

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0096332 (43) 공개일자 2014년08월05일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01M 10/058</i> (2010.01) <i>H01M 10/056</i> (2010.01) <i>H01M 4/139</i> (2010.01) <i>C25D 13/02</i> (2006.01) <i>C25D 9/04</i> (2006.01) <i>H01M 10/0562</i> (2010.01) (21) 출원번호 10-2014-7014757 (22) 출원일자(국제) 2012년10월30일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2014년05월30일 (86) 국제출원번호 PCT/FR2012/052514 (87) 국제공개번호 WO 2013/064779 국제공개일자 2013년05월10일 (30) 우선권주장 11 59886 2011년11월02일 프랑스(FR)	(71) 출원인 이-뎐 프랑스공화국, 69410 샴빠뉴-오-몽-도르, 뤼 테 줄느, 6 (72) 발명자 가뎡, 파비앙 프랑스공화국, 에프-69130 에펠리, 아브뉴 귀 드 끌롱그 11 부이에, 프레데릭 프랑스공화국, 에프-21160 빠리뉴 레 디종, 뤼 뒤 메익 불리에 4 뷔일레맹, 브뤼노 프랑스공화국, 에프-39230 다르보네, 뤼 드 라 메 리 84 (74) 대리인 특허법인오리진

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **완전 고체 박막 배터리의 제조방법**

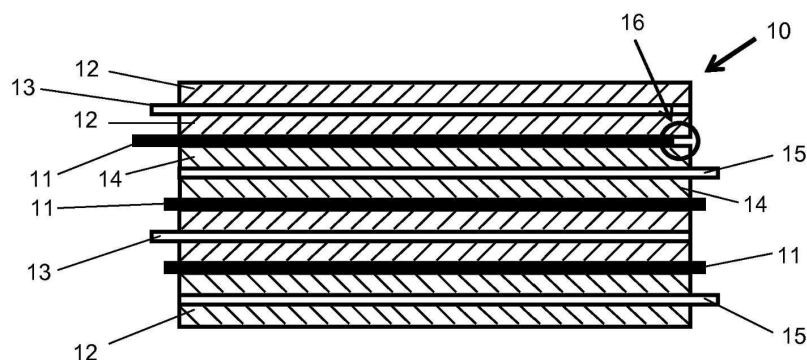
(57) 요약

양극 재료의 막, 고체 전해질 재료의 막, 그리고 음극 재료의 막을 포함하는 완전 고체 박막 배터리의 제조방법에 관한 발명. 여기서,

- 상기 세 개의 막은 전기영동 공정을 사용하여 침착되고,
- 양극막 및 음극막은 도전 기재(바람직하게는 얇은 금속 쉬트 또는 띠) 또는 금속형성된 절연 쉬트 또는 띠 또는 막 위에 침착되며, 상기 도전 기재 또는 그 도전 요소는 배터리의 전류 컬렉터로서 작용하고,
- 전해질막은 양극 및/또는 음극막에 침착되며,

상기 공정은 또한, "컬렉터/양극/전해질/음극/컬렉터" 형태의 적층 구조로 된 적어도 하나의 배터리를 구성하도록 상기 쉬트 또는 띠를 적층하는 적어도 하나의 단계를 포함한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

양극 재료의 막(양극막), 고체 전해질 재료의 막(전해질막), 그리고 음극 재료의 막(음극막)을 포함하는 완전 고체 박막 배터리의 제조방법에 있어서,

- 상기 양극막, 상기 전해질막 및 상기 음극막은 각각 전기영동 공정을 사용하여 침착되고,
- 양극막 및 음극막은 도전 기재, 바람직하게는 얇은 금속 쉬트 또는 띠, 또는 금속형성된 절연 쉬트 또는 띠 또는 막 위에 침착되며, 상기 도전 기재 또는 이의 도전 요소는 배터리의 전류 컬렉터로서 작용할 수 있고,
- 전해질막은 상기 양극막 및/또는 음극막에 침착되는 것을 특징으로 하며,

상기 제조방법은 "컬렉터/양극/전해질/음극/컬렉터" 형태의 적층 구조를 갖는 적어도 하나의 배터리를 형성하도록 상기 쉬트 또는 띠를 적층하는 적어도 하나의 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

전기영동에 의해 침착된 막들 중 적어도 하나의 밀도를 증가시키기 위한 적어도 하나의 용화처리 단계를 더 포함하고,

상기 적어도 하나의 용화처리 단계는 적어도 하나의 양극막 또는 적어도 하나의 음극막을 갖는 도전 기재 상에서 수행되고,

상기 적어도 하나의 양극막 또는 음극막에는 상기 적어도 하나의 전해질막이 코팅되고,

상기 적어도 하나의 용화처리 단계는 적층하기 전에 및/또는 상기 적층 구조 위에서 수행되고,

상기 적어도 하나의 용화처리 단계는 기계적 압밀 단계 및/또는 온도 T_R 에서의 어닐링 단계를 포함하되, 상기 온도 T_R 은 상기 어닐링 단계가 행해지는 양극, 음극 또는 전해질 재료의 최저 용융 온도인 용융 또는 분해 온도($^{\circ}\text{C}$ 로 표현됨)의 0.7배를 초과하지 않는 것이 바람직하며, 용융 또는 분해 온도($^{\circ}\text{C}$ 로 표현됨)의 0.5배를 초과하지 않는 것(더 바람직하게는 0.3배를 초과하지 않는 것)이 더 바람직한 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 용화처리 단계는 적층 단계 이후에 수행되는 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

- (a) "P+" 입자를 함유하고 "음극 재료" 현탁액이라고 부르는 제1 콜로이드 현탁액 "SP+"를 준비하는 단계,
- (b) "P-" 입자를 함유하고 "양극 재료" 현탁액이라 부르는 제2 콜로이드 현탁액 "SP-"를 준비하는 단계,
- (c) "Pn" 입자를 함유하고 "고체 전해질 재료" 현탁액이라고 부르는 제3 콜로이드 현탁액 "SPn"을 준비하는 단계,
- (d) 도전 기재, 바람직하게는 띠 또는 쉬트의 형태의 도전 기재를 준비하는 단계,
- (e) 제1 도전 기재를 음극 재료의 P+ 입자를 함유하는 상기 SP+ 현탁액이 담겨 있고 대향 전극이 들어있는 조(bath)에 침지한 다음에, 상기 제1 도전 기재와 상기 대향 전극 사이에 전압을 인가하여서, 음극 재료의 P+ 입자를 함유하는 전기영동 침착물을 상기 제1 도전 기재에서 수득하는 단계,

(f) 제2 도전 기재를 양극 재료의 P- 입자를 함유하는 상기 SP- 현탁액이 담겨 있고 대향 전극이 들어있는 조에 침지한 다음에, 상기 제2 기재와 상기 대향 전극 사이에 전압을 인가하여서, 양극 재료의 P- 입자를 함유하는 전기영동 침착물을 상기 제2 도전 기재에서 수득하는 단계,

(g) 단계 (e)에서 코팅된 제1 기재 및/또는 단계 (f)에서 코팅된 제2 기재를 고체 전해질 재료의 Pn 입자를 함유하는 상기 SPn 현탁액이 담겨 있고 대향 전극이 들어있는 조에 침지한 다음에, 코팅된 제1 기재 및/또는 제2 기재와 상기 대향 전극 사이에 전압을 인가하여서, 무기질의 고체 전해질 재료의 입자를 함유하는 전기영동 침착물을 상기 기재(들)에서 수득하는 단계,

(h) 음극 기재와 양극 기재를 적층하여서 배터리를 만드는 단계를 포함하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

SP+ 및/또는 SP- 및/또는 SPn 입자들의 전기영동 침착물은 양극영동에 의해서 형성되는 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 단계(h)는 열적 용화처리 단계를 포함하되, 상기 단계는 기계적 용화처리 단계, 바람직하게는, 등방압 가압 또는 충격 인가 다음에 또는 이에 수반하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 7

제2항, 제3항 또는 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용화처리 단계는 진공 또는 불활성 분위기 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

양극막과 음극막의 침착에 사용되는 도전 기재는 알루미늄으로 제작되는 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

기재의 두께는 1 내지 10 μ m인 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서,

기재는 알루미늄 박을 전기연마하여서 제작되는 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

양극, 음극 및/또는 고체 전해질 재료 내의 나노입자의 평균 크기 D_{50} 은 바람직하게는 1 μ m 미만, 보다 바람직하게는 100nm 미만, 이보다 바람직하게는 50nm 미만, 이보다 더욱 더 바람직하게는 30nm 미만인 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 양극 재료는 하기의 재료 중 하나 이상으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법:

(i) 주석 산소질화물(tin oxinitrides) (일반 화학식 SnO_xN_y);

(ii) 실리콘 및 주석 산소질화물의 혼합물(SiTON) (일반 화학식 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$, 여기서 $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<y\leq 4$, $0<z\leq 3$), 특히, $\text{SiSn}_{0.87}\text{O}_{1.2}\text{N}_{1.72}$; 및 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ 형태의 산소질화물(단, $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<c<10$, $0<y<24$, $0<z<17$); $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ 및 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ (단, X_n 은 원소 F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge 및 Pb 중 적어도 하나임);

(iii) Si_xN_y 형의 질화물(특히, $x=3$, $y=4$), Sn_xN_y (특히 $x=3$, $y=4$), Zn_xN_y (특히 $x=3$, $y=4$), $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$, Ni , Cu);

(iv) SnO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{SnB}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.9}$ 산화물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 양극 재료는 하기의 M_x 재료 중 하나 이상으로부터 선택되는 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법:

- LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ 산화물(단, X 는 Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, 기타 희토류 중에서 선택되며, $0<x<0.1$ 임), LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$;

- LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 인산염;

- 칼코게니드(chalcogenide) V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , TiO_yS_z , WO_yS_z , CuS 및 CuS_2 의 모든 리튬화된 형태.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해질 재료는 하기의 M_x 재료 중 하나 이상으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

- $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (단, $x\sim 2.8$ 이고, $2y+3z\sim 7.8$ 이고, $0.16\leq z\leq 0.4$) 형태의, 특히 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 형태의 리튬 및 인 산소 질화물 기반 리튬 화합물(LiPON), 및 $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ (단, $2x+3y+2z=5=w$, $3.2\leq x\leq 3.8$, $0.13\leq y\leq 0.4$, $0\leq z\leq 0.2$, $2.9\leq w\leq 3.3$) 또는 $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ (단, $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2.9\leq t\leq 3.3$, $0.94\leq x\leq 0.84$, $0.094\leq y\leq 0.26$, $3.2\leq u\leq 3.8$, $0.13\leq v\leq 0.46$, $0\leq w\leq 0.2$) 형태의 모든 변형체;

- 리튬, 인 및 실리콘 산소질화물 기반 리튬 화합물(LiSiPON), 특히, $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.28}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.0}$;

- LiBON , LiBSO , LiSiPON , LiSON , thio- LiSiCON , LiPONB 형태(단, B, P, S는 각각 붕소, 인, 황을 나타냄)의 리튬 산소질화물;

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

- Li_4SiO_4 , Li_3PO_4 , Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (단, $\text{M}=\text{Ge}$, Ti , 및/또는 Hf , 그리고 $0<x<1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (단, $0\leq x\leq 1$, $0\leq y\leq 1$), $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (단, $0\leq x\leq 0.8$, $0\leq y\leq 1.0$, $0\leq z\leq 0.6$)에 기반한 제제, 특히 제제 $4.9\text{LiI}-34.1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$, $0.30\text{Li}_2\text{S}-0.26\text{B}_2\text{S}_3-0.44\text{LiI}$, $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$, $0.02\text{Li}_3\text{PO}_4-0.98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$, $2(\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$, $0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{P}_2\text{S}_5$.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

전자 전도 나노입자 및/또는 리튬 이온 전도 나노입자가, 전극 재료 나노입자와 동시에 침착되는 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

전도 나노입자는, LiPON형 화합물(특히, $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$), LiSiPON형 화합물(특히, $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.28}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.0}$), Li_4SiO_4 , Li_3PO_4 , Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (단, $\text{M}=\text{Ge}, \text{Ti}, \text{Hf}$, 및 $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (단, $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.6$), 분말 혼합물 $4.9\text{LiI}-34.1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$, $30\text{Li}_2\text{S}-0.26\text{B}_2\text{S}_3-44\text{LiI}$, $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$, $2\text{Li}_3\text{PO}_4-98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$, $(\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12})/\text{AlPO}_4$ (비율 2:1), $70\text{Li}_2\text{S}-03\text{P}_2\text{S}_5$, LiBO_2 , LiBON , LiBSO , LiSiPON , LiSON , thio-LiSiCON , $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.34}\text{Ti}_{2.94}$, $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, LiPONB , LiAlGaSPO_4 중에서 선택된 세라믹 또는 비트로세라믹으로 구성되는 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

SP+, SP-, SPn 현탁액 중 적어도 하나는 안정화제를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

SP+, SP-, SPn 현탁액 중 적어도 하나는 2 내지 20 g/L의 건조 추출물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

P+, P-, 및/또는 Pn 입자를 침착시키는 단계 이전에, 도전 띠에서의 제타 전위를 낮추기 위한 화합물을 침착시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 완전 고체 박막 배터리의 제조방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 한 항에 따른 제조방법에 의해 제조되는 완전 고체 박막 배터리.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 배터리의 에너지 밀도는 250Wh/kg보다 크고/크거나 500Wh/liter보다 큰 것을 특징으로 하는 배터리.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서,

전극의 측면에 침착된, 금속 원소를 함유하는 적어도 하나의 코팅 막, 즉, 단자 막(81, 82, 83)과, 배터리의 다른 면을 덮는 절연 보호막(80)을 포함하여, 상기 적어도 하나의 금속 코팅 막(81, 82, 83)과 상기 절연 보호막(80)이 배터리를 기밀 밀폐하여 주위 대기로부터 보호하는 것을 특징으로 하는 배터리.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 배터리, 특히, 리튬이온 배터리 분야에 관련된 것이다. 구체적으로는, 완전 고체 리튬이온 배터리(all-solid-state lithium ion battery)와, 이 배터리를 박막으로부터 제조하는 새로운 공정에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 독립형 전기 장치(예컨대, 전화기, 랩톱 컴퓨터, 휴대용 기기, 독립형 센서 등)에 전력을 공급하거나 또는 전기 자동차의 동작을 위한 이상적인 배터리는 많은 양의 에너지와 전력을 저장할 수 있어야 하며, 과열의 위험, 나아가 폭발의 가능성이 없어야 할 것이다.

[0003] 현재, 이러한 전기 장치는 필수적으로, 제시되어 있는 다양한 축전 기술 중 최고의 에너지 밀도를 갖는 리튬이온 배터리(이하, "Li-ion" 배터리라 함)로부터 전력을 공급받는다. Li-ion 배터리는 상이한 구조로서 그리고 상이한 화학 조성물의 전극을 갖도록 제작할 수 있다.

[0004] Li-ion 배터리를 만들기 위한 공정은 많은 논문과 특허에 제시되어 있으며, "리튬-이온 배터리의 발전(Advances in Lithium-ion Batteries)"이라는 책(W.van Schalkwijk 및 B.Scrosati 저, 2002년 Kluwer Academic/Plenum Publisher 간)은 이러한 공정의 좋은 자료가 된다. Li-ion 배터리의 전극은 인쇄 기술(특히, 롤 코팅, 닥터 블레이드, 테이프 캐스팅)을 이용하여 형성될 수 있다. 이러한 기술은 50~400 μ m 두께의 침착물을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 배터리의 전력 및 에너지는 이 침착물의 두께와 그 공극 및 활성 입자의 크기를 변화시켜서 조절할 수 있다. 전극 형성을 위해 침착되는 잉크(또는, 페이스트)에는, 활성 물질의 입자 및 바인더(결합제)와, 입자들 간의 전기적 접촉을 위한 탄소 분말과, 전극을 건조하는 공정 중에 증발되는 용매가 포함된다. 입자들 간의 전기적 접촉의 질을 향상시키고 침착물을 압밀(compact)하기 위하여 전극에 대해서 캘린더링(calendering) 단계가 수행된다. 이러한 압축 단계를 완료하면 전극의 활성 입자는 침착물의 체적의 약 60%를 차지하게 되는데, 이것이 의미하는 것은 입자들 사이에 통상 40%의 공극(pore)이 존재한다는 것이다. 공극은 전해질로 채워진다.

[0005] 이러한 배터리는 또한, 양극(anode)과 음극(cathode) 사이에 배치되는 분리층(separator)을 포함한다.

[0006] 분리층은 약 20 μ m 두께의 다공질 폴리머 막(필름)이다. 배터리의 최종 조립시 양극과 음극 사이에 분리층을 놓고 적층하거나 누를 때에 전해질이 추가된다. 전해질은 배터리의 최종 조립시 양극과 음극 사이에 분리층을 놓고 적층하거나 누를 때에 추가된다. 전해질은 분리층에 그리고 전극에 포함된 공극 속으로 들어가서 전극들 사이에서 이온 전도(ionic conduction)를 일으킨다. 전해질은 액체(리튬염이 용해되어 있는 비양성자성 용매)이거나, 리튬염이 함침된 약간 폴리머화된 겔의 형태일 수 있다. 잉크의 배합에 사용되는 바인더도 또한 리튬 이온의 이동에 기여한다. 바인더는 리튬염이 함유된 비양성자성 유기 용매 또는 이온성 액체 중 하나일 수 있는 전해액 내에 함침된다.

[0007] 배터리의 전력(power) 및 에너지(energy)는 침착물의 두께 및 잉크에 포함된 활성 입자의 크기와 밀도를 변화시킴으로써 변동될 수 있다. 에너지 밀도의 증가는 반드시 전력 밀도의 손해를 수반한다. 높은 전력의 배터리 셀은 높은 공극률(porosity)의 얇은 전극 및 분리층의 사용을 필요로 하는 반면, 반대로, 에너지 밀도의 증가는 이들의 두께를 증가시키고 공극률을 감소시킴으로써 이루어진다. 논문 "*Optimization of Porosity and Thickness of a Battery Electrode by Means of a Reaction-Zone Model*"(John Newman 저, J. Electrochem. Soc. 간, Vol. 142, 1995년 1월 1호)에서는 방전량(전력) 및 에너지 밀도에 미치는 전극의 두께와 공극률의 영향을 보여주고 있다.

[0008] 그러나, 공극률의 증가는 배터리 셀의 내부 단락의 위험을 증가시키는 경향이 있다. 왜냐하면 금속성인 리튬이 공극에서 침전될 수 있기 때문이다. 마찬가지로, 전극 입자가 너무 작은 경우에는, 입자들이 전극으로부터 분리되어 공극으로 이동할 수 있다.

[0009] 또한, 유기 용매와 리튬염에 기반한 전해질은, 높은 전기 전위 및/또는 과도한 온도 및 미량의 습도 하에서 열화(산화)되는 경향이 있다. 이러한 열화는, 온화한 외부 환경에 노출시에는 천천히 지속적으로 일어날 수 있지만(에이징), 그러나 과열 또는 과부하의 경우에는 빠르고 급격하게 일어날 수 있다. 이에, 전해질의 증발 및 연소가 격렬한 반응을 시작하여서 셀을 폭발시킬 수 있다.

[0010] 리튬 이온을 전도하는 조밀한 폴리머 막을, 이러한 위험을 감소시키기 위한 분리층으로서 사용할 수 있다. 또한

이 막은 그 이온 전도도가 낮기 때문에 배터리의 성능을 과도하게 열화시키지 않도록 저항성이 더 크며 얇아야 한다. 현재의 폴리머 막 형성 기술과 그 빈약한 기계적 특성에 의해서 30 μm 내지 40 μm 미만의 두께를 형성하는 것은 불가능하다. 이는 예를 들어 특허 출원 WO 2004/051769(Avestor Ltd Partnership)에 개시되어 있다. 특허 출원 EP 1 049 188 A1(Ohara KK)에는 리튬 이온을 전도할 수 있는 세라믹 입자를 첨가하여서 폴리머 막의 기계적 특성을 향상시키는 것이 개시되어 있다. 그러나, 얻어진 막의 두께는 여전히 20 μm 정도에 불과하다. 특허 출원 EP 1 424 743 A1(Ohara KK)은 이들 막 두께를 더욱 감소시키기 위하여 전극 표면에 전해질막을 직접 침착시키는 것을 개시하고 있다. 개시된 공정들 중에는, 리튬 이온을 전도하는 무기 고체 전해질과 폴리머 전해질을 함유하는 잉크를 전극의 표면에 코팅하는 것이 포함되어 있다.

[0011] 또한, 이들 기술에 의해 얻어지는 폴리머 막은 전극 표면을 덮는 것에 불과하며 전극의 측면은 덮히지 않고 남겨진다. 셀의 측면부의 유전체 절연이 완벽하지 않으며 기계적 스트레스 및 이들 막이 배치되는 정도에 의존하게 된다. 이로써, 자기방전 현상을 일으키거나 심지어는 셀 내부에서의 단락을 유발할 수 있는 작은 누설전류가 발생할 수 있다.

[0012] 또한, 리튬염을 함유하는 유기 전해질을 사용하게 되면 사용가능한 전극 재료의 선택이 제한되는데, 그 이유는, 그들의 대부분이 양극 및 음극의 강한 환원 또는 산화 전위에 반응하기 때문이다.

[0013] 전해질과 전극막을 만들기 위한 또다른 공정이 제안되었다. 이것은 진공 하에서, 리튬 이온을 전도하는 얇은 세라믹 또는 비트로세라믹(vitro-ceramics) 막과 리튬 삽입 전극 물질을 침착시키는 것이다. 이 기술은 다공성을 갖지 않는, 결과적으로 배터리의 내부 단락의 발생을 방지하는 우수한 기계적 특성을 갖는 조밀한 막을 만들 수 있다. 다공성을 갖지 않는다는 것의 의미는, 유기 폴리머계 또는 리튬염을 함유하는 용매계 전해질을 사용하지 않고 확산에 의해서 리튬 이온을 막 내에서 이동시킬 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 막은 전극의 측면을 포함하여 전체 전극을 덮을 수 있다.

