(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0005326
(43) 공개일자 2023년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/1315* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/1391* (2010.01)
H01M 4/13915 (2010.01) *H01M 4/1397* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/0457 (2013.01)
H01M 4/0404 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7041806
(22) 출원일자(국제) 2021년04월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년11월28일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2021/053497
(87) 국제공개번호 WO 2021/220174
국제공개일자 2021년11월04일
(30) 우선권주장
2004187 2020년04월28일 프랑스(FR)

(71) 출원인
이-멘
프랑스, 69570 다르딜리, 슈멩 뒤 쥐벵, 12
(72) 발명자
갸벵, 파비앙
프랑스공화국, 69570 다르딜리이, 몽떼 뒤 끌레르 5
(74) 대리인
특허법인오리진

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **다공성 전극을 제조하기 위한 방법 및 그러한 전극을 포함하는 마이크로배터리**

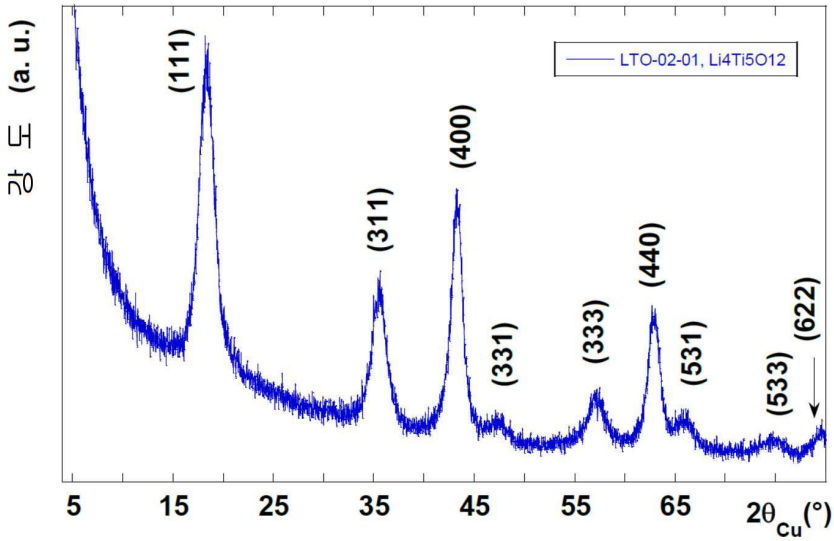
(57) 요 약

본 발명은, 20 부피% 내지 60 부피%의 다공성 및 50 nm 미만의 평균 직경의 기공을 가지는 전극의 제조 방법에 관한 것으로,

(a) 기판과, 2 nm 내지 100 nm의 평균 1차 직경(D_{50})을 가지는 활성 전극 물질의 단분산 1차 나노입자의, 50 nm

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



내지 300 nm의 평균 직경(D_{50})을 가지는 집합체 또는 덩어리를 포함하는 콜로이드성 현탁액을 제공하는 단계,

(b) 전기영동, 인쇄 기술 및 코팅 기술로 이루어진 군으로부터 선택되는 기술에 의해, 상기 콜로이드성 현탁액으로부터 상기 기판에 일 층을 침착하는 단계,

(c) 단계 (b)에서 얻어진 층이 건조되고, 메조다공성 층을 얻기 위하여, 가압 및/또는 가열에 의해 강화되는 단계,

(d) 상기 다공성 층의 기공 위 및 내부에, 전자 전도성 물질의 코팅을 침착하는 단계를 포함한다.

이러한 다공성 층은 리튬-이온 마이크로배터리에 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류
H01M 4/0409 (2013.01)
H01M 4/0414 (2013.01)
H01M 4/0416 (2013.01)
H01M 4/0421 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/621 (2013.01)
H01M 4/624 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

특히 전기화학 디바이스를 위한, 다공성 전극을 제조하는 방법으로서, 상기 전극은 기판 상에 침착된 다공성 층을 포함하고, 상기 층은 바인더가 없고, 20 내지 60 부피%, 바람직하게는 25 내지 50 부피%를 포함하는 다공성, 및 평균 직경이 50nm 미만인 기공을 가지는, 다공성 전극을 제조하는 방법에 있어서,

(a) 기판과, 2nm 내지 150nm, 바람직하게는 2nm 내지 100nm, 더 바람직하게는 2nm 내지 60nm로 이루어지는 평균 1차 직경(D_{50})을 가지는 적어도 하나의 활성 전극 물질(P)의 단분산 1차 나노입자의, 50nm 내지 300nm, 바람직하게는 100nm 내지 200nm로 이루어지는 평균 직경(D_{50})을 가지는 집합체 또는 덩어리를 포함하는 콜로이드성 현탁액 또는 페이스트를 제공하는 단계,

(b) 전기영동, 인쇄 방법 및 바람직하게는 잉크젯 인쇄 또는 플렉소그래픽 인쇄, 코팅 방법 및 바람직하게는 닥터 블레이드 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅, 딥-코팅 또는 슬롯-다이 코팅으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법에 의해, 단계 (a)에서 제공된 상기 콜로이드성 현탁액 또는 페이스트로부터, 상기 기판의 적어도 하나의 면에 일 층을 침착하는 단계,

(c) 단계 (b)에서 얻어진 층은 중간 기판로부터 상기 층을 분리하기 전 또는 후에 적절한 경우에 건조되고, 그 다음 선택적으로, 상기 건조된 층은 다공성, 바람직하게는 메조다공성 층을 얻기 위하여, 바람직하게는 산화 분위기 하에서 가압 및/또는 가열에 의해 열처리되고, 강화되는 단계,

(d) 상기 다공성 층의 기공 위 및 내부에, 전자 전도성 물질의 코팅을 침착하는 단계를 포함하며,

상기 기판은, 집전체로서 작용할 수 있는 기판, 또는 중간 기판일 수 있는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

단계 (c)의 종료시 얻어지는 상기 다공성 층은 10 m^2/g 내지 500 m^2/g으로 구성되는 비표면을 갖는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

단계 (c)의 종료시 얻어지는 상기 다공성 층은 4 ㎛ 내지 400 ㎛로 구성되는 두께를 갖는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판이 중간 기판인 경우, 상기 중간 기판의 건조 전 또는 후에 상기 층이 단계 (c)에서 분리되어 다공성 판을 형성하는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (a)에서 제공된 상기 콜로이드성 현탁액 또는 페이스트가 리간드, 안정화제, 바인더 또는 잔류 유기 용매와 같은 유기 첨가제를 포함하는 경우, 단계 c)에서 건조된 상기 층은 바람직하게는 산화 분위기 하에 열처리되는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기 전도성 물질은 탄소인 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자 전도성 물질의 코팅의 침착은, 원자층 침착 ALD 기술에 의해, 또는 상기 전자 전도성 물질의 전구체를 포함하는 액상에 다공성 층의 침지에 의해 수행될 수 있고, 이어서 상기 전구체가 전자 전도성 물질로 변형되는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 전구체는 탄수화물, 바람직하게는 다당류와 같은 탄소가 풍부한 화합물이며, 상기 전자 전도성 물질로의 변환은, 바람직하게는 불활성 분위기 하에서, 열분해에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 물질 P는:

o $LiMn_2O_4$ 산화물, $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (0<x<0.15), $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$, $LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}X_xO_4$ 여기서 X는 Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, 기타 희토류로서 Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb와 같은 기타 희토류에서 선택되고, 여기서 0<x<0.1, $LiMn_{2-x}M_xO_4$ M = Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg 또는 이들 화합물의 혼합물이고 여기서 0<x<0.4, $LiFeO_2$, $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, $LiAl_xMn_{2-x}O_4$ (0≤ x < 0.15), $LiNi_{1/x}Co_{1/y}Mn_{1/z}O_2$(x+y+z=10);

o $Li_xM_yO_2$, 여기서 0.6≤y≤0.85; 0≤x+y≤2; M은 Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn 및 Sb 또는 이들 원소의 혼합물로부터 선택됨; $Li_{1.20}Nb_{0.20}Mn_{0.60}O_2$;

o $Li_{1+x}Nb_yMe_zA_pO_2$ 여기서 Me는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Rf, Db, Sg, Bh, Hs 및 Mt로부터 선택된 적어도 하나의 전이 금속, 및 여기서 0.6<x<1; 0<y<0.5; 0.25≤z<1; A ≠ Me 및 A≠ NB, 및 0≤p≤0.2;

o $Li_xNb_{y-a}NaM_{z-b}P_bO_{2-c}F_c$ 여기서 1.2<x≤1.75; 0≤y<0.55; 0.1<z<1; 0≤a<0.5; 0≤b<1; 0≤c<0.8; 및 여기서 M, N, 및 P는 각각 Ti, Ta, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr, Y, Mo,Ru, Rh 및 Sb로 이루어진 군으로부터 선택된 원소 중 적어도 하나;

o $Li_{1.25}Nb_{0.25}Mn_{0.50}O_2$; $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.40}O_2$; $Li_{1.3}Nb_{0.3}Fe_{0.40}O_2$; $Li_{1.3}Nb_{0.43}Ni_{0.27}O_2$; $Li_{1.3}Nb_{0.43}Co_{0.27}O_2$; $Li_{1.4}Nb_{0.2}Mn_{0.53}O_2$;

o $Li_xNi_{0.2}Mn_{0.6}O_y$ 여기서 0.00≤x≤1.52; 1.07≤y<2.4; $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$;

o $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ 여기서 0≤x 및 y≤0.5; $LiNixCe_zCo_yMn_{1-x-y}O_2$ 여기서 0≤x 및 y≤0.5 및 0≤z;

o 인산염 $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$, $LiCoPO_4$, $LiNiPO_4$, $Li_3V_2(PO_4)_3$, Li_2MPO_4F M = Fe, Co, Ni 또는 이들 상이한 원소들의 혼합물, $LiMPO_4F$ M = V, Fe, T 또는 이들 상이한 원소들의 혼합물; 화학식 LiMM'PO_4의 인산염, M 및 M'(M≠ M')은 Fe, Mn, Ni, Co, V로부터 선택됨 (예: $LiFe_xCo_{1-x}PO_4$ 및 여기서 0 < x < 1);

o $Fe_{0.9}Co_{0.1}OF$; $LiMSO_4F$, M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Mg;

o 다음 칼코게나이드의 모든 리튬화된 형태: V_2O_5, V_3O_8, TiS_2, 티타늄 산황화물(TiO_yS_z Z=2-y 및 0.3≤y≤1), 텅스텐 산황화물(WO_yS_z, 0.6<y<3 및 0.1<z<2), CuS, CuS_2, 바람직하게는 $Li_xV_2O_5$ (0<x≤2), $Li_xV_3O_8$ (0<x≤1.7),

Li_xTiS_2 ($0<x\leq1$), $Li_xTiO_yS_z$($z=2-y$, $0.3\leq y\leq1$ 및 $0<x\leq1$)를 갖는 티타늄 및 리튬 산황화물, $Li_xWO_yS_z$($z=2-y0.3\leq y\leq1$ 및 $0<x\leq1$), Li_xCuS ($0<x\leq1$), Li_xCuS_2($0<x\leq1$);

로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 물질 P는:

o $Li_4Ti_5O_{12}$, $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12,}$ 여기서 M = V, Zr, Hf, Nb, Ta 및 $0\leq x\leq0.25$;

o 니오븀 산화물 및 티타늄, 게르마늄, 세륨 또는 텅스텐과 혼합된 니오븀 산화물, 및 바람직하게는:

o $Nb_2O_{5\pm\delta}$, $Nb_{18}W_{16}O_{93\pm\delta}$, $Nb_{16}W_5O_{55\pm\delta}$, 여기서 $0\leq x<1$ 및 $0\leq\delta\leq2$, $LiNbO_3$;

o $TiNb_2O_{7\pm\delta}$, $Li_wTiNb_2O_7(w\geq0)$, $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7\pm\delta}$, 또는 $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7\pm\delta}$ 여기서 M^1 및 M^2는 각각 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 및 Sn으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, M^1 및 M^2는 동일하거나 서로 상이하고, 여기서 $0\leq w\leq5$ 및 $0\leq x\leq1$ 및 $0\leq y\leq2$ 및 $0\leq\delta\leq0.3$;

o $La_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_7$ ($0<x<0.5$);

o $M_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_{7\pm\delta}$

o 여기서 M은 산화도가 +III인 원소이고, 보다 구체적으로 M은 Fe, Ga, Mo, Al, B로 이루어진 군으로부터 선택된 원소 중 적어도 하나이고, 여기서 $0<x\leq0.20$ 및 $-0.3\leq\delta\leq0.3$; $Ga_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$; $Fe_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$;

o $M_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29\pm\delta}$

o 여기서 M은 산화도가 +III인 원소이고, 보다 구체적으로 M은 Fe, Ga, Mo, Al, B로 이루어진 군으로부터 선택된 원소 중 적어도 하나이고, 여기서 $0<x\leq0.40$ 및 $-0.3\leq\delta\leq0.3$;

o $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$ 또는 $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$ 여기서,

o M^1과 M^2는 각각 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 및 Sn,

o M^1과 M^2는 서로 동일하거나 다를 수 있고,

o M^3는 적어도 하나의 할로겐이고, 및

o 및, 여기서 $0\leq w\leq5$ 및 $0\leq x\leq1$ 및 $0\leq y\leq2$ 및 $z\leq0.3$;

o $TiNb_2O_{7-z}M^3_z$ 또는 $Li_wTiNb_2O_{7-z}M^3_z$, 여기서 M^3은 바람직하게는 F, Cl, Br, I 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 할로겐이고, $0<z\leq0.3$;

o $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$ 여기서

o M^1은 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 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 원소;

o $0\leq w\leq5$ 및 $0\leq x\leq1$ 및 $0\leq y\leq2$ 및 $z\leq0.3$;

o $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, 여기서

o M^1 및 M^2는 각각 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, Ce 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 원소이고;

o M^1과 M^2는 서로 동일하거나 다를 수 있고, 및

o 및 여기서 0≤w≤5 및 0≤x≤1 및 0≤y 2 및 z≤0.3;로 구성된 군으로부터 선택됨,

o TiO_2;

o LiSiTON;로 구성된 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 수득될 수 있는, 50nm 미만의 평균 직경을 갖는 기공을 포함하는, 결합제가 없이, 20 부피% 내지 60 부피%의 다공성을 가지는, 다공성 전극.

청구항 12

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법을, 리튬-이온 배터리에서 다공성 전극의 제조에 사용하는 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 다공성 전극의 제조 방법 또는 제 11 항에 따른 다공성 전극을 실행하여, 1mAh 이하의 용량을 갖도록 설계된 배터리의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 배터리는 유리하게는 리튬-이온 배터리인, 제조 방법.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

제 11 항에 따른 다공성 전극의 제조 방법은 캐소드를 제조하기 위해 실행되고, 제 11 항에 따른 방법은 애노드를 제조하기 위해 실행되는, 제조 방법.

청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 전극에 전해질, 바람직하게는:

o 적어도 하나의 비양성자성 용매 및 적어도 하나의 리튬 염으로 구성된 전해질;

o 적어도 하나의 이온성 액체 및 적어도 하나의 리튬 염으로 구성된 전해질;

o 적어도 하나의 비양성자성 용매 및 적어도 하나의 이온성 액체 및 적어도 하나의 리튬 염의 혼합물;

o 적어도 하나의 리튬 염을 첨가하여 이온 전도성으로 만든 중합체; 및

o 중합체 상 또는 메조다공성 구조에 액체 전해질을 추가하여 이온 전도성으로 만든 중합체;

로 이루어진 군으로부터 선택되는 리튬 이온을 가지는 상으로 함침되는, 제조 방법.

