(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0100525
(43) 공개일자 2022년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01G 11/38* (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
H01G 11/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0000886
(22) 출원일자 2022년01월04일
심사청구일자 2022년01월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-002017 2021년01월08일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 리코
일본 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1쵸메 3-6
(72) 발명자
사기사카 도시야
일본 143-8555 도쿄토 오타쿠 나카마고메 1쵸메 3-6 가부시키가이샤 리코 나이
구리야마 히로미치
일본 143-8555 도쿄토 오타쿠 나카마고메 1쵸메 3-6 가부시키가이샤 리코 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **전극 재료, 액체 조성물, 전극 및 전기화학 소자, 그리고 전극의 제조 방법 및 전기화학 소자의 제조 방법**

(57) 요 약

전극 재료가 제공된다. 상기 전극 재료에서는, 단환식 또는 다환식 아릴기 및 단환식 또는 다환식 헤테로아릴기에서 선택되는 하나, 및 알킬기 및 알킬렌 글리콜 에테르기에서 선택되는 하나가 카르보닐기를 통해 서로 결합되어 있다.

(52) CPC특허분류
H01G 11/86 (2021.01)
H01M 4/043 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/621 (2013.01)
(72) 발명자
나카지마 사토시
일본 143-8555 도쿄토 오타쿠 나카마고메 1쵸메 3-6 가부시키가이샤 리코 나이
탄티탄퉁 포라폰
일본 143-8555 도쿄토 오타쿠 나카마고메 1쵸메 3-6 가부시키가이샤 리코 나이

명 세 서

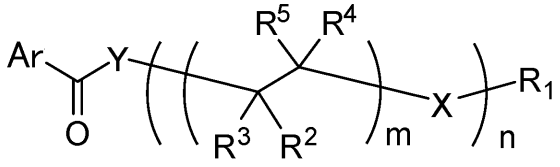
청구범위

청구항 1

단환식 또는 다환식 아릴기 및 단환식 또는 다환식 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 하나, 및 알킬기 및 알킬렌 글리콜 에테르기로 이루어진 군에서 선택되는 하나가 카르보닐기를 통해 서로 결합되어 있는 전극 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 일반식 (I)로 표시되는 전극 재료:



--- 일반식 (I)

일반식 (I) 중, Ar은 단환식 또는 다환식 아릴기 및 단환식 또는 다환식 헤테로아릴기에서 선택되는 하나를 나타내고, 아릴기 및 헤테로아릴기는 각각 치환기를 가질 수 있으며, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 시클로알킬기를 나타내며, X 및 Y는 각각 독립적으로 단결합, 산소 원자, $-(CH_2)_p-$ 및 $-(CH_2)_pCH-$(식 중, p는 1 내지 10의 정수를 나타냄)에서 선택되는 하나를 나타내고, m 및 n은 양의 정수를 나타낸다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 분산제 또는 바인더, 또는 둘다인 전극 재료.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 따른 전극 재료;

활물질; 및

용제

를 포함하는 액체 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 활물질의 함유량이 10 질량% 이상인 액체 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 활물질이 리튬 함유 전이 금속 산화물, 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물 및 탄소 재료로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 액체 조성물.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 활물질이 리튬을 포함하고 물을 포함하지 않는 액체 조성물.

청구항 8

제4항에 있어서, 25℃에 있어서의 점도가 200 mPa·s 이하인 액체 조성물.

청구항 9

전극 기체(electrode base material); 및

상기 전극 기체 상에 존재하는, 제1항 또는 제2항에 따른 전극 재료 및 활물질을 함유하는 층

을 포함하는 전극.

청구항 10

제9항에 따른 전극을 포함하는 전기화학 소자.

청구항 11

전극 기체 상에 제4항에 따른 액체 조성물을 토출하는 것을 포함하는, 전극의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 액체 조성물이 토출된 전극 기체를 가압하는 것을 더 포함하는, 전극의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 따른 전극의 제조 방법으로 이루어진 단계를 포함하는, 전기화학 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전극 재료, 액체 조성물, 전극 및 전기화학 소자, 그리고 전극의 제조 방법 및 전기화학 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 이차 전지를 대표로 하는 전기화학 소자는 예컨대 휴대 기기, 하이브리드 자동차 및 전기 자동차에 탑재되며, 수요가 확대되고 있다. 또한, 각종 웨어러블 기기 및 의료용 패치에 탑재될 수 있는 박형 전지에 대한 수요가 증가하고 있다. 따라서, 전기화학 소자에 대한 요구가 다양화하고 있다.

[0003] 종래부터 전기화학 소자를 구성하는 전극의 제조 방법으로서는 예컨대 다이 코터, 콤마 코터 및 리버스롤 코터를 이용하여 액체 조성물을 도포함으로써 전극 기체 상에 전극 합재층을 형성하는 하나의 방법이 알려져 있다. 예컨대 전극 기체 상에 전극 합재층용 액체 조성물을 스크린 인쇄함으로써 전극 기체 상에 전극 합재층을 형성하는 것이 통상적으로 행해지고 있다.

[0004] 그러나, 수요에 맞춘 형상으로 층을 스크린 인쇄하기 위해서는, 수요마다 이에 맞춘 판을 제작할 필요가 있다. 그래서, 액체 토출 장치를 이용하여 전극 기체에 전극 합재층용 액체 조성물을 토출함으로써, 전극 기체 상에 전극 합재층을 형성하는 방법이 검토되고 있다(예컨대 일본 미심사 특허 출원 공개 제2009-152180호(일본 특허 제5571304호) 및 일본 미심사 특허 출원 공개 제2010-97946호(일본 특허 제5913780호) 참조).

[0005] 액체 토출 방법이란, 액체 토출 헤드의 토출공을 통해 액체 조성물의 미세한 액적을 토출하는 방법이다. 액체 토출 헤드의 액적 토출 방식으로서는, 예컨대 피에조 방식, 써멀 방식 및 밸브 방식이 알려져 있다. 이들 방식 중에서, 피에조 방식은 전압을 제어함으로써 액체 조성물의 토출량을 정확하게 제어할 수 있고, 게다가 이 방식은 가열을 수반하지 않기 때문에, 방식이 사용되는 환경의 영향이 적어서 내구성이 높다.

[0006] 액체 토출 방법에 의해 토출될 수 있는 액체 조성물은, 저장 안정성 및 토출 안정성의 관점에서, 액체 토출 방법에 의해 토출될 수 있는 액체 조성물의 25℃에서의 점도가 일반적으로 수 파스칼 밀리초(mPa·s) 내지 수백 파스칼 밀리초(mPa·s)이기 때문에, 종래의 액체 조성물의 25℃에서의 점도보다 작을 필요가 있다. 특히, 피에조 방식의 액체 토출 헤드를 사용하는 경우에, 토출 안정성을 향상시키기 위해 액체 조성물의 점도 및 표면 장력을 적절한 값으로 조정할 필요가 있다.

[0007] 이러한 액체 토출 방법에 의해 토출하기 위한 액체 조성물은 예컨대 활물질, 도전 조제 및 바인더에 더하여, 예컨대 토출하기 위한 액체 조성물을 안정하게 유지하는 데에 필요한 분산제 및 용제를 함유한다.

[0008] 그러나, 액체 조성물을 안정적으로 유지하는 데에 필요한 분산제 및 용제와 같은 재료는, 액체 조성물이 기재에 도공된 후에는 불필요해질 뿐 아니라, 예상하지 못한 재료의 전기화학적 반응 및 재료의 열화로 인해 생성된 생성물로 인해 전기화학 소자 내에서 소자의 특성에 악영향을 미치기도 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 전기화학 특성에 대한 악영향을 억제하면서, 우수한 분산성 및 우수한 안정성을 갖는 액체 조성물을 생성할 수 있는 전극 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일양태에 따르면, 전극 재료가 제공된다. 상기 전극 재료에서는, 단환식 또는 다환식 아릴기 및 단환식 또는 다환식 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 하나, 및 알킬기 및 알킬렌 글리콜 에테르기로 이루어진 군에서 선택되는 하나가 카르보닐기를 통해 서로 결합되어 있다.

발명의 효과

[0011] 본 발명은 전기화학 특성에 대한 악영향을 억제하면서, 우수한 분산성 및 우수한 안정성을 갖는 액체 조성물을 생성할 수 있는 전극 재료를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명에서 사용되는 부극의 일례를 도시하는 단면도이고;

도 2는 본 발명에서 사용되는 부극의 제조 방법의 일례를 도시하는 모식도이며;

도 3은 본 발명에서 사용되는 부극의 제조 방법의 다른 예를 도시하는 모식도이고;

도 4는 도 2 및 도 3의 액체 토출 장치의 변형예를 도시하는 모식도이며;

도 5는 본 발명에서 사용되는 정극의 일례를 도시하는 단면도이고;

도 6은 본 발명의 전기화학 소자를 구성하는 전극 소자의 일례를 도시하는 단면도이며;

도 7은 본 발명의 전기화학 소자의 일례를 도시하는 단면도이고;

도 8은 실시예 및 비교예에 있어서의 전기화학 안정성을 평가한 결과를 도시하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 실시형태의 설명

[0014] (전극 재료)

[0015] 본 발명의 전극 재료에서는, 단환식 또는 다환식 아릴기 및 단환식 또는 다환식 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 하나, 및 알킬기 및 알킬렌 글리콜 에테르기로 이루어진 군에서 선택되는 하나가 카르보닐기를 통해 서로 결합되어 있다.

[0016] 전극 재료는, 전극 재료가 상기 기재된 구조를 가지며 전극의 제작에 이용되는 재료인 한, 특별히 한정되지 않으며, 의도하는 목적에 따라 적절히 선택될 수 있다. 분산제 및 바인더에서 선택되는 적어도 1종이 전극 재료로서 바람직하다.

[0017] -분산제-

[0018] 분산제는 토출하기 위한 액체 조성물 중의 각종 재료를 분산시키고 안정하게 유지할 수 있는 화합물이며, 예컨대 활물질, 절연 재료 및 전해질 재료를 함유하는 액체 조성물의 분산제로서 적절하게 이용된다.