[0014] 이러한 완전 무기질막은 우수한 에이징 특성, 안전성, 및 온도 저항 특성을 제공한다.

[0015] 또한, 고성능 Li-ion 배터리의 제작 뿐만 아니라 많은 다른 응용을 위하여, 여러 단계를 포함할 수 있는 다소 복잡한 화학적 조성물을 사용하여 조밀한 고품질의 박막을 형성하는 것에는 많은 장점이 있다.

[0016] 배터리 내에서 조밀하고 얇은 무기질막을 연속해서 적층함에 의해서 Li-ion 배터리의 성능을 크게 향상시킬 수 있다.

[0017] 다양한 진공 침착 기술들이 배터리의 치밀한 박막의 형성에 사용되어 왔다. 특히, CVD(화학적 기상 증착)에 의한 침착은 전자공학 분야에서 박막의 형성에 사용된다. 이 기술 및 그 모든 변형기술(EVD, OMCVD)은 강한 접착성의 고품질막을 만들 수 있다. 그러나 침착 속도는 1 내지 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ 정도로 낮으며, 반응 과정에 600 $^{\circ}\text{C}$ (이 정도의 온도는 모든 기재(substrate) 종류에서 견딜 수 없는 온도임)보다 높은 온도가 필요할 가능성이 크다. 더욱이, 이들 기술은 대부분 부식성이 높은 가스를 필요로 한다.

[0018] 물리적 기상 증착(PVD) 기술에도 또한 단점이 있다. "열 분무(thermal spray) 기술"은 특히, 수백 미크론 두께의 상대적으로 두꺼운 침착물의 형성에 적합하나, 아주 정확하지는 않으며 완벽하게 균일하고 조절가능한 박막을 얻을 수는 없다. PVD(물리적 기상 증착) 기술은 분사 모드에 따라 여러 가지 아류들을 포함한다. 침착시키고자 할 화합물을 RF(무선 주파수) 여기에 의해서 증발시키거나 이온빔 보조(IBAD: ion beam assist) 침착을 행할 수 있다. 이러한 기술에 의해 이루어지는 침착 속도는 시간당 0.1 μm 내지 1 μm 정도이다. PVD 기술에 의해서, 분리 결함(isolated defect)이 거의 없는 매우 양질의 침착을 행할 수 있고, 상대적으로 낮은 온도에서 침착을 시행할 수 있다. 그러나, 서로 다른 원소 간에는 침착 속도에 차이가 있는바, 이 기술을 이용하여 복합 합금을 침착시키고 침착물의 화학량을 조절하는 것은 곤란하다. 이 기술은 박막을 만드는 데는 완벽하게 적합하지만, 침착물의 두께(예를 들어 5 μm 보다 두꺼운 두께)를 증가시키려는 시도를 하는 순간, 주상 성장(columnar growth)이 발생하고, 박막 마이크로배터리(micro-battery) 분야에서의 산업용으로 이용하기에는 침착 시간이 너무 길어진다.

[0019] PVD 침착은 박막 마이크로배터리의 제조에 흔히 사용되는 기술이다. 마이크로배터리 응용에서, 올바른 작동을 위해 필요한 낮은 전기 저항과 양호한 이온 전도를 보장하기 위해서는 공극이 없는 막을 필요로 하며 그 밖의 분리 결함은 없어야 한다.

[0020] 그러나 이러한 막을 만들기 위해 사용되는 진공 침착 기술은 매우 고가이며, 높은 생산성으로 넓은 면적에 산업적으로 실시하는 것이 매우 어렵다.

- [0021] 박막을 만들기 위한 현재 사용가능한 그 밖의 기술들에는, 치밀한 입자의 침착물들을 고화(consolidation)시키는 것에 기반한 구현형태들이 포함된다. 이들 기술 중에는 졸-겔 공정에 의하여 침착물을 형성하는 기술이 포함된다. 이 기술에서는 가수 분해, 중합, 축합에 의해서 얻어진 기재의 표면에 폴리머 격자를 침착시킨다. 용매의 증발 중에 나타나는 졸-겔 전이가, 표면에서의 반응 과정을 가속시킨다. 이 기술은 치밀하고 매우 얇은 침착물을 만들기 위해 사용될 수 있다. 이렇게 얻어지는 막 두께는 대략 100nm 정도이다. 균열이나 잔금이 발생할 위험을 도출하지 않으면서 침착물의 두께를 증가시키기 위해서는 후속 단계를 수행해야 한다. 결과적으로, 이 기술은 침착 두께를 증가시키려는 시도를 하는 순간, 산업상의 생산성 문제를 일으킨다.
- [0022] 앞에서 설명한 잉크 사용 기술은 얇은 침착물을 만들기 위해 사용될 수 있다. 그러나 두께 1 내지 5 마이크로미터 두께의 침착물을 얻고자 할 경우에는 유동성 잉크가 필수적이다. 잉크의 유동성은 건조 추출물(dry extract)의 함량, 입자 크기, 및 이 잉크에 용해된 용매 및 유기 화합물의 성질에 좌우된다. 박막 침착물을 만들려면, 건조 추출물을 감소시켜야 하며, 지나치게 작은 입자 크기(대략 100 nm보다 큰 크기)는 불가능하다. 반면, 용매의 양을 증가시키면 건조 단계에서 침착물의 균열, 공동(cavity) 발생, 및 뭉침(cluster)의 위험이 커진다. 이에 침착물을 치밀하게 압밀하는 것이 매우 어려워진다. 침착물의 최종 압밀은 잉크에 함유된 용매의 증발에 의해서 이루어진다. 이 건조 단계는 제어하기가 어려운데, 왜냐하면 밀도가 낮으며 국지적으로 공극률이 낮은 영역은 밀도가 높은 영역보다 더 빨리 건조되기 때문이다. 건조시의 이러한 국지적 차이에 의해 일어나는 모세관 효과에 의해서, 높은 밀도들이 여전히 서로 모여서 포함되어 있는 영역이 생기게 된다. 이들 침착물들을 고화하는 유일한 방법은, 매우 높은 압력하에서 압밀하는 것(입자 크기가 작을수록 큰 압력을 가해야 함), 및/또는 입자를 구성하는 재료의 녹는점에 가까운 고온에서 소결하는 것이다.
- [0023] 처음부터 다공질인 구조를 고화하는 데에는 매우 높은 온도가 필요하다. 침착물의 두께 내에 이들 공극이 채워짐에 의해 수반되는 수축이 균열을 일으키지 않아야 한다면 온도 상승을 제어하기가 까다롭다. 또한, 모든 기체가 온도에 대한 저항성이 있는 것은 아니며, 또한, 위에서 설명한 기존의 액상 침착 기술을 써서는 침착물의 두께를 정확하게 제어할 수 없다.
- [0024] 마지막으로, 전기화학적 장치, 특히 배터리에 재료를 박막 침착시키기 위한 또다른 대안이 있다. 이는 전기영동 입자 침착(electrophoretic particle deposition)이다. 예를 들어, 특허 출원 US 7,662,265(매사추세츠 공과대학교)는, 전기영동에 의해서 전극들 중 하나(양극 또는 음극)와 고체 전해질을 동시에 수득하여 박막의 전기화학 장치(배터리 포함)를 제조하는 방법을 개시한다. 여기서, 다른 전극은 전기영동 침착 전에 의해 이미 형성되어 있다. 많은 음극 재료, 구체적으로 LiCoO_2 , LiFePO_4 가 언급되어 있고, 고체 전해질은 폴리머 전해질이라고 언급되어 있다.
- [0025] 특허 US 6,887,361(캘리포니아 대학교)는 고체 상태의 전기화학 장치의 기재에 세라믹 다공질막을 형성하는 방법을 개시한다. 이소프로판올(isopropyl alcohol) 내의 세라믹 입자 현탁액의 전기영동에 의해서 침착이 이루어지고 그 후에 건조 및 소결이 진행된다. 이 공정은 본질적으로 고체 산화물 연료전지(SOFC: solid oxide fuel cell)에 적용가능하다.
- [0026] 특허출원 US 2007/184,345, WO 2007/061928, US 2008/286651, WO 2010/011569(Infinite Power Solutions)는, 진공 침착이 아닌 다른 방법에 의해 침착되는 음극을 포함하는 전기화학 장치를 개시하는데, 구체적으로는, 미크론급 크기의 LiCoO_2 분말로부터 전기영동에 의해 음극막을 침착시키는 것을 개시한다. 그러나, 이 막에는 공동이 포함되어 있으며, 침착된 물질의 용융 온도에 가까운 고온에서 소결을 해서 서로 고화해야 한다. 배터리의 다른 부분은 진공 침착에 의해 얻을 수 있다.
- [0027] 특허 US 7,790,967(3G Solar Ltd.)은 또한, TiO_2 나노입자의 현탁액을 출발 재료로 사용하여 전기영동에 의해서 다공질의 TiO_2 나노 전극을 침착시키는 것을 개시한다. 전극의 두께는 $10\mu\text{m}$ 정도이다.
- [0028] 일부 문헌에서는 박막 배터리의 일부분을 만들기 위하여 전기영동을 이용하는 것을 개시하고 있지만, 이들 문헌에서 설명된 전기영동에 의해서는 다공질막이 만들어진다.
- [0029] 특허 JP 4501247(DENSO)은 활성 물질의 막을 전기영동에 의해 형성하는 배터리용 전극의 형성 공정을 개시한다. 보다 구체적으로, 이 특허는 용매에 활성 물질이 포함된 용액에 전하 컬렉터(charge collector)를 침지하는 공정을 개시하는데, 이 공정은 배터리용 전극의 형성을 위한 보다 일반적인 공정의 일부가 된다. 용액 속에 함유된 상기 활성 물질의 전기영동은 이 용액에서 전위 경사(potential gradient)를 일으킴으로써 수행되는데, 상기 활성 물질은 컬렉터의 표면에 활성 물질막을 형성하여 상기 컬렉터 표면에 접합시킨다. 이 공정을 사용하여 Li-

ion 배터리의 음극을 형성하는 것이 언급되어 있다. 전극 및 전해질을 만들기 위해 사용한 기술은 언급되어 있지 않다.

[0030] 특허 출원 JP 2002-042792(DENSO)는 배터리의 전극에 고체 전해질을 침착시키는 공정을 개시하는데, 여기서 침착물은 전기영동에 의해 만들어지고, 침착 후에 고화 과정을 행하지 않는다. 여기서 고려된 전해질은 본질적으로 폴리머 전해질 및 요오드화 리튬이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0031] 본 발명의 제1의 목적은 낮은 투자비와 운영 비용으로 높은 침착 속도를 내는 공정을 이용하여, 우수한 형상 정밀도를 갖는, 특히, 정밀하게 조절된 두께와 매우 적은 수의 결함을 갖는 막을 포함한, 완전 고체 박막 배터리의 제조에 관한 것이다.

[0032] 본 발명의 다른 목적은 산업적으로 용이하게 구현되고 오염 발생이 적은 공정을 이용하여 박막 배터리를 제조하는 것이다.

[0033] 본 발명의 또 다른 목적은 다양한 화학적 조성을 갖는 박막을 형성하는 매우 단순한 방법을 제공하는 것이다.

[0034] 본 발명의 또 다른 목적은 우수한 전력 밀도와 우수한 에너지 밀도를 갖는 배터리를 제조하는 것이다.

[0035] 본 발명의 또 다른 목적은 고온에 노출시에 열화되지 않고 견딜 수 있는 장수명 배터리를 제조하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0036] 상기 목적들은, 양극 재료의 막(양극막), 고체 전해질 재료의 막(전해질막), 그리고 음극 재료의 막(음극막)을 포함하는 완전 고체 박막 배터리의 제조방법에 의해서 달성된다. 여기서, 상기 세 개의 막은 전기영동(electrophoresis) 공정을 사용하여 침착되며, 주지하는 바와 같이 양극막 및 음극막은 도전 기재(바람직하게는 얇은 금속 쉬트 또는 띠) 또는 금속형성된 플라스틱 쉬트 또는 띠 또는 금속형성된 절연막 위에 침착된다. 상기 도전 기재 중의 하나는 배터리의 전류 컬렉터로서 사용가능하며, 전해질막은 양극 및/또는 음극막에 침착된다. 그리고 주지하는 바와 같이, 상기 공정은 또한, "컬렉터/양극/전해질/음극/컬렉터" 형태의 적층 구조로 된 적어도 하나의 배터리를 구성하도록 상기 쉬트 또는 띠를 적층하는 적어도 하나의 단계를 포함한다. 본 공정은 또한, 전기영동에 의해 침착된 막들 중의 적어도 하나의 밀도를 증가시키기 위한 목적으로 적어도 하나의 소위 고화(consolidation) 단계를 추가로 포함하는 것이 유리하다. 이 적어도 하나의 고화 단계는 적어도 하나의 양극막 또는 적어도 하나의 음극막을 갖는 도전 기재 상에서 수행되고, 상기 적어도 하나의 양극막 또는 음극막에는 상기 적어도 하나의 전해질막이 코팅되고, 상기 적어도 하나의 고화 단계는, 적층하기 전에 및/또는 적층된 구조 상에서 행해지고, 상기 적어도 하나의 고화 단계는 기계적 압밀(compaction) 단계 및/또는 온도 T_R 에서의 어닐링(annealing) 단계를 포함하되, 여기서 온도 T_R 은, 상기 어닐링 단계가 행해지는 양극, 음극, 또는 전해질 재료의 최저 용융 온도인, 용융 또는 분해 온도($^{\circ}\text{C}$ 로 표현됨)의 0.7배를 초과하지 않는 것이 바람직하며, 상기 용융 또는 분해 온도($^{\circ}\text{C}$ 로 표현됨)의 0.5배를 초과하지 않는 것이 더 바람직하며, 0.3배를 초과하지 않는 것이 더욱 더 바람직하다.

[0037] 보다 구체적으로, 상기 목적들은 다음과 같은 단계들로 구성되는 완전 고체 박막 배터리 제조 공정에 의해서 달성된다. 즉,

[0038] (a) "P+" 입자를 함유하는 제1 콜로이드 현탁액 "SP+"("음극 재료" 현탁액이라 함)를 준비하는 단계,

[0039] (b) "P-" 입자를 함유하는 제2 콜로이드 현탁액 "SP-"("양극 재료" 현탁액이라 함)를 준비하는 단계,

[0040] (c) "Pn" 입자를 함유한 제3 콜로이드 현탁액 "SPn"("고체 전해질 재료" 현탁액이라 함)을 준비하는 단계,

[0041] (d) 도전 기재(띠 또는 쉬트의 형태가 바람직함)를 준비하는 단계,

[0042] (e) 제1 도전 기재를 음극 재료의 P+ 입자를 함유하는 상기 SP+ 현탁액이 담겨 있고 대향 전극이 들어있는 조(bath)에 침지한 다음에, 상기 제1 기재와 상기 대향 전극 사이에 전압을 인가하여서, 음극 재료의 P+ 입자를 함유하는 전기영동 침착물을 상기 제1 기재에서 수득하는 단계,

[0043] (f) 제2 도전 기재를 양극 재료의 P- 입자를 함유하는 상기 SP- 현탁액이 담겨 있고 대향 전극이 들어있는 조에

침지한 다음에, 상기 제2 기재와 상기 대향 전극 사이에 전압을 인가하여서, 양극 재료의 P- 입자를 함유하는 전기영동 침착물을 상기 제2 기재에서 수득하는 단계,

- [0044] (g) 단계 (e)에서 코팅된 제1 기재 및/또는 단계 (f)에서 코팅된 제2 기재를 고체 전해질 재료의 Pn 입자를 함유하는 상기 SPn 현탁액이 담겨 있고 대향 전극이 들어있는조에 침지한 다음에, 상기 제1 및/또는 제2 기재와 상기 대향 전극 사이에 전압을 인가하여서, 무기질의 고체 전해질 재료의 입자를 함유하는 전기영동 침착물을 상기 기재(들)에서 수득하는 단계,
- [0045] (h) 음극과 양극 기재를 적층하여서 배터리를 만드는 단계.
- [0046] 상기 SP+ 및/또는 SP- 및/또는 SPn 입자들은 나노입자인 것이 유리하다.
- [0047] 본 발명의 공정에서 상기 단계 (a), (b), (c), (d)의 순서는 중요하지 않으며, 마찬가지로, 단계 (e)와 (f)의 순서는 중요하지 않다. 단계 (g)를 수행하기 전에 기재를 잘라낼 수 있다.
- [0048] 본 발명의 또다른 목적은 매우 높은 온도에 견디지 못하는 기재에 전기영동 침착물을 생성하는 것이다.
- [0049] 이 목적은 단계(h)에 기계적 고화 및/또는 낮은 온도(T_R) 소결이 포함되어서 차례대로 또는 동시에 수행되는 공정, 또는, 단계 (h) 다음에 이들 단계가 수행되는 공정에 의해 달성된다. 온도 T_R 은 600℃를 초과하지 않는 것이 유리하며, 일부 구현형태에서는, 400℃를 초과하지 않는다.
- [0050] 소위 고화 단계는 전기영동에 의해 침착된 막들 중 적어도 하나의 밀도를 증가시키는 것을 목적으로 하는 것으로, 이 단계는 적어도 하나의 양극막 또는 적어도 하나의 음극막을 갖는 도전 기재 상에서 수행된다. 상기 적어도 하나의 양극 또는 음극막에는, 적층 전에 및/또는 적층된 구조상에 적어도 하나의 전해질막이 코팅된다.
- [0051] 상기 고화 단계는 기계적 압밀 단계 및/또는 온도 T_R 에서의 열처리(어닐링) 단계 중 하나를 포함하는데, 여기서, 온도 T_R 은, 상기 어닐링이 행해지는 양극, 음극, 또는 전해질 재료의 최저 용융 온도인, 용융 또는 분해 온도(℃로 표현됨)의 0.7배를 초과하지 않으며, 상기 용융 또는 분해 온도(℃로 표현됨)의 0.5배를 초과하지 않는 것이 더 바람직하며, 0.3배를 초과하지 않는 것이 더욱 더 바람직하다. 이 경우의 "용융 온도"라는 용어는, 융점이 없는 재료의 경우에는 분해 온도를 지칭한다. 어느 경우든, T_R 은 600℃의 온도를 초과하지 않는 것이 바람직하며, 일부 구현형태에서는 400℃를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 상기 두 단계(기계적 압밀 및 열처리)를 수행할 때에 열처리는 압밀 전이나 후에 수행할 수 있고, 두 단계를 동시에 수행할 수도 있다.
- [0052] 전기영동에 의해 침착시킨 막의 적어도 하나, 바람직하게는 모두를 고화한다. 이 고화는 전해질의 침착 전 및/또는 후, 및/또는 조립 또는 적층 단계 이후에 각 기재에서 수행할 수 있다. 고화 단계는 전해질막 간의(전해질이 각 전극에 침착되는 경우) 또는 상기 전극막에 침착된 전해질과 전극막 간의 양호한 접착을 위해서 조립 또는 적층 단계 이후에 수행하는 것이 아주 유리하다.
- [0053] 고화는 기계적 공정을 사용하여 행할 수 있는데, 예를 들면, 두 물리 사이를 통과시켜서, 또는 가압(바람직하게는 등방압 가압)하거나 충격을 가해서, 또는 열 처리에 의해서, 또는 이들 공정을 조합하여 행할 수 있다. 열적 고화는 한 번 또는 여러 번의 기계적 융화 단계 이후에 또는 이전에 행하거나 이에 수반하여 행할 수 있다.
- [0054] 특정의 한 구현형태에서, 고화, 특히 열처리는 진공하에서 또는 불활성 분위기하에서 수행한다.
- [0055] 전기영동에 의한 침착은 1 μ m보다 작은 입자, 바람직하게는 100nm보다 작은 입자, 더욱 바람직하게는 30nm보다 작은 입자의 콜로이드 현탁액에서 이루어지는 것이 바람직하다. 나노입자(100nm보다 작은 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 30nm보다 작음)의 사용에 의해서 고화 후에 높은 밀도를 얻을 수 있다. 이 밀도는, 유리하게는 고체 물질의 이론상 밀도의 85%에 이르며, 바람직하게는 90%에 이르고, 더욱 바람직하게는 95%에 이른다.
- [0056] 고화 후의 막들 중 적어도 하나의 공극률은 유리하게는 15% 미만, 바람직하게는 10% 미만, 그리고 더욱 바람직하게는 5% 미만이다.
- [0057] 본 발명에 따른 공정에서, 양극, 음극, 및/또는 고체 전해질 재료 내의 나노입자의 평균 크기 D_{50} 은 1 μ m 미만인 것이 바람직하며, 100nm 미만인 것이 보다 바람직하며, 50nm 미만인 것이 더욱 더 바람직하며, 30nm 미만인 것이 이보다 더 바람직하다. 이는 박막의 열적 고화를 낮은 온도에서 가능하게 해준다. 그 이유는 대략 구형 또는 입방체 형태의 입자들이 우선되기 때문이다.
- [0058] 열적 고화 후의 양극, 음극 및/또는 전해질막 중 적어도 하나의 평균 입경은 1 μ m 미만인데, 이는 배터리의 국지

적 불균형을 감소시켜서 배터리의 수명을 증가시킨다. 열처리 시간은 일부 입자의 과도한 ("기생") 성장의 위험을 방지할 정도로 적절해야 한다.

