = \text{Nb}$ 或 Ta 或這兩個元素的混合)、 $\text{Li}_{7-x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $\text{M} = \text{Nb}$ 或 Ta 或這兩個元素的混合)、 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 2$ ， $\text{M} = \text{Al}$ 、 Ga 或 Ta 或這些元素之二者或三者的混合)；

【0108】 鋰化磷酸鹽，較佳為選自以下 NaSICON 類型的鋰化磷酸鹽： Li_3PO_4 、 LiPO_3 、 $\text{Li}_3\text{Al}_{0.4}\text{Sc}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (稱為「LASP」)、 $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ (其中 $1.8 < x < 2.3$)、 $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.25$)、 $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ (其中 $\text{M}=\text{Al}$ 或 Y ， $0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $\text{M} = \text{Al}$ 、 Y 、 Ga 或這三個元素的混合， $0 \leq x \leq 0.8$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.8$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $\text{M} = \text{Al}$ 、 Y 或這兩個元素的混合)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $\text{M} = \text{Al}$ 、 Y 或這兩個元素的混合， $0 \leq x \leq 0.8$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ ，稱為「LATP」)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ ，稱為「LAGP」)、 $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 0.8$ ， $0 \leq y \leq 1.0$ ， $0 \leq z \leq 0.6$ ， $\text{M} = \text{Al}$ 、 Ga 、 Y 或這些元素之二者或三者的混合)、 $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (其中 $\text{M} = \text{Al}$ 及/或 Y ， $\text{Q} = \text{Si}$ 及/或 Se ， $0 \leq x \leq 0.8$ ， $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (其中 $\text{M} = \text{Al}$ 、 Y 、 Ga 或這三個元素的混合， $\text{Q} = \text{Si}$ 及/或 Se ， $0 \leq x \leq 0.8$ ， $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 0.8$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 0.6$ ， $\text{M} = \text{Al}$ 、 Y 或這兩個元素的混合， $\text{Q} = \text{Si}$ 及/或 Se)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.25$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 2021\text{TWP}3889$

0.25)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$, $\text{M}^3 = \text{Cr}$ 、 V 、 Ca 、 B 、 Mg 、 Bi 及/或 Mo , $\text{M} = \text{Sc}$ 、 Sn 、 Zr 、 Hf 、 Se 、 Si 或這些元素的混合)或 $\text{Li}_{1+2x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.25$);

【0109】 鋰化硼酸鹽，較佳為選自以下： $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ (其中 $\text{M} = \text{Al}$ 或 Y , $0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ (其中 $\text{M} = \text{Al}$ 、 Y 、 Ga 或這三個元素的混合, $0 \leq x \leq 0.8$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1$, $\text{M} = \text{Al}$ 或 Y)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ (其中 $\text{M} = \text{Al}$ 、 Y 或這兩個元素的混合, $0 \leq x \leq 0.8$)、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;

【0110】 氧氮化物，較佳為選自以下： $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ (其中 $0 < x < 4$)或 $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ (其中 $0 < x < 3$);

【0111】 基於鋰及氧氮化磷的鋰化化合物，稱為「LiPON」，以 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ 之形式，其中 $x \sim 2.8$ 、 $2y+3z \sim 7.8$ 且 $0.16 \leq z \leq 0.4$ ，尤其為 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ ，以及化合物 $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ ，其中 $2x+3y+2z = 5 = w$ ，或是化合物 $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ ，其中 $3.2 \leq x \leq 3.8$ 、 $0.13 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $2.9 \leq w \leq 3.3$ ，或是以 $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ 形式之化合物，其中 $5x+3y=5$ 、 $2u+3v+2w=5+t$ 、 $2.9 \leq t \leq 3.3$ 、 $0.84 \leq x \leq 0.94$ 、 $0.094 \leq y \leq 0.26$ 、 $3.2 \leq u \leq 3.8$ 、 $0.13 \leq v \leq 0.46$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$;

【0112】 基於鋰的磷化物或氧氮硼化物之材料，分別稱為「LiPON」及「LIBON」，亦任選地包含矽、硫、銦、鋁或是鋁、硼、硫及/或矽之組合，以及基於氧氮磷化鋰之硼化物材料；

2021TWP3889

【0113】 基於鋰的氧氮磷矽化物之鋰化化合物，稱為「LiSiPON」，尤其是 $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.28}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.0}$ ；

【0114】 以下類型的氧氮化鋰：LiBON、LiBSO、LiSiPON、LiSON、thio-LiSiCON、LiPONB (其中 B、P 及 S 分別表示硼、磷及硫)；

【0115】 以下類型的氧氮化鋰：LiBSO，例如 $(1-x)\text{LiBO}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{SO}_4$ ，其中 $0.4 \leq x \leq 0.8$ ；

【0116】 鋰的氧化物，較佳選自： $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ (其中 $\text{A} = \text{Sc}$ 、 Y 、 Al 、 Ga 且 $1.4 \leq x \leq 2$)、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 或 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.16$)(LLTO)；

【0117】 矽酸鹽，較佳選自 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 、 LiAlSiO_4 、 Li_4SiO_4 、 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ；

【0118】 反鈣鈦礦型(anti-perovskite type)固態電解質，選自： Li_3OA (其中 A 為鹵化物或鹵化混合物，較佳為選自下列至少一元素：F、Cl、Br、I 或這些元素之二或三或四者之混合； $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ (其中 $0 < x \leq 3$ ，M 為二價金屬，較佳為選自下列至少一元素：Mg、Ca、Ba、Sr 或這些元素之二或三或四者之混合，A 為鹵化物或鹵化混合物，較佳為選自下列至少一元素：F、Cl、Br、I 或這些元素之二或三或四者之混合； $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ (其中 $0 \leq x \leq 3$ ， M^3 為三價金屬，A 為鹵化物或鹵化混合物，較佳為選自下列至少一元素：F、Cl、Br、I 或這些元素之二或三或四者之混合；或是 $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$ (其中 X 及 Y 為如上所述關於 A 之鹵化物，且

$0 \leq z \leq 1$) ;

【0119】 化合物 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{Ti}_{2.94}$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ 、 LiAlGaSPO_4 ;

【0120】 基於以下的化學式： Li_2CO_3 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$ 、 P_2S_3 、 Li_2S 、 Li_3N 、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $\text{M} = \text{Ge}$ 、 Ti 及/或 Hf ，且 $0 < x < 1$)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ 且 $0 \leq y \leq 1$)。

【0121】 使用經塗布的奈米粒子(「核-殼」型)

【0122】 通常，在油墨中用以使這些沉積物用於電極所使用之奈米粒子亦可具有核-殼結構。實際上，使用根據本發明之方法所獲得之緻密電極的性能取決於其離子及電子傳導特性。此外，在活性材料之奈米粒子的表面上，施以具有良好電子及/或離子特性的有機或無機材料之「殼」為重要的。

【0123】 因此，在較佳的實施例中，核由電極材料(陽極或陰極)形成，殼由具電子傳導性且不阻止鋰離子通過的材料形成。舉例而言，殼可由足夠薄以允許鋰離子通過之金屬層形成，或是由足夠薄以允許鋰離子通過之石墨層形成，或是由亦為良好電子導體之離子導體的無機或有機層形成。

【0124】 核-殼方法亦可應用於製造電解質。因此，在另一實施例中，在根據本發明之方法所使用之奈米粒子之核由電解質材料形成，殼由良好的離子導體(尤其為鋰離子)且為良好電子絕緣

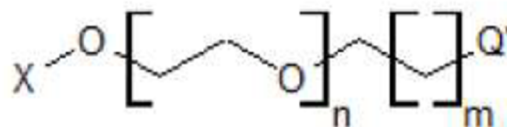
體之無機或有機材料形成。

【0125】 當殼層為有機層時，較佳地，此層體由聚合物材料製成。聚合物層具有展性之優點，此有助於壓縮使用這些粒子所沉積之層體。

【0126】 以下我們描述用於製備具有聚合物殼之無機奈米粒子的方法。其尤其適用於電解質材料之奈米粒子，其中殼應為電子絕緣體且為離子導體。此方法於此稱為藉由殼來形成核之無機奈米粒子的「官能化」，其由將具有 Q-Z 型結構之分子接枝於奈米粒子的表面組成，其中 Q 為具有將分子接合於表面的功能，Z 較佳為 PEO 基團。