[0019] -바인더-

[0020] 바인더는, 바인더가 부극 재료끼리, 정극 재료끼리, 부극 재료와 부극용 전극 기체가 서로, 그리고 정극 재료와 정극용 전극 기체가 서로 합착할 수 있는 화합물인 한, 특별히 한정되지 않는다. 잉크젯 헤드 노즐을 통한 토출

동안 노즐 막힘을 억제한다는 관점에서, 액체 조성물의 점도를 상승시키기 어려운 화합물이 바람직하다.

[0021] 상기 전극 재료의 단환식 또는 다환식 아릴기는 축합 다환기 및 비축합 다환기로부터 선택된 어느 것일 수 있다. 단환식 또는 다환식 아릴기의 예는 페닐기, 나프틸기, 피레닐기, 플루오레닐기, 아줄레닐기, 안트릴기, 트리페닐레닐기, 크리세닐기, 비페닐기 및 터페닐기를 포함한다.

[0022] 단환식 또는 다환식 헤테로아릴기의 예는 피리딜기, 피리미딜기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 인돌일기, 벤조푸라닐기, 벤조티에닐기, 아크리디닐기, 페나디닐기 및 카르바졸일기를 포함한다.

[0023] 알킬기로서는, 탄소수 1 이상 30 이하의 것이 바람직하다. 알킬기의 예는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소프로필기, 이소부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 에틸헥세닐기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 2-부틸옥틸기 및 옥타데실기를 포함한다.

[0024] 알킬렌 글리콜 에테르기는 하기 일반식 (a)로 표시된다.

[0025] [일반식 (a)]

[0026] $-(RO)_n-$

[0027] 일반식 (a) 중, R은 알킬렌기를 나타내고, n은 3 이상의 정수를 나타낸다.

[0028] 알킬렌기의 예는 직쇄 알킬렌기, 분기쇄 알킬렌기 및 시클로알킬렌기를 포함한다.

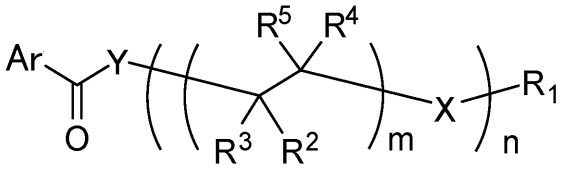
[0029] 직쇄 알킬렌기의 예는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, n-부틸렌기 및 n-펜틸렌기를 포함한다.

[0030] 분기쇄 알킬렌기는 상기 직쇄 알킬렌기의 적어도 하나의 수소 원자가 알킬기에 의해 치환된 기이다. 분기쇄 알킬렌기의 예는 메틸 메틸렌기, 에틸 메틸렌기, 프로필 메틸렌기, 부틸 메틸렌기, 메틸 에틸렌기, 에틸 에틸렌기, 프로필 에틸렌기, 메틸 프로필렌기, 2-에틸 프로필렌기, 디메틸 프로필렌기 및 메틸 부틸렌기를 포함한다.

[0031] 시클로알킬렌기의 예는 단환식 시클로알킬렌기, 가교환 시클로알킬렌기 및 축합환 시클로알킬렌기를 포함한다.

[0032] 단환식 시클로알킬렌기의 예는 시클로펜틸렌기를 포함한다.

[0033] 전극 재료로서 하기 일반식 (I)로 표시되는 화합물이 바람직하다.



일반식 (I)

[0034]

[0035] 일반식 (I) 중, Ar은 단환식 또는 다환식 아릴기 및 단환식 또는 다환식 헤테로아릴기에서 선택되는 하나를 나타내고, 아릴기 및 헤테로아릴기는 각각 치환기를 가질 수 있다. R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 시클로알킬기를 나타낸다. X 및 Y는 각각 독립적으로 단결합, 산소 원자, $-(CH_2)_p-$ 및 $-(CH_2)_pCH-$(식 중, p는 1 내지 10의 정수를 나타냄)에서 선택되는 하나를 나타낸다.

[0036] m 및 n은 양의 정수이고, m은 바람직하게는 1 내지 10이며, n은 바람직하게는 1 내지 200이다.

[0037] 일반식 (I) 중의 R^1 내지 R^5로 표시되는 치환 또는 비치환된 알킬기로서, 원료의 입수성의 관점에서, 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 이상 18 이하의 알킬기가 더욱 바람직하다. 알킬기는 직쇄일 수 있거나 분기쇄일 수 있다.

[0038] 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기의 예는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소프로필기, 이소부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 에틸헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 2-부틸옥틸기 및 옥타데실기를 포함한다.

[0039] R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5로 표시되는 치환 또는 비치환된 시클로알킬기로서는, 원료의 입수성의 관점에서, 탄소수 3

이상 30 이하의 시클로알킬기가 바람직하고, 탄소수 3 이상 18 이하의 시클로알킬기가 더욱 바람직하다.

[0040] 시클로알킬기는 단환식일 수 있거나, 또는 다환식일 수 있다.

[0041] 탄소수 3 이상 30 이하의 시클로알킬기의 예는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 및 아다만틸기를 포함한다.

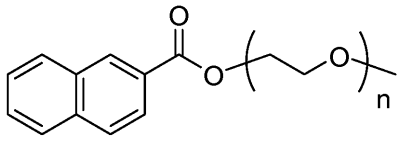
[0042] R^1 내지 R^5에 대한 치환기는 특별히 한정되지 않으며, 의도하는 목적에 따라 적절히 선택될 수 있다. 치환기의 예는 할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 페닐기, 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬기 또는 탄소수 1 내지 12의 알콕시기가 치환된 페닐기, 히드록실기 및 카르복실기를 포함한다. 이들 유형의 치환기에서 선택된 동일한 유형의 치환기가 복수 도입되어 있을 수 있거나, 또는 이들 유형의 치환기에서 선택된 상이한 유형의 치환기가 복수 도입되어 있을 수 있다.

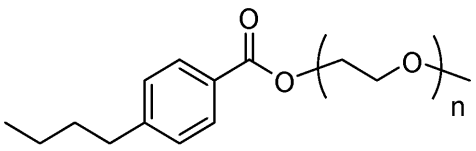
[0043] 일반식 (I) 중 Ar로 표시되는 단환식 또는 다환식 아릴기는 축합 다환기 및 비축합 다환기에서 선택되는 어느 것일 수 있다. 단환식 또는 다환식 아릴기의 예는 페닐기, 나프틸기, 피레닐기, 플루오레닐기, 아줄레닐기, 안트릴기, 트리페닐레닐기, 크리세닐기, 비페닐기 및 터페닐기를 포함한다.

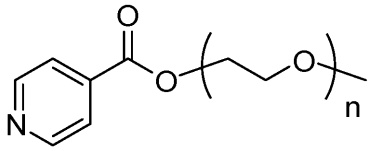
[0044] 단환식 또는 다환식 헤테로아릴기의 예는 피리디닐기, 피리미디닐기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 인돌일기, 벤조푸라닐기, 벤조티에닐기, 아크리디닐기, 페나디닐기 및 카르바졸일기를 포함한다.

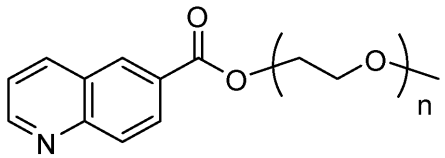
[0045] 상기 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 합성 방법의 예는, 방향족 카르복실산 유도체 및 알콜 화합물을 에스테르화 반응시키는 방법, 및 방향족 화합물과 산 할라이드를 프리델 크래프츠 반응시키는 방법을 포함한다.

[0046] 상기 일반식 (I)로 표시되는 화합물의 예는 하기를 포함한다. 상기 일반식 (I)로 표시되는 화합물은 하기에 한정되지 않는다. 하기에서, n은 1 이상의 정수를 나타낸다.









[0047]

[0048] (액체 조성물)

[0049] 본 발명의 액체 조성물은 본 발명의 전극 재료, 용제 및 활물질을 함유하고, 필요에 따라 다른 성분을 더 함유한다.

[0050] <용제>

[0051] 용제는, 활물질이 용제에 분산될 수 있는 한, 특별히 한정되지 않으며, 의도하는 목적에 따라 적절히 선택될 수 있다. 용제의 예는 물, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, N-메틸-2-피롤리돈, 시클로헥사논, 아세트산 에스테르, 메시틸렌, 2-n-부톡시 메탄올, 2-디메틸 에탄올, N,N-디메틸 아세트아미드, N-디메틸 포름아미드, 디

메틸 설폭시드, 락트산 에스테르 및 테트라메틸 우레아를 포함한다. 이들 용제 중 1종을 단독으로 사용할 수 있거나, 또는 이들 용제 중 2종 이상을 병용할 수 있다.

[0052] <활물질>

[0053] 활물질로서는, 전기화학 소자에 적용할 수 있는 정극 활물질 또는 부극 활물질을 사용할 수 있다.

[0054] 정극 활물질은, 정극 활물질이 알칼리 금속 이온을 가역적으로 흡장 및 방출할 수 있는 한, 특별히 한정되지 않는다. 알칼리 금속 함유 전이 금속 화합물을 정극 활물질로서 사용할 수 있다.

[0055] 알칼리 금속 함유 전이 금속 화합물의 예는 코발트, 망간, 니켈, 크롬, 철 및 바나듐으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소와 리튬을 함유하는 복합 산화물과 같은 리튬 함유 전이 금속 화합물을 포함한다.

[0056] 리튬 함유 전이 금속 화합물의 예는 코발트산리튬, 니켈산리튬 및 망간산리튬을 포함한다.

[0057] 알칼리 금속 함유 전이 금속 화합물로서, 결정 구조 중에 XO_4 사면체(X는 예컨대 P, S, As, Mo, W 및 Si를 나타냄)를 포함하는 폴리음이온계 화합물도 사용할 수 있다. 이들 화합물 중에서, 사이클 특성의 관점에서 인산철리튬 및 인산바나듐리튬과 같은 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물이 바람직하고, 리튬 확산 계수 및 전기화학 소자의 입출력 특성의 관점에서 인산바나듐리튬이 특히 바람직하다.