- [0059] 본 발명의 또 다른 목적은 전기영동에 의한 침착에 의해서, 특히 공동, 균열, 및 클러스터가 없는 매우 치밀한 막을 얻어서 침착 후에 저온에서의 고화를 용이하게 하기 위한 것이다.
- [0060] 일부 구현형태에서, 단계 (a), (b) 및(c)에서 준비된 SP+, SP-, 및/또는 SPn 콜로이드 현탁액의 제타 전위는 40mV보다 크며, 더욱 바람직하게는 60mV보다 커서, 침착된 막에 결함을 줄 수 있는 입자 클러스터가 전혀 포함되지 않은 안정적인 현탁액을 얻도록 한다. 이 현탁액은 입체 안정화제, 또는 바람직하게는 정전 안정화제를 함유할 수 있다.
- [0061] 그러나, 현탁액은 안정화제를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 안정된 안정화제없는 현탁액으로부터의 건조 추출물은 2 내지 20g/L인 것이 유리하며, 그 입자 크기는 바람직하게는 100nm보다 작고, 더 바람직하게는 50nm보다 작다. 이 경우, 현탁액의 제타 전위는 통상적으로 40mV 미만, 보다 특정적으로는 25 내지 40mV이다.
- [0062] 나노입자의 전기영동 침착은, P+, P-, 및 또는 Pn 입자의 침착 전에 입자 침착 단계보다 먼저 도전 피상의 제타 전위를 감소시키기 위하여 설계된 화합물을 침착시키는 단계에 의해서 용이하게 될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 또 다른 목적은 침착물의 기능성을 증가시키기 위해서 여러 상태들을 연계시킬 수 있도록 매우 넓은 범위에서 다양한 화학적 조성의 박막을 침착시키는 것이다. 이 목적은 입자 혼합물의 현탁액을 사용하여 막을 용이하게 침착시키는 전기영동 기술을 통해 달성된다.
- [0064] 본 발명의 또 다른 목적은 침착 두께를 매우 정밀하게 제어(수백 nm 내지 수십 μ m 또는 심지어는 약 100 μ m까지)할 수 있도록 하는 것이다. 보다 정확하게 말하자면, 거칠고 비평면인 기재 상에서도 침착물의 전체 표면에 완벽하게 균일한 두께를 형성하는 것을 보장하며, 산업상으로 우수한 재현성 및 반복가능성을 보장하는 공정이 필요하다. 또한 기재의 측면에도 연속적이고 일정한 침착물이 형성되도록 하는 기술을 사용할 것이 필요하다.
- [0065] 한 유의한 구현형태에서, 고화 후의 양극 및/또는 음극막의 두께는 10 μ m 미만, 바람직하게는 5 μ m 미만이다. 고화 후의 전해질막의 두께는 5 μ m 미만이 유리하며, 바람직하게는 2 μ m 미만, 더욱 바람직하게는 1 μ m 미만이다.
- [0066] 또다른 목적은 원료의 최적의 경제성을 달성하는 것이다.
- [0067] 이들 목적은 전기영동을 사용함에 의해서 그리고 침착시에 침착 전류를 정밀하게 제어하여서 달성된다. 주지하듯이 전기영동에 의한 침착은 충분한 도전성의 기재에서만 이루어지게 될 것이다.
- [0068] 본 발명의 다른 목적은 본 발명에 따른 방법에 의해 완전 고체 박막 배터리를 제조하는 것이다. 이 배터리의 에너지 밀도는 바람직하게는 250Wh/kg보다 크고/크거나 500Wh/liter보다 크다.
- [0069] 또 다른 목적은 전해질에 리튬염이 전혀 함유되지 않는 견고한 일체형 구조의 형태로 적층된 "컬렉터/양극/전해질/음극/컬렉터"의 수 개의 단위로 박막 배터리를 구성하는 것이다.
- [0070] 또 다른 목적은, 전극의 측면에 침착된, 금속 원소를 함유하는 적어도 하나의 코팅 막, 즉, 단자 막과, 배터리의 다른 면을 덮는 절연 보호막을 포함하여, 상기 적어도 하나의 금속 코팅 막과 상기 절연 보호막이 배터리를 기밀 밀폐하여 주위 대기로부터 보호하는 배터리를 본 발명에 따른 공정으로 제조할 수 있도록 하는 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0071] 도 1(a), 도 1(b), 도 1(c) 및 도 1(d)는 대략 등방성 형태의 입자를 적층하여 형성되는 막을 도식적으로 나타낸다. 도 1(e)는 PVD 기술을 이용하여 기재 상에 침착된 막을 도시한다.

도 1(a)는 기재(1) 상에 있는 입자(2)들의 치밀한 침착물을 도식적으로 나타낸다. 모든 입자(2)들이 인접한 입자(2a, 2b, 2c, 2d)들과 접촉하고 있다. 입자(2)들 사이에 공극(3)이 위치한다. 도 1(a)에 나타난 적층 구조는 (그리고 도 1(b), 1(c), 1(d)에서도 마찬가지로) 치밀한 육각형의 적층 구조보다는 조밀하지 않게 의도되었는데, 입자(2)들 사이에 공극(3)을 보다 쉽게 볼 수 있다.

도 1(b)는 본 발명에 따른 공정을 사용하여 얻을 수 있는 입자(2)들의 치밀한 침착물을 도식적으로 나타낸다.

도 1(c)는 결함을 갖고 있는 입자(2)들로 이루어진 침착물을 도시한다. 이러한 결함은 본질적으로, 일부 뭉친 곳(클러스터)(5)들 사이에 있는 빈 공간(공동)(6)이다. 이들 공동(6)은, 훨씬 작은 기하학적 크기를 갖는 클러스터 내 공극(3)과는 다른, 클러스터 간의 공극을 구성한다. 본 발명에 따른 공정을 이용하는 침착의 경우에,

이들 클러스터(5)는, 사용되는 현탁액이 충분히 안정적이지 않을 때에 형성된다.

도 1(d)는 건조 후에 나타난 균열을 갖는 입자들로 이루어진 침착물을 도시한다. 이 균열은 외부로 개방된(즉, 관통된) 균열(7)이거나, 내측 균열(즉, 비관통 균열)(8)일 수 있다.

도 1(e)는 PVD 유형의 기법들을 사용하여 얻을 수 있는 조밀한 침착물(4)을 나타낸다. 이들 조밀 침착물의 공극률은 0%에 가까운데, 그 이유는 이들이 입자들의 적층에 의해서 형성된 것이 아니기 때문이다.

도 2는 종래 기술에 따른 배터리 전극의 적층 또는 권선(10)을 개략적으로 나타내는 것으로서, 전극들 사이에 분리층(11)이 배치되어 있음을 나타낸다. 보다 상세하게는, 각 음극(12)과 각 양극(14)은 각각에 대한 음극 컬렉터(13)와 양극 컬렉터(15)에 연결되고, 각 음극(12)은 분리층(11)에 의해서 해당 양극(14)으로부터 분리된다. 분리층(11)은 전해질이 들어있는 공극들을 통해서 리튬 이온을 이동시키는 기능을 하면서 전극 사이를 전기적으로 절연한다. 분리층(11)이 전극(12)과 전극(14) 사이에 잘못 배치되면(가령, 제조 과정에서의 배치 오류, 진동, 충격에 의하여), 전극(12)과 전극(14) 간에 단락(또는 누설전류)이 발생할 수 있다. 이를 전극 가장자리의 결함부(16)에 표시하였다.

도 3 내지 도 25는 본 발명의 구현형태들을 도시한다.

도 3(a), 도 3(b), 도 3(c), 도 3(d) 그리고 도 4는 본 발명에 따른 방법의 특정 구현형태의 4개 단계에 의해 취득된 결과물을 나타낸다.

도 5a, 도 5a', 도 5b, 도 5b', 도 5c, 도 5c'는 본 발명에 따른 방법의 특정 구현형태의 여러 단계에서 취득된 결과물을 나타낸다.

도 6a, 도 6a', 도 6b, 도 6b', 도 6c, 도 6c'는 본 발명에 따른 방법의 특정 구현형태의 여러 단계에서 취득된 결과물을 나타낸다.

도 7a, 도 7a', 도 7b, 도 7b', 도 7c, 도 7c'는 본 발명에 따른 방법의 특정 구현형태의 여러 단계에서 취득된 결과물을 나타낸다.

도 8, 도 9, 도 10 및 도 11은 본 발명에 따른 공정의 마지막 단계에서 취득된 여러 유형의 배터리를 나타낸다.

도 12와 도 13은 전극 띠를 절단하기 위한 하나의 공정을 도시한다.

도 14a, 도 14b, 도 14c, 도 14d는 금속이 형성된 폴리머 띠의 기재에 전극이 침착되어 있는, 본 발명에 따른 방법의 다른 특정 구현형태에서의 여러 단계에서 얻어지는 결과물을 나타낸다.

도 15a, 도 15b, 도 15c, 도 15d, 도 15e, 도 15f는 감광 폴리머의 띠, 또는 금속 막 주위에 스텐실을 형성하기 위한 폴리머로 구성되는 기재에 전극이 침착되어 있는, 본 발명에 따른 방법의 또 다른 특정 구현형태의 여러 단계에서 얻어지는 결과물을 나타낸다.

도 16a, 도 16b, 도 16c, 도 16d는 금속이 형성된 영역을 포함하는 폴리머 판인 기재에 전극이 침착되어 있는, 본 발명에 따른 방법의 또 다른 특정 구현형태의 여러 단계에서 얻어지는 결과물을 나타낸다..

도 17과 도 22는 본 발명에 따른 공정의 통상적인 구현형태를 보여준다.

도 18a 및 도 18b는 본 발명에 따른 공정의 구현을 위한 장치를 도식적으로 보여준다.

도 19는 전기영동에 의한 침착의 원리를 도시한다.

도 20은 두 가지 서로 다른 크기의 나노입자로 된 침착물의 도식적인 표현이다.

도 21a, 도 21b, 도 21c는 상이한 입자 조합 구성에서의 리튬 확산 경로를 나타내고, 도 21d는 침착물의 밀도의 함수로서 공극률의 변화를 나타낸다.

도 22는 본 발명에 따른 공정의 일 구현형태의 절차를 도시한다.

도 23a는 10g/L의 건조 추출물을 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자 현탁액에 대한 전압 전류 곡선이다. 도 23b는 2g/L의 건조 추출물 및 수 ppm의 시트르산을 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자 현탁액에 대한 전압 전류 곡선이다.

도 24는 현탁액 내 $(\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3)$ 전해질 입자의 크기의 분포를 나타내는 DLS 도표이다.

도 25는 도 11에 나타낸 것과 같은 배터리를 도시하는 것으로서, 주변 기체에 대해 보호하기 위한 코팅을 포함

하는 배터리를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0072] 본 발명의 목적상, "전기영동 침착(electrophoretic deposition)" 또는 "전기영동에 의한 침착"은 액체 매질 속에 사전에 현탁시킨 대전된 입자들을 도전 기재(substrate)의 표면에 침착시키는 공정 또는 침착된 막을 지칭한다. 이 공정에서는, 현탁액 내에 설치한 두 개의 전극 사이에 전기장을 인가함으로써 입자들이 기재의 표면으로 이동된다. 여기서 전극들 중 하나는 침착이 일어나는 도전 기재를 구성하며, 다른 쪽 전극(상대 전극)은 액상 내에 설치된다. 이로써, 제타 전위(zeta potential)가 적절한 값인 경우에 기재 상에는 치밀한 입자 침착물이 형성된다(이후에 설명함).
- [0073] 본 명세서에서, 입자 크기는 그 최대 치수를 의미한다. 따라서, "나노입자"는 그 치수들 중 적어도 하나가 100 nm보다 작은 입자이다. 분말 또는 입자들의 집합의 "입자 크기" 또는 "평균 입자 크기"는 D_{50} 으로 주어진다.
- [0074] 현탁액의 "제타 전위"는 용액의 중심부와 입자의 전단면(shear plane) 사이의 전위차로 정의된다. 이는 현탁액의 안정성을 나타낸다. 전단면(또는, 유체역학적 반경, hydrodynamic radius)은, 용액 내에서 입자가 이동하는 경우에 이 입자와 함께 용매가 이동할 때에 입자 주위에 그런 가상의 구에 해당된다. 제타 전위의 이론적 근거와 측정은 전기영동에 의한 침착을 개발하는 전기화학자들에게 공지되어 있으며, 이는 전기영동 이동도(electrophoretic mobility)으로부터 추론할 수 있다. 제타 전위의 직접적인 측정을 위한 몇 가지 기술과 장치들이 시중에 있다. 건조 추출물이 작은 경우, 제타 전위는 맬버른 컴퍼니(Malvern Company)의 'Zetasizer Nano ZS type' 장비로 측정할 수 있다. 이 장비는 입자에 인가한 전기장의 함수로서 입자의 변위 속도를 측정하기 위해 광학 장치를 사용한다. 또한 빛의 통과를 위해서 용액을 대폭 희석해야 한다. 건조 추출물의 양이 많은 경우, 제타 전위는, 예컨대, 콜로이드 다이내믹스 컴퍼니(Colloidal Dynamics Company)의 'Acoustosizer'라는 장치를 이용한 음파영동(acoustophoresis) 기술을 이용해서 측정할 수 있다. 그 다음에, 입자의 속도는 음향 기술에 의해 측정된다.
- [0075] "분산제(Dispersant)"는 콜로이드 현탁액을 안정화시킬 수 있으며 특히, 입자가 응집되는 것을 방지할 수 있는 화합물을 지칭한다.
- [0076] 본 발명에 따른 공정은, 음극, 양극, 그리고 고체 전해질 재료의 입자들을 전기영동 침착시키는 단계를 필수적으로 포함한다. 이 공정은 공지된 공정에 의해 획득되는 막과 비교할 때 결함(구체적으로, 큰 공극, 공동, 잔금, 뭉침(클러스터))의 양을 크게 감소시킬 수 있으며, 침착이 수행된 현탁액이 충분히 안정된 경우에는 침착된 막의 품질이 더 좋다.
- [0077] 본 발명에 따른 공정은 전극 및/또는 전해질의 박막을 침착시키는 데 사용될 수 있다. 이들 막의 두께는 통상, 약 20 μ m보다 작으며, 바람직하게는 약 10 μ m보다 작으며, 더욱 바람직하게는 5 μ m 보다 작다.
- [0078] 본 발명에 따른 완전 고체 박막 배터리의 제조를 위한 공정은 공지된 기술 및 특히, PVD 침착 기술과는 다른 장점을 갖는다. 즉, 복잡하고 매우 비생산적인 장치를 사용하여 매우 비싼 투자를 필요로 하지 않고도, 0.1 미크론 내지 수십, 심지어는 수백 미크론의 넓은 두께 변동 범위 내에서 높은 침착 속도와 용이하고 매우 정밀하게 조절가능한 두께로(입자의 크기에 따라 다름) 넓은 기재 면적상에 낮은 온도에서도 매우 조밀한 침착을 할 수 있다.
- [0079] 도 1a 내지 1c는 입자(2)들 사이의 입자간 공간(3)(본 명세서에서는 "공극(pore)"이라고 칭함)과 클러스터(5)들 사이의 클러스터간 공간(6)(본 명세서에서는 "공동(cavity)"이라고 칭함)의 차이를 보여주고 있다.
- [0080] 치밀 침착물은 공동이나 균열이 없는 침착물이며, 한편으로는, 백분율로 표현되는 다음과 같이 계산되는 공극률(porosity)을 갖는다.
- [0081]
$$\text{공극률}(\%) = \frac{\{(\text{고체 재료의 밀도}) - (\text{실제밀도})\}}{(\text{실제밀도})} \times 100$$
- [0082] 여기서 "실제밀도"는 침착된 막에서 측정된 밀도이고 고체 재료의 밀도는 침착된 재료의 고체 밀도임은 알 수 있으며, 적층시에 공극을 생성하는 입자들의 존재는 무시한다.
- [0083] 이하는 본 발명에 따른 공정의 각 단계를 설명한다.
- [0084] **현탁액의 준비**

- [0085] 바람직하게, 침착은 매우 안정적인 SP+, SP-, SPn 콜로이드 현탁액에서 수행하여서, 전기영동 침착 공정을 거친 후에 요철이 없고, 결함이 적으며, 가능한 치밀한 완벽하게 균일한 두께의 침착물을 얻도록 한다. 현탁액의 안정성은 P+, P-, Pn 입자의 크기와 사용된 용매의 성질 그리고 콜로이드 현탁액을 안정화시키기 위해 사용된 안정화제(stabilizer)에 의존한다. 이러한 콜로이드 현탁액의 입수는, 본 발명에 따른 방법의 주요 구현형태의 단계 (a), (b), (c)에 해당된다.
- [0086] "SP+"는 음극막을 얻기 위해 사용되는 재료를 함유하는 "P+" 입자의 콜로이드 현탁액을 지칭하고, "SP-"는 양극막을 얻기 위해 사용되는 재료의 P- 입자를 함유하는 콜로이드 현탁액을 지칭하고, "SPn"은 전해질막을 얻기 위해 사용되는 재료의 "Pn" 입자의 콜로이드 현탁액을 지칭한다.
- [0087] 필요시에 침착물의 후속적인 고화를 용이하게 하는 데에, 그리고 박막 침착물을 매우 정밀한 두께와 프로파일(거칠기)로 만들 수 있음을 보장하는 데에는 nm 크기의 입자를 함유하는 콜로이드 현탁액이 바람직하다. 이들 입자의 평균 크기 D_{50} 는 100nm 미만인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는(특히 현탁액에 고 용점 물질 입자가 포함된 경우) 30nm 미만이다. 작은 입자로 이루어진 침착물의 고화는, 침착물이 치밀한(compact) 경우에 훨씬 용이하게 된다.
- [0088] 안정된 콜로이드 현탁액으로 전기영동 침착물을 만듦으로써, 침착물의 고화에 대해서 불리한 공극(pore), 공동(cavity), 및 클러스터(cluster)의 형성을 방지할 수 있다. 또한 이 기술로써, 피침착 입자의 크기에 상관없이, 기계적인 가압을 하지 않고도 우수하게 압밀된 침착물을 얻는 것이 가능해진다.
- [0089] 현탁액의 안정성은 그 제타 전위로써 표현할 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 현탁액은 제타 전위가 40mV보다 클 때 안정적인 것으로 간주하며, 60mV보다 크면 매우 안정적인 것으로 간주한다. 반면, 제타 전위가 20mV 미만인 경우에는 입자의 클러스터가 늘어날 수 있다. 따라서 일부 구현형태에서, 침착은 40mV보다 큰 제타 전위를 갖는 콜로이드 현탁액을 이용하여 수행되며, 더욱 바람직하게는, 박막의 양호한 치밀도를 보장하기 위하여 60mV(절대 값)보다도 높아야 한다. 그러나, 본 발명의 다른 바람직한 구현형태에서, 현탁액은 입자의 작은 건조 추출물을 가지며 제타 전위는 40mV 미만이다. 이는 아래에서 더 상세히 설명한다.
- [0090] 전기영동에 사용될 콜로이드 현탁액은 전기 절연성 용매(유기 용매, 또는 탈염수, 또는 용매 혼합물, 및 피침착 입자 등이 포함됨)를 포함할 수 있다.
- [0091] 안정한 현탁액에서, 입자는 서로 뭉치지 않아서 침착물 내의 공동, 클러스터, 및/또는 중요 결함을 발생시킬 수도 있는 클러스터를 생성하지 않는다. 입자들은 현탁액에 분리된 상태로 있다.
- [0092] 또한, 본 발명의 일 구현형태에서, 치밀한 침착을 얻는 데 필요한 현탁액의 안정성은 안정화제를 첨가하여서 얻어진다. 안정화제는 분말의 응집 및 클러스터의 형성을 방지할 수 있다. 안정화제는 분말의 응집 및 클러스터의 형성을 방지할 수 있다. 안정화제는 정전기적으로(정전 안정화(electrostatic stabilization)) 또는 입체적으로(입체 안정화(steric stabilization)) 작용할 수 있다. 정전 안정화는, 전하 간의 정전기적 작용을 기반으로 하며, 용액 내에서의 전하중(이온)의 분포에 의해서 얻어진다.
- [0093] 정전 안정화는 입자의 표면 전하에 의해 제어되는데, 결과적으로 이는 산도(pH)에 의존할 수 있다. 입체 안정화는, 비이온성 계면 활성제 폴리머나, 심지어는, 현탁액에 첨가될 때에 입자의 표면에 흡수되어서 입자간 공간의 밀집으로 인해 반발력을 일으키는 단백질을 사용한다. 이들 두 안정화 메커니즘의 조합도 또한 가능하다. 정전 안정화는 구현이 용이하며 가역적이고 저렴하며 후속의 고화를 용이하게 하기 때문에, 본 발명의 목적을 위해서는 정전 안정화가 바람직하다.
- [0094] 그러나, 본 발명자들은 본 발명에 사용한 배터리 나노입자의 배터리 재료로써 서로 뭉치지 않는 입자들 및/또는 적은 수의 입자들의 클러스터로 이루어진 안정한 콜로이드 현탁액을 안정화제의 첨가없이도 얻을 수 있음을 관찰하였다. 입자 및/또는 클러스터는 100nm보다 작은 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 50nm보다 작다.
- [0095] 이 현탁액은, 2g/L 내지 20g/L, 바람직하게는 3 내지 10g/L의 소량의 건조 추출물에 대해서, 그리고 보다 특정적으로는 알콜 및 아세톤 내의 4g/L 정도의 건조 추출물에 대해서 수득되었다. 안정화제가 첨가되지 않은 이러한 안정된 콜로이드성의 입자 현탁액이 본 발명에 특히 바람직하다.
- [0096] 이러한 현탁액의 제타 전위는 일반적으로 40mV 미만이며, 보다 특정적으로는, 25 내지 40mV이다. 이는 이러한 현탁액이 불안정한 경향을 갖는다는 것을 의미할 수도 있지만, 본 발명자는 전기영동 침착을 위해 이러한 현탁액을 사용함으로써 매우 좋은 품질의 침착 막을 얻을 수 있음을 관찰하였다.