청구항 17

제 13 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는, 1 mAh 이하의 용량을 갖도록 설계된, 리튬-이온 배터리.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기화학 분야, 특히 박층 전기화학 시스템에 관한 것이다. 특히 리튬-이온 마이크로배터리와 같은 전기화학 시스템에 사용할 수 있는 전극에 관한 것이다. 본 발명은 음극 및 양극에 적용된다. 액체 상 또는 액체 전해질 없이 고체 전해질을 함침시킬 수 있는 다공성 전극에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 또한 전극 물질의 나노입자를 구현하는 이러한 다공성 전극을 제조하기 위한 방법 및 이에 따라 얻은 전극에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 전극들 중 적어도 하나를 포함하는 리튬-이온 마이크로배터리를 제조하기 위한 방법, 및 이에 따라 얻은 마이크로배터리에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 리튬-이온 배터리는 시장에 나와 있는 다양한 전기화학 저장 기술 중 최고의 에너지 밀도를 가지고 있다. 이러한 배터리를 생산하기 위한 다양한 아키텍처와 화학적 전극 조성이 있다. 리튬-이온 배터리를 제조하는 방법은 많은 논문과 특허에 나와 있다; 목록은 2002년에 출판된(Kluever Academic/Plenum Publishers) 책 "리튬-이온 배터리의 발전(*Advances in Lithium-ion batteries*)" (편집자 W. van Schalkwijk 및 B. Scrosati)에 나와 있다.

[0004] 마이크로배터리, 즉 전자 카드에 통합할 수 있는 매우 작은 충전식 배터리에 대한 수요가 증가하고 있다. 이러한 전자 회로는 예를 들어 거래 보안을 위한 카드, 전자 라벨, 이식형 의료 기기, 다양한 마이크로 기계 시스템과 같은 많은 분야에서 사용될 수 있다.

[0005] 종래 기술에 따르면, 리튬-이온 배터리의 전극은 코팅 기술을 사용하여, 특히 롤 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 테이프 캐스팅, 슬롯-다이 코팅에 의해 제조될 수 있다. 이러한 방법을 사용하면 분말 형태의 활성 물질 입자로 구성된 잉크가 기판 표면에 침착된다: 이 분말을 구성하는 입자는 일반적으로 직경이 5㎛에서 15㎛인 평균 입자 크기를 갖는다.

[0006] 이러한 기술을 통해 약 50㎛와 약 400㎛ 사이에 구성된 두께의 층을 생성할 수 있다. 배터리의 전력과 에너지는 층의 두께와 다공성, 그리고 이를 구성하는 활성 입자의 크기를 조정하여 조절할 수 있다.

[0007] 전극을 형성하기 위해 침착된 잉크(또는 페이스트)에는 활성 물질 입자뿐만 아니라 (유기) 바인더, 입자 간의 전기적 접촉을 보장하는 탄소 분말 및 전극 건조 단계에서 증발되는 용매가 포함된다. 입자 사이의 전기적 접촉 품질을 개선하고 침착된 층을 압축하기 위해, 전극에 캘린더링 단계(calendering step)가 수행된다. 이 압축 단계 후에, 전극의 활성 입자는 침착 부피의 약 60%를 차지하며, 이는 일반적으로 입자 사이에 약 40%의 기공이 있음을 의미한다.

[0008] 기존 제조 방법으로 생산된 리튬-이온 마이크로배터리의 부피 에너지 밀도를 최대한 최적화하려면, 전극의 다공성을 줄이는 것이 매우 유용할 수 있다. 따라서 전극 부피 단위당 활성 성분의 양이 증가한다. 이것은 여러 가지 방법으로 수행될 수 있다.

[0009] 극한의 경우, 다공성이 없는 완전히 조밀한 층을 사용할 수 있다; 따라서 전극의 부피 에너지 밀도는 최대이다. 이러한 조밀한 층은 예를 들어 물리적 증기 침착(PVD로 약칭)에 의한 진공 침착 기술을 사용하여 생성될 수 있다. 그러나 기공이 없는 이러한 층("완전 고체 층(fully solid layers)"이라고 하는 층)은 이온 수송을 용이하게 하는 액체 전해질 또는 전하 수송을 용이하게 하는 전자 전도성 충전제를 포함할 수 없기 때문에, 배터리에서 이들의 두께는 몇 마이크로미터로 제한되어야 하며, 그렇지 않으면 너무 저항력이 높아질 수 있기 때문이다.

[0010] 캘린더링 후에 얻은 레이어의 밀도를 높이기 위해 기존 잉크 기술을 최적화하는 것도 가능하다. 침착된 입자의 크기 분포를 최적화함으로써 70%의 층 밀도에 도달할 수 있는 것으로 나타났다(J. Ma 및 L.C. Lim의 간행물, "*Effect of particle size distribution of sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts*", J. Europ. Ceramic Soc. 22(13), p. 2197-2208에 2002년 출판됨). 전도성 충전제를 함유하고 리튬-이온 전도성 전해질이 함침된 30% 다공성을 갖는 전극은 크기가 단분산인 입자로 이루어지는 50% 다공성을 갖는 동일한 전극에 비해 약 35%의 더 높은 체적 에너지 밀도를 갖는 것이 추정된다. 더욱이, 높은 이온 전도성 단계에 의한 함침과 전자 전도체의 추가로 인해 이러한 전극의 두께는 진공 침착 기술로 가능한 것보다 훨씬 더 증가할 수 있으며, 이는 조밀하지만 저항력이 더 높은 층으로 이어진다. 전극 두께의 이러한 증가는 이와 같이 얻은 전지 셀의 에너지 밀도를 증가시킨다.

[0011] 그러나, 전극의 에너지 밀도를 증가시킬 수 있음에도 불구하고 이러한 활성 물질 입자의 크기 분포가 문제가 없

는 것은 아니다. 전극에서 크기가 다른 입자는 용량이 상이하다. 동일한 충전 및/또는 방전 전류의 영향으로 크기에 따라 국부적으로 다소 충전 및/또는 방전된다. 배터리에 더 이상 전류가 흐르지 않게 되면 입자 사이의 국부적 전하 상태가 다시 균형을 이루지만 과도 상태에서 국부적 불균형으로 인해 입자가 안정적인 전압 범위를 벗어나 국부적으로 스트레스를 받을 수 있다. 이러한 국부적 전하 불균형은 전류 밀도가 상당해짐에 따라 더욱 두드러질 것이다. 따라서 이러한 불균형은 사이클링 성능의 손실, 안전 위험 및 배터리 셀의 전력 제한을 유발한다. 전극이 균일하지 않은 다공성, 즉 크기가 분포되어 있는 경우에도 마찬가지이고; 이러한 비균질성은 전극의 기공의 습윤을 더 어렵게 만드는 데 기여한다.

[0012] 전극의 전류/전압 관계에 대한 활성 물질 입자의 입자 크기 분포의 이러한 효과는 S.T. Taleghani 등, 2017년 저널 j. Electrochem. Soc. 164 (11), p. E3179-E3189에 간행물 "다공성 및 입자 크기 분포가 리튬 이온 배터리 성능에 미치는 영향에 관한 연구(*A study on the Effect of Porosity and Particle Size Distribution On Li-Ion Battery Performance*)"에 수치 시뮬레이션에 의해 연구되었다. 종래 기술에 따르면, 통상적으로 5㎛ 내지 15㎛로 구성된 크기를 갖는 활성 물질 입자가 상기 언급된 전극에 잉크를 바르는 기술과 함께 사용된다. 각각의 입자 사이의 접촉은 본질적으로 시간을 엄수하며, 입자는 대부분의 경우 폴리비닐리덴 플루오라이드(약칭 PVDF)인 유기 바인더와 함께 결합된다.

[0013] 리튬-이온 배터리용 바인더가 없는 메조다공성 전극 층은 전기영동으로 침착될 수 있다. 이는 WO 2019/215407(I-TEN)호에 공지되어 있다. 메조다공성 전극 층은 액체 전해질을 함침시킬 수 있지만 전기 저항은 상당히 높다.

[0014] 다공성 전극의 함침에 사용되는 액체 전해질은 리튬염이 용해된 비양성자성 용매로 구성된다. 액체 전해질은 매우 가연성이며 특히 활성 캐소드 재료가 안정성 전압 범위를 벗어난 전압 범위에 노출되거나 셀에 과열점이 국부적으로 나타날 때 배터리 셀의 격렬한 연소를 일으킬 수 있다.

[0015] 리튬-이온 배터리 셀의 구조에 내재된 이러한 안전 문제에 대한 해결책을 찾기 위해, 3개의 축선을 따라 작업할 수 있다.

[0016] 제 1 축선에 따라, 유기 용매계 전해질은 온도에 매우 안정적인 이온성 액체로 대체될 수 있다. 그러나 이온성 액체는 유기 물질의 표면을 적시지 않으며 기존의 리튬-이온 배터리 전극에 PVDF 및 기타 유기 바인더의 존재는 고정 전극이 이러한 유형의 전해질에 의해 젖는 것을 방지하고, 전극의 성능이 영향을 받는다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 전극 사이의 전해 접합점에 세라믹 분리기가 개발되었으나 전극에 유기바인더가 존재하여 이온성 액체계 전해질의 사용에 문제가 계속 발생하고 있는 실정이다.

[0017] 제 2 축선에 따라, 집중 방전 중에 활성 물질이 작동 전압 범위를 벗어나 국부적으로 스트레스를 줄 수 있는 충전 상태의 국부적 불균형을 피하기 위해 입자 크기를 균질화하는 것이 추구될 수 있다. 이때 이 최적화는 셀의 에너지 밀도를 희생해야 한다.

[0018] 제 3 축선에 따라, 배터리 전원 작동 중에 고열점이 형성될 수 있는 더 많은 전기 저항 영역을 국부적으로 갖는 것을 방지하기 위해, 전도성 필러(일반적으로 카본 블랙)의 분포 및 분할이 전극에서 균질화될 수 있다. .

[0019] 보다 구체적으로 종래 기술에 따른 배터리 전극을 제조하는 방법과 관련하여, 이들의 제조 비용은 부분적으로 사용된 용매 및 잉크의 성질에 의존한다. 활성 물질의 고유 비용 외에도, 전극 제조 비용은 본질적으로 사용되는 잉크(바인더, 용매, 카본 블랙)의 복잡성으로 인해 발생한다. 리튬-이온 배터리 전극의 생산에 사용되는 주요 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(약칭nmP)이다.nmP는 잉크 제형에서 바인더 역할을 하는 PVDF를 용해시키는 우수한 용매이다.

[0020] 전극에 포함된nmP의 건조는 실질적인 경제적 문제이다. 매우 낮은 증기압에 결합된nmP의 높은 끓는점은 산업 환경에서 건조를 어렵게 만든다. 용매 증기는 수집하고 재처리되어야 한다. 더욱이, 전극이 기판에 더 잘 접착되도록 하려면, NMP의 건조 온도가 너무 높아서는 안 되며, 이는 건조 시간과 비용을 다시 한 번 증가시키는 경향이 있으며, 이것은 저널 건조 기술, 제 36권, 2호(2018)에 간행된 D.L. Wood 등의 "물과 NMP를 사용한 용매계 리튬-이온 전극 건조의 기술 및 경제적 분석(*Technical and economic analysis of solvent-based lithium-ion electrode drying with water and NMP*)" 간행물에 설명된다.

[0021] 다른 저렴한 용매, 특히 물과 에탄올을 사용하여 잉크를 생산할 수 있다. 그러나 표면장력이 NMP보다 커서 금속 집전체의 표면을 덜 젖게 한다. 또한 입자는 물, 특히 카본 블랙 나노 입자에서 응집되는 경향이 있다. 이러한 덩어리는 전극의 구성(바인더, 카본 블랙...)으로 들어가는 구성 요소의 불균일한 분포로 이어집니다. 또한, 물

이든 에탄올이든, 건조 후에도 미량의 물이 활성 물질 입자 표면에 흡착된 채로 남아 있을 수 있다.

[0022] 마지막으로, 저비용의 효율적인 전극을 얻기 위한 잉크의 배합과 관련된 문제 외에도, 전극의 에너지 밀도와 전력 밀도 사이의 비율은 활성 물질의 입자 크기, 간접적으로 전극 층의 다공성, 및 두께에 따라 조정할 수 있다는 점을 염두에 두어야 한다. J. Newman의 기사("반응 구역 모델을 통한 배터리 전극의 다공성 및 두께 최적화(Optimization of the Porosity and Thickness of a Battery Electrode by Means of a Reaction-Zone Model)", J. Electrochem. Soc., 142(1), p. 97-101(1995))는 방전(전력) 체제 및 에너지 밀도에 대한 전극의 두께 및 다공성의 각각의 효과를 보여준다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0023] 본 발명이 극복하고자 하는 문제는 매우 높은 에너지 밀도와 매우 높은 전력 밀도를 결합하여 우수한 사이클 수명과 증가된 안전성을 갖는 새로운 리튬-이온 마이크로배터리용 전극을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0024] 보다 구체적으로, 본 발명자들은 기존 리튬-이온 배터리 셀의 구조에 내재된 이러한 안전 문제를 극복하기 위해 세 가지 가이드라인을 따랐다:

[0025] 제 1 가이드라인에 따라, 유기 용매계 전해질은 유기용매와 이온성 액체의 혼합물 또는 온도 안정성이 매우 높은 이온성 액체로 대체된다. 그러나 이온성 액체는 유기 물질의 표면을 젖게 하지 않으며 기존 배터리 전극에 PVDF 및 기타 유기 바인더의 존재는 이러한 유형의 전해질에 의한 전극의 습윤을 방지하고 전극의 성능에 영향을 미친다. 이러한 문제를 전극 사이의 전해 접합점에서 극복하기 위해 세라믹 분리기가 개발되었지만, 전극에 유기 바인더의 존재가 이온성 액체를 기반으로 하는 전해질의 사용에 계속 문제를 제기한다는 사실이 남아 있다.

[0026] 제 2 가이드라인에 따라, 집중 방전 중에 활성 물질이 기존의 작동 전압 범위를 벗어나 국부적으로 스트레스를 받을 수 있는 전하 상태의 국부적 불균형을 피하기 위해 입자 크기를 균질화하는 것이 필요한다.

[0027] 제 3 가이드라인에 따라, 전극에서 전도성 첨가제("전도성 필러", 실제로는 카본 블랙만 사용)의 분포와 분할을 균질화하여 배터리 전원 작동 중 고열점 형성을 초래할 수 있는 더 전기적으로 저항적인 영역을 국부적으로 갖는 것을 회피한다.

[0028] 본 발명에 따르면, 유기 바인더가 없는 완전히 세라믹이고 메조다공성이고 다공성이 50% 내지 25%이고 채널 및 기공의 크기가 세포의 완벽한 동적 균형을 보장하기 위해 균질화되는 리튬-이온 마이크로배터리 전극에 의해 문제가 해결된다.

[0029] 유기 성분이 없는 이 완전히 고체 메조다공성 구조는 활성 물질의 나노입자의 덩어리 및/또는 집합체를 기판 상에 침착함으로써 얻어진다. 이러한 덩어리 및/또는 집합체를 구성하는 1차 입자의 크기는 나노미터 또는 수십 나노미터 범위이고, 덩어리 및/또는 집합체는 적어도 4개의 1차 입자를 포함한다.

[0030] 상기 기판은, 제 1 실시예에서, 집전체로서 작용할 수 있는 기판일 수 있고, 또는 제 2 실시예에서, 아래에서 더 상세히 설명될 중간 임시 기판일 수 있다.

[0031] 각각이 나노미터 또는 수십 나노미터 범위의 크기를 갖는 덩어리지지 않은 1차 입자가 아닌 직경이 수십 또는 심지어 수백 나노미터의 덩어리를 사용한다는 사실은 침착 두께를 증가시키는 것을 허용한다. 덩어리의 크기는 300nm 미만이어야 한다. 500nm보다 큰 덩어리의 소결은 메조다공성 연속 막을 얻을 수 없다. 이 경우, 침착에서 두 개의 크기의 서로 다른 기공, 즉 덩어리 사이의 기공과 덩어리 내부의 기공이 관찰된다.

[0032] 실제로, 집전체로서 작용할 수 있는 기판 상의 나노입자 침착의 건조 동안, 층에 균열이 나타나는 것이 관찰된다. 이러한 균열의 모양은 본질적으로 입자의 크기, 침착의 조밀함 및 두께에 따라 달라지는 것을 알 수 있다. 균열의 이 한계 두께는 다음 관계에 의해 정의된다:

[0033] $h_{max} = 0.41[(GM\Phi_{rcp}R^3)/2\gamma]$

[0034] 여기서 h_{max}는 임계 두께, g는 나노입자 전단 모듈, M은 코디네이션(coordination)의 수, Φ_{rcp}는 나노입자의 부

피 분율, R은 입자의 반경, 및 γ는 용매와 공기 사이의 계면 장력을 나타낸다.