[0058] 폴리음이온계 화합물은, 전자 전도성의 관점에서, 탄소 재료와 같은 도전 조제로 피복된 복합 화합물인 것이 바람직하다.

[0059] 부극 활물질은, 부극 활물질이 알칼리 금속 이온을 가역적으로 흡장 및 방출할 수 있는 한, 특별히 한정되지 않는다. 흑연형 결정 구조를 갖는 그래파이트를 포함하는 탄소 재료를 부극 활물질로서 사용할 수 있다.

[0060] 탄소 재료의 예는 천연 흑연, 인조 흑연, 난흑연화성 탄소(하드 카본), 및 용이 흑연화성 탄소(소프트 카본)를 포함한다.

[0061] 탄소 재료 이외의 부극 활물질의 예는 티탄산리튬 및 산화티탄을 포함한다.

[0062] 전기화학 소자의 에너지 밀도의 관점에서, 부극 활물질로서 실리콘, 주석, 실리콘 합금, 주석 합금, 산화실리콘, 질화실리콘 및 산화주석과 같은 고용량 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0063] 활물질이 리튬을 함유하는 경우, 용제는 비수 용제인 것이 바람직하다. 이 경우, 액체 조성물 중의 물의 함유량은 바람직하게는 5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하이다. 액체 조성물 중 물의 함유량이 5 질량% 이하이면, 활물질에 포함되는 리튬이 물과 반응하여 탄산리튬과 같은 화합물을 형성하여, 전기화학 소자의 서비스 용량이 감소하는 것을 억제할 수 있다. 또한, 전기화학 소자의 충방전 중에, 탄산리튬과 같은 화합물이 분해하여 가스가 발생하는 것을 억제할 수 있다.

[0064] 활물질의 모드 직경은 바람직하게는 3 마이크로미터 이하, 더욱 바람직하게는 1 마이크로미터 이하이다. 활물질의 모드 직경이 3 마이크로미터 이하이면, 액체 조성물의 토출 안정성 및 저장 안정성이 향상된다.

[0065] 활물질의 누적 10% 체적 기준 입자경(D_{10})은 바람직하게는 0.1 마이크로미터 이상, 더욱 바람직하게는 0.15 마이크로미터 이상이다. 활물질의 직경(D_{10})이 0.1 마이크로미터 이상이면, 액체 조성물의 저장 안정성이 향상된다.

[0066] 액체 조성물 중의 활물질의 함유량은 바람직하게는 10 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 15 질량% 이상이다. 액체 조성물 중의 활물질의 함유량이 10 질량% 이상이면, 소정의 표적량의 전극 합재층을 형성하는 데에 필요한 인쇄 회수가 적어진다.

[0067] <다른 성분>

[0068] 다른 성분의 예는 상기 기재된 전극 재료 이외의 바인더, 도전 조제, 절연 재료 및 전해질 재료를 포함한다.

[0069] -전극 재료 이외의 바인더-

[0070] 전극 재료 이외의 바인더로서는, 예컨대 용제에 용해하는 폴리머 화합물, 용제에 분산된 폴리머 화합물 및 모노머 화합물을 사용할 수 있다. 모노머 화합물을 포함하는 액체 조성물을 잉크젯 방법으로 도포한 후, 모노머 화합물을 고분자화한다. 모노머 화합물은 예컨대 중합 가능 부위를 포함하는 분자를 1종 이상 포함하고 25℃에 있어서의 중합의 진행에 의해 전극 재료끼리 그리고 전극 재료와 전극 기체를 합착할 수 있는 것이 바람직하다.

[0071] 용제에 용해하는 폴리머 화합물의 점도는 용해 후 적어도 폴리머 화합물이 잉크젯 인쇄 가능한 점도 이하일 필

요가 있다.

[0072] 폴리머 화합물은, 폴리머 화합물이 상기 언급된 점도 이하의 점도에서 결착성을 담보할 수 있는 한, 특별히 한정되지 않으며, 의도하는 목적에 따라 적절히 선택될 수 있다. 폴리머 화합물의 예는 폴리아미드 화합물, 폴리이미드 화합물, 폴리아미드 이미드 화합물, 에틸렌-프로필렌-부타디엔 고무(EPBR), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 이소프렌 고무 및 폴리에틸렌 글리콜(PEO)을 포함한다. 이들 폴리머 화합물 중 1종을 단독으로 사용할 수 있거나, 또는 이들 폴리머 화합물 중 2종 이상을 병용할 수 있다.

[0073] 액체 조성물의 점도를 상승시키기 위해서는, 바인더로서 고분자 입자를 사용할 수 있다. 이 경우, 고분자 입자의 평균 입자경은 잉크젯 헤드 노즐 직경보다 적어도 작을 필요가 있고, 바람직하게는 0.01 마이크로미터 이상 1 마이크로미터 이하이다.

[0074] 고분자 입자를 구성하는 재료의 예는 폴리불화비닐리덴, 아크릴 수지, 스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 나일론, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리페닐렌 설피드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 포함한다. 이들 재료 중 1종을 단독으로 사용할 수 있거나, 또는 이들 재료 중 2종 이상을 병용할 수 있다.

[0075] -도전 조제-

[0076] 도전 제조로서, 예컨대 도전성 카본 블랙, 카본 나노파이버, 카본 나노튜브, 그래핀 및 흑연 입자와 같은 탄소 재료를 사용할 수 있다.

[0077] 상기 기재된 바와 같이, 도전 조제는 활물질과의 복합 재료일 수 있다.

[0078] 도전성 카본 블랙은 예컨대 퍼니스법, 아세틸렌법 및 가스화법에 의해 제조될 수 있다.

[0079] 탄소 재료 이외의 도전 조제로서는, 예컨대 알루미늄의 예컨대 금속 입자 및 금속 섬유를 사용할 수 있다.

[0080] 활물질에 대한 도전 조제의 질량비는 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 8 질량% 이하이다. 활물질에 대한 도전 조제의 질량비가 10 질량% 이하이면, 본 실시형태의 액체 조성물의 저장 안정성이 향상된다.

[0081] 액체 조성물의 25℃에 있어서의 점도는 바람직하게는 200 mPa·s 이하, 더욱 바람직하게는 100 mPa·s 이하이다. 액체 조성물의 25℃에 있어서의 점도가 200 mPa·s 이하이면, 액체 조성물의 토출 안정성이 향상된다.

[0082] 액체 조성물의 25℃에 있어서의 점도의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 용제 자체의 점도이다.

[0083] 액체 조성물의 점도는 예컨대 TV25형 점도계(Toki Sangyo Co., Ltd.로부터 입수 가능)를 사용하여, 회전수 100 rpm, 온도 25℃에서 측정할 수 있다.

[0084] 액체 조성물은 본 발명의 전극 재료 및 활물질을 포함하는 조성물을 용제 중에 용해 또는 분산시켜 제조할 수 있다.

[0085] 액체 조성물은 전기화학 소자의 전극의 제조에 사용할 수 있다.

[0086] 전기화학 소자는, 전기화학 소자가 축전할 수 있는 한, 특별히 한정되지 않는다. 전기화학 소자의 예는 전지 및 커패시터를 포함한다.

[0087] (전극의 제조 방법)

[0088] 본 발명의 전극의 제조 방법은 전극 기체 상에 본 발명의 액체 조성물을 토출하는 단계를 포함하며, 필요에 따라 다른 단계를 더 포함한다.

[0089] 전극의 제조 방법은 액체 조성물이 토출된 전극 기체를 가압하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다. 이에 의해 전극 합재층을 구성하는 성분이 박리되지 않아서, 전기화학 소자의 신뢰성이 향상된다.

[0090] 전극 기체(집전체)를 구성하는 재료는, 이 재료가 전도성을 가지며 재료에 인가되는 전위에 대하여 안정한 한, 특별히 한정되지 않는다.

[0091] <부극>

[0092] 도 1은 본 발명에 사용되는 부극의 일례를 도시한다.

[0093] 부극(10)은 부극 기체(11), 및 부극 기체(11)의 편면에 형성된, 부극 활물질 및 본 발명의 전극 재료를 포함하

는 부극 합재층(12)을 포함한다.

[0094] 부극 합재층(12)은 부극 기체(11)의 양면에 형성될 수도 있다.

[0095] 부극(10)의 형상은 특별히 한정되지 않는다. 부극(10)의 형상의 예는 편평형을 포함한다.

[0096] 부극 기체(11)를 구성하는 재료의 예는 스테인리스 스틸, 니켈, 알루미늄 및 구리를 포함한다.

[0097] <부극의 제조 방법>

[0098] 도 2는 본 발명에 사용되는 부극의 제조 방법의 일례를 도시한다.

[0099] 부극(10)의 제조 방법은, 액체 토출 장치(300)를 이용하여 부극 기체(11) 상에 액체 조성물(12A)을 토출하는 단계를 포함한다.

[0100] 액체 조성물(12A)은 본 발명의 전극 재료, 부극 활물질 및 용제를 포함한다.

[0101] 액체 조성물(12A)은 탱크(307)에 저장되어 있고, 탱크(307)로부터 튜브(308)를 경유하여 액체 토출 헤드(306)에 공급된다.

[0102] 액체 토출 장치(300)는, 액체 토출 헤드(306)가 액체 조성물(12A)을 토출하지 않는 때에 액체 조성물(12A)의 건조를 방지하기 위해, 노즐을 캡하도록 구성된 기구를 포함할 수 있다.

[0103] 부극(10)을 제조할 때에는, 가열 가능한 스테이지(400) 상에 부극 기체(11)를 설치한 후, 부극 기체(11)에 액체 조성물(12A)의 액적을 토출한 후, 가열한다. 이 때, 스테이지(400)가 이동할 수 있거나, 또는 액체 토출 헤드(306)가 이동할 수 있다.

[0104] 부극 기체(11)에 토출된 액체 조성물(12A)을 가열할 때에는, 스테이지(400)가 액체 조성물(12A)을 가열할 수 있거나, 또는 스테이지(400) 이외의 다른 가열 기구가 액체 조성물(12A)을 가열할 수 있다.