- [0097] 이러한 유형의 현탁액을 사용함으로써, 나노입자들은 음으로 대전되며, 그에 따라 그들은 양극영동 침착(anaphoretic deposition)에 적합하다. 이들을 음극영동 분극(cataphoretic polarization)에 적합하게 되도록 현탁액에 안정화제 또는 양이온을 추가하여 나노입자의 표면 전하를 변조시키면, 침착물이 오염된다. 휘발성이 적은 유기 안정화제는 나노입자를 전기적으로 절연시킬 수 있기 때문에 특정 전기화학적 반응이 방해될 수 있다.
- [0098] 사용되는 용매가 물인 경우에는, 5V 미만의 침착 전압이 바람직함에 틀림없다. 5V 이상이면, 물이 전기분해되어서 전극에 기체가 발생할 수 있게 되어 침착물에 공극이 생기고 기재에의 접착력이 감소된다. 또한, 수성 매질에서의 갈바닉 반응에 의해서, 침착물을 오염시킬 수 있는 금속 양이온의 형성이 초래된다.
- [0099] 하나의 바람직한 구현형태에서, 침착은 용매화 상태에서 행해진다. 따라서 훨씬 높은 전압에서 작용하는 것이 가능해져서 침착 속도를 증가시킬 수 있다.
- [0100] 본 발명에 따르면, **음극** 박막을 만들기 위해 사용되는 나노입자는 다음과 같은 하나 또는 수 개의 M_x 재료들로부터 선택하는 것이 바람직하다(단, 절대적인 것은 아니다).
- [0101] (i) $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$, $LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}X_xO_4$ 산화물(단, X는 Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, 기타 희토류 중에서 선택되며, $0 < x < 0.1$ 임), $LiFeO_2$, $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_4$;
- [0102] (ii) $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$, $LiCoPO_4$, $LiNiPO_4$, $Li_3V_2(PO_4)_3$ 인산염;
- [0103] (iii) 칼코게니드(chalcogenide) V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , TiO_yS_z , WO_yS_z , CuS , CuS_2 중의 모든 리튬화된 형태
- [0104] 본 발명에 따르면, **양극** 박막을 만들기 위해 사용되는 나노입자는 다음과 같은 하나 또는 수 개의 재료들로부터 선택하는 것이 바람직하다(단, 절대적인 것은 아니다).
- [0105] (i) 주석 산소질화물(tin oxinitrides) (일반 화학식 SnO_xN_y);
- [0106] (ii) 실리콘과 주석 산소질화물의 혼합물(SiTON) (일반 화학식 $Si_aSn_bO_yN_z$, 단, $a > 0$, $b > 0$, $a+b \leq 2$, $0 < y \leq 4$, $0 < z \leq 3$), 특히, $SiSn_{0.87}O_{1.2}N_{1.72}$; 그리고 $Si_aSn_bC_cO_yN_z$ 형태의 산소질화물(단, $a > 0$, $b > 0$, $a+b \leq 2$, $0 < c < 10$, $0 < y < 24$, $0 < z < 17$); $Si_aSn_bC_cO_yN_zX_n$ 및 $Si_aSn_bO_yN_zX_n$ (단, X_n 은 원소 F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb 중 적어도 하나임);
- [0107] (iii) Si_xN_y 형의 질화물 (특히 $x=3$, $y=4$), Sn_xN_y (특히 $x=3$, $y=4$), Zn_xN_y (특히 $x=3$, $y=4$), $Li_{3-x}M_xN$ ($M=Co, Ni, Cu$);
- [0108] (iv) SnO_2 , $Li_4Ti_5O_{12}$, $SnB_{0.6}P_{0.4}O_{2.9}$ 산화물.
- [0109] 양극 또는 음극은 상기한 재료들에 전자 전도성 재료의 나노입자, 특히, 흑연, 및/또는 전극막을 형성하는 데 사용되는 종류의 리튬 이온 전도성 재료의 나노입자를 첨가함으로써 형성될 수 있다. 일부 전극 재료는 이온 및 전자 전도성이 나쁘며, 그 결과, 침착 두께가 $0.5\mu m$ 보다 큰 때에는 전극의 저항이 너무 커서 그 기능을 하지 않을 수도 있다. 배터리에 양호한 에너지 밀도를 주기 위해서는 $1\sim 10\mu m$ 두께가 일반적으로 전극에 요구된다. 이 경우에, 전극 재료 입자 및 전도성 입자(이온 전도 및/또는 전기 전도)의 동시침착(co-deposit)이 요구된다.
- [0110] 전해질은 이온 전도성이 좋아야 할 뿐만 아니라, 전기 절연성이 양호해야 한다. 본 발명에 따르면 **전해질** 박막을 만들기 위해 사용되는 나노입자는 다음과 같은 하나 또는 수 개의 M_x 재료들로부터 선택하는 것이 바람직하다.
- [0111] (i) $Li_xPO_yN_z$ (단, $x \sim 2.8$ 이고 $2y+3z \sim 7.8$ 이고 $0.16 \leq z \leq 0.4$) 형태의, 특히, $Li_{2.9}PO_{3.3}N_{0.46}$ 형태의 리튬 및 인 산소질화물 기반 리튬 화합물(LiPON), 그리고 $Li_wPO_xN_yS_z$ (단, $2x+3y+2z=5=w$, $3.2 \leq x \leq 3.8$, $0.13 \leq y \leq 0.4$, $0 \leq z \leq 0.2$, $2.9 \leq w \leq 3.3$) 또는 $Li_tP_xAl_yO_uN_vS_w$ (단, $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2.9 \leq t \leq 3.3$, $0.94 \leq x \leq 0.84$, $0.094 \leq y \leq 0.26$, $3.2 \leq u \leq 3.8$, $0.13 \leq v \leq 0.46$, $0 \leq w \leq 0.2$) 형태의 모든 변형체;
- [0112] (ii) 리튬, 인 및 실리콘 산소질화물 기반 리튬 화합물(LiSiPON), 특히, $Li_{1.9}Si_{0.28}P_{1.0}O_{1.1}N_{1.0}$;
- [0113] (iii) LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, thio-LiSiCON, LiPONB 형태 (단, B, P, S는 각각 붕소, 인, 황을 나타

냄)의 리튬 산소질화물;

[0114] (iv) 화합물 $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.34}\text{Ti}_{2.94}$, $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, LiAlGaSPO_4 ;

[0115] (v) Li_4SiO_4 , Li_3PO_4 , Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (단, $\text{M}=\text{Ge}$, Ti , 및/또는 Hf , 그리고 $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (단, $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.6$)에 기반한 제제, 특히 제제 $4.9\text{LiI}-34.1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$, $0.30\text{Li}_2\text{S}-0.26\text{B}_2\text{S}_3-0.44\text{LiI}$, $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$, $0.02\text{Li}_3\text{PO}_4-0.98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$, $2(\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$, $0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{P}_2\text{S}_5$

[0116] 필요한 화학 조성(즉, 분말 또는 분말 혼합체의 성질)이 정의되면, 나노입자를 적절한 액체 상태의 용액에 투입한다. 일부 구현형태에서는 제타 전위가 바람직하게는 40mV보다 크고 더욱 바람직하게는 60mV 보다 큰 현탁액을 얻기 위해서 안정화제를 첨가한다.

[0117] 사용 현탁액에는 안정화제가 함유되지 않는 것이 유리한데, 특히, 사용 현탁액에는 적은 건조 추출물(보통은 20g/L 미만, 바람직하게는 10g/L 미만)이 포함되며, 특히, 100nm보다 작은(바람직하게는 50nm보다 작은) 입자가 함유된다. 이 경우, 현탁액의 제타 전위는 통상 25 내지 40mV이다.

[0118] 예를 들어, 사용되는 용매는 케톤, 알콜, 또는 이들의 혼합물에 기반할 수 있다.

[0119] 사용가능한 입체 안정화제에는 구체적으로, 폴리에틸렌 이민(PEI), 폴리아크릴산(PAA), 시트르산, 및 니트로셀룰로스가 포함될 수 있다. 단, 이들이, 선택된 유기 용매에 용해될 수 있는 경우에 한한다.

[0120] 정전 안정화는 산 또는 염기를 첨가하여, 그리고 요오드를 첨가하여 수행할 수 있다. 현탁액이 용매화 상태에서 이루어질 때에는 미량의 물 및 산을 첨가함으로써 용액을 산성화 또는 염기화할 수 있다.

[0121] 현탁액의 전기 전도도를 제어하여서 절연 파괴의 위험없이 두 전극 사이에 큰 전위 경사를 얻을 수 있다. 바람직하게는, 콜로이드 현탁액의 전도도는 1~20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이다. 소량의 산 및 강염기를 첨가하여서 현탁액의 전도도를 제어할 수 있고 입자 표면을 대전시킬 수 있다.

[0122] 입자의 탈응집을 위해서 그리고 그 크기를 조절하고(100nm보다 작거나, 심지어는 30nm보다 작은 평균적인 크기를 얻도록 함) 그 크기의 편차를 줄이기 위하여, 나노입자를 현탁액에 투입하기 전에 분말 분쇄 및/또는 분산 단계를 수행하여서, 클러스터없는 nm 크기의 입자를 갖는 안정한 현탁액을 얻을 수 있도록 하는 것이 필요할 수 있다. 탈응집 과정 및 현탁액에 입자를 넣는 과정을 돕기 위해 초음파가 사용될 수 있다.

[0123] 분쇄 및 분산 단계 중에 입자 중에 생성된 결함은 또한, 기계적인 압축을 수행할 때와 같은 방식으로, 고화 온도를 감소시킬 수 있다.

[0124] 막의 침착

[0125] 본 발명에 따르면, 배터리 내의 적어도 하나의 막, 바람직하게는 모든 막(즉, 양극, 고체 전해질, 및 음극)이 전기영동으로 침착된다(본 발명에 따른 공정의 주요 구현형태들 중 하나에서의 단계 (e), (f)). (본 발명의 다른 구현형태에서의 도 22, 단계 1.A, 1.B, 4.1, 4.B도 참조 바람.) 입자의 전기영동 침착은 침착이 이루어지는 기재와 대향 전극 사이에 전기장을 인가하여서 콜로이드 현탁액에서 대전 입자들을 이동시키고 이들이 기재 상에 침착되도록 함으로써 이루어진다. 바인더(결합제)와, 입자를 갖는 표면에 침착된 그 밖의 용매가 없는 관계로 매우 치밀한 침착물을 얻을 수 있다. 전기영동 침착 및 이 침착물 내의 다량의 유기 화합물이 없음에 의한 치밀성에 의해서 건조 단계 동안에 침착물에 잔금이 발생되거나 그 밖의 결함이 일어나는 것을 방지할 수 있다.

[0126] 또한, 전기영동으로 얻어진 침착물은 결합제 또는 다른 유기 화합물을 전혀 함유하지 않기 때문에 본 발명에 따른 공정은 부식성의 또는 유해한 화합물의 연소 또는 증발 단계를 전혀 필요로 하지 않는다. 경제적 및 환경적 제약의 증가에 따라 대기 중으로 방출되는 양을 감소해야 할 필요가 있는바, 본 발명은 이러한 제약 조건을 만족한다.

[0127] 또한, 침착 속도는, 인가된 전기장 및 현탁액에서의 입자의 전기영동 이동도에 따라, 매우 높을 수 있다. 200V

인가 전압의 경우에, $10\mu\text{m}/\text{min}$ 정도의 침착 속도를 얻을 수 있다.

- [0128] 도 19는 전기영동에 의한 침착의 작용 원리를 보여준다.
- [0129] 발명자는 이 기술을 사용하여 우수한 균일성으로 매우 넓은 면적에 침착물을 형성할 수 있다는 것을 관찰하였다 (기계 표면 상에서의 입자 농도 및 전기장이 균일하다고 가정할 경우). 이는 또한 연속적인 띠(band) 형태의 공정에 적합하다. 즉, 다른 말로, 기재는 띠 형상인 것이 유리하며, 이 띠는 전기영동 침착 중에 액상에 대해서 정지해 있는 것이 유리하다.
- [0130] 기재는 도전 표면 또는 도전 요소(예컨대, 도전 영역)가 포함된 쉬트 또는 띠 형상일 수 있으며, 이는 본 발명에 따른 방법의 주요 구현형태의 단계(d)에서 제공된다. 예를 들자면, 전기 전도성 표면 침착물이 포함된 폴리머 띠, 또는 예컨대 $6\mu\text{m}$ 두께의 구리 또는 알루미늄 박을 사용할 수 있다.
- [0131] 기재는 얇은 알루미늄 쉬트 형상인 것이 유리하다. 알루미늄 기재는, 양극 분극에서 용해하는 경향이 있는 다른 몇몇 금속, 특히 구리와 달리, 양극영동 침착 공정에 적합하다. 구리 띠의 이러한 표면 용해는 전극 침착물이 침착되기 위한 안정적인 접착 모재(base)가 되는 것을 방해할 수 있다. 발명자들은 배터리 재료에서의 나노입자들에 의해서 안정화제를 첨가하지 않고 단분산(monodispersed) 입자의 콜로이드 현탁액을 얻는 것이 가능하지만, 이들 나노입자는 항상 음으로 대전되며 그에 따라 양극영동 침착에 적합하다는 것을 관찰하였다. 이러한 현탁액은 알콜계 유기 용매(예컨대, 에탄올) 및/또는 케톤(예컨대, 아세톤) 내의 대략 $4\text{g}/\text{l}$ 의 작은 건조 추출물에 대해서 얻어졌다.
- [0132] 기재는, 예를 들어 다음과 같이 제작할 수 있다. 두께 5 내지 $20\mu\text{m}$ 사이의(바람직하게는 대략 $15\mu\text{m}$) 알루미늄 박을 준비하고, 이 박을 "평평"하게 위치시킨다. 알루미늄 박의 표면을 세척하는 것이 바람직한데, 예를 들어, 세척액 속에 담가서 세척한다. 이 세척은 예컨대 NGL technologie에서 제조한 세제가 담긴조에 침지하여 초음파를 가하여서 수행할 수 있고, 그 다음에 증류수로 세정한다.
- [0133] 알루미늄 박은 그 두께를 감소시키기 위하여 및/또는 표면 요철 및/또는 미세 요철을 제거하기 위해서 전기연마한다. 이 전기연마 처리는 80% 무수 에탄올, 13.8% 증류수, 70%에서의 6.2% 과염소산의 화학 조성물일 포함된 용액에서 수행할 수 있다. 인가 전압은 대략 15V이다. 필요한 경우에는 높은 전류 밀도에 의해서 처리 조가 과열되는 것을 방지하기 위하여 처리 조를 냉각시킬 수 있다.
- [0134] 보다 좋은 표면 품질을 위하여, 예를 들어 EP-Systems에서 제조한 EPS 1250 또는 EPS 1300형 용액에 기반한 그 밖의 세척 용액을 사용할 수 있다.
- [0135] 전기연마 처리후에 표면을 증류수로 세정한다. 전기연마 처리 후의 상기 박의 두께는 일반적으로 1 내지 $10\mu\text{m}$ 사이에 있다.
- [0136] 상기 박은 바람직하게는, 본 발명에 따른 공정에서 양극 기재 및 음극 기재로서 사용된다.
- [0137] 옵션사항으로서, 상기 전기연마 처리 직후에 박의 표면에 니켈 도금 처리를 직접 행할 수 있다. 이러한 처리는, 전기화학적 침착 방식 또는 니켈 염이 함유된 용액에 침지하는 방식 등 상이한 방법으로 또는 이들 방식을 순차로 써서 수행할 수 있다. $300\text{g}/\text{l}$ 의 니켈 설페이트, $30\text{g}/\text{l}$ 의 H_3BO_3 , $30\text{g}/\text{l}$ 의 NiCl_2 와 같은 조성물을 써서 조 내에서 전해질 침착물을 형성할 수 있다. 니켈 도금은 니켈 대향 전극을 이용하여 알루미늄 박 표면에 수행되는데, 이 표면은 약 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 의 전류 밀도로 전기연마처리를 해서 사전에 활성화시켜 놓는다. 이 니켈 도금 처리는 알루미늄 표면에 산화 피막이 형성되는 것을 방지하고 전기 접촉성 및 침착물의 부착성을 개선시킨다.
- [0138] 각 양극과 음극의 막 두께는 바람직하게는 $2\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 이다. 전해질막의 두께는 $2\mu\text{m}$ 보다 작은 것이 바람직하다.
- [0139] 입자들을 더욱 압밀하기 위하여 그리고 입자의 변형(차후의 고화를 보다 더 단순화시킴)을 유도하기 위하여, 막의 침착 이후에 그리고 열처리 소결 단계 이전에(적용된 경우에 한함), 기계적 고화 단계(예컨대, 가압)를 수행할 수 있다.
- [0140] 그러나 다른 구현형태에서는 열처리를 기계적 고화 공정 전에 수행하는 것이 바람직하다.
- [0141] 전기영동에 의한 침착은 "일괄(batch)"(정적) 공정의 형태로 또는 연속 공정의 형태로 적용할 수 있다. 도 18a 및 도 18b는 도전 기재 위에 얇은 띠 또는 코팅을 형성하기 위해, 전기영동 침착을 수행하는 두 가지 다른 방법을 나타내고 있다.

- [0142] 전기영동 침착 중에, 안정화된 전원장치를 사용하여 도전 기재와 이 기재의 각 면에 있는 두 개의 전극 사이에 전압을 인가할 수 있다. 이 전압은 직류 또는 교류일 수 있다. 얻어진 전류의 정확한 모니터링을 통해서 침착 두께를 감시하고 이를 정확하게 제어할 수 있다. 침착되는 막이 절연성인 경우에 그 두께는 전기장 값에 영향을 주며, 이 경우에는 전류제어 침착 모드가 선호된다. 전기장 값은 계면의 저항에 따라 변동된다.
- [0143] 도 18a는 본 발명에 따른 공정을 사용하기 위한 설비를 도식적으로 나타낸다. 대향 전극(43)과 도전 기재(44) 사이에 위치하는 전원 공급 장치는 도시하지 않았다. 기재(44)의 두 면에 콜로이드 현탁액(42)의 입자를 침착시키기 위해, 두 개의 대향 전극(43)과 기재(44) 사이에 전기장을 인가한다.
- [0144] 기재로 사용된 전기 전도성 박(띠)(44)이 감겨 있는 릴이 권취기(41)로부터 풀린다. 침착 후에, 침착된 막을 건조로(45)에서 건조한 후, 적절한 압밀 수단(46)을 사용하여 기계적으로 압밀하여 고화한다. 이 압밀은 조절 분위기(controlled atmosphere) 하에서, 피침착 재료의 용융 온도와 주위 온도 사이의 온도에 대해서 수행될 수 있다.
- [0145] 도 18a에 나타낸 것은 배터리 전극을 만드는 데 사용되는 전류 컬렉터에 활성 물질의 침착물을 만드는 것에 관한 것이지만, 기재의 한쪽 면에만 코팅을 하는 것으로도 충분할 수 있다. 도 18b는 또한, 기계적인 고화없이 하나의 도전 면에 코팅을 행할 수 있는 장치를 도시한다.
- [0146] 이 침착 기술은 또한, 그 형상에 그리고 요철 결함의 존재에 상관없이, 완벽하게 표면에 코팅을 행할 수 있다. 결과적으로, 침착물의 유전 특성을 보장할 수 있다.
- [0147] 기계적 접촉이 없다는 것의 의미는, 매우 넓은 면적에 침착물을 만들 수 있다는 것이다. 롤 코팅, 닥터 블레이드 등과 같은 공지의 침착 기술을 쓸 때에는, 넓은 기재 위에 완벽하게 균일한 두께를 보장하기 어려운데, 왜냐하면 종종, 코팅 공정 라인의 폭은 제한되기 때문이다. 예를 들어, 고전력 Li-ion 배터리의 침착물, 즉, 얇은 침착물을 만들어야 할 경우, 최대의 띠 폭은 약 200~300mm인데, 이는 종래 기술에 따른 코팅 공정 라인의 생산 용량을 크게 제한한다.
- [0148] 도전성이 없거나 또는 아주 약한 도전성을 갖는 재료를 기재의 표면에 침착할 때에는, 코팅이 제대로 되지 않은 영역이 도전성이 더 좋으며, 따라서 높은 침착물을 국지적으로 집중시키게 되어서 결함을 보상하거나 심지어는 제거시킨다. 따라서 수득된 침착물의 본연의 품질이 우수하며, 거의 결함이 없고 매우 균질적이 된다.
- [0149] 도 17은 본 발명에 따른 공정의 전형적인 구현형태를 나타낸다.
- [0150] 단계 1: 현탁액의 준비. 첫 번째 단계에서, 코팅(박막)에 필요한 화학 조성을 갖는 분말을 사용하였다.
- [0151] 단계 2: 콜로이드 현탁액에 금속 기재를 침지. 콜로이드 현탁액이 기재의 전체 표면을 덮을 수 있다. 특정의 구현형태에서, 기재의 표면에 스텐실(stencil)을 적용하여서 현탁액과 접촉되는 면적을 제한함으로써 침착 면적을 줄일 수 있다.
- [0152] 단계 3: 콜로이드 현탁액 내에 위치한 기재 및 대향 전극 간에 전기장을 인가. 전기장은 일정할 수도 있고 및/또는 가변적(교류)일 수도 있다. 전극에 인가되는 전기장, 즉, 전위의 평균적인 방향은 피침착 입자의 전하에 따라(음극영동인지 양극영동인지) 설정한다.
- [0153] 단계 4: 건조 조건은 침착 두께와 용매의 성질에 좌우된다.
- [0154] 단계 5: 침착물의 고화.
- [0155] **침착물의 고화**
- [0156] 침착된 막은, 공동, 공극, 균열, 및 그 밖의 압밀 결함을 최소화하기 위해 고화하는 것이 유리하다. 이 침착물의 고화 단계는 다음과 같은 방법으로써 수행할 수 있다.
- [0157] - 기계적 수단, 구체적으로, 등방압 가압(isostatic press): 인가하는 압력은 30 내지 100MPa인 것이 바람직하며, 50MPa 정도의 값이 아주 좋은 결과를 준다. 다른 구현형태에서, 인가하는 압력은 250MPa보다 크며, 심지어는 400MPa보다도 크다.
- [0158] - 열처리: 열처리 온도는 침착되는 분말의 화학적 조성에 밀접하게 의존한다. 침착되는 재료의 특성에 따라서는, 피막의 산화를 방지하기 위하여, 조절 분위기를 유지하는 것이 유용할 수도 있다.