[0035] 덩어리 크기보다 10배 이상 작은 1차 나노입자로 구성된 메조다공성 덩어리를 사용하면, 층의 균열 한계 두께를 상당히 증가시킬 수 있다. 동일한 방식으로, 물이나 에탄올에 표면 장력이 낮은 용매(예: 이소프로필 알코올(약칭 IPA))를 몇 퍼센트 첨가하여 습윤성 및 침착물의 접착력을 개선하고 균열의 위험을 감소시킨다. 균열의 출현을 제한하거나 제거하면서 침착 두께를 증가시키기 위해 바인더, 분산제를 추가할 수 있다. 이들 첨가제 및 유기 용매는 소결 처리 동안 또는 소결 처리 전에 수행되는 열처리 동안 탈지 등의 공기 중 열처리에 의해 제거될 수 있다.

[0036] 더욱이, 동일한 크기의 1차 입자의 경우, 침전에 의한 합성 중에 합성 반응기에서 리간드(예: 폴리비닐 피롤리돈, 약칭 PVP)의 양을 조절하여 덩어리의 크기를 수정할 수 있다. 따라서, 덩어리 침착의 조밀함을 최대화하기 위해 크기가 매우 분산되거나 2개의 상보적인 크기 집단을 갖는 덩어리를 함유하는 잉크를 생성하는 것이 가능하다. 덩어리지지 않는 나노입자의 소결과 달리, 크기가 다른 덩어리 사이의 소결 조건은 변하지 않는다. 이들은 함께 용접될 덩어리를 구성하는 1차 나노입자이다. 이러한 1차 나노입자는 덩어리의 크기에 관계없이 동일한 크기를 갖는다. 덩어리의 크기 분포는 침착의 조밀함을 개선하고 나노 입자 사이의 접촉 지점을 증가시키지만, 강화 온도는 수정하지 않는다.

[0037] 그러나, 덩어리는 층의 열처리 동안 연속적인 메조다공성 필름을 형성할 수 있도록 작아야 한다. 덩어리가 너무 크면, 이는 소결을 방해하고 층에서 두 개의 뚜렷한 기공, 즉 덩어리 사이의 기공과 덩어리 내부의 기공의 형성이 관찰된다.

[0038] 부분 소결 후, 카본 블랙 또는 유기 바인더 없이 다공성, 바람직하게는 메조다공성 층 또는 판가 얻어지며, 여기서 모든 나노입자는 함께 용접되어(또한 알려진 넥킹(necking) 현상에 의해) 단봉 다공성을 특징으로 하는 연속 메조다공성 네트워크를 형성한다. 이렇게 얻은 다공성, 바람직하게는 메조다공성 층은 전체적으로 고체이고 세라믹이다. 사이클링 동안 활성 물질 입자 사이의 전기적 접촉 손실의 위험이 더 이상 없어 배터리의 사이클링 성능을 향상시킬 수 있다. 더욱이, 소결 후, 다공성, 바람직하게는 메조다공성 층은 그것이 침착되거나 전사된 금속 기판에 완벽하게 접착된다(중간 기판 상의 초기 침착의 경우).

[0039] 고온에서 열처리하여 나노 입자를 함께 소결시키면 전극이 완벽하게 건조되고 활성 물질 입자 표면에 흡착된 모든 미량의 물이나 용매 또는 기타 유기 첨가제(안정제, 바인더)가 제거된다. 고온 열처리(소결)는 배치되거나 침착된 전극을 건조시키고 활성 물질 입자의 표면에 흡착된 미량의 물 또는 용매 또는 기타 유기 첨가제(안정제, 바인더)를 제거하기 위한 저온 열처리(탈지)가 선행될 수 있으며; 이 탈지는 산화 분위기에서 수행될 수 있다.

[0040] 소결 시간과 온도에 따라, 최종 전극의 기공도를 조절할 수 있다. 에너지 밀도 요구 사항에 따라, 후자는 50%에서 25% 다공성으로 구성된 범위 내에서 조정할 수 있다.

[0041] 모든 경우에, 이렇게 얻은 전극의 전력 밀도는 메조다공성으로 인해 매우 높게 유지된다. 더욱이, 활성 물질의 메조기공의 크기와 무관하게(소결 후 나노 입자의 개념은 더 이상 채널 및 메조기공의 네트워크를 갖는 3차원 구조를 갖는 물질에 적용되지 않음을 알고 있음) 동적 세포 균형이 완벽히 유지되고, 이는 전력 밀도와 배터리 셀 수명을 최대화하는 데 도움이 된다.

[0042] 본 발명에 따른 전극은 전극의 이온 저항을 감소시키는 높은 비표면적을 갖는다. 그러나 이 전극이 최대 전력을 전달하려면 배터리의 저항 손실을 피하기 위해 여전히 매우 우수한 전자 전도성을 가져야 한다. 셀의 전자 전도도의 이러한 개선은 전극의 두께가 클수록 더욱 중요한다. 더욱이, 이 전자 전도도는 고열점의 국부적 형성을 피하기 위해 전극 전체에 걸쳐 완벽하게 균질해야 한다.

[0043] 본 발명에 따르면, 전자 전도성 물질의 코팅은 다공성 층의 기공 위 및 내부에 침착된다. 이 전기 전도성 물질은 원자층 침착(ALD) 기술에 의해 또는 액체 전구체로부터 침착될 수 있다. 상기 전기 전도성 물질은 탄소일 수 있다.

[0044] 액체 전구체로부터 탄소 층을 침착하기 위해, 메조다공성 층은 탄소 전구체가 풍부한 용액(예를 들어, 자당과 같은 탄수화물 용액)에 침지될 수 있다. 그 다음 전극은 건조되고 탄소 전구체를 열분해하기에 충분한 온도에서 질소 하에 열처리된다. 이것은 전극의 내부 표면 전체에 매우 얇은 탄소 코팅을 형성하며 이 코팅은 완벽하게 분포되어 있다. 이 코팅은 두께에 관계없이 전극에 우수한 전자 전도를 제공한다. 이 처리는 전극이 유기 잔류물 없이 완전히 고체이고 다양한 열처리에 의해 부과되는 열 사이클을 견디기 때문에 소결 후에 가능하다는 점

에 유의해야 한다.

[0045] 본 발명의 제 1 대상은 다공성 전극, 특히 전기화학 디바이스용의 다공성 전극을 제조하기 위한 방법으로서, 상기 전극은 기판상에 침착된 다공성 층을 포함하고, 상기 층은 바인더가 없고, 20 부피% 내지 60 부피%, 바람직하게는 25 부피% 내지 50 부피%를 포함하는 다공성, 및 50nm 미만의 평균 직경을 갖는 기공을 포함하고, 상기 제조 방법은:

[0046] (a) 2nm와 150nm 사이(바람직하게는 2nm 내지 100nm, 바람직하게는 2nm 내지 60nm, 훨씬 더 바람직하게는 2nm 내지 50nm)로 이루어지는 평균 1차 직경 D_{50}을 갖는 적어도 하나의 활성 전극 물질(P)의 단순 분산의 1차 나노입자의 집합체 또는 덩어리를 포함하는 는 페이스트 또는 콜로이드성 현탄액 및 기판을 제공하고, 상기 집합체 또는 덩어리는 50nm 내지 300nm(바람직하게는 100nm 내지 200nm)을 포함하는 평균 직경 D_{50}을 가지며,

[0047] (b) 전기영동, 인쇄 방법, 특히 잉크젯 인쇄 법 또는 플렉소 인쇄, 코팅 방법 및 바람직하게는 닥터 블레이드를 사용하는 것, 즉 닥터 블레이드 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅, 딥-코팅 또는 슬롯-다이 코팅으로 이루어진 군으로부터 선택된 방법에 의해 상기 기판의 적어도 하나의 면에 단계 (a)에서 제공된 상기 콜로이드성 현탁액 또는 페이스트로부터 층이 침착되고,

[0048] (c) 단계 (b)에서 얻은 상기 층을 적절한 경우 중간 기판로부터 상기 층을 분리하기 전 또는 후에 건조시킨 다음, 임의로, 상기 건조된 층을 바람직하게는 산화 분위기 하에 열처리하고, 고화시키고, 압축 및/또는 가열에 의해 다공성, 바람직하게는 메조다공성 층을 수득하고,

[0049] (d) 전자 전도성 물질의 코팅이 다공성 층의 기공 위 및 내부에 침착하는 제조 방법에 있어서,

[0050] 상기 기판이 집전체로서 작용할 수 있는 기판, 또는 중간 기판일 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0051] 유리하게는, 단계 d) 후에 얻어진 전극은 배터리의 수명 및 그 성능을 개선하기 위해 이온 전도성 층으로 코팅될 수 있다. 이온 전도성 층은 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, 나피온, Li_3BO_3, PEO, 또는 PEO와 리튬 염과 같은 리튬-이온을 운반하는 상의 혼합물일 수 있다.

[0052] 단계 (b)에서 침착은 기판의 한 면 또는 양면에 수행될 수 있다.

[0053] 유리하게는, 상기 기판이 중간 기판인 경우, 상기 층은 단계 (c)에서 상기 중간 기판로부터 분리되어 고화 후에 다공성 판을 형성한다. 이 분리 단계는 단계 b)에서 얻은 층을 건조하기 전 또는 후에 수행할 수 있다.

[0054] 유리하게는, 상기 기판이 중간 기판인 경우, 단계 c) 이후 및 단계 d) 전에, 전도성 접착제의 박층 또는 적어도 하나의 활성 전극 물질(P)의 나노입자의 박층으로 적어도 한 면, 바람직하게는 그의 2면 상에 덮인 전기 전도성 시트가 제공되고 나서 적어도 하나의 다공성 판은 집전체로 작용할 수 있는 기판에 다공성, 바람직하게는 메조다공성 층을 얻기 위해 전기 전도성 시트의 한 면, 바람직하게는 각각의 면에 접착된다.

[0055] 유리하게는, 단계 (a)에서 제공된 상기 콜로이드성 현탁액 또는 페이스트가 유기 첨가제, 예컨대 리간드, 안정화제, 바인더 또는 잔류 유기 용매를 포함하는 경우, 단계 c)에서 건조된 상기 층은 바람직하게는 산화 분위기 하에 열처리된다. 탈지를 가능하게 하는 이러한 열처리는 산화 분위기 하에서 수행되는 경우 압밀(소결)과 동시에 또는 단계 c)에서 건조된 층을 고화시키는 단계 이전에 수행될 수 있다.

[0056] 제 1 실시예에서, 상기 기판은 집전체로서 작용할 수 있는 기판이다. 이의 화학적 성질은 다공성 전극을 제조하기 위한 방법(탈지 및/또는 소결 열처리)의 단계 (c)의 열처리 온도와 양립할 수 있어야 하고, 특히 너무 높은 전기 저항을 가지거나 전극 물질과 반응하는 산화물 층을 녹이거나 형성해서는 안된다. 유리하게는, 특히 텅스텐, 몰리브덴, 크롬, 티타늄, 탄탈륨, 스테인리스강, 또는 이들 재료 중 둘 이상의 합금으로 제조될 수 있는 금속 기판이 선택된다. 이러한 금속 기판은 상당히 고가이며 배터리 비용을 크게 증가시킬 수 있다. 이 금속 기판은 또한 물질(P)의 층을 침착하기 전에 전도성 또는 반도체 산화물로 코팅될 수 있다. 단계 (c) 후 층의 두께는 유리하게는 약 1㎛ 내지 약 300㎛, 바람직하게는 1㎛ 내지 150㎛, 보다 바람직하게는 10㎛ 내지 50㎛, 또는 그렇지 않으면 10㎛ 내지 30㎛로 구성된다. 사용된 기판이 집전체로서 작용할 수 있는 기판인 경우, 임의의 균열 문제를 피하기 위해 단계 (c) 후 층의 두께가 제한된다.

[0057] 제 2 실시예에서, 상기 기판은 중합체 필름일 수 있는 가요성 기판과 같은 중간 임시 기판이다. 이러한 제 2 실시예에서, 침착 단계는 기판으로부터 층의 후속 분리를 용이하게 하기 위해 상기 중간 기판의 한 면에서 유리하게 수행된다. 이러한 제 2 실시예에서, 층은 건조 후, 바람직하게는 가열 전에 그의 기판로부터 분리될 수 있지만, 늦어도 단계 (c)의 종료시이다. 단계 (c) 후 층의 두께는 유리하게는 5㎜ 이하이고, 유리하게는 약 1㎛ 내

지 약 500㎛ 사이에 포함된다. 단계 (c) 후 층의 두께는 유리하게는 300 ㎛ 미만, 바람직하게는 대략 5 ㎛ 내지 대략 300 ㎛, 바람직하게는 5 ㎛ 내지 150 ㎛이다.

[0058] 유리하게는, 단계 (c)의 종료시 얻은 상기 다공성 층은 $10m^2/g$ 내지 $500m^2/g$으로 구성된 비표면을 갖는다. 그 두께는 유리하게는 1 내지 500㎛, 바람직하게는 4 내지 400㎛이다.

[0059] 활성 물질(P)의 1차 입자의 크기 분포는 좁은 것이 바람직하다. 바람직한 방식에서, 상기 덩어리는 바람직하게는 적어도 3개의 1차 입자를 포함한다. 상기 덩어리의 크기 분포는 바람직하게는 다분산성이다. 일 실시예에서, 덩어리 크기의 분포는 이봉(bimodal)이며, 즉 2개의 크기 분포 피크를 가지며, 이러한 두 개의 크기는 D1 및 D2라고 하며, 여기서 D1> D2이고; 비율 D2/D1은 예를 들어 3과 7 사이, 바람직하게는 4와 6 사이에 포함될 수 있고; 이것은 큰 공동의 형성을 피하고 메조다공성 층의 우수한 조밀함을 보장한다.

[0060] 나노입자의 현탁액은 물 또는 에탄올, 또는 물과 에탄올의 혼합물, 또는 대안적으로 에탄올과 이소프로필 알코올의 혼합물(3% 미만의 이소프로필 알코올 포함)에서 생성될 수 있다. 그것은 카본 블랙을 포함하지 않는다.

[0061] 롤 코팅, 커튼 코팅, 슬롯 다이 코팅, 또는 딥(deep)-코팅과 같은 코팅 기술을 사용하기 위해, 사용되는 현탁액은 유리하게는 건조 추출물이 15% 이상, 바람직하게는 50% 이상인 특징이 있다.

[0062] 상기 전자 전도성 물질 코팅의 침착은 원자층 침착 ALD 기술에 의해, 또는 상기 전자 전도성 물질의 전구체를 포함하는 액상에 다공성 층의 침지에 의해 수행될 수 있고, 이어서 상기 전구체가 전자 전도성 물질로 변형된다.

[0063] 상기 전구체는 유리하게는 탄수화물, 바람직하게는 다당류와 같은 탄소가 풍부한 화합물이고, 이 경우 전자 전도성 물질로의 상기 변환은 바람직하게는 불활성 분위기(예를 들어, 질소) 하에 열분해에 의해 수행된다. 상기 전기 전도성 물질은 탄소일 수 있다. 이는 특히 ALD에 의해 또는 탄소 전구체를 포함하는 액체 상에 침지함으로써 침착될 수 있다.

[0064] 상기 제 2 실시예에서, 배터리 다공성 전극을 제조하기 위한 방법은 중간 중합체 기판(예: PET)을 사용하고 "원료 테이프(raw tape)"로 불리는 테이프를 생성한다. 그런 다음 이 테이프는 기판에서 분리되고 나서 판 또는 시트를 형성한다(이하 "판(plate)"이라는 용어는 두께에 관계없이 사용됨). 절단 후 이 판은 중간 기판에서 분리될 수 있다. 이 판은 유기 성분을 제거하기 위해 하소된다. 그런 다음 이러한 판을 소결하여 다공성 세라믹 구조가 25%와 50% 사이의 다공성이 얻어질 때까지 나노입자를 강화한다. 단계 (c)에서 얻어진 상기 다공성 판은 유리하게는 5㎜ 이하, 바람직하게는 대략 1㎛ 내지 대략 500㎛ 사이의 두께를 갖는다. 단계 (c) 후 층의 두께는 유리하게는 300 ㎛ 미만, 바람직하게는 대략 5 ㎛ 내지 대략 300 ㎛, 바람직하게는 5 ㎛ 내지 150 ㎛이다. 그 다음, 전자 전도성 물질의 코팅이 다공성 층 또는 다공성 판의 기공 위 및 내부에 침착되며, 이는 방금 설명한 바와 같이 바람직하게는 메조다공성이다.

