(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0161451
(43) 공개일자 2022년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/139* (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
*H01M 10/0562* (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
*H01M 4/04* (2006.01) *H01M 50/403* (2021.01)
*H01M 50/491* (2021.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 4/139* (2013.01)
*H01M 10/0525* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7037967
(22) 출원일자(국제) 2021년03월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년10월28일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2021/052606
(87) 국제공개번호 WO 2021/198892
국제공개일자 2021년10월07일
(30) 우선권주장
2003108 2020년03월30일 프랑스(FR)

(71) 출원인
**에이치에프지**
프랑스, 69570 다르디이, 몽떼 뒤 끌레르 5
(72) 발명자
**갸벵, 파비앙**
프랑스공화국, 69570 다르딜리이, 몽떼 뒤 끌레르 5
(74) 대리인
**특허법인오리진**

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이온 배터리 제조 방법**

## (57) 요 약

본 발명은 1 mAh를 초과하는 커패시턴스를 갖는 리튬 이온 배터리의 제조 방법에 관한 것으로, 애노드 및/또는 캐소드 및/또는 전해질일 수 있는 적어도 하나의 조밀 층의 증착을 포함하고, 상기 조밀 층은: 물질 P의 비응집 나노입자의 기판 및 현탁액을 제공하는 단계; 상기 기판 상에, 물질 P의 1차 나노입자 현탁액을 사용하여 층을 증착하는 단계; 상기 얻어진 층을 건조시키는 단계; 기계적 압축 및/또는 열처리에 의해 건조된 층을 조밀화하는 단계;를 포함하며,

물질 P의 비응집 나노입자의 현탁액은 크기 분포를 갖는 물질 P의 나노입자를 포함하고, 상기 크기는 $D_{50}$ 값에 의해 특성화되어:

- 상기 분포가 20 nm 내지 50 nm 사이의 제 1 크기 D1의 물질 P의 나노입자, 및 D1의 물질의 나노입자 보다 적어도 5배 작은 값 $D_{50}$을 특징으로 하는 제 2 크기 D2의 물질 P의 나노입자를 포함하거나; 또는

- 상기 분포가 50 nm 미만의 물질 P의 나노입자의 평균 크기 및 0.6 초과의 평균 크기 비율에 대한 표준 편차를 갖는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류
*H01M 10/0562* (2013.01)
*H01M 10/0585* (2013.01)
*H01M 4/0402* (2013.01)
*H01M 4/0457* (2013.01)
*H01M 50/403* (2021.01)
*H01M 50/491* (2021.01)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

1 mAh를 초과하는 커패시턴스를 갖는 리튬 이온 배터리의 제조 방법으로서,

애노드 및/또는 캐소드 및/또는 전해질일 수 있는 적어도 하나의 조밀 층의 증착을 포함하고, 상기 조밀 층은:

(i) 물질 P의 비응집 나노입자의 기판 및 현탁액을 제공하는 단계;

(ii) 상기 기판 상에, 물질 P의 1차 나노입자 현탁액을 사용하여 층을 증착하는 단계;

(iii) 상기 얻어진 층을 건조시키는 단계;

(iv) 기계적 압축 및/또는 열처리에 의해 건조된 층을 조밀화하는 단계;를 포함하고,

단계 (iii) 및 (iv)가 적어도 부분적으로 동시에 또는 온도 램프 동안 수행될 수 있는 방법에 의해 증착되는, 제조 방법에 있어서,

물질 P의 비응집 나노입자의 현탁액은 크기 분포를 갖는 물질 P의 나노입자를 포함하고, 상기 크기는 $D_{50}$ 값에 의해 특성화되어:

- 상기 분포가 20 nm 내지 50 nm 사이의 제 1 크기 D1의 물질 P의 나노입자, 및 D1의 물질의 나노입자 보다 적어도 5배 작은 값 $D_{50}$을 특징으로 하는 제 2 크기 D2의 물질 P의 나노입자를 포함하거나; 또는

- 상기 분포가 50 nm 미만의 물질 P의 나노입자의 평균 크기 및 0.6 초과의 평균 크기 비율에 대한 표준 편차를 갖는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 물질 P의 비응집 나노입자의 현탁액은, 20 nm 내지 50 nm 사이의 제 1 크기 D1의 물질 P의 나노입자 및 D1의 나노입자보다 적어도 5배 작은 값 $D_{50}$을 특징으로 하는 제 2 크기 D2의 물질 P의 나노입자를 포함하며, 상기 크기 D1의 입자는 나노입자의 총 질량의 50 내지 75%를 나타내는, 제조 방법.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

제 2 크기의 나노입자의 평균 직경은 제 1 크기의 나노입자의 평균 직경의 적어도 15분의 1, 바람직하게는 적어도 12분의 1인, 제조 방법.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 물질 P의 비응집 나노입자의 현탁액은, 크기 D1의 나노입자의 단분산 현탁액을 사용하여 얻어지는, 제조 방법.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 크기 D2의 나노입자 현탁액은 단분산 현탁액을 사용하여 얻어지는, 제조 방법.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

조밀한 박막 층의 증착은, 전기영동, 딥-코팅법, 잉크젯 인쇄법, 롤 코팅, 커튼 코팅, 또는 닥터 블레이드 코팅

에 의해 수행되는, 제조 방법.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 현탁액은, 20℃에서 측정하여, 20 cP 내지 2000 cP 사이의 점도를 가지는, 제조 방법.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 물질 P은 무기 물질이며, 바람직하게는:

- 산화물 $LiMn_2O_4$, $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (여기서, $0 < x < 0.15$), $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$, $LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}X_xO_4$ (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 희토류이고, 여기서 $0 < x < 0.1$), $LiMn_{2-x}M_xO_4$ (여기서 M = Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg 또는 이들 화합물의 혼합물이고, 여기서 $0 < x < 0.4$), $LiFeO_2$, $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, $LiAl_xMn_{2-x}O_4$ (여기서 $0 \leq x < 0.15$), $LiNi_{1/x}Co_{1/y}Mn_{1/z}O_2$ (여기서 x+y+z =10);

- 인산염 $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$, $LiCoPO_4$, $LiNiPO_4$, $Li_3V_2(PO_4)_3$; 화학식 $LiMM'PO_4$의 인산염 (여기서 M 및 M'(M≠M')는 Fe, Mn, Ni, Co, V로부터 선택됨);

- 다음 칼코게나이드의 모든 리튬화 형태: $V_2O_5$, $V_3O_8$, $TiS_2$, 티타늄 옥시황화물($TiO_yS_z$ 여기서 z=2-y 및 $0.3 \leq y \leq 1$), 텅스텐 산황화물($WO_yS_z$ 여기서 $0.6 < y < 3$ 및 $0.1< z < 3$), CuS, $CuS_2$, 바람직하게는 $Li_xV_2O_5$ (여기서 $0 < x \leq 2$), LixV3O8 (여기서 $0 < x \leq 1.7$), $Li_xTiS_2$ (여기서 $0 < x \leq 1$), 티타늄 및 리튬 옥시황화물 $Li_xTiO_ySz$ (여기서 z = 2-y, $0.3 \leq x, y \leq 1$), $Li_xWO_ySz$, $Li_xCuS$, $Li_xCuS_2$;

- 탄소나노튜브, 그래핀, 흑연;

- 리튬화된 인산철(전형적인 화학식 LiFePO4의);

- 혼합된 규소 및 주석 산질화물(전형적인 화학식 $Si_aSn_bO_yN_z$의, 여기서 a>0, b>0, a+b≤2, 0<y≤4, 0<z≤3)(SiTON으로도 공지됨), 및 특히 $SiSn_{0.87}O_{1.2}N_{1.72}$; 및 전형적인 화학식 $Si_aSn_bC_cO_yN_z$의 산질화물-탄화물(여기서 $a > 0$, $b > 0$, a+b≤2, $0 < c < 10$, $0 < y < 24$, $0 < z < 17$);

- $Si_xN_y$ 유형의 질화물(특히, 여기서 x=3 및 y=4), $Sn_xN_y$(특히, 여기서 x=3 및 y=4), $Zn_xN_y$(특히, 여기서 x=3 및 y=2), $Li_{3-x}M_xN$ (여기서 M=Co의 경우 $0 \leq x \leq 0.5$, M=Ni의 경우 $0 \leq x \leq 0.6$, M=Cu의 경우 $0 \leq x \leq 0.3$); $Si_{3-x}M_xN_4$ (여기서 M은 Co 또는 Fe이고 $0 \leq x \leq 3$);

- 산화물 $SnO_2$, SnO, $Li_2SnO_3$, $SnSiO_3$, $Li_xSiO_y$ ($x >= 0$ 및 $2 > y > 0$), $Li_4Ti_5O_{12}$, $TiNb_2O_7$, $Co_3O_4$, $SnB_{0.6}P_{0.4}O_{2.9}$ 및 $TiO_2$;

- 0 질량% 내지 10 질량%의 탄소, 바람직하게는 그래핀 및 탄소 나노튜브로부터 선택되는 탄소를 포함하는 복합 산화물 $TiNb_2O_7$;

- 일반 화학식 $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$의 화합물, 여기서 $M^1$ 및 $M^2$는 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 그룹에서 선택된 적어도 하나의 원소이고, $M^1$ 및 $M^2$는 임의로 서로 동일하거나 상이하고, 여기서 $M^3$은 적어도 하나의 할로겐이고, 여기서 $0 \leq w \leq 5$, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 2$ 및 $0 < z \leq 0.3$;

- 화학식 $Li_dA^1_xA^2_y(TO_4)_z$ 의 석류석, 여기서 $A^1$은 산화도 +II의 양이온, 바람직하게는 Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gd을 나타내고; $A^2$는 +III의 산화도의 양이온, 바람직하게는 Al, Fe, Cr, Ga, Ti, La를 나타내며; (TO

$_4$)는 음이온을 나타내고, 여기서 T는 산소 원자에 의해 형성된 사면체의 중심에 위치한 산화도 +IV의 원자이고, $TO_4$는 유리하게는 규산염 또는 지르코네이트 음이온을 나타내며, 산화도 +IV의 원소 T는 Al, Fe, As, V, Nb, In, Ta와 같은 산화도 +III 또는 +V의 원자로 대체될 수 있고; d는 2 내지 10 사이, 바람직하게는 3 내지 9 사이, 더 바람직하게는 4 내지 8 사이이고; x는 2.6 내지 3.4(바람직하게는 2.8 내지 3.2)이고; y는 1.7 내지 2.3(바람직하게는 1.9 내지 2.1)이고 z는 2.9 내지 3.1임;

- 석류석으로서, 바람직하게는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$; $Li_6La_2BaTa_2O_{12}$; $Li_{5.5}La_3Nb_{1.75}In_{0.25}O_{12}$; $Li_5La_3M_2O_{12}$ (여기서 M = Nb 또는 Ta 또는 두 화합물의 혼합물); $Li_{7-x}Ba_xLa_{3-x}M_2O_{12}$ (여기서 0 ≤ x ≤ 1이고 M = Nb 또는 Ta 또는 두 화합물의 혼합물); $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ (여기서 0 ≤ x ≤ 2이고 M = Al, Ga 또는 Ta 또는 이들 화합물 중 2개 또는 3개의 혼합물)로 부터 선택됨;

- 리튬화 인산염, 바람직하게는 NaSICON 유형의 리튬화 인산염, $Li_3PO_4$; $LiPO_3$; "LASP"로 지칭되는 $Li_3Al_{0.4}Sc_{1.6}(PO_4)_3$; $Li_{1.2}Zr_{1.9}Ca_{0.1}(PO_4)_3$; $LiZr_2(PO_4)_3$; $Li_{1+3x}Zr_2(P_{1-x}Si_xO_4)_3$ (여기서 1.8 < x < 2.3); $Li_{1+6x}Zr_2(P_{1-x}B_xO_4)_3$ (여기서 0 ≤ x ≤ 0.25); $Li_3(Sc_{2-x}M_x)(PO_4)_3$ (여기서 M=Al 또는 Y이고 0 ≤ x ≤ 1); $Li_{1+x}M_x(Sc)_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서 M = Al, Y, Ga 또는 세 화합물의 혼합물 및 0 ≤ x ≤ 0.8); $Li_{1+x}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서 0 ≤ x ≤ 0.8; 0 ≤ y ≤ 1 및 M= Al 또는 Y 또는 2개의 화합물의 혼합물); $Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서 M = Al, Y 또는 두 화합물의 혼합물 및 0 ≤ x ≤ 0.8); "LATP"라고 지칭되는 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서 0 ≤ x ≤ 1); 또는 "LAGP"로 지칭되는 $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서 0 ≤ x ≤ 1); 또는 $Li_{1+x+z}M_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}Si_zP_{3-z}O_{12}$ (여기서 0 ≤ x ≤ 0.8 및 0 ≤ y ≤ 1.0 및 0 ≤ z ≤ 0.6이고 M= Al, Ga 또는 Y 또는 이들 화합물의 2 또는 3의 혼합물); $Li_{3+y}(Sc_{2-x}M_x)Q_yP_{3-y}O_{12}$ (여기서 M = Al 및/또는 Y 및 Q = Si 및/또는 Se, 0 ≤ x ≤ 0.8 및 0 ≤ y ≤ 1; 또는 $Li_{1+x+y}M_xSc_{2-x}Q_yP_{3-y}O_{12}$ (여기서 M = Al, Y, Ga 또는 3개의 화합물의 혼합물 및 Q = Si 및/또는 Se, 0 ≤ x ≤ 0.8 및 0 ≤ y ≤ 1); 또는 $Li_{1+x+y+z}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}Q_zP_{3-z}O_{12}$ (여기서 0 ≤ x ≤ 0.8, 0 ≤ y ≤ 1, 0 ≤ z ≤ 0.6, 여기서 M = Al 또는 Y 또는 2개의 화합물의 혼합물 및 Q = Si 및/또는 Se); 또는 $Li_{1+x}Zr_{2-x}B_x(PO_4)_3$, (여기서 0 ≤ x ≤ 0.25); 또는 $Li_{1+x}Zr_{2-x}Ca_x(PO_4)_3$ (여기서 0 ≤ x ≤ 0.25); 또는 $Li_{1+x}M^3_xM_{2-x}P_3O_{12}$ (여기서 0 ≤ x ≤ 1이고 $M^3$= Cr, V, Ca, B, Mg, Bi 및/또는 Mo, M = Sc, Sn, Zr, Hf, Se 또는 Si, 또는 이들의 화합물의 혼합물); 또는 $Li_{1+2x}Ca_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서 0 ≤ x ≤ 0.25);로 부터 선택됨;

- 리튬화 붕산염, 바람직하게는 $Li_3(Sc_{2-x}M_x)(BO_3)_3$ (여기서 M은 Al 또는 Y이고 0 ≤ x ≤ 1); $Li_{1+x}M_x(Sc)_{2-x}(BO_3)_3$ (여기서 M = Al, Y, Ga 또는 3개의 화합물의 혼합물 및 0 ≤ x ≤ 0.8); $Li_{1+x}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}(BO_3)_3$ (여기서 0 ≤ x ≤ 0.8, 0 ≤ y ≤ 1 및 M= Al 또는 Y); $Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(BO_3)_3$ (여기서 M = Al, Y 또는 2개의 화합물의 혼합물 및 0 ≤ x ≤ 0.8); $Li_3BO_3$, $Li_3BO_3$-$Li_2SO_4$, $Li_3BO_3$-$Li_2SiO_4$, $Li_3BO_3$-$Li_2SiO_4$-$Li_2SO_4$;로부터 선택됨;

- 바람직하게는 $Li_3PO_{4-x}N_{2x/3}$, $Li_4SiO_{4-x}N_{2x/3}$, $Li_4GeO_{4-x}N_{2x/3}$ (여기서 0 < x < 4) 또는 $Li_3BO_{3-x}N_{2x/3}$ (여기서 0 < x < 3)로부터 선택되는, 산질화물;

- $Li_xPO_yN_z$ (여기서 x ~ 2.8 및 2y+3z ~ 7.8 및 0.16 ≤ z ≤ 0.4) 형태의 "LiPON"으로 지칭되는 리튬 및 산질화인을 기반으로 하는 리튬화된 화합물, 및 특히 $Li_{2.9}PO_{3.3}N_{0.46}$, 그러나 또한 화합물 $Li_wPO_xN_yS_z$ (여기서 2x+3y+2z = 5 = w) 또는 화합물 $Li_wPO_xN_yS_z$ (여기서 3.2 ≤ x ≤ 3.8, 0.13 ≤ y ≤ 0.4, 0 ≤ z ≤ 0.2, 2.9 ≤ w ≤ 3.3) 또는 $Li_tP_xAl_yO_uN_vS_w$ (여기서 5x+3y=5, 2u+3v+2w=5+t, 2.9≤t≤3.3, 0.84≤x≤0.94, 0.094≤y≤0.26, 3.2≤u≤3.8, 0.13≤v≤0.4, 0≤w≤0.2)의 형태의 화합물;

