



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월20일
(11) 등록번호 10-1106966
(24) 등록일자 2012년01월11일

(51) Int. Cl.
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 10/05 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2007-7007474
(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년08월30일
심사청구일자 2008년09월12일
(85) 번역문제출일자 2007년03월30일
(65) 공개번호 10-2007-0065875
(43) 공개일자 2007년06월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/015754
(87) 국제공개번호 WO 2006/025376
국제공개일자 2006년03월09일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00250415 2004년08월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP11154513 A
US20040023115 A1
US20040013942 A1
JP2004127913 A
전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
도카이 카본 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 기따야오야마 1쵸메 2반 3고
미쓰비시 가가꾸 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 미나토꾸 시바 4쵸메 14방 1고
(72) 발명자
오니시 노부유키
일본 가가와켄 사카이데시 반노스쵸 1반치 미쓰비시 가가꾸가부시끼가이샤 나이
사토 히데하루
일본 이바라키켄 이나시키군 아미마치 쥬오 8쵸메 3방 1고가부시끼가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸기 쥬츠켄큐센타 나이
야마구치 게이타
일본 이바라키켄 이나시키군 아미마치 쥬오 8쵸메 3방 1고가부시끼가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸기 쥬츠켄큐센타 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 조기윤

(54) 비수계 2 차 전지용 부극 재료, 비수계 2 차 전지용 부극, 및 비수계 2 차 전지

(57) 요약

초기 사이클시의 충방전 불가역 용량이 작고, 급속 충방전 특성과 사이클 특성이 우수한 비수계 2 차 전지를 실현할 수 있는 비수계 2 차 전지용 부극 재료가 제공된다. 이 재료는 흑연질 입자를 주성분으로 하고, 레이저 회절/산란식 입경 분포 측정에 의한 체적 기준 입경 분포에 있어서의 메디안 직경이 5 μ m 이상, 40 μ m 이하이고, 탭 밀도가 0.7g/cm³ 이상이고, BET 법에 따른 비표면적이 0.2m²/g 이상, 8m²/g 이하이며, 평균 원형도가 0.83 이상, 1.00 이하이다. 소정의 극판 제작 방법으로 극판을 제작하고, 제작된 극판의 X 선 회절을 실시했을 때, 극판 상의 흑연질 입자의, 2 θ =76.5~78.5 도 영역의 (110) 면 피크의 광각 X 선 회절 피크 면적, 2 θ =53.5~56 도 영역의 (004) 면 피크의 광각 X 선 회절 피크 면적을, 각각 I₁₁₀, I₀₀₄ 로 했을 때, 극판 상의 흑연 결정 배향 비 (I₁₁₀/I₀₀₄) 가 0.08 이상이다.

특허청구의 범위

청구항 1

흑연화된 탄소질물이 피복된 천연 흑연을 포함하고,

레이저 회절/산란식 입경 분포 측정에 의한 체적 기준 입경 분포에 있어서의 상기 흑연질 입자의 메디안 직경이 $5\mu\text{m}$ 이상, $40\mu\text{m}$ 이하이고,

탭 밀도가 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 이상이고,

BET 법에 따른 비표면적이 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 이상, $8\text{m}^2/\text{g}$ 이하이고,

상기 흑연화된 탄소질물이 피복된 천연 흑연의 평균 원형도가 0.83 이상, 1.00 이하이며,

하기의 극판 제작 방법으로 극판을 제작하고, 제작된 극판의 X 선 회절을 실시했을 때, 극판 상의 상기 흑연화된 탄소질물이 피복된 천연 흑연의, $2\theta=76.5\sim78.5$ 도 영역의 (110) 면 피크의 광각 X 선 회절 피크 면적, $2\theta=53.5\sim56$ 도 영역의 (004) 면 피크의 광각 X 선 회절 피크 면적을, 각각 I_{110} , I_{004} 로 했을 때, 극판 상의 흑연 결정 배향비 (I_{110}/I_{004}) 가 0.08 이상인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 부극 재료.

[극판 제작 방법]

상기 부극 재료 100 중량부에, 스티렌·부타디엔 고무의 수성 디스퍼전을 고휘분으로서 1 중량부, 카르복시메틸 셀룰로오스 (분자량 25 만~30 만) 수용액을 고휘분으로서 1 중량부 첨가하여 슬러리로 하고, 이 슬러리를 두께 $18\mu\text{m}$ 의 구리박으로 이루어지는 집전체 상에 그 부극 재료가 건조 후 중량으로서 $10\pm0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 부착되도록 독터 블레이드 (doctor blade) 를 사용하여 도포하여 건조시킨 후에, 롤 프레스 (캘린더) 를 사용하여, 극판 밀도 (구리박을 제외한다) 가 $1.63\pm0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 가 되도록 프레스 하중을 조정하고, 1 회의 프레스로 압밀한다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

복수의 흑연화된 탄소질물이 피복된 천연 흑연이 결합하여 이루어지는 흑연질 조립(造粒) 입자를 포함하는, 비수계 2 차 전지용 부극 재료.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 부극 재료의, 검출 하한 $0.6\mu\text{m}$ 인 플로우식 입자 이미지 분석에 의한 개수 기준 원 상당 직경 분포 측정에 있어서의 입자의 총수가 30×10^6 개/g 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 부극 재료.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

레이저 회절/산란식 입경 분포 측정에 의한 체적 기준 입경 분포에 있어서의 메디안 직경이 $5\mu\text{m}$ 이상, $40\mu\text{m}$ 이하인 탄소질 1 차 입자를 원료로 하여 제조된 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 부극 재료.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

평균 원형도가 0.82 이상, 1.00 이하인 탄소질 1 차 입자를 원료로 하여 제조된 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 부극 재료.

청구항 6

제 1 항에 기재된 부극 재료를 활물질로서 함유하는 부극 활물질층을 집전체 상에 형성하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 부극.

청구항 7

리튬 이온을 흡장(吸藏)·방출할 수 있는 정극과, 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 부극과, 전해질을 구비한 비수계 2 차 전지에 있어서, 부극으로서, 제 6 항에 기재된 비수계 2 차 전지용 부극을 사용한 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

BET 법에 따른 비표면적이 $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $8\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 2 차 전지용 부극 재료.

명세서

발명의 분야

본 발명은 비수계 2 차 전지에 사용하는 부극 재료와, 이 부극 재료를 사용한 부극과, 이 부극을 구비하는 비수계 2 차 전지에 관한 것이다.

발명의 배경

최근, 전자기기의 소형화에 수반하여, 고용량의 2 차 전지에 대한 수요가 높아지고 있다. 특히, 니켈·카드뮴 전지나, 니켈·수소 전지에 비해, 보다 에너지 밀도가 높은 비수계 2 차 전지가 주목받고 있다. 비수계 2 차 전지의 부극 활물질로는, 지금까지 금속이나 흑연 등이 검토되어 왔다. 그러나, 금속 전극은 충방전을 반복하면 전극 상에 리튬이 덴드라이트 형상으로 석출되고, 최종적으로는 양극(兩極)을 단락시켜 버린다는 문제가 있었다. 이 때문에, 충방전 과정에서 리튬 금속이 석출되지 않는 탄소 재료, 특히 흑연이 주목받고 있다.

그런데, 흑연은 편평한 결정이기 때문에, 전극 내에서 집전체와 평행하게 배향하기 쉽고, 이 때문에 금속 충방전 특성이 저하되기 쉽고; 충방전 사이클에 있어서의 전극의 팽창이 현저하기 때문에 사이클 특성이 저하되기 쉽다; 와 같은 문제가 있다.

일본 공개특허공보 평10-188959호에는, 복수의 흑연질 입자를 배향면이 서로 비평행이 되도록 결합시킨 흑연질 조립 입자를 사용함으로써, 전극의 두께 방향으로의 팽창을 억제하여, 금속 충방전 특성과 사이클 특성을 향상시키는 것이 기재되어 있다.

그러나, 이 특허 문헌에 기재된 흑연질 조립 입자는, 리튬 이온 2 차 전지의 부극 재료로서의 성능, 특히, 불가역 용량의 저감, 금속 충방전 특성의 향상이 반드시 충분하지는 않고, 사이클 특성도 불충분하다는 문제가 있다. 이 문제의 원인은 분명한 것은 아니지만, 상기 특허 문헌에 기재된 흑연질 조립 입자는 극판 배향비의 향상이 반드시 충분한 것은 아니기 때문이라고 생각된다.

일본 공개특허공보 평11-263612호에는, 인편상(鱗片狀) 천연 흑연 입자를 구형에 가까워지도록 개질한 구형화 입자로서, 특정 원형도, 외관, 피크 강도비를 갖게 함으로써 슬러리화시의 조작성이 양호하고, 구리박 등에 도포하여 극판을 제작할 때의 도포성, 결합성을 향상시키는 것이 기재되어 있다.

이 일본 공개특허공보 평11-263612호에 기재된 기술에 있어서도, 그 개량 효과는 충분하지 않았다. 이것은 극판 배향비의 향상이 충분하지 않기 때문이라고 생각된다.

발명의 개시

본 발명은 이들의 성능이 개선된 흑연질 입자로 이루어지는 부극 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 또한, 이 재료로 이루어지는 비수계 2 차 전지용 부극과, 이 부극을 구비한 비수계 2 차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 비수계 2 차 전지용 부극 재료는 흑연질 입자를 주성분으로 한다.