[0105] 가열 기구는, 가열 기구가 액체 조성물(12A)에 직접 접촉하지 않는 한, 특별히 한정되지 않는다. 가열 기구의 예는 저항 히터, 적외선 히터 및 팬 히터를 포함한다. 복수의 가열 기구를 설치할 수도 있다.

[0106] 가열 온도는, 가열 온도가 용제를 휘발시킬 수 있는 온도인 한, 특별히 한정되지 않고, 전력 소비의 관점에서 바람직하게는 70℃ 내지 150℃ 범위이다.

[0107] 부극 기체(11) 상에 토출된 액체 조성물(12A)을 가열할 때에, 자외선을 액체 조성물(12A)에 조사할 수 있다.

[0108] 도 3은 본 발명의 부극의 제조 방법의 다른 예를 도시한다.

[0109] 부극(10)의 제조 방법은 액체 토출 장치(300)를 사용하여 부극 기체(11) 상에 액체 조성물(12A)을 토출하는 단계를 포함한다.

[0110] 우선, 세장형의 부극 기체(11)를 준비한다. 부극(10)를 원통형 코어 주위에 감고, 부극 합재층(12)이 제공된 부극 기체(11)의 면이 도 3의 상측에 면하도록, 송출 롤러(304) 및 권취 롤러(305)에 세트한다. 송출 롤러(304) 및 권취 롤러(305)는 반시계 방향으로 회전하여, 부극 기체(11)는 도 3의 우측에서 좌측으로 반송된다. 그 다음, 송출 롤러(304)와 권취 롤러(305) 사이에 존재하는 부극 기체(11) 상방에 설치되어 있는 액체 토출 헤드(306)가, 반송되는 부극 기체(11) 상에 액체 조성물(12A)의 액적을 토출한다. 액체 조성물(12A)의 액적은 부극 기체(11)의 적어도 일부를 덮도록 토출된다.

[0111] 액체 토출 헤드(306)는 부극 기체(11)의 반송 방향에 대하여 대략 평행한 또는 대략 수직인 방향으로 복수 설치할 수 있다.

[0112] 다음으로, 송출 롤러(304) 및 권취 롤러(305)는 액체 조성물(12A)이 토출된 부극 기체(11)를 가열 기구(309)에 반송한다. 그 결과, 부극 기체(11) 상의 액체 조성물(12A)에 포함되는 용제가 휘발하여 부극 합재층(12)을 형성한다. 이러한 식으로, 부극(10)이 얻어진다. 그 후, 부극(10)은 예컨대 펀칭에 의해 소정 크기로 절단된다.

[0113] 가열 기구(309)는, 가열 기구(309)가 액체 조성물(12A)과 직접 접촉하지 않는 한, 특별히 한정되지 않는다. 가열 기구(309)의 예는 저항 히터, 자외선 히터 및 팬 히터를 포함한다.

[0114] 가열 기구(309)는 부극 기체(11)의 상하 중 어느 한쪽에 설치될 수 있거나, 또는또는 복수의 가열 기구를 설치할 수 있다.

[0115] 가열 온도는, 가열 온도가 용제를 휘발시킬 수 있는 온도인 한, 특별히 한정되지 않으며, 바람직하게는 전력 소

비의 관점에서 70℃ 내지 150℃ 범위이다.

[0116] 부극 기체(11)에 토출된 액체 조성물(12A)을 가열할 때에, 자외선을 액체 조성물(12A)에 조사할 수 있다.

[0117] 도 4는 액체 토출 장치(300)의 변형예를 도시한다.

[0118] 액체 토출 장치(300')는 펌프(310) 및 밸브(311, 312)를 제어함으로써, 액체 조성물(12A)이 액체 토출 헤드(306), 탱크(307) 및 튜브(308)를 순환할 수 있다.

[0119] 액체 토출 장치(300')에는 외부 탱크(313)가 제공될 수 있다. 따라서, 탱크(307) 내의 액체 조성물(12A)이 감소할 때에, 펌프(310) 및 밸브(311, 312, 314)를 제어함으로써, 외부 탱크(313)로부터 탱크(307)에 액체 조성물(12A)을 공급할 수 있다.

[0120] 액체 토출 장치(300, 300')를 이용하면, 부극 기체(11) 상의 목표로 한 위치에 액체 조성물(12A)을 토출할 수 있다. 또한, 액체 토출 장치(300, 300')를 이용하면, 부극 기체(11)와 부극 합재층(12)의 상하에 접하는 면끼리 합착할 수 있다. 또한, 액체 토출 장치(300, 300')를 이용하면, 부극 합재층(12)의 두께를 균일하게 할 수 있다.

[0121] <정극>

[0122] 도 5는 본 발명에 사용되는 정극의 일례를 도시한다.

[0123] 정극(20)은 정극 기체(21), 및 정극 기체(21)의 편면에 형성된, 정극 활물질 및 본 발명의 전극 재료를 포함하는 정극 합재층(22)을 포함한다. 정극 합재층(22)은 정극 기체(21)의 양면에 형성되어도 좋다.

[0124] 정극(20)의 형상은 특별히 한정되지 않는다. 정극(20)의 형상의 예는 평판형을 포함한다.

[0125] 정극 기체(21)를 구성하는 재료의 예는 스테인리스 스틸, 알루미늄, 티탄 및 탄탈을 포함한다.

[0126] <정극의 제조 방법>

[0127] 정극(20)의 제조 방법은, 정극 기체(21) 상에 액체 조성물을 토출하는 것 외에는, 부극(10)의 제조 방법과 동일하다.

[0128] 액체 조성물은 정극 활물질, 본 발명의 전극 재료 및 용제를 포함한다.

[0129] (전기화학 소자의 제조 방법)

[0130] 본 발명의 전기화학 소자의 제조 방법은, 본 발명의 전극의 제조 방법으로 이루어진 단계를 포함하며, 필요에 따라 다른 단계를 더 포함한다.

[0131] 구체적으로, 전기화학 소자의 제조 방법은 전극 기체 상에 본 발명의 액체 조성물을 토출하는 단계를 포함하거나, 또는 전극 기체 상에 본 발명의 액체 조성물을 토출하는 단계 및 액체 조성물이 토출된 전극 기체를 가압하는 단계를 포함하며, 필요에 따라 다른 단계를 더 포함한다.

[0132] <전극 소자>

[0133] 도 6은 본 발명의 전기화학 소자를 구성하는 전극 소자의 일례를 도시한다.

[0134] 전극 소자(40)는, 세퍼레이터(30)를 통해 적층되어 있는 부극(15) 및 정극(25)을 포함한다. 정극(25)은 부극(15)의 양면에 적층되어 있다. 부극 기체(11)에는 도선(41)이 접속되어 있다. 정극 기체(21)에는 도선(42)이 접속되어 있다.

[0135] 부극(15)은, 부극 기체(11)의 양면에 부극 합재층(12)이 형성되어 있는 것 이외에는, 부극(10)과 동일하다.

[0136] 정극(25)은, 정극 기체(21)의 양면에 정극 합재층(22)이 형성되어 있는 것 이에외는, 정극(20)과 동일하다.

[0137] 전극 소자(40)에 적층되어 있는 부극(15) 및 정극(25)의 수는 특별히 한정되지 않는다.

[0138] 전극 소자(40) 내의 부극(15)의 수와 정극(25)의 수는 동일 또는 상이할 수 있다.

[0139] <세퍼레이터>

[0140] 세퍼레이터(30)는 부극(15)과 정극(25)의 단락을 방지하기 위해 부극(15)과 정극(25) 사이에 제공된다.

[0141] 세퍼레이터(30)의 예는 크래프트지, 비닐론 혼초지 및 합성 펄프 혼초지와 같은 종이, 셀로판, 폴리에틸렌 그래

프트막, 폴리프로필렌 멜트 블로우 부직포와 같은 폴리올레핀 부직포, 폴리아미드 부직포, 유리 섬유 부직포 및 마이크로포어막을 포함한다.

[0142] 세퍼레이터(30)의 크기는, 세퍼레이터(30)가 전기화학 소자에 사용될 수 있는 한, 특별히 한정되지 않는다.

[0143] 세퍼레이터(30)는 단층 구조 또는 적층 구조를 가질 수 있다.

[0144] 고체 전해질을 사용하는 경우에는, 세퍼레이터(30)를 생략할 수 있다.

[0145] <전기화학 소자>

[0146] 도 7은 본 발명의 전기화학 소자의 일례로서 이차 전지를 도시한다.

[0147] 이차 전지(1)는 전극 소자(40)에 전해질 수용액 또는 비수 전해질을 주입함으로써 형성된 전해질층(51)을 포함한다. 전해질층(51)은 외장(52) 내에 밀봉되어 있다. 이차 전지(1)의 도선(41, 42)은 외장(52)의 외부로 인출되어 있다.

[0148] 이차 전지(1)는 필요에 따라 다른 부재를 포함할 수 있다.

[0149] 이차 전지(1)는 특별히 한정되지 않는다. 이차 전지(1)의 예는 리튬 이온 이차 전지를 포함한다.

[0150] 이차 전지(1)의 형상은 특별히 한정되지 않는다. 이차 전지(1)의 형상의 예는 라미네이트 타입, 시트 전극 및 세퍼레이터를 스파이럴형으로 형성한 실린더 타입, 펠렛 전극 및 세퍼레이터를 조합한 인사이드아웃 구조의 실린더 타입, 및 펠렛 전극 및 세퍼레이터를 적층한 코인 타입을 포함한다.

[0151] <전해질 수용액>

[0152] 전해질 수용액을 구성하는 전해질 염의 예는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화암모늄, 염화아연, 아세트산아연, 브롬화아연, 요오드화아연, 타르타르산아연 및 과염화아연을 포함한다.

[0153] <비수 전해질>

[0154] 비수 전해질로서, 고체 전해질 또는 비수 전해액을 사용할 수 있다.

[0155] 여기서, 비수 전해액이란 전해질 염을 비수 용제에 용해시켜 얻어진 전해액이다.

[0156] -비수 용제-

[0157] 비수 용제는 특별히 한정되지 않으며, 의도하는 목적에 따라 적절히 선택될 수 있다. 예컨대 비프로톤성 유기 용제가 바람직하다.