【0127】 作為 Q 基團，可使用奈米粒子之表面陽離子的錯合基團，Q 基團例如磷酸基團或膦酸基團。

【0128】 較佳地，無機奈米粒子由以下類型之 PEO 衍生物官能化：

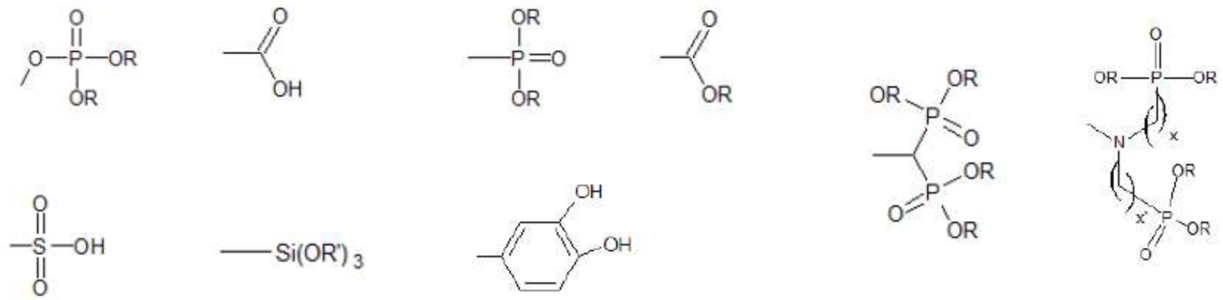


其中 X 表示烷基鏈或氫原子，

n 介於 40 及 10,000 之間(較佳為介於 50 及 200 之間)，

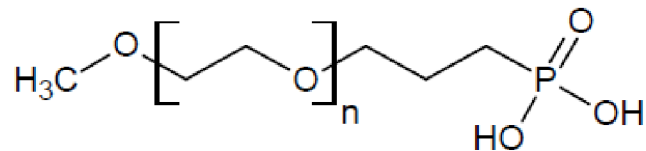
m 介於 0 及 10 之間，且

Q' 為 Q 的一實施例且表示選自由下列組成之群組之基團：



其中 R 表示烷基鏈或氫原子，R'表示甲基或乙基，x 介於 1 及 5 之間，x'介於 1 及 5 之間。

【0129】 更具體而言，無機奈米粒子由膦酸甲氧基-PEO 官能化：



其中 n 介於 40 及 10,000 之間，且較佳地介於 50 及 200 之間。

【0130】 根據較佳實施例，將 Q-Z 溶液(或當適用時為 Q'-Z 溶液)加入電解質或電子絕緣體之電解質奈米粒子的膠體懸浮液，以獲得 Q (於此包含 Q')與存在於無機奈米粒子中的陽離子組(於此簡稱為「NP-C」)之間的莫耳比介於 1 及 0.01 之間，較佳為介於 0.1 及 0.02 之間。莫耳比 Q/NP-C 超過 1 時，電性無機奈米粒子由分子 Q-Z 的官能化容易誘導空間位阻而使得所述奈米粒子無法完全官能化，其亦取決於奈米粒子的尺寸。對於莫耳比 Q/NP-C 小於 0.01 時，分子 Q-Z 不具有足夠的量以提供足夠的鋰離子傳導性，其亦取決於粒徑。在官能化的過程中使用大量的 Q-Z 會造

成不必要的 Q-Z 的消耗。

【0131】 使用質量濃度介於 0.1% 及 50% 之間(較佳為介於 5% 及 25%，更佳為於 10%)之無機奈米粒子的膠體懸浮液進行無機奈米粒子的官能基化。在高濃度時，會有橋接(bridging)以及無法進入欲官能化的表面的風險(沉澱或未官能化或官能化差的風險)。較佳地，無機奈米粒子分散於液相中，例如水或乙醇。

【0132】 此反應可進行於任何能溶解分子 Q-Z 之合適的溶劑中。

【0133】 根據分子 Q-Z，可藉由調整反應溫度及時間以及所使用的溶劑來使官能化條件最佳化。在將 Q-Z 溶液添加至電解質奈米粒子的膠體懸浮液之後，將反應介質在攪拌下放置 0 至 24 小時(較佳為 5 分鐘至 12 小時，更佳為 0.5 小時至 2 小時)，而使得至少一部分(較佳為全部)的分子 Q-Z 可接枝於無機奈米粒子的表面。可以加熱進行官能化，較佳為在 20°C 及 100°C 之間的溫度。反應介質的溫度必須適於官能化分子 Q-Z 的選擇。

【0134】 這些經官能化的奈米粒子因此具有無機材料之核及 PEO 之核。殼的厚度通常可為 1 nm 及 100 nm 之間，厚度可在使用氧化鈦(RuO_4)標記聚合物之後藉由穿透式電子顯微鏡來確定。

【0135】 有利地，因此官能化的奈米粒子接著使用連續離心循環及再分散及/或藉由切向過濾(tangential filtration)來純化。

【0136】 在將經官能化的無機奈米粒子再分散後，懸浮液可藉由任何合適的方式重新濃縮直到獲得所需的乾萃提取物。

【0137】 有利地，以 PEO 官能化之無機奈米粒子的懸浮液的乾萃取物包含 40%以上(體積)之固體電解質材料，較佳為 60%以上，更佳為 70%以上之固體電解質材料。

【0138】 可藉由任何合適的方式進行以有機殼-核型奈米粒子製成之層體在其沉積後的緻密化，較佳的方法如下：

【0139】 a)透過任何接機械方式，尤其透過機械壓縮，較佳為單軸壓縮；

【0140】 b)藉由熱壓縮，亦即藉由在壓力下的熱處理。最佳溫度密切取決於所沉積材料之化學組成，亦取決於粒徑及層體的緊密度。為了防止所沉積之粒子的表面汙染及氧化，較佳為維持受控的氣氛。

【0141】 有利地，壓縮進行於受控的氣氛以及介於環境溫度與所使用之聚合物(通常為 PEO)的熔點之間的溫度，熱壓縮可進行於介於環境溫度(約 20°C)及約 300°C 之間的溫度，但較佳為不超過 200°C(或更佳為不超過 100°C)，以防止 PEO 降解。

【0142】 如上所述，有機殼之優點之一為殼的展性，PEO 為在相對低的壓力下容易變形的聚合物的一示例。因此，可僅透過機械壓縮(施加機械壓力)來將透過如 PEO 之聚合物官能化電子絕緣體或電解質的奈米粒子緻密化。有利地，壓縮進行於 20°C 至 200°C 之數量級的溫度下以及 10 MPa 及 500 MPa 之間的壓力範圍，較佳為 50 MPa 及 200 MPa 之間。

【0143】 在界面處，PEO 為非晶質並確保固體電解質粒子之

間的良好離子接觸。因此即使在沒有液態電解質的情況下 PEO 仍可傳導鋰離子，PEO 同時為電子絕緣體。這有利於在低溫下組裝鋰離子電池，因此限制在電解質及電極之間的界面處相互擴散的風險。

【0144】 在鋰離子電池中，在緻密化後所獲得之電解質層的厚度可小於 10 μm ，較佳為小於 6 μm ，較佳為小於 5 μm ，以限制電池的厚度及重量而不降低其性能。

【0145】 使用根據本發明之方法沉積裝置中的層體，層體亦包含中孔層

【0146】 根據本發明之方法可沉積電化學或其他裝置(鋰離子電池)中的無機緻密層。在這些裝置中，所述緻密層可執行陽極或陰極或電極的功能，這些裝置可包含多個根據本發明之無機緻密層。這些裝置可為「全固態」類型，緻密層僅具有非常低的孔隙率。根據本發明之變化，裝置亦包含至少一多孔無機層。