- 선택적으로 또한 규소, 황, 지르코늄, 알루미늄, 또는 알루미늄, 붕소, 황 및/또는 규소의 조합, 리튬 인 산질화물 기반 물질용 붕소를 포함하는, 각각 "LiPON" 및 LIBON"으로 지칭되는, 리튬 인 또는 붕소 산질화물을 기반으로 하는 물질;

- "LiSiPON"으로 지칭되는 리튬, 인, 및 실리콘 산질화물을 기반으로 하는 리튬화 화합물, 및 특히 $Li_{1.9}Si_{0.28}P_{1.0}O_{1.1}N_{1.0}$;

- LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, thio-LiSiCON, LiPONB 유형의 리튬 산질화물(여기서 B, P, 및 S는 각각 붕소, 인, 및 황을 나타냄);

- $(1-x)LiBO_2-xLi_2SO_4$ (여기서 $0.4 \leq x \leq 0.8$)과 같은 LiBSO 유형의 리튬 산질화물;

- 바람직하게는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 또는 $Li_{5+x}La_3(Zr_x,A_{2-x})O_{12}$ (여기서 A = Sc, Y, Al, Ga 및 $1.4 \leq x \leq 2$) 또는 $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ 또는 $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ (여기서 $0 \leq x \leq 0.16$)(LLTO)에서 선택되는, 리튬화 산화물;

- 바람직하게는 $Li_2Si_2O_5$, $Li_2SiO_3$, $Li_2Si_2O_6$, $LiAlSiO_4$, $Li_4SiO_4$, $LiAlSi_2O_6$으로부터 선택되는, 실리케이트;

- 항페로브스카이트형 고체 전해질(anti-perovskite type solid electrolyte): $Li_3OA$ (여기서 A는 할로겐화물 또는 할로겐화물 혼합물, 바람직하게는 F, Cl, Br, I로부터 선택된 적어도 하나의 원소 또는 이들 원소 중 2개 또는 3개 또는 4개의 혼합물); $Li_{(3-x)}M_{x/2}OA$ (여기서 $0 < x \leq 3$, M a 는 2가 금속, 바람직하게는 Mg, Ca, Ba, Sr 또는 이들 원소 중 2개 또는 3개 또는 4개의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 원소, A는 할로겐화물 또는 할로겐화물 혼합물, 바람직하게는 F, Cl, Br, I로부터 선택된 원소 중 적어도 하나 또는 이들 원소 중 2개 또는 3개 또는 4개의 혼합물); $Li_{(3-x)}M^{3}_{x/3}OA$ (여기서 $0 \leq x \leq 3$, $M^3$는 3가 금속, A는 할로겐화물 또는 할로겐화물 혼합물, 바람직하게는 F, Cl, Br, I로부터 선택된 원소들 중 적어도 하나 또는 이러한 요소 중 2개 또는 3개 또는 4개의 혼합물); 또는 $LiCOX_zY_{(1-z)}$, (여기서 X 및 Y는 A와 관련하여 위에서 언급한 할로겐화물이고, $0 \leq z \leq 1$)로부터 선택됨;

- 화합물 $La_{0.51}Li_{0.34}Ti_{2.94}$, $Li_{3.4}V_{0.4}Ge_{0.6}O_4$, $Li_2O-Nb_2O_5$, $LiAlGaSPO_4$;

- $Li_2CO_3$, $B_2O_3$, $Li_2O$, $Al(PO_3)_3LiF$, $P_2S_3$, $Li_2S$, $Li_3N$, $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$, $Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.4}O_4$, $LiTi_2(PO_4)_3$, $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.25}S_4$, $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, $Li_{1+x}Al_xM_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서, M = Ge, Ti 및/또는 Hf, $0 < x < 1$), $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ (여기서 $0 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y \leq 1$)에 기초한 제제(formulations);

로 구성되는 그룹에서 선택되는, 제조 방법.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 물질 P의 나노입자는, 물질 P의 코어 및 쉘로 구성되는 나노입자를 포함하는, 제조 방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

상기 쉘은 전기 전도체인 물질로 형성되는, 제조 방법.

**청구항 11**

제 9 항에 있어서,

상기 쉘은 전기 절연체와 이온 전도체, 특히 리튬 이온 전도체인 물질로 형성되는, 제조 방법.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

분리막을 형성하기 위한 다공성 층이 추가로 증착되는, 제조 방법.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

상기 다공성 층은, 25% 내지 75%의 메조포러스 부피, 더 바람직하게는 30% 내지 60%의 메조포러스 부피를 가지는 메조포러스 층인, 제조 방법.

**청구항 14**

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

상기 다공성 층을 증착하는 방법은, 바람직하게는 전기영동, 바람직하게는 잉크젯 인쇄 및 플렉소 인쇄로부터 선택되는 인쇄 방법, 및 바람직하게는 롤 코팅, 커튼 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 슬롯-다이 코팅, 딥-코팅으로부터 선택되는 코팅 방법에 의해 형성된 그룹으로부터 선택되는 방법이며, 상기 증착은 나노입자 집합체 또는 응집체의 현탁액을 사용하여 실행되는, 제조 방법.

**청구항 15**

제 12 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

1차 평균 직경 $D_{50}$이 2 nm 내지 100 nm, 바람직하게는 2 nm 내지 60 nm인 적어도 하나의 무기 물질의 나노입자의 집합체 또는 응집체를 포함하는 상기 다공성 층을 증착하기 위하여 콜로이드 현탁액이 사용되며, 상기 집합체 또는 응집체는 전형적으로 50 nm 내지 300 nm, 바람직하게는 100 nm 내지 200 nm의 평균 직경 $D_{50}$을 가지는, 제조 방법.

**청구항 16**

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

상기 획득된 층은, 다공성 층, 바람직하게는 메조포러스 및 무기질의 다공성 층을 얻기 위하여, 가압 및/또는 가열에 의해 건조되고 고화되는, 제조 방법.

**청구항 17**

제 12 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 층은 상기 조밀 층에 증착되는, 제조 방법.

**청구항 18**

제 12 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조밀 층은 상기 다공성 층에 증착되는, 제조 방법.

**청구항 19**

제 12 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 분리막 층은 이동성 리튬 이온 캐리어 액체로 함침되며, 상기 이동성 리튬 이온 캐리어 액체는 바람직하게는:

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

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

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

o 적어도 하나의 리튬 염을 첨가함으로써 이온 전도체를 제공하는 중합체; 및

o 중합체 상 또는 메조포러스 구조에서 액체 전해질을 첨가하여 이온 전도체를 제공하는 중합체;로 구성된 그룹에서 선택되며,

상기 중합체는 바람직하게는 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리디메틸실록산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), PVDF-헥사플루오로프로필렌으로 형성된 그룹에서 선택되는, 제조 방법.

**청구항 20**

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 얻어질 수 있는 1 mAh를 초과하는 커패시턴스를 갖는 리

튬 이온 배터리.

**청구항 21**

제 20 항에 있어서,

상기 조밀 층은 애노드 층인, 리튬 이온 배터리.

**청구항 22**

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서,

상기 조밀 층은 캐소드 층인, 리튬 이온 배터리.

**청구항 23**

제 20 항 또는 제 22 항에 있어서,

상기 조밀 층은 전해질 층인, 리튬 이온 배터리.

**청구항 24**

제 20 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

각각 상기 조밀 층인 애노드 및 캐소드를 포함하고, 상기 애노드 및 캐소드을 분리하는 메조포러스 분리막, 및 상기 메조포러스 분리막에 침투된 액체 전해질을 더 포함하는, 리튬 이온 배터리.

**청구항 25**

제 24 항에 있어서,

상기 액체 전해질은:

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

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

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

o 적어도 하나의 리튬 염을 첨가함으로써 이온 전도체를 제공하는 중합체; 및

o 중합체 상 또는 메조포러스 구조에서 액체 전해질을 첨가하여 이온 전도체를 제공하는 중합체;로 구성된 그룹에서 선택되며,

상기 중합체는 바람직하게는 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리디메틸실록산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), PVDF-헥사플루오로프로필렌으로 형성된 그룹에서 선택되는, 리튬 이온 배터리.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은, 전기화학 장치 및 리튬 이온 배터리와 같은 다중층 배터리에서 전극 또는 전해질의 층으로서 사용하기에 적합한 조밀 층의 제조에 관한 것이다. 더 상세하게는, 본 발명은, 선택적으로, 고분자일 수 있는 유기 코팅층으로 기능화를 받을 수 있는 무기 나노입자로부터 이러한 조밀 층을 제조하는 신규한 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 또한 이러한 방법으로 얻은 적어도 하나의 조밀 층을 포함하는 다중층 배터리에 관한 것으로, 이러한 층은 특히 리튬 이온 배터리에서 전극으로 작용할 수 있다.

[0003] 본 발명은 또한 리튬 이온 배터리를 제조하기 위한 신규한 방법에 관한 것으로, 적어도 하나의 조밀한 전극 층이 조밀 층을 제조하기 위한 신규한 방법을 사용하여 증착되고, 다공성 층도 증착된다.

### *배 경 기 술*

[0004] 자율 전기 장치(예: 휴대 전화 및 컴퓨터, 휴대용 공구, 자율 센서)에 전력을 공급하거나 전기 자동차를 추진하기 위한 이상적인 배터리는 수명이 길어야 하고, 많은 양의 에너지와 전력을 저장할 수 있어야 하며, 과열되거나 폭발할 위험이 없어야 합니다.

[0005] 현재, 이러한 전기 장치들은 필수적으로 리튬 이온 배터리에 의해 전력이 제공되며, 이는 제안된 다양한 저장 기술 중 최고의 에너지 밀도를 가지고 있다. 리튬 이온 배터리를 생산하기 위한 전극의 구조와 화학적 조성은 다양하다. 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법은 수많은 논문과 특허에 설명되어 있으며 2002년 발행된 간행물 "리튬 이온 배터리의 발전(Advances in Lithium-Ion Batteries)"(편집자 W. van Schalkwijk 및 B. Scrosati)(Kluever Academic/Plenum Publishers) 은 우수한 개요를 제공한다.

[0006] 리튬 이온 배터리 전극은 코팅 기술(특히: 롤 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 테이프 캐스팅, 슬롯-다이 코팅)을 사용하여 제조될 수 있다. 이러한 방법으로, 전극을 만드는 역할을 하는 활성 물질은 평균 입자 크기가 직경 5 ~ 15 ㎛인 분말 형태이다. 이러한 입자는 이러한 입자로부터 형성되고 기판 표면에 증착되는 잉크에 포함된다.

[0007] 이러한 기술을 통해 약 50 ㎛ 내지 약 400 ㎛ 사이의 두께의 층을 생성할 수 있다. 층의 두께, 다공성, 및 활성 입자의 크기에 따라, 배터리의 전력 및 에너지가 조절될 수 있다.

[0008] 전극을 형성하기 위해 증착된 잉크(또는 페이스트)는 활성 물질 입자뿐만 아니라 바인더(유기), 입자 사이의 전기적 접촉을 제공하기 위한 탄소 분말, 및 전극 건조 단계에서 증발되는 용매를 포함한다. 입자 사이의 전기적 접촉의 품질을 개선하고 증착된 층을 압축하기 위해, 전극에서 캘린더링 단계(calendaring step)가 수행된다. 이 압축 단계 후에, 전극의 활성 입자는 증착 부피의 약 60%를 차지하며, 이는 일반적으로 입자들 사이에 40%의 다공성이 남아 있음을 의미한다.

[0009] 각각의 입자 사이의 접촉은 본질적으로 점 형태이고 전극의 구조는 다공성이다. 구멍은 액체(리튬 염이 용해된 비양성자성 용매)이거나 리튬 염이 함침된 다소간 중합된 겔 형태일 수 있는 전해질로 채워진다. 리튬 이온 배터리 전극의 두께는 일반적으로 50㎛ 내지 400㎛이며, 리튬 이온은 전해질(리튬 염 함유)로 채워진 구멍을 통해 전극 두께로 운반된다. 구멍의 양과 크기에 따라, 전극의 두께에서 리튬의 확산 속도가 달라진다.

[0010] 배터리의 적절한 작동을 보장하기 위해, 리튬 이온은 입자의 두께와 전극의 두께 모두에서 확산되어야 한다. 활성 물질 입자의 확산은 다공성 전극이 함침된 전해질에서보다 느리고, 이 전해질은 액체 또는 겔상이다. 전극 입자의 느린 확산은 배터리의 직렬 저항에 기여한다. 또한 만족스러운 배터리 전력을 얻으려면, 입자 크기를 줄여야 하며, 표준 리튬 이온 배터리에서, 일반적으로 입자 크기는 5㎛ 내지 15㎛ 이다.

[0011] 또한, 층의 두께, 잉크에 포함된 활성 입자의 크기 및 밀도에 따라, 배터리의 전력 및 에너지가 조절될 수 있다. 에너지 밀도는 필연적으로 증가되어 전력 밀도가 손상된다. 고출력 배터리 셀은 두께가 얇고 다공성이 높은 전극과 분리막을 사용해야 하는 반면, 에너지 밀도를 높이려면 다른 한편으로 동일한 두께를 증가시키고 다공율을 줄여야 한다. 1995년 1월에 J. Electrochem. Soc., 제 142권, 제 1 호에 게재된 John Newman에 의한 논문 "반응 영역 모델을 통한 배터리 전극의 다공성 및 두께 최적화(*Optimization of Porosity and Thickness of a Battery Electrode by Means of a Reaction-Zone Model*)"는 전극의 두께와 다공성이 방전율(전력)과 에너지 밀도에 미치는 각각의 영향을 설명하고 있다.

[0012] 그러나 전극의 다공성을 높이면 배터리의 에너지 밀도가 저하되는 경향이 있다: 전극의 에너지 밀도를 높이려면 다공성을 줄여야 한다. 현재의 리튬 이온 배터리에서, 활성 입자 사이에 위치된 전해질로 구멍을 채우는 것이 필수적이며, 이는 전극에서 리튬 이온을 확산시키는 것을 가능하게 한다. 전해질로 채워진 다공성이 없는 경우, 리튬 이온은 입자들 사이의 접촉에서 한 입자에서 다른 입자로 운반되며, 이러한 접촉은 실질적으로 점 형태이다. 따라서, 리튬 이온 운반 저항은 배터리가 기능할 수 없도록 한다.

[0013] 또한, 적절히 기능하려면, 전극의 다공성이 전해질로 채워져야 한다. 이 충전은 이러한 다공성이 열려 있는 경우에만 가능하다. 또한, 구멍의 크기 및 그 비틀림에 따라, 전극에 전해질을 함침시키는 것이 매우 어렵거나 심지어 불가능해질 수 있다. 전해질이 함침되어 다공도가 감소하면, 층의 전기 저항은 감소하고 이온 저항은 증가한다. 다공도가 30% 또는 심지어 20% 미만으로 떨어지면, 일부 구멍이 다시 닫힐 수 있으므로 이온 저항이 크게 증가하여 전해질에 의해 전극이 젖는 것을 방지한다.

[0014] 결과적으로, 에너지 밀도를 증가시키기 위해 다공성이 없는 전극 막을 제조하고자 하는 경우, 전력 손실 없이 고체 내의 리튬 이온의 신속한 확산을 가능하게 하기 위하여, 이들 막의 두께를 50㎛ 미만, 바람직하게는 25㎛ 미만으로 제한할 필요가 있다.

[0015] 조밀한 막을 생산하기 위해, 사용되는 주요 공정은 리튬 삽입 전극 물질의 막을 진공 방법으로 증착하는 것으로 구성된다. 이 기술은 구멍 또는 결합제가 없는 조밀한 막을 얻는 것을 가능하게 하고 따라서 우수한 에너지 밀도 및 만족스러운 온도 거동을 갖는다.

[0016] 구멍의 부재는 리튬 염을 함유하는 용매 또는 중합체 기반 유기 전해질을 사용하지 않고도, 막을 통한 확산에 의해 리튬 이온을 운반하는 것을 가능하게 한다.