[0065] 이 제 2 실시예에서, 바람직하게는 전극판을 구성하는 것과 동일한 나노입자의 얇은 중간 층으로 양면이 덮이거나 전도성 접착제의 박층으로 양면이 덮인 전기 전도성 시트가 제공된다. 상기 박층은 바람직하게는 1㎛ 미만의 두께를 갖는다. 이 시트는 금속 스트립 또는 흑연 시트일 수 있다.

[0066] 이 전기 전도성 시트는 단계 c) 후에 얻은 두 개의 다공성 판 사이에 각각 이전에 얻은 두 개의 다공성 전극 판 사이에 삽입된다. 그 다음 조립체는 열 압착되어 상기 중간 나노입자 박층이 소결에 의해 변형되고 전극/기판/전극 조립체, 각각 다공성 판/기판/다공성 판 조립체를 강화하여 강성 및 일체형 서브-조립체를 수득한다. 이 소결 동안, 전극 층, 각각의 다공성 판 및 중간층 사이의 본딩은 원자 확산에 의해 확립되고; 이 현상은 "확산 본딩(diffusion bonding)"으로 알려져 있다. 이 조립체는 동일한 극성(일반적으로 두 개의 양극 사이 또는 두 개의 음극 사이)의 두 개의 전극판, 각각 두 개의 다공성 판으로 생산되며, 이 두 개의 전극판 사이의 금속판, 각각 동일한 극성의 두 개의 다공성 판은 그들 사이의 병렬 연결을 설정한다.

[0067] 제 2 실시예의 장점 중 하나는 알루미늄 스트립, 구리 또는 흑연 스트립과 같은 저렴한 기판을 사용할 수 있다는 것이다. 실제로, 이러한 스트립은 침착된 층을 강화하기 위한 열처리를 견디지 못하고; 열처리 후 전극판에 접착하는 것도 산화 방지에 도움이 된다.

[0068] 제 2 실시예의 또 다른 변형에 따르면, 다공성 판/기판/다공성 판 조립체가 얻어질 때, 전자 전도성 물질의 코팅은 특히 사용된 다공성 판이 두꺼운 경우, 이전에 설명된 바와 같이 다공성 판/기판/다공성 판 조립체의 유리하게는 다공성, 바람직하게는 메조다공성 판의 기공 위 및 내부에 침착될 수 있다.

[0069] 상기 전자 전도성 물질 코팅의 침착은 원자층 침착 ALD 기술에 의해, 또는 다공성 층을 상기 전자 전도성 물질의 전구체를 포함하는 액상에 침지시킨 후, 상기 전구체를 전기 전도성 물질로의 변환에 의해 수행될 수 있다.

[0070] 이 "확산 본딩" 조립체는 방금 설명된 바와 같이 별도로 수행될 수 있으며, 이렇게 얻은 전극/기판/전극 하위 조립체는 배터리를 제조하는 데 사용될 수 있다. 이 확산 본딩 조립체는 전체 배터리 구조를 적층하고 열 압착하여 달성할 수도 있고, 이 경우, 다층 스택은 제 1 다공성 애노드 층, 그의 금속 기판, 제 2 다공성 애노드 층, 고체 전해질 층, 제 1 캐소드 층, 그의 금속 기판, 제 2 캐소드 층, 새로운 고체 전해질 층, 및 등등이 조립된다.

[0071] 보다 구체적으로, 메조다공성 세라믹인 전극판은 금속 기판의 양면에 접착될 수 있다(그러면 금속 기판의 양면에 침착된 것과 동일한 구성이 발견됨).

[0072] 이 전극/기판/전극 서브조립체는 후속적으로 집전체로서 작용할 수 있는 전기 전도성 시트에 전극판을 접착함으로써, 또는 집전체로서 작용할 수 있는 기판, 특히 금속 기판 상에 층을 침착시킨 다음 소결함으로써 얻을 수 있다.

[0073] 전극/기판/전극 서브조립체의 실시예에 관계없이, 전해질 필름(분리기)은 후자에 침착된다. 그런 다음 몇 개의 기본 셀이 있는 배터리를 생산하기 위해 필요한 절단이 이루어지며, 그런 다음 하위 조립체가 쌓이고(일반적으로 "머리에서 꼬리까지(head to tail)" 모드로) 고체 전해질에서 전극을 함께 용접하기 위해 열압착이 수행된다.

[0074] 대안적으로, 전해질 필름(분리기)의 각 전극/기판/전극 하위 조립체에 침착하기 전에 여러 개의 기본 셀이 있는 배터리를 생산하는 데 필요한 절단을 수행할 수 있으며, 그런 다음 하위 조립체를 쌓을 수 있다(일반적으로 "머리에서 꼬리까지" 모드) 및 열압착을 수행하여 전극을 전해질 막(분리기)에서 함께 용접한다.

[0075] 방금 제시된 두 가지 변형에서, 열압착 용접은 나노 입자의 매우 작은 크기 덕분에 가능한 비교적 낮은 온도에서 발생한다. 그 결과, 기판의 금속 층의 산화가 관찰되지 않는다.

[0076] 아래에 설명될 조립체의 다른 실시예에서, 전도성 접착제(흑연이 적재됨) 또는 전도성 입자가 적재된 졸-겔형 침착, 또는 바람직하게는 낮은 융점을 갖는 금속 스트립,예를 들어 알루미늄이 사용되고, 열기계(열압착) 처리 동안 금속 스트립은 크리프에 의해 변형될 수 있으며 판 사이에 이러한 용접이 이루어진다.

[0077] 전극이 전지에 사용되어야 한다면, 충방전 사이클 동안 치수적으로 안정한 활성 물질(P)이 선택되는 것이 바람직하다. 이것은 특히 다음으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다:

[0078] o $LiMn_2O_4$ 산화물, $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$(0<x<0.15), $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$, $LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}X_xO_4$(여기서 X는 Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd에서 선택됨), Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb와 같은 기타 희토류 및 여기서 0<x<0.1, $LiMn_{2-x}M_xO_4$ M = Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg 또는 이들 화합물의 혼합물 및 여기서 0<x<0.4, $LiFeO_2$, $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, $LiAl_xMn_{2-x}O_4$(0≤ x < 0.15), $LiNi_{1/x}Co_{1/y}Mn_{1/z}O2$(x+y+z 10);

[0079] o $Li_xM_yO_2$, 여기서 0.6≤y≤0.85; 0≤x+y≤2; M은 Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn 및 Sb 또는 이들 원소의 혼합물로부터 선택되고; $Li_{1.20}Nb_{0.20}Mn_{0.60}O_2$;

[0080] o $Li_{1+x}Nb_yMe_zA_pO_2$ 여기서 Me는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Rf, Db, Sg, Bh, Hs 및 Mt로부터 선택된 적어도 하나의 전이 금속, 여기서 0.6<x<1; 0<y<0.5; 0.25≤z<1; A ≠ Me 및 A≠ NB, 및 0≤p≤0.2;

[0081] o $Li_xNb_{y-a}NaM_{z-b}P_bO_{2-c}F_c$ 여기서 1.2<x≤1.75; 0≤y<0.55; 0.1<z<1; 0≤a<0.5; 0≤b<1; 0≤c<0.8; 및 여기서 M, N, 및 P는 각각 Ti, Ta, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr, Y, Mo,Ru, Rh 및 Sb로 이루어진 군으로부터 선택된 원소 중 적어도 하나이고;

[0082] o $Li_{1.25}Nb_{0.25}Mn_{0.50}O_2$; $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.40}O_2$; $Li_{1.3}Nb_{0.3}Fe_{0.40}O_2$; $Li_{1.3}Nb_{0.43}Ni_{0.27}O_2$; $Li_{1.3}Nb_{0.43}Co_{0.27}O_2$; $Li_{1.4}Nb_{0.2}Mn_{0.53}O_2$;

[0083] o $Li_xNi_{0.2}Mn_{0.6}O_y$ 여기서 0.00≤x≤1.52; 1.07≤y<2.4; $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$;

[0084] o $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ 여기서 0≤x 및 y≤0.5; $LiNixCe_zCo_yMn_{1-x-y}O_2$ 여기서 0≤x 및 y≤0.5 및 0≤z;

[0085] o 인산염 $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$, $LiCoPO_4$, $LiNiPO_4$, $Li_3V_2(PO_4)_3$; M = Fe, Co, Ni 또는 이들 상이한 원소들의 혼합물인 Li_2MPO_4F, M = V, Fe, T인 $LiMPO_4F$ 또는 이들 상이한 원소들의 혼합물; Fe, Mn, Ni, Co, V로부터 선택되는 M 및 M'(M≠M')을 갖는 화학식 $LiMM'PO_4$의 인산염(예: $LiFe_xCo_{1-x}PO_4$ 및 여기서 0 < x < 1);

[0086] o $Fe_{0.9}Co_{0.1}OF$ 유형의 옥시플루오라이드; M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Mg인 $LiMSO_4F$;

[0087] o 다음 칼코게나이드의 모든 리튬화된 형태: V_2O_5, V_3O_8, TiS_2, 티타늄 산황화물(Z=2-y 및 0.3≤y≤1의 TiO_yS_z), 텅스텐 산황화물(WO_yS_z, 0.6<y<3 및 0.1<z<2), CuS, CuS2, 바람직하게는 0<x≤2인 $Li_xV_2O_5$, 0<x≤1.7인 $Li_xV_3O_8$, 0<x≤1인 Li_xTiS_2, z=2-y, 0.3≤y≤1 및 0<x≤1인 $Li_xTiO_yS_z$를 갖는 티타늄 및 리튬 산황화물, z=2-y0.3≤y≤1 및 0<x≤1인 $Li_xWO_yS_z$, 0 <x≤1인 Li_xCuS, 0 <x≤1인 Li_xCuS_2.

[0088] 이들 재료 중 하나로 제조된 본 발명에 따른 다공성 층은 배터리, 특히 리튬-이온 배터리에서 캐소드 기능을 보장할 수 있다.

[0089] 상기 물질(P)은 또한 다음으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다:

[0090] o M = V, Zr, Hf, Nb, Ta 및 0≤x≤0.25인 $Li_4Ti_5O_{12}$, $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12}$;

[0091] o 니오븀 산화물 및 티타늄, 게르마늄, 세륨 또는 텅스텐과 혼합된 니오븀 산화물, 바람직하게는 다음으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다:

[0092] o $Nb_2O_{5\pm\delta}$, $Nb_{18}W_{16}O_{93\pm\delta}$, $Nb_{16}W_5O_{55\pm\delta}$, 0≤x<1 및 0≤ δ ≤2, $LiNbO_3$;

[0093] o $TiNb_2O_{7\pm\delta}$, w≥0인 $Li_wTiNb_2O_7$, $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7\pm\delta}$, 또는 $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7\pm\delta}$ 여기서 M^1 및 M^2는 각각 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 및 Sn으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, M^1 및 M^2는 동일하거나 서로 상이하고, 여기서 0≤w≤5 및 0≤x≤1 및 0≤y≤2 및 0≤ δ ≤0.3;

[0094] o $La_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_7$ 여기서 0<x<0.5;

[0095] o $M_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_{7\pm\delta}$

[0096] o 여기서 M은 산화도가 +III인 원소이고, 보다 구체적으로 M은 Fe, Ga, Mo, Al, B로 이루어진 군으로부터 선택된 원소 중 적어도 하나이고, 여기서 0<x≤0.20 및 -0.3≤ δ ≤0.3; $Ga_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$; $Fe_{0.10}Ti_{0.80}Nb_{2.10}O_7$;

[0097] o $M_xTi_{2-2x}Nb_{10+x}O_{29\pm\delta}$

[0098] o 여기서 M은 산화도가 +III인 원소이고, 보다 구체적으로 M은 Fe, Ga, Mo, Al, B로 이루어진 군으로부터 선택된 원소 중 적어도 하나이고, 여기서 0<x≤0.40 및 -0.3 ≤ δ ≤0.3;

[0099] o $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$ 또는 $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$ 여기서

[0100] o M^1과 M^2는 각각 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 및 Sn,

[0101] o M^1과 M^2는 서로 동일하거나 다를 수 있고,

[0102] o M^3는 적어도 하나의 할로겐이고, 및

[0103] o 여기서 0 ≤ w ≤ 5 및 0 ≤ x ≤ 1 및 0 ≤ y ≤ 2 및 z≤0.3;

[0104] o $TiNb_2O_{7-z}M^3_z$ 또는 $Li_wTiNb_2O_{7-z}M^3_z$(여기서, M^3은 바람직하게는 F, Cl, Br, I 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 할로겐이고, 0 < z ≤0.3;

[0105] o $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$ 여기서

[0106] o M^1은 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 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 원소;

[0107] o $0 \leq w \leq 5$ 및 $0 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y \leq 2$ 및 $z \leq 0.3$;

[0108] o $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, 여기서

[0109] o M^1 및 M^2는 각각 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, Ce 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 원소이고;

[0110] o M^1과 M^2는 서로 동일하거나 다를 수 있고, 및

[0111] o 및 여기서 $0 \leq w \leq 5$ 및 $0 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y$ 2 및 $z \leq 0.3$;

[0112] o TiO_2;

[0113] o LiSiTON.

[0114] 본 발명에서 사용되는 나노입자는 코어-쉘(core-shell) 유형 구조를 가질 수 있으며, 이때 상기 물질(P)은 코어를 형성한다. 외피는 이온 전도체이거나 그렇지 않은 유전 물질일 수 있다.

[0115] 이들 재료 중 하나로 제조된 본 발명에 따른 다공성 층은 배터리, 특히 리튬-이온 배터리에서 애노드 기능을 보장할 수 있다. 리튬-이온 배터리에서 애노드로 사용하기 위해, 1V보다 큰 리튬 삽입 전위를 갖는 애노드 재료가 유리하게 사용되며; 이를 통해 배터리를 매우 빠르게 재충전할 수 있다.

[0116] 음극은 티탄산염 및/또는 혼합 산화티탄으로 만들 수 있다. 바람직하게는, 전극은 리튬 염을 함유하는 이온성 액체로 함침된다. 상기 이온성 액체가 황 원자를 포함하는 경우, 집전체로서 작용할 수 있는 기판은 바람직하게는 귀금속이다. 이러한 배터리는 고온에서 동작할 수 있는 장점이 있다.

[0117] 본 발명의 다른 대상은 본 발명에 따른 다공성 전극의 제조 방법에 의해 얻을 수 있는 다공성 전극이다. 이 다공성 전극에는 바인더가 없다. 그것의 다공성은 바람직하게는 20% 내지 60부피%로 구성되고, 그 기공의 평균 직경은 50nm 미만이다. 이는 전기화학 디바이스에서 양극 또는 음극으로 작용하도록 의도될 수 있다.

[0118] 본 발명에 따른 전극은 높은 에너지 밀도 및 높은 전력 밀도를 모두 갖는 리튬-이온 마이크로배터리를 제조할 수 있게 한다. 이 성능은 제한된 다공성(에너지 밀도를 증가시킴), 매우 높은 비표면적(전극의 1차 입자의 매우 작은 크기에 의해 선호되고 이온 저항을 감소하는 교환 표면 증가로 이어지는), 유기 바인더의 부재(바인더는 활성 물질 표면에 대한 리튬 접근을 국부적으로 숨길 수 있음)의 결과이다. 본 발명의 본질적인 특징에 따르면, 전자 전도성 물질의 코팅은 다공성 층의 기공 위 및 내부에 침착된다. 이 코팅은 배터리의 직렬 저항을 감소시킨다.

[0119] 본 발명의 또 다른 대상은 리튬-이온 배터리에서 다공성 전극의 제조를 위한 본 발명에 따른 다공성 전극 제조 방법의 용도이다.

