



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0010406
(43) 공개일자 2014년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-7024877
(22) 출원일자(국제) 2012년03월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년09월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/058473
(87) 국제공개번호 WO 2012/133700
국제공개일자 2012년10월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-075483 2011년03월30일 일본(JP)

(71) 출원인
미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
(72) 발명자
이시와타리 노부유키
일본 이바라키켄 이나시키군 아미마치 쥬오 8초메
3방 1고 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기슈즈겐큐센타 나이
야마다 슌스케
일본 이바라키켄 이나시키군 아미마치 쥬오 8초메
3방 1고 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기슈즈겐큐센타 나이
우오노 히로유키
일본 이바라키켄 이나시키군 아미마치 쥬오 8초메
3방 1고 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기슈즈겐큐센타 나이
(74) 대리인
특허법인코리어나

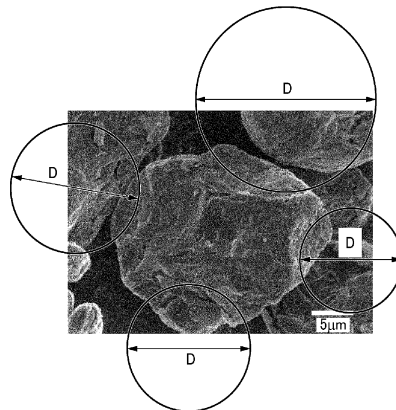
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 비수계 이차 전지용 탄소재, 및 부극, 그리고, 비수계 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 높은 초기 용량과 레이트 특성에 더하여, 사이클 특성도 우수한 비수계 이차 전지, 그 중에서도 리튬 이온 이차 전지를 제조하기 위한 비수계 이차 전지용 탄소재를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 내부 공극률이 1 % 이상 20 % 이하인 천연 흑연 입자 (a) 와 프탈산디부틸 흡유량이 0.31 ml/g 이상 0.85 ml/g 이하인 탄소질물 복합 입자 (b) 를 함유하는 비수계 이차 전지용 탄소재에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

내부 공극률이 1 % 이상 20 % 이하인 천연 흑연 입자 (a) 와 프탈산디부틸 흡유량이 0.31 ml/g 이상 0.85 ml/g 이하인 탄소질물 복합 입자 (b) 를 함유하는, 비수계 이차 전지용 탄소재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 탄소질물 복합 입자 (b) 가 탄소질물 피복 흑연 입자인, 비수계 이차 전지용 탄소재.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 천연 흑연 입자 (a) 는, 표면에 요철을 가지고 있고, 상기 요철의 오목 부분의 직경 (D) 이 상기 천연 흑연 입자 (a) 의 평균 입경 (d50) 에 대해 0.15 배 이상 7 배 이하인, 비수계 이차 전지용 탄소재.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소질물 복합 입자 (b) 의 비표면적이 0.5 m²/g 이상 6.5 m²/g 이하, 라먼 R 값이 0.03 이상 0.19 이하, 및 탭 밀도가 0.7 g/cm³ 이상 1.2 g/cm³ 이하인, 비수계 이차 전지용 탄소재.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 천연 흑연 입자 (a) 와 상기 탄소질물 복합 입자 (b) 의 질량비 ((a)/{(a)+(b)}) 가 0.1 이상 0.9 이하인, 비수계 이차 전지용 탄소재.

청구항 6

집전체와, 상기 집전체 위에 형성된 활물질층을 구비하는 비수계 이차 전지용 부극으로서,

상기 활물질층이 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지용 탄소재를 함유하는, 비수계 이차 전지용 부극.

청구항 7

정극 및 부극, 그리고, 전해질을 구비하는 비수계 이차 전지로서,

상기 부극이 제 6 항에 기재된 비수계 이차 전지용 부극인, 비수계 이차 전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 비수계 이차 전지에 사용하는 탄소재와, 그 재료를 사용하여 형성된 부극(負極)과, 그 부극을 갖는 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전자기기의 소형화에 수반하여, 고용량의 이차 전지에 대한 수요가 높아지고 있다. 특히, 니켈·카드뮴 전지나, 니켈·수소 전지에 비해, 보다 에너지 밀도가 높고, 대전류 충방전 특성이 우수한 리튬 이온 이차 전지가 주목되고 있다.

[0003] 리튬 이온 이차 전지의 탄소재로서는 흑연을 사용하는 것이 알려져 있다. 특히, 흑연화도가 높은 흑연을 리

튴 이온 이차 전지용의 부극 활물질로서 사용하면, 흑연의 리튬 흡장의 이론 용량인 372 mAh/g 에 가까운 용량을 얻을 수 있고, 또한, 비용·내구성도 우수한 점에서, 활물질로서 바람직한 것이 알려져 있다.

[0004] 그래서, 부극재로서 특허문헌 1 에서는 역학적 에너지 처리를 이용하여 구형화 처리를 실시한 탄소재가 제안되어 있다. 특허문헌 2 에서는, 흑연화 가능한 골재 또는 흑연과 흑연화 가능한 바인더에, 흑연화 촉매를 1 ~ 50 질량% 첨가하여 혼합하고, 흑연화 촉매가 빠지도록, 2000 ℃ 이상에서 소성, 흑연화 처리한 후 분쇄한 탄소재가 제안되어 있다. 특허문헌 3 에서는, 구상화 흑연에 흑연을 피복한 탄소재가 제안되어 있다.

[0005] 그러나, 상기 탄소재에서는, 초기 효율, 사이클 특성, 부하 특성 등의 요구 특성을 밸런스 양호하게 충분히 만족하지 못하여 개량이 필요하였다.

[0006] 그래서, 상기 서술한 요구 특성을 만족하는 방법으로서, 특허문헌 4 에서는, 구상 흑연을 등방적으로 가압 처리하는 방법 (이하, 「CIP 처리」라고 칭하는 경우가 있다) 이나, 특허문헌 5 에서는, 특허문헌 2 에 기재되어 있는 부극재에 CIP 처리를 실시하는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평10-158005호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2000-340232호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2007-042611호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2005-50807호
(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2000-294243호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나 본 발명자들의 검토에 의하면, 상기 서술한 바와 같은 특허문헌 1 ~ 3 에 기재된 탄소재를 비수계 이차 전지의 부극재로서 사용해도, 고용량, 우수한 사이클 특성, 및 고부하 특성을 유지하는 점에서 개량의 여지가 있었다.

[0009] 또, 특허문헌 4 에 기재된 탄소재를 비수계 이차 전지의 부극재로서 사용해도, 흑연을 가압 처리하고 있을 뿐이므로, 전극의 밀도가 높아, 불가역 용량이 커지고, 나아가서는, 탄소재에 대한 전해액의 침액성도 확보할 수 없는 점에서, 개선의 여지가 있었다. 또한 특허문헌 5 는, 부극재에 등방적 가압 처리를 실시하는 기술이 개시되어 있는데, 특허문헌 4 와 마찬가지로 불가역 용량을 작게 하는 점에서 개선의 여지가 있었다.

[0010] 그래서, 본 발명은 이러한 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 탄소재 표면과 비수계 전해액의 반응을 억제하여, 전지용 전극으로서 사용한 경우에, 전해액의 침액성을 저해하지 않고, 초기 용량, 및 레이트 특성이 우수하고, 나아가 사이클 특성이 우수한 비수계 이차 전지, 그 중에서도 리튬 이온 이차 전지를 제조하기 위한 탄소재를 제공하고, 또한 그 결과로서, 고용량이고, 또한 사이클 특성이 우수한 비수계 이차 전지, 그 중에서도, 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 실시한 결과, 지금까지 제안되어 온 다수의 부극용 탄소재로부터, 특정한 2 종의 탄소재를 선택하여, 이들을 함유하는 탄소재를 비수계 이차 전지용 탄소재에 적용하면, 의외로 사이클 특성과 초기 용량이 모두 우수한 리튬 이온 이차 전지를 얻을 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0012] 즉 본 발명의 요지는, 이하의 <1> ~ <7> 에 나타내는 것이다.

[0013] <1> 내부 공극률이 1 % 이상 20 % 이하인 천연 흑연 입자 (a) 와 프탈산디부틸 흡유량이 0.31 ml/g 이상

0.85 ml/g 이하인 탄소질물 복합 입자 (b) 를 함유하는 비수계 이차 전지용 탄소재.

- [0014] <2> 상기 탄소질물 복합 입자 (b) 가 탄소질물 피복 흑연인 상기 <1> 에 기재된 비수계 이차 전지용 탄소재.
- [0015] <3> 상기 천연 흑연 입자 (a) 는, 표면에 요철을 가지고 있고, 상기 요철의 오목 부분의 직경 (D) 이 상기 천연 흑연 입자 (a) 의 평균 입경 (d50) 에 대해 0.15 배 이상 7 배 이하인 상기 <1> 또는 <2> 에 기재된 비수계 이차 전지용 탄소재.
- [0016] <4> 상기 탄소질물 복합 입자 (b) 의 비표면적이 0.5 m²/g 이상 6.5 m²/g 이하, 라면 R 값이 0.03 이상 0.19 이하, 및 탭 밀도가 0.7 g/cm³ 이상 1.2 g/cm³ 이하인 상기 <1> ~ <3> 중 어느 하나에 기재된 비수계 이차 전지용 탄소 재료.
- [0017] <5> 상기 천연 흑연 입자 (a) 와 상기 탄소질물 복합 입자 (b) 의 질량비 ((a)/{(a)+(b)}) 가 0.1 이상 0.9 이하인 상기 <1> ~ <4> 중 어느 하나에 기재된 비수계 이차 전지용 탄소재.
- [0018] <6> 집전체와, 상기 집전체 위에 형성된 활물질층을 구비하는 비수계 이차 전지용 부극으로서, 상기 활물질층이 상기 <1> ~ <5> 중 어느 하나에 기재된 비수계 이차 전지용 탄소재를 함유하는 비수계 이차 전지용 부극.
- [0019] <7> 정극 (正極) 및 부극, 그리고, 전해질을 구비하는 비수계 이차 전지로서, 상기 부극이 상기 <6> 에 기재된 비수계 이차 전지용 부극인 비수계 이차 전지.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 관련된 비수계 이차 전지용 탄소재를 사용함으로써, 사이클 특성과 초기 용량이 모두 우수한 비수계 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1 은, 천연 흑연 입자 (a) 의 SEM 사진 및 당해 천연 흑연 입자 (a) 의 표면에 갖는 요철에 있어서의 오목면의 근사원의 직경 (D) 을 나타낸 도면이다.
- 도 2 는, Hg 포로시메트리 측정에 의한 내부 공극량 산출 방법을 나타낸 해설도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명의 내용을 상세하게 서술한다. 또한, 이하에 기재하는 발명 구성 요건의 설명은, 본 발명의 실시양태의 일례 (대표예) 이며, 본 발명은 그 요지를 일탈하지 않는 한, 이들 형태에 특정되는 것은 아니다.
- [0023] 또한, 여기서 “중량%” 는 “질량%” 와, “중량부” 는 “질량부” 와 각각 동일한 의미이다.
- [0024] <천연 흑연 입자 (a)>
- [0025] 본 명세서에 있어서, 천연 흑연 입자 (a) 는 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 천연 흑연 입자 (a) 를 나타내고, 적어도 내부 공극률이 1 % 이상 20 % 이하의 조건을 만족하는 것이다.
- [0026] (1) 천연 흑연 입자 (a) 의 물성
- [0027] 본 발명에 있어서의 천연 흑연 입자 (a) 는 이하의 물성을 나타내는 것이 바람직하다.
- [0028] (i) 내부 공극률
- [0029] 천연 흑연 입자 (a) 의 내부 공극률은 1 % 이상, 바람직하게는 3 % 이상, 보다 바람직하게는 5 % 이상, 더욱 바람직하게는 7 % 이상이다. 또 20 % 이하, 바람직하게는 18 % 이하, 보다 바람직하게는 15 % 이하, 더욱 바람직하게는 12 % 이하이다. 이 내부 공극률이 지나치게 작으면 입자 내의 액량이 적어져, 충방전 특성이 악화되는 경향이 있고, 내부 공극률이 지나치게 크면, 전극으로 했을 경우에 입자간 공극이 적어, 전해액의 확산이 불충분해지는 경향이 있다.
- [0030] 내부 공극률은, 예를 들어, 도 2 에 나타내는 바와 같이, 공지된 Hg 포로시메트리 측정 (수은 압입법) 에 의해 얻어진 세공 분포 (적분 곡선) (L) 를 기준으로 기울기의 최소값에 대해 접선 (M) 을 긋고, 당해 접선 (M) 과