[0017] 이러한 완전 무기 막은 노화, 안전, 및 온도 거동 측면에서 우수한 성능을 제공한다.

[0018] 물리 기상 증착(PVD)은 현재 얇은 층으로 마이크로배터리를 제조하는 데 가장 일반적으로 사용되는 기술이다. 실제로, 이러한 제품은 낮은 전기 저항과 전기화학 장치의 적절한 작동에 필요한 적절한 이온 전도를 보장하기 위해 다공성 및 기타 지점 결함이 없는 막을 필요로 한다.

[0019] 이러한 기술로 얻은 증착 속도는 시간당 0.1㎛에서 1㎛ 정도이다. PVD 증착 기술을 사용하면 점 결함이 거의 없는 매우 고품질의 막을 얻을 수 있으며 비교적 낮은 온도에서 증착을 수행할 수 있다. 그러나, 상이한 원소들 사이의 증발 속도의 차이로 인해, 이러한 기술로 복잡한 화합물을 증착하고 층의 화학량론을 제어하기가 어렵다. 이 기술은 단순한 화학 조성의 얇은 층을 생산하는 데 완벽하게 적합하지만 일단 증착 두께를 늘리려고 하면 증착 시간이 너무 길어져 저가 제품 분야에서 산업적 사용을 예상할 수 없다.

[0020] 더욱이, 그러한 막을 생산하기 위해 사용되는 진공 증착 기술은 매우 고가이고 높은 생산성으로 넓은 표면적에 산업적으로 구현하기 어렵다.

[0021] 조밀한 세라믹 막을 생산하기 위해 현재 이용 가능한 다른 기술은 컴팩트한 입자 증착의 조밀화에 기초하거나 실제로 졸-겔 유형 기술을 사용하여 막을 수득하는 실시예를 포함한다. 졸-겔 기술은 가수분해, 중합, 및 축합 단계 후에 얻은 고분자 격자를 기판 표면에 증착하는 것으로 구성된다. 졸-겔 전이는 표면의 반응 과정을 가속화하는 용매의 증발 중에 발생한다. 이 기술을 사용하면 매우 얇은 컴팩트한 증착물을 생성할 수 있다. 이렇게 얻어진 막은 약 100나노미터 정도의 두께를 갖는다. 이러한 두께는 배터리 애플리케이션에서 합리적인 에너지 저장을 가능하게 하기에는 너무 작다.

[0022] 균열이나 잔금의 발생 위험을 초래하지 않고 증착 두께를 증가시키려면, 연속적인 단계를 진행하는 것이 필요하다. 그러나, 이것은 층의 두께를 증가시키려고 하면 이 기술의 산업적 생산성을 저하시킨다.

[0023] 분말 소결에 의해 배터리용 세라믹 전극 및/또는 전해질 막을 제조하는 것도 가능하다. 이를 위해 세라믹 입자와 유기 결합제를 포함하는 페이스트를 막 형태로 배치하여 일반적으로 "그린-시트(green-sheet)"로 알려진 전구체 스트립을 얻는다.

[0024] 그런 다음 이 전구체 스트립을 하소하여 유기물을 제거하고 고온에서 소결하여 세라믹 물질 시트를 얻는다.

[0025] 이 경우, 이러한 전극에 전류를 수집하는 역할을 하는 금속 막도 잉크 기술을 사용하여 증착된다. 금속 분말도 "그린 시트"와 동시에 소결된다. 실제로, 소결 단계 동안, 세라믹 물질 입자 사이의 구멍이 채워져 스트립이 수축된다.

[0026] 집전체를 세라믹 막으로 소결하면 세라믹 막과 금속 집전체의 치수 변화를 수용하고 균열 발생을 방지할 수 있다.

[0027] 이러한 방법은 매우 높은 온도에서 작동한다. 그러나, 배터리 물질은 일반적으로 온도에 민감하고 이러한 열처리를 받을 때 빠르게 열화된다.

[0028] 이 소결 온도를 낮추기 위해, 나노 입자의 사용이 제안되었다. 이 경우, 응집되지 않은 나노 입자의 컴팩트한 증착물을 생성하는 것으로 구성된다. 이러한 증착물은 비교적 낮은 온도에서 쉽게 소결될 수 있다. 이 낮은 온도는 금속 기판에 직접 소결을 수행하는 것을 상상할 수 있게 한다.

[0029] 그러나, 이러한 증착물이 금속 기판상에 생성될 때 증착물의 두께, 이의 치밀함, 입자 크기에 따라 건조 및/또는 소결 단계 동안 균열이 시작되는 데 도움이 되는 것으로 관찰된다.

[0030] 전기영동 나노입자 증착 기술은 증착물의 치밀함을 증가시켜 더 적은 균열로 저온 소결을 용이하게 하기 위해 사용되었으며; 이는 여러 특허 출원, 예를 들어 WO 2013/064 773호, WO 2013/064 776호, WO 2013/064 777호, 및 WO 2013/064 779호(Fabien Gaben)에 설명되어 있다. 열적 합체는 나노입자 크기가 작을수록, 실제로 바람직하게는 100nm 미만에서, 특히 낮은 온도에서 수행된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0031] 본 발명은 위에서 언급한 종래 기술의 결점을 적어도 부분적으로 개선하고자 한다.

[0032] 보다 구체적으로, 본 발명이 해결하는 문제는 간단하고, 안전하고, 빠르고, 구현하기 쉽고, 저렴한 금속 기판상에 직접 조밀한 세라믹 층을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0033] 본 발명의 목적은 또한 결함 및 구멍을 전혀 또는 거의 포함하지 않는 리튬 이온 배터리에 적합한 조밀한 고체(세라믹) 층을 제조하는 것이다.

[0034] 본 발명의 목적은 또한 높은 이온 전도도, 안정적인 기계적 구조, 우수한 열 안정성 및 긴 수명을 갖는 조밀한 전극 및 조밀한 전해질을 제공하는 것이다.

[0035] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명에 따른 조밀한 전극 또는 조밀한 전해질을 포함하는 배터리, 커패시터, 슈퍼커패시터, 광전지와 같은 전자, 전기 또는 전기기술 장치의 제조 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0036] 본 발명에 따르면, 상기 문제는 1 mAh를 초과하는 커패시턴스를 갖는 리튬 이온 배터리의 제조 방법에 의해 해결되며, 상기 방법은 애노드 및/또는 캐소드 및/또는 전해질일 수 있는 적어도 하나의 조밀 층의 증착을 포함하고, 하기의 단계들을 포함하는 조밀 층을 증착하는 방법에 의해 해결된다:

[0037] - 기판, 및 물질 P의 비응집 나노입자의 현탁액을 공급하는 단계;

[0038] - 물질 P의 1차 나노입자의 현탁액을 사용하여, 상기 기판상에 층을 증착하는 단계;

[0039] - 이에 따라 얻어진 층을 건조하는 단계;

[0040] - 기계적 압축 및/또는 열 처리에 의해 건조된 층을 조밀화하는 단계;를 포함하며,

[0041] 상기 건조 단계 및 조밀화 단계는 동시에 또는 온도 램프 동안 적어도 부분적으로 수행될 수 있다.

[0042] 본 발명의 제 1 목적을 형성하는 상기 방법은, 물질 P의 응집되지 않은 나노입자의 현탁액이 특정 크기 분포를 갖는 물질 P의 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하며, 이는 증착 후 75% 초과의 밀도를 얻을 수 있도록 한다. 상기 크기는 이의 $D_{50}$ 값을 특징으로 한다.

[0043] 이 입자 크기 분포는 다음 중 하나를 얻을 수 있다:

[0044] - 연속적: 이 경우, 물질 P의 나노입자의 표준편차/평균 크기의 비율은 0.6보다 커야 하고, 물질 P의 1차 나노입자의 평균 크기는 50nm 이하여야 하고, 또는

[0045] - 불연속적: 이 경우, 물질 P의 나노입자의 크기 분포는 50nm와 20nm 사이의 제 1 크기 D1의 나노입자와 D1의 나노입자보다 적어도 5배 미만의 제 2 크기 D2의 나노입자를 포함한다. 매우 유리하게는, 크기 D1의 입자는 나노입자의 총 질량의 50 내지 75%를 나타낸다.

[0046] 물질 P의 응집되지 않은 나노입자의 현탁액은 크기 D1의 단분산 현탁액을 사용하여 얻을 수 있고 및/또는 크기 D2의 나노입자 현탁액은 단분산 현탁액을 사용하여 얻을 수 있다.

[0047] 본 발명에 따르면, 고체 및 조밀한 세라믹 층의 증착은 전기영동, 딥-코팅법, 잉크젯 인쇄법, 롤 코팅, 슬롯-다이 코팅, 커튼 코팅 또는 닥터 블레이드 코팅에 의해 수행된다.

[0048] 증착 후, 건조된 층은 구성 나노입자의 입도 분포로 인해 75% 초과의 밀도를 갖는다. 이 밀도는 기계적 압축 및/또는 열처리에 의해 건조된 층을 조밀화하는 단계에 의해 더 증가될 수 있다.

[0049] 본 발명의 제 2 목적은 1 mAh를 초과하는 커패시턴스를 갖는 배터리(및 바람직하게는 1 mAh를 초과하는 커패시턴스를 갖는 리튬 이온 배터리)의 조밀 층으로서, 상기 조밀 층은 본 발명에 따른 방법으로 얻어질 수 있다. 상기 조밀 층은 특히 애노드 층, 캐소드 층 및/또는 전해질 층으로부터 선택될 수 있다.

[0050] 본 발명의 제 3 목적은, 이 방법에 의해 얻어질 수 있는, 1 mAh를 초과하는 커패시턴스를 갖는 리튬 이온 배터리이다. 따라서, 상기 배터리는 애노드 층, 캐소드 층 및/또는 전해질 층일 수 있는 적어도 하나의 조밀 층을

포함한다.

[0051] 이러한 조밀 애노드 층 및/또는 이러한 조밀 캐소드 층은 약 1 ㎛ 내지 약 50 ㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0052] 일 실시형태에서, 상기 리튬 이온 배터리는 본 발명에 따른 조밀 층인 애노드 및 캐소드를 포함한다.

[0053] 제 1 실시형태에서, 전해질 층은 또한 본 발명에 따른 조밀 층일 수 있다. 제 2 실시형태에서, 상기 배터리는 상기 애노드와 상기 캐소드를 분리하는 다공성 분리막을 포함하며; 이러한 다공성 분리막은 액체 전해질에 의해 침투된다. 이러한 전해질 층 또는 이러한 분리막은 유리하게는 약 1 ㎛ 내지 약 25 ㎛, 바람직하게는 약 3 ㎛ 내지 약 10 ㎛의 두께를 갖는다.

[0054] 추가 실시형태에서, 그의 전해질 층만이 본 발명에 따른 조밀 층이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0055] 본 문서의 범위 내에서 입자의 크기는 최대 치수로 정의된다. 용어 "나노입자(nanoparticle)"는 100nm 이하의 치수 중 적어도 하나를 갖는 나노미터 크기의 임의의 입자 또는 물체를 나타낸다. 이 크기 D는 여기에서 크기 $D_{50}$로 표시된다.

[0056] 여기에서 "나노입자(nanoparticle)"라는 용어는 여러 1차 입자의 집합 또는 응집에 의해 형성된 입자와 대조적으로 1차 입자를 나타내는 데 사용된다. 이러한 응집체는 분산 작업, 예를 들어 분쇄 또는 초음파 처리에 의해 나노입자(여기서 이해되는 의미에서)로 감소될 수 있다.

[0057] 층의 밀도는 여기서 상대적인 값(예: 퍼센트)으로 표시되며, 이는 층의 실제 밀도(여기서 $d_{층}$으로 지정)와 구성 고체 물질의 이론적인 밀도(여기서 $d_{이론적}$으로 지정됨)를 비교하여 얻는다. 따라서 퍼센트로 표시되는 층의 다공성은 다음과 같이 결정된다: 다공성 [%] = $[(d_{이론적}-d_{층})/d_{이론적}]$ x 100.

[0058] 본 발명에 따르면, 나노입자의 크기가 특정 유형의 입자 크기 분포를 갖는, 나노입자 현탁액을 사용하여 층을 증착하는 방법에 의해 문제가 해결된다.

[0059] 본 발명의 필수적인 양태 중 하나에 따르면, 특정 나노입자 크기 분포를 나타내는 나노입자 현탁액이 사용되어, 소결 전 나노입자 증착 밀도를 상당히 증가시킨다.

[0060] 소결 전에 가능한 가장 컴팩트한 증착을 얻으면 수축과 균열 위험을 줄일 수 있다. 가능한 가장 컴팩트한 증착을 얻기 위해서는, 나노입자 크기 분포를 완벽하게 제어할 뿐만 아니라 응집 없이 이러한 나노입자의 가능한 가장 컴팩트한 증착을 가질 필요가 있다.

[0061] 이러한 컴팩트한 증착을 얻기 위해, 묽은 현탁액의 전기영동 증착 기술을 사용하거나 실제로 잉크, 딥-코팅, 커튼 코팅, 닥터 블레이드, 슬롯 다이, 등에 의한 이러한 다분산 나노입자의 응집되지 않은 농축 현탁액의 증착 기술을 사용할 수 있다. 이러한 농축된 현탁액을 얻기 위해서는 나노입자 사이의 응집 현상을 방지하기 위해 유기 리간드(예: PVP 유형)인 안정화제의 사용이 필요하다. 이러한 리간드는 소결 열처리 시작 시 제거될 것이고: 일반적으로 소결 전에 이러한 모든 유기 화합물을 제거하기 위해 중간 열 램프가 완료된다.

[0062] 증착에 사용되는 현탁액의 점도는 본질적으로 액상(용매)의 특성, 입자의 크기, 및 그 농도(건조 추출물로 표현)에 따라 다르다. 현탁액의 점도와 증착 방법의 매개변수(특히 액체의 이동 속도 또는 통과 속도)는 증착의 두께를 결정한다. 증착 기술에 내재된 이러한 매개변수에 따라, 딥-코팅, 커튼 코팅, 또는 슬롯 다이 코팅에 일반적으로 사용되는 점도는 광범위하게 변할 수 있으며 20℃에서 측정된 약 20 cP와 약 2000 cP 사이에 위치된다. 증착을 수행하도록 의도된 콜로이드 현탁액은, 점도에 관계없이, 종종 "잉크(ink)"로 지칭된다.

[0063] 이러한 유기 화합물이 제거되면, 나노 입자가 접촉하여 통합 공정을 시작한다. 나노 입자의 표면은 접점에서 함께 용접되고; 이 현상을 "넥킹(necking)"(목부 형성)으로 공지된다. 소결 동안, 용접 구역이 된 이러한 접촉점은 증착의 초기 다공성에 의해 남겨진 공극을 채울 때까지 확산에 의해 증가할 것이다. 이러한 공극을 채우는 것이 수축의 원인이다.

[0064] 또한, 균열이 없는 금속 기판에 생성된 두꺼운 증착물에서 15% 미만, 바람직하게는 10% 미만의 최종 다공률을 얻기 위해서, 나노미터 효과를 유지하면서 초기 나노입자 증착의 컴팩트를 최대화할 필요가 있으며, 이는 통합 온도를 낮추고 금속 기판 사용과 호환되도록 유지하는 것을 가능하게 한다.

[0065] 본 발명에 따르면, 평균 나노입자 크기가 100nm를 초과하지 않는 콜로이드성 나노입자 현탁액이 사용된다. 더욱

이 이러한 나노입자는 비교적 넓은 크기 분포를 갖는다. 이 크기 분포가 대략적인 가우스 분포(Gaussian distribution)를 관찰하면, 나노입자의 평균 반경에 대한 표준 편차의 비율(시그마/$R_{평균}$)은 0.6보다 커야 한다.