[0120] 본 발명의 또 다른 대상은 1mAh 이하의 용량을 갖도록 설계된 배터리의 제조, 본 발명에 따른 다공성 전극의 제조 방법을 구현, 또는 본 발명에 따른 다공성 전극을 구현하는 방법이다. 상기 배터리는 유리하게는 리튬-이온 배터리이다. 특히, 이러한 다공성 전극 제조 방법은 캐소드 제조 및/또는 애노드 제조에 구현될 수 있다. 이 배터리 제조 방법은 상기 다공성 전극에 전해질, 바람직하게는 다음으로 형성된 군으로부터 선택된 리튬 이온을 지지하는 상으로 구현된다:

[0121] o 적어도 하나의 비양성자성 용매 및 적어도 하나의 리튬 염으로 구성된 전해질;

[0122] o 적어도 하나의 이온성 액체 및 적어도 하나의 리튬 염으로 구성된 전해질;

[0123] o 적어도 하나의 비양성자성 용매 및 적어도 하나의 이온성 액체 및 적어도 하나의 리튬 염의 혼합물;

[0124] o 적어도 하나의 리튬 염을 첨가하여 이온 전도성으로 만든 중합체; 및

[0125] o 중합체 상 또는 메조다공성 구조에서 액체 전해질을 추가하여 이온 전도성으로 만든 중합체.

[0126] 상기 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 전극은 높은 에너지 밀도 및 높은 전력 밀도를 모두 갖는 리튬-이온 배터리를 제조할 수 있게 한다. 이러한 배터리는 또한 매우 안정적이다. 입자 간의 전기적 접촉 손실 위험이 없으므로 우수한 사이클링 수명을 제공한다. 또한, 기공 크기 및 활성 물질의 국부적 두께의 균질성으로 인해 전류가 전극에 완벽하게 분포되어 전기 전도도의 큰 균질성을 생성한다.

[0127] 본 발명에 따른 배터리는 특히 약 1mAh(일반적으로 "마이크로배터리(microbattery)"로 지칭됨) 이하의 용량을 갖도록 설계 및 치수화될 수 있다. 일반적으로 마이크로배터리는 마이크로일렉트로닉스 제조 방법과 호환되도록 설계된다.

[0128] 따라서, 본 발명의 마지막 대상은 본 발명에 따른 배터리를 제조하기 위한 방법에 의해 얻을 수 있는 리튬-이온 마이크로배터리이다.

도면의 간단한 설명

[0129] 도 1 내지 도 6은 본 발명의 여러가지 양상들 및 실시예들을 도시한다. 그러나, 이는 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

도 1은 덩어리 형성 전 현탁액에 사용된 1차 나노입자의 회절도를 나타낸다.

도 2는 도 1과 동일한 시료의 1차 나노입자를 투과 전자 현미경으로 얻은 사진이다.

도 3은 열처리 전의 나노입자를 개략적으로 도시한 것이다.

도 4는 열처리 후의 나노입자를 도식적으로 나타낸 것으로, "넥킹(necking)" 현상을 나타낸다.

도 5는 충전 및 방전 사이클의 수에 따른 본 발명에 따른 배터리의 상대 용량의 변화를 도시한다.

도 6은 동일한 배터리의 충전 곡선을 보여주고; 곡선 A는 충전 상태에 해당하고(오른쪽 눈금) 곡선 B는 흡수된 전류에 해당한다(왼쪽 눈금).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0130] 1. 정의

[0131] 이 문서의 일부로, 입자의 크기는 가장 큰 치수로 정의된다. "나노입자(nanoparticle)"는 100nm 이하의 치수 중 적어도 하나를 갖는 나노미터 크기의 모든 입자 또는 물체를 의미한다.

[0132] "이온성 액체(ionic liquid)"라 함은 전기를 운반할 수 있는 모든 액체 염으로서 용융 온도가 100℃ 미만인 모든 용융 염과 상이하다. 이러한 염 중 일부는 실온에서 액체로 남아 있으며 매우 낮은 온도에서도 응고되지 않는다. 이러한 염을 "실온의 이온성 액체(ionic liquids at room temperature)"라고 한다.

[0133] "메조다공성(mesoporous)" 재료는 구조 내에 "메조기공(mesopores)"라고 하는 기공을 그의 구조 내에서 갖는 모든 고체를 의미하며, 메조기공은 마이크로 기공(폭 2nm 미만)와 매크로 기공(너비 50nm 초과) 사이의 중간 크기, 즉 2nm와 50nm 사이의 크기를 갖는다. 이 용어는 순수 및 응용 화학 국제 연합(IUPAC)에서 채택한 용어에 해당하며, 이는 당업자에게 참고용으로 사용된다. 따라서 "나노포어(nanopore)"라는 용어는 위에서 정의된 메조기공이 나노입자의 정의의 의미 내에서 나노크기의 치수를 가질지라도 메조기공의 크기보다 작은 크기를 갖는 기공이 당업자에 의해 "마이크로포어(micropore)"로 지칭된다.

[0134] 다공성의 개념(및 위에서 방금 설명한 용어)에 대한 프레젠테이션은 분석 및 특성화 조약 소책자 P 1050의 "공학 기술" 컬렉션에 게시된 F. 루거콜(Rouquercol) 등의 "분말 또는 다공성 물질의 질감" 논문에 나와 있고, 이 논문은 또한 다공성을 특성화하는 기술, 특히 BET 방법을 설명한다.

[0135] 본 발명의 의미 내에서, "메조다공성 전극(mesoporous electrode)" 또는 "메조다공성 층(mesoporous layer)"은 전극, 각각 메조기공을 갖는 층을 의미한다. 아래에서 설명하는 바와 같이, 이러한 전극 또는 층에서 메조기공은 총 다공성 부피에 크게 기여하고, 이 사실은 아래 설명에서 사용된 "X부피%보다 큰 메조다공성 전극 또는 메조다공성 다공성 층"이라는 용어에 의해 번역된다.

[0136] IUPAC의 정의에 따르면 "집합체(aggregate)"라는 용어는 1차 입자의 약하게 결합된 조립체를 의미한다. 이 경우, 이들 1차 입자는 투과 전자 현미경으로 결정할 수 있는 직경을 갖는 나노입자이다. 응집된 1차 나노입자

의 집합체는 통상의 기술자에게 공지된 기술에 따라 초음파의 효과하에 액상에 현탁된 1차 나노입자를 만들기 위해 정상적으로 파괴(즉, 1차 나노입자로 환원)될 수 있다.

[0137] IUPAC의 정의에 따르면 "집합체"라는 용어는 1차 입자 또는 집합체의 강하게 결합된 조립체를 의미한다.

[0138] 여기서 사용된 "마이크로배터리(microbattery)"라는 용어는 1mAh를 초과하지 않는 용량의 배터리에 사용된다. 일반적으로 마이크로배터리는 마이크로일렉트로닉스 제조 방법과 호환되도록 설계된다.

[0139] 2. 나노입자 현탁액의 제조

[0140] 본 발명에 따른 다공성 전극을 제조하기 위한 방법은 나노입자의 현탁액으로부터 시작된다. 건조 나노분말로부터 이러한 나노입자 현탁액을 제조하지 않는 것이 바람직하다. 분말 또는 나노 분말을 액상으로 분쇄하거나 초음파 처리를 사용하여 나노 입자를 분해하여 제조할 수 있다.

[0141] 본 발명의 또 다른 실시예에서 나노입자는 침전에 의해 직접 현탁액으로 제조된다. 침전에 의한 나노입자의 합성은 단봉 크기 분포, 즉 매우 조밀하고 단분산 분포, 양호한 결정도 및 순도를 갖는 매우 균질한 크기의 1차 나노입자를 얻을 수 있게 한다. 이러한 매우 균질한 나노입자와 좁은 분포의 사용은 침착 후 제어되고 개방된 다공성의 다공성 구조를 얻을 수 있게 한다. 이들 나노입자의 침착 후에 얻은 다공성 구조는 거의, 바람직하게는 폐쇄된 기공을 갖지 않는다.

[0142] 본 발명의 훨씬 더 바람직한 실시예에서, 나노입자는 열수 또는 용매열 합성에 의해 1차 크기로 직접 제조되며; 이 기술을 사용하면 "단분산 나노입자"라고 하는 매우 좁은 크기 분포를 가진 나노입자를 얻을 수 있다. 이러한 비응집 또는 비응집 나노분말/나노입자의 크기를 1차 크기라고 한다. 일반적으로 2nm와 150nm 사이로 구성된다. 이는 유리하게는 10nm 내지 50nm, 바람직하게는 10nm 내지 30nm; 이것은 "네킹(necking)" 현상 덕분에 후속 방법 단계에서 전자 및 이온 전도와 상호 연결된 메조다공성 네트워크의 형성을 촉진한다.

[0143] 유리한 실시예에서, 단분산 나노입자의 현탁액은 리간드 또는 유기 안정화제의 존재하에 수행되어 나노입자의 응집 또는 심지어 덩어리화를 방지할 수 있다. 바인더는 또한 침착물 또는 미가공 테이프, 특히 균열이 없는 두꺼운 침착물의 생성을 용이하게 하기 위해 나노입자 현탁액에 첨가될 수 있다.

[0144] 실제로, 본 발명의 맥락에서, 1차 입자의 덩어리가 동시에 현탁액의 제조 단계에서 자발적으로 일어나도록 하는 것보다 덩어리가 유도되거나 유발되는 덩어리화되지 않은 1차 입자의 현탁액으로부터 시작하는 것이 바람직한 것으로 판명되었다.

[0145] 이 단분산 나노입자 현탁액은 잠재적으로 간섭하는 이온을 제거하기 위해 정제될 수 있다. 정제 정도에 따라 특수 처리하여 제어된 크기의 집합체 또는 덩어리를 형성할 수 있다. 보다 구체적으로, 집합체 또는 덩어리의 형성은 특히 이온에 의해 야기되는 현탁액의 불안정화, 현탁액의 건조 추출물의 증가, 현탁액의 용매 변화, 불안정화제의 첨가에 의한 결과일 수 있다. 현탁액이 완전히 정제된 경우에는 안정적이며 이온이 첨가되어 불안정하게 되고, 일반적으로 염 형태이고, 이들 이온은 바람직하게는 리튬-이온(바람직하게는 LiOH의 형태로 첨가됨)이다.

[0146] 현탁액이 완전히 정제되지 않은 경우 집합체 또는 덩어리의 형성은 자발적인 방식으로 또는 노화에 의해 단독으로 수행될 수 있다. 이 방법은 정제 단계가 적기 때문에 더 간단하지만 집합체 또는 덩어리의 크기를 제어하는 것이 더 어렵다. 본 발명에 따른 전극의 제조를 위한 필수적인 양태 중 하나는 전극 물질의 1차 입자의 크기 및 이들의 응집 또는 덩어리화 정도를 적절하게 제어하는 것으로 이루어진다.

[0147] 나노 입자 현탁액의 안정화가 덩어리 형성 후에 발생하면 덩어리 형태로 남을 것이고, 얻어진 현탁액은 메조다공성 침착물을 만드는데 사용될 수 있다.

[0148] 전기 영동, 잉크젯 인쇄 방법, 플렉소 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅, 압출 슬롯-다이 코팅에 의해, 또는 본 발명에 따른 다공성, 바람직하게는 메조다공성 전극 층을 딥-코팅함으로써 침착하는 데 사용되는 나노 입자의 집합체 또는 덩어리의 현탁액이다.

[0149] 출원인의 관찰에 따르면, 80nm 내지 300nm(바람직하게는 100nm 내지 200nm)를 포함하는 나노입자의 집합체 또는 덩어리의 평균 직경으로, 2nm 내지 50nm의 메조다공성의 평균 직경을 갖는 메조다공성 층이 상기 방법의 후속 단계 동안 얻어진다.

[0150] 본 발명에 따르면, 다공성 전극 층은 잉크젯 인쇄 방법 또는 코팅 방법, 특히 딥-코팅 방법, 롤 코팅, 커튼 코팅, 슬롯-다이 코팅, 또는 그렇지 않으면 나노입자 집합체 또는 활성 물질(P)의 덩어리를 포함하는 상당히 농축

된 현탁액으로부터 닥터 블레이드 코팅에 의해 침착될 수 있다.

[0151] 전기영동에 의해 다공성 전극 층을 침착하는 것도 가능하지만, 활성 물질(P)의 나노입자 덩어리를 함유하는 덜 농축된 현탁액을 사용하는 것이 유리하다.

[0152] 전기영동, 딥-코팅 방법, 잉크젯, 롤 코팅, 커튼 코팅, 슬롯-다이 코팅 또는 닥터 블레이드 코팅에 의해 나노입자의 집합체 또는 덩어리를 침착하는 방법은 구현 및 산업화하기 쉬운 간단하고 안전하고 최종 균질한 다공성 층을 얻을 수 있는 방법이다. 전기 영동 침착은 높은 침착 속도로 넓은 영역에 걸쳐 층을 균일하게 침착할 수 있다. 코팅 기술, 특히 위에서 언급한 기술은 현탁액이 침착 동안 입자가 고갈되지 않기 때문에 전기영동 침착 기술과 비교하여 욕조의 관리를 단순화할 수 있다. 잉크젯 프린팅 침착은 국소 침착을 허용한다.

[0153] 두꺼운 층으로 이루어진 다공성 층은 롤 코팅, 커튼 코팅, 슬롯 다이 코팅, 또는 닥터 블레이드 코팅(즉, 닥터 블레이드 사용)에 의해 1단계로 만들 수 있다.

[0154] 물 및/또는 에탄올 및/또는 IPA 및 이들의 혼합물 중 콜로이드 현탁액은 NMP에서 얻은 것보다 더 유동적이라는 점에 유의하십시오. 따라서 나노입자 덩어리의 현탁액의 건조 추출물을 증가시키는 것이 가능하다. 이들 덩어리는 바람직하게는 200nm 이하의 크기를 가지며, 상이한 크기를 갖는 2개의 집단에서도 다분산 크기를 갖는다.

[0155] 종래 기술과 비교하여, 전극 제조를 위한 잉크 및 페이스트의 제형이 단순화된다. 건조 추출물을 늘릴 때 현탁액에 카본 블랙 덩어리가 생길 위험이 더 이상 없다.

[0156] 3. 레이어의 침착 및 강화

[0157] 일반적으로, 나노입자 현탁액의 층은 임의의 적절한 기술에 의해, 특히 전기영동, 인쇄 방법 및 바람직하게는 잉크젯 인쇄 또는 플렉소 인쇄, 코팅 방법 및 바람직하게는 닥터 블레이드 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅, 딥-코팅 또는 슬롯-다이 코팅으로 이루어진 군으로부터 선택된 방법에 의해 기판 상에 침착된다. 현탁액은 일반적으로 잉크 형태, 즉 상당히 유동성이 있는 액체이지만 페이스트 일관성을 가질 수도 있다. 침착 기술 및 침착 방법의 구현은 현탁액의 점도와 호환되어야 하며 그 반대의 경우도 마찬가지이다.

[0158] 그런 다음 침착된 층이 건조된다. 그 다음 층은 원하는 메조다공성 세라믹 구조를 얻기 위해 강화된다. 이 강화는 아래에서 설명된다. 이것은 열처리에 의해, 기계적 처리에 선행하는 열처리에 의해, 그리고 선택적으로 열기계적 처리, 전형적으로 열압착에 의해 수행될 수 있다. 이 열기계 또는 열처리 동안, 전극 층에는 유기 성분과 (나노입자 현탁액 및 계면활성제 제품의 액상과 같은) 유기 잔류물이 없어져 무기층(세라믹)이 된다. 판의 강화는 바람직하게는 중간 기판로부터 분리된 후에 수행되는데, 그 이유는 후자가 이 처리 동안 분해될 위험이 있기 때문이다.

[0159] 층의 침착, 건조 및 강화는 지금 논의될 몇 가지 문제를 일으킬 가능성이 있다. 이러한 문제는 층의 강화 중에 내부 응력을 생성하는 수축이 발생한다는 사실과 부분적으로 링크되어 있다.

[0160] 3.1. 집전체 역할을 할 수 있는 기판

[0161] 제 1 실시예에 따르면, 전극 층들은 각각 집전체로서 작용할 수 있는 기판 상에 침착된다. 나노입자의 현탁액 또는 나노입자의 덩어리를 포함하는 층은 위에 나타낸 침착 기술에 의해 한 면 또는 양면에 침착될 수 있다. 본 발명에 따른 다공성 전극을 사용하는 배터리 내에서 집전체 역할을 하는 기판은 금속, 예를 들어 금속 스트립(즉, 적층 금속 시트)일 수 있다. 기판은 바람직하게는 텅스텐, 몰리브덴, 크롬, 티타늄, 탄탈륨, 스테인리스강, 또는 이들 재료 중 둘 또는 그 초과의 합금의 스트립으로부터 선택된다. 구리 또는 니켈과 같은 덜 귀한 기판은 산화에 대한 전도성 및 보호 코팅을 받을 수 있다.