- [0159] - 열적 및 기계적 수단의 조합, 구체적으로, 고압 소결.
- [0160] 배터리 기재의 박막은 일반적으로 금속제 도전성 재료로 구성된다. 기재가 금속인 경우에는, 산화의 위험 및 표면 특성 열화의 위험을 방지하기 위해, 배터리의 제조시 고온에 가열되는 것을 피하는 것이 바람직하다. 표면 산화의 감소는, 에너지 저장 및/또는 발생 장치의 동작에 필수적인 동작 포인트인 전기적 접촉 저항을 줄이기 위해 특히 유용하다.
- [0161] 앞에서 설명한 것과 같은 매우 높은 품질의 전기영동 막과 특히 치밀한 막은 열처리 기간 및 온도를 줄일 수 있고 이 열처리에 관련된 수축을 제한할 수 있어서 균질의 나노결정 구조를 얻을 수 있다. 이는 결함이 없는 조밀한 막을 수득하는 데 기여한다.
- [0162] 발명자는, 피침착 입자의 크기가 감소되는 경우에 열처리 온도가 감소될 수 있다는 것을 관찰하였다. 따라서, 고온 및/또는 장시간의 열처리 시간을 적용할 필요없이 5% 미만 또는 심지어 2% 미만의 공극률을 갖도록, 얇거나 상대적으로 두꺼운 막 침착물을 형성할 수 있다. 또한, 저온 침착물에 대한 이러한 압밀 기술은 수축의 위험을 크게 줄인다. 따라서, 배터리 전극과 전해질 박막을 위한 세라믹 침착물을 고화하는 데 매우 복잡하고 값비싼 열처리 사이클을 사용하는 것이 더 이상 필요하지 않다.
- [0163] 기계적 및/또는 열적 고화 단계 동안에는, 입자들 상호간의 융화 메커니즘에 해를 줄 수도 있는 입자 표면의 오염의 발생을 방지하기 위해 진공 또는 불활성 분위기 하에서 진행하는 것이 유리할 수 있다.
- [0164] 본 발명에 따른 공정에서 사용된 것과 같은 입자 크기에 있어서는, 표면 에너지의 증가가 열처리에 의한 융화의 주요 구동력이 되는데, 입자 크기가 감소될 때에는 고화 온도가 크게 감소되는 결과를 낳는다. 그러나 고화 온도의 이러한 감소에 실효가 있으려면, 입자들을 먼저 기계적으로 압밀하고 및/또는 치밀한 적층으로써 침착시켜야 할 필요가 있다. 이 경우, 이들 입자 간의 기계적 접촉의 증대는, 융화를 일으키는 확산 공정을 용이하게 할 수 있다. 따라서 침착물을 압밀하기 위하여 일반적으로 압력을 가한다. 이러한 가압 압밀 기법(캘린더링, calendering)은 마이크론급 또는 이보다 큰 입자로 이루어진 침착물에 적의 적용된다.
- [0165] 클러스터 및 클러스터간 공동의 존재가 또한 융화에 영향을 미친다. 공동의 크기가 증가할 때, 확산 거리도 또한 증가하고 양호한 고화를 위해 필요한 고화 온도가 증가한다.
- [0166] 이에 따라, 전기영동에 의해 침착된 나노입자의 경우에는, 기계적 압밀 단계없이, 치밀한 구체(sphere) 적층의 이론적인 기하학적 밀도(74%)에 근접할 수 있게 된다.
- [0167] 이러한 결과는 잉크 기술을 이용하는 경우에는 가능하지 않다. 상기한 잉크 기술을 이용한 나노입자의 침착은, 입자 크기의 감소에 의해서 현탁액의 점도가 증가하기 때문에, 박막을 형성하기가 매우 어렵다. 따라서, 용매의 비율을 증가시킴으로써 건조 추출물을 감소시켜야 한다. 이 경우, 최초 생성된 막으로부터 많은 양의 용매를 제거할 때에 공극과 공동이 발생되며, 매우 높은 온도 및/또는 압력을 사용하지 않고는 이들을 채우는 것이 실제로는 불가능하다.
- [0168] 전기영동에 의해 얻어지는 침착물의 높은 치밀성 및 증발되는 용매의 적은 양은, 건조 후의 균열의 발생 위험을 크게 줄일 수 있다. 또한, 작은 입자 크기 및 그 큰 고유 면적은 열처리에 의한 고화 단계(본 문맥에서는 종종 "소결"이라고도 함)를 용이하게 하는 경향이 있다. 침착물은 $0.7T_f$ 를 초과하지 않는 온도, 또는 심지어는 $0.5T_f$ 또는 $0.3T_f$ 를 초과하지 않는 온도에서 고화될 수 있는데, 여기서, T_f 는 피침착 입자의 것과 동일한 화학적 조성을 갖는 고체 재료의 용융 또는 분해 온도(℃로 표현됨)이다. 여러 입자를 동시침착시키는 경우에는 가장 낮은 용융 온도를 갖는 입자들을 고려해야 한다. 이 고화 온도를 감소시키기 위해서, 그 치밀성을 더욱 증가시키기 위해서, 및/또는 고화 공정을 가속화시키고 공극없는 박막을 얻는 데 기여할 분리 결함을 생성하기 위해서, 상기 침착물에는 기계적 압축을 또한 적용할 수 있다.
- [0169] 박막 형성을 위한 이러한 공정은, 낮은 용융 온도를 갖는 알루미늄 박 등의 기재 상에 직접 적용할 수 있다.
- [0170] 그러나 나노입자는 표면 오염에 매우 민감하기 때문에, 진공하에서 또는 불활성 분위기 하에서 이러한 고화를 행하는 것이 바람직하다.
- [0171] 도 22는 본 발명에 따른 방법의 일 구현형태를 이용하여 본 발명에 따른 배터리를 제조하는 단계들을 도식적으로 도시하는데, 각 단계에서 수득된 경과물은 도 3(a)~3(d) 및 4에 개략적으로 나타내었다. 단계 1.A 및 1.B에서, 전기영동을 이용하여 도전 기재(20)에 각각 음극막(24) 및 양극막(21)을 침착시킨다. 도 3(a)에 도시된 양

극(21)과 같이, 이 침착물은 도전 기재의 두 면에 형성될 수 있다. 전기영동에 의해 침착된 막은 단계 2.A 및 2.B에서 건조된다. 단계 3.A 및 3.B에서, 기계적 및/또는 열적 수단에 의해서 이를 용화처리한다. 이 기계적 용화처리에 의해서 고형물의 이론적 밀도 90%보다 큰 밀도, 또는 95% 보다도 큰 밀도가 얻어진다. 건조는 기계적 용화처리 이전 또는 이후에 수행할 수 있다. 이 단계에서는 전기영동 기술을 사용하여서 매우 양호한 초기 치밀성을 갖는 침착물을 얻을 수 있다는 것을 기억하는 것이 중요하다. 따라서 용화처리 중에 이러한 침착물의 수축은 적으며, 따라서 막을 넓은 면적 및 큰 두께로 생성한다 하더라도 막에는 결함이 거의 또는 전혀 없다. 또한, 이 용화처리 단계는, 초기 막이 치밀하고 입자가 작은 한, 낮은 온도에서도 짧은 시간 동안에 한층 용이하게 실시할 수 있다. 소결을 시행하기 전에 치밀성을 더욱 높이기 위해서는 작은 입자(< 30nm) 및/또는 평행육면체 형태를 갖는 입자를 사용하는 것이 유리하다.

[0172] 단계 4.A와 4.B에서, 전해질막(22)을 각각 양극(21)과 음극(24)에 침착시킨다. 막의 두께는 약 1 μ m일 수 있다. 이 침착물은 또한, 도 3(b)와 도 12에 개략적으로 도시한 바와 같이, 전극의 측면을 덮는다. 이렇게 전극의 측면을 절연함으로써 단락의 위험과 누설전류의 위험을 방지한다. 이 전해질 침착물은 단계 5.A 및 5.B에서 건조시킨다.

[0173] 도 12에 나타난 바와 같이 전극의 한쪽 측면을 단계 6.A 및 6.B에서 절삭한다. 띠에 연관된 측면을 절삭하여서 세 개의 측면에 전해질이 코팅된 채로 남도록 절삭하는 것이 유리할 것이다. 이 전해질은 유전체이기 때문에, 다음 단계인 적층 단계 이후에 배터리 소자를 병렬로 조립하여 높은 용량의 배터리 셀을 만들 수 있도록, 셀의 한 면에는 양극 접점(접촉단자)만이, 셀의 다른 쪽 면에는 음극 접점만이 보이게 된다. 도 3(c)는 절삭 후의 셀 단면을 도식적으로 도시하는데, 기재(20)에 양극막(21)이 코팅되어 있고(이 경우에는 두 면에) 측면(23)은 절삭되어 있다. 단계 7에서 적층이 수행되는데, 양극(21)의 절삭 측면(23')과 전해질(22)이 코팅된 음극(24)의 측면이 배열된 것이 두 대향면이 되도록 교대로 적층한다. 도 4는 두 개의 기재(20)의 적층을 나타내는 것으로서, 하나에는 두 면에 양극막(21)이 코팅되어 있고 다른 것에는 음극막(24)이 적층되어 있으며, 전해질막(22', 22'')의 두 면은 서로 상하로 침착되어서 공통의 계면(25)을 이루고 있다. 단계 8에서, 이 적층에 용화처리를 하여서 전해질막(22)의 두 면(22', 22'') 사이에 양호한 접착("용접")이 이루어지도록 할 수 있다. 양극막과 음극막의 용융 온도가 전해질막의 용융 온도보다 매우 큰 경우에는, 적층 전에 별도로 양극과 음극막에 열적 용화처리를 행한 다음에, 적층에 열적 용화처리를 수행하여 전해질막을 용화처리하는 것이 바람직하다.

[0174] 적층이 완료되면, 음극 전류 및 양극 전류 컬렉터가 각각 보이는 위치(절연 전해질이 코팅되지 않은 곳)에 단자(전기 접점)(35, 36)가 부가된다. 이들 접점 영역은 도 4에 도시된 바와 같이 전류를 모으기 위하여 적층의 대향면에 있을 수 있지만, 동일한 측에 있을 수도 있고 또는 인접한 측에 있을 수도 있다.

[0175] 한 특정의 구현형태에서, 도 4에 도시된 적층은 두 개의 반 전극(그 중 하나를 도 3(c)에 도시하였음)을 맨드릴(mandrel)에 서로 감아서 원통형 셀로 제작할 수 있다. 도 4에 나타난 구성에서, 양극 연결은 한 측에서 돌출되어 있고 음극 연결은 다른 측에서 돌출되어 있다.

[0176] 이하의 모든 도면에서는 적층 내의 두 개의 셀을 표시하고 있지만, 적층 셀의 개수는 이보다 훨씬 더 많을 수 있다는 것은 자명하다.

[0177] 도 5a 내지 도 5c'는 본 발명에 따른 전기영동 침착의 여러 단계를 나타낸다.

[0178] 도 5a는 본 발명의 주요 구현형태의 단계 d)에 해당되는 것으로, 금속막(1) 형태의 기재를 준비하는 것을 나타낸다.

[0179] 도 5a'는 본 발명의 주요 구현형태의 단계 d)에 해당되는 것으로 금속막(1) 형태의 기재를 준비하는 것을 나타내는 것으로서, 이 단계에서는, 절연 스텐실(9)을 사용하여 기재(1)의 표면을 부분적으로 보호한다. 이 스텐실은 박리가능한 폴리머 막일 수 있으며, 또는, 절연성의 가요성 스텐실일 수 있다.

[0180] 도 5b 및 도 5b'는 주요 공정 구현형태의 단계 e)에 해당되는 것으로서, 기재(1)의 도전성 부분에 전기영동을 실시하여 형성된 음극 나노입자(24)를 보여주는데, 이 공정 다음에는 코팅 용화처리 공정이 뒤따른다. 도 5b에서는 기재(1)의 전체 표면 및 양쪽 면에 침착이 이루어지는 반면, 도 5b'에서는 기재(1)의 일부분을 스텐실(9)로 보호하고 있다.

[0181] 도 5c 및 도 5c'는 주요 공정 구현형태의 단계 g)에 해당되는 것으로, 음극 위에 전해질 나노입자를 전기영동 침착시키는 것을 보여준다.

[0182] 도 5a와 도 5c'에 따른 공정에 의해 얻어진 결과물은 기재를 띠 형태로 준비한 경우에 해당되며, 이어서, 이 띠

로부터, 음극 및 전해질로 코팅된 기재 판을 절단한다.

- [0183] 도 6a 내지 도 6c'는 도 5a 내지 도 5c'에 나타난 것과 유사한 결과물을 나타내고 있지만, 다른 점은 음극막 및 전해질막이 기재의 측면을 덮고 있다는 것이다. 이 결과물은 이전에 절단해 낸, 음극 및 전해질막이 침착되어 있는 기재(1)에서 얻어진다.
- [0184] 도 7a 내지 도 7c'는 도 5a 내지 도 5c'에 나타난 것과 유사한 결과물을 나타내고 있지만, 다른 점은 전해질막이 기재의 측면을 덮고 있다는 것이다. 이 구현형태에서, 음극 나노입자의 전기영동 침착은 향후에 절단하게 될 때에서 행해지며, 전해질은 절단 후에 침착된다.
- [0185] 도 8은 본 발명에 따른 공정을 거쳐 얻어진 배터리를 나타낸다. 이 배터리는 전해질(22)/양극(21)/기재(1)/양극(21)/전해질(22)과, 전해질(22)/음극(24)/기재(1)/음극(24)/전해질(22)의 적층으로 구성되며, 각자의 전해질막에서 조립되어 있다. 이 도면에 나타난 배터리 단자는 기재의 코팅되지 않은 끝부분(이 부분은 침착 중에 절연 스텐실에 의해서 보호된 부분임)에, 전극 측면에서의 단락의 위험을 제한하도록 접속되어 있다.
- [0186] 도 9는 본 발명에 따른 공정을 거쳐 얻어진 배터리를 나타낸다. 이 배터리는 전해질(22)/양극(21)/기재(1)/양극(21)/전해질(22)과, 전해질(22)/음극(24)/기재(1)/음극(24)/전해질(22)의 적층으로 구성되며, 각자의 전해질막에서 조립되어 있다. 이 도면에 나타난 배터리에서 단자는, 전극 측면에서의 단락의 위험을 제한하기 위하여 전극 측면에서 약간 떨어져서 접속되어 있다.
- [0187] 도 10은 본 발명에 따른 공정을 거쳐 얻어진 배터리를 나타낸다. 이 배터리는 전해질(22)/양극(21)/기재(1)/양극(21)/전해질(22)과, 전해질(22)/음극(24)/기재(1)/음극(24)/전해질(22)의 적층으로 구성되며, 각자의 전해질막에서 조립되어 있다. 이 도면에 나타난 배터리에서, 각 적층부의 일부 또는 전체 측면에는 양극 또는 음극, 전해질 재료가 코팅되어 있다. 이로써, 전류 컬렉터를 가압하여서 측면의 코팅되지 않은 영역과 접촉시킬 수 있다.
- [0188] 도 11은 도 10의 것과 유사한 구현형태에 따라 제조된 배터리를 나타내는데, 도 10과 다른 점은 그 적층 구조가 도 7a 내지 7c'에 도시한 구현형태를 이용하여 이루어진다는 점이다.
- [0189] 도 8 내지 도 11에 도시된 구현형태에서, 배터리는 3차원의 다층막 구성요소로 되어 있다. 이러한 유형의 구성요소는 흔히, "집어서 놓는(pick and place)" 기법을 이용하여 집적회로 상에 표면 실장하도록 설계된다. 이러한 완전 고체 박막 배터리는 전자산업협회(Electronic Industries Alliance)에서 규정한 지수 표준에 따라 제조할 수 있다.
- [0190] 도 8 내지 11의 배터리의 단위 체적당 높은 에너지 밀도 및 전력은, 기재의 결여와 병렬로 연결된 다수의 적층 배터리에 기인한다.
- [0191] 이러한 3차원 구조는 구성요소가 패키지 내에 집적되지 않기 때문에 특히 효율적이다. 그러나 다층막 적층을 공기 중의 습기 및 산화로부터 보호해서 그 성능이 시간에 따라 열화되지 않고 그 수명을 연장할 수 있도록 할 필요가 있다. 도 25는 다층막 구조를 갖는 도 11에 따른 완전 고체 박막 배터리의 구현형태를 나타내는 것으로서, 보호 요소(80, 81, 82, 83)가 포함되어 있다.
- [0192] 도 25에 도시된 바와 같이, 보호막(80)은 환경 요소로부터 셀을 보호하기 위해, 배터리의 상단과 하단에 있는 전해질막에 의한 보호 기능을 개선하기 위한 것이다.
- [0193] 이러한 보호 요소는 일반적으로 박막(80)의 형태로, 배터리의 상단과 하단에 배치된다. 보호막의 두께와 성질은 얻고자 하는 투자율 값에 의해 결정된다. 보호 막에 필요한 투자율 값은 그 아래에 위치한 전해질막(22)의 보호 특성에 특히 좌우된다. 일반적으로, 배터리의 수명을 보장하기 위해서는 공기에 노출되는 투자율이 $0.1\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 미만일 필요가 있다. 이러한 보호막을 만들기 위하여 사용할 수 있는 수지에는 에폭시 수지, 폴리우레탄, 아크릴, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에스테르(폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트)가 포함되지만, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 이들 수지는 예컨대 Humiseal Company에서 제조된 HumiSeal[®] UV40 수지와 같이, UV 하에서 폴리머화(중합)시킬 수 있다.
- [0194] 보호막(80)은 배터리의 상단과 하단에 침착된다. 전극들의 측면들은 이 막(80)에 의해 보호되지 않는다. 이들은 환경 요소에 잠재적으로 접촉하게 되는데 이로써 장기적으로 성능이 저하될 수 있다.
- [0195] 이들 측면에는 금속 원소가 함유된 피막(81, 82, 83)을 코팅하여, 전기적 접촉은 유지한 상태로 배터리의 측면에 위치한 이들 측면을 보호하도록 한다. 이들 피막은 끝단(84)을 지나서도 연장되어서 폴리머 막(80)을 덮을

수 있는 것이 바람직한데, 이로써 배터리의 최적 보호를 보장한다.