【0147】 根據本發明之變化，「多孔無機層」(較佳為中孔)可使用奈米粒子聚集體或團聚體之懸浮液，較佳為包含奈米粒子團聚體的濃縮懸浮液，以選自由以下形成之群組之方法來沉積：電泳、較佳選自噴墨印刷及快乾印刷之印刷方法以及較佳選自輥塗、簾塗、刮刀塗布、狹縫式塗布、浸塗之塗布方法。

【0148】 更具體而言，使用包含至少一無機材料之奈米粒子的聚集體或團聚體的膠體懸浮液，其平均初級直徑 D_{50} 為 2 nm 及 100 nm 之間，較佳為 2 nm 及 60 nm 之間，所述聚集體或團聚體

2021TWP3889

的平均直徑 D_{50} 通常為 50 nm 及 300 nm 之間(較佳為 100 nm 及 200 nm 之間)。接著，將因此獲得之層體乾燥，並透過加壓及/或加熱將層體固結，以獲得多孔層，較佳為中孔無機層。此方法尤其有利於由電解質材料形成的奈米粒子。

【0149】 中孔層可沉積於使用本發明之方法所沉積之緻密層上，或是所述緻密層沉積於使用上述方法所製備之中孔層上。

【0150】 為了使所述多孔層可實現電解質的功能，必須浸漬於可移動陽離子載體液，在鋰離子電池的情況下，陽離子為鋰陽離子。此鋰離子載體相較佳選自由以下形成之群組：

由至少一非質子溶劑及至少一鋰鹽組成之電解質；

由至少一離子液體或離子多液體 (polyliquid) 及至少一鋰鹽組成之電解質；

至少一非質子溶劑及至少一離子液體或離子多液體及至少一鋰鹽的混合物；

透過添加至少一鋰鹽提供離子導體的聚合物；以及

透過添加液體電解質於聚合物相或中孔結構提供離子導體的聚合物，

其中所述聚合物較佳選自由以下形成之群組：聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、聚二甲基矽烷、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯、PVDF-六氟丙烯。

【0151】 製造鋰離子微電池的示例

【0152】 以下描述使用根據本發明之層體製造鋰離子微電池

的方法。

【0153】 a)使用根據本發明之沉積方法製備電極

【0154】 沉積使用上述於「透過浸塗沉積緻密電極層」之章節所述方法獲得之第一緻密 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極。使用相似的方法沉積第二緻密 LiMn_2O_4 電極。

【0155】 各在這兩個電極上接著沉積 Li_3PO_4 團聚體之薄中孔膜，在電池中作為分隔膜，其如下述製備。

【0156】 b)沉積分隔層

【0157】 使用下述之兩個溶液製備 Li_3PO_4 奈米粒子懸浮液：首先，將 45.76 g 之 $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解於 448 ml 之水中，接著在劇烈攪拌下將 224 ml 之乙醇添加至介質中，以獲得溶液 A。接著，將 16.24 g 之 H_3PO_4 (在水中為 85 wt%)稀釋於 422.4 ml 之水中，接著將 182.4 ml 之乙醇添加至此溶液，以獲得第二溶液，以下稱為溶液 B。溶液 B 接著在劇烈攪拌下添加至溶液 A。

【0158】 將所獲得之在混合時形成的氣泡消失後而完全澄清的溶液在 Ultraturrax™型均質器的作用下添加至 4.8 公升之丙酮以使介質均勻。可立即觀察到懸浮於液相的白色沉澱。

【0159】 將反應介質均質化 5 分鐘，接著在磁石攪拌下維持 10 分鐘。將整體靜置 1 至 2 小時。移除上清液，接著將剩下的懸浮液以 6000 g 離心 10 分鐘。接著，添加 1.2 l 之水以回溶沉澱物(使用聲極或磁石攪拌)。接著使用乙醇進行兩次額外的清洗。在劇烈攪拌下，將 15 ml 之 1 g/ml 雙(2-(甲基丙烯醯氧基氧基))磷酸

乙酯添加至乙醇中的膠體懸浮液並獲得。懸浮液因此變得更穩定。接著使用聲極將懸浮液進行超音波處理。接著將懸浮液以 6000 g 離心 10 分鐘。接著將沉澱物再分散於 1.2 l 之乙醇，接著以 6000 g 離心 10 分鐘。將因此獲得之沉澱物再分散於 900 ml 之乙醇，以獲得能夠進行電泳沉積的 15 g/l 之懸浮物。

【0160】 接著獲得由 10 nm 之初級 Li_3PO_4 粒子組成之約 200 nm 之團聚物懸浮於乙醇中。

【0161】 接著藉由電泳在先前製備之陽極和陰極的表面沉積 Li_3PO_4 之多孔薄層，其中陽極和陰極藉由對先前所獲得之 Li_3PO_4 奈米粒子懸浮液施加 20 V/cm 之電場 90 秒鐘以獲得約 2 μm 之層體而製備而得。此層體接著在 120°C 下風乾，接著對此乾燥之層體在 350°C 進行鍛燒處理 120 分鐘，以移除任何微量的有機殘留物。

【0162】 c)組合電極與分隔件

【0163】 在先前製備之各電極($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 及 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)沉積 2 μm 之多孔 Li_3PO_4 之後，將兩個子系統堆疊使得 Li_3PO_4 薄膜接觸。此堆疊體接著在兩平板之間於真空中熱壓。為此，堆疊體首先置於 5 MPa 之壓力下，接著於 10^{-3} bar 真空乾燥 30 分鐘。加壓板以 0.4°C/秒鐘之速率加熱於 550°C。在 550°C 下，堆疊體接著於 45 MPa 之壓力下熱壓縮 20 分鐘，接著將系統冷卻至環境溫度。接著，將此組合於真空中(10 mbar)在 120°C 下乾燥 48 小時。

【0164】 d)由液體電解質浸漬分隔件

2021TWP3889

【0165】 接著透過浸於包含 PYR14TFSI 及 0.7 M LiTFSI 之電解液將此組合於無水氣氛中浸漬。PYR14TFSI 為 1-丁基-1-甲基吡咯啶鎊雙(三氟甲磺醯基)亞胺之標準縮寫。LITFSI 為雙三氟甲磺醯基亞胺鋰(CAS No.: 90076-65-6)之標準縮寫。此離子溶液透過毛細作用立即進入分隔件的孔隙中。此系統的兩端各保持浸漬於電解質混合物滴液中 5 分鐘。

【0166】 應注意在工業製造方法中，浸漬在封裝電池後進行，再製造電子接觸元件。

【0167】 通常，根據本發明之電池可為鋰離子微電池。尤其，其可被設計並縮放為具有小於或等於 1 毫安培·小時(mA h)之電容(通常稱為「微電池」)。通常，微電池被設計為相容於微電子製造方法。

【0168】 可使用以下製造微電池：

僅根據本發明之「全固態」型層體，亦即，沒有浸漬液相或糊相(所述液相或糊相任選地為能夠作為電解質的鋰離子傳導介質)，

或是，根據本發明之電極及中孔「全固態」型分隔件，其浸有液相或糊相，通常為鋰離子傳導介質，其自發地進入層體內部且不再離開層體，使得層體可視為「準固體」，

或是，根據本發明之電極及經浸漬的多孔分隔件(亦即，具有開放孔之晶格的層體，其可浸有液相或糊相，其賦予這些層體濕潤特性)。

2021TWP3889

【0169】 本發明之不同的態樣

【0170】 由本說明書可清楚理解本發明具有多個態樣、特徵及特徵的結合，其將於以下概略說明。

【0171】 本發明之第一態樣為製造緻密層的方法，其包含以下步驟：

提供基材以及無機材料 P 的非團聚奈米粒子的懸浮液；

使用材料 P 的初級奈米粒子的懸浮液在基材上沉積層體；

乾燥所獲得之層體；

藉由機械壓縮及/或熱處理將經乾燥的層體緻密化；

其中第三及第四步驟至少部分地同時進行或在溫度上升時進行；

其中材料 P 的非團聚奈米粒子的懸浮液包含具有粒度分布之材料 P 的奈米粒子，尺寸由其 D_{50} 值表示，

其中：

粒度分布包含第一尺寸 D1 之材料 P 的奈米粒子以及第二尺寸 D2 之材料 P 的奈米粒子，第一尺寸 D1 介於 20 nm 及 50 nm 之間，第二尺寸 D2 之 D_{50} 值比第一尺寸 D1 之 D_{50} 值小至少五倍。