[0162] 금속 시트는 특히 금, 백금, 팔라듐, 티타늄, 또는 이들 금속 중 적어도 하나 또는 그 초과를 주로 함유하는 합금으로부터 선택된 귀금속 층, 또는 (이는 확산 장벽으로 작용하는 장점을 갖는) ITO 유형 전도성 재료 층으로 코팅될 수 있다.

[0163] 일반적으로 집전체 역할로서 작용할 수 있는 이 기판은 침착층의 열처리 조건과 전지 배터리 내부의 작동 조건을 견뎌야 한다. 이와 같이, 구리 및 니켈은 캐소드 재료와 접촉하기에 적합하고, 애노드를 산화시킬 수 있다.

[0164] 층의 침착과 관련하여, 전기 영동 방법(특히 물에서)이 사용될 수 있다. 이 특별한 경우에, 기판은 전기화학적 분극에 노출되어 산화되거나 나노입자 현탁액에 용해된다. 이 경우 양극 산화 및/또는 부식 현상이 없는 기판만 사용될 수 있다. 이것은 특히 스테인리스 강과 귀금속의 경우이다.

[0165] 나노입자 및/또는 덩어리의 침착이 아래에 언급된 다른 기술(예: 코팅, 인쇄) 중 하나로 수행되면, 기판의 선택을 넓힐 수 있다. 이 선택은 그와 관련된 전극의 작동 전위 및 전해질과의 접촉 시 금속의 안정성에 따라 이루어질 것이다. 그러나 나노 입자를 생산하는 데 사용되는 합성 경로에 따라, 나노 분말의 강화 및 가능한 재결정화를 위해 다소 공격적인 열처리를 수행해야 하고; 이 양태는 아래 섹션 5에서 더 자세히 조사할 것이다.

[0166] 모든 경우에 이러한 메조다공성 전극을 얻기 위해서는 강화 열처리가 필요하다. 집전체로 작용할 수 있는 기판이 산화되지 않고 이러한 열처리를 견딜 수 있는 것이 필수적이다. 여러 전략이 사용될 수 있다.

[0167] 잉크에 의해 기판에 침착된 나노분말이 비정질이고 및/또는 많은 점 결함이 있는 경우, 강화와 더불어 정확한 결정질 상으로 물질을 정확한 화학량론으로 재결정화할 수 있도록 하는 열처리를 수행해야 한다. 이를 위해 일반적으로 500~700℃의 온도에서 열처리를 수행해야 한다. 그런 다음 기판은 이러한 유형의 열처리를 견뎌야 하며 이러한 고온 처리를 견딜 수 있는 재료를 사용해야 한다. 예를 들어 스테인리스강, 티타늄, 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈륨, 크롬, 및 이들의 합금 스트립이 사용될 수 있다.

[0168] 정확한 상과 결정 구조를 가진 열수 또는 용매열 합성에 의해 얻은 나노분말 및/또는 덩어리가 결정화되면 제어된 분위기에서 강화 열처리를 사용할 수 있으므로 니켈, 구리, 알루미늄과 같은 덜 귀한 기판을 사용할 수 있고 열수 합성으로 얻은 1차 입자의 크기가 매우 작기 때문에 온도 및/또는 강화 열처리 기간을 350 - 500℃에 가까운 값으로 줄이는 것도 가능하여 기판의 더 넓은 선택을 허용한다. 그러나, 이러한 덜 귀한 기판은 리간드, 안정제, 바인더 또는 잔류 유기 용매(탈결합)와 같이 사용되는 나노입자의 현탁액에 함유될 수 있는 유기 첨가제를 제거할 수 있도록 하는 열처리를 견뎌야 하며, 이러한 열처리는 유리하게는 산화 분위기 하에서 수행된다.

[0169] 유사 열수 합성으로 인해 나중에 재결정화되어야 하는 비정질 나노입자가 생성될 수도 있다.

[0170] 집전체로 작용할 수 있는 이러한 기판은 선택적으로 전도성 산화물의 박층으로 덮일 수 있다. 이 산화물은 전극과 동일한 조성을 가질 수 있다. 이러한 박층은 졸-겔로 제조할 수 있다. 이 산화물 기반 인터페이스는 기판의 부식을 제한하고 기판과 전극의 더 나은 부착 기반을 보장한다.

[0171] 배터리 셀 내의 작동 조건과 관련하여, 본 발명에 따른 다공성 전극을 사용하는 배터리에서, 다공성 전극을 함침시키는 액체 전해질은 집전체로서 작동할 수 있는 기판과 직접 접촉한다는 점에 우선 주목해야 한다. 그러나 이러한 전해질이 집전체로 작용할 수 있는 기판, 즉 금속성이고 음극에 대해 매우 양극성이고 양극에 대해 매우 음극성인 전위에서 분극화된 기판과 접촉할 때, 이러한 전해질은 집전체의 용해를 유도할 수 있다. 이러한 기생 반응은 배터리 수명을 저하시키고 자체 방전을 가속화할 수 있다. 이를 방지하기 위해, 모든 리튬-이온 배터리의 양극에는 알루미늄 집전체와 같은 집전체 역할을 할 수 있는 기판이 사용된다. 알루미늄은 매우 양극 전위에서 양극 산화되는 특성을 가지며, 이와 같이 표면에 형성된 산화물 층은 용해로부터 알루미늄을 보호한다. 그러나, 알루미늄은 용융 온도가 600℃에 가깝고 전극 고화 처리가 집전체를 녹일 수 있는 경우 본 발명에 따른 배터리 제조에 사용할 수 없다.

[0172] 따라서, 배터리의 수명을 저하시키고 자체 방전을 가속화할 수 있는 기생 반응을 피하기 위해, 티타늄 스트립을 양극에서 집전체로 사용하는 것이 유리한다. 배터리를 작동할 때, 알루미늄과 같은 티타늄 스트립은 양극산화처리되고 그 산화물 층은 액체 전해질과 접촉하는 티타늄 용해의 기생 반응을 방지한다. 또한, 티타늄은 알루미늄보다 훨씬 더 높은 융점을 가지므로, 본 발명에 따른 완전 고체 전극은 이러한 유형의 스트립 상에 직접 제조될 수 있다.

[0173] 이러한 거대한 재료, 특히 티타늄, 구리 또는 니켈 스트립을 사용하면 부식 현상으로부터 배터리 전극의 절단 에지를 보호할 수도 있다.

[0174] 스테인리스 강은 특히 티타늄 또는 알루미늄을 합금 원소로 포함하거나 보호 산화물의 박층이 있는 경우 집전체로 사용할 수 있다.

[0175] 보호 코팅으로 덮인 덜 귀한 금속 스트립과 같은 집전체 역할을 하는 다른 기판을 사용할 수 있어, 접촉에 대한 전해질의 존재에 의해 유도되는 이러한 스트립의 용해 가능성을 방지할 수 있다.

[0176] 이러한 덜 귀한 금속 스트립은 구리, 니켈 또는 스테인리스 강 스트립, Fe-Ni 합금, Be-Ni-Cr 합금, Ni-Cr 합금 또는 Ni-Ti 합금 스트립과 같은 금속 합금 스트립일 수 있다.

[0177] 집전체 역할을 하는 기판을 보호하는 데 사용할 수 있는 코팅은 특성이 다를 수 있다. 다음과 같을 수 있다.

[0178] • 전극과 동일한 재료의 졸-겔법으로 얻은 박층. 이 필름에 다공성이 없으면 전해질과 금속 집전체 사이의 접

촉을 방지할 수 있고;

[0179] • 진공 침착, 특히 물리적 기상 침착(약칭 PVD) 또는 화학적 기상 침착(약칭 CVD)으로 얻은 전극과 동일한 재료의 박층.

[0180] • 금, 티타늄, 백금, 팔라듐, 텅스텐 또는 몰리브덴의 얇은 금속 층과 같이 조밀하고 흠이 없는 얇은 금속 층. 이러한 금속은 전도 특성이 우수하고 후속 전극 제조 방법에서 열처리를 견딜 수 있어 집전체를 보호하는 데 사용할 수 있다. 이 층은 특히 전기화학, PVD, CVD, 증발, ALD에 의해 생성될 수 있고;

[0181] • ALD, PVD, CVD에 의해 침착된 다이아몬드, 흑연 탄소와 같은 얇은 탄소층 또는 열처리 후 탄소 도핑된 무기상을 얻어 전도성을 갖도록 하는 졸-겔 용액의 잉크 사용(inking),

[0182] • ITO(인듐-주석 산화물) 층과 같은 전도성 또는 반도체 산화물 층은 산화물이 낮은 전위에서 환원되기 때문에 음극 기판에만 침착된다.

[0183] • TiN 층과 같은 전도성 질화물 층은 질화물이 낮은 전위에서 리튬을 삽입하기 때문에 음극 기판에만 침착된다.

[0184] 집전체 역할을 하는 기판을 보호하는 데 사용할 수 있는 코팅은 전기적으로 전도성이어야 하므로 저항성이 너무 높아서 이 코팅에 후속적으로 침착되는 전극의 작동을 방해하지 않는다.

[0185] 일반적으로 배터리 셀의 작동에 너무 큰 영향을 미치지 않도록 하기 위해 $\mu A/cm^2$로 표시되는 전극의 작동 전위에서 집전체로 작용할 수 있는 기판에서 측정된 최대 용해 전류는 $\mu Ah/cm^2$로 표시되는 전극의 표면 용량보다 1000배 더 낮다. 전극의 두께를 증가시키려고 할 때, 강화에 의해 생성된 수축은 층의 균열 또는 기판(고정된 치수를 가짐)과 세라믹 전극 사이의 계면에서 전단 응력으로 이어질 수 있는 것으로 관찰되었다. 이 전단 응력이 임계값을 초과하면, 층이 기판에서 분리된다.

[0186] 이러한 현상을 피하기 위해서는 침착-소결 동작의 연속성에 의해 전극의 두께를 증가시키는 것이 바람직하다. 층 침착의 제 1 실시예의 이러한 제 1 변형은 좋은 결과를 제공하지만 그다지 생산적이지는 않다. 대안적으로, 제 2 변형에서, 더 큰 두께의 층이 천공된 기판의 양면에 침착된다. 천공은 앞면과 뒷면의 두 층이 천공에서 접촉할 수 있도록 충분한 직경이어야 한다. 따라서, 강화 동안, 기판의 천공을 통해 접촉하는 전극 물질의 나노입자 및/또는 나노입자 덩어리가 함께 용접되어 부착점(두 면의 침착 사이의 용접점)을 형성한다. 이것은 강화 단계 동안 기판에 대한 층의 접착력 손실을 제한한다.

[0187] 이 현상을 피하기 위해, 즉 균열의 출현을 제한하거나 제거하면서 침착 두께를 증가시키기 위해 바인더, 분산제를 첨가하는 것이 가능하다. 이들 첨가제 및 유기 용매는 소결 처리 동안 또는 소결 처리 전에 수행되는 열처리 동안 탈결합에 의한 것과 같이 바람직하게는 산화 분위기 하에 열처리에 의해 제거될 수 있다.

[0188] 3.2 중간 기판

[0189] 제 2 실시예에 따르면, 전극 층은 집전체로서 작용할 수 있는 기판 상에 침착되지 않고, 중간, 임시 기판 상에 침착된다. 특히, 나노입자 및/또는 나노입자의 덩어리(즉, 더 적은 유체, 바람직하게는 페이스트상)에 더 농축된 현탁액으로부터 상당히 두꺼운 층("그린 시트(green sheet)"로 지칭됨)을 침착시키는 것이 가능하다. 이러한 두꺼운 층은 예를 들어 코팅 방법, 바람직하게는 닥터 블레이드 코팅("테이프 캐스팅(tape casting)"이라는 용어로 알려진 기술) 또는 슬롯-다이 코팅에 의해 침착된다. 상기 중간 기판은 중합체 시트, 예를 들어 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 약칭 PET일 수 있다. 건조 동안, 특히 중간 기판로부터 단계 (b)에서 얻은 층의 분리 후에 건조가 일어날 때 이들 층은 균열되지 않는다. 열처리에 의한 강화(바람직하게는 이미 건조)를 위해 기판에서 분리할 수 있다. 따라서 소성 열처리 및 부분 소결 후에 메조다공성 및 자체 지지 세라믹 판을 제공하는 "원시" 전극이라고 하는 전극을 절단한 후 판이 얻어진다.

[0190] 그 다음 3개의 층의 스택, 즉 금속 시트 또는 흑연 시트와 같은 집전체로 작용할 수 있는 전기 전도성 시트에 의해 분리된 동일한 극성의 전극의 2개의 판가 만들어집니다. 그 후, 이 스택은 바람직하게는 동시에 수행되는 가압 및 열처리를 포함하는 열기계적 처리에 의해 조립된다. 대안적으로, 세라믹 판과 금속 시트 사이의 접착을 용이하게 하기 위해, 계면은 전자 전도성 접착을 허용하는 층으로 코팅될 수 있다. 이 층은 메조다공성 전극과 금속 시트 사이에 세라믹 용접을 만들 전자 전도성 물질의 입자가 로딩될 수 있는 졸-겔 층(바람직하게는 열처리 후에 전극의 화학적 조성을 얻을 수 있는 유형)일 수 있다. 이 층은 또한 소결되지 않은 전극 나노입자의 박층, 또는 전도성 접착제의 박층(예를 들어 흑연 입자가 로딩됨), 또는 낮은 융점을 갖는 금속의 금속 층으로 구

성될 수 있다.

[0191] 상기 도전성 시트가 금속인 경우, 적층 시트, 즉 적층에 의해 얻어지는 것이 바람직하다. 적층은 선택적으로 최종 어닐링이 뒤따를 수 있으며, 이는 야금 용어에 따라 (전체 또는 부분) 연화 또는 재결정화 어닐링일 수 있다. 전기화학적으로 침착된 시트, 예를 들어 전해 구리 시트 또는 전해 니켈 시트를 사용하는 것도 가능하다.

[0192] 어쨌든, 전자 집전체 역할을 하는 금속 기판의 양측에 위치하는 메조다공성(mesoporous)인 유기 바인더 없이 세라믹 전극이 얻어진다.

[0193] 4. 활성 물질(P) 층의 침착

[0194] 일반적으로, 그리고 이미 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 전극은 공지된 코팅 기술을 사용하여 나노입자의 현탁액으로부터 제조될 수 있다. 사용할 수 있는 이러한 기술은 롤 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 슬롯-다이 코팅, 커튼 코팅과 같은 테이프 캐스팅 및 코팅 기술이다. 딥-코팅도 사용될 수 있다.

[0195] 이러한 모든 기술에 대해, 현탁액의 건조 추출물이 20% 초과, 바람직하게는 40% 초과인 것이 유리하고; 이렇게 하면 건조 시 균열 위험이 줄어든다.

[0196] 플렉소그래피 기술, 잉크젯 인쇄와 같은 인쇄 기술도 사용될 수 있다.

[0197] 전기 영동도 사용될 수 있다.

[0198] 제 1 실시예에서, 본 발명에 따른 방법은 다공성, 바람직하게는 메조다공성 전극 층을 침착하기 위한 기술로서 나노입자 현탁액의 전기영동을 유리하게 사용한다. 나노입자 현탁액으로부터 전극 층을 침착시키는 방법은 그 자체로 알려져 있다(예를 들어 EP 2 774 194 B1호 참조). 기판은 금속, 예를 들어 금속 시트일 수 있다. 본 발명에 따른 다공성 전극을 사용하는 배터리 내에서 집전체 역할을 하는 기판은 바람직하게는 티타늄, 구리, 스테인리스강, 또는 몰리브덴의 스트립으로부터 선택된다.

[0199] 기판으로서, 예를 들면, 두께 5㎛의 스테인리스강 시트가 사용될 수 있다. 금속 시트는 귀금속, 특히 금, 백금, 팔라듐, 티타늄 또는 이들 금속 중 적어도 하나 또는 그 초과를 주로 함유하는 합금으로부터 선택된 귀금속 층, 또는 ITO 유형 전도성 물질 층(이는 확산 장벽으로도 작용하는 이점을 가짐)으로 코팅될 수 있다.