[0066] 소결 전 초기 증착의 이러한 컴팩트성을 증가시키기 위해, 2개의 나노입자 크기 집단의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 이 경우 최대 분포의 평균 직경은 100nm를 초과하지 않아야 하며, 바람직하게는 50nm를 초과하지 않아야 한다. 가장 큰 나노입자의 이 제 1 집단은 0.6 미만의 시그마/$R_{평균}$ 비율로 더 좁은 크기 분포를 가질 수 있다. "큰(large)" 나노입자의 이 집단은 증착의 건조 추출물의 50%와 75% 사이를 나타내야 한다(증착에서 나노입자의 총 질량에 대한 질량 백분율로 표시됨). 제 2 나노입자 집단은 결과적으로 증착의 건조 추출물의 50%와 25% 사이를 나타낼 것이다(증착에서 나노입자의 총 질량에 대한 질량 백분율로 표시됨). 이러한 제 2 집단의 입자 평균 직경은 가장 큰 나노입자 집단의 평균 직경보다 적어도 5배 작아야 한다. 가장 큰 나노입자의 경우, 이 제 2 집단의 크기 분포는 더 좁을 수 있고 잠재적으로 0.6 미만의 시그마/$R_{평균}$ 비율을 가질 수 있다. 제 2 집단의 평균 직경은 가장 큰 나노입자 집단의 적어도 15분의 1, 바람직하게는 적어도 12분의 1인 것이 바람직하고; 이는 증착 후 층의 조밀화를 용이하게 한다.

[0067] 어떤 경우든 두 집단은 생산된 잉크에서 응집을 보여야 한다. 또한, 이러한 나노입자는 리간드 또는 유기 안정제의 존재하에 유리하게 합성되어 나노입자의 집합 또는 응집을 방지할 수 있다.

[0068] 습식 나노그라인딩에 의한 콜로이드 현탁액의 제조는 비교적 넓은 크기 분포를 얻는 것을 가능하게 한다. 그러나, 기초 물질의 성질, 그 "취약성(fragility)", 환원 계수가 적용됨에 따라, 1차 나노 입자가 손상되거나 비정질화될 수 있다.

[0069] 리튬 이온 배터리 제조에 사용되는 물질은 특히 민감하며, 결정 상태 또는 화학적 조성의 약간의 변형으로 인해 전기화학적 성능이 저하된다. 또한, 이러한 유형의 적용을 위해, 원하는 1차 나노입자 크기로 용매열(solvothermal) 또는 수열(hydrothermal) 유형 방법에 따라 침전에 의해 직접 현탁액으로 제조된 나노입자를 사용하는 것이 바람직하다.

[0070] 침전에 의해 나노입자를 합성하는 이러한 방법은 감소된 크기 분포와 함께 균질한 크기, 양호한 결정도 및 순도의 1차 나노입자를 얻는 것을 가능하게 한다. 이러한 방법으로 잠재적으로 10nm 미만의 매우 작은 입자 크기 및 집합되지 않은 상태로를 얻을 수도 있다. 이를 위해서는, 합성 동안 응집체, 집합체의 형성을 방지하기 위해 합성 반응기에 리간드를 직접 첨가하는 것이 필요하다. 예를 들어, PVP를 사용하여 이 기능을 수행할 수 있다.

[0071] 침전에 의해 얻어진 비응집 나노입자 크기 분포가 상대적으로 좁기 때문에, 소결 전 증착의 압축성을 최대화하기 위해 위에서 설명한 규칙에 따라 2개의 크기 분포를 혼합하는 콜로이드 현탁액 제조 전략을 선호하는 것이 필요하다. 이것은 소결 후에 금속 기판에 직접적으로 상대적으로 두꺼운 증착물을 생성하는 것을 가능하게 할 것이며, 사용된 나노입자의 작은 크기로 인해 상대적으로 낮은 온도에서 유지될 소결 열처리 동안 균열의 위험이 거의 또는 전혀 없다.

[0072] 바이모달 나노입자 현탁액(bimodal nanoparticle suspension)은 그 다음 저온 열처리에 의해 조밀화되고 특히 예를 들어 리튬 이온 배터리와 같은 전기화학 장치에서 전극 또는 전해질로 사용하기에 적합한 컴팩트한 층을 증착하는 데 사용된다. 이러한 층을 증착하기 위해 다양한 방법, 특히 전기영동, 잉크젯 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅, 딥-코팅, 슬롯 다이 증착을 사용할 수 있다. 이러한 방법은 간단하고 안전하며 구현하기 쉽고 산업화되어 균질한 최종의 조밀 층을 얻을 수 있다.

[0073] 전기 영동은 높은 증착 속도로 넓은 표면적에 균일한 층을 증착하는 것을 가능하게 한다. 코팅 기술, 특히 딥-코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅 또는 닥터 블레이드 코팅은 코팅에 의한 증착 동안 욕조 조성이 일정하게 유지되기 때문에 전기 영동과 관련된 욕조 관리를 단순화할 수 있다. 잉크젯 프린팅 증착은 국부적인 증착을 가능하게 한다.

[0074] 두꺼운 층에 그리고 단일 단계로 생산된 조밀한 전극과 전해질은 바이모달 또는 다분산 나노입자 현탁액을 사용하여 위에서 언급한 방법으로 얻을 수 있다.

[0075] 본 발명에 따른 방법은 이론 밀도의 적어도 90%, 바람직하게는 이론 밀도의 적어도 95%, 훨씬 더 바람직하게는 이론 밀도의 적어도 96%, 및 최적의 이론 밀도의 적어도 97%의 밀도를 갖는 조밀 층을 제조하는 것을 가능하게 하고, 나머지는 닫힌 기공으로 구성된 잔류 기공으로 구성된다.

[0076] 이제 본 발명에 따른 조밀한 전극의 실시예가 비제한적인 예로서 설명되고; 이 설명에서, 본 발명에 따른 방법

의 특정 세부사항에 대한 보다 심층적인 설명이 제공된다.

[0077] 집전체의 성질(Nature of the current collector)

[0078] 일반적으로, 본 발명에 따른 조밀한 전극을 사용하는 배터리에서 집전체로 작용하는 기판은 금속, 예를 들어 금속 시트이다. 이것은 이 기판에 증착된 층에 적용될 열 또는 열기계적 처리의 온도를 견딜 수 있도록 선택되어야 하며 이 온도는 상기 층의 화학적 특성에 따라 달라진다. 기판은 바람직하게는 티타늄, 몰리브덴, 크롬, 텅스텐, 구리, 니켈 또는 스테인리스강 또는 선행하는 원소 중 적어도 하나를 함유하는 임의의 합금으로 제조된 스트립으로부터 선택된다.

[0079] 일반적으로, 금속 시트는 특히 금, 백금, 팔라듐, 티타늄, 몰리브덴, 텅스텐, 크롬 또는 이들 금속 중 적어도 하나 또는 그 초과를 대부분 함유하는 합금으로부터 선택된 귀금속 층, 또는 ITO 유형의 전도성 물질(확산 장벽 역할도 하는 장점이 있음)의 층으로 코팅될 수 있다.

[0080] 이 예에서는, 두께가 10미크론인 316L 유형 스테인리스강 시트를 사용할 것이다.

[0081] 딥-코팅에 의한 조밀한 전극 층의 증착(Deposition of a dense electrode layer by dip-coating)

[0082] 일반적으로, 이 전극 층은 집전체의 금속 표면, 또는 다른 조밀하거나 다공성의 무기 층, 예를 들어 조밀한 전해질 층 또는 다공성 분리막 상에 증착될 수 있다.

[0083] 사용된 나노 입자의 화학적 성질에 관계없이, 딥-코팅 방법으로 바이모달 나노 입자를 증착할 수 있으며; 분명히, 위에서 언급한 다른 증착 기술도 사용될 수 있다.

[0084] 예를 들어 $Li_4Ti_5O_{12}$의 조밀한 세라믹 증착을 생성하기 위해, 2개의 다른 크기의 나노 입자로 구성된 잉크를 생산할 수 있으며, $Li_4Ti_5O_{12}$로 만든 양극의 경우 약 5nm의 $Li_4Ti_5O_{12}$ 나노 입자가 당열 경로에 의해 합성된다(M. Odziomek, F. Chaput 등, J Sol-Gel Sci Technol 89, 225-233 (2019)에 게시된, 논문 "당열 경로 및 $^7$LinmR 구조 조사에 의해 제조된 나노 구조 LTO의 미세 구조에 대한 합성 매개변수의 영향(*Impact of the Synthesis Parameters on the microstructure of nano-structured LTO prepared by glycothermal routes and $^7$LinmR structural investigations*)"참조). 이 합성에 리간드가 추가되어 나노입자 응집을 제한한다. 직경 5nm의 이러한 나노 입자는 30nm의 입자 크기를 갖는 열수 합성에 의해 얻은 $Li_4Ti_5O_{12}$ 나노 입자와 결합된다.

[0085] 이러한 나노 입자는 에탄올에서 70 질량%의 30nm 입자 및 잉크 내의 30 질량%의 5nm 나노 입자와 15% 전체 건조 추출물이 초음파에 의해 혼합, 분산되고 안정화제로 PVP를 포함한다. 각각의 딥-코팅 패스는 상대적으로 제한된 두께의 층만 생성하고; 젖은 층은 건조되어야 한다. 원하는 최종 두께의 층을 얻기 위해, 층을 건조시키는 단계가 뒤따르는 딥-코팅 증착 단계를 필요한 만큼 반복할 수 있다.

[0086] 이러한 연속적인 딥-코팅/건조 단계는 시간이 많이 걸리지만, 딥-코팅 증착 방법은 간단하고 안전하며 구현이 쉽고 산업화되어 균일하고 컴팩트한 최종 층을 얻을 수 있는 방법이다.

[0087] 증착된 층의 처리 및 특성(Treatment and properties of the deposited layers)

[0088] 일반적으로, 딥-코팅으로 증착된 층은 건조되어야 한다. 일단 건조되면, 열처리는 2단계로 수행된다. 제 1 단계에서는, 그 안에 포함된 모든 유기 화합물을 하소하기 위해 400℃에서 10분 동안 증착을 유지한다. 그런 다음 처리 온도를 550℃로 증가시키고 이 온도에서 1시간 동안 유지하여 증착의 강화를 얻는다.

[0089] 나노입자의 물질 선택은 분명히 목표로 하는 전기화학, 전기 또는 전자 장치에 증착된 층의 기능에 따라 달라진다. 일반적으로, 본 발명에 사용된 나노입자는 무기 및 비금속이며 나노입자는 유기 기능화 층("코어-쉘(core-shell)" 유형 입자)으로 코팅될 수 있으며; 이것은 이하에서 설명될 것이다. 유기층으로 코팅된 이들 입자는 여기에서 "무기 입자(inorganic particles)"라는 용어에 포함된다.

[0090] 본 발명에 따른 층이 배터리, 특히 리튬 이온 배터리의 캐소드로서 기능하는 경우, 이는 예를 들어 캐소드 물질이 하기로부터 선택되는 물질 P로부터 제조될 수 있다:

[0091] - 산화물 $LiMn_2O_4$, $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ 여기서 $0 < x < 0.15$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$, $LiMn_{1,5}Ni_{0,5-x}X_xO_4$ 여기서 X는 Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd에서 선택되고, Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb와 같은 기타 희토류 및 여기서 $0 < x < 0.1$, $LiMn_{2-x}M_xO_4$, 여기서 M = Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti,

Sn, As, Mg 또는 이들 화합물의 혼합물 및 여기서 0 < x < 0,4, $LiFeO_2$, $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, $LiAl_xMn_{2-x}O_4$ 여기서 0 ≤ x < 0.15, $LiNi_1/_xCo_1/_yMn_{1/z}O_2$ 여기서 x+y+z =10;

[0092] - 인산염 $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$, $LiCoPO_4$, $LiNiPO_4$, $Li_3V_2(PO_4)_3$; 화학식 $LiMM'PO_4$의 인산염, 여기서 M 및 M'(M≠M')는 Fe, Mn, Ni, Co, V로부터 선택됨;

[0093] - 다음 칼코게나이드의 모든 리튬화 형태: $V_2O_5$, $V_3O_8$, $TiS_2$, 티타늄 옥시황화물($TiO_ySz$ 여기서 z=2-y 및 0.3 ≤ y ≤ 1), 텅스텐 산황화물($WO_ySz$ 여기서 0.6 < y < 3 및 0.1< z < 3), CuS, $CuS_2$, 바람직하게는 0 < x ≤ 2인 경우 $Li_xV_2O_5$, 0 < x ≤ 1.7인 경우 LixV308, 0 < x ≤ 1인 경우에 $Li_xTiS_2$, 티타늄 및 리튬 옥시황화물 $Li_xTiO_ySz$, 여기서 z = 2-y, 0.3 ≤ x, y ≤ 1일 때, $Li_xWO_ySz$, $Li_xCuS$, $Li_xCuS_2$.

[0094] 본 발명에 따른 층이 배터리, 특히 리튬 이온 배터리의 애노드로서 기능하는 경우, 이는 예를 들어 애노드 물질이 하기로부터 선택되는 물질 P로부터 제조될 수 있다:

[0095] - 탄소나노튜브, 그래핀, 흑연;

[0096] - 리튬화된 인산철(전형적인 화학식 LiFePO4);

[0097] - 혼합된 규소 및 주석 산질화물(전형적인 화학식 $Si_aSn_bO_yN_z$, 여기서 a>0, b>0, a+b≤2, 0<y≤4, 0<z≤3)(SiTON으로도 공지됨), 특히 $SiSn_{0,87}O_{1,2}N_{1,72}$; 뿐만 아니라 전형적인 화학식 $Si_aSn_bC_cO_yN_z$의 산질화물-탄화물(여기서 a > 0, b > 0, a+b≤2, 0 < c < 10, 0 < y < 24, 0 < z < 17);

[0098] - $Si_xN_y$ 유형의 질화물(특히 x=3 및 y=4인 경우), $Sn_xN_y$(특히 x=3 및 y=4인 경우), $Zn_xN_y$(특히 x=3 및 y=2인 경우), $Li_{3-x}M_xN$ (여기서 M=Co의 경우 0 ≤ x ≤ 0.5, M=Ni의 경우 0 ≤ x ≤ 0.6, M=Cu의 경우 0 ≤ x ≤ 0.3); $Si_{3-x}M_xN_4$ 여기서 M은 Co 또는 Fe이고 0 ≤ x ≤ 3이다.

[0099] - 산화물 $SnO_2$, SnO, $Li_2SnO_3$, $SnSiO_3$, $Li_xSiO_y$ (x >= 0 및 2 > y > 0), $Li_4Ti_5O_{12}$, $TiNb_2O_7$, $Co_3O_4$, $SnB_{0,6}P_{0,4}O_{2,9}$ 및 $TiO_2$,

[0100] - 0 질량% 내지 10 질량%의 탄소, 바람직하게는 그래핀 및 탄소 나노튜브로부터 선택되는 탄소를 포함하는 복합 산화물 $TiNb_2O_7$,

[0101] - 일반 화학식 $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$의 화합물, 여기서 $M^1$ 및 $M^2$는 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 그룹에서 선택된 적어도 하나의 원소이고, $M^1$ 및 $M^2$는 임의로 서로 동일하거나 상이하고, 여기서 $M^3$은 적어도 하나의 할로겐이고, 여기서 0 ≤ w ≤ 5, 0 ≤ x < 1, 0 ≤ y < 2 및 0 < z ≤ 0.3.