- [0196] 일부 구현형태에서(도시하지 않음), 이들 단자(금속 원소를 함유하는 코팅)는 단일 금속 막(83)(예컨대, 주석)의 형태로 만들 수도 있다.
- [0197] 한 바람직한 구현형태에서, 이들은 도 25에 도시된 다층막(81, 82, 83)으로 구성될 수 있다. 상이한 층(81, 82, 83)은 도전성 폴리머(예컨대, 은 함유 수지), 니켈 막, 주석 막인데, 이들에만 제한되는 것은 아니다.
- [0198] 상이한 막의 각각은, 대기 가스에 의한 성능 저하에 대한 보호를 제공하기 위해 역할에 더하여, 특별한 기능을 갖는다. 주석 막(83)은 배터리 계면의 용접성을 보장하기 위한 것이고, 니켈 막(82)은 용접 조립 단계시에 폴리머 막(81)을 보호하기 위한 것이다. 일부 구현형태에서는 구리로 된 하부 막(도시하지 않음)을 또한, 도전성 폴리머 막 아래에 침착시킨다.
- [0199] 도전성 폴리머 막(81)은 변형될 수 있기 때문에, 전자 회로에 변형력이 가해질 경우에 이 회로에 용접된 배터리에 가해지는 모든 변형력을 흡수할 수 있다. 따라서 이러한 상대적으로 유연한 도전성 막은 기계적 부하가 가해지는 계면에서 발생하는 파손을 방지할 수 있다. 또한, 배터리의 제작에 많이 사용되는 리튬이 삽입된 재료는 그 치수가 안정적인 것으로 간주되지만, 이 재료는 그 삽입 비율에 의존하는 특정 변형율을 갖는다(예를 들어, $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 비교할 때 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 대해서 1%). 따라서, 막(81)은 전극 재료의 삽입 및 제거 단계 중에 변형력을 흡수하면서도 전기 접점의 신뢰성을 높일 수 있다.
- [0200] 따라서 단자들은 전극의 측면을 보호하기 위한 수 개의 막으로 제작 및 구성한다.
- [0201] 일부 유리한 구현형태에서, 폴리머 막과 단자의 침착물은 완전히 건조한 분위기(즉, -50°C 미만인 것이 바람직한 이슬점의 분위기)에서, 그리고 대략 20°C 로 조절되는 주위 온도에서 이루어진다. 배터리의 수명을 보장하기 위해, 보호 막과 단자는 주변 기체에 대해서 장벽 특성을 갖는 것이 필수적이지만, 또한, 제조 공정 중에 이들 피막 아래에는 미량의 습기라도 전혀 들어가지 않도록 하는 것이 필수적이다.
- [0202] 배터리의 단부에는 칩 형태의 다양한 커넥터를 납땜할 수 있다. 이 커넥터는 최종 납땜 단계에서, 적외선 또는 증기 상태 납땜 방식을 이용하여 터널형 로(땀납 리플로우) 내에서 장착될 수 있다. 따라서, 새로운 제조용 스텐실을 투자하거나 또는 제조 절차를 변경할 필요없이도, 마지막 순간에 구성요소와 계면을 분간시키는 것이 가능하다. 이들 커넥터는 전선, 탭, 또는 그 밖의 형태일 수 있다.
- [0203] 마지막으로, 이 3차원 박막 배터리 구조는 금속 리튬뿐 아니라 유기 전해질도 함유하고 있지 않기 때문에 기판 상에 조립하기 전에 테스트를 할 수 있고, 부분적으로 충전되거나 방전된 상태인 경우에도 손상의 위험없이 용접할 수 있다.
- [0204] 배터리의 보호에 대해서 도 25에 관련하여 위에서 기술하였다. 그러나 이러한 보호 형식은 또한 도 8, 9, 10, 11의 구현형태에도 사용할 수 있다. 폴리머 막(80)은 또한, 적층의 측면을 커버하는 것도 가능할 것이다. 이는, 전극의 측면이 전해질로 전혀 코팅되어 있지 않거나 적절히 코팅되어 있지 않은 도 8과 9의 배터리를 만들기 위한 공정에서도 특히 유용할 수 있다.
- [0205] 도 12는 각각 홈(notch)(73)이 형성되어 있는 양극 띠(72) 및 음극 띠(71)를 절단하고 후속적으로 이들을 적층하여 배터리 셀을 만들기 위한 방법을 보여준다. 홈이 형성된 양극과 음극 띠는, 절단면 A와 B가 일치하도록 서로 중첩된다. 일단 절단이 이루어지고 나면, 도 11에 도시한 것과 같이 교대로 적층된다.
- [0206] 도 13은 도 12의 절단물을 기판상에 적용한 것을 도시한다. 도면을 명료하게 표시하기 위하여 빗금선은 표시하지 않았다. 마찬가지로, 전해질막으로 코팅된 양극 판(74)과 음극 판(75)을 적층하되, 절단면 A와 B가 서로 일치하도록 절단된 부분을 위에서 아래로 적층한다.
- [0207] 도 5 내지 도 13의 각 구현형태에서, 금속 기재 박은 금속화된 폴리머 막으로 대체할 수 있는데, 이 막은 "박리가능"하다. 즉, 다른 말로, 적절한 용액에서 녹여버리거나 벗겨낼 수 있다.
- [0208] 도 14a는 본 발명의 주요 구현형태의 단계 d)에 해당되는 것으로 금속 막(62)이 코팅된 "박리가능"한 폴리머 막(61)의 형태로 준비된 기재(60)를 도시한다.
- [0209] 도 14b는 공정의 주요 구현형태의 단계 e)에 해당되는 것으로, 기재(60)의 도전성 부분에 나노입자(63)를 전기 영동 침착시킨 것을 보여준다.

- [0210] 도 14c는 폴리머 막을 박리(즉, 벗겨냄)한 것을 나타낸다.
- [0211] 도 14d는 도 14c에서 노출된 금속 막(62) 상에 음극 나노입자(63)를 침착한 것을 도시한다.
- [0212] 도 15a는 본 발명의 주요 구현형태의 단계 d)에 해당되는 것으로, 양면에 감광 폴리머 수지(61a, 61b)가 코팅되어 있는 금속막(62)의 형태로 준비된 기재(60)를 도시한다.
- [0213] 도 15b는 금속막(62)의 한 쪽 면의 폴리머(61a)에 부분적으로 노광 및 현상하여 형성한 스텐실(64a)을 나타낸다.
- [0214] 도 15c는 공정의 주요 구현형태의 단계 e)에 해당되는 것으로, 기재(60)의 도전성 부분(폴리머 또는 감광 수지로 코팅되지 않은 부분)에 음극 나노입자(63)를 전기영동 침착한 것을 보여준다.
- [0215] 도 15d는 금속막(62)의 다른 쪽 면의 폴리머(61b)에 부분적으로 노광 및 현상하여 형성한 스텐실(64b)을 나타낸다.
- [0216] 도 15e는 공정의 주요 구현형태의 단계 e)에 해당되는 것으로, 기재(60)의 도전성 부분(감광 폴리머 또는 수지, 음극 입자(63)로 코팅되지 않은 금속막(62)의 부분)에 음극 나노입자(63)를 전기영동 침착한 것을 보여준다.
- [0217] 도 15f는 스텐실(64a, 64b)을 제거한 것을 나타낸다.
- [0218] 도 16a는 본 발명의 주요 구현형태의 단계 d)에 해당되는 것으로, 금속막(68a, 68b)이 부분적으로 코팅되어 있는 절연판(62)의 형태로 기재를 준비한 것을 도시한다.
- [0219] 도 16b는 공정의 주요 구현형태의 단계 e)에 해당되는 것으로, 기재(68a)의 금속 부분에 음극 나노입자(63)를 전기영동 침착한 것을 보여준다.
- [0220] 도 16c는 공정의 주요 구현형태의 단계 f)에 해당되는 것으로, 음극(63)이 코팅된 기재(68a)의 금속 부분에 전해질막(66)을 전기영동 침착한 것을 보여준다.
- [0221] 도 16d는 양극 박막의 침착 후의 배터리의 단면도이다.
- [0222] 도 20은 균일하지 않은 크기의 나노입자(2, 17)의 치밀한 침착을 도시한다. 이러한 적층은 상이한 크기의 나노입자 혼합물의 동시침착에 의해서 또는 상이한 입자 크기의 연속 침착에 의해서 직접적으로 얻을 수 있다.
- [0223] 도 21a는 전해질이 함침된 입자들의 치밀한 적층에서의 리튬 확산 경로를 도시한다. 공극 내에 포함된 전해질과 입자 사이에 표면 접촉 영역(76)이 있다. 확산 경로는 약간의 저항을 가질 뿐이다. 또한, 입자와 입자 사이에는 점 접촉 영역(77)이 있다. 이 점 접촉에서의 리튬의 확산은 제한된다.
- [0224] 도 21b는 용화처리 중에 입자 사이의 계면이 성장되는 것을 나타낸다. 확산 경로(78)는, 공극 내의 액체 전해질을 통하는 것이 아니라 고체 상(phase)에서 이루어질 수 있다.
- [0225] 도 21c는 "용융가능한" 상을 포함하는 복합 침착물(79)의 용화처리 후의 구조를 나타낸다.
- [0226] 도 21d는 공극의 형태에 대한 용화처리의 영향을 도식적으로 도시한다. 이 점에서 본 발명에 따른 배터리의 공극률이 30% 미만임을 도시하고 설명할 수 있다. 이 수준에서, 공극은 막히고 더 이상 전해질이 함침될 수 없다.
- [0227] 박막 배터리의 성능(Wh/l, Wh/kg)은 공극률이 낮은 경우에 더 좋다.
- [0228] 전기영동은, 진공법 공정에 의해서는 얻기 어렵거나 심지어는 불가능한 조성을 갖는 막의 침착을 가능케 한다. 예를 들어, 폴리머를 미네랄 상태로 첨가할 수 있거나, 진공 침착으로는 침착물을 얻기 어려운 스피넬(LiMn_2O_4) 또는 감람석(LiMPO_4 , M은 철, 코발트, 또는 망간인 것이 유리함)을 만들 수 있다.
- [0229] 본 발명에 따른 공정을 이용하여 얻을 수 있는 배터리는 여러 구조적 방식에 있어서 기존의 배터리와 다르다. 전해질이 완전히 고체이다. 막은, 진공 침착에 의해서는 수득할 수 없는 조성을 가질 수 있다. 양극, 음극, 및 고체 전해질막의 공극률(막의 실제 밀도와 이론상 밀도의 비율로 표현됨)이 낮으며 10% 미만 또는 심지어는 5% 미만의 값을 얻을 수 있다. 반면에 기존의 방법으로 얻은 공극률은 일반적으로 20%보다 높다. 전기영동에 의해 침착된 막은 그 용화처리를 하기 전이라도 조밀하기 때문에, 잉크에 의해 침착된 박막 배터리에 비해서 그 입자 크기가 훨씬 작을 수 있다. 용화처리가 비교적 저온에서 수행되기 때문에, 막에 폴리머가 혼입될 수 있다.
- [0230] 유리한 것은, 본 발명에 따른 배터리에 있어서 모든 컬렉터는 구리 또는 은보다 저렴한 알루미늄으로 형성할 수 있다. 종래 기술에 따른 배터리에 알루미늄을 사용하는 것은 종종 불가능하거나, 알루미늄을 음극에 사용하는

것이 제한되는데, 이유는 그 형성시에 알루미늄의 용점에 비해 과도하게 높은 온도를 필요로 하기 때문에 또는 알루미늄 커넥터가 전해액에 함유된 리튬염에 의해서 그리고 배터리의 컬렉터에 인가되는 높은 전압에 의해서 부식될 수 있기 때문이다. 특정 배터리의 컬렉터에 단일 재료가 사용되기 때문에 재활용이 용이해진다.

[0231] 본 발명에 따른 배터리의 또 다른 구조적 특징은, 전해질막이 양극과 음극막의 측면의 적어도 한 쪽 부분을 덮는 것이다.

[0232] 본 발명에 따른 배터리의 한 가지 최종적인 구조적 특징은, 그 사용중의 치수 안정성이다. 진공 침착에 의해 얻기 어려운 일부 전극 재료(구체적으로, 스피넬, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 감람석)로 인해서, 리튬 삽입에 의해서는 아무런 체적의 변화가 일어나지 않는다. 이는, 특히 "컬렉터/양극/전해질/음극/컬렉터" 구조를 수 개 적층하여 제조되는 배터리의 수명을 연장시킨다.

[0233] 본 발명은 많은 장점을 갖는다. 전기영동에 의한 양극, 고체 전해질, 및 음극막의 형성 공정이 단순하고 빠르고 저렴하다. 습기에 매우 민감한 리튬염 또는 금속 리튬을 사용하는 종래 기술에 따른 공정과는 달리, 건조 환경 내에서 공정을 진행할 필요가 없다. 수득된 배터리는 높은 전력 밀도를 가지며, 또한, 매우 낮은 공극률과 전해질막 두께로 인해서 높은 에너지 밀도를 갖는다(기존의 Li-ion 배터리보다 약 2배가 높음). 부식성 리튬염이 없어서 배터리의 수명이 연장되고, 내부 회로 단락의 위험이 감소되며, 또한 온도에 대한 저항성이 증가된다. 결과적으로, 본 발명에 따른 배터리는 기존의 Li-ion 박막 배터리와 달리 고주파 용접이 가능할 수 있어서, 본 발명에 따른 배터리가 보다 더 안전하다. 또한, 전해질막이 전극의 측면을 덮고 있기 때문에, 배터리의 자기 방전량이 낮다.

[0234] 실시예

[0235] 본 발명에 따른 공정을 다음과 같이 구현할 수 있다.

[0236] 실시예 1: 박막 배터리의 제조

[0237] 1 - SP^+ 콜로이드 현탁액의 준비

[0238] 나노입자들의 클러스터로 구성된 LiMn_2O_4 분말을 Pechini법(논문 참조: "*Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn_2O_4 Cathode Materials Prepared by the Pechini Process*", W. Liu, G.C. Farrington, F. Chaput, B. Dunn 저, J. Electrochem. Soc. 간, vol.143, No.3, 1996)에 따라 합성하여 양극 재료를 위한 P^+ 입자의 SP^+ 현탁액을 만든다. 600°C 의 소성 단계를 거친 후에 이 분말에는 50nm 내지 100nm 크기의 클러스터가 포함된다.

[0239] 이 분말을 에탄올에 투입하여 20g/l 농도의 현탁액을 만든다.

[0240] SP^+ 현탁액을, 사전에 0.1mm 직경의 세라믹 볼을 채워놓은 볼분쇄 그릇(ball grinder bowl)에 붓는다. 착화제로 작용하는 폴리아크릴산을 수 밀리리터 첨가하여서 2시간 동안 분쇄를 행하여 30nm의 입자 크기(D_{50})를 갖는 콜로이드 용액을 얻는다. 현탁액의 제타 전위는 약 65mV이다.

[0241] 2 - 음극막의 침착

[0242] 현탁액에 함유된 LiMn_2O_4 입자를 $100\mu\text{m}$ 두께의 구리 쉬트로 구성된 기재에 침착시킨다. 침착은 $4\mu\text{m}$ 두께의 침착물이 형성될 때까지 행하는데, 콜로이드 현탁액에 침지된 기재와 대향 전극 사이에 100V의 전압을 인가하여서 행한다. 그 다음에, 이 침착물을 500MPa의 압력으로 압밀하고, 90°C 에서 1시간 동안 건조한 다음, 1시간 동안 500°C 로 열처리하여 용화처리한다. 수득된 침착물의 공극률은 10% 미만이다.

[0243] 3 - SP^- 콜로이드 현탁액의 준비

[0244] 우선, 논문 "*Phase-pure nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for a lithium-ion battery*"(M. Kalbac et al.저, J Solid State Electrochem. 간 (2003) 8: 2-6)에 기재된 방법을 이용하여 nm 크기 입자의 클러스터로 이루어지는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 분말을 합성한다. 이 합성이 0.9M의 LiOEt 용액과 티타늄 부톡사이드(IV)를 아르곤 가스 하에서 에탄올에서 혼합하여서 행한다. 이 혼합물은 Li/Ti=4:5의 화학량비로 만든다. 만들어진 용액을 폴리에틸렌 글리콜

4%의 수용액으로 가수분해한다. 이 혼합물을 40℃에서 11시간 동안 증발되기 전까지 섞어서 점성 페이스트를 만든다. 500℃에서 소성한 후에 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 분말을 얻는다.

[0245] 다음에, 이 분말을, 소량의 카본블랙 나노입자가 첨가되어 있는 알콜에 투입하여 20g/l 농도의 현탁액을 만든다. 현탁액을, 사전에 0.1mm 직경의 세라믹 볼을 채워놓은 볼분쇄 그릇에 붓는다. 착화제로 작용하는 폴리 아크릴산을 첨가하여서 3시간 동안 분쇄를 행하여 40nm의 입자 크기(D_{50})를 갖는 콜로이드 용액을 얻는다. 현탁액의 제타 전위는 약 60mV이다.

[0246] 4 - 양극막의 침착

[0247] 현탁액에 함유된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자를 100 μm 두께의 구리 쉬트로 구성된 기재에 침착시킨다. 침착은 4 μm 두께의 침착물이 형성될 때까지 행하는데, 콜로이드 현탁액에 침지된 기재와 대향 전극 사이에 200V의 전압을 인가하여서 행한다. 그 다음에, 이 침착물을 500MPa의 압력으로 압밀하고, 90℃에서 1시간 동안 건조한 다음, 2시간 동안 450℃로 열처리를 행하여 용화처리한다. 수득된 침착물의 공극률은 10% 미만이다.

[0248] 5 - SPn 콜로이드 현탁액의 준비

[0249] 전해질 입자를 함유하는 콜로이드 현탁액을 만드는 첫 번째 단계로서 논문 "*Thin-film lithium-ion battery derived from $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ sintered pellets*"(Xiao et al.저, Trans. Nonferrous Me. Soc. China 간, 16 (2006), p.281-285)에 기재된 내용을 이용하여 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 의 나노분말을 합성한다. $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 화학량론적 양(stoichiometric quantity)을 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 에 용해한 다음에, 이 혼합물을 교반하면서 $\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 를 첨가한다. 알콕시드의 가수분해를 위해 화학량론적 양의 탈염수를 첨가한 후에, 얻어진 현탁액을 140℃에서 4시간 동안 건조하여 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 겔을 형성한다. 다음, 이 겔을 900℃에서 2시간 동안 소성하여 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 의 응집 분말을 얻는다. 이 분말을 에탄올에 투입하여 20g/l 농도의 현탁액을 만든다.

[0250] 이 현탁액을, 사전에 0.1mm 직경의 세라믹 볼을 채워놓은 볼 혼합 그릇에 붓는다. 착화제로 작용하는 폴리 아크릴산을 첨가하여서 3시간 동안 분쇄를 행하여 15nm의 입자 크기(D_{50})를 갖는 콜로이드 용액을 얻는다. 현탁액의 제타 전위는 약 60mV이다.

[0251] 6 - 전기화학 셀의 제작

[0252] 이어서 현탁액에 함유된 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 입자를 LiMn_2O_4 의 용화처리된 침착물에 침착시킨다. 침착은 2 μm 두께의 침착물이 형성될 때까지 행하는데, 콜로이드 현탁액에 침지된 기재와 대향 전극 사이에 100V의 전압을 인가하여서 행한다.

[0253] 그 다음에, 전해질 나노입자(소결하지 않은)가 코팅된 음극(LiMn_2O_4)에 양극을 덮는다. 컬렉터+/음극/전해질/양극/컬렉터 적층을 400MPa로 압밀하고, 300℃에서 30분 동안 용화처리하여, 완전히 압밀된 무기 Li-ion 배터리를 수득한다.

[0254] 실시예 2: 양극막의 형성

[0255] 1 - 기재의 준비

[0256] 15 μm 두께의 알루미늄 박을 준비한다. 이 박을 권취기에 설치하고 지지 프레임에 배치하여서 알루미늄 박이 주름지지 않도록 견고한 지지 구조물을 만든다. 이 지지 프레임은 내부 표면에는 전기 접점이 있고 외부 표면은 절연되도록 설계되어 있다. 이 내부 도전 표면을 알루미늄 박에 접촉시키고 거기에 전위를 인가한다. 그 다음, 프레임에 설치된 알루미늄 박을 표면 세척조에 담근다. 이 세척은 NGL technologie에서 제조한 세제가 담긴조에 침지하여 초음파를 가하여서 수행하고, 그 다음에 증류수로 세정한다.

[0257] 표면을 세척한 후에, 무수 에탄올 80%, 증류수 13.8%, 및 70%의 과염소산 6.2%의 화학 조성물 내에서 전기연마처리를 수행하였다. 납 대향 전극에서 15V 하의 편극 상태에서 알루미늄을 전기연마하였다. 처리 조는, 높은 전류 밀도에 의한 과열을 방지하기 위해 냉각시켰다.

- [0258] 전기연마 처리 후, 표면을 증류수로 세정하였다.
- [0259] 2 - SP- 콜로이드 현탁액의 준비
- [0260] 이 콜로이드 현탁액은, 전극의 우수한 순도를 보장하기 위하여, 안정화제의 첨가없이 만들었다. 이를 위해서 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 나노입자를 알콜(예를 들어 에탄올)에서 분쇄 및 분산시켜서 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 콜로이드 현탁액을 준비하였다.
- [0261] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 나노입자는 Aldrich사에서 구입하였고 에틸알콜에서 10g/l 농도로 분쇄하였다. 이 분쇄/분산 공정 후에, 현탁액에 초음파를 조사하여서 침전시켰다. 침전 후에, 100nm를 넘는 클러스터가 없는 단분산 나노입자 콜로이드 현탁액을 수득하기 위해서 부유 현탁액만을 분리해 내었다.
- [0262] 이리하여, 안정화제를 함유하지 않는 현탁액을 얻었다. 여기서 우리는 나노 콜로이드의 안정성은 현탁액의 입자 크기 및 그 농도에 크게 의존한다는 것을 관찰하였다. 입자 크기가 약 10 nm에 가까울 때, 입자는 추가 안정화제가 전혀 없이도 현탁액 내에서 안정될 수 있다. 이들 입자의 큰 고유 면적 및 낮은 질량은, 실제 기체가 응축되어 콜로이드 결정을 만들 수 있는 것과 같은 결과를 낳는 상호작용을 한다. 이들 나노입자의 전기영동 침착에 의해서, 기재의 표면 상에, 소위 콜로이드 결정 상태의 응축을 일으킨다.
- [0263] 3 - 양극막의 침착
- [0264] 상기 단계 1에서 준비한 전기연마한 알루미늄 박에 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자의 박막을 전기영동 침착시켰다.
- [0265] 사용한 침착 조건은 10V/cm이었는데, 단 30초의 양극영동 후에 약 0.5 μm 두께의 치밀한 침착물이 형성되었다.
- [0266] 그 다음에 침착물을 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리한 후 50MPa로 가압하였다.
- [0267] 양극을 결과로서 얻었다.
- [0268] 그 다음에 리튬 이온에 관한 삽입 특성을 검증하기 위하여, 0.1V/sec에서 전극에 대한 순환 전압전류 곡선을 그렸다. 도 23a는 이와 같이 구한 곡선을 보여준다.
- [0269] **실시예 3: 양극막의 형성**
- [0270] 기재는 실시예 2에서 설명한 것과 동일하다.
- [0271] SP- 입자의 현탁액을 위한 준비 과정은, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자의 현탁액을 2g/l로 희석하고 시트르산을 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 의 농도로 현탁액에 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 2의 과정과 유사하다. 현탁액에 초음파를 조사하여 침전시킨 후 부유물을 분리하였다.
- [0272] 실시예 2와 동일한 조건으로 SP- 입자를 침착시켰다. 다음에 이 침착물을 건조한 후 50MPa로 융화처리하였다.
- [0273] 리튬 이온에 관한 삽입 특성을 검증하기 위하여, 0.1V/sec에서 전극에 대한 순환 전압전류 곡선을 그렸다. 이 곡선은 도 23b에 도시한 것과 같다.
- [0274] 이렇게 만든 전극은 완전히 고체이며, 침착물에 PVDF류의 결합제를 첨가하지 않고도 기재 상에 부착된다.
- [0275] **실시예 4: 음극막의 형성**
- [0276] 1 - SP+ 입자 콜로이드 현탁액의 준비
- [0277] nm급의 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ 분말을 아래의 실시예 6a에 서술된 방법을 사용하여 합성하였다. 이 나노 분말을 알콜 내에서 분쇄하고 분산시켜서 20g/l의 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ 현탁액을 만들었다. 현탁액 내의 입자의 크기가 30nm가 될 때까지 분쇄 및 분산을 계속하였다. 이 현탁액을 5g/l의 현탁액이 되도록 케톤계 용매로 희석하였다. 침착 조건은 70mV/cm이었으며, 단지 수 초의 양극영동만으로서 약 1 μm 의 침착물이 형성되었다.
- [0278] **실시예 5. 전해질막의 형성**