레이저 회절/산란식 입경 분포 측정에 의한 체적 기준 입경 분포에 있어서의 흑연질 입자의 메디안 직경이 $5\mu\text{m}$ 이상, $40\mu\text{m}$ 이하이다.

이 부극 재료의 탭 밀도가 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 이상이고, BET 법에 의한 비표면적이 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 이상, $8\text{m}^2/\text{g}$ 이하이다. 흑

연질 입자의 평균 원형도가 0.83 이상, 1.00 이하이다.

[0015] 하기의 극판 제작 방법으로 극판을 제작하고, 제작된 극판의 X 선 회절을 실시했을 때, 극판 상의 흑연질 입자의 $2\theta=76.5\sim78.5$ 도 영역의 (110) 면 피크의 광각 X 선 회절 피크 면적, $2\theta=53.5\sim56$ 도 영역의 (004) 면 피크의 광각 X 선 회절 피크 면적을 각각 I_{110} , I_{004} 로 했을 때, 극판 상의 흑연 결정 배향비 (I_{110}/I_{004}) 가 0.08 이상이다.

[0016] [극판 제작 방법]

[0017] 상기 부극 재료 100 중량부에, 스티렌·부타디엔 고무의 수성 디스퍼전을 고형분으로서 1 중량부, 카르복시메틸 셀룰로오스 (분자량 25 만~30 만) 수용액을 고형분으로서 1 중량부 첨가하여 고형분 농도 50% 의 슬러리로 하고, 이 슬러리를 두께 $18\mu\text{m}$ 의 구리박으로 이루어지는 집전체 상에 그 부극 재료가 건조 후 중량으로서 $10\pm0.1\text{ mg/cm}^2$ 부착되도록 독터 블레이드를 사용하여 도포하여 건조시킨 후에, 롤 프레스 (캘린더) 를 사용하여, 극판 밀도 (구리박을 제외한다) 가 $1.63\pm0.03\text{g/cm}^3$ 가 되도록 프레스 하중을 조정하고, 1 회의 프레스로 압밀한다.

[0018] 이하, 이 극판 제작 방법을 「소정 극판 제작 방법」 이라고 하는 경우가 있다. 이 소정 극판 제작 방법으로 제작된 극판을 「본 발명의 소정 극판」 이라고 하는 경우가 있다.

[0019] 본 발명의 비수계 2 차 전지용 부극 재료 (이하, 「본 발명의 부극 재료」 라고 하는 경우가 있다.) 를 사용하면, 초기 사이클시의 충방전 불가역 용량이 작고, 급속 충방전 특성과 사이클 특성이 우수한 비수계 2 차 전지용 부극과 이 부극을 구비한 비수계 2 차 전지가 제공된다.

[0020] **발명의 바람직한 형태의 상세한 설명**

[0021] 이하에 본 발명의 바람직한 형태를 상세하게 설명하는데, 이하의 설명은 본 발명의 일례이며, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않는 한, 이들의 내용으로 한정되지 않는다.

[0022] [1] 비수계 2 차 전지용 부극 재료

[0023] (1) 부극 재료 중의 흑연질 입자

[0024] 본 발명의 부극 재료는 흑연질 입자를 주성분으로 한다. 이 흑연질 입자는 통상적으로 흑연화할 수 있는 바인더가 열처리됨에 따라 탄소질 입자가 결합 및/또는 피복되어 있는 것이 바람직하다.

[0025] 흑연질 입자를 구성하는 탄소질 입자로는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스분, 니들 코크스분 및 수지의 탄화물분 등, 소성에 의해 흑연화할 수 있는 탄소질의 입자를 들 수 있다. 이들 중, 본 발명에서는, 특히 수지의 탄소물분 등, 소성에 의해 흑연화할 수 있는 탄소질의 입자 또는 천연 흑연을 사용하는 것이 바람직하다.

[0026] 바인더로는, 흑연화할 수 있는 탄소질이면 되고, 연(軟)피치에서 경(硬)피치까지의 석유계 및 석탄계의 축합 다환 방향족류가 바람직하게 사용된다.

[0027] 흑연질 조립 입자인 경우에는 1 차 입자인 탄소질 입자가, 그 결정 방향이, 랜덤하게 배향된 마이크로 구조를 이루도록, 바인더 유래의 흑연화된 탄소질에 의해 결합되어 있기 때문에, 배향면이 서로 평행하지 않다는 것을 특징으로 한다.

[0028] 흑연질 입자를 후술하는 제조 방법에 따라 제작하는 과정에 있어서는, 통상은, 바인더에 의한 복수의 탄소질 입자의 결합, 즉 조립이 완전하게는 진행되지 않기 때문에, 탄소질 입자 1 입자가 단순히 바인더에 의해 피복된 것에 불과한 층 구조립자나, 탄소질 입자를 포함하지 않고 바인더 그 자체가 탄화·흑연화된 것에 불과한 입자와 같은 흑연질 입자 이외의 입자도 생성된다.

[0029] (2) 부극 재료의 물성

[0030] 메디안 직경

[0031] 본 발명의 부극 재료를 구성하는 흑연질 입자의, 레이저 회절/산란식 입경 분포 측정에 의한 체적 기준 입경 분포에 의한 메디안 직경의 하한은 $5\mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $8\mu\text{m}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 이상이다. 메디안 직경이 지나치게 작으면, 비표면적이 커지고, 극판으로 했을 때의 강도가 약해지기 쉽다. 이러한 직경으로 분쇄하는 경우, 분쇄에 필요로 하는 시간이 길어져 경제적이지 못하다.

[0032] 흑연질 입자의 메디안 직경의 상한은 $40\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $35\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $30\mu\text{m}$ 이하이다. 메디안 직경이 이 상한을 상회하면, 부극 재료로서 사용했을 경우, 전극 표면에 요철이 발생하고, 전지에 사

용되는 세퍼레이터를 흡집내기 쉬워진다.

[0033] 본 발명에서 레이저 회절/산란식 입경 분포 측정에 의한 체적 기준 입경 분포는 하기의 방법으로 측정한다.

[0034] <체적 기준 입경 분포 측정 방법>

[0035] 계면활성제 (폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트, 예로서 트윈 20 (등록상표)) 의 0.2wt% 수용액 10ml 에 부극 재료를 현탁시켜, 시판되는 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치에 도입하고, 28kHz 의 초음파를 출력 60W 로 1 분간 조사한 후에 측정한다.

[0036] 탭 밀도

[0037] 본 발명의 부극 재료의 탭 밀도는 0.70g/cm³ 이상이다. 탭 밀도는 0.75g/cm³ 이상, 더욱 0.80g/cm³ 이상, 특히 0.9g/cm³ 이상이면 보다 바람직하다. 탭 밀도의 상한은, 통상적으로 1.3g/cm³ 이하이다.

[0038] 탭 밀도가 지나치게 낮으면, 부극의 제조시에 집전체에 도포하는 부극 재료의 슬러리의 농도를 저하시킬 필요가 있고, 도막의 밀도가 작아지며, 프레스했을 때 흑연질 입자가 파괴되기 쉬워 전지 성능이 저하된다. 반대로, 탭 밀도가 높은 것은, 전지 성능상은 바람직하지만, 흑연질 입자의 형상과 입경 분포의 조정에 추가 공정이 필요하고, 수율이 저하되고, 또한 비용이 상승하는 경우가 있다.

[0039] 본 발명에 있어서, 탭 밀도는 하기의 방법으로 측정된다.

[0040] <탭 밀도 측정 방법>

[0041] 분체 밀도 측정기 ((주) 세이신 기업사 제조, 「탭덴서 KYT-4000」) 를 사용하고, 20cm³ 의 원통 형상 탭셀에 눈금 300 μ m 의 체를 통과시켜, 부극 재료를 낙하시키고 셀 가득히 충전시킨 후, 스트로크 길이 10mm 의 탭을 1000 회 실시하여, 그 때의 탭 밀도를 측정한다.

[0042] BET 법에 따른 비표면적

[0043] 본 발명의 부극 재료는, BET 법으로 측정한 비표면적이, 통상적으로 0.2m²/g 이상, 바람직하게는 0.3m²/g 이상이다. 그 상한은 통상적으로 8m²/g 이하, 바람직하게는 6m²/g 이하, 특히 바람직하게는 4m²/g 이하이다. 비표면적의 값이 이 범위를 하회하면, 출력 특성이 저하되기 쉽다. 비표면적이 이 범위를 상회하면 초기 불가역 용량이 커지고, 사이클 특성이 악화되기 쉽다.

[0044] 본 발명에 있어서, 비표면적은 예를 들어, 다음의 방법으로 측정된다.

[0045] <비표면적 측정 방법>

[0046] 오오쿠라 리켄사 제조의 비표면적 측정 장치 「AMS8000」을 사용하고, 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 1 점 법으로 측정한다. 구체적으로는, 시료 (부극 재료) 약 0.4g 을 셀에 충전하고, 350℃ 로 가열하여 전처리한 후, 액체 질소의 온도까지 냉각시켜 질소 30%, He 70% 인 가스를 포화 흡착시키고, 그 후 실온까지 가열하여 탈착한 가스량을 계측하고, 얻어진 결과로부터 통상의 BET 법에 의해 비표면적을 산출한다.