[0158] 비프로톤성 유기 용제로서는, 예컨대 쇄상 카보네이트 및 환상 카보네이트와 같은 카보네이트계 유기 용제를 사용할 수 있다. 이들 중에서, 쇄상 카보네이트가 바람직한데, 쇄상 카보네이트가 전해질 염에 대한 높은 용해력을 갖기 때문이다.

[0159] 비프로톤성 유기 용제의 점도는 낮은 것이 바람직하다.

[0160] 쇄상 카보네이트의 예는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC) 및 메틸에틸 카보네이트(EMC)를 포함한다.

[0161] 비수 용제 중의 쇄상 카보네이트의 함유량은 바람직하게는 50 질량% 이상이다. 비수 용제 중의 쇄상 카보네이트의 함유량이 50 질량% 이상이면, 쇄상 카보네이트 이외에 함유된 다른 비수 용제가 유전율이 높은 환상 물질(예컨대 환상 카보네이트 및 환상 에스테르)이더라도, 환상 물질의 함유량이 적어진다. 따라서, 2 mol/L(M) 이상의 고농도의 비수 전해액을 제조하더라도, 비수 전해액의 점도가 낮아져서, 전극을 잘 투과할 수 있으며, 이온을 잘 확산할 수 있다.

[0162] 환상 카보네이트의 예는 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 부틸렌 카보네이트(BC) 및 비닐렌 카보네이트(VC)를 포함한다.

[0163] 카보네이트계 유기 용제 이외의 비수 용제의 예는 환상 에스테르 및 쇄상 에스테르와 같은 에스테르계 유기 용제, 및 환상 에테르 및 쇄상 에테르와 같은 에테르계 유기 용제를 포함한다.

[0164] 환상 에스테르의 예는 γ-부티로락톤(γBL), 2-메틸-γ-부티로락톤, 아세틸-γ-부티로락톤 및 γ-발레로락톤을 포함한다.

[0165] 쇄상 에스테르의 예는 프로피온산 알킬 에스테르, 말론산 디알킬 에스테르, 아세트산 알킬 에스테르(예컨대 아세트산메틸(MA) 및 아세트산에틸) 및 포름산 알킬 에스테르(예컨대 포름산메틸(MF) 및 포름산에틸)를 포함한다.

[0166] 환상 에테르의 예는 테트라히드로푸란, 알킬 테트라히드로푸란, 알콕시 테트라히드로푸란, 디알콕시 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 알킬-1,3-디옥솔란 및 1,4-디옥솔란을 포함한다.

[0167] 쇄상 에테르의 예는 1,2-디메톡시에탄(DME), 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르 및 디에틸렌 글리콜 디알킬 에테르 에테르를 포함한다.

[0168] <전해질 염>

[0169] 전해질 염은, 전해질 염이 이온 전도도가 높고 비수 용제에 용해될 수 있는 한, 특별히 한정되지 않는다.

[0170] 전해질 염은 할로겐 원자를 포함하는 것이 바람직하다.

[0171] 전해질 염을 구성하는 양이온의 예는 리튬 이온을 포함한다.

[0172] 전해질 염을 구성하는 음이온의 예는 BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ 및 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$를 포함한다.

[0173] 리튬 염은 특별히 한정되지 않으며, 의도하는 목적에 따라 적절히 선택될 수 있다. 리튬 염의 예는 헥사플루오로인산리튬($LiPF_6$), 붕불화리튬($LiBF_4$), 육불화비소리튬($LiAsF_6$), 트리플루오로메타 설폰산리튬($LiCF_3SO_3$), 리튬 비스(트리플루오로메틸 설포닐)이미드($LiN(CF_3SO_2)_2$) 및 리튬 비스(펜타플루오로에틸 설포닐)이미드($LiN(C_2F_5SO_2)_2$)를 포함한다. 이들 리튬 염 중 1종을 단독으로 사용할 수 있거나, 또는 이들 리튬 이온 중 2종 이상을 병용할 수 있다. 이들 리튬 염 중에서, 이온 전도도의 관점에서 $LiPF_6$이 바람직하고, 안정성의 관점에서 $LiBF_4$가 바람직하다.

[0174] 비수 전해액 중의 전해질 염의 농도는 의도하는 목적에 따라 적절히 선택할 수 있으며, 비수 전기화학 소자가 스윙형인 경우, 바람직하게는 1 mol/L 이상 2 mol/L 이하이고, 비수 전기화학 소자가 리버스형인 경우, 바람직하게는 2 mol/L 이상 4 mol/L 이하이다.

[0175] <전기화학 소자의 용도>

[0176] 전기화학 소자의 용도는 특별히 한정되지 않으며, 의도하는 목적에 따라 적절히 선택될 수 있다. 전기화학 소자의 용도의 예는 랩탑 퍼스널 컴퓨터, 펜 입력 퍼스널 컴퓨터, 모바일 컴퓨터, 전자 북 플레이어, 휴대 전화, 휴대 팩스기, 휴대 복사기, 휴대 프린터, 스테레오폰, 비디오 무비, 액정 텔레비젼 세트, 핸드헬드 진공 청소기, 포터블 CD, 미니 디스크, 트랜시버, 전자 수첩, 계산기, 메모리 카드, 휴대 테이프 레코더, 라디오, 백업 전원, 모터, 조명 기구, 완구, 게임 기기, 시계, 스트로브 및 카메라를 포함한다.

[0177] 실시예

[0178] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명할 것이다. 본 발명은 이들 실시에에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0179] 하기 실시예에서는, 활물질의 입도 분포, 및 액체 조성물의 점도 및 입도 분포를 하기 기재된 방식으로 측정하였다.

[0180] <활물질의 입도 분포>

[0181] 활물질을 물에 분산시킨 후, 레이저 회절식 입도 분포 측정 기구(MASTER SIZER 3000, Malvern Panalytical Ltd.로부터 입수)를 사용하여 25℃의 온도에서, 활물질의 입도 분포를 측정하였다.

[0182] <액체 조성물의 점도>

[0183] TV25형 점도계(Toki Sangyo Co., Ltd.로부터 입수)를 사용하여, 회전수 100 rpm, 온도 25℃에서 액체 조성물의 점도를 측정하였다.

[0184] <액체 조성물의 입도 분포>

[0185] 레이저 회절식 입도 분포 측정 기구(MASTER SIZER 3000, Malvern Panalytical Ltd.로부터 입수)를 사용하여 25℃의 온도에서, 액체 조성물의 입도 분포를 측정하였다.

[0186] (정극 활물질 제조예 1)

[0187] -정극 활물질 1의 제조-

[0188] 오산화바나듐, 수산화리튬, 인산, 수크로오스 및 물을 혼합하여 침전을 생성시키고, 결과물을 스프레이 드라이어로 분무 건조시켰다. 이어서, 결과물을 제트 밀로 분쇄하여 인산바나듐리튬($Li_3V_2(PO_4)_3$) 입자의 전구체를 얻었다. 다음으로, 질소 분위기 하, 900℃에서 인산바나듐리튬 입자의 전구체를 소성하여, 탄소 함유량 3 질량%의 인산바나듐리튬 입자를 얻었다. 다음으로, 누적 90% 체적 기준 입자경(D_{90})이 3 마이크로미터 미만이 될 때까지, 인산바나듐리튬 입자를 제트 밀로 분쇄하여, 정극 활물질 1을 얻었다. 얻어진 정극 활물질 1의 모드 직경은 0.7 마이크로미터였다.

[0189] (정극 활물질 제조예 2)

[0190] -정극 활물질 2의 제조-

[0191] 정극 활물질 제조예 1에 있어서, 인산바나듐리튬($Li_3V_2(PO_4)_3$) 입자 대신에, 누적 90% 체적 기준 입자경(D_{90})이 3 마이크로미터 미만이 되도록, 인산철리튬($LiFePO_4$) 입자(Sigma-Aldrich Co., LLC로부터 입수)를 제트 밀로 분쇄하여 얻어진 생성물을 사용한 것 외에는, 정극 활물질 제조예 1과 동일한 방식으로, 정극 활물질 2를 얻었다. 얻어진 정극 활물질 2의 모드 직경은 0.6 마이크로미터였다.

[0192] (정극 활물질 제조예 3)

[0193] -정극 활물질 3의 제조-

[0194] 정극 활물질 제조예 1에 있어서, 인산바나듐리튬($Li_3V_2(PO_4)_3$) 입자 대신에, 누적 90% 체적 기준 입자경(D_{90})이 3 마이크로미터 미만이 되도록, 코발트산리튬($LiCoO_2$) 입자(Sigma-Aldrich Co., LLC로부터 입수)를 제트 밀로 분쇄하여 얻어진 생성물을 사용한 것 외에는, 정극 활물질 제조예 1과 동일한 방식으로, 정극 활물질 3을 얻었다. 얻어진 정극 활물질 3의 모드 직경은 0.9 마이크로미터였다.

[0195] (정극 활물질 제조예 4)

[0196] -정극 활물질 4의 제조-

[0197] 정극 활물질 제조예 1에 있어서, 인산바나듐리튬($Li_3V_2(PO_4)_3$) 입자 대신에, 누적 90% 체적 기준 입자경(D_{90})이 3 마이크로미터 미만이 되도록, 니켈산리튬($LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$) 입자(Sigma-Aldrich Co., LLC로부터 입수)를 제트 밀로 분쇄하여 얻어진 생성물을 사용한 것 외에는, 정극 활물질 제조예 1과 동일한 방식으로, 정극 활물질 4를 얻었다. 얻어진 정극 활물질 4의 모드 직경은 1.2 마이크로미터였다.

[0198] (정극 활물질 제조예 5)

[0199] -정극 활물질 5의 제조-

[0200] 정극 활물질 제조예 1에 있어서, 인산바나듐리튬($Li_3V_2(PO_4)_3$) 입자 대신에, 누적 90% 체적 기준 입자경(D_{90})이 3 마이크로미터 미만이 되도록, Ni-Mn-Co계($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$) 입자(Sigma-Aldrich Co., LLC로부터 입수)를 제트 밀로 분쇄하여 얻어진 생성물을 사용한 것 외에는, 정극 활물질 제조예 1과 동일한 방식으로, 정극 활물질 5를 얻었다. 얻어진 정극 활물질 5의 모드 직경은 0.9 마이크로미터였다.