【0172】 根據另一態樣，材料 P 的奈米粒子的粒度分布的平均尺寸小於 50 nm 且標準差與平均尺寸之比大於 0.6。

【0173】 根據第一態樣的第一變化，所述材料 P 的非團聚奈米粒子的懸浮液包含第一尺寸 D1 之材料 P 的奈米粒子以及第二尺寸 D2 之材料 P 的奈米粒子，其中第一尺寸 D1 介於 20 nm 及

50 nm 之間，第二尺寸 D2 之 D_{50} 值比第一尺寸 D1 之 D_{50} 值小至少五倍，所述第一尺寸 D1 的粒子佔奈米粒子之總質量的 50 及 75% 之間。較佳地，第二群體的平均直徑為最大奈米粒子群體的至少五分之一，較佳為至少十二分之一。

【0174】 根據第一態樣的第二變化，其亦相容於第一變化，使用第一尺寸 D1 之奈米粒子的單分散懸浮液獲得所述材料 P 的非團聚奈米粒子的懸浮液。

【0175】 根據第一態樣的第三變化，其亦相容於第一及第二變化，使用單分散懸浮液獲得第二尺寸 D2 之奈米粒子的懸浮液。

【0176】 根據第一態樣的第四變化，其亦相容於第一、第二及第三變化，使用兩種尺寸群體之奈米粒子的混合，而使得最大粒度分布的平均直徑不超過 100 nm，較佳為不超過 50 nm。較佳地，最大奈米粒子之第一群體的粒度分布的 σ/R_{mean} 比小於 0.6。

【0177】 在此變化的第一子變化中，較佳地，最大奈米粒子之群體佔沉積物之乾萃取物的 50% 及 75% 之間，第二奈米粒子群體佔沉積物之乾萃取物的 50% 及 25% 之間(這些百分比表示為相對沉積物中奈米粒子的總質量的質量百分比)。

【0178】 在第四變化的第二子變化中，第二群體之粒子的平均直徑比最大奈米粒子群體小至少五倍，第二群體的平均直徑較佳為最大奈米粒子之群體的至少五分之一，較佳為至少十二分之一。較佳地，第二群體的粒度分布之 σ/R_{mean} 比小於 0.6。

【0179】 根據第一態樣的第五變化，其亦相容於第一至第四

變化，為了沉積緻密層，使用選自以下方法：印刷技術(尤其是噴墨及快乾印刷)、電泳技術以及塗布技術(尤其是輥塗、簾塗、刮刀塗布、浸塗或狹縫式塗布)。

【0180】 根據第一態樣之第六變化，其亦相容於第一至第五變化，懸浮液於 20°C 的黏度為 20 cP 及 2000 cP 之間。

【0181】 根據第一態樣之第七變化，其亦相容於第一至第六變化，材料 P 為無機材料，較佳選自由下列形成之群組：

【0182】 陰極材料，較佳選自由下列形成之群組：

【0183】 氧化物： LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (其中 $0 < x < 0.15$)、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ (其中 X 選自 Al、Fe、Cr、Co、Rh、Nd、其他稀土族元素(例如 Sc、Y、Lu、La、Ce、Pr、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb)，且 $0 < x < 0.1$)、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (其中 $\text{M} = \text{Er、Dy、Gd、Tb、Yb、Al、Y、Ni、Co、Ti、Sn、As、Mg}$ 或這些元素的混合，且 $0 < x < 0.4$)、 LiFeO_2 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (其中 $0 \leq x < 0.15$)、 $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ (其中 $x+y+z = 10$)；

【0184】 磷酸鹽： LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ；通式為 $\text{LiMM}'\text{PO}_4$ 之磷酸鹽(其中 M 及 M' ($\text{M} \neq \text{M}'$) 選自 Fe、Mn、Ni、Co、V)；

【0185】 以下硫屬化物的所有鋰化型態： V_2O_5 、 V_3O_8 、 TiS_2 、氧硫化鈦(TiO_yS_z ，其中 $z=2-y$ 且 $0.3 \leq y \leq 1$)、氧硫化鎢(WO_yS_z ，其中 $0.6 < y < 3$ 且 $0.1 < z < 2$)、 CuS 、 CuS_2 ，較佳為 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (其

中 $0 < x \leq 2$)、 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ (其中 $0 < x \leq 1.7$)、 Li_xTiS_2 (其中 $0 < x \leq 1$)、
 氧硫化鈦鋰($\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ ，其中 $z = 2-y$ 且 $0.3 \leq y \leq 1$)、 $\text{Li}_x\text{WO}_y\text{S}_z$ 、
 Li_xCuS 、 Li_xCuS_2 ；

【0186】 陽極材料，較佳選自由下列形成之群組：

【0187】 碳奈米管、石墨烯、石墨；

【0188】 鋰化磷酸鐵(通式 LiFePO_4)；

【0189】 混合矽錫的氧氮化物(通式 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ ，其中 $a > 0$ 、
 $b > 0$ 、 $a+b \leq 2$ 、 $0 < y \leq 4$ 、 $0 < z \leq 3$) (亦稱為 SiTON)，尤其是
 $\text{SiSn}_{0.87}\text{O}_{1.2}\text{N}_{1.72}$ ；以及氧氮碳化物(通式 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ ，其中 $a >$
 0 、 $b > 0$ 、 $a+b \leq 2$ 、 $0 < c < 10$ 、 $0 < y < 24$ 、 $0 < z < 17$)；

【0190】 氮化物： Si_xN_y (尤其是 $x=3$ 且 $y=4$)、 Sn_xN_y (尤其是
 $x=3$ 且 $y=4$)、 Zn_xN_y (尤其是 $x=3$ 且 $y=2$)、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (其中， $\text{M}=\text{Co}$
 時 $0 \leq x \leq 0.5$ ， $\text{M}=\text{Ni}$ 時 $0 \leq x \leq 0.6$ ， $\text{M}=\text{Cu}$ 時 $0 \leq x \leq 0.3$)、 Si_{3-x}
 M_xN_4 (其中 $\text{M}=\text{Co}$ 或 Fe 且 $0 \leq x \leq 3$)；

【0191】 氧化物： SnO_2 、 SnO 、 Li_2SnO_3 、 SnSiO_3 、 Li_xSiO_y ($x \geq$
 0 且 $2 > y > 0$)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 TiNb_2O_7 、 Co_3O_4 、 $\text{SnB}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.9}$ 及 TiO_2 ；

【0192】 複合氧化物：包含介於 0 質量%及 10 質量%之碳的
 TiNb_2O_7 ，碳較佳為選自石墨烯及碳奈米管；

【0193】 電解質材料，較佳選自由下列形成之群組：

【0194】 通式 $\text{Li}_d\text{A}^1_x\text{A}^2_y(\text{TO}_4)_z$ 之石榴石(garnet)，其中 A^1 表
 示氧化態為+II的陽離子，較佳為 Ca 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Fe 、 Mn 、 Zn 、
 Y 、 Gd ， A^2 表示氧化態為+III的陽離子，較佳為 Al 、 Fe 、 Cr 、 Ga 、
 2021TWP3889