[0047] 평균 원형도

[0048] 본 발명의 부극 재료의 흑연질 입자의 평균 원형도 (상당하는 원의 둘레 길이/입자 투영 면적을 갖는 원의 직경) 는 0.83 이상, 바람직하게는 0.90 이상, 그리고 1.00 이하, 바람직하게는 0.96 이하의 범위이다. 평균 원형도가 이 범위를 하회하면, 입자간의 공극이 작아지고, 부하 특성이 저하될 우려가 있다. 한편, 평균 원형도가 이 범위를 상회하는 값으로 하기 위해서는, 구형화 처리를 강하게 또는 장시간 실시할 필요성이 있으며, 구형화시에 부생되는 미분을 많이 제거해야 하므로, 제조 비용이 비싸져 바람직하지 않다.

[0049] 평균 원형도로는 예를 들어, 플로우식 입자 이미지 분석 장치 (예를 들어, 시스멕스 인더스트리얼사 제조, 「FPIA」) 를 사용하고, 측정 대상 (부극 재료) 0.2g 을 계면활성제인 폴리옥시에틸렌(20)소르비탄모노라우레이트의 0.2 체적% 수용액 (약 50ml) 에 혼합하고, 28kHz 의 초음파를 출력 60W 로 1 분간 조사한 후, 검출 범위를 0.6~400 μ m 로 지정하고, 10~40 μ m 범위의 입자에 대하여 측정한 값을 사용할 수 있다.

[0050] 플로우식 입자 이미지 분석 장치는, 입자 이미지를 직접 촬상한 결과를 화상 분석하기 때문에, 단위 중량당 총 개수, 원 상당 직경 (촬상한 입자 이미지와 동일한 투영 면적을 갖는 원의 직경) 기준의 개수 분포, 평균 원형도 (상당하는 원의 둘레 길이/입자 투영 이미지의 둘레 길이) 분포 등을 측정할 수 있다.

[0051] 극판 상의 흑연 결정 배향비

- [0052] 본 발명의 부극 재료를 사용하여, 상기 기술한 소정 극판 제작 방법에 의해 제작된 본 발명의 소정 극판에 대하여, 하기의 방법으로 측정한 극판 상의 흑연 결정 배향비 (I_{110}/I_{004}) 는, 통상적으로 0.08 이상, 그 중에서도 0.09 이상, 더욱 0.10 이상, 또 통상적으로 0.20 이하, 그 중에서도 0.18 이하, 더욱 0.16 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다. 배향비 (I_{110}/I_{004}) 가 상기 범위를 하회하면, 전지를 제작했을 때의 전지 충전시의 전극 팽창이 커지고, 전극의 단위 체적당 전지 용량을 크게 하기 어려우며, 게다가 사이클 시험 중에 팽창 수축에 의해 활물질의 탈락 등으로 인하여 사이클 특성이 저하되기 쉽다. 한편, 배향비 (I_{110}/I_{004}) 가 상기 범위를 상회하면, 프레스 후의 전극의 충전 밀도를 높이기 어려워진다.
- [0053] 여기에서, 극판 상의 흑연 결정 배향비 (I_{110}/I_{004}) 란, 전극의 두께 방향에 대한, 흑연 결정 육각망면의 배향 정도를 나타내는 지표이다. 배향비 (I_{110}/I_{004}) 가 클수록, 입자의 흑연 결정 육각망면의 방향이 정렬되어 있지 않은 상태를 나타낸다.
- [0054] 〈극판 상의 흑연 결정 배향비의 측정 방법〉
- [0055] 본 발명의 소정 극판에 대해, X 선 회절에 의해 극판 상의 흑연의 (110) 면과 (004) 면의 차트를 측정하고, 측정한 차트에 대하여, 프로파일 함수로서 비대칭 피어슨 VII 을 사용하여 피팅함으로써 피크 분리를 실시하여, (110) 면과 (004) 면의 피크의 적분 강도를 산출한다. 얻어진 적분 강도로부터, (110) 면 적분 강도/(004) 면 적분 강도로 나타나는 비율을 산출하여, 극판 상의 흑연 결정 배향비라고 정의한다.
- [0056] 여기에서의 X 선 회절 측정 조건은 다음과 같다. 또한, 「 2θ 」는 회절각을 나타낸다.
- [0057] 타겟 : Cu (K α 선) 그라파이트 모노크로미터
- [0058] 슬릿 : 발산 슬릿=1 도, 수광 슬릿=0.1mm, 산란 슬릿=1 도
- [0059] 측정 범위 및 단계 각도/계측 시간 :
- [0060] (110) 면 : 76.5 도 $\leq 2\theta \leq$ 78.5 도 0.01 도/3 초
- [0061] (004) 면 : 53.5 도 $\leq 2\theta \leq$ 56.0 도 0.01 도/3 초
- [0062] 시료 조제 : 유리판에 0.1mm 두께의 양면 테이프로 소정 극판을 고정
- [0063] 총개수
- [0064] 본 발명의 부극 재료는, 상기 기술한 플로우식 입자 이미지 분석에 의한 개수 기준 원 상당 직경 분포를 측정했을 때에 구해지는 입자의 총개수가 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 30×10^6 개/g 이하, 특히 25×10^6 개/g 이하인 것이 바람직하다. 이 총개수가 많은 것은 일반적으로 미립자의 양이 많은 것을 의미하고, 초기 충방전 불가역 용량, 전지 사이클 특성 등이 나빠지기 쉽다. 총개수가 적으면 적은 편이 좋지만, 비용이나 작업성면에서 통상적으로 1×10^6 개/g 이상이다.
- [0065] d_{90}/d_{10}
- [0066] 본 발명의 부극 재료는 레이저 회절/산란식 입경 측정에 의한 입경 기준의 체적 분포에 있어서, 누적 체적 분율이 10% 에 있어서의 입경 (d_{10}) 에 대한 누적 체적 분율이 90% 에 있어서의 입경 (d_{90}) 의 비 (d_{90}/d_{10}) 는 특별히 제한되지 않지만, 5 이하인 것이 바람직하다.
- [0067] d_{90}/d_{10} 은 입경 분포의 확대를 나타내고, 이 비가 작을수록 입경 분포는 좁아진다. 본 발명에 있어서는, d_{90}/d_{10} 은 바람직하게는 4 이하이다. 흑연질 입자를 주성분으로 하는 부극 재료에 있어서, d_{90}/d_{10} 이 큰 것은 입경 분포가 확대되어 있는 것을 나타내고, 미립자 및 조립자(粗粒子)가 많은 것, 특히 미립자가 많은 것을 나타낸다. 미립자가 많으면,
- [0068] (1) 비표면적의 증가에 따라, 초기 충방전 불가역 용량이 크고,
- [0069] (2) 부극을 제조할 때에 첨가하는 극판 성형용 바인더에 흡착된 미립자가 입자간의 공극에 충전되어, 리튬 이온의 확산 패스인 연통 구멍을 폐색시키기 때문에 급속 충방전 특성이 저하되며,
- [0070] (3) 비표면적의 증가 및 연통 구멍의 폐쇄는 더욱 사이클 특성을 저하시킨다,