[0102] 본 발명에 따른 층이 배터리, 특히 리튬 이온 배터리에서 전해질로서 기능하는 경우, 이는 예를 들어 하기로부터 선택된 전해질 물질인 물질 P로부터 제조될 수 있다:

[0103] - 화학식 $Li_dA^1_xA^2_y(TO_4)_z$ 의 석류석, 여기서 $A^1$은 산화도 +II의 양이온을 나타내며, 바람직하게는 Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gd이며, $A^2$는 +III의 산화도의 양이온, 바람직하게는 Al, Fe, Cr, Ga, Ti, La를 나타내고; $(TO_4)$는 음이온을 나타내고, 여기서 T는 산소 원자에 의해 형성된 사면체의 중심에 위치한 산화도 +IV의 원자이고, $TO_4$는 유리하게는 규산염 또는 지르코네이트 음이온을 나타내며, 산화도 +IV의 원소 T는 Al, Fe, As, V, Nb, In, Ta와 같은 산화도 +III 또는 +V의 원자로 대체될 수 있고; d는 2와 10 사이, 바람직하게는 3과 9 사이, 더욱 더 바람직하게는 4와 8 사이이며; x는 2.6 내지 3.4(바람직하게는 2.8 내지 3.2)이고; y는 1.7 내지 2.3(바람직하게는 1.9 내지 2.1)이고 z는 2.9 내지 3.1;

[0104] - 석류석으로서, 바람직하게는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$; $Li_6La_2BaTa_2O_{12}$; $Li_{5,5}La_3Nb_{1,75}In_{0.25}O_{12}$; $Li_5La_3M_2O_{12}$여기서 M = Nb 또는 Ta 또는 이 2개의 화합물의 혼합물이고; $Li_{7-x}Ba_xLa_{3-x}M_2O_{12}$ 여기서 0 ≤ x ≤ 1이고 M = Nb 또는 Ta 또는 2개의 화합물의 혼합물이고; $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ (여기서 0 ≤ x ≤ 2이고 M = Al, Ga 또는 Ta 또는 이들 화합물 중 2개

또는 3개의 혼합물);로부터 선택됨;

[0105] - 리튬화 인산염, 바람직하게는 NaSICON 유형의 리튬화 인산염, $Li_3PO_4$; $LiPO_3$; "LASP"로 지칭되는 $Li_{1.2}Zr_{1.9}Ca_{0.1}(PO_4)_3$; $LiZr_2(PO_4)_3$; $Li_{1+3x}Zr_2(P_{1-x}Si_xO_4)_3$ 여기서 $1.8 < x < 2.3$; $Li_{1+6x}Zr_2(P_{1-x}B_xO_4)_3$ 여기서 $0 \leq x \leq 0.25$; $Li_3(Sc_{2-x}M_x)(PO_4)_3$ 여기서 M=Al 또는 Y이고 $0 \leq x \leq 1$이고; $Li_{1+x}M_x(Sc)_{2-x}(PO_4)_3$ 여기서 M = Al, Y, Ga 또는 세 화합물의 혼합물 및 $0 \leq x \leq 0.8$; $Li_{1+x}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}(PO_4)_3$ 여기서 $0 \leq x \leq 0.8$; $0 \leq y \leq 1$ 및 M= Al 또는 Y 또는 2개의 화합물의 혼합물; $Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(PO_4)_3$ 여기서 M = Al, Y 또는 두 화합물의 혼합물 및 $0 \leq x \leq 0.8$; $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 여기서 $0 \leq x \leq 1$은 "LATP"라고 지칭되고; 또는 $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ 여기서 $0 \leq x \leq 1$은 "LAGP"로 지칭되고; 또는 $Li_{1+x+z}M_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}Si_zP_{3-z}O_{12}$ 여기서 $0 \leq x \leq 0.8$ 및 $0 \leq y \leq 1.0$ 및 $0 \leq z \leq 0.6$이고 M= Al, Ga 또는 Y 또는 이들 화합물의 2 또는 3의 혼합물; $Li_{3+y}(Sc_{2-x}M_x)Q_yP_{3-y}O_{12}$ 여기서 M = Al 및/또는 Y 및 Q = Si 및/또는 Se, $0 \leq x \leq 0.8$ 및 $0 \leq y \leq 1$; 또는 $Li_{1+x+y}M_xSc_{2-x}Q_yP_{3-y}O_{12}$ 여기서 M = Al, Y, Ga 또는 3개의 화합물의 혼합물 및 Q = Si 및/또는 Se, $0 \leq x \leq 0.8$ 및 $0 \leq y \leq 1$; 또는 $Li_{1+x+y+z}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}Q_zP_{3-z}O_{12}$ 여기서 $0 \leq x \leq 0.8$ , $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0.6$ 여기서 M = Al 또는 Y 또는 2개의 화합물의 혼합물 및 Q = Si 및/또는 Se; 또는 $Li_{1+x}Zr_{2-x}B_x(PO_4)_3$, 여기서 $0 \leq x \leq 0.25$; 또는 $Li_{1+x}Zr_{2-x}Ca_x(PO_4)_3$ 여기서 $0 \leq x \leq 0.25$; 또는 $Li_{1+x}M^3{}_xM_{2-x}P_3O_{12}$ 여기서 $0 \leq x \leq 1$이고 $M^3$= Cr, V, Ca, B, Mg, Bi 및/또는 Mo, M = Sc, Sn, Zr, Hf, Se 또는 Si, 또는 이들의 화합물의 혼합물; 또는 $Li_{1+2x}Ca_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서 $0 \leq x \leq 0.25$);로부터 선택됨;

[0106] - 리튬화 붕산염, 바람직하게는 $Li_3(Sc_{2-x}M_x)(BO_3)_3$ 여기서 M은 Al 또는 Y이고 $0 \leq x \leq 1$; $Li_{1+x}M_x(Sc)_{2-x}(BO_3)_3$ 여기서 M = Al, Y, Ga 또는 3개의 화합물의 혼합물 및 $0 \leq x \leq 0.8$; $Li_{1+x}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}(BO_3)_3$ 여기서 $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1$ 및 M= Al 또는 Y; $Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(BO_3)_3$ 여기서 M = Al, Y 또는 2개의 화합물의 혼합물 및 $0 \leq x \leq 0.8$; $Li_3BO_3$, $Li_3BO_3$-$Li_2SO_4$, $Li_3BO_3$-$Li_2SiO_4$, $Li_3BO_3$-$Li_2SiO_4$-$Li_2SO_4$;로부터 선택됨;

[0107] - 바람직하게는 $Li_3PO_{4-x}N_{2x/3}$, $Li_4SiO_{4-x}N_{2x/3}$, $Li_4GeO_{4-x}N_{2x/3}$ 여기서 $0 < x < 4$ 또는 $Li_3BO_{3-x}N_{2x/3}$ 여기서 $0 < x < 3$으로부터 선택되는 산질화물;

[0108] - $Li_xPO_yN_z$ 형태의 "LiPON"으로 지칭되는 리튬 및 산질화인을 기반으로 하는 리튬화된 화합물, 여기서 $x \sim 2.8$ 및 $2y+3z \sim 7.8$ 및 $0.16 \leq z \leq 0.4$, 특히 $Li_{2.9}PO_{3.3}N_{0.46}$, 뿐만 아니라 화합물 $Li_wPO_xN_ySz$ 여기서 $2x+3y+2z = 5 = w$ 또는 화합물 $Li_wPO_xN_yS_z$ 여기서 $3.2 \leq x \leq 3.8$, $0.13 \leq y \leq 0.4$, $0 \leq z \leq 0.2$, $2.9 \leq w \leq 3.3$ 또는 $Li_tP_xAl_yO_uN_vS_w$ 의 형태의 화합물 여기서 $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2.9 \leq t \leq 3.3$, $0.84 \leq x \leq 0.94$, $0.094 \leq y \leq 0.26$, $3.2 \leq u \leq 3.8$, $0.13 \leq v \leq 0.4$, $0 \leq w \leq 0.2$;

[0109] - 각각 "LiPON" 및 LIBON"으로 지칭되는 리튬 인 또는 붕소 산질화물을 기반으로 하는 물질, 선택적으로 규소, 황, 지르코늄, 알루미늄, 또는 알루미늄, 붕소, 황 및/또는 규소의 조합, 리튬 인 산질화물 기반 물질용 붕소;

[0110] - "LiSiPON", 특히 $Li_{1.9}Si_{0.28}P_{1.0}O_{1.1}N_{1.0}$으로 지칭되는 리튬, 인, 및 실리콘 산질화물을 기반으로 하는 리튬화 화합물;

[0111] - LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, thio-LiSiCON, LiPONB 유형의 리튬 산질화물(여기서 B, P, 및 S는 각각 붕소, 인, 및 황을 나타냄);

[0112] - $(1-x)LiBO_2$-$xLi_2SO_4$ 여기서 $0.4 \leq x \leq 0.8$과 같은 LiBSO 유형의 리튬 산질화물;

[0113] - 리튬화 산화물, 바람직하게는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 또는 $Li_{5+x}La_3(Zr_x,A_{2-x})O_{12}$ 여기서 A = Sc, Y, Al, Ga 및 $1.4 \leq x \leq 2$ 또는 $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ 또는 $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ 여기서 $0 \leq x \leq 0.16$(LLTO)에서 선택됨;

[0114] - 바람직하게는 $Li_2Si_2O_5$, $Li_2SiO_3$, $Li_2Si_2O_6$, $LiAlSiO_4$, $Li_4SiO_4$, $LiAlSi_2O_6$으로부터 선택되는 실리케이트;

[0115] - 항페로브스카이트형 고체 전해질(anti-perovskite type solid electrolyte)로서, $Li_3OA$ 여기서 A는 할로겐화

물 또는 할로겐화물 혼합물, 바람직하게는 F, Cl, Br, I로부터 선택된 적어도 하나의 원소 또는 이들 원소 중 2개 또는 3개 또는 4개의 혼합물; $Li_{(3-x)}M_{x/2}OA$ 여기서 $0 < x \leq 3$, M a 는 2가 금속, 바람직하게는 Mg, Ca, Ba, Sr 또는 이들 원소 중 2개 또는 3개 또는 4개의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 원소, A는 할로겐화물 또는 할로겐화물 혼합물, 바람직하게는 F, Cl, Br, I로부터 선택된 원소 중 적어도 하나 또는 이들 원소 중 2개 또는 3개 또는 4개의 혼합물; $Li_{(3-x)}M^{3}_{x/3}OA$ 여기서 $0 \leq x \leq 3$, $M^{3}$는 3가 금속, A는 할로겐화물 또는 할로겐화물 혼합물, 바람직하게는 F, Cl, Br, I로부터 선택된 원소들 중 적어도 하나 또는 이러한 요소 중 2개 또는 3개 또는 4개의 혼합물; 또는 $LiCOX_zY_{(1-z)}$, 여기서 X 및 Y는 A와 관련하여 위에서 언급한 할로겐화물이고, $0 \leq z \leq 1$로부터 선택된 항페로브스카이트형 고체 전해질

[0116] - 화합물 $La_{0,51}Li_{0,34}Ti_{2,94}$, $Li_{3,4}V_{0,4}Ge_{0,6}O_4$, $Li_2O$-$Nb_2O_5$, $LiAlGaSPO_4$;

[0117] - $Li_2CO_3$, $B_2O_3$, $Li_2O$, $Al(PO_3)_3LiF$, $P_2S_3$, $Li_2S$, $Li_3N$, $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$, $Li_{3,6}Ge_{0,6}V_{0,4}O_4$, $LiTi_2(PO_4)_3$, $Li_{3,25}Ge_{0,25}P_{0,25}S_4$, $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$, $Li_{1+x}Al_xM_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서, M = Ge, Ti 및/또는 Hf, $0 < x < 1$), $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ (여기서 $0 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y \leq 1$)에 기초한 제제(formulations).

[0118] 코팅된 나노입자의 용도("코어-쉘" 유형)(Use of coated nanoparticles ("core-shell" type))

[0119] 일반적으로 전극용으로 이러한 증착을 만드는 역할을 하는 잉크에 사용되는 나노입자는 코어-쉘 구조를 가질 수도 있다. 실제로, 이렇게 얻어진 조밀한 전극의 성능은 그의 이온 및 전자 전도 특성에 의존할 것이다. 또한, 활성 물질의 나노 입자 표면에 우수한 전자 및/또는 이온 전도 특성을 부여한 무기 물질의 "쉘(shell)"을 적용하는 것이 중요할 수 있다.

[0120] 따라서, 유리한 실시예에서, 코어는 전극 물질(애노드 또는 캐소드)로 형성되고, 쉘은 전기적으로 전도성이면서 리튬 이온의 통과를 방해하지 않는 물질로 형성된다. 예를 들어, 쉘은 리튬 이온이 통과할 수 있을 만큼 충분히 얇은 금속 층, 또는 충분히 얇은 흑연 층, 또는 우수한 전자 전도체이기도 한 이온 전도체의 층에 의해 형성될 수 있다.

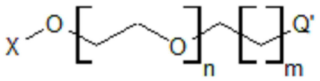
[0121] 코어-쉘 방식은 전해질 제조에도 적용될 수 있다. 따라서, 추가 실시예에서, 본 발명에 따른 방법에 사용되는 나노입자의 코어는 전해질 물질로 형성되고, 쉘은 우수한 이온 전도체인 무기 또는 유기 물질, 특히 리튬 이온으로 형성되며, 우수한 전자 절연체이어야 한다.

[0122] 쉘층이 유기층인 경우, 이 층은 중합체 물질로 이루어지는 것이 바람직하다. 중합체 층은 특히 가단성이라는 이점을 가지며, 이는 이러한 입자를 사용하여 증착된 층의 압축을 용이하게 한다.

[0123] 이제 중합체 쉘을 갖는 무기 나노입자의 제조 방법을 설명한다. 이것은 쉘이 전기 절연체와 이온 전도체여야 하는 전해질 물질의 나노 입자에 특히 적합하다. 여기서 쉘에 의해 코어를 형성하는 무기 나노입자의 "기능화(functionalisation)"라고 하는 이 방법은 나노입자의 표면에 Q-Z 유형 구조를 갖는 분자를 이식하는 단계로 구성되며, 여기서 Q는 분자를 표면에 결합시키는 기능이고, Z는 바람직하게는 PEO 기이다.

[0124] Q 기를 통해, 인산염 또는 포스포네이트 기능과 같은 나노입자의 표면 양이온의 착화 기능이 사용될 수 있다.

[0125] 바람직하게는, 무기 나노입자는 다음 유형의 PEO 유도체에 의해 기능화된다.



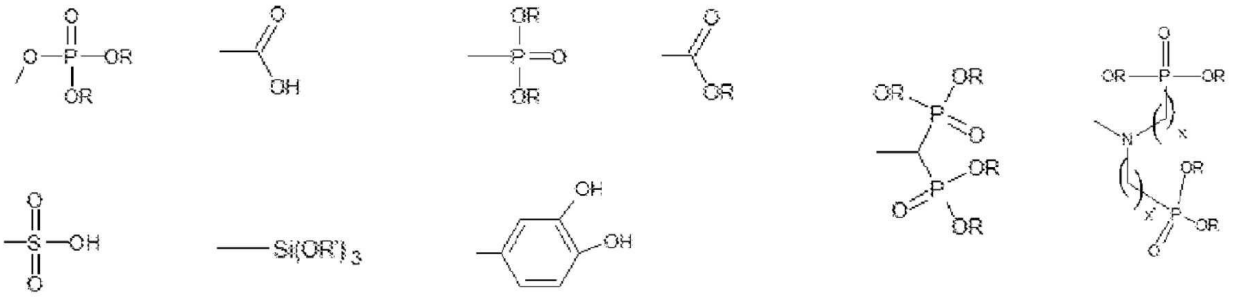

[0126]

[0127] 여기서, X는 알킬 사슬 또는 수소 원자를 나타내고,

[0128] n은 40 내지 10,000(바람직하게는 50 내지 200)이고,

[0129] m은 0과 10 사이이고,

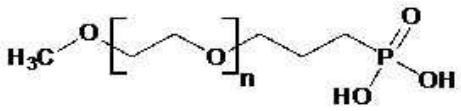
[0130] Q'는 Q의 실시예이며 다음으로 형성된 기에서 선택된 기를 나타낸다:



[0131]

[0132] 여기서, R은 알킬 사슬 또는 수소 원자를 나타내고, R'는 메틸 기 또는 에틸 기를 나타내고, x는 1 내지 5, x'는 1 내지 5이다.

[0133] 보다 바람직하게는, 무기 나노입자는 메톡시-PEO-포스포네이트에 의해 기능화된다:



[0134]

[0135] 여기서 n은 40 내지 10,000, 바람직하게는 50 내지 200이다.

[0136] 유리한 실시예에 따르면, Q-Z(또는 적용 가능한 경우 Q'-Z)의 용액을 전해질 또는 전자 절연체의 전해질 나노입자의 콜로이드 현탁액에 첨가하여 Q(여기서 Q'를 포함함)와 1과 0.01 사이, 바람직하게는 0.1과 0.02 사이의 무기 나노입자(여기서 "NP-C"로 약칭됨)에 존재하는 양이온 세트 사이의 몰비를 얻는다. 1의 몰비 Q/NP-C를 넘어, 분자 Q-Z에 의한 전자 무기 나노입자의 작용화는 상기 나노입자가 완전히 작용화될 수 없도록 입체 크기를 유도하기 쉬우며; 이것은 또한 나노 입자의 크기에 따라 다르다. 0.01 미만의 몰비 Q/NP-C의 경우, 분자 Q-Z는 리튬 이온의 충분한 전도도를 제공하기에 충분한 양이 아닐 수 있고; 이것은 또한 입자 크기에 따라 다르다. 기능화 중에 더 많은 양의 Q-Z를 사용하면 Q-Z가 불필요하게 소모된다.

[0137] 0.1% 내지 50%, 바람직하게는 5% 내지 25%, 더욱 더 바람직하게는 10%의 질량 농도에서 무기 나노입자의 콜로이드 현탁액을 사용하여 무기 나노입자의 기능화를 수행한다. 고농도에서, 가교의 위험이 있고 기능화할 표면에 대한 접근성 부족이 있을 수 있다(침전 위험 또는 제대로 기능하지 않거나 기능화되지 않은 입자의 위험). 바람직하게는, 무기 나노입자는 물 또는 에탄올과 같은 액상에 분산되어 있다.