[0201] (정극 활물질 제조예 6)

[0202] -정극 활물질 6의 제조-

[0203] 정극 활물질 제조예 1에 있어서, 인산바나듐리튬($Li_3V_2(PO_4)_3$) 입자 대신에, 누적 90% 체적 기준 입자경(D_{90})이 3 마이크로미터 미만이 되도록, 망간산리튬($LiMn_2O_4$) 입자(Sigma-Aldrich Co., LLC로부터 입수)를 제트 밀로 분쇄하여 얻어진 생성물을 사용한 것 외에는, 정극 활물질 제조예 1과 동일한 방식으로, 정극 활물질 6을 얻었다. 얻어진 정극 활물질 6의 모드 직경은 1.2 마이크로미터였다.

[0204] (부극 활물질 제조예 1)

[0205] -부극 활물질 1의 제조-

[0206] 정극 활물질 제조예 1에 있어서, 인산바나듐리튬($Li_3V_2(PO_4)_3$) 입자 대신에, 누적 90% 체적 기준 입자경(D_{90})이 3 마이크로미터 미만이 되도록, 인조 흑연(MT Carbon Co., Ltd.로부터 입수)을 제트 밀로 분쇄하여 얻어진 생성물을 사용한 것 외에는, 정극 활물질 제조예 1과 동일한 방식으로, 부극 활물질 1을 얻었다. 얻어진 부극 활물질 1의 모드 직경은 1.8 마이크로미터였다.

[0207] (부극 활물질 제조예 2)

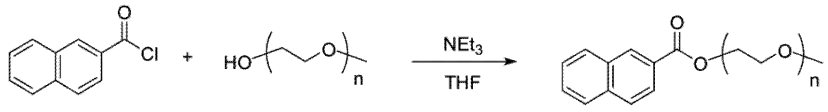
[0208] -부극 활물질 2의 제조-

[0209] 정극 활물질 제조예 1에 있어서, 인산바나듐리튬($Li_3V_2(PO_4)_3$) 입자 대신에, 누적 90% 체적 기준 입자경(D_{90})이 3 마이크로미터 미만이 되도록, 티탄산리튬($Li_4Ti_5O_{12}$) 입자(Sigma-Aldrich Co., LLC로부터 입수)를 제트 밀로 분쇄하여 얻어진 생성물을 사용한 것 외에는, 정극 활물질 제조예 1과 동일한 방식으로, 부극 활물질 2를 얻었다. 얻어진 부극 활물질 2의 모드 직경은 0.7 마이크로미터였다.

[0210] (실시예 1)

[0211] <화합물 1의 합성>

[0212] 하기 반응식에 따라, 하기 기재된 방식으로 화합물 1을 합성하였다.



화합물 1

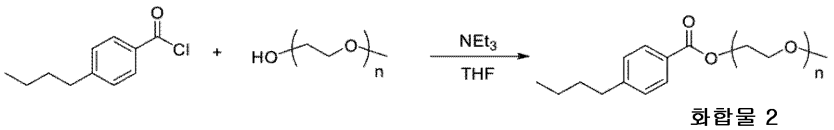
[0213]

[0214] 200 mL 플라스크에 올리고에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르(여기서 n은 약 9임)(7.000 g)(16.33 mmol)를 채우고, 계내를 질소로 치환하였다. 건조 테트라히드로푸란(THF)(80 mL)을 결과물에 첨가하여 결과물을 0℃로 냉각시키고, 이어서 2-나프톨일 클로라이드(7.784 g)(40.84 mmol)를 결과물에 첨가하였다. 이 용액에, 트리에틸아민(NEt_3)(7 mL)을 천천히 적하하였다. 적하를 종료한 후, 결과물을 서서히 실온으로 되돌리면서 밤새 교반하였다. 반응액에 물을 첨가하고, 이어서 결과물을 아세트산에틸로 추출하였다. 얻어진 유기층을 포화 식염수로 세정하고, 이어서 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 흡인 여과에 의해 결과물로부터 건조제를 여과한 후, 용제를 감압에서 결과물로부터 증발시켰다. 잔사를 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제한 후, 진공 건조시켜, 의도하는 화합물 1(8.413 g)(수율: 88%)을 얻었다. n은 약 9였다.

[0215] (실시예 2)

[0216] <화합물 2의 합성>

[0217] 하기 반응식에 따라, 하기 기재된 방식으로 화합물 2를 합성하였다.



화합물 2

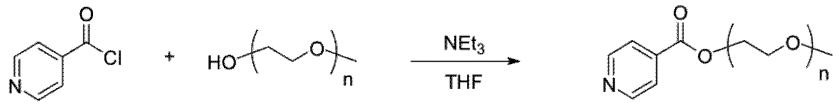
[0218]

[0219] 실시예 1에 있어서, 2-나프톨일 클로라이드 대신에 4-부틸벤조일 클로라이드를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방식으로, 화합물 2를 합성하였다(수율: 93%).

[0220] (실시예 3)

[0221] <화합물 3의 합성>

[0222] 하기 반응식에 따라, 하기 기재된 방식으로 화합물 3을 합성하였다.



화합물 3

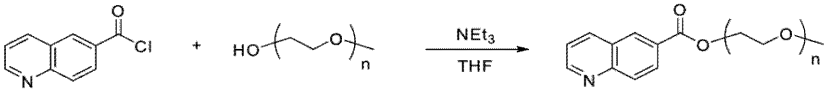
[0223]

[0224] 실시예 1에 있어서, 2-나프톨일 클로라이드 대신에 이소니코티노일 클로라이드를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방식으로, 화합물 3을 합성하였다(수율: 93%).

[0225] (실시예 4)

[0226] <화합물 4의 합성>

[0227] 하기 반응식에 따라, 하기 기재된 방식으로 화합물 4를 합성하였다.



화합물 4

[0228]

[0229] 실시예 1에 있어서, 2-나프톨일 클로라이드 대신에 퀴놀린-6-카르보닐 클로라이드를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방식으로, 화합물 4를 합성하였다(수율: 85%).

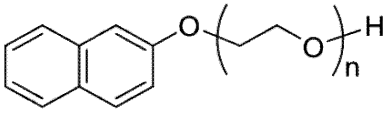
[0230] 다음으로, 실시예 1 내지 4에서 합성한 화합물 1 내지 4의 전기화학 안정성을, 0.05 V 내지 4.2 V(vs Li/Li^+) 범위에서 사이클릭 볼타메트리(CV) 후, 3 V 내지 4.6 V까지 전위 스위프하는 리니어 스위프 볼타메트리(LSV)에 의해 평가하였다.

[0231] 전기화학 안정성의 평가에는, 작용극 Pt(직경 1.6 mm), 대극 Pt(직경 3 mm) 및 참조극 Li박을 포함하는 3극 셀(EC Frontier Co., Ltd.로부터 입수, 마이크로 분석 셀 VB7)을 이용하여, 전해액($LiPF_6$(1.5 M)이 첨가된 EC/DMC/EMC=1/1/1)에 5 질량%의 실시예 1 내지 4에서 합성한 화합물 1 내지 4 각각을 첨가하여, 측정을 수행하였다. 도 8은 LSV 측정에 있어서 4.2 V에서 관측된 전류값을 도시한다.

[0232] (비교예 1 내지 4)

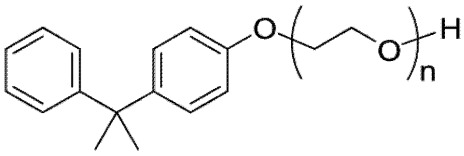
[0233] 실시예 1 내지 4와 동일한 방식으로, 하기 식으로 표시되는 비교 화합물 1, 비교 화합물 2, 비교 화합물 3 및 비교 화합물 4의 전기화학 안정성을 평가하였다. 마찬가지로, 도 8은 LSV 측정에 있어서 4.2 V에서 관측된 전류값을 도시한다.

[0234] 하기 식으로 표시되는 비교 화합물 1, 비교 화합물 2, 비교 화합물 3 및 비교 화합물 4에 있어서, n은 약 10이었다.

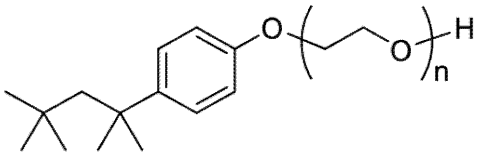


비교 화합물 1

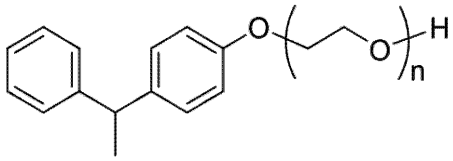
[0235]



비교 화합물 2



비교 화합물 3



비교 화합물 4

[0236]

[0237] 도 8의 결과는, 실시예 1 내지 4의 화합물 1 내지 4를 사용하였을 때, 4.2 V에서 거의 전류가 관측되지 않은 데 반해, 비교예 1 내지 4의 비교 화합물 1 내지 4의 어느 것을 사용하였을 때에는, 4.2 V에서 불가역적인 전기화학적 산화 반응을 일으켰고, 이는 전기화학 소자의 용도로서는 바람직하지 않은 결과였다.

[0238] 따라서, 실시예 1 내지 4의 화합물 1 내지 4는 예컨대 활물질, 절연 재료 및 전해질 재료를 포함하는 액체 조성물의 분산제로서 사용하기에 적절함이 밝혀졌다.

[0239] (실시예 5)

[0240] <정극 형성용 액체 조성물의 제조>

[0241] 정극 활물질 1(93.1 질량%), 화합물 1(0.9 질량%), 카본 블랙(3 질량%) 및 폴리아미드 이미드(3 질량%)로 이루어진 고형분에, 고형분의 농도가 35.8 질량%가 되도록, N 메틸 피롤리돈을 첨가하여, 정극 형성용 액제 조성물을 제조하였다.

[0242] 얻어진 정극 형성용 액체 조성물은 25℃에서의 점도가 14 mPa·s, 모드 직경이 0.7 마이크로미터이고, 누적 90% 체적 기준 입자경(D_{90})이 3.0 마이크로미터였다.