상기 적분 곡선 (L) 의 분기점 (P) 을 구하여, 그 분기점보다 작은 세공 용적을 입자 내 세공량 (cm^3/g) (V) 으로서 정의한다. 얻어진 입자 내 세공량과 흑연의 진밀도로부터 내부 공극률을 산출할 수 있다. 산출에 사용하는 흑연의 진밀도는, 일반적인 흑연의 진밀도인 $2.26 \text{ g}/\text{cm}^3$ 를 사용한다. 산출식을 식 1 에 나타낸다.

- [0031] 식 1
- [0032] 내부 공극률 (%) = $[\text{입자 내 세공량}/\{\text{입자 내 세공량} + (1/\text{흑연의 진밀도})\}] \times 100$
- [0033] (ii) 평균 입경 (d50) 에 대한 오목 부분의 직경 (D) 의 비율 (오목 부분의 직경 (D)/d50)
- [0034] 천연 흑연 입자 (a) 는, 역학적 에너지를 가하여 표면을 조면화 처리를 실시한 (요철을 형성한) 흑연 입자를 원료로 사용하는 것이 내부 공극률을 줄여, 입자의 충전 밀도가 높아져, 전극 내에서 배향되기 어려워지는 점에서, 더욱 바람직하다.
- [0035] 천연 흑연 입자 (a) 의 SEM 화상의 표면의 오목 부분을 원이라고 가정하고 근사원의 직경을 (D) 로 했을 경우, 천연 흑연 입자 (a) 의 d50 에 대한, 천연 흑연 입자 (a) 표면의 오목 부분의 직경 (D) 의 비율인 (오목 부분의 직경 (D)/d50) 은 통상 0.15 배 이상 7 배 이하이다. 바람직하게는 0.2 배 이상, 보다 바람직하게는 0.3 배 이상이다. 또 상한은 통상 7 배 이하 중, 바람직하게는 5 배 이하, 보다 바람직하게는 3 배 이하이다.
- [0036] (오목 부분의 직경 (D)/d50) 의 비율이 지나치게 크면 입자가 편평해지기 쉬워져, 전극으로 했을 때에 전극과 평행 방향으로 배향되기 쉬워지는 경향이 있다. 또 천연 흑연 입자 (a) 의 오목 부분의 (직경 (D)/d50) 의 비율이 지나치게 작으면, 전극으로 했을 때에 입자끼리의 접촉성이 나빠져, 충분한 사이클 특성이 얻어지지 않는 경향이 있다.
- [0037] 천연 흑연 입자 (a) 의 오목 부분의 직경 (D) 은 SEM 화상을 이용하여 산출한다.
- [0038] SEM 화상의 측정 방법은, 예를 들어 주식회사 키엔스사 제조의 VE-7800 을 이용하여 가속 전압 5 kV 로 측정한다.
- [0039] 얻어진 천연 흑연 입자 (a) 의 SEM 화상의 표면의 오목 부분을 원이라고 가정하고 근사원을 그려, 그 근사원의 직경을 천연 흑연 입자 (a) 의 오목 부분의 직경 (D) 으로 한다. 그리고 하기 측정 방법으로 측정한 천연 흑연 입자 (a) 의 d50 를 이용하여 (오목 부분의 직경 (D)/d50) 을 산출한다.
- [0040] 예로서 실시예 1 및 비교예 3 에 사용한 천연 흑연 입자 (a) 의 SEM 화상과 오목 부분에 근사한 원을 도 1 에 나타낸다.
- [0041] 오목 부분의 직경 (D) 은, 통상 $0.1 \mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $1 \mu\text{m}$ 이상, 보다 바람직하게는 $5 \mu\text{m}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $10 \mu\text{m}$ 이상이며, 통상 $100 \mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $70 \mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $50 \mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $30 \mu\text{m}$ 이하이다. 이 직경 (D) 이 지나치게 크면 요철 형상이 완만해지기 때문에 편평 입자가 되어, 전극으로 했을 때에 전극에 대해 병행하여 배향되는 경향이 있고, 한편, 직경 (D) 이 지나치게 작으면 입자간의 접촉성이 나빠지는 경향이 있다.
- [0042] 평균 입경 (d50) 의 측정 방법은, 먼저, 계면활성제인 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트 (예로서, Tween20 (등록상표)) 의 0.2 질량% 수용액 10 ml 에, 샘플 0.01 g 을 현탁시켜, 시판되는 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 「HORIBA 제조 LA-920」 에 도입하고, 28 kHz 의 초음파를 출력 60 W 로 1 분간 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 체적 기준의 메디안 직경으로서 측정한 것을 d50 으로 한다.
- [0043] 또, 천연 흑연 입자 (a) 의 평균 입경 (d50) 은, 통상 $5 \mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $10 \mu\text{m}$ 이상, 보다 바람직하게는 $15 \mu\text{m}$ 이상이며, 통상 $40 \mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $35 \mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $30 \mu\text{m}$ 이하이다. 평균 입경이 지나치게 작으면, 비표면적이 커져 불가역 용량의 증가를 막기 어려워지는 경향이 있다. 또, 평균 입경이 지나치게 크면, 전해액과 탄소질물 복합 입자 (b) 의 접촉 면적이 줄어드는 것에 의한 급속 충방전성의 저하를 막기 어려워진다.
- [0044] (iii) X 선 파라미터
- [0045] 천연 흑연 입자 (a) 의 학진법에 의한 X 선 회절로 구한 천연 흑연 입자 (a) 의 c 축 방향의 결정자 사이즈 (Lc), 및 a 축 방향의 결정자 사이즈 (La) 는, 30 nm 이상인 것이 바람직하고, 그 중에서도 100 nm 이상인 것이

더욱 바람직하다. 결정자 사이즈가 이 범위이면, 천연 흑연 입자 (a) 에 충전 가능한 리튬량이 많아져, 고용량을 얻기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0046] (iv) 라먼 R 값, 라먼 반치폭

[0047] 천연 흑연 입자 (a) 의 라먼 R 값은, 아르곤 이온 레이저 라먼 스펙트럼법을 이용하여 측정한 값으로, 통상 0.01 이상, 바람직하게는 0.03 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 이상이며, 또, 통상 1.5 이하이고, 바람직하게는 1.2 이하, 더욱 바람직하게는 1 이하, 특히 바람직하게는 0.5 이하이다.

[0048] 라먼 R 값이 지나치게 작으면, 입자 표면의 결정성이 지나치게 높아져, 충방전에 수반하여 Li 이온이 층간에 들어가는 사이트가 적어지는 경향이 있다. 즉, 충전 수용성이 저하되는 경우가 있다. 또, 집전체에 천연 흑연 입자 (a) 를 함유하는 활물질층을 도포하여 얻어진 부극을 프레스함으로써 고밀도화했을 경우에, 전극판과 평행 방향으로 결정이 배향되기 쉬워져, 부하 특성의 저하를 초래하는 경우가 있다. 라먼 R 값이 0.1 이상이면, 부극 표면에 바람직한 피막을 형성하고, 이로써 보존 특성이나 사이클 특성, 부하 특성을 향상시킬 수 있어, 보다 바람직하다.

[0049] 한편, 라먼 R 값이 지나치게 크면, 입자 표면의 결정성이 저하되어, 비수계 전해액과의 반응성이 증가하여, 충방전 효율의 저하나 가스 발생의 증가를 초래하는 경향이 있다.

[0050] 부극 활물질의 1580 cm^{-1} 부근의 피크의 라먼 반치폭은 특별히 제한되지 않지만, 통상 10 cm^{-1} 이상, 바람직하게는 15 cm^{-1} 이상이며, 또, 통상 100 cm^{-1} 이하, 바람직하게는 80 cm^{-1} 이하, 더욱 바람직하게는 60 cm^{-1} 이하, 특히 바람직하게는 40 cm^{-1} 이하이다.

[0051] 라먼 반치폭이 지나치게 작으면, 입자 표면의 결정성이 지나치게 높아져, 충방전에 수반하여 Li 이온이 층간에 들어가는 사이트가 적어지는 경향이 있다. 즉, 충전 수용성이 저하되는 경우가 있다. 또, 집전체에 천연 흑연 입자 (a) 를 함유하는 활물질층을 도포하여 얻어진 부극을 프레스함으로써 고밀도화했을 경우에, 전극판과 평행 방향으로 결정이 배향되기 쉬워져, 부하 특성의 저하를 초래하는 경향이 있다.

[0052] 한편, 라먼 반치폭이 지나치게 크면, 입자 표면의 결정성이 저하되어, 비수계 전해액과의 반응성이 증가하여, 충방전 효율의 저하나 가스 발생의 증가를 초래하는 경향이 있다.

[0053] 라먼 스펙트럼의 측정은, 라먼 분광기 (예를 들어, 니혼 분코우사 제조 라먼 분광기) 를 이용하여 시료를 측정 셀 내에 자연 낙하시켜 충전하고, 셀 내의 샘플 표면에 아르곤 이온 레이저광을 조사하면서, 셀을 레이저광과 수직인 면내에서 회전시킴으로써 실시한다.