- [0071] 는 문제를 일으킨다. d_{90}/d_{10} 의 하한으로는 특별히 제한은 없지만, 입도 분포를 조정하는 조작이나 수율의 점에서 보아 통상적으로는 2 이상이다.
- [0072] d_{90}/d_{10} 이 상기 기술한 범위라면, 극판 성형용 바인더의 효과를 유효하게 발휘할 수 있으며, 부극의 강도를 향상시킬 수 있다는 이점도 있다. 또한, 조립자가 적으면, 부극 재료의 슬러리를 집전체에 도포하여 부극을 제조하는 공정에서, 극판 표면에 요철이 발생하고, 전지에 사용되는 세퍼레이터를 흡집내기 쉬워진다는 문제점을 회피할 수 있다.
- [0073] A/B
- [0074] 본 발명의 부극 재료는, 상기 기술한 플로우식 입자 이미지 분석에 의한 원 상당 직경 분포의 측정에 있어서, 원 상당 직경이 작은 것으로부터의 누적 빈도로 20+/-5% 의 범위에 있어서의 평균 빈도 (A) 에 대한, 원 상당 직경이 작은 것으로부터의 누적 빈도로 80+/-5% 의 범위에 있어서의 평균 빈도 (B) 의 비 (A/B) 가 1.2~8.0 인 것이 바람직하다.
- [0075] 본 발명자들의 검토에 의하면, 흑연질 입자를 주성분으로 하는 부극 재료에서는, 상기의 입경 기준의 누적 체적 분포에 거의 영향을 주지 않는 소입경 부분의 입자가, 초기 충방전 불가역 용량이나 급속 충방전 특성, 사이클 특성 등에 영향을 주는 것이 판명되었다. 상기의 플로우식 입자 이미지 분석에 있어서의 비 (A/B) 는 이 소입경 부분의 특징을 나타내는 지표로서, 입자수에 기초하는 지표이기 때문에, 소입경 부분의 특징을 잘 표현할 수 있다. A/B 는, 원 상당 직경이 작은 것으로부터 누적 빈도로 20% 인 점과 80% 인 점에서의 빈도의 비를 취한 것으로서, 소입경의 미립자의 비율이 많으면 커진다.
- [0076] A/B 의 값에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 작은 쪽이 전지 성능의 점에서는 바람직하지만, 흑연질 입자를 제조할 때의 입도 조제의 비용과 수율의 점에서, 하한은 1.2 이상, 바람직하게는 1.3 이상, 보다 바람직하게는 1.4 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 이상이면 된다. 특히 바람직하게는 1.6 이상, 또 상한은 8.0 이하이고, 특히 7.0 이하, 더욱 더 6.0 이하가 바람직하다.
- [0077] A/B 가 크면 불가역 용량이 증가하고, 또 전지의 급속 충방전 특성과 사이클 특성의 저하를 초래한다. A/B 가 상기의 범위에 있으면 전지의 급속 충방전 특성과 사이클 특성이 양호해지는 이유에 대해서는 명확하지는 않지만, A/B 가 상기 범위를 상회한다는 것은 흑연질 입자가 다량의 미립자를 함유하고 있거나, 또는 흑연질 입자끼리의 결합이 약하여, 측정시의 초음파 조사에 의해 입자가 파괴되고 있다는 것이 추측된다. 전지의 경우라면, 다량의 미립자의 존재 그 자체가 초기 불가역 용량을 증가시키고, 또한 전지의 급속 충방전 특성과 사이클 특성의 저하를 초래한다고 생각할 수 있다. 또, 후자의 경우라면, 흑연질 입자를 비수계 2 차 전지 부극에 가공하는 공정의 하나인 프레스 공정에서, 부극판의 표면에 존재하는 흑연질 입자가 파괴되어, 리튬 이온의 확산 패스인 연통 구멍을 폐색시키고, 이 때문에 급속 충방전 특성의 저하와 사이클 특성의 저하를 초래하는 것이라고 추측된다.
- [0078] A/B 를 얻기 위한 개수 기준 원 상당 직경의 분포는, 상기 기술한 플로우식 입자 이미지 분석에 의해 측정한다.
- [0079] $d(002)$ 및 $Lc(002)$
- [0080] 본 발명의 부극 재료는, X 선 회절 분석에 의한 $d(002)$ 의 값이 0.3359nm 이하, 바람직하게는 0.3356nm 이하이며, 고결정성 흑연의 값인 0.3354nm 이상인 것이 바람직하다. $d(002)$ 가 지나치게 크면, 흑연으로서의 결정성이 불충분하고, 부극 재료로서의 충방전 용량이 저하되며, 또한 흑연질 입자의 강도가 지나치게 높기 때문에, 집전체에 도포된 활물질층을 소정의 부피 밀도로 프레스 성형할 때에 고압력을 필요로 하여 고밀도화되는 것이 곤란해질 우려가 있다.
- [0081] 본 발명의 부극 재료는, X 선 회절 분석에 의한 결정 두께인 $Lc(002)$ 의 값이 80nm 이상, 바람직하게는 100nm 이상인 것이 바람직하다. $Lc(002)$ 가 80 nm 미만인 경우에도, 흑연으로서의 결정성이 불충분하고, 부극 재료로서의 충방전 용량이 저하되며, 또한 흑연질 입자의 강도가 지나치게 높기 때문에, 집전체에 도포된 활물질층을 소정의 부피 밀도로 프레스 성형할 때에 고압력을 필요로 하여 고밀도화하는 것이 곤란해질 우려가 있다.
- [0082] (3) 부극 재료의 제조 방법
- [0083] 흑연질 입자를 주성분으로 하는 부극 재료는, 원료인 탄소질 입자, 바인더 등을 혼합하고, 필요에 따라 성형, 탈휘발 성분 소성, 흑연화, 분쇄, 분급을 실시함으로써 제조된다.
- [0084] 상기 기술한 물성을 만족시키는 본 발명의 부극 재료를 제조하기 위한 원료 중의 탄소질 입자는, 바람직하게는

0.84 이상의 평균 원형도를 갖는다. 이 탄소질 입자는 바람직하게는 휘발 성분을 1% 이상 함유한다.

[0085] 흑연화 후의 흑연질 입자를 분쇄한 후, 적당한 방법으로 미분의 제거를 풍력 분급기 등을 사용하여 실시하는 것이 바람직하다.

[0086] 분쇄가 흑연화 후에 행해지면, 미분이 생기기 어렵다.

[0087] 이하에 본 발명의 부극 재료의 바람직한 제조 방법에 대하여 상세하게 설명한다.

[0088] 우선, 탄소질 입자 및 바인더를 가열하면서 혼합한다. 이 때, 원하는 바에 따라 흑연화 촉매를 첨가해도 된다. 바람직한 탄소질 입자, 바인더, 흑연화 촉매는 다음과 같다.

[0089] 탄소질 입자

[0090] 원료로서의 1 차 입자인 탄소질 입자로서, 열처리시에 휘발되는 휘발 성분 (Volatile Matter : 이하, 「VM」 이라고 하는 경우가 있다.) 을 함유하는 것의 분쇄품 또는 그 열처리물을 사용하면 원형도가 높아지기 쉽고, 사이클 특성, 침액성 등의 점에서 바람직하다.

[0091] 탄소질 입자의 레이저 회절/산란식 입경 분포 측정에 의한 체적 기준 입경 분포의 메디안 직경은 $5\mu\text{m}$ 이상, 그 중에서도 $6\mu\text{m}$ 이상, 특히 $8\mu\text{m}$ 이상, 또 $40\mu\text{m}$ 이하, 그 중에서도 $35\mu\text{m}$ 이하, 특히 $30\mu\text{m}$ 이하가 바람직하다.

[0092] 탄소질 입자의 메디안 직경이 이 하한을 하회하면, 탄소질 입자 분쇄에 필요로 하는 비용이 증가하여 경제적이 되지 못하고, 상한을 상회하면 흑연질 입자의 초기 불가역 용량이 상승하기 쉽다. 탄소질 입자의 메디안 직경은 상기 기술한 부극 재료의 메디안 직경과 동일하게 하여 측정할 수 있다.

[0093] 탄소질 입자의 평균 입경은 목적으로 하는 흑연질 입자의 평균 입경보다 작은 것을 사용하는 것이 바람직하다. 통상적으로, 목적으로 하는 흑연질 입자의 평균 입경의 2 배 이하, 바람직하게는 등배 이하, 하한으로는 목적으로 하는 흑연질 입자의 평균 입경의 1/10 이상, 바람직하게는 1/5 이상인 것이 사용된다.

[0094] 탄소질 입자의 평균 원형도는 0.82 이상, 바람직하게는 0.90 이상, 또 1.00 이하, 바람직하게는 0.96 이하의 범위이다.

[0095] 탄소질 입자의 평균 원형도가 이 하한을 하회하면, 흑연질 입자의 배향비가 떨어지기 쉽고, 상한을 상회하면 탄소질 입자 그 자체의 비용이 상승되기 쉽다. 탄소질 입자의 평균 원형도는, 상기 기술한 부극 재료의 평균 원형도와 동일하게 하여 측정할 수 있다.

[0096] 바인더

[0097] 바인더로는, 구체적으로는, 함침 피치, 콜타르 피치, 석탄 액화유 등의 석탄계 중질유, 아스팔텐 등의 직류계 중질유, 에틸렌 헤비 엔도탈 등의 분해계 중질유 등의 석유계 중질유 등을 들 수 있다.

[0098] 바인더 중에 함유되는 휘발성 불용 성분은 통상적으로 0~10wt% 인데, 적으면 적을수록 흑연질 입자의 경도나 전지로 했을 때의 용량면에서 바람직하다. 바인더의 휘발성 불용 성분의 함유량이 지나치게 많으면, 얻어지는 흑연질 입자가 단단해지고, 집전체에 도포된 활물질층을 프레스해도 입자의 변형이 일어나기 어려워져 고밀도화하는 것이 곤란해지는 경향이 있으며, 또한 용량도 저하된다.

[0099] 바인더는 탄화·흑연화에 의해 얻어지는 흑연화 처리를 거친 흑연질 입자에서 차지하는 바인더 유래인 것의 비율이 통상적으로 5wt% 이상, 바람직하게는 10wt% 이상이 되도록 사용한다. 그 상한으로는, 이 비율이 통상적으로 60wt% 이하, 바람직하게는 40wt% 이하, 더욱 바람직하게는 30wt% 이하가 되는 양이다. 바인더량이 지나치게 많으면, 얻어지는 흑연질 입자가 단단해지기 때문에, 집전체에 도포된 활물질층을 프레스해도 입자가 변형되기 어려워 고밀도화하기 어렵다. 또, 바인더량이 적고, 흑연질 조립 입자가 지나치게 단단하지 않은 경우에는, 둥근 입자를 형성하기 쉽고, 분쇄도 하기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0100] 바인더량은 적은 편이 전지 특성은 양호하지만, 지나치게 적으면, 반죽 후의 성형이 곤란해져, 제조 비용의 상승으로 이어진다. 또, 흑연질 조립 입자인 경우, 그것을 구성하는 흑연질 입자끼리의 결합이 약하고, 흑연질 입자를 주성분으로 하는 부극 재료를 부극용 극판에 가공하는 공정의 하나인 프레스 공정에서, 극판의 표면에 존재하는 흑연질 입자가 파괴되기 쉽기 때문에, 리튬 이온의 확산 패스인 연통 구멍을 폐색시켜 급속 충방전 특성이 저하되고, 이들 이유 때문에 급속 충전 특성, 나아가서는 사이클 특성이 불충분해지기 쉽다. 또, 도포액의 조제 등의 핸들링시에도 흑연질 입자의 미립자화가 일어나기 쉽다.