[0243] 다음으로, 정극 형성용 액체 조성물을 제조하고나서 24 시간 후에, 정극 형성용 액체 조성물의 입도 분포를 재차 측정하였다. 그 결과, 입도 분포에 변화는 관측되지 않았고, 이는 실시예 5의 정극 형성용 액체 조성물은 저장 안정성이 양호한 것을 시사한다.

[0244] 다음으로, 액체 토출 장치(EV2500, Ricoh Company, Ltd.로부터 입수)를 이용하여, 실시예 5의 정극 형성용 액체 조성물을 정극 기체로서의 알루미늄박 위에 토출하여 정극을 형성하였다. 이 때, 실시예 5의 정극 형성용 액체 조성물을 연속적으로 토출하는 것이 가능하였는데, 이는 실시예 5의 정극 형성용 액체 조성물은 토출 안정성이 양호하고 토출 불량이 없었음을 의미한다. 즉, 실시예 5의 정극 형성용 액체 조성물은 인쇄 효율이 양호하였다.

[0245] (실시예 6)

[0246] 실시예 5에 있어서, 화합물 1 대신에 화합물 2를 사용한 것 이외에는, 실시예 5와 동일한 방식으로, 실시예 6의 정극 형성용 액체 조성물을 제조하였다.

[0247] 얻어진 정극 형성용 액체 조성물은 25℃에서의 점도가 12 mPa·s, 모드 직경이 0.7 마이크로미터이고, 누적 90% 체적 기준 입자경(D_{90})이 3.0 마이크로미터였다.

[0248] 다음으로, 정극 형성용 액체 조성물을 제조하고나서 24 시간 후에, 실시예 6의 정극 형성용 액체 조성물의 입도

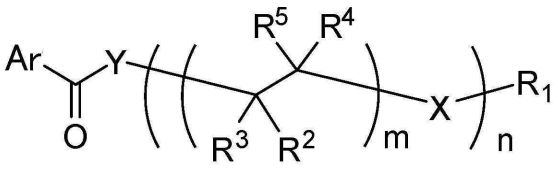
분포를 재차 측정하였다. 그 결과, 입도 분포에 변화는 관측되지 않았고, 이는 실시예 6의 정극 형성용 액체 조성물은 저장 안정성이 양호한 것을 시사한다.

[0249] 다음으로, 액체 토출 장치(EV2500, Ricoh Company, Ltd.로부터 입수)를 이용하여, 실시예 6의 정극 형성용 액체 조성물을 정극 기체로서의 알루미늄박 위에 토출하였다. 이 때, 실시예 6의 정극 형성용 액체 조성물을 연속적으로 토출하는 것이 가능하였는데, 이는 실시예 6의 정극 형성용 액체 조성물은 토출 안정성이 양호하고 토출 불량이 없었음을 의미한다. 즉, 실시예 6의 정극 형성용 액체 조성물은 인쇄 효율이 양호하였다.

[0250] 본 발명의 양태는 예컨대 하기와 같다.

[0251] <1> 단환식 또는 다환식 아릴기 및 단환식 또는 다환식 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 하나, 및 알킬기 및 알킬렌 글리콜 에테르기로 이루어진 군에서 선택되는 하나가 카르보닐기를 통해 서로 결합되어 있는 전극 재료.

[0252] 하기 일반식 (I)로 표시되는 <1>에 따른 전극 재료:



--- 일반식 (I)

[0253]

[0254] 일반식 (I) 중, Ar은 단환식 또는 다환식 아릴기 및 단환식 또는 다환식 헤테로아릴기에서 선택되는 하나를 나타내고, 아릴기 및 헤테로아릴기는 각각 치환기를 가질 수 있으며, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 시클로알킬기를 나타내며, X 및 Y는 각각 독립적으로 단결합, 산소 원자 또는 $-CH_2-$를 나타내고, m 및 n은 양의 정수를 나타낸다.

[0255] <3> 분산제 또는 바인더, 또는 둘다인 <1> 또는 <2>에 따른 전극 재료.

[0256] <4> <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 따른 전극 재료;

[0257] 활물질; 및

[0258] 용제

[0259] 를 포함하는 액체 조성물.

[0260] <5> 상기 활물질의 함유량이 10 질량% 이상인 <4>에 따른 액체 조성물.

[0261] <6> 상기 활물질이 리튬 함유 전이 금속 산화물, 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물 및 탄소 재료로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인 <4> 또는 <5>에 따른 액체 조성물.

[0262] <7> 상기 활물질이 리튬을 포함하고 물을 포함하지 않는 <4> 내지 <6> 중 어느 하나에 따른 액체 조성물.

[0263] <8> 25℃에 있어서의 점도가 200 mPa·s 이하인 <4> 내지 <7> 중 어느 하나에 따른 액체 조성물.

[0264] <9> 전극 기체; 및

[0265] 상기 전극 기체 상에 존재하는, <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 따른 전극 재료 및 활물질을 함유하는 층

[0266] 을 포함하는 전극.

[0267] <10> <9>에 따른 전극을 포함하는 전기화학 소자.

[0268] <11> 전극 기체 상에 <4> 내지 <8> 중 어느 하나에 따른 액체 조성물을 토출하는 것을 포함하는, 전극의 제조 방법.

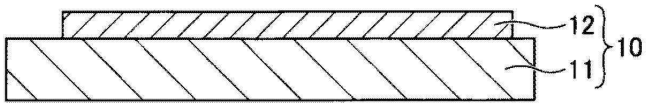
[0269] <12> 상기 액체 조성물이 토출된 전극 기체를 가압하는 것을 더 포함하는, <11>에 따른 전극의 제조 방법.

[0270] <13> <11> 또는 <12>에 따른 전극의 제조 방법으로 이루어진 단계를 포함하는, 전기화학 소자의 제조 방법.

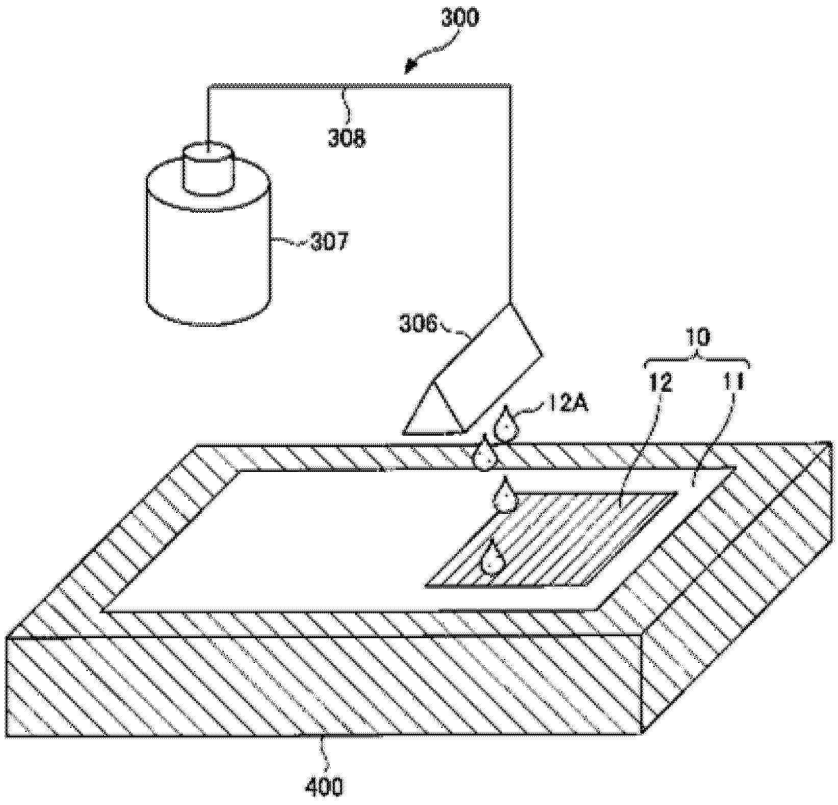
[0271] <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 따른 전극 재료, <4> 내지 <8> 중 어느 하나에 따른 액체 조성물, <9>에 따른 전극, <10>에 따른 전기화학 소자, <11> 또는 <12>에 따른 전극의 제조 방법, 및 <13>에 따른 전기화학 소자의 제조 방법은 관련 기술분야에서의 다양한 문제를 해결하고 본 발명의 목적을 달성할 수 있다.