[0054] 얻어지는 라먼 스펙트럼에 대해, 1580 cm^{-1} 부근의 피크 P_A 의 강도 I_A 와 1360 cm^{-1} 부근의 피크 P_B 의 강도 I_B 를 측정하여, 그 강도비 $R (R=I_B/I_A)$ 를 산출한다. 당해 측정으로 산출되는 라먼 R 값을, 본 발명의 부극 활물질의 라먼 R 값이라고 정의한다. 또, 얻어지는 라먼 스펙트럼의 1580 cm^{-1} 부근의 피크 P_A 의 반치폭을 측정하여, 이것을 본 발명의 부극 활물질의 라먼 반치폭이라고 정의한다.

[0055] 상기의 라먼 스펙트럼의 측정 조건은 다음과 같다.

[0056] · 아르곤 이온 레이저 파장 : 514.5 nm

[0057] · 시료 상의 레이저 파워 : $15 \sim 25\text{ mW}$

[0058] · 분해능 : $10 \sim 20\text{ cm}^{-1}$

[0059] · 측정 범위 : $1100\text{ cm}^{-1} \sim 1730\text{ cm}^{-1}$

[0060] · 라먼 R 값, 라먼 반치폭 해석 : 백그라운드 처리 · 스무딩 처리 (단순 평균, 콘벌루션 5 포인트)

[0061] (v) BET 비표면적

[0062] 천연 흑연 입자 (a) 의 BET 비표면적 (SA) 은, BET 법을 이용하여 측정한 비표면적의 값으로, 통상 $0.1\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, 바람직하게는 $0.7\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $1.0\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, 특히 바람직하게는 $1.5\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이

상이며, 또, 통상 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이하, 바람직하게는 $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이하, 특히 바람직하게는 $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이하이다.

[0063] BET 비표면적의 값이 지나치게 작으면, 충전시에 리튬 이온의 수용성이 나빠지기 쉬워, 리튬이 전극 표면에서 석출되기 쉬워져, 안정성이 저하되는 경향이 있다. 한편, BET 비표면적의 값이 지나치게 크면, 비수계 전해액과의 반응성이 증가하여, 가스 발생이 많아지기 쉬워, 바람직한 전지를 얻기 어려운 경향이 있다.

[0064] BET 법에 의한 비표면적의 측정은, 예를 들어 표면적계 (오오쿠라 리켄 제조 전자동 표면적 측정 장치) 를 이용하여 시료에 대해 질소 유통하 350°C 에서 15 분간, 예비 건조를 실시한 후, 대기압에 대한 질소의 상대압의 값이 0.3 이 되도록 정확하게 조정된 질소헬륨 혼합 가스를 이용하여 가스 유동법에 의한 질소 흡착 BET1 점법에 의해 실시한다. 당해 측정으로 구해지는 비표면적을, 본 발명의 천연 흑연 입자 (a) 의 BET 비표면적이라고 정의한다.

[0065] (vi) 탭 밀도

[0066] 천연 흑연 입자 (a) 의 탭 밀도는, 통상 $0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상, 바람직하게는 $0.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $0.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상, 특히 바람직하게는 $0.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이며, 또, 통상 $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하, 바람직하게는 $1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하이다.

[0067] 탭 밀도가 지나치게 작으면, 부극으로 했을 경우에 충전 밀도가 오르기 어려워, 고용량의 전지를 얻기 어려워지는 경향이 있다. 또, 탭 밀도가 지나치게 크면, 전극 중의 입자간의 공극이 지나치게 적어져, 입자간의 도전성이 확보되기 어려워져, 바람직한 전지 특성을 얻기 어려운 경향이 있다.

[0068] 탭 밀도의 측정은, 눈금 간격 $300 \mu\text{m}$ 의 체를 통과시켜, 예를 들어 20 cm^3 의 탭핑 셀에 시료를 낙하시켜 셀의 상단면까지 시료를 채운 후, 분체 밀도 측정기 (예를 들어, 세이신 기업사 제조 탭덴서) 를 이용하여 스트로크 길이 10 mm 의 탭핑을 1000 회 실시하여, 그 때의 체적과 시료의 질량으로부터 탭 밀도를 산출한다. 그 측정으로 산출되는 탭 밀도를, 본 발명의 천연 흑연 입자 (a) 의 탭 밀도로서 정의한다.

[0069] (vii) 배향비

[0070] 천연 흑연 입자 (a) 의 분체의 배향비는, 통상 0.005 이상, 바람직하게는 0.01 이상, 더욱 바람직하게는 0.015 이상이며, 또, 통상 0.6 이하, 바람직하게는 0.5 이하, 보다 바람직하게는 0.4 이하이다. 배향비가 상기 범위를 하회하면, 고속 충방전 특성이 저하되는 경향을 보이는 경우가 있다. 또한, 상기 범위의 통상적인 상한인 0.6 은, 탄소질 재료의 배향비의 이론 상한값이다.

[0071] 배향비는, 시료를 가압 성형하고 나서 X 선 회절 측정에 의해 측정한다. 예를 들어, 시료 0.47 g 을 직경 17 mm 의 성형기에 충전하고 $58.8 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$, 하중 600 kg 으로 압축하여 얻은 성형체를 점토를 이용하여 측정용 시료 홀더의 면과 동일한 면이 되도록 세트하여 X 선 회절을 측정한다. 얻어진 탄소의 (110) 회절과 (004) 회절의 피크 강도로부터, {(110) 회절 피크 강도/(004) 회절 피크 강도} 로 나타내는 비를 산출한다. 당해 측정으로 산출되는 배향비를 본 발명의 천연 흑연 입자 (a) 의 배향비라고 정의한다.

[0072] X 선 회절 측정 조건은 다음과 같다. 또한, 「 2θ 」는 회절각을 나타낸다.

[0073] · 타겟 : Cu (K α 선) 그라파이트모노크로미터

[0074] · 슬릿 : 발산 슬릿 = 0.5°

[0075] 수광 슬릿 = 0.15 mm

[0076] 산란 슬릿 = 0.5°

[0077] · 측정 범위, 단계 각도 및 계측 시간 :

[0078] (110) 면 ; $75^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, $1^\circ/60 \text{ 초}$

[0079] (004) 면 ; $52^\circ \leq 2\theta \leq 57^\circ$, $1^\circ/60 \text{ 초}$

[0080] (2) 천연 흑연 입자 (a) 의 형상

[0081] 본 발명에 있어서의 천연 흑연 입자 (a) 는 도 1 에 나타내는 바와 같이 표면에 요철을 가지고 있는 것이 바람

직하다. 당해 요철 중 볼록 부분이란, 구형화 흑연의 등그스름함을 그대로 유지한 부분을 말하며, 오목 부분이란, 가압 처리, 바람직하게는 등방적으로 가압한 CIP 처리에 의해 다른 흑연 입자에 의해 압축된 부분을 의미한다.

[0082] (3) 천연 흑연 입자 (a) 의 제조 방법

[0083] 본 발명의 천연 흑연 입자 (a) 의 제조 방법은, 상기 서술한 물성을 만족하면 특별히 제한은 없다. 이하에 바람직한 제조 방법의 일례를 기재한다.

[0084] 예를 들어, 천연 흑연 입자 (a) 는, 원료 천연 흑연 입자를 가압에 의해 성형하는 공정 (가압 처리) 을 실시하는 것이 바람직하다.

[0085] · 천연 흑연 입자 (a) 및 원료가 되는 천연 흑연 입자의 종류

[0086] 천연 흑연은, 상업적으로도 용이하게 입수 가능하고, 이론상 372 mAh/g 의 높은 충방전 용량을 가질 수 있고, 또한 다른 부극 활물질을 사용한 경우보다 고전류 밀도에서의 충방전 특성의 개선 효과가 현저하게 크기 때문에 바람직하다.

[0087] 천연 흑연으로서, 불순물이 적은 것이 바람직하고, 필요에 따라 여러 가지 정제 처리를 실시하여 사용한다. 또, 흑연화도가 큰 것이 바람직하고, 구체적으로는, X 선 광각 회절법에 의한 (002) 면의 면간격 (d_{002}) 이 3.37 Å (0.337 nm) 미만인 것이 바람직하다.

[0088] 천연 흑연으로서, 예를 들어, 고순도화한 인편상 (鱗片狀) 흑연이나 구형화한 흑연을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 입자의 충전성이나 충방전 레이트 특성의 관점에서, 구형화 처리를 실시한 구상 흑연이 특히 바람직하다.

[0089] 구형화 처리에 사용하는 장치로서는, 예를 들어, 충격력을 주체로 입자의 상호 작용도 포함한 압축, 마찰, 전단력 등의 기계적 작용을 반복하여 입자에 부여하는 장치를 사용할 수 있다.

[0090] 구체적으로는, 케이싱 내부에 다수의 블레이드를 설치한 로터를 가지고, 그 로터가 고속 회전함으로써, 내부에 도입된 탄소재에 대해 충격 압축, 마찰, 전단력 등의 기계적 작용을 부여하여, 표면 처리를 실시하는 장치가 바람직하다. 또, 탄소재를 순환시킴으로써 기계적 작용을 반복하여 부여하는 기구를 갖는 것이 바람직하다.

[0091] 바람직한 장치로서, 예를 들어, 하이브리다이제이션시스템 (나라 기계 제작소사 제조), 크립트론 (어스테크니카사 제조), CF 밀 (우베코산사 제조), 메카노퓨전 시스템 (호소카와 미크론사 제조), 시타컴포저 (토쿠쥬 공작소사 제조) 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 나라 기계 제작소사 제조의 하이브리다이제이션 시스템이 바람직하다.

[0092] 예를 들어 전술한 장치를 이용하여 처리하는 경우에는, 회전하는 로터의 주속도를 30 ~ 100 m/초로 하는 것이 바람직하고, 40 ~ 100 m/초로 하는 것이 보다 바람직하고, 50 ~ 100 m/초로 하는 것이 더욱 바람직하다. 또, 구형화 처리는 탄소질물을 단순히 장치 내를 통과시키는 것만으로도 가능하지만, 30 초 이상 장치 내를 순환 또는 체류시켜 처리하는 것이 바람직하고, 1 분 이상 장치 내를 순환 또는 체류시켜 처리하는 것이 보다 바람직하다.

[0093] · 원료 천연 흑연 입자를 가압에 의해 성형하는 공정 (가압 처리)

[0094] 본 공정에서는, 원료 천연 흑연 입자를 가압하여 성형한다. 바람직하게는, 등방적으로 가압 처리 (CIP) 한다. 또한, 원료 천연 흑연 입자를 등방적으로 가압 처리하는 것은, 흑연 입자 표면에 요철을 형성시켜 균일하게 입자 내 공극을 줄임으로써, 소정의 내부 공극률이 되기 때문에 바람직하다.