[0101] 부극 재료 중의 바인더량은 반죽 이전의 단계에서 첨가하는 바인더의 양에 따라 컨트롤한다. 예를 들어,

JIS K2270 에 기재된 방법으로 구한 바인더의 잔탄율(殘炭率)이 X% 인 경우에는 원하는 양의 100/X 배의 바인더를 첨가하게 된다.

[0102] 피치, 타르 등의 바인더 첨가시에는, 최대한 저온, 단시간에 균일하게 분산시키는 것이 초기 불가역 용량의 저감, 프레스 하중의 저감을 위해 바람직하다. 저온, 단시간으로 하기 위해서는 탄소질 입자가 파괴되지 않을 정도로 교반을 강하게 하면 된다.

[0103] 흑연화 촉매

[0104] 충방전 용량의 증가와 프레스성의 개량을 위해, 탄소질 입자와 바인더의 혼합시에 흑연화 촉매를 첨가하는 것이 바람직하다. 흑연화 촉매로는 철, 니켈, 티탄, 규소, 붕소 등의 금속 및 이들의 탄화물, 산화물, 질화물 등의 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 규소, 규소 화합물, 철, 철 화합물이 바람직하고, 규소 화합물 중에서는 탄화규소, 철 화합물 중에서는 산화철이 특히 바람직하다.

[0105] 흑연화 촉매로서 규소나 규소 화합물을 사용했을 경우, 가열에 의해 생성되는 탄화규소가 2800℃ 이상의 온도에서 모두 열분해되어 결정성이 매우 양호한 흑연을 성장시키고, 또한 규소가 휘산될 때에 흑연 결정간에 세공이 형성되기 때문에, 입자 내부의 리튬 이온의 전하 이동 반응과 확산을 조장하여 전지 성능을 향상시킬 수 있다. 또, 흑연화 촉매로서 철 또는 그 화합물을 사용했을 경우, 탄소의 촉매에 대한 용해, 석출 기구에 의해 결정성이 양호한 흑연을 성장시켜, 규소와 동일한 효과를 발현할 수 있다.

[0106] 반죽 (혼합)

[0107] 탄소질 입자, 바인더, 및 원하는 바에 따라 첨가된 흑연화 촉매 등의 원료는, 우선, 가열 하에서 반죽된다. 이에 따라, 탄소질 입자 및 반죽 온도에서는 용융되지 않는 원료에 액상의 바인더가 침착된 상태가 된다.

[0108] 이 경우, 반죽기에 전체 원료를 주입하여 반죽과 승온을 동시에 실시해도 되고, 반죽기에 바인더 이외의 성분을 주입하여 교반 상태에서 가열하고, 반죽 온도까지 온도가 상승한 후에 상온 또는 가열 용융 상태의 바인더를 주입해도 된다.

[0109] 가열 온도는 바인더의 연화점 이상이며, 가열 온도가 지나치게 낮으면, 바인더의 점도가 높아져, 균일한 반죽이 곤란해지기 때문에, 통상적으로 연화점보다 10℃ 이상 높은 온도, 바람직하게는 연화점보다 20℃ 이상 높은 온도에서 실시된다. 가열 온도가 지나치게 높으면 바인더의 휘발과 증축함에 의해 혼합계의 점도가 지나치게 높아지기 때문에, 통상적으로 300℃ 이하, 바람직하게는 250℃ 이하이다.

[0110] 반죽기는 교반 날개를 갖는 기종이 바람직하고, 교반 날개는 Z 형, 마스티케이터형과 같은 범용적인 것을 사용할 수 있다. 반죽기에 투입하는 원료의 양은, 통상적으로 반죽기 용적의 10vol% 이상, 바람직하게는 15vol% 이상이고, 50vol% 이하, 바람직하게는 30vol% 이하이다. 반죽 시간은 5 분 이상이 필요하고, 최장으로도 휘발분의 휘산에 의한 큰 점성의 변화를 초래하는 시간까지로, 통상은 30~120 분이다. 반죽기는 반죽에 앞서 반죽 온도까지 예열해 두는 것이 바람직하다.

[0111] 성형

[0112] 얻어진 반죽물은 그대로 휘발 성분 (VM) 의 제거와 탄화를 목적으로 하는 탈 VM 소성 공정에 제공해도 되는데, 핸들링하기 쉽도록, 성형하고 나서 탈 VM 소성 공정에 제공하는 것이 바람직하다.

[0113] 성형 방법은 형상을 유지하는 것이 가능하면 특별히 제한은 없으며, 압출 성형, 금형 성형, 정수압 성형 등을 채용할 수 있다. 이 중, 성형체 내에서 입자가 배향되기 쉬운 압출 성형이나, 입자의 배향은 랜덤하게 유지되지만 생산성이 향상되기 어려운 정수압 성형보다 비교적 조작성이 용이하고, 또 반죽으로 랜덤한 배향이 된 구조를 파괴하지 않고 성형체를 얻을 수 있는 금형 성형이 바람직하다.

[0114] 성형 온도는 실온 (냉간), 가열 하 (열간, 바인더의 연화점 이상의 온도) 중 어느 것이어도 된다. 냉간에서 성형하는 경우에는, 성형성의 향상과 성형체의 균일성을 얻기 위해, 반죽 후에 냉각된 반죽물을 미리 최대 치수가 1mm 이하로 조쇄하는 것이 바람직하다. 성형체의 형상, 크기는 특별히 제한은 없지만, 열간 성형에서는, 성형체가 지나치게 크면 성형에 앞선 균일한 예열을 실시하는 데에 시간이 걸리는 문제가 있기 때문에, 통상적으로 최대 치수로 150cm 정도 이하의 크기로 한다.

[0115] 성형 압력은 압력이 지나치게 높으면 성형체의 세공을 통한 탈휘발 성분 제거 (탈 VM) 가 곤란해지고, 또한 진원이 아닌 탄소질 입자가 배향되고, 후공정에 있어서의 분쇄가 어려워지는 문제가 있기 때문에, 성형 압력의 상한은 통상적으로 3tf/cm² (294MPa) 이하, 바람직하게는 500kgf/cm² (49MPa) 이하, 더욱 바람직하게는 10kgf/cm²

(0.98MPa) 이하이다. 하한의 압력은 특별히 제한은 없지만, 탈 VM의 공정에서 성형체의 형상을 유지할 수 있는 정도로 설정하는 것이 바람직하다.

[0116] 탈 VM 소성

[0117] 얻어진 성형체는 탄소질 입자 및 바인더의 휘발 성분 (VM)을 제거하여, 흑연화시의 충전물의 오염, 충전물의 성형체에 대한 고착을 방지하기 위해 탈 VM 소성을 실시한다. 탈 VM 소성은, 통상적으로 500℃ 이상, 바람직하게는 600℃ 이상이고, 또 통상적으로 1700℃ 이하, 바람직하게는 1400℃ 이하의 온도에서, 통상적으로 0.1~10 시간 실시한다. 가열은 산화를 방지하기 위해, 통상적으로 질소, 아르곤 등 불활성 가스의 유통 하 또는 브리즈, 패킹 코크스 등의 입자 형상 탄소 재료를 간극에 충전시킨 비산화성 분위기에서 실시한다.

[0118] 탈 VM 소성에 사용하는 설비는 전기로나 가스로, 전극재용 리드 해머로 등, 비산화성 분위기에서 소성 가능하면 특별히 한정되지 않는다. 가열시의 승온 속도는 휘발분의 제거를 위해 저속인 것이 바람직하고, 통상적으로, 저비분의 휘발이 시작되는 200℃ 부근에서 수소만이 발생하는 700℃ 근방까지를 3~100℃/hr로 승온한다.

[0119] 흑연화

[0120] 탈 VM 소성에 의해 얻어진 탄화물 성형체는, 이어서, 고온으로 가열하여 흑연화한다. 흑연화시의 가열 온도는 낮아질수록 흑연화가 진행되지 않기 때문에, 얻어지는 부극 재료의 A/B가 작아지는 한편 흑연질 입자가 단단해져, 집전체에 도포된 활물질층을 소정의 부피 밀도로 프레스 성형할 때에 고압력을 필요로 하여 고밀도화하는 것이 곤란해지는 경향이 있기 때문에, 통상적으로 2900℃ 이상, 바람직하게는 3000℃ 이상에서 가열한다. 또, 가열 온도가 지나치게 높으면, 흑연의 승화가 현저해지기 때문에, 3300℃ 이하가 바람직하다. 가열 시간은 바인더 및 탄소질 입자가 흑연이 될 때까지 실시하면 되고, 통상적으로 1~24 시간이다.

[0121] 흑연화시의 분위기는 산화를 방지하기 위해, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스의 유통 하 또는 브리즈, 패킹 코크스 등의 입자 형상 탄소 재료를 간극에 충전한 비산화성 분위기 하에서 실시한다.

[0122] 흑연화에 사용하는 설비는 전기로나 가스로, 전극재용 애치슨로 등, 상기의 목적에 따르는 것이라면 특별히 한정되지 않고, 승온 속도, 냉각 속도, 열처리 시간 등은 사용하는 설비의 허용 범위에서 임의로 설정할 수 있다.

[0123] 분쇄

[0124] 이와 같이 하여 얻어진 흑연화 처리물은, 통상은 이대로는 본 발명에서 규정하는 입경 분포를 가지지 않기 때문에, 분쇄 및 체질 등에 의해 원하는 입경 분포로 조정한다.