도면

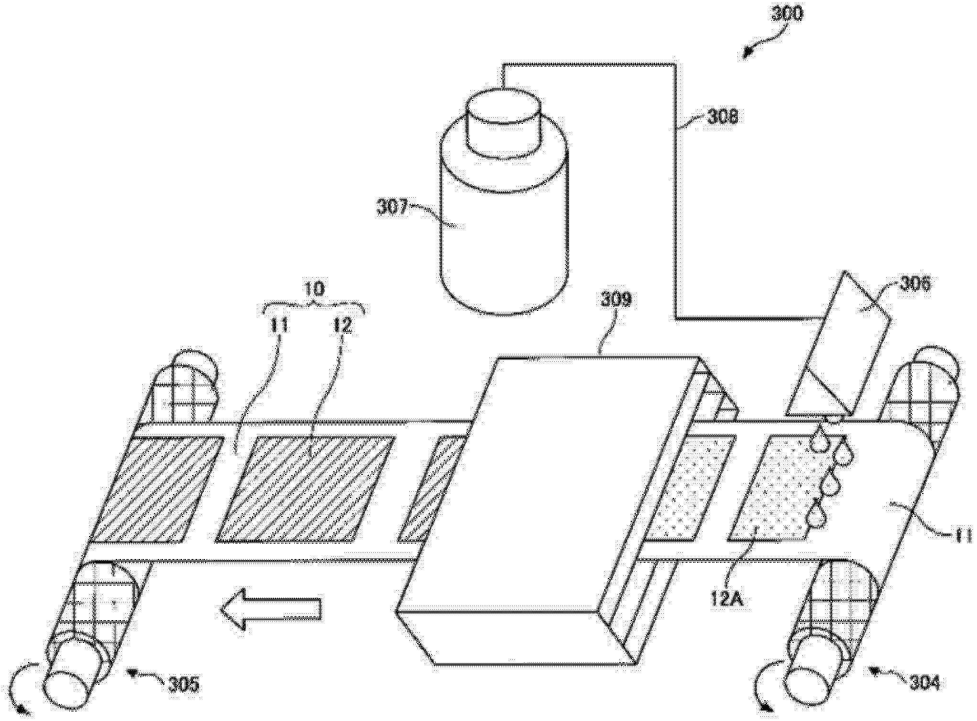
도면1



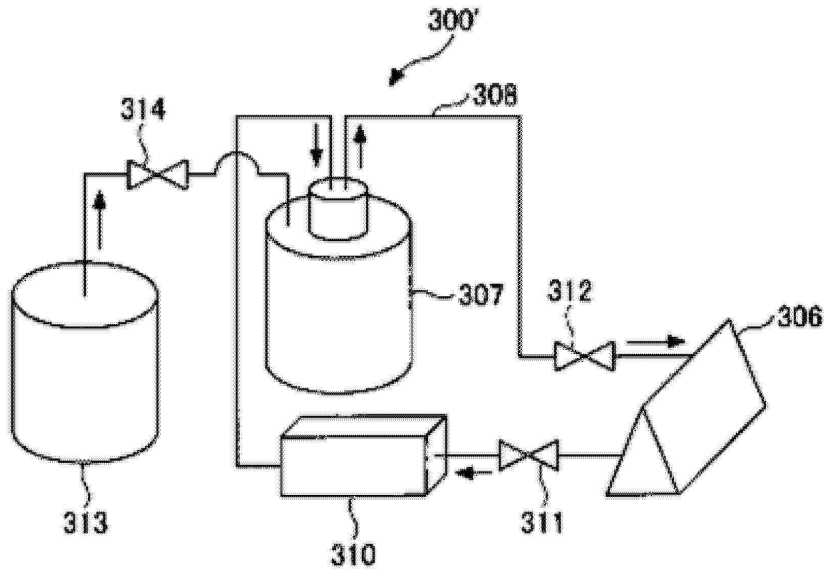
도면2



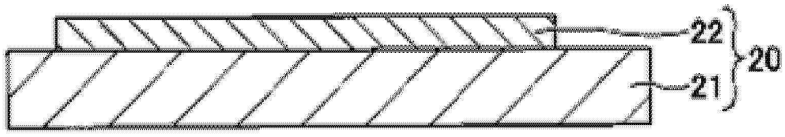
도면3


300
308
307
10
11
12
309
306
11
12A
305
304

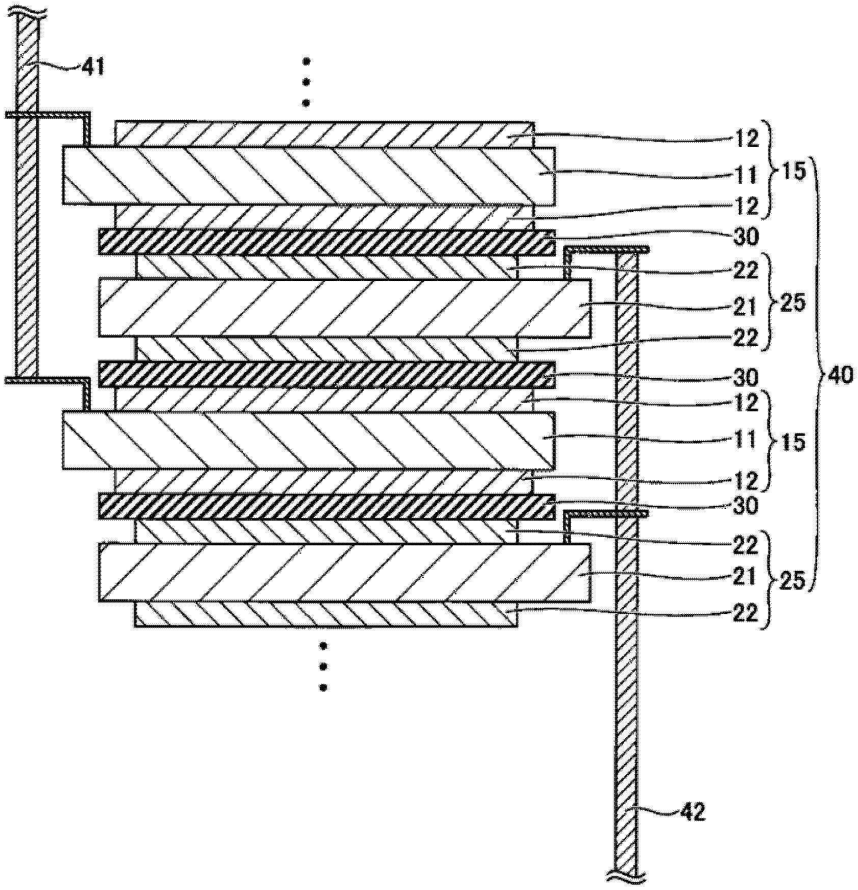
도면4


300'
308
314
307
312
306
313
310
311

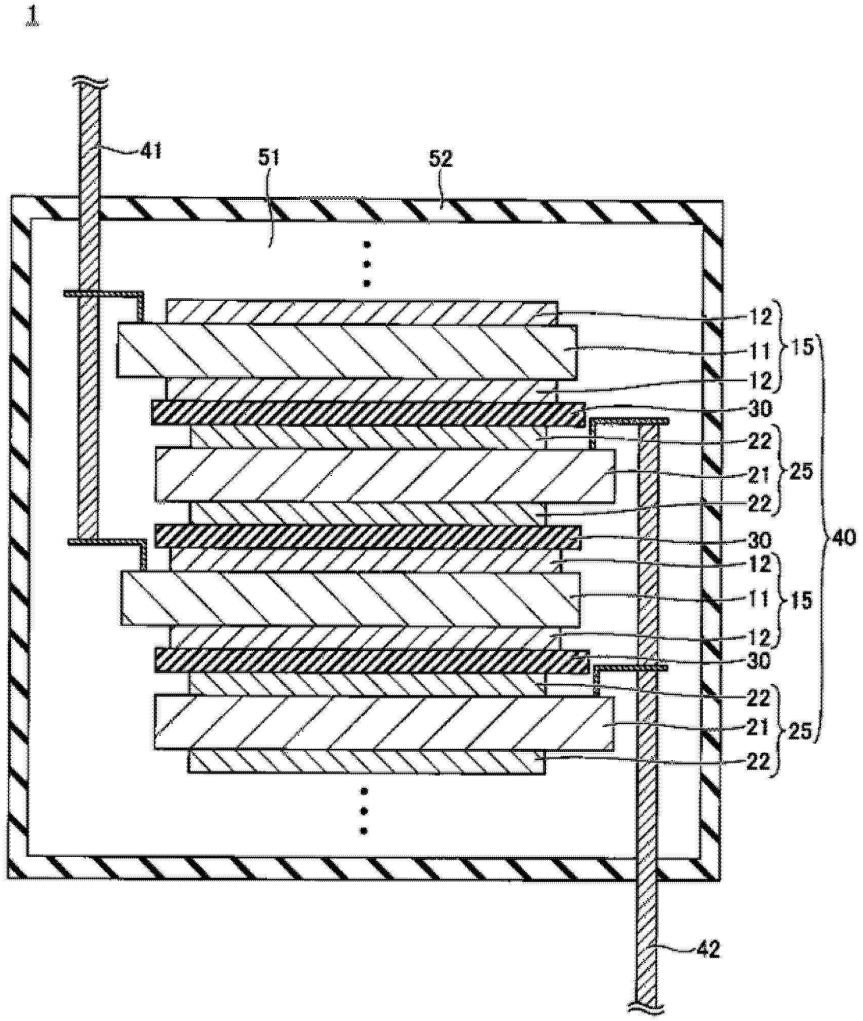
도면5


22
20
21

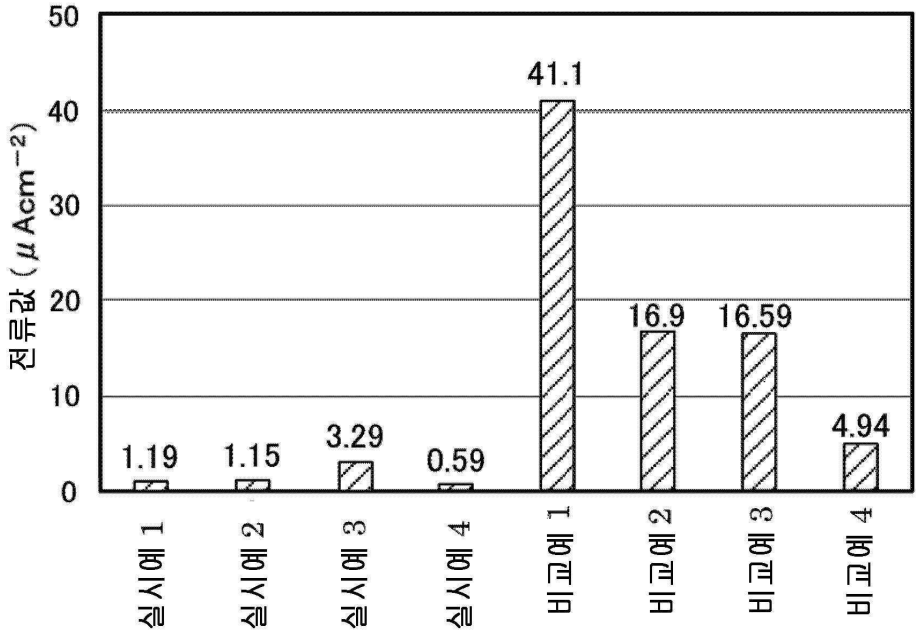
도면6



도면7


1
41
51
52
12
11
12
15
30
22
21
22
25
40
30
12
11
12
15
30
22
21
22
25
42

도면8


50
40
30
20
10
0
전류값 (μ Acm⁻²)
41.1
16.9
16.59
4.94
1.19
1.15
3.29
0.59
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
비교예 1
비교예 2
비교예 3
비교예 4