[0095] 가압 처리에 의해 성형하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 정수압 프레스 기, 롤 콤팩터, 롤 프레스, 프리셋기, 및 테이블릿기에 의해, 등방적으로 가압 처리하는 것이 바람직하다.

[0096] 또, 필요하다면 물에 새겨진 패딘 대로, 흑연 입자를 가압과 동시에 성형할 수도 있다. 또, 흑연 입자간에 존재하는 공기를 배기하고, 진공 프레스하는 방법도 적용할 수 있다.

[0097] 원료 천연 흑연 입자를 가압하는 압력은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상 50 kgf/cm² 이상, 바람직하게는 100 kgf/cm² 이상, 보다 바람직하게는 300 kgf/cm² 이상, 더욱 바람직하게는 500 kgf/cm² 이상, 특히 바람직하게는 700 kgf/cm² 이상이다. 또, 가압 처리의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 통상 2000 kgf/cm² 이하, 바람직하게는

1800 kgf/cm² 이하, 보다 바람직하게는 1600 kgf/cm² 이하, 더욱 바람직하게는 1500 kgf/cm² 이하이다.

- [0098] 압력이 지나치게 낮으면, 입자 내 공극량의 감소, 및 입자 표면에 있어서의 요철의 형성이 불충분해지는 경향이 있고, 압력이 지나치게 높으면 분쇄시에 쓸데없는 힘이 필요해지기 때문에 입자가 파괴되어 본래의 특성을 충분히 발휘할 수 없게 되는 경향이 있다.
- [0099] 가압하는 시간은, 통상 1 분 이상, 바람직하게는 2 분 이상, 보다 바람직하게는 3 분 이상, 더욱 바람직하게는 4 분 이상이다. 또, 통상 30 분 이하, 바람직하게는 25 분 이하, 보다 바람직하게는 20 분 이하, 더욱 바람직하게는 15 분 이하이다. 시간이 지나치게 길면, 생산성이 현저하게 저하되는 경향이 있고, 시간이 지나치게 짧으면 충분히 처리가 실시되지 않는 경향이 있다.
- [0100] 필요에 따라, 가압 처리된 천연 흑연을 해쇄하는 공정을 실시해도 된다. 그 형상은 임의이지만, 통상은 평균 입경 (d50) 이 2 ~ 50 μm 인 입상으로 한다. 평균 입경이 5 ~ 35 μm , 특히 8 ~ 30 μm 가 되도록 분쇄·분급하는 것이 바람직하다.
- [0101] <탄소질물 복합 입자 (b)>
- [0102] 탄소질물 복합 입자 (b) 는, 탄소질물이 복합화되어 있는 것이면, 특별히 제한은 없고 하기에 기재된 물성을 만족하면 특별히 제한은 없다.
- [0103] (1) 탄소질물 복합 입자 (b) 의 물성
- [0104] 탄소질물 복합 입자 (b) 의 물성의 측정 방법은, 특별히 제한이 없으면 천연 흑연 입자 (a) 에 기재된 방법에 준하는 것으로 한다.
- [0105] (i) DBP (프탈산디부틸) 흡유량
- [0106] 본 발명의 탄소질물 복합 입자 (b) 의 프탈산디부틸 흡유량 (이하 「DBP 흡유량」이라고 칭한다) 은, 통상 0.31 ml/g 이상 0.85 ml/g 이하이며, 바람직하게는 0.42 ml/g 이상, 보다 바람직하게는 0.45 ml/g 이상, 더욱 바람직하게는 0.50 ml/g 이상, 또 상한은 통상 0.85 ml/g 이하에 대해, 바람직하게는 0.80 ml/g 이하, 더욱 바람직하게는 0.76 ml/g 이하이다.
- [0107] DBP 흡유량이 이 범위보다 지나치게 작으면, 비수계 전해액이 침입 가능한 공극이 적어지기 때문에, 급속 충방전을 시켰을 때에 리튬 이온의 삽입 탈리가 늦어지고, 그에 수반하여 리튬 금속이 석출되어 사이클 특성이 악화되는 경향이 있다. 한편, 이 범위보다 지나치게 크면, 극판 제조시에 바인더가 공극에 흡수되기 쉬워지고, 그에 수반하여 극판 강도의 저하나 초기 효율의 저하를 초래하는 경향이 있다.
- [0108] 또한, DBP 흡유량의 측정은, 측정 재료를 사용하여 이하의 순서로 실시할 수 있다.
- [0109] DBP 흡유량의 측정은 JIS K 6217 규격의 점도에 준거하여, 측정 재료를 40 g 투입하고, 적하 속도 4 ml/min, 회전수 125 rpm 으로 하여, 토크의 최대값이 확인될 때까지 측정을 실시하여, 측정 개시부터 최대 토크를 나타낼 동안의 범위에서, 최대 토크의 70 % 의 토크를 나타내었을 때의 적하유량으로부터 산출된 값에 의해 정의된다.
- [0110] (ii) BET 비표면적
- [0111] 본 발명의 탄소질물 복합 입자 (b) 의 비표면적은, BET 법을 이용하여 측정한 비표면적의 값으로, 통상 0.5 m² · g⁻¹ 이상 6.5 m² · g⁻¹ 이하이며, 바람직하게는 1.0 m² · g⁻¹ 이상, 더욱 바람직하게는 1.3 m² · g⁻¹ 이상, 특히 바람직하게는 1.5 m² · g⁻¹ 이상이며, 또, 통상 6.5 m² · g⁻¹ 이하에 대해, 바람직하게는 6.0 m² · g⁻¹ 이하, 더욱 바람직하게는 5.5 m² · g⁻¹ 이하, 특히 바람직하게는 5.0 m² · g⁻¹ 이하이다.
- [0112] 비표면적의 값이 이 범위를 하회하면, 부극 재료로서 사용한 경우의 충전시에 리튬 이온의 수용성이 나빠지기 쉬워, 리튬 금속이 전극 표면에서 석출되기 쉬워져, 사이클 특성이 악화되는 경향이 있다. 한편, 이 범위를 상회하면, 부극재료로서 사용했을 때에 비수계 전해액과의 반응성이 증가하여, 초기 충방전 효율이 저하되기 쉬워, 바람직한 전지를 얻기 어렵다.
- [0113] (iii) 라먼 R 값, 라먼 반치폭
- [0114] 본 발명의 탄소질물 복합 입자 (b) 로 이루어지는 입자의 라먼 R 값은, 아르곤 이온 레이저 라먼 스펙트럼법을 이용하여 측정한 값으로, 통상 0.03 이상 0.19 이하이며, 바람직하게는 0.05 이상, 더욱 바람직하게는 0.07 이

상이며, 또, 통상 0.19 이하에 대해, 바람직하게는 0.18 이하, 더욱 바람직하게는 0.16 이하, 특히 바람직하게는 0.14 이하이다.

[0115] 라면 R 값이 상기 범위를 하회하면, 입자 표면의 결정성이 지나치게 높아져, 충방전에 수반하여 리튬 이온이 층간에 들어가는 사이트가 적어지는 경우가 있다. 즉, 충전 수용성이 저하되어 사이클 특성이 악화되는 경우가 있다. 또, 집전체에 도포한 후, 프레스함으로써 부극을 고밀도화했을 경우에 전극판과 평행 방향으로 결정이 배향되기 쉬워져, 부하 특성의 저하를 초래하는 경우가 있다. 한편, 상기 범위를 상회하면, 입자 표면의 결정성이 저하되어, 비수계 전해액과의 반응성이 증가하여, 초기 효율의 저하나 가스 발생의 증가를 초래하는 경우가 있다.

[0116] (iv) 표면 관능기량 O/C

[0117] 본 발명의 탄소질물 복합 입자 (b) 의 표면 관능기량 O/C 는, 하기 식 2 로 나타내는 O/C 의 값이 통상 0.1 % 이상, 바람직하게는 0.2 % 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 % 이상, 특히 바람직하게는 0.5 이상이며, 통상 2.2 % 이하, 바람직하게는 2.0 % 이하, 더욱 바람직하게는 1.8 % 이하이다. 표면 관능기량 O/C 가 지나치게 작으면, 전해액과의 반응성이 부족하여, 안정된 SEI 형성을 할 수 없어 사이클 특성이 악화될 우려가 있다. 한편, 표면 관능기량 O/C 가 지나치게 크면, 입자 표면의 결정이 흐트러져 전해액과의 반응성이 증가하여, 불가역 용량의 증가나 가스 발생의 증가를 초래할 우려가 있다.

[0118] 식 2

[0119] $O/C (\%) = \{X \text{ 선 광전자 분광법 (XPS) 분석에 있어서의 } O1s \text{ 의 스펙트럼의 피크 면적에 기초하여 구한 O 원자 농도} / XPS \text{ 분석에 있어서의 } C1s \text{ 의 스펙트럼의 피크 면적에 기초하여 구한 C 원자 농도}\} \times 100$

[0120] 본 발명에 있어서의 표면 관능기량 O/C 는 X 선 광전자 분광법 (XPS) 을 이용하여 측정할 수 있다.

[0121] 표면 관능기량 O/C 는, X 선 광전자 분광법 측정으로서 X 선 광전자 분광기를 이용하여 측정 대상을 표면이 평탄해지도록 시료대에 올려놓고, 알루미늄의 K α 선을 X 선원으로 하고, 멀티플렉스 측정에 의해, C1s (280 ~ 300 eV) 와 O1s (525 ~ 545 eV) 의 스펙트럼을 측정한다. 얻어진 C1s 의 피크 탑을 284.3 eV 로 하여 대전 보정하고, C1s 와 O1s 의 스펙트럼의 피크 면적을 구하고, 다시 장치 감도 계수를 곱하여, C 와 O 의 표면 원자 농도를 각각 산출한다. 얻어진 O 와 C 의 원자 농도비 O/C (O 원자 농도/C 원자 농도) 를 부극재의 표면 관능기량 O/C 라고 정의한다.

[0122] (v) 탭 밀도

[0123] 본 발명의 탄소질물 복합 입자 (b) 의 탭 밀도는, 통상 $0.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상, 바람직하게는 $0.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상이며, 또, 통상 $1.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하, 바람직하게는 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $1.18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하, 특히 바람직하게는 $1.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하이다.

[0124] 그 중에서도 $0.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이상 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하인 것이 바람직하다.

[0125] 탭 밀도가 상기 범위를 하회하면, 부극으로서 사용한 경우에 충전 밀도가 오르기 어려워, 고용량의 전지를 얻을 수 없는 경우가 있다. 또, 상기 범위를 상회하면, 전극 중의 입자간의 공극이 지나치게 적어져, 입자간의 도전성이 확보되기 어려워져, 바람직한 전지 특성을 얻기 어려운 경우가 있다.