Ti、La，(TO₄)表示陰離子，其中 T 為氧化態為+IV 的原子，位於氧原子形成的四面體的中心，TO₄ 有利地表示矽酸根或鋇酸根陰離子，已知全部或部分之氧化態為+IV 的元素 T 可被氧化態為+III 或+V 的原子取代，例如 Al、Fe、As、V、Nb、In、Ta，已知 d 介於 2 及 10 之間，較佳為介於 3 及 9 之間，更佳為介於 4 及 8 之間，x 介於 2.6 及 3.4 之間(較佳為介於 2.8 及 3.2)，y 介於 1.7 及 2.3 之間(較佳為介於 1.9 及 2.1 之間)，z 介於 2.9 及 3.1 之間；

【0195】 較佳地選自以下之石榴石： $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{5.5}\text{La}_3\text{Nb}_{1.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (其中 M = Nb 或 Ta 或這兩個元素的混合)、 $\text{Li}_{7-x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ ，M = Nb 或 Ta 或這兩個元素的混合)、 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 2$ ，M = Al、Ga 或 Ta 或這些元素之二者或三者的混合)；

【0196】 鋰化磷酸鹽，較佳為選自以下 NaSICON 類型的鋰化磷酸鹽： Li_3PO_4 、 LiPO_3 、 $\text{Li}_3\text{Al}_{0.4}\text{Sc}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (稱為「LASP」)、 $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ (其中 $1.8 < x < 2.3$)、 $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.25$)、 $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ (其中 M=Al 或 Y， $0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 M = Al、Y、Ga 或這三個元素的混合， $0 \leq x \leq 0.8$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.8$ ， $0 \leq y \leq 1$ ，M = Al、Y 或這兩個元素的混合)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 M = Al、Y 或這兩個元素的混合， $0 \leq x \leq 0.8$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ ，稱為「LATP」)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ ，稱為「LAGP」)、

2021TWP3889

$\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.6$, $\text{M} = \text{Al}$ 、 Ga 、 Y 或這些元素之二者或三者的混合)、 $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (其中 $\text{M} = \text{Al}$ 及/或 Y , $\text{Q} = \text{Si}$ 及/或 Se , $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (其中 $\text{M} = \text{Al}$ 、 Y 、 Ga 或這三個元素的混合, $\text{Q} = \text{Si}$ 及/或 Se , $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0.6$, $\text{M} = \text{Al}$ 、 Y 或這兩個元素的混合, $\text{Q} = \text{Si}$ 及/或 Se)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.25$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.25$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$, $\text{M}^3 = \text{Cr}$ 、 V 、 Ca 、 B 、 Mg 、 Bi 及/或 Mo , $\text{M} = \text{Sc}$ 、 Sn 、 Zr 、 Hf 、 Se 、 Si 或這些元素的混合)或 $\text{Li}_{1+2x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.25$);

【0197】 鋰化硼酸鹽,較佳為選自以下: $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ (其中 $\text{M} = \text{Al}$ 或 Y , $0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ (其中 $\text{M} = \text{Al}$ 、 Y 、 Ga 或這三個元素的混合, $0 \leq x \leq 0.8$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1$, $\text{M} = \text{Al}$ 或 Y)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ (其中 $\text{M} = \text{Al}$ 、 Y 或這兩個元素的混合, $0 \leq x \leq 0.8$)、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;

【0198】 氧氮化物,較佳為選自以下: $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ (其中 $0 < x < 4$)或 $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ (其中 $0 < x < 3$);

【0199】 基於鋰及氧氮化磷的鋰化化合物,稱為「LiPON」,以 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ 之形式,其中 $x \sim 2.8$ 、 $2y+3z \sim 7.8$ 且 $0.16 \leq z \leq 0.4$,

尤其為 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ ，以及化合物 $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ ，其中 $2x+3y+2z = 5 = w$ ，或是化合物 $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ ，其中 $3.2 \leq x \leq 3.8$ 、 $0.13 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $2.9 \leq w \leq 3.3$ ，或是以 $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ 形式之化合物，其中 $5x+3y=5$ 、 $2u+3v+2w=5+t$ 、 $2.9 \leq t \leq 3.3$ 、 $0.84 \leq x \leq 0.94$ 、 $0.094 \leq y \leq 0.26$ 、 $3.2 \leq u \leq 3.8$ 、 $0.13 \leq v \leq 0.46$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ ；

【0200】 基於鋰的磷化物或氧氮硼化物之材料，分別稱為「LiPON」及「LIBON」，亦任選地包含矽、硫、鋯、鋁或是鋁、硼、硫及/或矽之組合，以及基於氧氮磷化鋰之硼化物材料；

【0201】 基於鋰的氧氮磷矽化物之鋰化化合物，稱為「LiSiPON」，尤其是 $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.28}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.0}$ ；

【0202】 以下類型的氧氮化鋰：LiBON、LiBSO、LiSiPON、LiSON、thio-LiSiCON、LiPONB (其中 B、P 及 S 分別表示硼、磷及硫)；

【0203】 以下類型的氧氮化鋰：LiBSO，例如 $(1-x)\text{LiBO}_{2-x}\text{Li}_2\text{SO}_4$ ，其中 $0.4 \leq x \leq 0.8$ ；

【0204】 鋰的氧化物，較佳選自： $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ (其中 $\text{A} = \text{Sc}$ 、 Y 、 Al 、 Ga 且 $1.4 \leq x \leq 2$)、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 或 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.16$)(LLTO)；

【0205】 矽酸鹽，較佳選自 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 、 LiAlSiO_4 、 Li_4SiO_4 、 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ；

【0206】 反鈣鈦礦型(anti-perovskite type)固態電解質，選自： Li_3OA (其中 A 為鹵化物或鹵化混合物，較佳為選自下列至少一元
2021TWP3889

素：F、Cl、Br、I 或這些元素之二或三或四者之混合； $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ (其中 $0 < x \leq 3$ ，M 為二價金屬，較佳為選自下列至少一元素：Mg、Ca、Ba、Sr 或這些元素之二或三或四者之混合，A 為鹵化物或鹵化混合物，較佳為選自下列至少一元素：F、Cl、Br、I 或這些元素之二或三或四者之混合； $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ (其中 $0 \leq x \leq 3$ ， M^3 為三價金屬，A 為鹵化物或鹵化混合物，較佳為選自下列至少一元素：F、Cl、Br、I 或這些元素之二或三或四者之混合；或是 $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$ (其中 X 及 Y 為如上所述關於 A 之鹵化物，且 $0 \leq z \leq 1$)；

【0207】 化合物 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{Ti}_{2.94}$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ 、 LiAlGaSPO_4 ；

【0208】 基於以下的化學式： Li_2CO_3 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$ 、 P_2S_3 、 Li_2S 、 Li_3N 、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $\text{M} = \text{Ge}$ 、 Ti 及/或 Hf ，且 $0 < x < 1$)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ 且 $0 \leq y \leq 1$)。

【0209】 根據第一態樣的第八變化，其亦相容於第一至第七變化，無機材料 P 的奈米粒子包含由核及殼組成之奈米粒子，核由無機材料 P 形成，殼由另一材料形成，另一材料較佳為有機材料，更佳為聚合材料。

【0210】 在第八變化的第一子變化中，殼由電子導體材料形成。

2021TWP3889

【0211】 在第八變化的第二子變化中，殼由電子絕緣體及陽離子導體形成，尤其是鋰離子導體。

【0212】 在第八變化的第三子變化中，殼由電子導體及陽離子導體形成，尤其是鋰離子導體。

【0213】 根據第一態樣的第九變化，其亦相容於第一至第八變化，藉由沉澱在懸浮液中製備無機材料 P 的奈米粒子(或是，在第八變化的情況下，核由無機材料 P 的奈米粒子製成)。

【0214】 本發明的第二態樣為製造鋰離子電池中之至少一緻密層的方法，所述製造緻密層的方法為根據本發明第一態樣之方法，以及關於本發明第一態樣所述之所有變化和子變化。