[0138] 이 반응은 분자 Q-Z를 가용화할 수 있는 임의의 적합한 용매에서 수행될 수 있다.

[0139] 분자 Q-Z에 따르면, 기능화 조건은 온도와 반응 시간, 사용되는 용매를 조정하여 최적화할 수 있다. 전해질 나노입자의 콜로이드 현탁액에 Q-Z의 용액을 첨가한 후, 반응 매체를 0시간 내지 24시간 동안(바람직하게는 5분 내지 12시간 동안, 더욱 더 바람직하게는 0.5시간 내지 2시간 동안) 교반 하에 두어서 적어도 일부, 바람직하게는 모든 분자 Q-Z가 무기 나노입자의 표면에 이식될 수 있다. 기능화는 바람직하게는 20℃ 내지 100℃의 온도에서 가열하면서 수행될 수 있다. 반응 매체의 온도는 기능화 분자 Q-Z의 선택에 맞게 조정되어야 한다.

[0140] 따라서 이러한 기능화된 나노입자는 코어 또는 무기 물질 및 PEO 쉘을 갖는다. 쉘의 두께는 전형적으로 1nm 내지 100nm일 수 있고; 이 두께는 중합체를 산화루테늄($RuO_4$)으로 표지한 후 투과전자현미경으로 측정될 수 있다.

[0141] 유리하게는, 이렇게 기능화된 나노입자는 이어서 연속적인 원심분리 사이클 및 재분산으로 및/또는 접선 여과에 의해 정제된다.

[0142] 기능화된 무기 나노입자를 재분산시킨 후, 현탁액은 원하는 건조 추출물이 얻어질 때까지 임의의 적합한 수단에 의해 재농축될 수 있다.

[0143] 유리하게는, PEO로 기능화된 무기 나노입자 현탁액의 건조 추출물은 40% 초과(부피 기준)의 고체 전해질 물질, 바람직하게는 60% 초과, 훨씬 더 바람직하게는 70% 초과의 고체 전해질 물질을 포함한다.

[0144] 증착 후 유기 코어-쉘 유형 나노입자로 생성된 층의 조밀화는 적합한 수단에 의해 수행될 수 있으며, 바람직하

게는:

[0145] a) 임의의 기계적 수단, 특히 기계적 압축, 바람직하게는 단축 압축;

[0146] b) 열압축, 즉 가압 열처리에 의해 수행될 수 있다. 최적의 온도는 증착된 물질의 화학적 조성에 밀접하게 의존하며, 또한 입자 크기와 층의 조밀함에 의존한다. 증착된 입자의 산화 및 표면 오염을 방지하기 위해 제어된 분위기를 유지하는 것이 바람직하다.

[0147] 유리하게는, 압축은 제어된 분위기에서 주변 온도와 사용된 중합체(전형적으로 PEO)의 융점 사이의 온도에서 수행되며; 열압축은 주위 온도(약 20℃)와 약 300℃ 사이의 온도에서 수행될 수 있고; 그러나 PEO 분해를 방지하기 위해 200℃(또는 더욱 바람직하게는 100℃)를 초과하지 않는 것이 바람직하다.

[0148] 위에서 언급했듯이, 유기 껍질의 장점 중 하나는 쉘의 가단성이고; PEO는 예를 들어 비교적 낮은 압력에서 쉽게 변형 가능한 중합체이다. 따라서, PEO와 같은 중합체에 의해 기능화된 전해질 또는 전자 절연체의 나노입자의 치밀화는 기계적 압축(기계적 압력의 인가)에 의해서만 얻을 수 있다. 유리하게는, 압축은 10 MPa 내지 500 MPa, 바람직하게는 50 MPa 내지 200 MPa의 압력 범위 및 20℃ 내지 200℃ 정도의 온도에서 수행된다.

[0149] 계면에서, PEO는 무정형이며 고체 전해질 입자 사이의 우수한 이온 접촉을 보장한다. 따라서 PEO는 액체 전해질이 없는 경우에도 리튬 이온을 전도할 수 있으며; PEO는 동시에 전자 절연체이다. PEO는 저온에서 리튬 이온 배터리의 조립을 선호하므로 전해질과 전극 사이의 계면에서 상호확산의 위험을 제한한다.

[0150] 리튬 이온 배터리에서, 조밀화 후 얻어진 전해질 층은 그 특성을 감소시키지 않으면서 배터리의 두께 및 중량을 제한하기 위해 10㎛ 미만, 바람직하게는 6㎛ 미만, 바람직하게는 5㎛ 미만의 두께를 가질 수 있다.

[0151] 메조포러스 층을 또한 포함하는 배터리에 층을 증착하기 위한 본 발명에 따른 방법의 용도

[0152] 본 발명에 따른 방법은 1 mAh를 초과하는 커패시턴스를 갖는 리튬 이온 배터리에서 무기 조밀 층을 증착하는 것을 가능하게 한다. 이들 장치에서, 상기 조밀 층은 애노드 또는 캐소드 또는 전극의 기능을 수행할 수 있고, 상기 배터리는 본 발명에 따른 여러 무기 조밀 층을 포함할 수 있다. 이러한 배터리는 "전고체(all-solid-state)" 유형일 수 있으며, 조밀 층은 매우 낮은 다공성만을 갖는다. 본 발명의 변형예에 따라, 배터리는 또한 적어도 하나의 다공성 무기 층을 포함한다.

[0153] 본 발명의 이러한 변형에 따라, 바람직하게는 메조포러스인 "다공성 무기 층(porous inorganic layer)"은 바람직하게는 전기영동, 바람직하게는 잉크젯 인쇄 및 플렉소 인쇄로부터 선택되는 인쇄 방법, 및 바람직하게는 나노입자 집합체 또는 응집체의 현탁액을 사용하는, 바람직하게는 나노입자 응집체를 함유하는 농축 현탁액을 사용하는 롤 코팅, 커튼 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 슬롯-다이 코팅, 딥-코팅으로부터 바람직하게 선택되는 코팅 방법에 의해 형성된 그룹으로부터 선택되는 방법으로 증착될 수 있다.

[0154] 보다 구체적으로, 평균 1차 직경($D_{50}$)이 2nm 내지 100nm, 바람직하게는 2nm 내지 60nm인 적어도 하나의 무기 물질의 나노입자의 집합체 또는 응집체를 포함하는 콜로이드 현탁액이 사용되며, 상기 집합체 또는 응집체는 전형적으로 50nm 내지 300nm(바람직하게는 100nm 내지 200nm)의 평균 직경($D_{50}$)을 갖는다. 그런 다음 이렇게 얻은 층을 건조하고 가압 및/또는 가열에 의해 층을 고화시켜 다공성 층, 바람직하게는 메조포러스 및 무기질 층을 얻는다. 이 방법은 전해질 물질로 형성된 나노입자에 특히 유리하다.

[0155] 메조포러스 층은 본 발명에 따른 방법으로 증착된 조밀 층 상에 증착될 수 있거나, 상기 조밀 층은 상술된 방법으로 제조된 상기 메조포러스 층 상에 증착된다.

[0156] 상기 다공성 층이 그 전해질 기능을 수행할 수 있도록, 이동성 양이온 캐리어 액체로 함침되어야 하며; 리튬 이온 배터리의 경우, 이 양이온은 리튬 양이온이다. 이 리튬 이온 캐리어 상은 바람직하게는 아래와 같이 형성된 그룹에서 선택되며:

[0157] o 적어도 하나의 비양성자성 용매 및 적어도 하나의 리튬 염으로 구성된 전해질;

[0158] o 적어도 하나의 이온성 액체 또는 이온성 다액체 및 적어도 하나의 리튬 염으로 구성된 전해질;

[0159] o 적어도 하나의 비양성자성 용매 및 적어도 하나의 이온성 액체 또는 이온성 다액체 및 적어도 하나의 리튬 염의 혼합물;

[0160] o 적어도 하나의 리튬 염을 첨가함으로써 이온 전도체를 제공하는 중합체; 및

[0161] o 중합체 상 또는 메조포러스 구조에서 액체 전해질을 첨가하여 이온 전도체를 제공하는 중합체,

[0162] 상기 중합체는 바람직하게는 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리디메틸실록산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), PVDF-헥사플루오로프로필렌으로 형성된 그룹에서 선택된다.

[0163] 리튬 이온 배터리의 제조 예(Example of manufacture of a lithium ion microbattery)

[0164] 본 발명에 따른 층을 사용하여 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법이 여기에서 설명된다.

[0165] a) 본 발명에 따른 증착 방법에 의한 전극의 제조

[0166] "딥-코팅에 의한 조밀한 전극 층의 증착(Deposition of a dense electrode layer by dip-coating)" 섹션에서 전술한 방법으로 얻은 제 1의 조밀한 $Li_4Ti_5O_{12}$ 전극이 증착되었다. 제 2의 조밀한 $LiMn_2O_4$ 전극도 유사한 방법으로 증착되었다.

[0167] 이들 2개의 전극 각각에, $Li_3PO_4$ 응집체의 얇은 메조포로스 막이 배터리에서 분리 막으로 작용하고 이후에 설명되는 바와 같이 준비된 후 증착되었다.

[0168] b) 분리 층의 증착(Deposition of the separating layer)

[0169] $Li_3PO_4$ 나노입자 현탁액은 아래에 설명된 두 가지 용액을 사용하여 제조되었고: 먼저 $CH_3COOLi$, $2H_2O$ 45.76g을 물 448ml에 용해시킨 다음 에탄올 224ml를 격렬하게 교반하면서 매체(medium)에 첨가하여 용액 A를 얻었다. 둘째, 16.24g의 $H_3PO_4$(물 중 85중량%)를 422.4ml의 물에 희석한 다음, 182.4ml의 에탄올을 이 용액에 첨가하여 이하에서 용액 B라고 하는 제 2 용액을 얻었다. 용액 B는 이어서 격렬하게 교반하면서 용액 A에 첨가되었다.

[0170] 혼합 중에 형성된 기포가 사라진 후 완전히 투명한 얻어진 용액을 Ultraturrax™ 유형 균질화기의 작용 하에 4.8 리터의 아세톤에 첨가하여 매체를 균질화시켰다. 액상에 현탁된 백색 침전이 즉시 관찰되었다.

[0171] 반응 매체를 5분 동안 균질화한 다음 자기 교반 하에 10분 동안 유지하였다. 전체가 1 내지 2시간 동안 침전되도록 하였다. 상청액을 제거한 다음, 나머지 현탁액을 6000g에서 10분 동안 원심분리하였다. 그 다음, 1.2 l의 물을 첨가하여 침전물을 재현탁시켰다(소노트로드 사용, 자기 교반). 그런 다음 이러한 유형의 추가 세척을 2회 에탄올로 수행하였다. 격렬한 교반 하에, 1g/ml의 비스(Bis)(2-(메타크릴로올옥시)에틸)인산염 15ml를 이렇게 얻은 에탄올 중 콜로이드 현탁액에 첨가하였다. 따라서 현탁액이 더욱 안정적이 되었다. 이어서, 현탁액을 소노트로드를 사용하여 초음파 처리하였다. 이어서, 현탁액을 6000g에서 10분 동안 원심분리하였다. 그 다음 펠릿을 1.2 l의 에탄올에 재분산시킨 다음 6000 g에서 10분 동안 원심분리하였다. 이렇게 얻은 펠릿을 900ml의 에탄올에 재분산하여 전기영동 증착을 수행할 수 있는 15g/l 현탁액을 얻었다.

[0172] 따라서 10nm 1차 $Li_3PO_4$ 입자로 구성된 약 200nm의 응집체가 에탄올에 현탁되어 얻었다.

[0173] 그런 다음 미리 얻은 $Li_3PO_4$ 나노 입자 현탁액에 20V/cm의 전기장을 가하여 미리 준비한 애노드 및 캐소드 표면에 전기 영동을 통해 $Li_3PO_4$의 다공성 박막을 90초 동안 증착하여 약 2㎛의 층을 얻었다. 이어서, 층을 120℃에서 공기 건조시킨 다음, 임의의 미량의 유기 잔류물을 제거하기 위해 미리 건조된 층에 대해 350℃에서 120분 동안 하소 처리를 수행하였다.

[0174] c) 전극과 분리막의 조립

[0175] 미리 준비된 각각의 전극($Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ 및 $Li_4Ti_5O_{12}$)에 2㎛의 다공성 $Li_3PO_4$를 증착한 후, $Li_3PO_4$ 막이 접촉하는 방식으로 두 하위 시스템을 적층하였다. 그런 다음 이 스택을 두 개의 평면 플레이트 사이의 진공에서 열간 압착하였다. 이를 위해, 먼저 스택을 5 MPa의 압력에 놓고 $10^{-3}$ bar에서 30분 동안 진공 건조하였다. 그런 다음 프레스의 플레이트를 0.4℃/초의 속도로 550℃에서 가열하였다. 그런 다음 550℃에서 스택을 45MPa의 압력에서 20분 동안 열압축한 다음 시스템을 주변 온도로 냉각하였다. 그런 다음, 조립체를 진공(10mbar)에서 48시간 동안 120° C에서 건조하였다.

[0176] d) 액체 전해질에 의한 분리막의 함침

[0177] 그런 다음 이 조립체를 PYR14TFSI 및 0.7M LiTFSI를 포함하는 전해액에 침지하여 무수 분위기에서 함침시켰다.

PYR14TFSI는 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로-메탄술포닐)이미드의 표준 약어이다. LITFSI는 리튬 비스-트리플루오로메탄설폰이미드(CAS: 제90076-65-6호)의 표준 약어이다. 이 이온성 액체는 분리막의 다공성에 모세관 현상에 의해 순간적으로 들어간다. 시스템의 두 개의 단부 각각을 전해 혼합물 한 방울에 5분 동안 담가 두었다.

[0178] 공업적 제조 방법에서는 배터리를 캡슐화한 후 함침을 수행한 후 전기 접점 부재를 제조한다는 점에 주목한다.

[0179] 일반적으로, 본 발명에 따른 배터리는 1 mAh를 초과하고 약 1 Ah 이하의 커패시턴스를 가지는 미니-배터리, 또는 1 Ah 초과의 커패시턴스를 가지는 배터리일 수 있다. 사실상, 본 발명에 따른 방법은, 배터리의 낮은 직렬 저항을 여전히 제공하면서 1 ㎛ 초과, 심지어 5 ㎛ 초과의 두께를 갖는 층을 제조하는 데 특히 적합하다.

[0180] 이러한 배터리 및 미니-배터리는:

[0181] - "전고체 상태(all-solid-state)" 유형의 층들, 즉 함침된 액체 또는 페이스트상(상기 액체 또는 페이스트상은 전해질로 작용할 수 있는 리튬 이온 전도성 매체일 수 있음)이 없는 층들만으로, 또는

[0182] - 본 발명에 따른 전극 및 액체 또는 페이스트상, 일반적으로 리튬 이온 전도 매체로 함침되고 자발적으로 층 내부로 들어가고 더 이상 이 층의 외부로 나오지 않아서 이 층이 준고체로 간주될 수 있는 메조포러스 "전고체 상태" 유형 분리막으로, 또는

[0183] - 또는 본 발명에 따른 전극 및 함침된 다공성 분리막(즉, 액체 또는 페이스트상으로 함침될 수 있고 이들 층에 습윤 특성을 부여하는 개방 기공의 격자를 갖는 층)으로 제조될 수 있다.

[0184] 본 발명의 다른 양태들

[0185] 주어진 설명으로부터 명확한 바와 같이, 본 발명은 이하에 요약된 방식으로 정리되는 복수의 양태들, 특징들, 및 특징들의 조합을 갖는다.