[0126] (vi) 평균 입경 (d50)

[0127] 본 발명의 탄소질물 복합 입자 (b) 의 체적 기준 평균 입경은, 레이저 회절·산란법에 의해 구한 체적 기준의 평균 입경 (d50) (메디안 직경) 이, 통상 $1 \mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $3 \mu\text{m}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $5 \mu\text{m}$ 이상, 특히 바람직하게는 $7 \mu\text{m}$ 이상이며, 또, 통상 $100 \mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $50 \mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $40 \mu\text{m}$ 이하, 특히 바람직하게는 $30 \mu\text{m}$ 이하이다.

[0128] 평균 입경 (d50) 이 지나치게 작으면, 불가역 용량이 증대하여, 초기의 전지 용량의 손실을 초래하게 되는 경우가 있다. 또, 지나치게 크면, 도포에 의해 전극을 제조할 때에, 불균일한 도면 (塗面) 이 되기 쉬워, 전지 제조 공정 상, 바람직하지 않은 경우가 있다.

[0129] (vii) X 선 파라미터

[0130] 본 발명의 탄소질물 복합 입자 (b) 의 학진법에 의한 X 선 회절로 구한 탄소질 재료의 c 축 방향의 결정자 사이

즈 (Lc), 및 a 축 방향의 결정자 사이즈 (La) 는, 30 nm 이상인 것이 바람직하고, 그 중에서도 100 nm 이상인 것이 더욱 바람직하다. 결정자 사이즈가 이 범위이면, 부극재에 충전할 수 있는 리튬량이 많아져, 고용량을 얻기 쉬우므로 바람직하다.

[0131] (viii) 배향비

[0132] 본 발명의 탄소질물 복합 입자 (b) 의 분체의 배향비는, 통상 0.005 이상, 바람직하게는 0.01 이상, 더욱 바람직하게는 0.015 이상이며, 또, 통상 0.67 이하, 바람직하게는 0.5 이하, 보다 바람직하게는 0.4 이하이다.

[0133] 배향비가 상기 범위를 하회하면, 고밀도 충방전 특성이 저하되는 경향을 보이는 경우가 있다. 또한, 상기 범위의 통상적인 상한은, 탄소질 재료의 배향비의 이론 상한값이다.

[0134] (2) 탄소질물 복합 입자 (b) 의 형태 및 구조

[0135] 본 발명의 탄소질물 복합 입자 (b) 로 이루어지는 입자의 형태는, 특별히 한정되지는 않지만, 구상, 타원상, 피상, 판상, 다각 형상 등을 들 수 있고, 그 중에서도 구상, 타원상, 피상, 다각 형상이 부극으로 했을 때에 입자의 충전성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

[0136] 또, 탄소질물 복합 입자 (b) 는 상기 서술한 물성을 만족하고, 탄소질물이 복합화되어 있으면 특별히 제한은 없지만, 구체적으로는 탄소층을 구비하는 흑연 입자를 들 수 있다.

[0137] 흑연 입자는, 예를 들어 인편상, 피상 또는 판상의 천연에서 산출되는 흑연, 그리고 석유 코크스, 석탄 피치 코크스, 석탄 니들 코크스 및 메소페이즈 피치 등을 2500 °C 이상으로 가열하여 제조한 인조 흑연에, 구형화 처리를 가함으로써 입자상으로 형성된 구형화 흑연 입자를 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 구형화 천연 흑연이 특히 바람직하다.

[0138] 또 탄소층은, 비정질 탄소 또는 흑연으로 이루어지는 것을 들 수 있다.

[0139] 탄소층을 구비하는 흑연 입자의 형태로서는, 탄소질물이 피복되어 있는 흑연 (탄소질물 피복 흑연) 의 구조인 것이 바람직하고, 비정질 탄소가 피복된 흑연 입자, 흑연질물이 피복된 흑연 입자가 보다 바람직하고, 흑연질물로 피복된 흑연 입자가, 전해액과의 계면인 입자 표면을 효율적으로 개질할 수 있는 점에서 특히 바람직하다.

[0140] 「탄소질물이 피복되어 있는」 이란, 「표면의 적어도 일부에 탄소층을 구비한」이라고도 표현할 수 있고, 탄소층이 흑연 입자의 표면의 일부 또는 전부를 층상으로 덮는 형태뿐만 아니라, 탄소층이 표면의 일부 또는 전부에 부착·첨착 (添着) 되는 형태도 포함한다. 탄소층은, 표면의 전부를 피복하도록 구비하고 있어도 되고, 일부를 피복 혹은 부착·첨착되어 있어도 된다.

[0141] (3) 탄소질물 복합 입자 (b) 의 제조 방법

[0142] 탄소질물 복합 입자 (b) 는, 상기 성상을 구비하고 있으면, 어떠한 제법으로 제조해도 문제없지만, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2007-042611호나 국제공개 제2006-025377호 등에 기재된 제조 방법을 참고로 하여 제조함으로써 얻을 수 있다.

[0143] 구체적으로는, 상기 서술한 천연 흑연 입자 (a) 에 기재한 탄소재를 원료로 하여 사용할 수 있다. 이 중에서도, 예를 들어, 인편상, 인상 (鱗狀), 판상 및 피상의 천연에서 산출되는 흑연, 그리고 석유 코크스, 석탄 피치 코크스, 석탄 니들 코크스 및 메소페이즈 피치 등을 2500 °C 이상에서 가열하여 제조한 인조 흑연에, 전술한 바와 같은 역학적 에너지 처리를 가하여 제조한 구형화 흑연 입자를 원료로 하여 사용하는 것이 바람직하다.

또한 당해 구형화 흑연 입자에 역학적 에너지를 가하여 표면을 조면화 처리를 실시한 (요철을 형성한) 흑연 입자를 원료로 사용하는 것이, 내부 공극을 줄임으로써 입자의 충전 밀도가 높아져, 전극 내에서 배향되기 어려워지는 점에서 더욱 바람직하다.

[0144] 탄소질물 복합 입자 (b) 가, 흑연질물로 피복된 흑연 입자인 경우, 탄소질물 피복 흑연 입자는, 상기 구형화 흑연 입자에, 석유계 및 석탄계의 타르 및 피치, 그리고 폴리비닐알코올, 폴리아크릴리트릴, 페놀 수지 및 셀룰로오스 등의 수지를, 필요에 따라 용매 등을 사용하여 혼합하여, 비산화성 분위기에서 바람직하게는 1500 °C 이상, 보다 바람직하게는 1800 °C 이상, 특히 바람직하게는 2000 °C 이상에서 소성함으로써 얻어진다. 당해 소성 후, 필요에 따라 분쇄 분급을 실시하는 경우도 있다.

[0145] 구형화 흑연 입자를 피복하고 있는 흑연질 탄소의 양을 나타내는 피복률은, 0.1 ~ 50 % 의 범위인 것이 바람

직하고, 0.5 ~ 30 % 의 범위인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 20 % 의 범위인 것이 특히 바람직하다.

[0146] 피복률을 0.1 % 이상으로 함으로써, 흑연질 탄소로 피복한 것에 의한 불가역 용량의 저감 효과, 즉 핵이 되는 구형화 흑연 입자가 갖는 불가역 용량을 흑연질 탄소로 피복함으로써 발생하는 불가역 용량의 저감 효과를 충분히 살릴 수 있다.

[0147] 또, 피복률을 50 % 이하로 함으로써, 소성 후의 피복 흑연질 탄소에 의한 입자끼리의 결합력이 지나치게 강해지는 것을 방지함으로써, 당해 소성 후에 결합된 입자를 원래로 되돌리기 위해 실시하는 분쇄 공정에 있어서, 분쇄 회전수를 높이거나 다단 분쇄로 하는 등의 조작을 불필요하게 할 수 있다. 또, 피복률을 50 % 이하로 함으로써, 상기 피복 흑연질 탄소에 의한 입자끼리의 결합력이 강해짐에 따라, 흑연질 탄소 피복 흑연 입자의 BET 비표면적 증가에 의한 불가역 용량의 증가를 방지할 수 있다.

[0148] <비수계 이차 전지용 탄소재>

[0149] 본 발명에 관련된 비수계 이차 전지용 탄소재는, 적어도 천연 흑연 입자 (a) 및 탄소질물 복합 입자 (b) 를 함유하는 혼합물이다. 또, 본 발명의 부극재는, 제조 방법에 상관없이 상기 서술한 특정 조건의 천연 흑연 입자 (a) 및 탄소질물 복합 입자 (b) 를 적절히 선택하여, 그것들을 혼합함으로써 본 발명의 효과를 발휘할 수 있다.

[0150] (1) 천연 흑연 입자 (a) 및 탄소질물 복합 입자 (b) 의 혼합 방법

[0151] 천연 흑연 입자 (a) 및 탄소질물 복합 입자 (b) 의 혼합에 사용하는 장치로서는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 회전형 혼합기의 경우에는 원통형 혼합 기, 쌍둥이 원통형 혼합기, 이중 원주형 혼합기, 정입방형 혼합기, 팽이형 혼합기 ; 고정형 혼합기의 경우에는 나선형 혼합기, 리본형 혼합기, Muller 형 혼합기, Helical Flight 형 혼합기, Pugmill 형 혼합기, 유동화형 혼합기 등을 사용할 수 있다.

[0152] (2) 천연 흑연 입자 (a) 및 탄소질물 복합 입자 (b) 의 혼합 비율

[0153] 본 발명의 부극재는, 상기의 천연 흑연 입자 (a) 및 탄소질물 복합 입자 (b) 를 함유하는 혼합 탄소재이다. 본 발명의 부극재에 있어서, 천연 흑연 입자 (a) 및 탄소질물 복합 입자 (b) 의 총량에 대한 천연 흑연 입자 (a) 의 비율 (질량비 (a)/((a)+(b))) 은, 통상 0.1 이상 0.9 이하이며, 바람직하게는 0.2 이상, 보다 바람직하게는 0.3 이상, 또, 통상 0.9 이하에 대해 바람직하게는 0.8 이하, 보다 바람직하게는 0.7 이하, 더욱 바람직하게는 0.6 이하이다.

[0154] 천연 흑연 입자 (a) 및 탄소질물 복합 입자 (b) 의 총량에 대한 천연 흑연 입자 (a) 의 비율이 지나치게 많으면, 불가역 용량의 증가를 막기 어려워지는 경향이 있다. 또, 천연 흑연 입자 (a) 의 비율이 지나치게 적으면, 천연 흑연 입자 (a) 의 특히 우수한 특성인 사이클 특성을 충분히 살리지 못하는 전극이 되는 경향이 있고, 비수계 이차 전지용 탄소재로서 보다 양호한 사이클 특성을 얻기 어려운 경향이 있다.

[0155] (3) 비수계 이차 전지용 탄소재의 물성

[0156] 본 발명에 관련된 비수계 이차 전지용 탄소재는, 적어도 천연 흑연 입자 (a) 와 탄소질물 복합 입자 (b) 를 함유하고 있는 것이지만, 그 대표적인 물성값을 이하에 나타낸다.