【0215】 根據第二態樣的第一變化，選擇材料 P 而使得緻密層可作為鋰離子電池中的陽極。

【0216】 根據第二態樣的第二變化，選擇材料 P 而使得緻密層可作為鋰離子電池中的陰極。

【0217】 根據第二態樣的第三變化，其亦相容於第一及第二變化，選擇材料 P 而使得緻密層可作為鋰離子電池中的電解質。

【0218】 本發明的第三態樣為製造鋰離子電池中之至少一緻密層的方法，所述緻密層可使用根據本發明第一態樣以及關於本發明第一態樣所述之所有變化和子變化而獲得。

【0219】 根據第三態樣的第一變化，選擇材料 P 而使得緻密層可作為鋰離子電池中的陽極。

【0220】 根據第三態樣的第二變化，其亦相容於第一變化，選

2021TWP3889

擇材料 P 而使得緻密層可作為鋰離子電池中的陰極。

【0221】 根據第三態樣的第三變化，其亦相容於第一及第二變化，選擇材料 P 而使得緻密層可作為鋰離子電池中的電解質。

【0222】 本發明的第四態樣為製造鋰離子電池的方法，所述電池包含至少一緻密電極，緻密電極使用根據本發明第一態樣以及關於本發明第一態樣所述之所有變化和子變化來沉積而得，其中亦沉積用以形成分隔件的多孔層，較佳為使用根據本發明第一態樣之第七變化的電解質材料。

【0223】 根據第四態樣的第一變化，多孔層為中孔層，較佳為具有 25% 及 75% 之間的中孔體積，更佳為 30% 及 60% 之間。

【0224】 根據第四態樣的第二變化，其亦相容於第一變化，用以沉積多孔層的方法較佳為選自由下列形成之群組的方法：電泳、較佳選自噴墨印刷及快乾印刷之印刷方法以及較佳選自輥塗、簾塗、刮刀塗布、狹縫式塗布、浸塗之塗布方法，已知在任何情況下，使用奈米粒子聚集體或團聚體的懸浮液進行沉積。

【0225】 根據第四態樣的第三變化，其亦相容於第一及第二變化，使用包含奈米粒子團聚體的濃縮懸浮液沉積多孔層。

【0226】 根據第四態樣的第四變化，其亦相容於第一、第二及第三變化，使用膠體懸浮液沉積包含至少一無機材料之奈米粒子的聚集體或團聚體的多孔層，奈米粒子的平均初級直徑 D_{50} 介於 2 nm 及 100 nm 之間，較佳為 2 nm 及 60 nm 之間，聚集體或團聚體的平均直徑 D_{50} 通常為 50 nm 及 300 nm 之間，較佳為 100 nm

2021TWP3889

及 200 nm 之間。

【0227】 根據第四態樣的第五變化，其亦相容於第一至第四變化，將因此獲得之層體乾燥，並透過加壓及/或加熱將層體固結，以獲得多孔層，較佳為無機中孔層。

【0228】 根據第四態樣的第六變化，其亦相容於第一至第五變化，多孔層沉積於緻密層上。

【0229】 根據第四態樣的第七變化，其亦相容於第一至第六變化，緻密層沉積於中孔層上。

【0230】 根據第四態樣的第八變化，其亦相容於第一至第七變化，第二電極層沉積於多孔層上。

【0231】 根據第八變化的第一子變化，第二電極層為緻密電極，其使用根據本發明第一態樣之方法沉積。

【0232】 根據第八變化的第二子變化，第二電極層為多孔電極，較佳由根據用以製備關於本發明第四態樣之多孔分隔層的方法製備而成，尤其是第一至第五變化，分隔件材料由適當的電極材料取代，較佳為使用根據本發明第一態樣之第七變化的陽極材料或陰極材料。

【0233】 根據第四態樣的第九變化，其亦相容於第一至第八變化，多孔分隔層浸漬有可移動鋰離子載體液，其選自由以下形成之群組：

由至少一非質子溶劑及至少一鋰鹽組成之電解質；

由至少一離子液體或離子多液體 (polyliquid) 及至少一鋰鹽組

成之電解質；

至少一非質子溶劑及至少一離子液體或離子多液體及至少一鋰鹽的混合物；

透過添加至少一鋰鹽提供離子導體的聚合物；以及

透過添加液體電解質於聚合物相或中孔結構提供離子導體的聚合物，

聚合物較佳選自由以下形成之群組：聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、聚二甲基矽烷、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯、PVDF-六氟丙烯。

【0234】 本發明之第五態樣為能使用根據本發明第一態樣以及關於第一態樣所述之所有變化及子變化之方法而獲得之緻密層。

【0235】 根據第五態樣的第一變化，選擇材料 P 而使得緻密層可作為鋰離子電池中的陽極。

【0236】 根據第五態樣的第二變化，其亦相容於第一變化，選擇材料 P 而使得緻密層可作為鋰離子電池中的陰極。

【0237】 根據第五態樣的第三變化，其亦相容於第一及第二變化，選擇材料 P 而使得緻密層可作為鋰離子電池中的電解質。

【0238】 根據第五態樣的第四變化，其亦相容於第一、第二及第三變化，緻密層具有至少 90%理論密度的密度，較佳為至少 95%理論密度，更佳為至少 96%理論密度，最佳為至少 97%理論密度。

【0239】 本發明之第六態樣為能使用根據本發明第一態樣以
2021TWP3889

及關於第一態樣所述之所有變化及子變化之方法而獲得之鋰離子電池中的緻密層。

【0240】 根據第六態樣的第一變化，選擇材料 P 而使得緻密層可作為鋰離子電池中的陽極。

【0241】 根據第六態樣的第二變化，其亦相容於第一變化，選擇材料 P 而使得緻密層可作為鋰離子電池中的陰極。

【0242】 根據第六態樣的第三變化，其亦相容於第一及第二變化，選擇材料 P 而使得緻密層可作為鋰離子電池中的電解質。

【0243】 本發明之第七態樣為電容不超過 1 mA h 的鋰離子電池，於此稱為「微電池」，包含根據本發明第五態樣以及關於本發明第五態樣所述之所有變化及子變化之至少一緻密層。

【0244】 根據第七態樣的第一變化，微電池包含陽極，陽極為根據本發明第五態樣之緻密層。

【0245】 根據第七態樣的第二變化，微電池包含陰極，陰極為根據本發明第五態樣之緻密層。

【0246】 根據第七態樣的第三變化，微電池包含陽極及陰極，陽極及陰極為根據本發明第五態樣之緻密層。

【0247】 根據第七態樣的第四變化，微電池包含陽極、陰極及電解質，陽極、陰極及電解質為根據本發明第五態樣之緻密層。

【0248】 根據本發明第七態樣的第四變化，其亦相容於其第一至第三變化，微電池包含分隔件，分隔件為根據本發明第四態樣之多孔層。

2021TWP3889

【符號說明】

【0249】 無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種製造緻密層的方法，包含以下步驟：

(i) 提供一基材以及多個材料 P 的非團聚奈米粒子的一懸浮液；

(ii) 使用該些材料 P 的非團聚奈米粒子的該懸浮液在該基材上沉積一層體；

(iii) 乾燥所獲得之該層體；以及

(iv) 藉由機械壓縮及/或熱處理將經乾燥的該層體緻密化；

其中步驟 (iii) 及步驟 (iv) 可至少部分地同時進行或在溫度上升時進行，

其中該些材料 P 的非團聚奈米粒子的該懸浮液包含具有一粒度分布之多個材料 P 的奈米粒子，尺寸由其 D_{50} 值表示，

其中：

該粒度分布包含多個第一尺寸 D1 之材料 P 的奈米粒子以及多個第二尺寸 D2 之材料 P 的奈米粒子，第一尺寸 D1 介於 20 奈米 (nm) 及 50 nm 之間，第二尺寸 D2 之 D_{50} 值比該第一尺寸 D1 之 D_{50} 值小至少五倍；或者