[0125] 흑연화 처리물의 분쇄 방법은 특별히 제한은 없지만, 분쇄 수단으로는, 기계적으로 마쇄하는 수단, 예를 들어, 볼밀, 해머밀, CF 밀, 아토마이저 밀, 펄버라이저 등, 풍력을 이용한 분쇄 수단, 예를 들어, 체트밀 등이 예시된다. 조분쇄, 중분쇄에 대해서는, 조크러셔, 해머 밀, 롤러밀 등의 충격력에 의한 분쇄 방식을 사용해도 된다.

[0126] 여기에서, 분쇄의 타이밍은 흑연화 전이어도 되고, 흑연화 후여도 된다. 후자쪽이 도가니 채우기 등의 작업이 불필요하여 저렴하게 제조할 수 있기 때문에, 보다 바람직하다.

[0127] 분급

[0128] d_{90}/d_{10} 및 A/B가 상기 기술한 범위가 되도록, 얻어진 분쇄물로부터 대경 입상물과 소경 입상물 (미분)을 제거한다. 또, 대경 입상물을 제거함으로써 단락의 발생을 방지하여, 도포시의 편차를 없앨 수 있다. 대경 입상물 및 미분의 제거로 인하여, 레이저 회절/산란식 입경 측정에 의한 체적 기준 입경 분포에 있어서, 입경 100 μ m 이상인 것이 전체의 3% 이하, 또한, 입경 1 μ m 이하인 것이 전체의 1% 이하가 되도록 정립(整粒)하는 것이 바람직하다.

[0129] 대경 입상물, 소경 입상물을 제거하는 방법으로는 여러 가지가 있는데, 체질 또는 분급에 의해 제거하는 것이 기기의 간이성, 조작성 및 비용면에서 바람직하다. 또한, 체질 또는 분급은 조립체(造粒體)의 입도 분포 및 평균 입경이, 그 후의 흑연화 및 그 입상물의 제거에 의해 변화되는 것을 필요에 따라 재조정할 수 있다는 이점이 있다.

[0130] 대경 입상물을 제거하기 위한 체질에는 망면(網面) 고정식, 면내 운동식, 회전체식(rotary sieve type) 등이 있는데, 처리 능력의 면에서 망면 고정식의 블로우 스트루형의 체가 특히 바람직하다. 사용하는 체의 눈금 사이

지는 80 μ m 이하, 30 μ m 이상인 것이라면 사용할 수 있으며, 제거하는 입상물의 생성 상황 (특히 양 및 입경) 과, 조립체의 입도 분포 및 평균 입경의 조정 요구에 맞추어 적당히 선택하여 사용한다. 그 사이즈가 80 μ m 를 초과하면, 그 입상물의 제거가 불충분해지고, 30 μ m 미만인 경우, 조립체를 과잉으로 제거하는 것으로 이어져, 제품 로스가 많이 발생함과 함께, 입도 분포의 조정도 곤란해져 바람직하지 않다. 또한, 범용의 사이즈로서 시판되고 있는 눈금이 45 μ m, 38 μ m 인 체를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0131] 분급은 풍력 분급, 습식 분급, 비중 분급 등의 방법으로 실시할 수 있으며, 100 μ m 이상의 입상물을 제거하려면 특별히 한정되지 않지만, 조립체의 성상에 대한 영향 및 조립체의 입도 분포 및 평균 입경도 조정하는 것을 고려하면, 선회류 분급기 등의 풍력 분급기를 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 풍량과 풍속을 제어함으로써, 상기 체의 눈금 사이즈를 조정하는 것과 동일하게, 그 입상물의 제거와 조립체의 입도 분포 및 평균 입경을 조정할 수 있다.

[0132] [2] 비수계 2 차 전지용 부극

[0133] 본 발명의 부극 재료는 비수계 2 차 전지, 특히 리튬 2 차 전지의 부극 활물질로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0134] 비수계 2 차 전지를 구성하는 부극은 부극 활물질, 극판 성형용 바인더, 증점제, 필요에 따라 도전재를 함유하는 활물질층을 집전체 상에 형성하여 이루어진다. 활물질층은 통상적으로 부극 활물질, 극판 성형용 바인더, 증점제, 필요에 따라 도전재, 및 용매를 함유하는 슬러리를 조제하고, 이것을 집전체 상에 도포, 건조, 프레스함으로써 얻어진다.

[0135] 부극 활물질로는, 본 발명의 부극 재료 외에도 통상적으로 부극 활물질로서 사용되는 물질을 병용해도 된다.

[0136] 극판 성형용 바인더로는, 전극 제조시에 사용하는 용매나 전해액에 대해서 안정적인 재료라면, 임의의 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리플루오르화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌·부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌-아크릴산 공중합체 및 에틸렌-메타크릴산 공중합체 등을 들 수 있다. 극판 성형용 바인더는 활물질/극판 성형용 바인더의 중량비로, 통상적으로 90/10 이상, 바람직하게는 95/5 이상, 통상적으로 99.9/0.1 이하, 바람직하게는 99.5/0.5 이하의 범위에서 사용된다.

[0137] 증점제로는 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화 스타치, 인산화 스타치 및 카세인 등을 들 수 있다.

[0138] 도전재로는 그래파이트 또는 카본블랙 등의 탄소 재료 ; 구리 또는 니켈 등의 금속 재료 등을 들 수 있다.

[0139] 집전체의 재질로는 구리, 니켈 또는 스테인리스 등을 들 수 있다. 이들 중, 박막으로 가공하기 쉽다는 점 및 비용면에서 구리박이 바람직하다.

[0140] 활물질층의 밀도는 용도에 따라 다르지만, 용량을 중시하는 용도에서는, 통상적으로 1.55g/cm³ 이상인데, 1.60g/cm³ 이상이 바람직하고, 1.65g/cm³ 이상이 더욱 바람직하며, 1.70g/cm³ 이상이 특히 바람직하다. 밀도가 지나치게 낮으면, 단위 체적당 전지의 용량이 반드시 충분한 것은 아니다. 또, 밀도가 지나치게 높으면 레이트 특성이 저하되기 때문에, 1.9g/cm³ 이하가 바람직하다.

[0141] 활물질층이란 집전체 상의 활물질, 극판 성형용 바인더, 증점제, 도전재 등으로 이루어지는 합제층을 말하며, 그 밀도란 전지에 조립하는 시점에서의 부피 밀도를 말한다.

[0142] [3] 비수계 2 차 전지

[0143] 본 발명의 부극 재료를 사용하여 제조된 본 발명의 비수계 2 차 전지용 부극은 특히 리튬 2 차 전지 등의 비수계 2 차 전지의 부극으로서 매우 유용하다.

[0144] 이러한 비수계 2 차 전지를 구성하는 정극, 전해액 등의 전지 구성상 필요한 부재의 선택에 대해서는 특별히 제한되지 않는다. 이하에서, 비수계 2 차 전지를 구성하는 부재의 재료 등을 예시하는데, 사용할 수 있는 재료는 이들의 구체예로 한정되는 것은 아니다.

[0145] 본 발명의 비수계 2 차 전지는, 통상적으로, 상기의 본 발명의 부극, 정극 및 전해질로 이루어진다.

[0146] 정극은 정극 집전체 상에 정극 활물질, 도전제 및 극판 성형용 바인더를 함유하는 활물질층을 형성하여 이루어진다. 활물질층은 통상적으로 정극 활물질, 도전제 및 극판 성형용 바인더를 함유하는 슬러리를 조제하고, 이것을 집전체 상에 도포, 건조시킴으로써 얻어진다.