[0157] (i) BET 법에 의한 비표면적

[0158] 본 발명의 비수계 이차 전지용 탄소재의 BET 법에 의한 비표면적은, 통상 10 m²/g 이하인 것이 바람직하고, 7 m²/g 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 2 m²/g 이상인 것이 바람직하고, 3 m²/g 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0159] 본 발명의 비수계 이차 전지용 탄소재의 비표면적이 지나치게 크면, 불가역 용량의 증대에 의한 용량의 저하를 막기 어려워지는 경향이 있다. 또, 비표면적이 지나치게 작으면, 전해액과 부극재의 접촉 면적이 작아지는 것으로부터, 충분한 충방전 부하 특성이 얻어지지 않는 경향이 있다.

[0160] (ii) (002) 면의 면간격 (d₀₀₂)

[0161] 본 발명의 비수계 이차 전지용 탄소재의 X 선 광각 회절법에 의한 (002) 면의 면간격 (d₀₀₂) 은, 통상 3.37 Å 이하, 바람직하게는 3.36 Å 이하이다. 또 결정자 사이즈 L_c 는, 통상 900 Å 이상, 바람직하게는 950 Å 이상이다. (002) 면의 면간격 (d₀₀₂) 이 지나치게 크면, 탄소 재료의 입자의 표면을 제외한 대부분의 부분

결정성이 낮아져, 비정질 탄소 재료에서 볼 수 있는 불가역 용량이 큰 것에 의한 용량 저하를 보이는 경향이 있다. 또 결정자 사이즈 L_c 가 지나치게 작으면, 결정성이 낮아지는 경향이 있다.

[0162] (iii) 탭 밀도

[0163] 본 발명의 비수계 이차 전지용 탄소재의 탭 밀도는, 통상 1.2 g/cm^3 이하, 바람직하게는 1.1 g/cm^3 이하, 보다 바람직하게는 1.0 g/cm^3 이하이다. 또 0.8 g/cm^3 이상, 바람직하게는 0.9 g/cm^3 이상이다.

[0164] 부극재의 탭 밀도가 지나치게 크면, 전극으로 했을 때에 입자간의 접점을 얻기 어려워지는 경향이 있다. 또, 탭 밀도가 지나치게 작으면 전극을 제조할 때의 슬러리 특성이 악화되어, 전극의 제조가 어려워지는 경향이 있다.

[0165] (iv) 라먼 R 값

[0166] 본 발명의 비수계 이차 전지용 탄소재의 아르곤 이온 레이저 라먼 스펙트럼에 있어서의 1580 cm^{-1} 부근의 피크 강도에 대한 1360 cm^{-1} 부근의 피크 강도비인 라먼 R 값은, 통상 0.001 이상, 바람직하게는 0.005 이상이며, 보다 바람직하게는 0.01 이상이며, 통상 0.7 이하, 바람직하게는 0.6 이하, 보다 바람직하게는 0.5 이하인 것이 바람직하다.

[0167] 라먼 R 값이 지나치게 작으면, 입자 표면의 결정성이 지나치게 높아져, 고밀도화했을 경우에 전극판과 평행 방향으로 결정이 배향되기 쉬워져, 부하 특성의 저하를 초래할 우려가 있다. 한편, 라먼 R 값이 지나치게 크면, 입자 표면의 결정이 흐트러져 전해액과의 반응성이 증가하여, 충방전 효율의 저하나 가스 발생의 증가를 초래하는 경향이 있다.

[0168] (v) 어스펙트비

[0169] 본 발명의 비수계 이차 전지용 탄소재의 어스펙트비는, 통상 15 이하, 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 5 이하이다. 어스펙트비가 지나치게 크면, 전극으로 했을 때에, 배향되기 쉬운 경향이 있다.

[0170] (vi) 평균 입경

[0171] 본 발명의 비수계 이차 전지용 탄소재의 평균 입경 (d_{50}) 은, 통상 $5 \mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $10 \mu\text{m}$ 이상, 보다 바람직하게는 $15 \mu\text{m}$ 이상이며, 통상 $35 \mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $30 \mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $25 \mu\text{m}$ 이하이다.

평균 입경이 지나치게 작으면, 비표면적이 커져 불가역 용량의 증가를 막기 어려워지는 경향이 있다. 또, 평균 입경이 지나치게 크면, 전해액과 탄소질물 복합 입자 (b) 의 접촉 면적이 줄어드는 것에 의한 급속 충방전성의 저하를 막기 어려워진다.

[0172] <부극>

[0173] 본 발명의 부극재를 이용하여 부극을 제조하기 위해서는, 부극재에 결합 수지를 배합한 것을 수성 또는 유기계 매체로 슬러리화 하고, 필요에 따라 이것에 증점제를 첨가하여 집전체에 도포하고, 건조시키면 된다.

[0174] 결합 수지로서는, 비수 전해액에 대해 안정적이고, 또한 비수용성인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 스티렌, 부타디엔고무, 이소프렌고무 및 에틸렌·프로필렌고무 등의 고무상 고분자 ; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 방향족 폴리아미드 등의 합성 수지 ; 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체나 그 수소 첨가물, 스티렌·에틸렌·부타디엔, 스티렌 공중합체, 스티렌·이소프렌 및 스티렌 블록 공중합체 그리고 그 수소화물 등의 열가소성 엘라스토머 ; 신디오택틱-1,2-폴리부타디엔, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 및 에틸렌과 탄소수 3 ~ 12 의 α -올레핀의 공중합체 등의 연질 수지상 고분자 ; 폴리테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌 및 폴리헥사플루오로프로필렌 등의 불소화 고분자 등을 사용할 수 있다.

[0175] 유기계 매체로서는, 예를 들어, N-메틸피롤리돈 및 디메틸포름아미드를 들 수 있다.

[0176] 결합 수지에 의해 부극재 상호간이나 부극재와 집전체의 결합력이 충분해져, 부극으로부터 부극재가 박리되는 것에 의한 전지 용량의 감소 및 리사이클 특성의 악화를 방지할 수 있는 점에서, 부극재 100 중량부에 대해 통상은 0.1 중량부 이상, 바람직하게는 0.2 중량부 이상 사용하는 것이 바람직하다.

[0177] 또, 부극의 용량 감소를 방지하고, 또한 리튬 이온의 부극재에 대한 출입을 방해하는 등의 문제를 방지할 수 있는 점에서, 결합 수지는 부극재 100 중량부에 대해 10 중량부 이하로 하는 것이 바람직하고, 7 중량부 이하로

하는 것이 보다 바람직하다.

- [0178] 부극재와 결합 수지의 슬러리에 첨가하는 증점제로서는, 예를 들어, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스 및 하이드록시프로필셀룰로오스 등의 수용성 셀룰로오스류, 폴리비닐알코올 그리고 폴리에틸렌글리콜 등을 사용하면 된다. 그 중에서도 바람직한 것은 카르복시메틸셀룰로오스이다. 증점제는 부극재 100 중량부에 대해, 통상은 0.1 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.2 ~ 7 중량부가 되도록 사용하는 것이 바람직하고, 결합 수지가 지나치게 적으면 전극의 강도를 유지하기 어려운 경향이 있고, 결합 수지가 지나치게 많으면 전지 용량의 저하나 저항의 증대를 초래한다.
- [0179] 부극 집전체로서는, 종래부터 이 용도로 사용할 수 있는 것이 알려져 있는, 예를 들어, 구리, 구리 합금, 스테인리스강, 니켈, 티탄 및 탄소 등을 사용하면 된다. 집전체의 형상은 통상은 시트상이며, 그 표면에 요철을 형성한 것이나, 네트 및 편칭 메탈 등을 사용하는 것도 바람직하다.
- [0180] 집전체에 부극재와 결합 수지의 슬러리를 도포·건조시킨 후에는, 가압하여 집전체 위에 형성된 전극 밀도를 크게 하고, 따라서 부극층 단위 체적당의 전지 용량을 크게 하는 것이 바람직하다. 전극의 밀도는 통상 1.2 g/cm³ 이상, 바람직하게는 1.3 g/cm³ 이상이며, 통상 1.8 g/cm³ 이하, 바람직하게는 1.6 g/cm³ 이하이다.
- [0181] 전극의 밀도가 지나치게 작으면, 전극의 두께의 증대에 수반하는 전지 용량의 저하를 막기 어려워지는 경향이 있다. 또, 전극 밀도가 지나치게 크면, 전극 내의 입자간 공극의 감소에 수반하여 공극에 유지되는 전해액량이 감소하고, Li 이온의 이동성이 작아져 급속 충전 특성인 특성이 낮아지는 것을 방지하기 어려워지는 경향이 있다.
- [0182] [비수계 이차 전지]
- [0183] 본 발명에 관련된 비수계 이차 전지는, 상기 부극을 사용하는 것 이외에는, 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다.
- [0184] 정극 재료로서는, 예를 들어, 기본 조성이 LiCoO₂ 로 나타내는 리튬코발트 복합 산화물 ; LiNiO₂ 로 나타내는 리튬니켈 복합 산화물 ; LiMnO₂ 및 LiMn₂O₄ 로 나타내는 리튬망간 복합 산화물 등의 리튬 천이 금속 복합 산화물, 이산화망간 등의 천이 금속 산화물, 그리고 이들 복합 산화물 혼합물 등을 사용하면 된다.
- [0185] 나아가서는 TiS₂, FeS₂, Nb₃S₄, Mo₃S₄, CoS₂, V₂O₅, CrO₃, V₃O₃, FeO₂, GeO₂ 및 LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ 등을 사용할 수도 있다.
- [0186] 상기 정극 재료에 결합 수지를 배합한 것을 적당한 용매로 슬러리화하여 집전체에 도포·건조시킴으로써 정극을 제조할 수 있다. 또한 슬러리 중에는 아세틸렌블랙 및 케첸블랙 등의 도전재를 함유시키는 것이 바람직하다. 또 원하는 바에 따라 증점제를 함유시켜도 된다. 증점제 및 결합 수지로서는 이 용도에 주지의 것, 예를 들어 부극의 제조에 사용하는 것으로서 예시한 것을 사용하면 된다.
- [0187] 정극 재료 100 중량부에 대한 도전제의 배합 비율은 통상 0.2 중량부 이상, 바람직하게는 0.5 중량부 이상, 보다 바람직하게는 1 중량부 이상이며, 통상 20 중량부 이하, 바람직하게는 15 중량부 이하, 보다 바람직하게는 10 중량부 이하이다.
- [0188] 정극 재료 100 중량부에 대한 결합 수지의 배합 비율은, 결합 수지를 물로 슬러리화할 때에는 0.2 ~ 10 중량부가 바람직하고, 특히 0.5 ~ 7 중량부가 바람직하다. 결합 수지를 N-메틸피롤리돈 등의 결합 수지를 용해시키는 유기 용매로 슬러리화할 때에는 0.5 ~ 20 중량부, 특히 1 ~ 15 중량부가 바람직하다.
- [0189] 정극 집전체로서는, 예를 들어, 알루미늄, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 니오브 및 탄탈 등 그리고 이들의 합금을 들 수 있다. 그 중에서도 알루미늄, 티탄 및 탄탈 그리고 그 합금이 바람직하고, 알루미늄 및 그 합금이 가장 바람직하다.
- [0190] 전해액도 종래 주지의 비수용매에 여러 가지 리튬염을 용해시킨 것을 사용할 수 있다.
- [0191] 비수용매로서는, 예를 들어, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 및 비닐렌카보네이트 등의 고리형 카보네이트 ; 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트 등의 사슬형 카보네이트 ; γ-부티로락톤 등의 고리형 에스테르 ; 크라운에테르, 2-메틸테트라하이드로푸란, 테트라하이드로푸란, 1,2-디메틸테트라하이드로푸란 및 1,3-디옥솔란 등의 고리형 에테르 ; 1,2-디메톡시에탄 등의 사슬형 에테르 등을 사용하면 된다.