該些材料 P 的奈米粒子的該粒度分布的平均尺寸小於 50 nm 且標準差與該平均尺寸之比大於 0.6。

【請求項2】 如請求項 1 所述之方法，其中該些材料 P 的非團聚奈米粒子的該懸浮液包含該些第一尺寸 D1 之材料 P 的奈米粒子以及該些第二尺寸 D2 之材料 P 的奈米粒子，第一尺寸 D1 介於

於 20 nm 及 50 nm 之間，第二尺寸 D2 之 D_{50} 值比該第一尺寸 D1 之 D_{50} 值小至少五倍，該些第一尺寸 D1 之材料 P 的奈米粒子佔奈米粒子的總質量之 50% 及 75% 之間。

【請求項 3】 如請求項 1 或 2 所述之方法，其中該些材料 P 的非團聚奈米粒子的該懸浮液係使用該些第一尺寸 D1 之材料 P 的奈米粒子的單分散懸浮液來獲得。

【請求項 4】 如請求項 1 或 2 所述之方法，其中該些第二尺寸 D2 之材料 P 的奈米粒子的懸浮液係使用單分散懸浮液來獲得。

【請求項 5】 如請求項 1 或 2 所述之方法，其中緻密層的沉積係藉由浸塗法、噴墨印刷法、輥塗法、簾塗法或刮刀塗布法透過電泳進行。

【請求項 6】 如請求項 1 或 2 所述之方法，其中該懸浮液於 20°C 的黏度為 20 釐泊 (cP) 及 2000 cP 之間。

【請求項 7】 如請求項 1 或 2 所述之方法，其中材料 P 為無機材料。

【請求項 8】 如請求項 7 所述之方法，其中該無機材料選自由下形成之群組：

氧化物： LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (其中 $0 < x < 0.15$)、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ (其中 X 選自 Al、Fe、Cr、Co、Rh、Nd、其他稀土族元素 (例如 Sc、Y、Lu、La、Ce、Pr、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb)，且 $0 < x < 0.1$)、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (其中 $\text{M} = \text{Er、Dy、Gd、Tb、Yb、Al、Y、Ni}$ 、
2021TWP3889

Co、Ti、Sn、As、Mg 或這些元素的混合，且 $0 < x < 0.4$)、 LiFeO_2 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (其中 $0 \leq x < 0.15$)、 $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ (其中 $x+y+z=10$)；

磷酸鹽： LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ；
通式為 $\text{LiMM}'\text{PO}_4$ 之磷酸鹽(其中 M 及 M' (M ≠ M') 選自 Fe、Mn、Ni、Co、V)；

以下硫屬化物的所有鋰化型態： V_2O_5 、 V_3O_8 、 TiS_2 、氧硫化鈦(TiO_yS_z ，其中 $z=2-y$ 且 $0.3 \leq y \leq 1$)、氧硫化鎢(WO_yS_z ，其中 $0.6 < y < 3$ 且 $0.1 < z < 2$)、 CuS 、 CuS_2 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (其中 $0 < x \leq 2$)、 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ (其中 $0 < x \leq 1.7$)、 Li_xTiS_2 (其中 $0 < x \leq 1$)、氧硫化鈦鋰($\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ ，其中 $z = 2-y$ 且 $0.3 \leq y \leq 1$)、 $\text{Li}_x\text{WO}_y\text{S}_z$ 、 Li_xCuS 、 Li_xCuS_2 ；

碳奈米管、石墨烯、石墨；

鋰化磷酸鐵(通式 LiFePO_4)；

混合矽錫的氧氮化物(通式 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ ，其中 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a+b \leq 2$ 、 $0 < y \leq 4$ 、 $0 < z \leq 3$) (亦稱為 SiTON)；以及氧氮碳化物(通式 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ ，其中 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a+b \leq 2$ 、 $0 < c < 10$ 、 $0 < y < 24$ 、 $0 < z < 17$)；

氮化物： Si_xN_y ($x=3$ 且 $y=4$)、 Sn_xN_y ($x=3$ 且 $y=4$)、 Zn_xN_y ($x=3$ 且 $y=2$)、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (其中，M=Co 時 $0 \leq x \leq 0.5$ ，M=Ni 時 $0 \leq x \leq 0.6$ ，M=Cu 時 $0 \leq x \leq 0.3$)、 $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$ (其中 M=Co 或 Fe 且 $0 \leq x \leq 3$)；

2021TWP3889

氧化物： SnO_2 、 SnO 、 Li_2SnO_3 、 SnSiO_3 、 Li_xSiO_y ($x \geq 0$ 且 $2 > y > 0$)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 TiNb_2O_7 、 Co_3O_4 、 $\text{SnB}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.9}$ 及 TiO_2 ；

複合氧化物：包含介於 0 質量%(質量百分比)及 10 質量%之碳的 TiNb_2O_7 ；

通式 $\text{Li}_d\text{A}^1_x\text{A}^2_y(\text{TO}_4)_z$ 之石榴石(garnet)，其中 A^1 表示氧化態為+II的陽離子， A^2 表示氧化態為+III的陽離子， (TO_4) 表示陰離子，其中 T 為氧化態為+IV的原子，位於氧原子形成的四面體的中心，已知 d 介於 2 及 10 之間，x 介於 2.6 及 3.4 之間，y 介於 1.7 及 2.3 之間，z 介於 2.9 及 3.1 之間；

選自以下之石榴石： $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{5.5}\text{La}_3\text{Nb}_{1.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (其中 $\text{M} = \text{Nb}$ 或 Ta 或這兩個元素的混合)、 $\text{Li}_{7-x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $\text{M} = \text{Nb}$ 或 Ta 或這兩個元素的混合)、 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 2$ ， $\text{M} = \text{Al}$ 、 Ga 或 Ta 或這些元素之二者或三者的混合)；

鋰化磷酸鹽；

鋰化硼酸鹽；

氧氮化物；

基於鋰及氧氮化磷的鋰化化合物，稱為「LiPON」，以 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ 之形式，其中 $x \sim 2.8$ 、 $2y+3z \sim 7.8$ 且 $0.16 \leq z \leq 0.4$ ，以及化合物 $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ ，其中 $2x+3y+2z = 5 = w$ ，或是化合物 $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ ，其中 $3.2 \leq x \leq 3.8$ 、 $0.13 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $2.9 \leq w \leq 3.3$ ，或是以 $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ 形式之化合物，其中 $5x+3y=5$ 、

$2u+3v+2w=5+t$ 、 $2.9 \leq t \leq 3.3$ 、 $0.84 \leq x \leq 0.94$ 、 $0.094 \leq y \leq 0.26$ 、 $3.2 \leq u \leq 3.8$ 、 $0.13 \leq v \leq 0.46$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ ；

基於鋰的磷化物或氧氮硼化物之材料，分別稱為「LiPON」及「LIBON」，亦任選地包含矽、硫、銦、鋁或是鋁、硼、硫及/或矽之組合，以及基於氧氮磷化鋰之硼化物材料；

基於鋰的氧氮磷矽化物之鋰化合物，稱為「LiSiPON」；

以下類型的氧氮化鋰：LiBON、LiBSO、LiSiPON、LiSON、thio-LiSiCON、LiPONB (其中 B、P 及 S 分別表示硼、磷及硫)；

以下類型的氧氮化鋰：LiBSO，例如 $(1-x)\text{LiBO}_{2-x}\text{Li}_2\text{SO}_4$ ，其中 $0.4 \leq x \leq 0.8$ ；