[0186] 본 발명의 제 1 양태는 조밀 층을 제조하기 위한 방법으로서, 이는:

[0187] - 물질 P의 비응집 나노입자의 기판 및 현탁액을 제공하는 단계;

[0188] - 상기 기판 상에, 물질 P의 1차 나노입자 현탁액을 사용하여 층을 증착하는 단계;

[0189] - 상기 얻어진 층을 건조시키는 단계;

[0190] - 기계적 압축 및/또는 열처리에 의해 건조된 층을 조밀화하는 단계;를 포함하고,

[0191] 세 번째 단계 및 네 번째 단계가 적어도 부분적으로 동시에 또는 온도 램프 동안 수행될 수 있으며;

[0192] 상기 방법은, 물질 P의 비응집 나노입자의 현탁액은 크기 분포를 갖는 물질 P의 나노입자를 포함하고, 상기 크기는 이의 $D_{50}$ 값을 특징으로 하여:

[0193] 상기 분포는 20 nm 내지 50 nm 사이의 제 1 크기 D1의 물질 P의 나노입자, 및 D1의 물질의 나노입자 보다 적어도 5배 작은 값 $D_{50}$을 특징으로 하는 제 2 크기 D2의 물질 P의 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0194] 일 변형예에 따르면, 상기 분포는 50 nm 미만의 물질 P의 나노입자의 평균 크기 및 0.6 초과의 평균 크기 비율에 대한 표준 편차를 갖는다.

[0195] 이러한 제 1 양태의 제 1 변형예에 따르면, 상기 물질 P의 비응집 나노입자의 현탁액은, 20 nm 내지 50 nm 사이의 제 1 크기 D1의 물질 P의 나노입자 및 D1의 나노입자보다 적어도 5배 작은 값 $D_{50}$을 특징으로 하는 제 2 크기 D2의 물질 P의 나노입자를 포함하며, 상기 크기 D1의 입자는 나노입자의 총 질량의 50 내지 75%를 나타낸다. 바람직하게는, 제 2 집단의 평균 직경은 제 1 나노입자 집단의 평균 직경의 적어도 15분의 1, 바람직하게는 적어도 12분의 1이다.

[0196] 상기 제 1 변형예와도 양립가능한, 상기 제 1 양태의 제 2 변형예에 따르면, 상기 물질 P의 비응집 나노입자의 현탁액은 크기 D1의 단분산 현탁액을 사용하여 얻을 수 있다.

[0197] 상기 제 1 변형예 및 제 2 변형예와도 양립가능한, 상기 제 1 양태의 제 3 변형예에 따르면, 상기 크기 D2의 나노입자 현탁액은 단분산 현탁액을 사용하여 얻을 수 있다.

[0198] 상기 제 1, 제 2, 및 제 3 변형예와도 양립가능한, 상기 제 1 양태의 제 4 변형예에 따르면, 두 개의 나노입자

크기 집단의 혼합물은 최대 분포의 평균 직경이 100 nm를 초과하지 않도록, 바람직하게는 50nm를 초과하지 않도록, 사용된다. 바람직하게는 가장 큰 나노입자의 이 제 1 집단은 0.6 미만의 시그마/$R_{평균}$ 비율로 특성화되는 크기 분포를 갖는다.

[0199] 이 변형예의 제 1 서브변형예에서는, 바람직하게는 상기 가장 큰 나노입자의 집단은 증착의 건조 추출물의 50% 내지 75%를 나타내고, 제 2 나노입자 집단은 증착의 건조 추출물의 50% 내지 25%를 나타낸다(이러한 백분율은 증착에서 나노입자의 총 질량에 대한 질량 백분율로 표시됨).

[0200] 제 4 변형예의 제 2 서브변형예에서는, 이러한 제 2 집단의 입자 평균 직경은 제 1 나노입자 집단보다 적어도 5배 작고, 및 바람직하게는 제 2 집단의 평균 직경은 제 1 나노입자 집단의 적어도 15분의 1, 및 바람직하게는 적어도 12분의 1이다. 바람직하게는, 이러한 제 2 집단은 0.6 미만의 시그마/$R_{평균}$ 비율을 특징으로 하는 크기 분포를 가진다.

[0201] 상기 제 1, 제 2, 제 3, 및 제 4 변형예와도 양립가능한, 상기 제 1 양태의 제 5 변형예에 따르면, 상기 조밀층의 증착을 위하여, 인쇄 기술, 특히 잉크젯 및 플렉소 인쇄, 전기영동 기술, 및 코팅 기술, 특히 롤, 커튼, 닥터 블레이드, 딥, 또는 슬롯-다이 코팅으로부터 선택되는 방법이 사용된다.

[0202] 상기 제 1, 제 2, 제 3, 제 4, 및 제 5 변형예와도 양립가능한, 상기 제 1 양태의 제 6 변형예에 따르면, 상기 현탁액은, 20℃에서 측정하여, 20 cP 내지 2000 cP 사이의 점도를 가진다.

[0203] 상기 제 1, 제 2, 제 3, 제 4, 제 5, 및 제 6 변형예와도 양립가능한, 상기 제 1 양태의 제 7 변형예에 따르면, 상기 물질 P은 무기 물질이며, 바람직하게는 아래로 구성된 그룹에서 선택되며:

[0204] - 바람직하게는 다음으로 구성된 그룹에서 선택된, 캐소드 물질:

[0205] - 산화물 $LiMn_2O_4$, $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (여기서, 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 희토류이고, 여기서 0 < x < 0.1), $LiMn_{2-x}M_xO_4$ (여기서 M = Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg 또는 이들 화합물의 혼합물이고, 여기서 0 < x < 0.4), $LiFeO_2$, $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, $LiAl_xMn_{2-x}O_4$ (여기서 0 ≤ x < 0.15), $LiNi_{1/x}Co_{1/y}Mn_{1/z}O_2$ (여기서 x+y+z =10);

[0206] - 인산염 $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$, $LiCoPO_4$, $LiNiPO_4$, $Li_3V_2(PO_4)_3$; 화학식 $LiMM'PO_4$의 인산염 (여기서 M 및 M'(M≠M')는 Fe, Mn, Ni, Co, V로부터 선택됨);

[0207] - 다음 칼코게나이드의 모든 리튬화 형태: $V_2O_5$, $V_3O_8$, $TiS_2$, 티타늄 옥시황화물($TiO_yS_z$ 여기서 z=2-y 및 0.3 ≤ y ≤ 1), 텅스텐 산황화물($WO_yS_z$ 여기서 0.6 < y < 3 및 0.1< z < 3), CuS, $CuS_2$, 바람직하게는 $Li_xV_2O_5$ (여기서 0 < x ≤ 2), LixV308 (여기서 0 < x ≤ 1.7), $Li_xTiS_2$ (여기서 0 < x ≤ 1), 티타늄 및 리튬 옥시황화물 $Li_xTiO_ySz$ (여기서 z = 2-y, 0.3 ≤ x, y ≤ 1), $Li_xWO_ySz$, $Li_xCuS$, $Li_xCuS_2$;

[0208] - 바람직하게는 다음으로 구성된 그룹에서 선택된, 애노드 물질:

[0209] - 탄소나노튜브, 그래핀, 흑연;

[0210] - 리튬화된 인산철(전형적인 화학식 LiFePO4의);

[0211] - 혼합된 규소 및 주석 산질화물(전형적인 화학식 $Si_aSn_bO_yN_z$의, 여기서 a>0, b>0, a+b≤2, 0<y≤4, 0<z≤3)(SiTON으로도 공지됨), 및 특히 $SiSn_{0.87}O_{1.2}N_{1.72}$; 및 전형적인 화학식 $Si_aSn_bC_cO_yN_z$의 산질화물-탄화물(여기서 a > 0, b > 0, a+b≤2, 0 < c < 10, 0 < y < 24, 0 < z < 17);

[0212] - $Si_xN_y$ 유형의 질화물(특히, 여기서 x=3 및 y=4), $Sn_xN_y$(특히, 여기서 x=3 및 y=4), $Zn_xN_y$(특히, 여기서 x=3 및 y=2), $Li_{3-x}M_xN$ (여기서 M=Co의 경우 0 ≤ x ≤ 0.5, M=Ni의 경우 0 ≤ x ≤ 0.6, M=Cu의 경우 0 ≤ x ≤ 0.3); $Si_{3-x}M_xN_4$ (여기서 M은 Co 또는 Fe이고 0 ≤ x ≤ 3);

[0213] - 산화물 $SnO_2$, SnO, $Li_2SnO_3$, $SnSiO_3$, $Li_xSiO_y$ (x >= 0 및 2 > y > 0), $Li_4Ti_5O_{12}$, $TiNb_2O_7$, $Co_3O_4$, $SnB_{0.6}P_{0.4}O_{2.9}$

및 $TiO_2$;

[0214] - 0 질량% 내지 10 질량%의 탄소, 바람직하게는 그래핀 및 탄소 나노튜브로부터 선택되는 탄소를 포함하는 복합 산화물 $TiNb_2O_7$;

[0215] - 바람직하게는 다음으로 구성된 그룹에서 선택된, 전해진 물질:

[0216] - 화학식 $Li_dA^1_xA^2_y(TO_4)_z$ 의 석류석, 여기서 $A^1$은 산화도 +II의 양이온, 바람직하게는 Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gd을 나타내고; $A^2$는 +III의 산화도의 양이온, 바람직하게는 Al, Fe, Cr, Ga, Ti, La를 나타내며; $(TO_4)$는 음이온을 나타내고, 여기서 T는 산소 원자에 의해 형성된 사면체의 중심에 위치한 산화도 +IV의 원자이고, $TO_4$는 유리하게는 규산염 또는 지르코네이트 음이온을 나타내며, 산화도 +IV의 원소 T는 Al, Fe, As, V, Nb, In, Ta와 같은 산화도 +III 또는 +V의 원자로 대체될 수 있고; d는 2 내지 10 사이, 바람직하게는 3 내지 9 사이, 더 바람직하게는 4 내지 8 사이이고; x는 2.6 내지 3.4(바람직하게는 2.8 내지 3.2)이고; y는 1.7 내지 2.3(바람직하게는 1.9 내지 2.1)이고 z는 2.9 내지 3.1임;

[0217] - 석류석으로서, 바람직하게는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$; $Li_6La_2BaTa_2O_{12}$; $Li_{5.5}La_3Nb_{1.75}In_{0.25}O_{12}$; $Li_5La_3M_2O_{12}$ (여기서 M = Nb 또는 Ta 또는 두 화합물의 혼합물); $Li_{7-x}Ba_xLa_{3-x}M_2O_{12}$ (여기서 $0 \leq x \leq 1$이고 M = Nb 또는 Ta 또는 두 화합물의 혼합물); $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ (여기서 $0 \leq x \leq 2$이고 M = Al, Ga 또는 Ta 또는 이들 화합물 중 2개 또는 3개의 혼합물)로부터 선택됨;

[0218] - 리튬화 인산염, 바람직하게는 NaSICON 유형의 리튬화 인산염, $Li_3PO_4$; $LiPO_3$; "LASP"로 지칭되는 $Li_3Al_{0.4}Sc_{1.6}(PO_4)_3$; $Li_{1.2}Zr_{1.9}Ca_{0.1}(PO_4)_3$; $LiZr_2(PO_4)_3$; $Li_{1+3x}Zr_2(P_{1-x}Si_xO_4)_3$ (여기서 $1.8 < x < 2.3$); $Li_{1+6x}Zr_2(P_{1-x}B_xO_4)_3$ (여기서 $0 \leq x \leq 0.25$); $Li_3(Sc_{2-x}M_x)(PO_4)_3$ (여기서 M=Al 또는 Y이고 $0 \leq x \leq 1$); $Li_{1+x}M_x(Sc)_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서 M = Al, Y, Ga 또는 세 화합물의 혼합물 및 $0 \leq x \leq 0.8$); $Li_{1+x}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서 $0 \leq x \leq 0.8$; $0 \leq y \leq 1$ 및 M= Al 또는 Y 또는 2개의 화합물의 혼합물); $Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서 M = Al, Y 또는 두 화합물의 혼합물 및 $0 \leq x \leq 0.8$); "LATP"라고 지칭되는 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서 $0 \leq x \leq 1$); 또는 "LAGP"로 지칭되는 $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서 $0 \leq x \leq 1$); 또는 $Li_{1+x+z}M_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}Si_zP_{3-z}O_{12}$ (여기서 $0 \leq x \leq 0.8$ 및 $0 \leq y \leq 1.0$ 및 $0 \leq z \leq 0.6$이고 M= Al, Ga 또는 Y 또는 이들 화합물의 2 또는 3의 혼합물); $Li_{3+y}(Sc_{2-x}M_x)Q_yP_{3-y}O_{12}$ (여기서 M = Al 및/또는 Y 및 Q = Si 및/또는 Se, $0 \leq x \leq 0.8$ 및 $0 \leq y \leq 1$; 또는 $Li_{1+x+y}M_xSc_{2-x}Q_yP_{3-y}O_{12}$ (여기서 M = Al, Y, Ga 또는 3개의 화합물의 혼합물 및 Q = Si 및/또는 Se, $0 \leq x \leq 0.8$ 및 $0 \leq y \leq 1$); 또는 $Li_{1+x+y+z}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}Q_zP_{3-z}O_{12}$ (여기서 $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0.6$, 여기서 M = Al 또는 Y 또는 2개의 화합물의 혼합물 및 Q = Si 및/또는 Se); 또는 $Li_{1+x}Zr_{2-x}B_x(PO_4)_3$, (여기서 $0 \leq x \leq 0.25$); 또는 $Li_{1+x}Zr_{2-x}Ca_x(PO_4)_3$ (여기서 $0 \leq x \leq 0.25$); 또는 $Li_{1+x}M^3_xM_{2-x}P_3O_{12}$ (여기서 $0 \leq x \leq 1$이고 $M^3$= Cr, V, Ca, B, Mg, Bi 및/또는 Mo, M = Sc, Sn, Zr, Hf, Se 또는 Si, 또는 이들의 화합물의 혼합물); $Li_{1+2x}Ca_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서 $0 \leq x \leq 0.25$)로부터 선택됨;

[0219] - 리튬화 붕산염, 바람직하게는 $Li_3(Sc_{2-x}M_x)(BO_3)_3$ (여기서 M은 Al 또는 Y이고 $0 \leq x \leq 1$); $Li_{1+x}M_x(Sc)_{2-x}(BO_3)_3$ (여기서 M = Al, Y, Ga 또는 3개의 화합물의 혼합물 및 $0 \leq x \leq 0.8$); $Li_{1+x}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}(BO_3)_3$ (여기서 $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1$ 및 M= Al 또는 Y); $Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(BO_3)_3$ (여기서 M = Al, Y 또는 2개의 화합물의 혼합물 및 $0 \leq x \leq 0.8$); $Li_3BO_3$, $Li_3BO_3$-$Li_2SO_4$, $Li_3BO_3$-$Li_2SiO_4$, $Li_3BO_3$-$Li_2SiO_4$-$Li_2SO_4$; 로부터 선택됨;

[0220] - 바람직하게는 $Li_3PO_{4-x}N_{2x/3}$, $Li_4SiO_{4-x}N_{2x/3}$, $Li_4GeO_{4-x}N_{2x/3}$ (여기서 $0 < x < 4$) 또는 $Li_3BO_{3-x}N_{2x/3}$ (여기서 $0 < x < 3$)로부터 선택되는 산질화물;

[0221] - $Li_xPO_yN_z$ (여기서 $x \sim 2.8$ 및 $2y+3z \sim 7.8$ 및 $0.16 \leq z \leq 0.4$) 형태의 "LiPON"으로 지칭되는 리튬 및 산질화인을 기반으로 하는 리튬화된 화합물, 및 특히 $Li_{2.9}PO_{3.3}N_{0.46}$, 그러나 또한 화합물 $Li_wPO_xN_ySz$ (여기서 $2x+3y+2z$

= 5 = w) 또는 화합물 $Li_wPO_xN_yS_z$ (여기서 3.2 ≤ x ≤ 3.8, 0.13 ≤ y ≤ 0.4, 0 ≤ z ≤ 0.2, 2.9 ≤ w ≤ 3.3) 또는 $Li_tP_xAl_yO_uN_vS_w$ (여기서 5x+3y=5, 2u+3v+2w=5+t, 2.9≤t≤3.3, 0.84≤x≤0.94, 0.094≤y≤0.26, 3.2≤u≤3.8, 0.13≤v≤0.4, 0≤w≤0.2)의 형태의 화합물;

[0222] - 선택적으로 규소, 황, 지르코늄, 알루미늄, 또는 알루미늄, 붕소, 황 및/또는 규소의 조합, 리튬 인 산질화물 기반 물질용 붕소를 포함하는, 각각 "LiPON" 및 LIBON"으로 지칭되는 리튬 인 또는 붕소 산질화물을 기반으로 하는 물질;

[0223] - "LiSiPON"으로 지칭되는 리튬, 인, 및 실리콘 산질화물을 기반으로 하는 리튬화 화합물, 및 특히 $Li_{1.9}Si_{0.28}P_{1.0}O_{1.1}N_{1.0}$;