[0200] 특정 실시예에서, 전극 물질의 층, 바람직하게는 박층이 금속 층 상에 침착되고; 이 침착은 매우 얇아야 한다(일반적으로 수십 나노미터, 더 일반적으로 10nm에서 100nm 사이로 구성됨). 졸-겔 방법으로 실시할 수 있다. 예를 들어, $LiMn_2O_4$는 다공성 $LiMn_2O_4$ 캐소드에 사용될 수 있다.

[0201] 전기영동이 일어나기 위해, 상대 전극이 현탁액에 배치되고 전압이 전도성 기판과 상기 상대 전극 사이에 인가된다.

[0202] 유리한 일 실시예에서, 나노입자의 집합체 또는 덩어리의 전기영동 침착은 펄스 모드의 정전류 전착에 의해 수행되며; 고주파 전류 펄스가 인가되면 이는 전극 표면에 기포가 형성되고 침착 동안 현탁액의 전기장의 변동이 방지된다. 이와 같이 전기영동에 의해, 바람직하게는 펄스 모드에서 정전류 전착에 의해 침착된 전극 층의 두께는 유리하게는 10㎛ 미만, 바람직하게는 8㎛ 미만, 훨씬 더 바람직하게는 1㎛ 내지 6㎛이다.

[0203] 전기 영동으로 상당히 두꺼운 층을 침착하기 위해, 카본 블랙 나노 입자를 현탁액에 추가하여 강화 전에 침착의 전자 전도를 향상시킬 수 있다. 이러한 카본 블랙 나노 입자는 강화 열처리 동안 산화에 의해 제거된다.

[0204] 다른 실시예에서, 나노입자의 집합체 또는 덩어리는 사용된 나노입자의 화학적 성질에 관계없이 딥-코팅 방법에 의해 침착될 수 있다. 이 침착 방법은 사용된 나노입자에 전하가 거의 없거나 전혀 없을 때 선호된다. 원하는 두께의 층을 얻기 위해서는, 나노입자의 집합체 또는 덩어리를 딥코팅(dip-coating)하여 침착하는 단계와, 생성된 층을 건조하는 단계를 필요에 따라 반복한다. 크랙이 없는 층의 두께를 증가시키기 위해, 콜로이드 현탁액 또는 침착된 페이스트에 리간드, 안정화제, 증점제, 바인더 또는 잔류 유기 용매와 같은 적어도 하나의 유기 첨가제를 사용하는 것이 유리한다. 이러한 연속적인 딥-코팅/건조 단계는 시간이 많이 소요되지만, 딥-코팅 침착 방법은 간단하고 안전하며 구현하고 산업화하기가 용이하고 균질하고 조밀한 최종 층을 얻을 수 있는 방법이다.

[0205] 5. 침착층의 강화 처리

[0206] 침착된 층은 건조되어야 하고, 건조로 인해 균열이 형성되지 않아야 한다. 이러한 이유로, 제어된 습도 및 온도 조건에서 수행하거나, 단분산 1차 나노입자의 집합체 또는 덩어리 외에, 본 발명에 따른 적어도 하나의 전극 활성 물질(P), 리간드, 안정화제, 증점제, 바인더 또는 잔류 유기 용매와 같은 유기 첨가제를 포함하는 다공성

층, 콜로이드 현탁액 및/또는 페이스트를 생성하기 위해 사용하는 것이 바람직하다. .

[0207] 건조된 층은 가압 및/또는 가열 단계(열 처리)에 의해 강화될 수 있다. 본 발명의 매우 유리한 실시예에서, 이러한 처리는 집합체 또는 덩어리에서, 그리고 이웃하는 집합체 또는 덩어리 사이에서 1차 나노입자의 부분적 합체를 유도하고; 이 현상을 "넥킹(necking)" 또는 "목부 형성(neck formation)"이라고 한다. 그것은 접촉하고 있는 두 개의 입자의 부분적 합체를 특징으로 하며, 이는 분리된 상태로 유지되지만 (수축된) 목부로 연결되고, 이것은 도 3 및 도 4에 개략적으로 설명되어 있다. 리튬-이온 및 전자는 이러한 목부 내에서 움직일 수 있으며 그레인(grain) 경계를 만나지 않고 입자에서 입자로 확산될 수 있다. 나노입자(도 3)는 한 입자에서 다른 입자로의 전자 전도를 보장하기 위해 함께 용접된다(도 4). 따라서, 높은 이온 이동도 및 전자 전도를 갖는 3차원 네트워크를 형성하는 연속적인 메조다공성 필름이 1차 나노입자로부터 형성되고, 이 네트워크는 상호 연결된 기공, 바람직하게는 메조기공을 포함한다.

[0208] "넥킹"을 얻는 데 필요한 온도는 물질에 따라 다르다. 네킹으로 이어지는 현상의 확산 특성을 고려하여 처리 기간은 온도에 따라 다르다. 이 방법은 소결이라고 할 수 있다. 지속 시간과 온도에 따라 다소 뚜렷한 유착(넥킹)이 얻어지며, 이는 다공성에 영향을 미친다. 따라서 완벽하게 균일한 채널 크기를 유지하면서 다공성을 30%(또는 심지어 25%)까지 낮추는 것이 가능하다.

[0209] 열처리는 또한 리간드, 안정화제, 바인더, 또는 잔류 유기 용매와 같이 사용된 나노입자의 현탁액에 포함될 수 있는 유기 첨가제를 제거하는 데 사용할 수 있다. 다른 변형에 따르면, 산화 분위기 하에 추가적인 열처리를 수행하여 사용된 나노입자의 현탁액에 함유될 수 있는 이러한 유기 첨가제를 제거할 수 있다. 이러한 추가 열처리는 이러한 기판이 사용될 때 중간 기판로부터 분리된 다공성 층에 대해 유리하게 수행된다. 이러한 추가적인 열처리는 다공성, 바람직하게는 메조다공성, 층을 얻을 수 있도록 하는 단계 c)의 강화 처리 전에 유리하게 수행된다.

[0210] 6. 전기 전도성 물질의 코팅 침착

[0211] 본 발명의 본질적인 특징에 따르면, 전자 전도성 물질의 코팅이 상기 다공성 층의 기공 위 및 내부에 침착된다.

[0212] 실제로, 위에서 설명된 바와 같이, 전극 물질(활성 물질)의 덩어리진 나노입자를 침착하는 단계를 반드시 포함하는 본 발명에 따른 방법은 나노입자가 서로 자연적으로 "용접(weld)"되어 어닐링과 같은 강화 후에, 유기 바인더가 없는 다공성의 단단한 3차원 구조를 생성하고; 이 다공성, 바람직하게는 메조다공성 층은 층의 개방된 다공성 구조 깊숙이 들어가는 기체 또는 액체에 의한 표면 처리의 적용에 완벽하게 적합하다.

[0213] 매우 유리하게는, 이 침착은 캡슐화 코팅("등각 침착(conformal deposition)"이라고도 함)을 허용하는 기술에 의해 수행되고, 이 침착은 코팅이 적용되는 기판의 원자 지형을 충실하게 재현하고 층의 개방형 다공성 네트워크로 깊숙이 들어가는 침착이다. 상기 전기 전도성 물질은 탄소일 수 있다.

[0214] 이와 같이 공지된 원자 층 증착(ALD) 또는 화학 용액 증착(CSD) 기술이 적합할 수 있다. 이 기술은 제조 후, 분리기 입자의 침착 전 및 셀의 조립 전에 다공성 층에 구현될 수 있다. ALD 침착 기술은 순환 방법에 의해 층별로 수행되며 기판의 지형을 충실하게 재현하는 캡슐화 코팅을 생성할 수 있고, 코팅은 전극의 전체 표면을 라이닝한다. 이 캡슐화 코팅은 일반적으로 1nm와 5nm 사이의 두께를 갖는다.

[0215] ALD에 의한 침착은 전형적으로 100℃ 내지 300℃로 구성된 온도에서 수행된다. 층에 유기 물질이 없는 것이 중요한다. 층에는 유기 바인더가 포함되어서는 안 되며, 현탁액을 안정화하는 데 사용되는 안정화 리간드의 잔류물은 현탁액의 정제에 의해 및/또는 건조 후 층의 열처리 동안 제거되어야 한다. 실제로, ALD 침착 온도에서 유기 바인더를 형성하는 유기 재료(예: 잉크 테이프 캐스팅에 의해 생성된 전극에 포함된 중합체)는 분해될 위험이 있으며 ALD 반응기를 오염시킬 것이다. 더욱이, 전극 활성 물질 입자와 접촉하는 잔류 중합체의 존재는 ALD 코팅이 모든 입자 표면을 캡슐화하는 것을 방지하여 그 효과를 손상시킬 수 있다.

[0216] CSD 침착 기술은 또한 기판의 지형을 충실하게 재현하는 전자 전도성 물질의 전구체로 캡슐화 코팅을 생성할 수 있으며, 캡슐화 코팅은 전극의 전체 표면을 라이닝한다. 이러한 캡슐화 코팅은 전형적으로 5nm 미만, 바람직하게는 1nm 내지 5nm의 두께를 갖는다. 그런 다음 전자 전도성 물질로 변환되어야 한다. 탄소 전구체의 경우, 이는 바람직하게는 불활성 가스(예: 질소) 하에서 열분해에 의해 수행된다.

[0217] 전자 전도성 물질의 나노층 침착의 이러한 변형에서, 전극 물질의 1차 입자의 직경 D_{50}은 전도성 층이 전극 층의 개방 다공성을 차단하는 것을 방지하기 위해 적어도 10nm인 것이 바람직하다.

[0218] 7. 전해질

[0219] 전해질은 본 발명의 일부가 아니지만 배터리 셀을 형성하는 데 필요하기 때문에 여기에서 언급하는 것이 유용한다. 본 발명에 따른 전극은 유기 화합물을 함유하지 않는다. 메조다공성 구조에 결합된 유기 화합물의 부재는 리튬 이온을 전도하는 전해질에 의한 습윤을 촉진한다. 이 전해질은 비양성자성 용매와 리튬 염으로 구성된 전해질, 이온성 액체 또는 폴리(이온성 액체) 및 리튬 염으로 구성된 전해질, 비양성자성 용매와 이온성 액체 또는 폴리(이온성 액체) 및 리튬 염의 혼합물, 리튬 염을 함유하여 이온 전도성으로 만들어진 중합체, 이온 전도성 중합체로 이루어진 군으로부터 구별 없이 선택될 수 있다.

[0220] 상기 이온성 액체는 실온에서 용융된 염(이 제품은 RTIL, 실온 이온성 액체라는 명칭으로 공지됨), 또는 실온에서 고체인 이온성 액체일 수 있다. 실온에서 고체인 이온성 액체는 전극을 함침시키기 위해 액화하기 위해 가열되어야 하고, 상기 이온성 액체는 전극에서 응고된다. 상기 이온 전도성 중합체는 용융되어 리튬 염과 혼합될 수 있고 이 용융상은 전극의 메조다공성으로 함침될 수 있다.

[0221] 유사하게, 상기 중합체는 실온에서 액체일 수 있거나, 그렇지 않으면 고체일 수 있으며, 그 후 이 고체는 가열되어 이를 액체로 만들어 메조다공성 전극에 함침시킨다.

[0222] 8. 유리한 실시예의 예

[0223] 일반적으로 리튬-이온 배터리가 고온에서 작동해야 하는 경우, 캐소드용 재료(P)로 $LiFePO_4$ 또는 $LiCoPO_4$와 같이 망간을 포함하지 않는 것 중에서 위에 나열된 재료 중 하나를 사용하는 것이 유리한다. 이 경우의 애노드는 티타네이트, 티타늄과 니오븀의 혼합 산화물 또는 티타늄과 니오븀의 혼합 산화물의 유도체인 것이 유리하고, 셀은 리튬염을 포함하는 이온성 액체로 함침된다. 상기 이온성 액체가 황 원자를 포함하는 경우, 기판은 귀금속인 것이 바람직하다.

[0224] 당업자가 본 발명에 따른 방법을 수행할 수 있도록 하기 위해, 본 발명에 따른 전극의 일부 실시예 및 예가 여기에 제공된다.

[0225] 제 1의 유리한 실시예에서, M = V, Zr, Hf, Nb, Ta인 $Li_4Ti_5O_{12}$ 또는 $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12}$인 물질(P)의 현탁액을 갖는 리튬-이온 배터리를 위해 메조다공성 애노드가 본 발명에 따라 제조된다. 도 1은 현탁액에 사용된 $Li_4Ti_5O_{12}$ 나노분말의 전형적인 X선 회절도를 보여주고, 도 2는 이러한 1차 나노입자의 투과 전자 현미경으로 얻은 사진을 보여준다.

[0226] 이 물질은 열처리(소결)되고 수 나노미터 두께의 전자 전도성 물질 층으로 덮인 금속 기판에 침착되고, 이 층을 여기서 "나노코팅"이라고 한다. 이러한 나노코팅은 바람직하게는 탄소이다. 이 탄소 나노코팅은 탄소가 풍부한 액상을 함침시켜 생성할 수 있으며, 이는 질소 하에서 열분해되거나 ALD 침착에 의해 생성된다. 이 양극은 1.55V의 전위에서 리튬을 삽입하고 매우 강력하며 초고속 재충전이 가능하다.

[0227] 제 2의 유리한 실시예에서, 본 발명에 따른 메조다공성 애노드는 $TiNb_2O_7$ 또는 $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2y_{07}$인 재료(P)를 갖는 리튬-이온 배터리용으로 제조되며, 여기서 M^1 및 M^2는 각각 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, 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이다. M^1 및 M^2는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 여기서 $0 \le w \le 5$, $0 \le x \le 1$, $0 \le y \le 2$이다. 이 층은 금속 기판 상에 침착되고, 소결되고 전자 전도성 나노코팅으로 덮이며, 이는 유리하게는 탄소이며, 이전 실시예와 관련하여 설명된 바와 같이 침착된다. 이 양극은 매우 강력하며 빠른 재충전이 가능하다.

[0228] 제 3의 유리한 실시예에서, 메조다공성 애노드는 $0 \le x < 1$ 및 $0 \le \delta \le 2$를 갖는 물질(P)로 리튬-이온 배터리용으로 본 발명에 따라 제조되고, 상기 물질(p)은 $Nb_2O_{5\pm\delta}$ 또는 $Nb_{18}W_{16}O_{93\pm\delta}$ 또는 $Nb_{16}W_5O_{55\pm\delta}$ 또는 $La_xTi_{1-2x}Nb_{2+x}O_7$ 여기서 $0<x<0.5$; 또는 $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$ 또는 $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$ 또는 $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$ 또는 $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$이고, 여기서 M^1은 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 및 Sn로 이루어진 군으로부터 각각 선택되는 적어도 하나의 원소이고 여기서 $0 \le w \le 5$ 및 $0 \le x \le 1$ 및 $0 \le y \le 2$ 및 $z \le 0.3$; 또는 $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$ 또는 $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$ 또는 $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$

또는 $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$이고, 여기서 M^1 및 M^2는 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, Ce, 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 각각 선택되는 적어도 하나의 원소이고, M^1 및 M_2는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 여기서 $0 \leq w \leq 5$ 및 $0 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y \leq 2$ 및 $z \leq 0.3$이다. 이 층은 금속 기판 상에 침착되고, 소결되고 유리하게는 탄소인 전자 전도성 나노코팅으로 덮이고, 이전 실시예와 관련하여 기판된 바와 같이 침착된다. 이 양극은 매우 강력하며 빠른 재충전이 가능하다.

[0229] 제 4 실시예에서, 메조다공성 애노드는 재료(P)로 리튬-이온 배터리를 위해 본 발명에 따라 제조되며, 이 재료(P)는 $TiNb_2O_{7-z}M^3_z$ 또는 $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$이고, 여기서 M^1 및 M^2는 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 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 각각 선택되는 적어도 하나의 원소이다. M^1 및 M^2는 서로 동일하거나 다를 수 있다. $0 \leq w \leq 5$, $0 \leq x \leq 1$, 및 $0 \leq y \leq 2$의 관계가 적용된다. M^3는 적어도 하나의 할로겐이고 $z \leq 0.3$이다. 제 2 실시예와 관련하여 설명된 바와 같이, 이 층은 금속 기판 상에 침착되고, 소결되고, 전술한 바와 같이 침착된 탄소일 수 있는 나노코팅으로 덮인다. 이 애노드는 매우 강력하며 빠른 재충전이 가능하다.