- [0147] 정극 활물질로는, 예를 들어, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물 등의 리튬 전이 금속 복합 산화물 재료 ; 이산화망간 등의 전이 금속 산화물 재료 ; 플루오르화흑연 등의 탄소질 재료 등의 리튬을 흡장·방출할 수 있는 재료를 사용할 수 있다. 구체적으로는, LiFeO_2 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 및 이들의 비정비(非定比) 화합물, MnO_2 , TiS_2 , FeS_2 , Nb_3S_4 , Mo_3S_4 , CoS_2 , V_2O_5 , P_2O_5 , CrO_3 , V_3O_3 , TeO_2 , GeO_2 등을 사용할 수 있다.
- [0148] 정극 집전체로는, 전해액 중에서의 양극 산화에 의해 표면에 부동태 피막을 형성하는 금속 또는 그 합금을 사용하는 것이 바람직하고, IIIa, IVa, Va 족 (3B, 4B, 5B 족) 에 속하는 금속 및 이들의 합금을 예시할 수 있다. 구체적으로는, Al, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta 및 이들의 금속을 함유하는 합금 등을 예시할 수 있으며, Al, Ti, Ta 및 이들의 금속을 함유하는 합금을 바람직하게 사용할 수 있다. 특히 Al 및 그 합금은 경량이기 때문에, 에너지 밀도가 높아 바람직하다.
- [0149] 전해질로는 전해액, 고체 전해질, 겔 형상 전해질 등을 들 수 있는데, 그 중에서도 전해액, 특히 비수계 전해액이 바람직하다. 비수계 전해액은 비수계 용매에 용질을 용해시킨 것을 사용할 수 있다.
- [0150] 용질로는 알칼리 금속염이나 4 급 암모늄염 등을 사용할 수 있다. 구체적으로는, LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0151] 비수계 용매로는 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 환상 카보네이트, γ -부티로락톤 등의 환상 에스테르 화합물 ; 1,2-디메톡시에탄 등의 사슬형 에테르 ; 크라운에테르, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,2-디메틸테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 테트라히드로푸란 등의 환상 에테르 ; 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 등의 사슬형 카보네이트 등을 사용할 수 있다. 용질 및 용매는 각각 1 종류를 선택하여 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 이들 중에서도 비수계 용매가 환상 카보네이트와 사슬형 카보네이트를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0152] 전해액 중의 이들의 용질의 함유량은 0.2mol/l 이상, 특히 0.5mol/l 이상이고, 2mol/l 이하, 특히 1.5mol/l 이하인 것이 바람직하다.
- [0153] 이들 중에서도 본 발명에 관련된 부극, 통상적으로 사용되는 리튬 이온 전지용 금속 칼코게나이드계 정극 및 카보네이트계 용매를 주체로 하는 유기 전해액을 조합하여 제조한 비수계 2 차 전지는, 용량이 크고, 초기 사이클에 보이는 불가역 용량이 작고, 급속 충전 용량이 많으며 (레이트 특성이 양호), 또 사이클 특성이 우수하고, 고온 하에서의 방전에 있어서의 전지의 보존성 및 신뢰성도 높고, 고효율 방전 특성 및 저온에서의 방전 특성이 매우 우수하다.
- [0154] 비수계 전해액은 피막 형성제를 함유하고 있어도 된다. 피막 형성제로는 비닐렌카보네이트, 비닐에틸카보네이트, 메틸페닐카보네이트 등의 카보네이트 화합물, 에틸렌술폰아이드, 프로필렌술폰아이드 등의 알켄술폰아이드, 1,3-프로판설통, 1,4-부탄설통 등의 설통 화합물, 말레산 무수물, 숙신산 무수물 등의 산무수물 등을 들 수 있다. 피막 형성제의 함유량은 통상적으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 8 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하, 가장 바람직하게는 2 중량% 이하이다. 피막 형성제의 함유량이 지나치게 많으면 초기 불가역 용량의 증가나 저온 특성, 레이트 특성의 저하 등, 다른 전지 특성에 악영향을 미칠 우려가 있다.
- [0155] 정극과 부극 사이에는, 통상적으로 정극과 부극이 물리적으로 접촉하지 않도록 세퍼레이터가 형성된다. 세퍼레이터는 이온 투과성이 높고, 전기 저항이 낮은 것이 바람직하다. 세퍼레이터의 재질 및 형상은 특별히 한정되지 않지만, 전해액에 대해 안정되고, 보색성이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀을 원료로 하는 다공성 시트 또는 부직포를 들 수 있다.
- [0156] 본 발명의 비수계 2 차 전지의 형상은 특별히 제한되지 않고, 시트 전극 및 세퍼레이터를 스퀘어형 형상으로 한 실린더 타입, 펠릿 전극 및 세퍼레이터를 조합 한 인사이드 아웃 구조의 실린더 타입, 펠릿 전극 및 세퍼레이터를 적층한 코인 타입 등을 들 수 있다.
- [0157] **실시예**
- [0158] 다음으로, 실시예에 의해 본 발명의 구체적인 양태를 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들의 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

- [0159] [실시에 1]
- [0160] 휘발 성분을 6wt% 함유하는 비정질 탄소 재료를 조분쇄하고, 다시 미분쇄기 (호소카와 미크론사 제조, 「샘플 밀」) 로 분쇄한 후, 15 μ m 눈금의 체로 조립자를 제거하고, 다시 700℃ 에서 30 분간 열처리하여, 메디안 직경 9.7 μ m, 최소 입경 1.0 μ m, 최대 입경 29.9 μ m, 평균 원형도 0.88 인 탄소질 입자를 얻었다.
- [0161] 이것과 연화점 88℃ 의 바인더 피치를 100 : 34 의 중량비로 혼합하고, 혼합물 100 중량부에 대해 흑연화 촉매 (Fe₂O₃) 8 중량부를 첨가하고, 미리 128℃ 로 가열된 마스티케이팅형 교반 날개를 갖는 니더에 투입하여 20 분간 반죽하였다.
- [0162] 충분히 반죽된 반죽물을, 미리 108℃ 로 예열된 몰드 프레스기의 금형에 충전하고, 5 분간 방치하여 반죽물의 온도가 안정되었을 때 플런저를 누르고, 2kgf/cm² (0.20MPa) 의 압력을 가하여 성형하였다. 1 분간 이 압력을 유지한 후, 구동을 멈추어 압력의 저하가 진정된 후, 직경 6cm, 길이 9cm 의 성형체를 꺼냈다.
- [0163] 얻어진 성형체를 내열 용기인 금속제 사가(sagger)에 수납하고, 간극에 흑연질 브리즈를 충전하였다. 전기로에서 실온 내지 1000℃ 까지 48 시간에 걸쳐 승온하고, 1000℃ 에서 3 시간 유지하고, 탈 VM 소성을 실시하였다. 다음으로, 성형체를 흑연 도가니에 수납하고, 간극에 흑연질 브리즈를 충전하였다. 애치슨로에서 3000℃ 로 4 시간 가열하여 흑연화를 실시하였다.
- [0164] 얻어진 흑연질의 성형체를 조크러서로 조쇄한 후, 샘플 밀로 미분쇄하여, 눈금 45 μ m 의 체로 조립자를 제거하고, 다시 풍력 분급 (닛폰 뉴머틱 공업사 제조, 「*NPK-MC-MDS-2」 사용, 스페이서-두께 4mm, 피더 회전수 500rpm, 에어를 적량 피드하면서 540mmH₂O 의 감압으로 배기) 으로 미립자 5% 를 제거하여 정립하여, 메디안 직경이 18.3 μ m 인 흑연질 입자를 얻었다.
- [0165] 얻어진 흑연질 입자는 탭 밀도 0.92g/cm³, BET 비표면적 2.2m²/g, 평균 원형도 0.85, 총개수 20.4 $\times 10^6$ 개/g, d₉₀/d₁₀=4.7, A/B=1.6, d(002)=0.3359nm, Lc(002)=136nm 이었다.
- [0166] 이 흑연질 입자를 부극 재료로서 사용하고, 하기의 방법으로 코인형 전지를 제작하고, 초기 충방전 용량, 초기 충전 불가역 용량 및 레이트 특성을 구하였다. 또, 상기 기술한 소정의 극판 제작 방법에 의해, 본 발명의 소정 극판을 제작하고, 상기 기술한 방법으로, 극판 상의 흑연 결정 배향비 (I₁₁₀/I₀₀₄) 를 측정하였다. 또, 이 소정 극판을 사용하여, 상기 기술한 비수계 2 차 전지 제작 방법에 의해 라미네이트 필름 밀봉형 전지를 제작하고, 상기 기술한 방법으로 200 사이클 충방전 후의 용량 유지율을 측정하였다.
- [0167] 이들의 결과를 표 1 에 나타냈다.
- [0168] <코인형 전지의 제작>
- [0169] 부극 재료 10g, 카르복시메틸셀룰로오스 수용액을 고형분 환산으로 0.1g, 및 스티렌·부타디엔 고무 수성 디스퍼전을 고형분 환산으로 0.1g 을 고형분 농도가50% 가 되도록 조정한 후, 키엔스 제조의 하이브리드 믹서로 3 분간 교반하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 집전체인 구리박 상에, 부극 재료가 10 $\pm$ 0.1mg/cm² 부착되도록 독터 블레이드법으로 도포하고, 실온에서 풍건을 실시하였다. 또한, 110℃ 에서 30 분 건조시킨 후, 프레스하여 전극 밀도를 1.6 $\pm$ 0.03g/cm² 로 조정하여, 부극 시트로 하였다.
- [0170] 제조한 부극 시트를 직경 12.5 mm 의 원반 형상으로 편칭하여 부극으로 하고, 리튬 금속박을 직경 12.5mm 의 원판 형상으로 편칭하여 정극으로 하였다. 부극과 정극 사이에는, 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트의 혼합 용매 (용량비=1 : 1) 에 LiPF₆ 을 1mol/l 가 되도록 용해시킨 전해액을 함침시킨 세퍼레이터 (다공성 폴리 에틸렌 필름 제조) 를 두어, 2016 코인형 전지를 제작하였다.
- [0171] <초기 충방전 용량, 초기 충전 불가역 용량>
- [0172] 제작한 2016 코인형 전지를 24 시간 방치한 후, 전류 밀도 0.16mA/cm² 로 양전극간의 전위차가 0V 가 될 때까지 충전하고, 그 후 1.5V 가 될 때까지 0.33mA/cm²로 방전을 실시하였다. 기준 충방전 시험을 실시하여, 1 사이클째의 방전 용량의 평균값을 초기 충방전 용량으로 하였다. 또, 1 사이클째에서 발생하는 불가역 용량 (첫회 충전 용량-첫회 방전 용량) 을 초기 충전 불가역 용량으로 하였다. 코인형 전지 3 개에 대하여, 각각 초기 방전 용량 및 초기 충전 불가역 용량을 측정하고, 평균값을 구하였다.
- [0173] <레이트 특성>