- [0279] 1 - SPn 입자의 콜로이드 현탁액의 제조
- [0280] nm급의 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 분말을 실시예 1과 동일하게 합성하였다.
- [0281] nm급 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 분말을 분쇄/분산하여 에틸알콜의 콜로이드 현탁액으로 만들었다. 10g/l의 건조 추출물을 갖는 콜로이드 현탁액에 안정화제를 첨가하지 않았다. 이렇게 수득된 현탁액은 완벽하게 안정성을 가졌다.
- [0282] 콜로이드 현탁액 내의 나노입자의 크기 분포는 Malvern Instruments에서 제작한 Zetasizer 장치를 써서 동적 광산란 DLS(dynamic light scattering)(다른 말로는 광자 상관 분광법(photo correlation spectroscopy)이라고 함)에 의해 판단하였다. 측정 원리는 현탁액 내 입자의 브라운 운동에 기초한 것이다. 이 측정 기술은, 유체 역학적 반경을 추론하기 위해 현탁액 내에서의 입자의 확산 속도를 정량화한다. 도 24에 나타낸 DLS 측정값들이 현탁액 중의 입자 크기의 분포를 나타낸다.
- [0283] 현탁액 내 입자의 평균 크기는 60nm이다. 앞에서와 같이, 클러스터가 전혀 포함되지 않도록 확실하게 하기 위해서, 침전 후에 부유 현탁액만을 분리해내도록 하였다.
- [0284] **실시예 6: 양극, 음극, 또는 전해질 재료로 사용할 수 있는 나노입자의 합성**
- [0285] **(a) $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$**
- [0286] Li_2CO_3 분말의 소량의 부분을 70℃로 가열한 시트르산과 에틸렌글리콜의 혼합물에 투입하여 용해한다. 각 투입 부분마다 CO_2 가 방출되는 것이 관찰된다. 혼합물 온도를 90℃로 증가시키고, 이 최종 용액에 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 및 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 화학량론적 양으로 첨가하고 140℃로 온도를 높여서 경질의 발포체를 수득한다. 이 발포체를 250℃의 건조 오븐에 분말이 형성될 때까지 넣는다. 수득된 분말을 800℃에서 6시간동안 소성한다. 수득된 분말은 Li-ion형 배터리의 음극막을 형성하는 데 사용할 수 있다.
- [0287] **(b) LiMnPO_4**
- [0288] Li_3PO_4 분말과 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 분말을 화학량론적 양의 몰탈 상태로 분쇄한다. 분쇄된 분말을 오토클레이브(autoclave)에 넣어 190℃에서 12시간 동안 둔다. 수득된 결과물을 세척하고 원심분리하여 하룻밤 동안 40℃에서 건조한다. 수득된 분말은 Li-ion형 배터리의 음극막을 형성하는 데 사용할 수 있다.
- [0289] **(c) LiFePO_4**
- [0290] Li_3PO_4 분말과 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 분말을 화학량론적 양의 몰탈 상태로 분쇄한다. 분쇄된 분말을 오토클레이브에 넣어 190℃에서 12시간 동안 둔다. 수득된 결과물을 세척하고 원심분리하여 하룻밤 동안 40℃에서 건조한다. 수득된 분말은 Li-ion형 배터리의 음극막을 형성하는 데 사용할 수 있다.
- [0291] **(d) $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.36}/\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ (LIPON)**
- [0292] 고온 열처리를 전혀 받지 않은 nm급 Li_3PO_4 분말을 튜브형 로(furnace) 내에 설치된 알루미나 나셀(nacelle) 내에 넣는다. 이 분말을 암모니아 분위기에서 2시간 동안 650℃에서 열처리한다. 수득된 분말은 Li-ion형 배터리의 전해질막을 형성하는 데 사용할 수 있다.

부호의 설명

- [0293] 1: 기재.
- 2, 2a, 2b, 2c, 2d: 입자.
- 3: 공극.
- 4: PVD 침착에 의해 수득된 막.
- 5: 뭉친 부분.
- 6: 공동.

- 7: 개방된 균열.
- 8: 개방되지 않은 균열.
- 9: 스텐실.
- 10: 종래 기술의 배터리.
- 11: 분리층.
- 12: 음극.
- 13: 음극 전류 컬렉터.
- 14: 양극.
- 15: 양극 전류 컬렉터.
- 16: 결합.
- 17: 입자 2보다 작은 입자.
- 20: 기재.
- 21: 양극.
- 22, 22', 22": 전해질.
- 23, 23', 23": 절단 측면
- 24: 음극.
- 25: 두 전해질막 사이의 연결부.
- 26: 전기 공급 장치, 전압원.
- 27: 기재 및 대향 전극.
- 28: 침착물.
- 29: 콜로이드 현탁액.
- 30: 입자.
- 35, 36: 전기 접점, 단자.
- 41: 권취기.
- 42: 콜로이드 현탁액.
- 43: 대향 전극.
- 44: 기재(박)
- 45: 건조 오븐.
- 46: 기계적 압밀 장치.
- 47: 전기영동에 의해 침착된 막으로 코팅된 기재의 건조.
- 50: 기재의 측면.
- 60: 감광 수지가 코팅된 금속 막.
- 61, 61a, 61b: 폴리머 막.
- 62: 기재(60)의 금속 막.
- 63: 음극막.
- 64a, 64b: 스텐실.

65: 절연 기재.

66: 전해질막.

67: 양극막.

68a, 68b: 절연 기재(65) 상의 금속 막.

71: 음극 띠.

72: 양극 띠.

73: 홈.

74: 양극 판.

75: 음극 판.

76: 입자와, 공극에 함유된 전해액질 사이의 표면접촉 영역(저저항 확산 경로)

77: 입자 사이의 점접촉 영역(리튬의 확산이 이 점접촉에 제한됨)

78: 용화처리 중의 입자의 융합부. 전기 전하(전자 및 이온)의 이동을 위한 확산 경로가 고체에서 진행함.

79: 입자들을 서로 용화처리하는 용융가능한 상태.

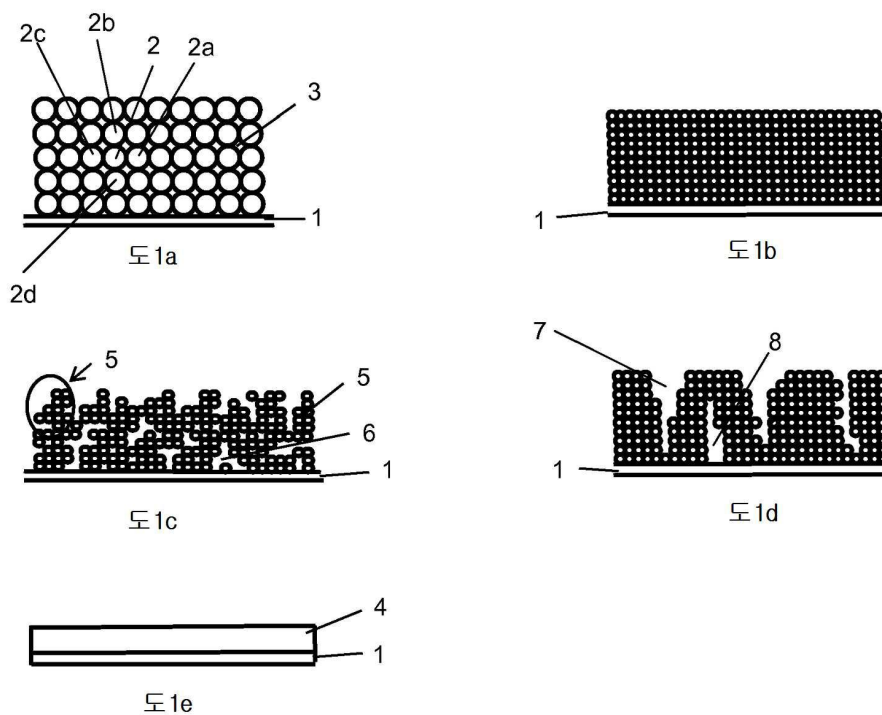
80: 보호 폴리머 막.

81, 82, 83: 단자 막.

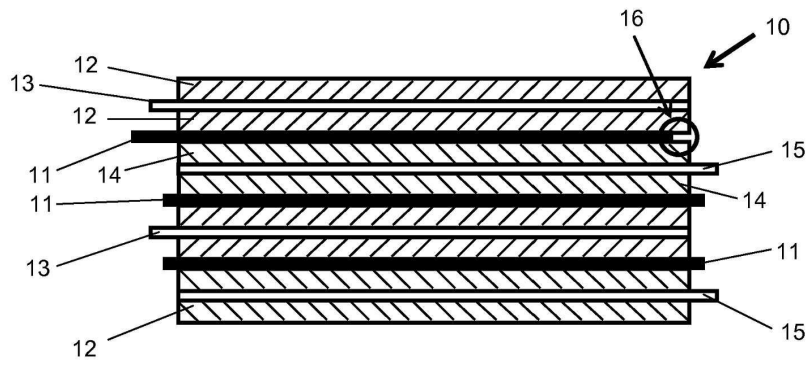
84: 단자 막과 보호 폴리머 막의 중첩부.