- [0192] 통상은 이들을 몇 가지 병용한다. 그 중에서도 고리형 카보네이트 및 사슬형 카보네이트, 또는 이것에 추가로 다른 용매를 병용하는 것이 바람직하다.
- [0193] 또 전해액에는 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 무수 숙신산, 무수 말레산, 프로판술포 및 디에틸술포 등의 화합물이나 디플루오로인산리튬과 같은 디플루오로인산염 등이 첨가되어 있어도 된다. 또한, 디페닐에테르 및 시클로헥실벤젠 등의 과충전 방지제가 첨가되어 있어도 된다.
- [0194] 비수용매에 용해시키는 전해질로서는, 예를 들어, LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 등을 사용할 수 있다. 전해액 중의 전해질의 농도는 통상은 $0.5 \sim 2 \text{ mol/l}$, 바람직하게는 $0.6 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ 이다.
- [0195] 정극과 부극 사이에 개재시키는 세퍼레이터에는, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀의 다공성 시트나 부직포를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0196] 본 발명에 관련된 비수계 이차 전지는, 부극/정극의 용량비를 $1.01 \sim 1.5$ 로 설계하는 것이 바람직하고 $1.2 \sim 1.4$ 로 설계하는 것이 전지의 열화를 억제할 수 있는 점에서 보다 바람직하다.
- [0197] 실시예
- [0198] 이하에, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0199] [부극 탄소재 (탄소재)의 물성 평가]
- [0200] (1) 내부 공극률
- [0201] Hg 포로시메트리 해석에 의해 천연 흑연 입자 (a)의 내부 공극률을 산출하였다. 먼저, Hg 포로시메트리의 측정 방법은 분체를 정확하게 칭량하여, 진공하 ($50 \mu\text{m}/\text{Hg} \times 10$ 분)에서 전처리한 후, 마이크로 메리틱스사 제조 오토포아 IV9520 형을 이용하여 수은 압입법에 의해 세공 분포를 측정하였다.
- [0202] 내부 공극률의 산출 방법은, 얻어진 세공 분포 (적분 곡선) (L)를 기준으로, 기울기의 최소값에 대해 접선 (M)을 긋고, 접선과 적분 곡선의 분기점 (P)을 구하여, 그 보다 작은 세공 용적을 입자 내 세공량 (V)으로서 정의한다 (도 2). 얻어진 입자 내 세공량과 흑연의 진밀도로부터 내부 공극률을 산출하였다.
- [0203] 산출에 사용한 흑연의 진밀도는 일반적인 흑연의 진밀도의 2.26 g/cm^3 를 사용하였다. 산출식을 식 1에 나타낸다.
- [0204] 식 1
- [0205] 내부 공극률 (%) = $[\text{입자 내 세공량} / \{\text{입자 내 세공량} + (1/\text{흑연의 진밀도})\}] \times 100$
- [0206] (2) 오목 부분의 직경 D/d50
- [0207] SEM 화상과 단면 SEM 화상으로부터 천연 흑연 입자 (a)의 표면의 요철 중, 오목 부분의 근사원에 있어서의 직경 (D)을 구하였다. SEM 화상의 측정 방법은 주식회사 키엔스사 제조 VE-7800을 이용하여 가속 전압 5 kV 로 측정하였다. 얻어진 천연 흑연 입자 (a)의 SEM 화상의 오목 부분을 원이라고 가정하고 원근사를 하고, 당해 근사원의 직경을 천연 흑연 입자 (a)의 오목 부분의 직경 (D)으로 하였다. 예로서 실시예 1, 비교예 3에 사용한 천연 흑연 입자 (a)의 SEM 화상과 근사한 원을 도 1에 나타내었다.
- [0208] 천연 흑연 입자 (a)의 평균 입경 (d50)은, 계면활성제인 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트 (예로서 Tween20 (등록상표))의 $0.2 \text{ 질량\%}$ 수용액 10 ml 에, 샘플 0.01 g 을 현탁시켜, 시판되는 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 「HORIBA 제조 LA-920」에 도입하고, 28 kHz 의 초음파를 출력 60 W 로 1분간 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 체적 기준의 메디안 직경으로서 측정한 것을 평균 입경 (d50)으로 하였다.
- [0209] (3) 프탈산디부틸 (DBP) 흡유량
- [0210] 본 발명의 탄소질물 복합 입자 (b) 중, 탄소질물 피복 흑연 입자의 물성의 하나로서, DBP 흡유량을 측정하였다.
- [0211] DBP 흡유량의 측정은, 부극재를 사용하여 이하의 순서로 실시하였다.
- [0212] DBP 흡유량의 측정은 JIS K 6217 규격의 점도에 준거하여, 측정 재료를 40 g 투입하고, 적하 속도 4 ml/min , 회

전수 125 rpm 으로 하여, 토크의 최대치가 확인될 때까지 측정을 실시하여, 측정 개시부터 최대 토크를 나타낼 동안의 범위에서, 최대 토크의 70 % 의 토크를 나타냈었을 때의 적하유량으로부터 산출된 값에 의해 정의하였다.

[0213] (4) BET 비표면적 (SA)

[0214] 탄소질물 복합 입자 (b) 의 비표면적을, 비표면적 측정 장치 (AMS8000, 오오쿠라 리켄사 제조) 를 이용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET1 점법으로 측정하였다. 샘플 0.4 g 을 셀에 충전하고, 350 °C 로 가열하여 전처리를 실시한 후, 액체 질소 온도까지 냉각시켜, 질소 30 %, He 70 % 의 가스를 포화 흡착시키고, 그 후 실온까지 가열하여 탈착된 가스량을 측정하여, 얻어진 결과로부터, 통상적인 BET 법에 의해 비표면적을 산출하였다.

[0215] (5) 탭 밀도

[0216] 탄소질물 복합 입자 (b) 의 탭 밀도는, 분체 밀도 측정기 (탭텐서 KYT-4000, (주) 세이신 기업사 제조) 를 이용하여 직경 1.6 cm, 체적 용량 20 cm³ 의 원통형 탭 셀에, 눈금 간격 300 μm 의 체를 통과시켜, 샘플을 낙하시켜, 셀에 가득 충전한 후, 스트로크 길이 10 mm 의 탭을 1000 회 실시한 후의 체적과 시료의 중량으로부터 구하였다.

[0217] (6) 라만 R 값

[0218] 레이저 라만 분광 광도계 (NR-1800, 니혼 분코우사 제조) 를 이용하여 샘플을 측정 셀 내에 자연 낙하시킴으로써 시료 충전하고, 측정 셀 내에 아르곤 이온 레이저광을 조사하면서, 측정 셀을 아르곤 이온 레이저광과 수직인 면내에서 회전시키면서 이하의 조건에 따라 탄소질물 복합 입자 (b) 를 측정하였다.

[0219] 아르곤 이온 레이저광의 파장 : 514.5 nm

[0220] 시료 상의 레이저 파워 : 25 mW

[0221] 분해능 : 4 cm⁻¹

[0222] 측정 범위 : 1100 cm⁻¹ ~ 1730 cm⁻¹

[0223] 피크 강도 측정, 피크 반치폭 측정 : 백그라운드 처리, 스무딩 처리 (단순 평균에 의한 콘벌루션 5 포인트)

[0224] 라만 R 값은, 1580 cm⁻¹ 부근의 최대 피크 P_A (G 밴드) 와 1358 cm⁻¹ 부근의 최대 피크 P_B (D 밴드) 의 피크 강도 I 의 비, 즉 I_B/I_A 로 정의하였다 (F. Tuinstra, J. L. Koenig, J. Chem. Phys, 53, 1126[1970]).

[0225] [부극 시트의 제조]

[0226] 얻어진 천연 흑연 입자 (a) 와 탄소질물 복합 입자 (b) 를 함유하는 부극 탄소재를 사용하여 활물질층 밀도 1.75±0.03 g/cm³ 인 활물질층을 갖는 극판을 제조하였다.

[0227] 구체적으로는, 상기 부극 탄소재 20.00±0.02 g 에, 1 질량% 카르복시메틸셀룰로오스 Na 염 (세로젠 4H, 다이이치 공업 제약사 제조) 수용액을 20.00±0.02 g (고형분 환산으로 0.200 g), 및 중량 평균 분자량 27 만의 스티렌·부타디엔고무 수성 디스퍼전 (BM400B, 닛폰 제온사 제조) 0.5±0.02 g (고형분 환산으로 0.1 g) 을 키엔스 제조 하이브리드 믹서로 5 분간 교반하고, 30 초 탈포하여 슬러리를 얻었다.

[0228] 상기 슬러리를, 집전체인 두께 18 μm 의 구리박 위에, 부극재가 12.8±0.2 mg/cm² 부착되도록 도터 블레이드법으로 폭 5 cm 로 도포하고, 실온에서 풍건을 실시하였다. 다시 110 °C 에서 30 분 건조 후, 직경 20 cm 의 롤러를 이용하여 롤 프레스하여, 활물질층의 밀도가 1.75 g/cm³ 가 되도록 조정하여 부극 시트를 얻었다.

[0229] [부극 시트의 평가]

[0230] 상기 방법으로 제조한 부극 시트의 초기 용량, 사이클 유지율을 하기 방법에 의해 측정하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0231] (1) 라미네이트형 전지의 제조 방법

[0232] 상기 방법으로 제조한 부극 시트를 6 cm×4 cm 의 장방형으로 잘라내어 부극으로 하고, LiCoO₂ 로 이루어지는

정극을 동 면적으로 잘라내어 조합하였다. 부극과 정극 사이에는, 에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트의 혼합 용매에, LiPF_6 을 1.2 mol/l 가 되도록 용해시키고, 또한 첨가제로서 비닐렌카보네이트를 2 체적% 첨가한 전해액을 함침시킨 세퍼레이터 (다공성 폴리에틸렌필름제) 를 놓고, 라미네이트형 전지를 제조하였다. 셀의 제조는, 수분값을 20 ppm 이하로 조정된 드라이 박스 내에서 실시하였다.