[0230] 제 5 실시예에서, TiO_2 또는 LiSiTON인 물질(P)로 리튬-이온 배터리를 위한 본 발명에 따라 메조다공성 애노드가 제조되고; 제조는 다른 실시예와 관련하여 설명된 바와 같이 수행된다. 이 전극은 매우 강력하고 빠른 재충전이 가능하다.

[0231] 제 6의 예시적인 실시예에서, $LiMn_2O_4$; 이러한 나노 입자는 저널 에너지 환경 과학, 3, p. 1339-1346에 발표된 "$Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ 스피넬 구조 화합물의 원 포트 열수 합성 및 전기화학적 특성화(*One pot hydrothermal synthesis and electrochemical characterisation of* $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ *spinel structured compounds*)" 논문에 설명된 절차를 사용하여 열수 합성에 의해 얻을 수 있다. 이 합성에서, 얻은 덩어리의 크기와 모양을 조정하기 위해 소량의 PVP가 첨가되었다. 후자는 모양이 구형이고 직경이 약 150nm이며 크기가 10nm에서 20nm 사이인 1차 입자로 구성된다. 원심분리 및 세정 후, 수성 현탁액에 약 10 내지 15질량%의 PVP 360k를 첨가하고 물을 증발시켜 10%의 건조 추출물을 얻었다. 이렇게 얻은 잉크를 스테인리스 강 시트에 적용한 다음 건조하여 대략 10미크론의 층을 얻었다. 이 순서는 침착의 두께를 증가시키기 위해 여러 번 반복될 수 있다. 이렇게 얻어진 침착물은 나노입자의 덩어리를 서로 강화하기 위해 공기 중에서 600℃에서 1시간 동안 어닐링되었다.

[0232] 이 메조다공성 층은 그 다음 수크로스 용액으로 함침된 다음, 질소 하에 400℃에서 어닐링되어 전극의 전체 메조다공성 표면에 걸쳐 전자 전도성 탄소 층을 얻었다; 이 탄소층의 두께는 수 나노미터였다. 전해질 층, 이 경우에는 차후에 함침될 Li_3PO_4가 이 메조다공성 캐소드에 침착되었다. 제 6의 예시적인 실시예에서, 배터리는 본 발명에 따라 제조되고, 상기 배터리는 다음으로 형성된다:

[0233] - $Li_4Ti_5O_{12}$ 및/또는 TiO_2를 포함하는 메조다공성 애노드(50% 다공성),

[0234] - $LiMn_2O_4$를 포함하는 메조다공성 캐소드(다공도 50%),

[0235] - Li_3PO_4를 포함하는 메조다공성 전해질 분리기(50% 다공성).

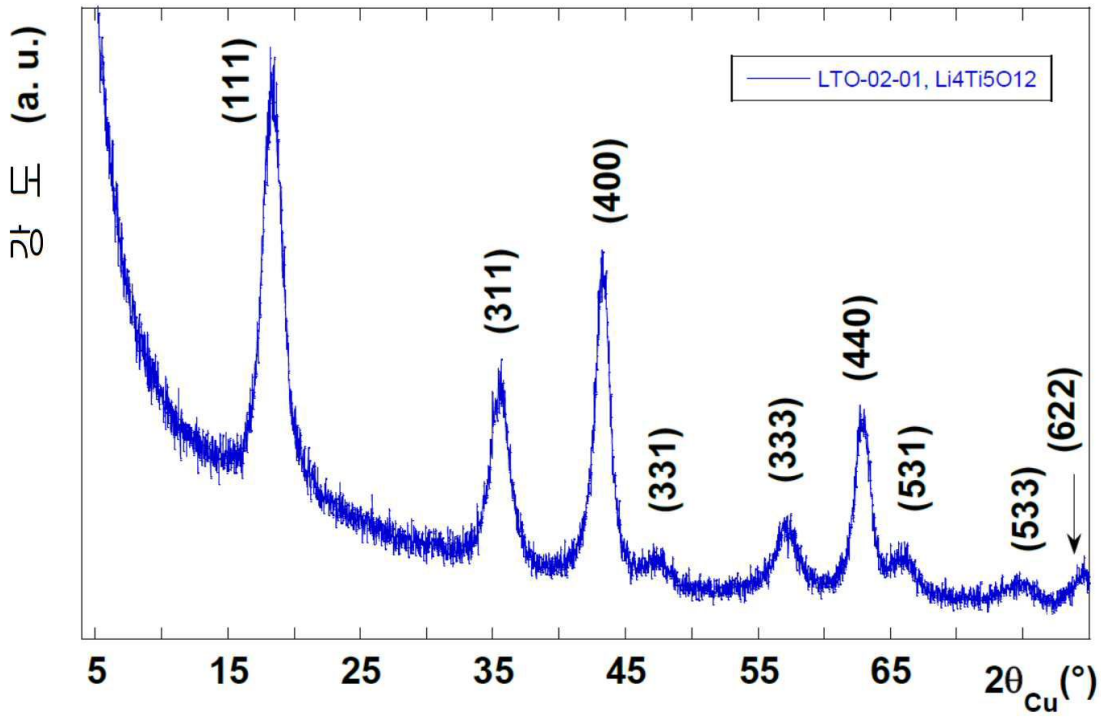
[0236] 전극 기판은 316L 스테인리스 강으로 만들어졌다. 이온성 함침 액체는 0.7 M에서 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄 설포닐)이미드(약칭 Pyr14TFSI) 및 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(약칭 LiTFSI)의 혼합물이었다.

[0237] 도 5는 충전 및 방전 사이클의 수에 따른 본 발명에 따른 배터리의 상대 용량의 변화를 도시하고; 각각의 방전은 배터리 용량의 100% 깊이까지 수행되었다. 배터리의 상대 용량 손실이 없는 것으로 관찰되었고, 본 발명에 따른 배터리는 충방전 사이클 측면에서 우수한 내구성을 갖는다.

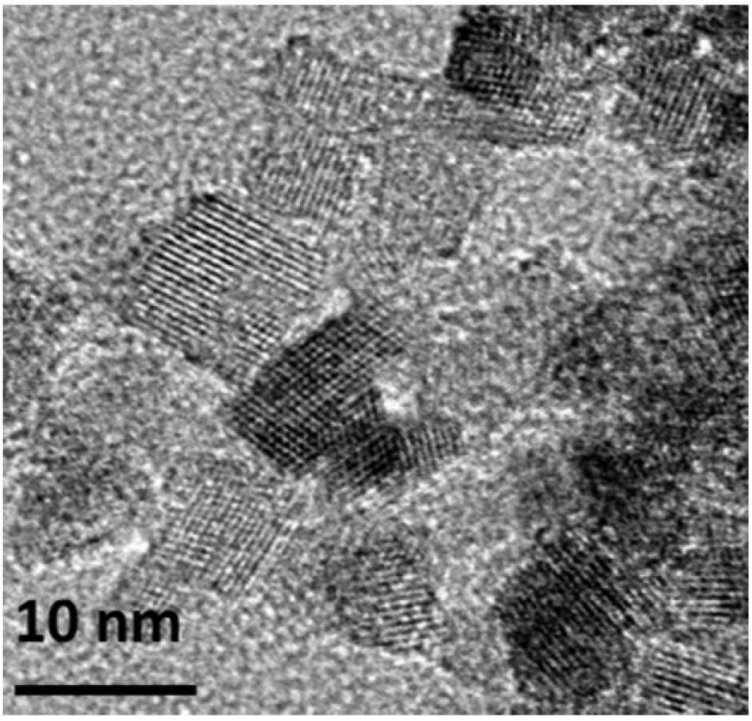
[0238] 도 6은 이 배터리의 재충전 곡선을 보여준다. 배터리 용량의 80%는 5분 이내에 재충전할 수 있다. 이 급속 충전 용량은 적용에 엄청난 이점이 있다.

도면

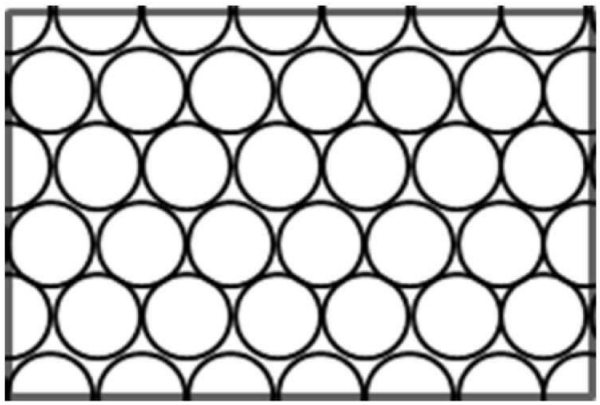
도면1


강 도 (a. u.)
LTO-02-01, Li4Ti5O12
(111)
(311)
(400)
(331)
(333)
(440)
(531)
(533)
(622)
5
15
25
35
45
55
65
2θCu(°)

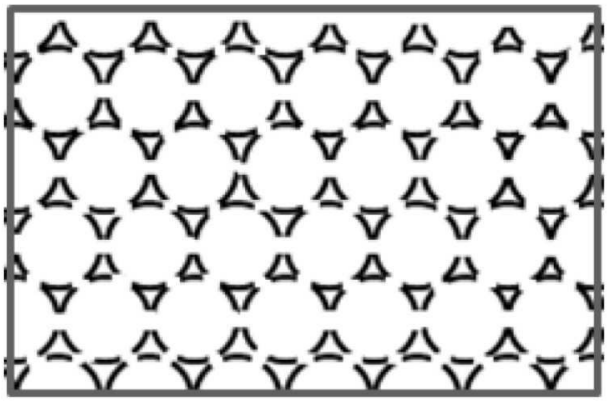
도면2


10 nm

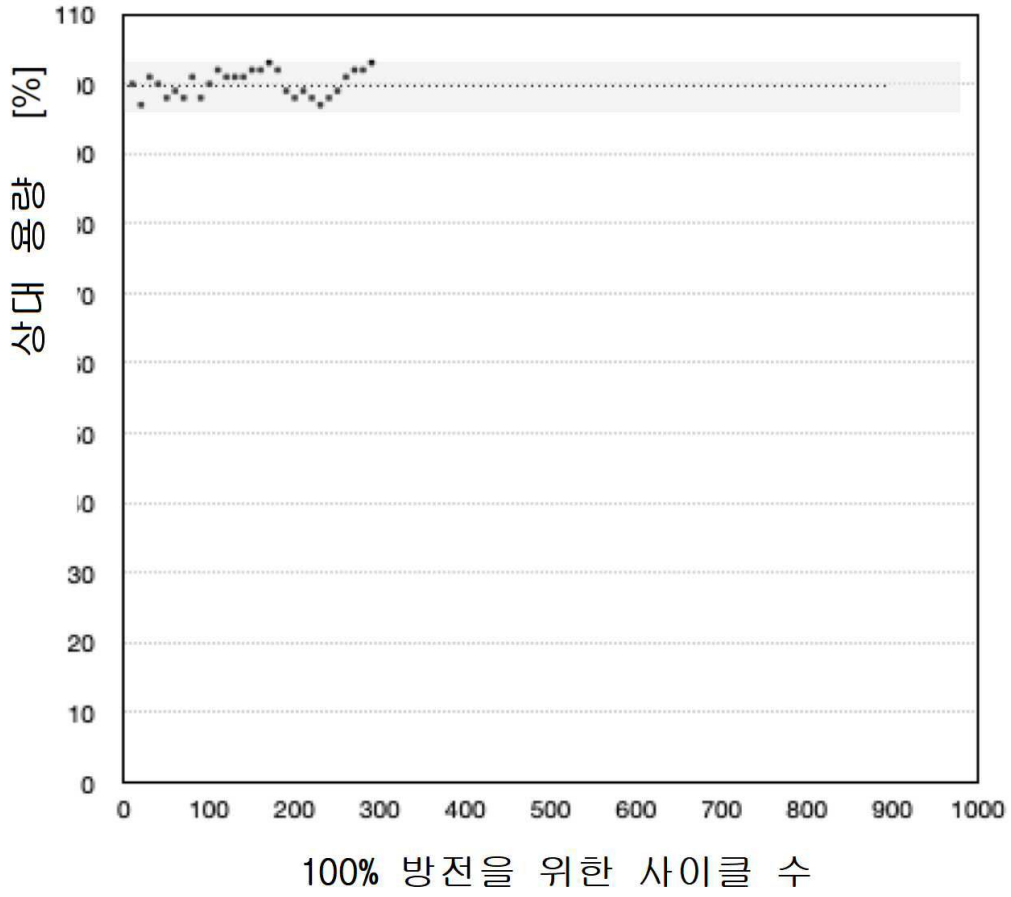
도면3



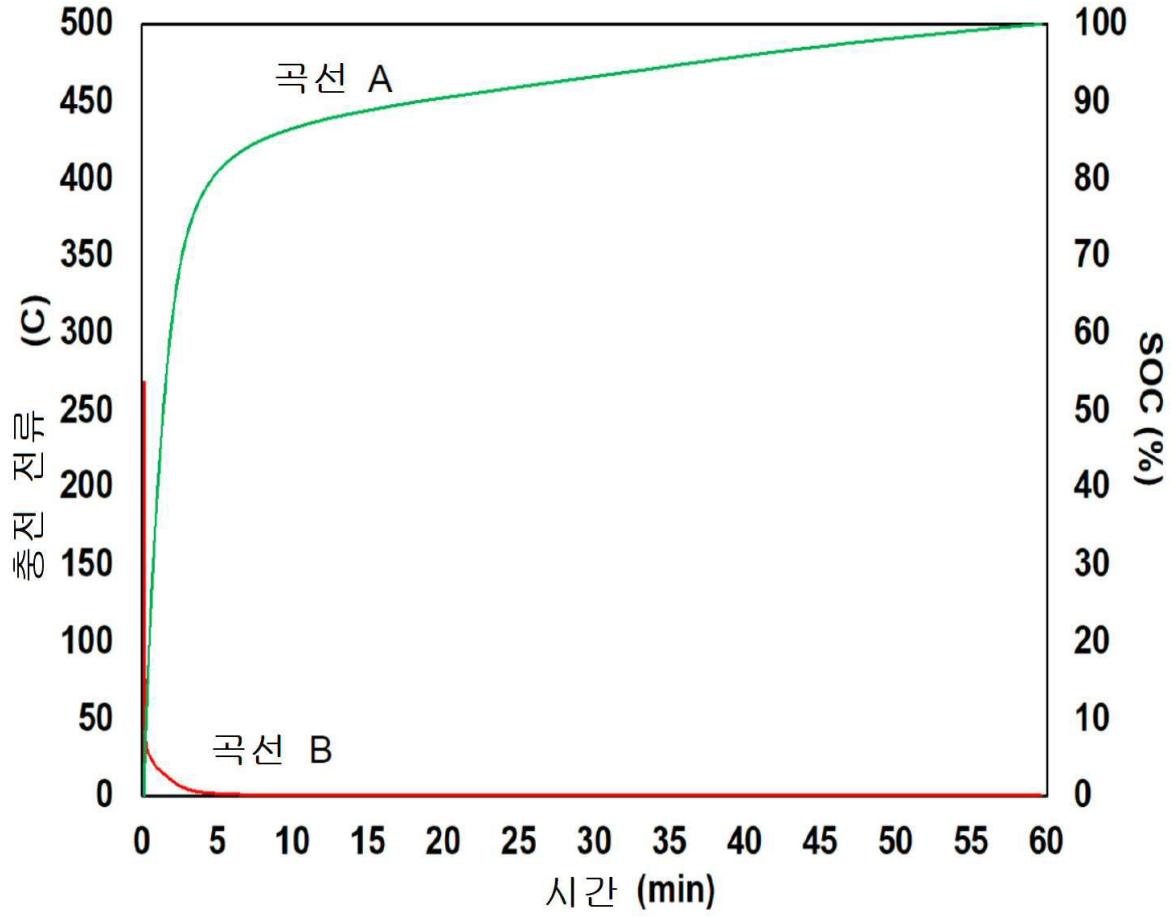
도면4



도면5


상대 용량 [%]
110
0
20
30
0
0
0
0
0
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
100% 방전을 위한 사이클 수

도면6


500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
충전 전류 (C)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
SOC (%)
곡선 A
곡선 B
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
시간 (min)