鋰的氧化物；

矽酸鹽；

反鈣鈦礦型 (anti-perovskite type) 固態電解質，選自： Li_3OA (其中 A 為鹵化物或鹵化混合物，為選自下列至少一元素：F、Cl、Br、I 或這些元素之二或三或四者之混合)； $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ (其中 $0 < x \leq 3$ ，M 為二價金屬，A 為鹵化物或鹵化混合物，為選自下列至少一元素：F、Cl、Br、I 或這些元素之二或三或四者之混合)； $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ (其中 $0 \leq x \leq 3$ ， M^3 為三價金屬，A 為鹵化物或鹵化混合物，為選自下列至少一元素：F、Cl、Br、I 或這些元素之二或三或四者之混合)；或是 $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$ (其中 X 及 Y 為如上所述關於 A 之鹵化物，且 $0 \leq z \leq 1$)；

化合物 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{Ti}_{2.94}$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ 、 LiAlGaSPO_4 ；以及

基於以下的化學式： Li_2CO_3 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$ 、 P_2S_3 、 Li_2S 、 Li_3N 、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $\text{M} = \text{Ge}$ 、 Ti 及/或 Hf ，且 $0 < x < 1$)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ 且 $0 \leq y \leq 1$)。

【請求項9】 如請求項 8 所述之方法，其中該通式 $\text{Li}_d\text{A}^1_x\text{A}^2_y(\text{TO}_4)_z$ 之石榴石，

A^1 選自 Ca 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Fe 、 Mn 、 Zn 、 Y 或 Gd ，

A^2 選自 Al 、 Fe 、 Cr 、 Ga 、 Ti 或 La ，並且

(TO_4) 為矽酸根陰離子或鉻酸根陰離子。

【請求項10】 如請求項 8 所述之方法，其中具有該通式 $\text{Li}_d\text{A}^1_x\text{A}^2_y(\text{TO}_4)_z$ 之石榴石中全部或部分之氧化態為+IV 的元素 T 被氧化態為+III 或+V 的原子取代。

【請求項11】 如請求項 8 所述之方法，其中

該鋰化磷酸鹽選自以下 NaSICON 類型的鋰化磷酸鹽：

Li_3PO_4 、 LiPO_3 、 $\text{Li}_3\text{Al}_{0.4}\text{Sc}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (稱為「LASP」)、 $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ (其中 $1.8 < x < 2.3$)、 $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.25$)、 $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ (其中 $\text{M}=\text{Al}$ 或 Y ， $0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $\text{M} = \text{Al}$ 、 Y 、 Ga 或這三個元素的混合， $0 \leq x \leq 0.8$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-$

$y\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1$, $M = \text{Al}$ 、 Y 或這兩個元素的混合)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $M = \text{Al}$ 、 Y 或這兩個元素的混合, $0 \leq x \leq 0.8$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 1$, 稱為「LATP」)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 1$, 稱為「LAGP」)、 $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.6$, $M = \text{Al}$ 、 Ga 、 Y 或這些元素之二者或三者的混合)、 $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (其中 $M = \text{Al}$ 及/或 Y , $Q = \text{Si}$ 及/或 Se , $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (其中 $M = \text{Al}$ 、 Y 、 Ga 或這三個元素的混合, $Q = \text{Si}$ 及/或 Se , $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0.6$, $M = \text{Al}$ 、 Y 或這兩個元素的混合, $Q = \text{Si}$ 及/或 Se)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.25$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.25$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$, $M^3 = \text{Cr}$ 、 V 、 Ca 、 B 、 Mg 、 Bi 及/或 Mo , $M = \text{Sc}$ 、 Sn 、 Zr 、 Hf 、 Se 、 Si 或這些元素的混合)或 $\text{Li}_{1+2x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.25$);

該鋰化硼酸鹽選自以下： $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ (其中 $M = \text{Al}$ 或 Y , $0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ (其中 $M = \text{Al}$ 、 Y 、 Ga 或這三個元素的混合, $0 \leq x \leq 0.8$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1$, $M = \text{Al}$ 或 Y)、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ (其中 $M = \text{Al}$ 、 Y 或這兩個元素的混合, $0 \leq x \leq 0.8$)、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$;

該氧氮化物選自以下： $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ (其中 $0 < x < 4$)或 $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ (其中 $0 < x < 3$)；

該鋰的氧化物選自： $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ (其中 $\text{A} = \text{Sc}$ 、 Y 、 Al 、 Ga 且 $1.4 \leq x \leq 2$)、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 或 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (其中 $0 \leq x \leq 0.16$)(LLTO)；並且

該矽酸鹽選自 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 、 LiAlSiO_4 、 Li_4SiO_4 、 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 。

【請求項12】 如請求項 1 或 2 所述之方法，其中該些材料 P 的奈米粒子包含由一核及一殼組成的多個奈米粒子。

【請求項13】 如請求項 12 所述之方法，其中該殼由電子導體材料形成。

【請求項14】 如請求項 12 所述之方法，其中該殼由電子絕緣體或陽離子導體材料形成。

【請求項15】 一種製造鋰離子電池的方法，包含如請求項 1 至 14 之任一項所述之製造緻密層的方法中的該些步驟。

【請求項16】 如請求項 15 所述之方法，其中用於形成分隔件的一多孔層亦被沉積。

【請求項17】 如請求項 16 所述之方法，其中該多孔層為中孔體積介於 25%及 75%之間的中孔層。

【請求項18】 如請求項 16 或 17 所述之方法，其中沉積該多孔層之方法為選自由以下形成之群組之方法：電泳、印刷方法以

及塗布方法，已知在任何情況下，該多孔層的沉積係使用奈米粒子聚集體或團聚體的懸浮液進行。

【請求項19】 如請求項 18 所述之方法，其中該印刷方法選自噴墨印刷或快乾印刷，該塗布方法選自輥塗、簾塗、刮刀塗布、狹縫式塗布或浸塗。

【請求項20】 如請求項 16 或 17 所述之方法，其中使用包含至少一無機材料之奈米粒子的聚集體或團聚體的一膠體懸浮液沉積該多孔層，其中奈米粒子的平均初級直徑 D_{50} 為 2 nm 及 100 nm 之間，該聚集體或團聚體的平均直徑 D_{50} 通常為 50 nm 及 300 nm 之間。

【請求項21】 如請求項 18 所述之方法，其中將因此獲得之該層體乾燥，並透過加壓及/或加熱將該層體固結，以獲得該多孔層。

【請求項22】 如請求項 16 或 17 所述之方法，其中該多孔層沉積於該緻密層上。

【請求項23】 如請求項 16 或 17 所述之方法，其中該緻密層沉積於該多孔層上。

【請求項24】 如請求項 16 或 17 所述之方法，其中該多孔層浸漬有可移動陽離子載體液，其選自由以下形成之群組：

由至少一非質子溶劑及至少一鋰鹽組成之電解質；

由至少一離子液體或離子多液體 (polyliquid) 及至少一鋰鹽組成之電解質；

至少一非質子溶劑及至少一離子液體或離子多液體及至少一鋰鹽的混合物；

透過添加至少一鋰鹽提供離子導體的聚合物；以及

透過添加液體電解質於聚合物相或中孔結構提供離子導體的聚合物。

【請求項25】 一種緻密層，其由如請求項 1 至 14 中之任一項所述之方法所製備而成。

【請求項26】 如請求項 25 所述之緻密層，其中該緻密層為選自電化學裝置中之陽極、陰極或電解質。

【請求項27】 一種電化學裝置，包含至少一如請求項 25 或 26 所述之緻密層。

【請求項28】 如請求項 27 所述之電化學裝置，其中該電化學裝置由電容不超過 1 毫安培小時(mAh)之電池組成。

【請求項29】 如請求項 28 所述之電化學裝置，包含一陽極及/或一陰極，該陽極及/或該陰極為如請求項 20 或 21 所述之緻密層。

【請求項30】 如請求項 28 或 29 所述之電化學裝置，包含一電解質層，該電解質層為如請求項 25 或 26 所述之緻密層。

【請求項31】 如請求項 29 所述之電化學裝置，包含一液體電解質，該液體電解質滲入一多孔分隔件中，該多孔分隔件將該陽極與該陰極分隔開。