[0233] 상기 방법으로 제조한 라미네이트형 전지를 12 시간 방치한 후, 전류 밀도 0.2 CmA/cm^2 로, 양 전극간의 전위차가 4.1 V 가 될 때까지 충전을 실시하고, 그 후 3 V 가 될 때까지 0.2 CmA/cm^2 로 방전을 실시하였다. 이것을 2 회 반복하고, 다시 동 전류값으로, 양 전극간의 전위차가 4.2 V 가 될 때까지 충전하여, 3.0 V 까지 방전하여 컨디셔닝을 실시하였다.

[0234] (2) 사이클 유지율의 측정 방법

[0235] 후술하는 방법으로 제조한 라미네이트형 전지를 0.8 C 로 4.2 V 까지 충전, 0.5 C 로 3.0 V 까지의 방전을 반복하였다. 1 사이클째의 방전 용량을 초기 용량으로 하였다. 또 초기 용량에 대한 200 사이클째의 방전 용량 $\times 100$ 을 사이클 유지율 (%) 로 하였다.

[0236] (3) 레이트 특성의 측정 방법

[0237] 1 C/0.2 C 방전 레이트 (%) 는 사이클의 개시 전의 전지에서 0.5 C 로 4.2 V 까지 충전, 계속해서 0.2 C 로 3.0 V 까지 방전했을 때의 방전 용량에 대한 0.5 C 로 4.2 V 까지 충전, 계속해서 1 C 로 3.0 V 까지 방전했을 때의 방전 용량의 비율로부터 산출하였다.

[0238] · 천연 흑연 입자 (a) 의 조제 방법

[0239] 구형화 흑연을 니혼 연구 개발 공업 주식회사 제조의 정수압 분말 성형 장치를 이용하여 처리를 실시하였다. 구형화 흑연을 고무 용기에 충전하여 오일에 의한 가압 처리를 실시하였다. 조건은 가압 압력을 1000 또는 300 kgf/cm^2 , 가압 시간을 5 분간으로 하여, 성형물을 얻었다. 얻어진 성형물을 해머 밀로, 입경이 원래의 구형화 흑연과 동등해질 때까지 해쇄하여, 천연 흑연 입자 (a) 를 얻었다.

[0240] 얻어진 천연 흑연 입자 (a) 의 내부 공극률, 오목 부분의 직경 (D) 은 상기 방법에 의해 측정을 실시하였다. 내부 공극률, 오목 부분의 직경 (D)/d50 의 값을 표 1 에 정리하였다.

[0241] · 탄소질물 복합 입자 (b) 의 조제 방법

[0242] 원료 흑연으로서 체적 기준 평균 입경이 17 μm 인 구상 천연 흑연을 사용하였다. 조면화 공정으로서, 어스 테크니카사 제조의 크립트론오브로 회전수 6900 rpm 으로 원료 흑연을 분쇄하여, 조면화 흑연 100 중량부에 대해 원료 유기물의 피치를 30 중량부의 비율로 니더를 이용하여 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 성형한 후, 불활성 분위기 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성, 탄소화하고, 다시 3000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 흑연화하였다. 얻어진 흑연질물 피복 흑연을 조쇄, 미분쇄 처리하여, 탄소질물 복합 입자 (b) 의 분말 샘플을 얻었다. 얻어진 탄소질물 피복 흑연의 물성 평가의 결과 (흡유량, 비표면적, 라먼 R 값, 및 탭 밀도) 를 표 1 에 정리하였다.

[0243] (실시에 1 ~ 4)

[0244] 천연 흑연 입자 (a) 와 탄소질물 복합 입자 (b) 인 탄소질물 피복 흑연으로서 조면화한 흑연질물 피복 흑연을 표 1 에 기재된 질량비 (a)/(a+b) 로 혼합하였다. 얻어진 탄소 재료를 사용하여 부극을 제조하고, 상기 방법에 의해 라미네이트형 전지를 제조하여, 초기 방전 용량과 200 사이클째의 방전 용량으로부터, 200 사이클 유지율을 산출하였다.

[0245] 또, 0.5 C 로 4.2 V 까지 충전한 후에 방전 레이트 0.2 C 에 있어서의 방전 용량에 대한 0.5 C 로 4.2 V 까지 충전한 후에 방전 레이트 1 C 에 있어서의 방전 용량의 비에 의해, 방전 레이트 특성의 검토를 실시하였다.

[0246] 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0247] (비교예 1 ~ 4)

[0248] 표 1 에 기재된 특성을 갖는 천연 흑연 입자 (a) 와 탄소질물 복합 입자 (b) 를 표 1 에 기재된 질량비로 혼합하여 탄소재를 얻은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 수법으로 전극을 제조하여 각종 측정을 실시하였다 (비교예 1 ~ 3). 또, 탄소질물 복합 입자 (b) 를 단독으로 사용하여 실시예 1 과 동일한 수법으로 전극을 제조하여 각종 측정을 실시하였다 (비교예 4). 그 결과를 표 1 에 나타내었다.

표 1

	(a) CIP 처리 양분 Kg/cm ²	(a)의 내부 공극률 %	(a)의 D/d50	(b)의 DBP 용량 mL/g	(b)의 비표면적 m ² /g	(b)의 밀도 g/cm ³	(b)의 R 값	질량비 (a/(a+b))	200 사이클 유지율 %	초기 방전 용량 mAh	레이트 특성 (1C/0.2C) %
실시예1	1000	17	0.75	0.53	3.1	0.98	0.08	0.4	81	95	95
실시예2	1000	17	0.75	0.53	3.1	0.98	0.08	0.1	80	92	94
실시예3	1000	17	0.75	0.53	3.1	0.98	0.08	0.9	80	93	94
실시예4	300	20	2.1	0.53	3.1	0.98	0.08	0.4	81	95	94
비교예1	—	25	—	0.53	3.1	0.98	0.08	0.4	62	92	94
비교예2	1000	15	0.75	0.30	2.7	1.20	0.11	0.4	77	95	90
비교예3	—	25	—	0.30	2.7	1.20	0.11	0.4	77	94	89
비교예4	—	—	—	0.53	3.1	0.98	0.08	0	50	93	95

[0249]

[0250]

이상의 실시예와 비교예로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 ~ 4 에 있어서 천연 흑연 입자 (a) 와 탄소질 물 복합 입자 (b) 를 혼합함으로써 초기 용량을 유지한 채, 사이클 유지율의 향상을 현저하게 보였다.

[0251]

특히 실시예 1 ~ 3 및 비교예 4 에서는, 천연 흑연 입자 (a) 와 탄소질물 복합 입자 (b) 의 혼합물이면, (a) 와 (b) 의 질량비에 상관없이, 매우 높은 사이클 특성을 얻을 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0252]

또, 실시예 1, 4 및 비교예 1 의 결과로부터, 천연 흑연 입자 (a) 에 가압 처리를 실시하여 내부 공극률을 낮춤으로써, 사이클 특성의 현저한 향상을 보였다. 가압 처리시에 부하되는 압력에 의해, 당해 내부 공극률은 제어할 수 있지만, 미처리시의 내부 공극률 25 % 로부터 20 % 로 저감된 것만으로도, 사이클 특성은 향상되었다.

[0253]

이상으로부터, 본 발명에 관련된 비수계 이차 전지용 탄소재를 전극에 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 높은 초기 방전 용량과 방전 레이트 특성을 유지한 채, 사이클 특성을 향상시켜, 이들 3 개의 전지 특성을 밸런스 양호하게 만족할 수 있다. 이들 특성은, 본 발명에 있어서의 천연 흑연 입자 (a) 와 탄소질물 복합 입자 (b) 를 혼합함으로써 비로서 달성되는 것이다.

[0254]

본 발명을 상세하게, 또 특정한 실시양태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고, 여러 가지 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 명백하다.

[0255]

본 출원은 2011년 3월 30일에 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2011-075483) 에 기초하는 것으로, 그 내용

은 여기에 참조로서 받아들여진다.

[0256] 산업상 이용가능성

[0257] 본 발명에 관련된 탄소재는, 비수계 이차 전지용 탄소재로서 사용함으로써, 높은 초기 용량과 높은 레이트 특성을 유지한 채, 사이클 특성이 우수한 비수계 이차 전지, 그 중에서도 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.

부호의 설명

[0258] D : 천연 흑연 입자 (a) 의 표면에 형성된 요철의 오목 부분에 있어서의 근사원의 직경

L : Hg 포로시메트리 측정에 있어서의 세공 분포 (적분 곡선)

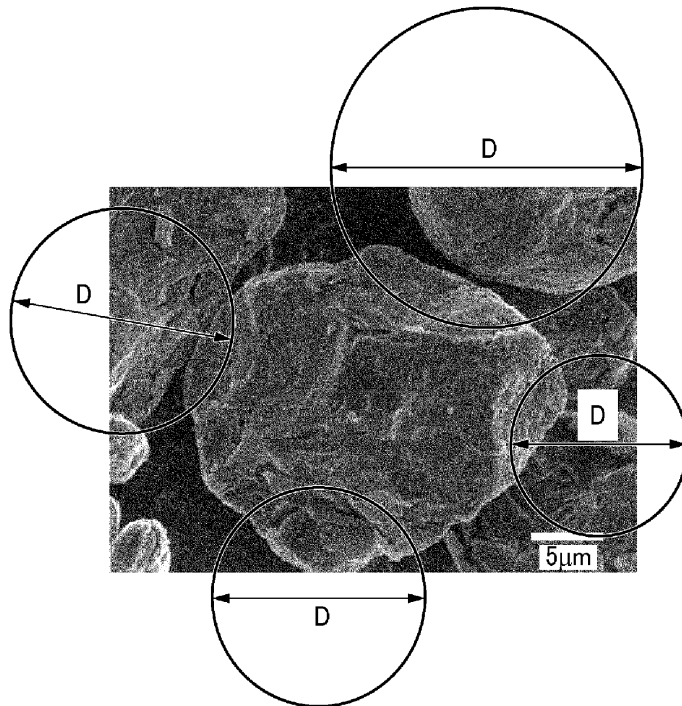
M : Hg 포로시메트리 측정에 있어서의 적분 곡선의 기울기의 최소값 부분에 대한 접선

P : Hg 포로시메트리 측정에 있어서의 적분 곡선과 접선의 분기점

V : Hg 포로시메트리 측정에 있어서의 입자 내 세공량

도면

도면1



도면2