도면

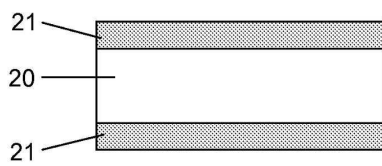
도면1



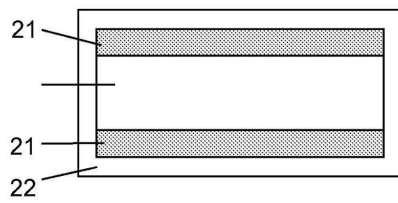
도면2



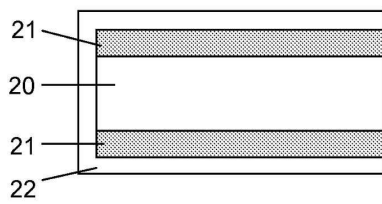
도면3



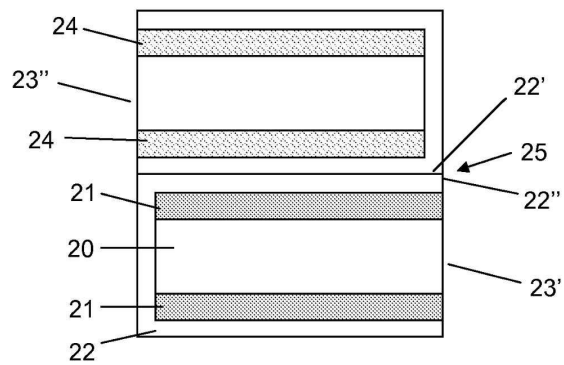
도3a



도3b

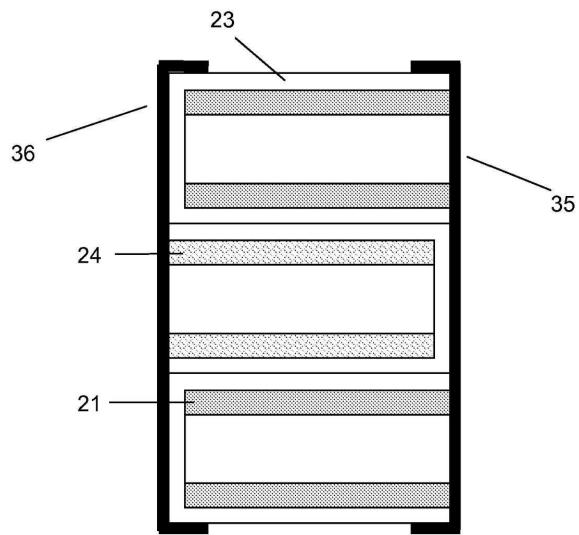


도3c

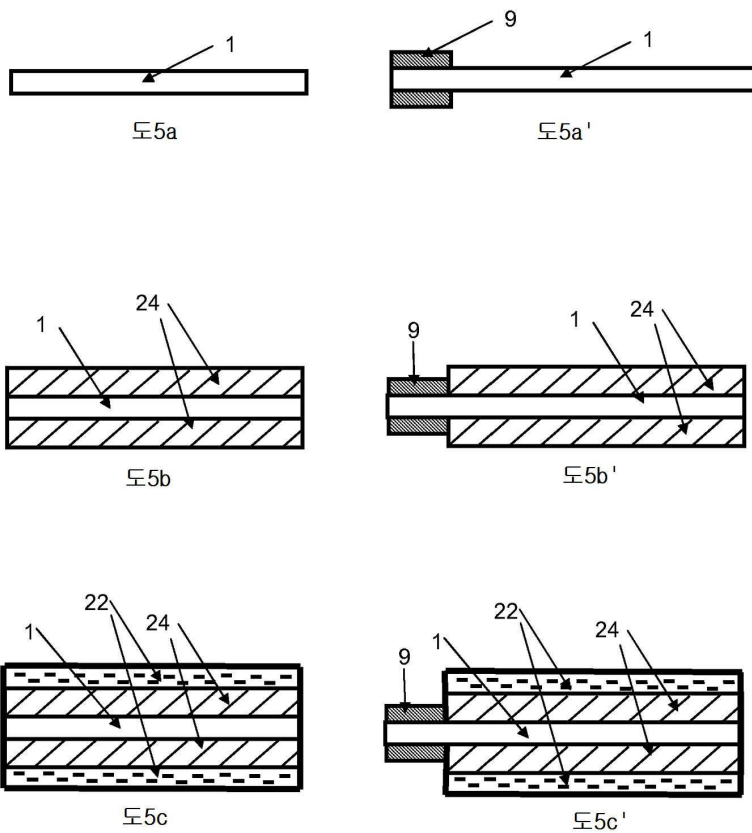


도3d

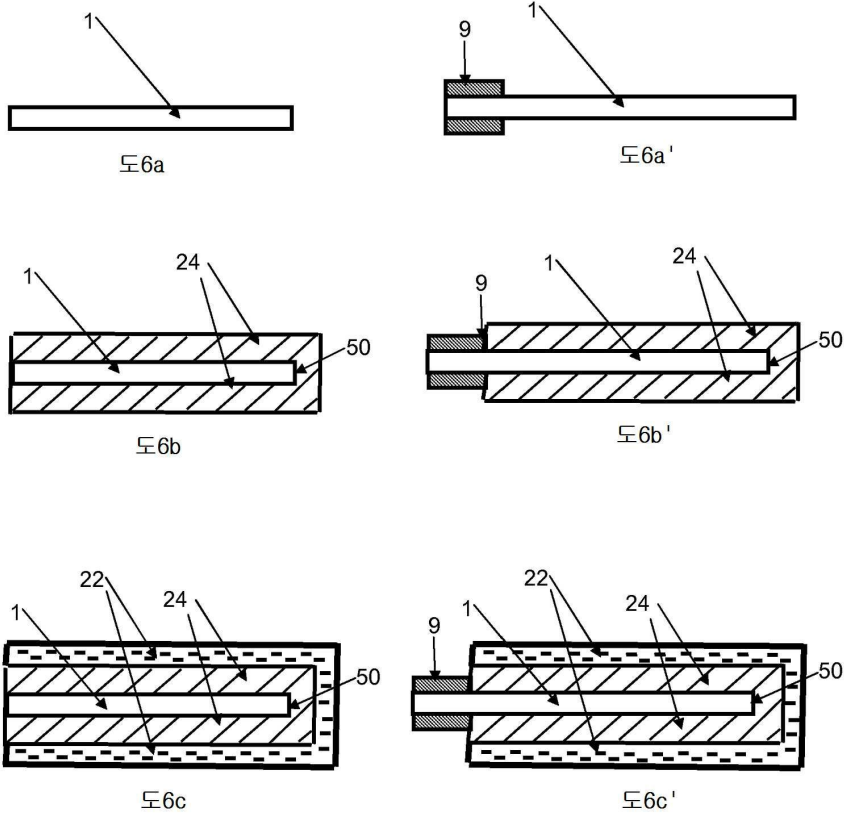
도면4



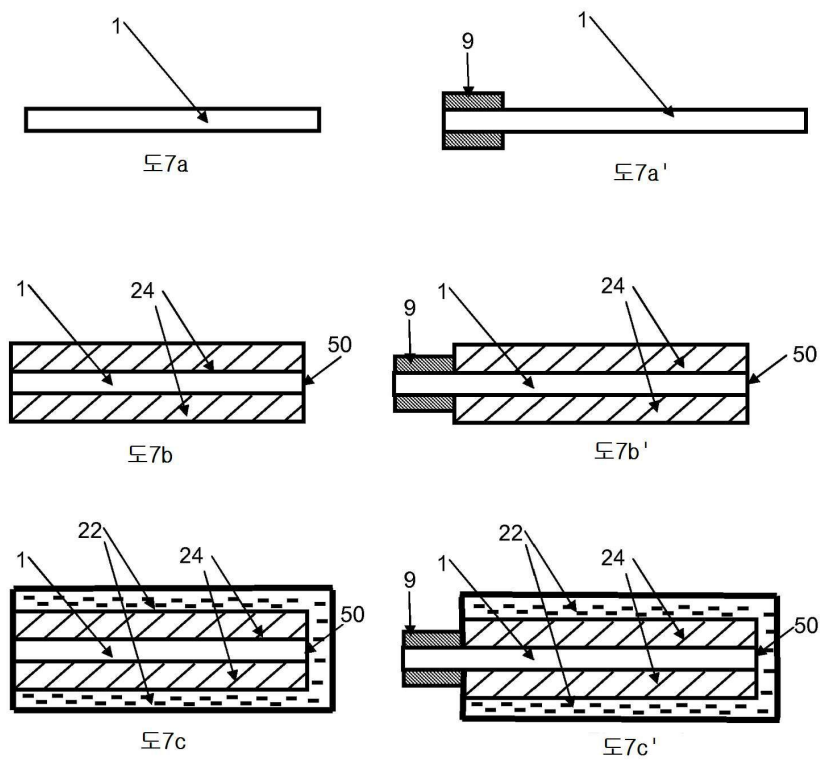
도면5



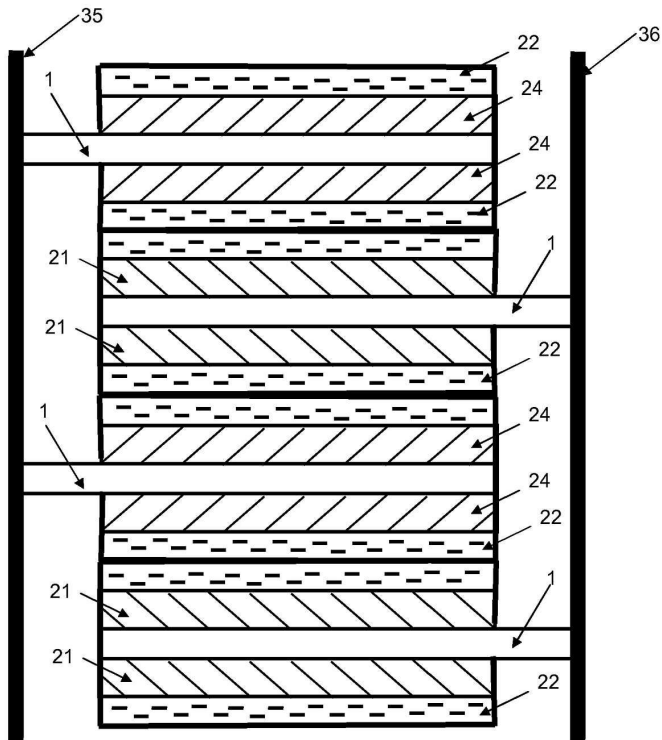
도면6



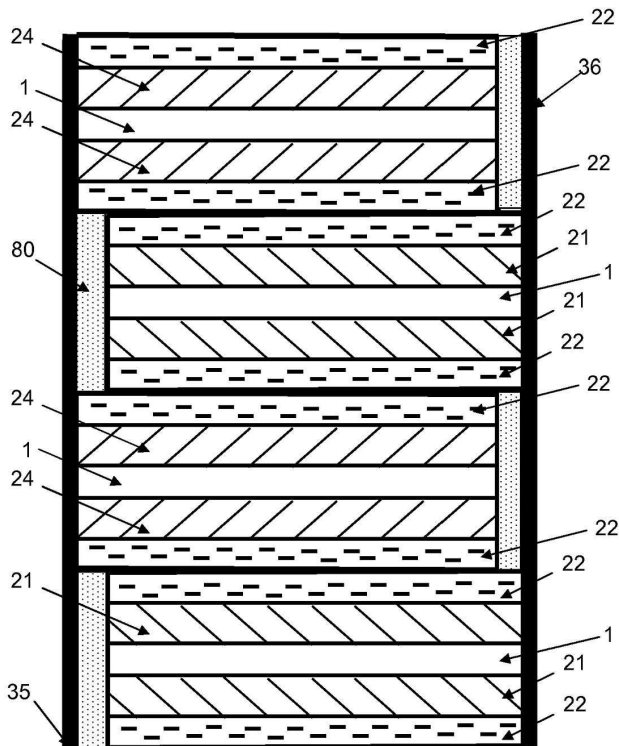
도면7



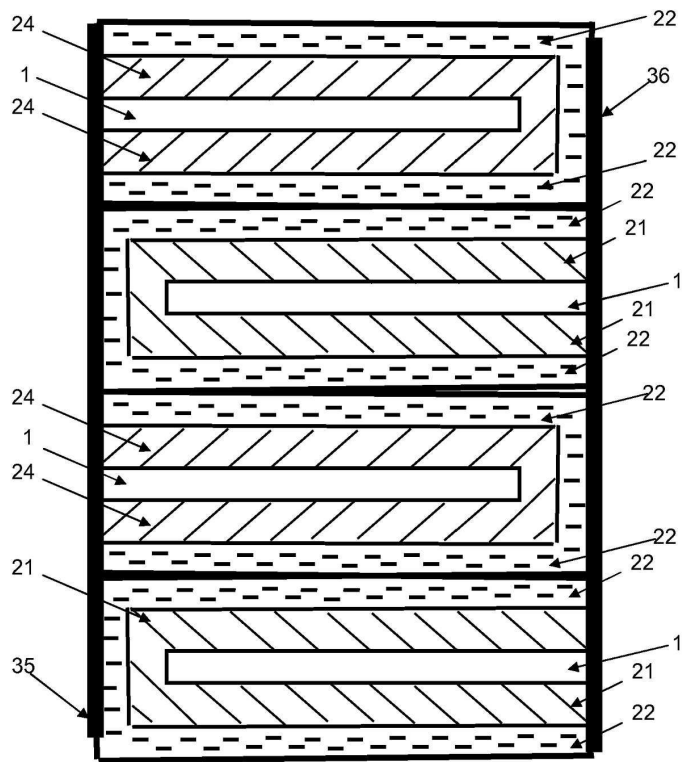
도면8



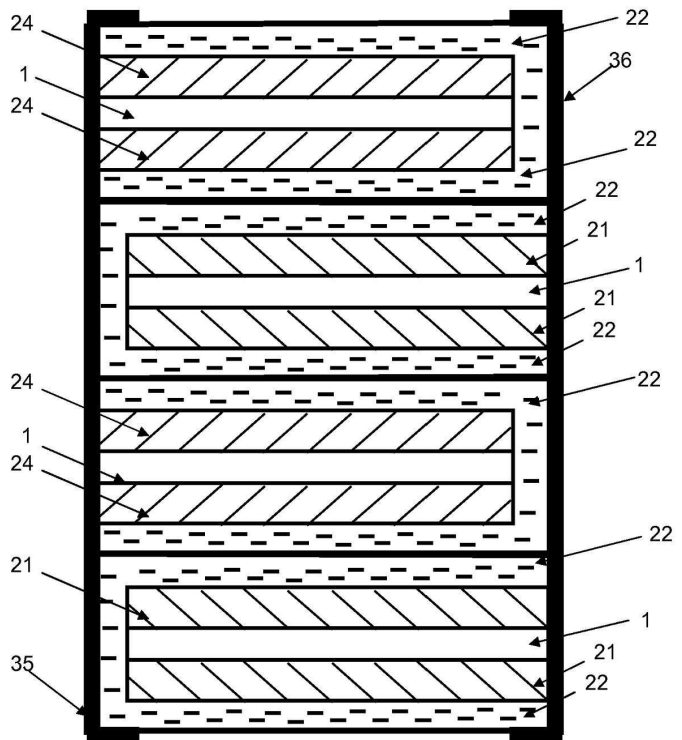
도면9



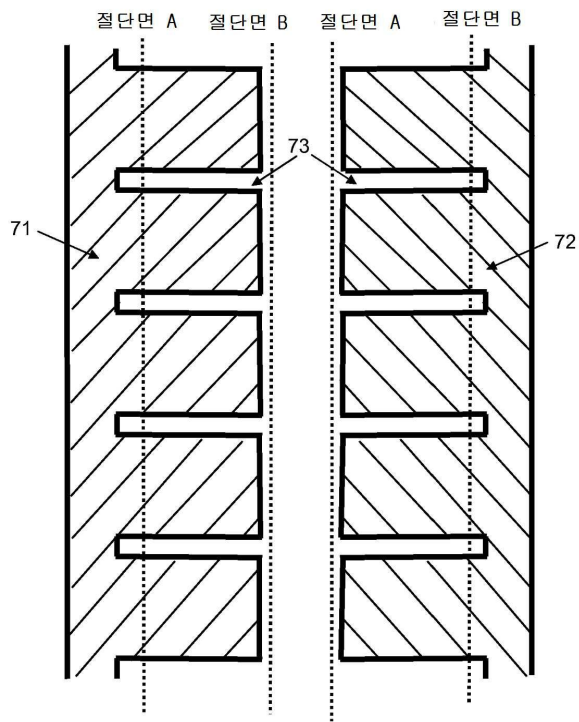
도면10



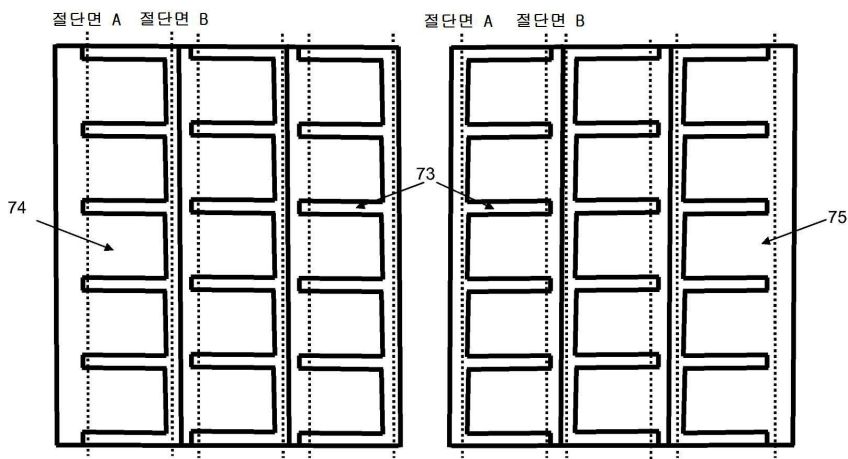
도면11



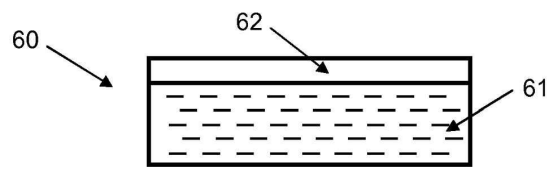
도면12



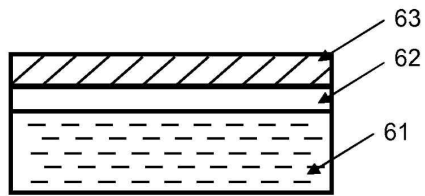
도면13



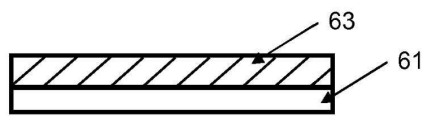
도면14



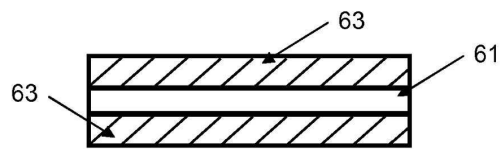
도 14a



도 14b

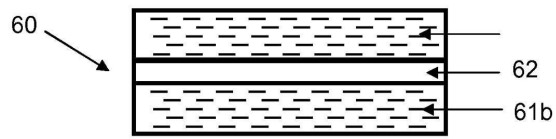


도 14c

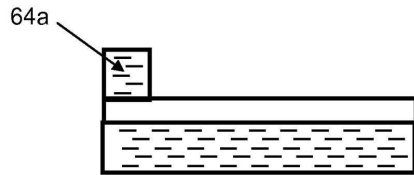


도 14d

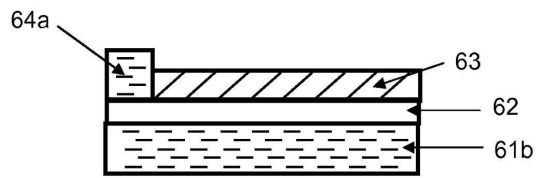
도면15



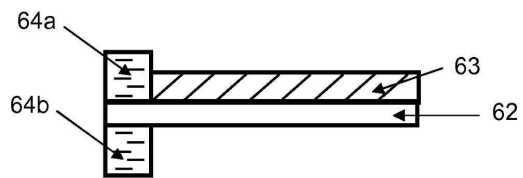
도 15a



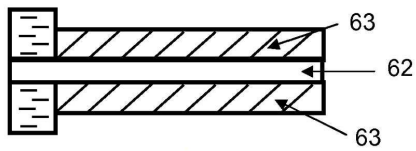
도 15b



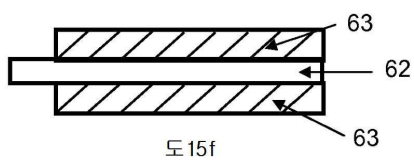
도 15c



도 15d

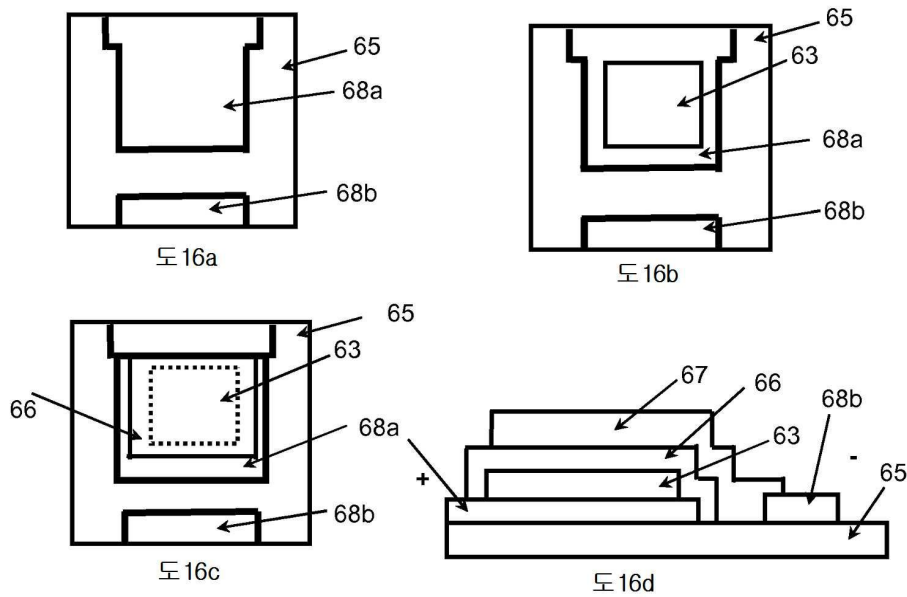


도 15e

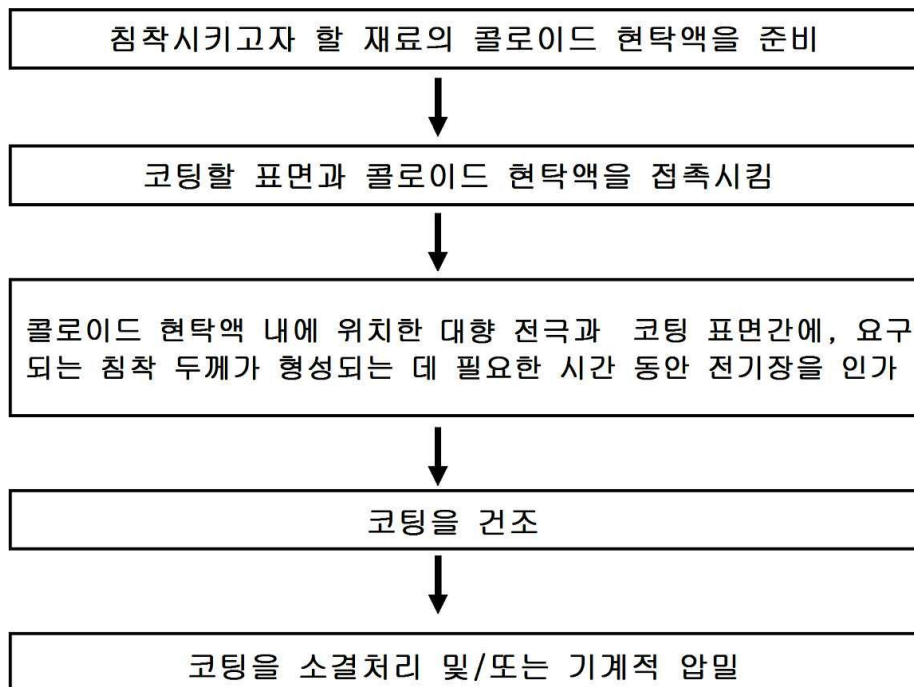


도 15f

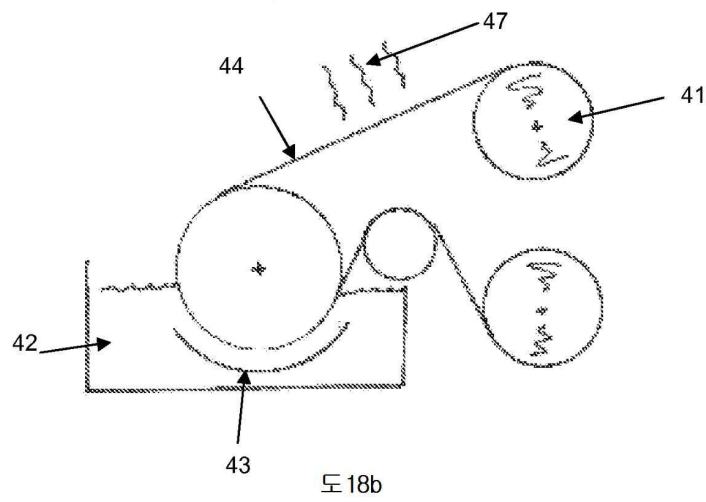
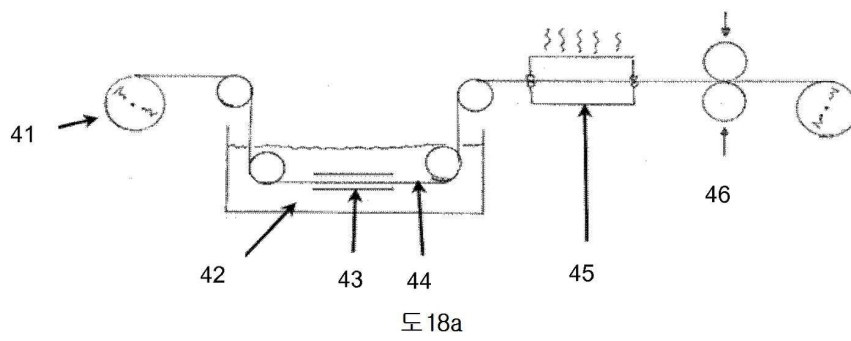
도면16



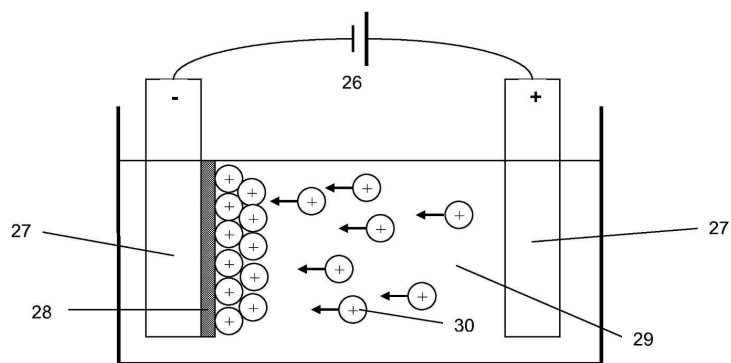
도면17



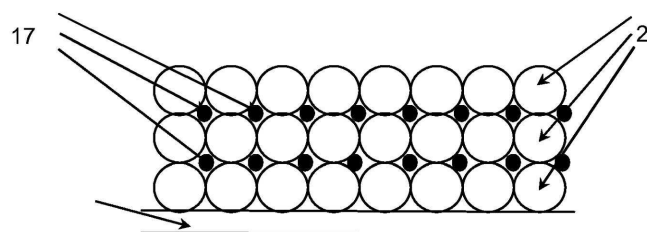
도면18



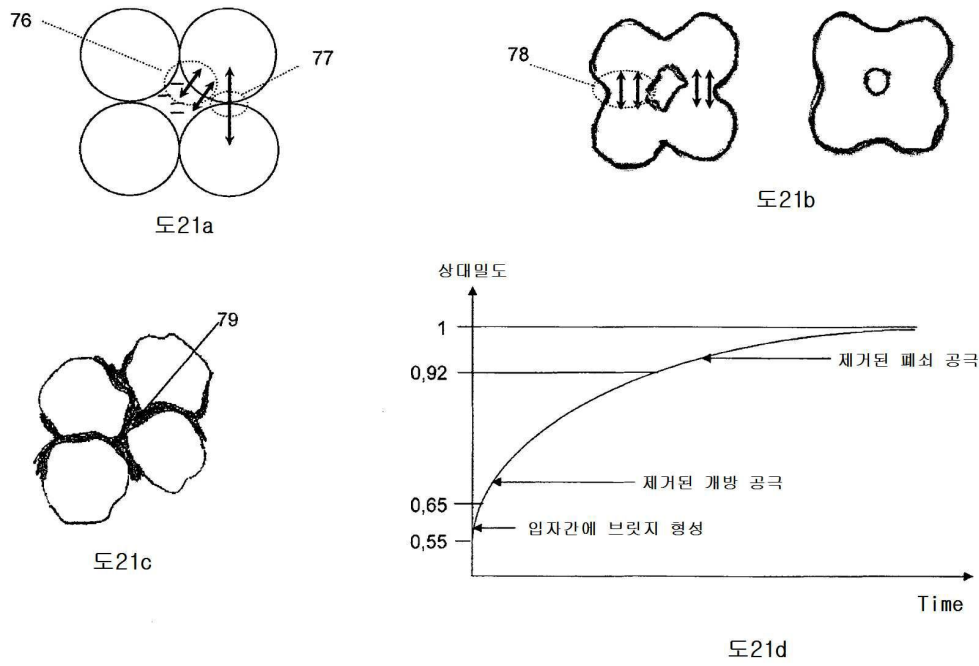
도면19



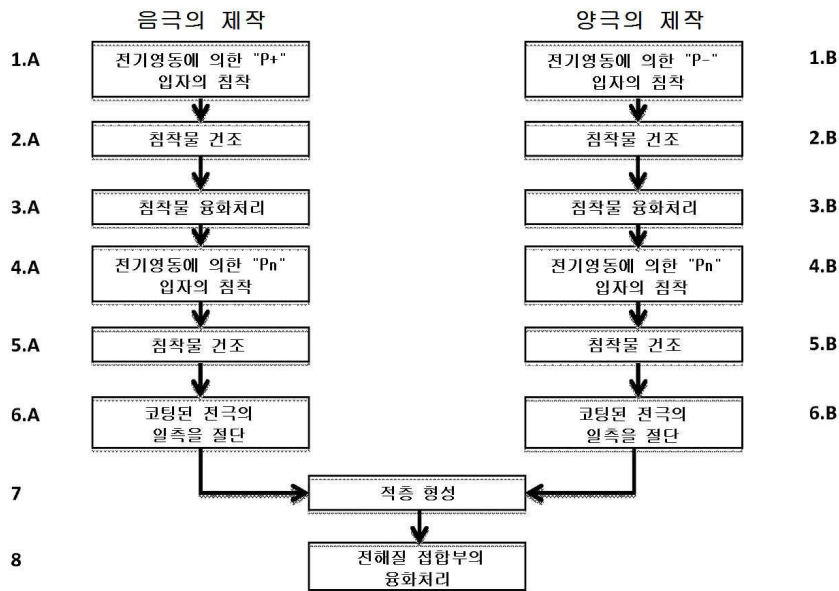
도면20



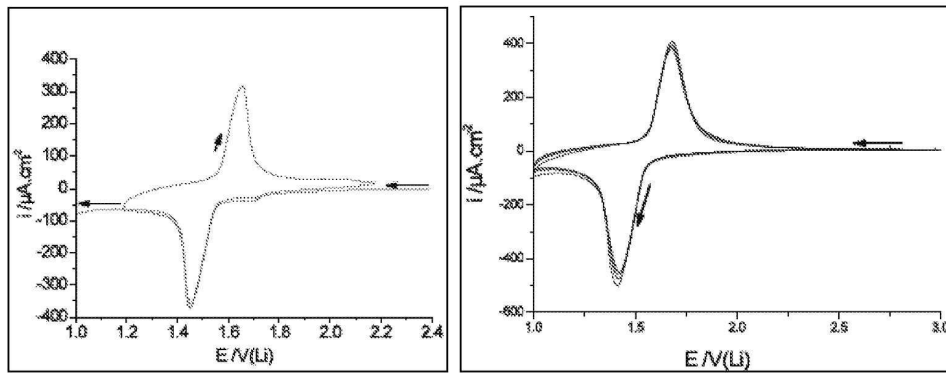
도면21



도면22



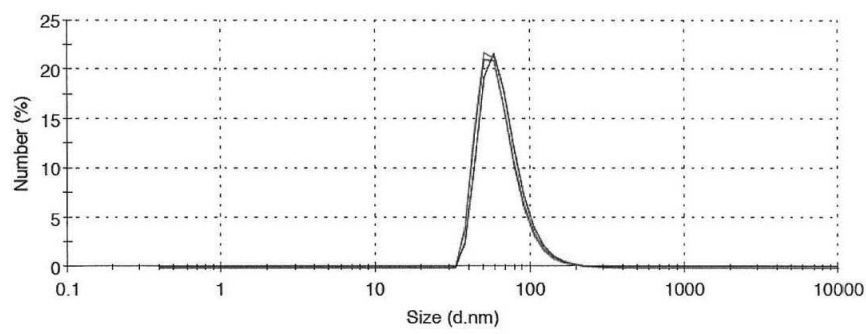
도면23



도23a

도23b

도면24



도면25