- [0174] 제작한 2016 코인형 전지를, 전류 밀도 $0.16\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 양 전극간의 전위차가 0V 가 될 때까지 충전하고, 그 후 1.5V 가 될 때까지 $7.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 방전했을 때의 방전 용량을, $0.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 방전했을 때의 방전 용량으로 나눈 값의 100 분율 (레이트 특성) 을 구하였다. 코인형 전지 3 개에 대하여 각각 레이트 특성을 구하고, 평균값을 구하였다.
- [0175] [실시예 2]
- [0176] 메디안 직경 $17.2\mu\text{m}$, 최소 입경 $7.7\mu\text{m}$, 최대 입경 $67.5\mu\text{m}$, 평균 원형도 0.95 인 천연 흑연과 연화점 88°C 인 바인더 피치를 100 : 34 의 중량비로 혼합하고, 미리 128°C 로 가열된 마스티케이터형 교반 날개를 니더에 투입하여 20 분간 반죽하였다.
- [0177] 충분히 반죽된 반죽물을, 미리 108°C 로 예열된 몰드 프레스기의 금형에 충전하고, 5 분간 방치하여 반죽물의 온도가 안정되었을 때에 플런저를 누르고, $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ (0.20MPa) 의 압력을 가하여 성형하였다. 1 분간 이 압력을 유지한 후, 구동을 멈추어 압력의 저하가 진정된 후, 성형체를 꺼냈다.
- [0178] 얻어진 성형체를 내열 용기인 금속제 사가에 수납하고, 간극에 흑연질 브리즈를 충전하였다. 전기로에서 실온부터 1300°C 까지 48 시간에 걸쳐 승온시키고, 1300°C 에서 3 시간 유지하고, 탈 VM 소성을 실시하였다. 다음으로, 성형체를 흑연 도가니에 수납하고, 간극에 흑연질 브리즈를 충전하였다. 애치슨로에서 3000°C 로 4 시간 가열하여 흑연화를 실시하였다.
- [0179] 얻어진 흑연질의 성형체를 조크러서로 조쇄한 후, 고속 회전 밀로 미분쇄 하고, $45\mu\text{m}$ 눈금의 체로 조립자를 제거하여 메디안 직경이 $18.6\mu\text{m}$ 인 흑연질 입자를 얻었다. 얻어진 흑연질 입자는 탭 밀도 $1.26\text{g}/\text{cm}^3$, BET 비표면적 $1.6\text{m}^2/\text{g}$, 평균 원형도 0.93, 총개수 9.0×10^6 개/g, $d_{90}/d_{10}=2.2$, $A/B=0.80$, $d(002)=0.3354\text{nm}$, $L_c(002)>1000\text{nm}$ 이었다.
- [0180] 이 흑연질 입자를 부극 재료로서 사용하고, 실시예 1 과 동일하게 하여 코인형 전지를 제작하고, 초기 충방전 용량, 초기 충전 불가역 용량 및 레이트 특성을 구하였다. 또, 동일하게 본 발명의 소정 극판을 제작하고, 극판 상의 흑연 결정 배향비 (I_{110}/I_{004}), 200 사이클 충방전 후의 용량 유지율을 측정하여, 결과를 표 1, 2 에 나타냈다.
- [0181] [비교예 1]
- [0182] 휘발 성분의 함유량이 0.1wt% 미만인 비정질 탄소 재료를 조분쇄하고, 다시 미분쇄기 (호소카와 미크론사 제조, 「샘플 밀」) 로 분쇄한 후, $45\mu\text{m}$ 눈금의 체로 조립자를 제거하여, 메디안 직경 $9.0\mu\text{m}$, 최소 입경 $0.6\mu\text{m}$, 최대 입경 $51.5\mu\text{m}$, 평균 원형도 0.80 인 탄소질 입자를 얻었다.
- [0183] 이 탄소질 입자를 사용하고, 실시예 1 과 동일하게 하여 바인더 및 흑연화 촉매의 혼합, 성형, 탈 VM, 흑연화, 분쇄, 정립을 실시하여, 메디안 직경이 $20.5\mu\text{m}$ 인 흑연질 입자를 얻었다.
- [0184] 얻어진 흑연질 입자는 탭 밀도 $0.79\text{g}/\text{cm}^3$, BET 비표면적 $2.9\text{m}^2/\text{g}$, 평균 원형도 0.82, 총개수 21.0×10^6 개/g, $d_{90}/d_{10}=3.7$, $A/B=1.6$, $d(002)=0.3357\text{nm}$, $L_c(002)=187\text{nm}$ 이었다.
- [0185] 이 흑연질 입자를 부극 재료로서 사용하고, 실시예 1 과 동일하게 하여 코인형 전지를 제작하고, 초기 충방전 용량, 초기 충전 불가역 용량 및 레이트 특성을 구하였다. 또, 동일하게 본 발명의 소정 극판을 제작하고, 극판 상의 흑연 결정 배향비 (I_{110}/I_{004}), 200 사이클 충방전 후의 용량 유지율을 측정하여, 결과를 표 1, 2 에 나타냈다.
- [0186] [비교예 2]
- [0187] 휘발 성분의 함유량이 0.1wt% 이하인 비정질 탄소 재료를 조분쇄하고, 다시 미분쇄기 (호소카와 미크론사 제조, 「샘플 밀」) 로 분쇄한 후, $45\mu\text{m}$ 눈금의 체로 조립자를 제거하여, 메디안 직경 $9.0\mu\text{m}$, 최소 입경 $0.6\mu\text{m}$, 최대 입경 $51.5\mu\text{m}$, 평균 원형도 0.80 인 탄소질 입자를 얻었다.
- [0188] 이것과 연화점 88°C 의 바인더 피치를 100 : 34 의 중량비로 혼합하고, 탄소질 입자 100 중량부에 대해 흑연화 촉매 (탄화규소) 50 중량부를 첨가하고, 미리 128°C 로 가열된 마스티케이터형 교반 날개를 갖는 니더에 투입하여 20 분간 반죽 한 후, 실시예 1 과 동일하게 하여 성형, 탈 VM, 흑연화, 분쇄, 정립을 실시하여, 메디안 직경 $16.7\mu\text{m}$ 인 흑연질 입자를 얻었다. 이 흑연질 입자는 탭 밀도 $0.77\text{g}/\text{cm}^3$, BET 비표면적 $4.7\text{m}^2/\text{g}$, 평균 원형도

0.87, 총개수 18.5×10^6 개/g, $d_{90}/d_{10}=3.0$, $A/B=1.2$, $d(002)=0.3356\text{nm}$, $L_c(002)=217\text{nm}$ 이었다.

[0189] 이 흑연질 입자를 부극 재료로서 사용하고, 실시예 1 와 동일하게 하여 코인형 전지를 제작하고, 초기 충방전 용량, 초기 충전 불가역 용량 및 레이트 특성을 구하였다. 또, 동일하게 본 발명의 소정 극판을 제작하고, 극판 상의 흑연 결정 배향비 (I_{110}/I_{004}), 200 사이클 충방전 후의 용량 유지율을 측정하여, 결과를 표 1, 2 에 나타냈다.

표 1

	탄소질 입자 (원료 1차 입자)		부극 재료								
	메디안 직경 (μm)	평균 원형도	메디안 직경 (μm)	탭 밀도 (g/cm^3)	BET 비표면적 (m^2/g)	평균 원형도	총 개수 ($\times 10^6$ 개/g)	d_{90}/d_{10}	A/B	d(002) (nm)	$L_c(002)$ (nm)
실시예1	9.7	0.88	18.3	0.92	2.2	0.85	20.4	4.7	1.6	0.3359	136
실시예2	17.2	0.95	18.6	1.26	1.6	0.93	9.0	2.2	0.8	0.3354	>1000
비교예1	9.0	0.80	20.5	0.79	2.9	0.82	21.0	3.7	1.6	0.3357	187
비교예2	—	—	16.7	0.77	4.7	0.87	18.5	3.0	1.2	0.3356	217

[0190]

표 2

	극판 평가	코인형 전지			라미네이트 필름 밀봉형 전지
	결정 배향비 (I_{110}/I_{004})	방전 용량 (mAh/g)	불가역 용량 (mAh/g)	레이트 특성 (%)	200사이클 용량 유지율 (%)
실시예1	0.10	348	31	86	82
실시예2	0.11	360	27	85	84
비교예1	0.02	349	32	80	76
비교예2	0.06	350	32	78	69

[0191]

[0192] 표 1, 2 에서, 본 발명의 부극 재료를 사용한 전지는, 초기 사이클시의 충방전 불가역 용량이 작고, 급속 충방전 특성과 사이클 특성이 우수함을 알 수 있다.

[0193] 산업상이용가능성

[0194] 본원 발명의 부극 재료를 사용함으로써, 비수계 2 차 전지로 했을 때의 초기 사이클에 보이는 충방전 불가역 용량이 작고, 급속 충방전 특성, 사이클 특성이 우수한 비수계 2 차 전지용 부극 및 비수계 2 차 전지를 안정적으로 효율적으로 제조할 수 있기 때문에, 본 발명은 각종 비수계 2 차 전지의 분야에 있어서, 공업상 매우 유용하다.

[0195] 본 발명을 특정 양태를 사용하여 상세하게 설명했지만, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않고 여러 가지 변경이 가능하다는 것은 당업자에게 명백하다.

[0196] 또한, 본 출원은 2004년 8월 30일자로 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2004-250415호) 에 기초하고 있으며, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.