[0224] - LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, thio-LiSiCON, LiPONB 유형의 리튬 산질화물(여기서 B, P, 및 S는 각각 붕소, 인, 및 황을 나타냄);

[0225] - $(1-x)LiBO_2-xLi_2SO_4$ (여기서 0.4 ≤ x ≤ 0.8)과 같은 LiBSO 유형의 리튬 산질화물;

[0226] - 리튬화 산화물, 바람직하게는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 또는 $Li_{5+x}La_3(Zr_x,A_{2-x})O_{12}$ (여기서 A = Sc, Y, Al, Ga 및 1.4 ≤ x ≤ 2) 또는 $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ 또는 $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ (여기서 0 ≤ x ≤ 0.16)(LLTO)에서 선택됨;

[0227] - 바람직하게는 $Li_2Si_2O_5$, $Li_2SiO_3$, $Li_2Si_2O_6$, $LiAlSiO_4$, $Li_4SiO_4$, $LiAlSi_2O_6$으로부터 선택되는 실리케이트;

[0228] - $Li_3OA$ (여기서 A는 할로겐화물 또는 할로겐화물 혼합물, 바람직하게는 F, Cl, Br, I로부터 선택된 적어도 하나의 원소 또는 이들 원소 중 2개 또는 3개 또는 4개의 혼합물); $Li_{(3-x)}M_{x/2}OA$ (여기서 0 < x ≤ 3, M a 는 2가 금속, 바람직하게는 Mg, Ca, Ba, Sr 또는 이들 원소 중 2개 또는 3개 또는 4개의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 원소, A는 할로겐화물 또는 할로겐화물 혼합물, 바람직하게는 F, Cl, Br, I로부터 선택된 원소 중 적어도 하나 또는 이들 원소 중 2개 또는 3개 또는 4개의 혼합물); $Li_{(3-x)}M^{3}_{x/3}OA$ (여기서 0 ≤ x ≤ 3, $M^3$는 3가 금속, A는 할로겐화물 또는 할로겐화물 혼합물, 바람직하게는 F, Cl, Br, I로부터 선택된 원소들 중 적어도 하나 또는 이러한 요소 중 2개 또는 3개 또는 4개의 혼합물); 또는 $LiCOX_zY_{(1-z)}$, (여기서 X 및 Y는 A와 관련하여 위에서 언급한 할로겐화물이고, 0 ≤ z ≤ 1)로부터 선택되는 항페로브스카이트형 고체 전해질(anti-perovskite type solid electrolyte);

[0229] - 화합물 $La_{0.51}Li_{0.34}Ti_{2.94}$, $Li_{3.4}V_{0.4}Ge_{0.6}O_4$, $Li_2O-Nb_2O_5$, $LiAlGaSPO_4$;

[0230] - $Li_2CO_3$, $B_2O_3$, $Li_2O$, $Al(PO_3)_3LiF$, $P_2S_3$, $Li_2S$, $Li_3N$, $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$, $Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.4}O_4$, $LiTi_2(PO_4)_3$, $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.25}S_4$, $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, $Li_{1+x}Al_xM_{2-x}(PO_4)_3$ (여기서, M = Ge, Ti 및/또는 Hf, 0 < x < 1), $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ (여기서 0 ≤ x ≤ 1 및 0 ≤ y ≤ 1)에 기초한 제제.

[0231] 상기 제 1, 제 2, 제 3, 제 4, 제 5, 제 6, 및 제 7 변형예와도 양립가능한, 상기 제 1 양태의 제 8 변형예에 따르면, 상기 무기 물질 P의 나노입자는 코어 및 쉘로 구성되고, 상기 코어는 상기 무기 물질 P로 형성되는 반면, 상기 쉘은 다른 물질로 형성되며, 이는 바람직하게는 유기 물질, 더 바람직하게는 중합체이다.

[0232] 이러한 제 8 변형예의 제 1 서브변형예에서, 상기 쉘은 전기 전도체인 물질로 형성된다.

[0233] 이러한 제 8 변형예의 제 2 서브변형예에서, 상기 쉘은 전기 절연체와 이온 전도체, 특히 리튬 이온 전도체인 물질로 형성된다.

[0234] 이러한 제 8 변형예의 제 3 서브변형예에서, 상기 쉘은 전기 절연체와 이온 전도체, 특히 리튬 이온 전도체인 물질로 형성된다.

[0235] 상기 제 1, 제 2, 제 3, 제 4, 제 5, 제 6, 제 7, 및 제 8 변형예와도 양립가능한, 상기 제 1 양태의 제 9 변형예에 따르면, 상기 무기 물질 P의 나노입자(또는, 제 8 변형예의 경우에, 상기 나노입자의 무기 물질 P로 형성된 코어)는 침전에 의해 현탁액으로 제조된다.

[0236] 본 발명의 제 2 양태는 1 mAh를 초과하는 커패시턴스을 갖는 리튬 이온 배터리에서 적어도 하나의 조밀 층을 제조하는 방법이며, 상기 조밀 층을 제조하는 방법은, 본 발명의 이러한 제 1 양태과 관련하여 기술된 모든 변형

예들과 모든 서브변형예들을 포함하여 본 발명의 제 1 양태에 따른 제조 방법이다.

[0237] 이러한 제 2 양태의 제 1 변형예에 따르면, 상기 물질 P는, 상기 조밀 층이 리튬 이온 배터리에서 애노드로 기능할 수 있도록 선택된다.

[0238] 이러한 제 2 양태의 제 2 변형예에 따르면, 상기 물질 P는, 상기 조밀 층이 리튬 이온 배터리에서 캐소드로 기능할 수 있도록 선택된다.

[0239] 상기 제 1 및 제 2 변형예와도 양립가능한, 이러한 제 2 양태의 제 3 변형예에 따르면, 상기 물질 P는, 상기 조밀 층이 리튬 이온 배터리에서 전해질로 기능할 수 있도록 선택된다.

[0240] 본 발명의 제 3 양태는 1 mAh를 초과하는 커패시턴스을 갖는 리튬 이온 배터리에서 적어도 하나의 조밀 층을 제조하는 방법이며, 상기 조밀 층은, 본 발명의 이러한 제 1 양태과 관련하여 기술된 모든 변형예들과 모든 서브변형예들을 포함하여 본 발명의 제 1 양태에 따른 방법으로 얻어질 수 있다.

[0241] 이러한 제 3 양태의 제 1 변형예에 따르면, 상기 물질 P는, 상기 조밀 층이 리튬 이온 배터리에서 애노드로 기능할 수 있도록 선택된다.

[0242] 상기 제 1 변형예와도 양립가능한, 이러한 제 3 양태의 제 2 변형예에 따르면, 상기 물질 P는, 상기 조밀 층이 리튬 이온 배터리에서 캐소드로 기능할 수 있도록 선택된다.

[0243] 상기 제 1 및 제 2 변형예와도 양립가능한, 이러한 제 3 양태의 제 3 변형예에 따르면, 상기 물질 P는, 상기 조밀 층이 리튬 이온 배터리에서 전해질로 기능할 수 있도록 선택된다.

[0244] 본 발명의 제 4 양태는 1 mAh를 초과하는 커패시턴스을 갖는 리튬 이온 배터리를 제조하는 방법이며, 상기 배터리는, 본 발명의 이러한 제 1 양태과 관련하여 기술된 모든 변형예들과 모든 서브변형예들을 포함하여 본 발명의 제 1 양태에 따른 방법으로 증착되는 적어도 하나의 조밀 전극 층을 포함하며, 분리막을 형성하기 위한 다공성 층이, 바람직하게는 본 발명의 제 1 양태의 제 1 변형예에 따른 전해질 물질을 사용하여, 추가로 증착된다.

[0245] 이러한 제 4 양태의 제 1 변형예에 따르면, 상기 다공성 층은 메조포러스 층이며, 바람직하게는 25% 내지 75%의 메조포러스 부피, 더 바람직하게는 30% 내지 60%의 메조포러스 부피를 가지는 메조포러스 층이다.

[0246] 상기 제 1 변형예와도 양립가능한, 이러한 제 4 양태의 제 2 변형예에 따르면, 상기 다공성 층을 증착하는 방법은, 바람직하게는 전기영동, 바람직하게는 잉크젯 인쇄 및 플렉소 인쇄로부터 선택되는 인쇄 방법, 및 바람직하게는 롤 코팅, 커튼 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 슬롯-다이 코팅, 딥-코팅으로부터 선택되는 코팅 방법에 의해 형성된 그룹으로부터 선택되는 방법이며, 상기 증착은 나노입자 집합체 또는 응집체의 현탁액을 사용하여 실행된다.

[0247] 상기 제 1 및 제 2 변형예와도 양립가능한, 이러한 제 4 양태의 제 3 변형예에 따르면, 상기 다공성 층을 증착하기 위하여, 나노입자 응집체를 포함하는 농축 현탁액이 사용된다.

[0248] 상기 제 1, 제 2, 및 제 3 변형예와도 양립가능한, 상기 제 4 양태의 제 4 변형예에 따르면, 평균 1차 직경 $D_{50}$이 2 nm 내지 100 nm, 바람직하게는 2 nm 내지 60 nm인 적어도 하나의 무기 물질의 나노입자의 집합체 또는 응집체를 포함하는 상기 다공성 층을 증착하기 위하여 콜로이드 현탁액이 사용되며, 상기 집합체 또는 응집체는 전형적으로 50 nm 내지 300 nm, 바람직하게는 100 nm 내지 200 nm의 평균 직경 $D_{50}$을 가진다.

[0249] 상기 제 1, 제 2, 제 3, 및 제 4 변형예와도 양립가능한, 상기 제 4 양태의 제 5 변형예에 따르면, 상기 획득된 층은, 다공성 층, 바람직하게는 메조포러스 및 무기질의 다공성 층을 얻기 위하여, 가압 및/또는 가열에 의해, 건조되고 고화된다.

[0250] 상기 제 1, 제 2, 제 3, 제 4, 및 제 5 변형예와도 양립가능한, 상기 제 4 양태의 제 6 변형예에 따르면, 상기 다공성 층은 상기 조밀 층에 증착된다.

[0251] 상기 제 1, 제 2, 제 3, 제 4, 제 5, 및 제 6 변형예와도 양립가능한, 상기 제 4 양태의 제 7 변형예에 따르면, 상기 조밀 층은 상기 다공성 층에 증착된다.

[0252] 상기 제 1, 제 2, 제 3, 제 4, 제 5, 제 6, 및 제 7 변형예와도 양립가능한, 상기 제 4 양태의 제 8 변형예에 따르면, 상기 다공성 층 상에 제 2 전극 층이 증착된다.

[0253] 이러한 제 8 변형예의 제 1 서브변형예에 따르면, 상기 제 2 전극 층은, 본 발명의 제 1 양태에 따른 방법으로

증착된 조밀 전극이다.

[0254] 이러한 제 8 변형예의 제 2 서브변형예에 따르면, 상기 제 2 전극 층은, 바람직하게는 본 발명의 이러한 제 4 양태와 관련된 다공성 분리 층을 제조하는 방법에 따라, 특히 상기 제 1, 제 2, 제 3, 제 4, 및 제 5 변형예에 따라, 제조되는, 다공성 전극이며, 상기 분리막 물질은 적절한 전극 물질, 및 바람직하게는 본 발명의 제 1 양태의 제 7 변형예에 따른 애노드 물질 또는 캐소드 물질을 사용하여 대체된다.

[0255] 상기 제 1, 제 2, 제 3, 제 4, 제 5, 제 6, 제 7, 및 제 8 변형예와도 양립가능한, 상기 제 4 양태의 제 9 변형예에 따르면, 상기 다공성 분리막 층은 이동성 리튬 이온 캐리어 액체로 함침되며, 이는 바람직하게는:

[0256] o 적어도 하나의 비양성자성 용매 및 적어도 하나의 리튬 염으로 구성된 전해질;

[0257] o 적어도 하나의 이온성 액체 또는 이온성 다액체 및 적어도 하나의 리튬 염으로 구성된 전해질;

[0258] o 적어도 하나의 비양성자성 용매 및 적어도 하나의 이온성 액체 또는 이온성 다액체 및 적어도 하나의 리튬 염의 혼합물;

[0259] o 적어도 하나의 리튬 염을 첨가함으로써 이온 전도체를 제공하는 중합체; 및

[0260] o 중합체 상 또는 메조포러스 구조에서 액체 전해질을 첨가하여 이온 전도체를 제공하는 중합체;로 구성된 그룹에서 선택되며,

[0261] 상기 중합체는 바람직하게는 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리디메틸실록산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), PVDF-헥사플루오로프로필렌으로 형성된 그룹에서 선택된다.

[0262] 본 발명의 제 5 양태는, 본 발명의 이러한 제 1 양태과 관련하여 기술된 모든 변형예들과 모든 서브변형예들을 포함하여, 본 발명의 제 1 양태에 따른 방법으로 얻어질 수 있는, 조밀 층이다.

[0263] 이러한 제 5 양태의 제 1 변형예에 따르면, 상기 물질 P는, 상기 조밀 층이 리튬 이온 배터리에서 애노드로 기능할 수 있도록 선택된다.

[0264] 상기 제 1 변형예와도 양립가능한, 이러한 제 5 양태의 제 2 변형예에 따르면, 상기 물질 P는, 상기 조밀 층이 리튬 이온 배터리에서 캐소드로 기능할 수 있도록 선택된다.

[0265] 상기 제 1 및 제 2 변형예와도 양립가능한, 이러한 제 5 양태의 제 3 변형예에 따르면, 상기 물질 P는, 상기 조밀 층이 리튬 이온 배터리에서 전해질로 기능할 수 있도록 선택된다.

[0266] 상기 제 1, 제 2, 및 제 3 변형예와도 양립가능한, 이러한 제 5 양태의 제 4 변형예에 따르면, 상기 조밀 층은 이론 밀도의 적어도 90%, 바람직하게는 이론 밀도의 적어도 95%, 더 바람직하게는 이론 밀도의 적어도 96%, 및 최적으로 이론 밀도의 적어도 97%의 밀도를 갖는다.

[0267] 본 발명의 제 6 양태는, 본 발명의 이러한 제 1 양태과 관련하여 기술된 모든 변형예들과 모든 서브변형예들을 포함하여, 본 발명의 제 1 양태에 따른 방법으로 얻어질 수 있는, 조밀 층이다.

[0268] 이러한 제 6 양태의 제 1 변형예에 따르면, 상기 물질 P는, 상기 조밀 층이 리튬 이온 배터리에서 애노드로 기능할 수 있도록 선택된다.

[0269] 상기 제 1 변형예와도 양립가능한, 이러한 제 6 양태의 제 2 변형예에 따르면, 상기 물질 P는, 상기 조밀 층이 리튬 이온 배터리에서 캐소드로 기능할 수 있도록 선택된다.

[0270] 상기 제 1 및 제 2 변형예와도 양립가능한, 이러한 제 6 양태의 제 3 변형예에 따르면, 상기 물질 P는, 상기 조밀 층이 리튬 이온 배터리에서 전해질로 기능할 수 있도록 선택된다.

[0271] 본 발명의 제 7 양태는, 본 발명의 이러한 제 5 양태과 관련하여 기술된 모든 변형예들과 모든 서브변형예들을 포함하여, 본 발명의 제 5 양태에 따른 적어도 하나의 조밀 층을 포함하는, 1 mAh를 초과하는 커패시턴스를 갖는 리튬 이온 배터리이다.

[0272] 이러한 제 7 양태의 제 1 변형예에 따르면, 상기 배터리는 본 발명의 제 5 양태에 따른 조밀 층인 애노드를 포함한다.

[0273] 이러한 제 7 양태의 제 2 변형예에 따르면, 상기 배터리는 본 발명의 제 5 양태에 따른 조밀 층인 캐소드를 포

함한다.

[0274] 이러한 제 7 양태의 제 3 변형예에 따르면, 상기 배터리는 본 발명의 제 5 양태에 따른 조밀 층인 애노드 및 캐소드를 포함한다.

[0275] 이러한 제 7 양태의 제 4 변형예에 따르면, 상기 배터리는 본 발명의 제 5 양태에 따른 조밀 층인 애노드 및 캐소드 및 전해질을 포함한다.

[0276] 상기 제 1, 제 2, 및 제 3 변형예와도 양립가능한, 이러한 제 7 양태의 제 4 변형예에 따르면, 상기 배터리는 본 발명의 제 4 양태에 따른 다공성 층인 분리막을 포함한다.