



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0131407
(43) 공개일자 2017년11월29일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/205 (2017.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C01B 32/205 (2017.08)
H01M 10/0525 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7025732</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2016년03월07일
심사청구일자 2017년09월13일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년09월13일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/057037</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/140368
국제공개일자 2016년09월09일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2015-043686 2015년03월05일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
가부시끼가이샤 구레하
일본 도쿄도 주오구 니혼바시 하마쵸 3쵸메 3반 2고
주식회사 쿠라레
일본국 오카야마켄 구라시키키시 사카즈1621</p> <p>(72) 발명자
이케야마, 야스후미
일본 103-8552 도쿄도 주오-구 니혼바시-하마쵸 3-3-2
고바야시, 쇼타
일본 103-8552 도쿄도 주오-구 니혼바시-하마쵸 3-3-2
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
남호현</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법 및 이의 제조 방법에 의해 얻어지는 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료

(57) 요약

혼합 탄소질 재료를 이용하는 비수 전해질 이차전지에 있어서 고에너지 밀도 및 뛰어난 입출력 특성을 갖는 이차전지를 제공하는 것이다. (1) 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물을 800~1400℃의 불활성 가스로 소성하는 공정 및 (2) 얻어진 난흑연화성 탄소질 재료와 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 혼합하는 공정으로서, 상기 난흑연화성 탄소질 재료가 광각 X선 회절법에 있어서 브래그식을 이용하여 산출되는, (002)면의 평균면 간격 d_{002} 가 0.38~0.40 nm의 범위에 있고, 질소 흡착 BET 3점법에 의해 구한 비표면적이 1~10 m²/g의 범위에 있고, 그리고 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 탄소 전구체의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값과 탄소질 재료의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값과의 차가 50~84 cm⁻¹인, 혼합 음극 재료의 제조 방법에 의해 해결할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

C01P 2002/77 (2013.01)

C01P 2002/82 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자

이마지, 마코토

일본 103-8552 도쿄도 주오-꾸 니혼바시-하마쵸
3-3-2

타다, 야스히로

일본 103-8552 도쿄도 주오-꾸 니혼바시-하마쵸
3-3-2

오타, 유키

일본 7100801 오카야마 구라시키-시 사카즈 2045-1
구라레 씨오. 엘티디. 씨/오

이와사키, 히데하

일본 7100801 오카야마 구라시키-시 사카즈 2045-1
구라레 씨오. 엘티디. 씨/오

명세서

청구범위

청구항 1

(1) 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물을 800~1400℃의 불활성 가스 분위기하에서 소성하여 난흑연화성 탄소질 재료를 얻는 공정 및

(2) 상기 난흑연화성 탄소질 재료와 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 혼합하는 공정을 포함하는 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법으로서,

광각 X선 회절법에 있어서 브래그식을 이용하여 산출되는, 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 (002)면의 평균 면 간격 d_{002} 가 0.38~0.40 nm의 범위에 있고,

질소 흡착 BET 3점법에 의해 구한 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 비표면적이 1~10 m²/g의 범위에 있고, 그리고

라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 상기 난흑연화성 탄소 전구체의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값과 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값과의 차가 50~84 cm⁻¹인, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값이 175~190 cm⁻¹의 범위에 있는, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 상기 난흑연화성 탄소 전구체의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값이 230~260 cm⁻¹의 범위에 있는, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법.

청구항 4

(1) 비표면적 100~500 m²/g의 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물과의 혼합물을 800~1400℃의 불활성 가스 분위기하에서 소성하여 난흑연화성 탄소질 재료를 얻는 공정 및

(2) 상기 난흑연화성 탄소질 재료와 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 혼합하는 공정을 포함하는, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 광각 X선 회절법에 있어서 브래그식을 이용하여 산출되는, 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 (002)면의 평균 면 간격 d_{002} 가 0.38~0.40 nm의 범위에 있고, 그리고

질소 흡착 BET 3점법에 의해 구한 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 비표면적이 1~10 m²/g의 범위에 있는, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 난흑연화성 탄소 전구체가 식물 유래인, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 휘발성 유기물이 상온에서 고체 상태이며, 그리고 잔탄율이 5 중량% 미만으로, 상기 잔탄율은 상기 휘발성 유기물 1 g을 불활성 가스 속에서 상온에서 10℃/분의 승온 속도로

800℃까지 승온한 후, 800℃에서 1시간 회화하여 얻은 잔존물의 중량과 상기 잔존물의 탄소 함유율과의 곱에 의해 정해지는 수치인, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법.

청구항 8

난흑연화성 탄소질 재료와 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 포함하는 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료로서,

광각 X선 회절법에 있어서 브래그식을 이용하여 산출되는, 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 (002)면의 평균 면간격 d_{002} 가 0.38~0.40 nm의 범위에 있고,

질소 흡착 BET 3점법에 의해 구한 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 비표면적이 $1\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위에 있고, 그리고

라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 난흑연화성 탄소질 재료의 탄소 전구체의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값과 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값과의 차가 $50\sim 84\text{ cm}^{-1}$ 인, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료.

청구항 9

제9항에 있어서, 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값이 $175\sim 190\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에 있는, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료.

청구항 10

제8항 또는 제 9항에 있어서, 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 상기 난흑연화성 탄소 전구체의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값이 $230\sim 260\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에 있는, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 탄소원이 식물 유래인, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료.

청구항 12

상기 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재한 제조 방법에 의해 얻을 수 있는, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료.

청구항 13

상기 제12항에 기재한 혼합 음극 재료를 포함하는 비수 전해질 이차전지용 음극.

청구항 14

상기 제13항에 기재한 음극을 포함하는, 비수 전해질 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법 및 이의 제조 방법에 의해 얻어지는 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료에 관한 것이다. 본 발명의 혼합 음극 재료에 의하면, 에너지 밀도가 높고, 입출력 특성이 뛰어난 비수 전해질 이차전지를 제공할 수 있다.

배경 기술

[0002] 휴대 전화나 노트북 등의 소형 휴대 기기는 고기능화가 진행되어, 그 전원인 이차전지의 고에너지 밀도화가 기대되고 있다. 고에너지 밀도의 이차전지로서, 탄소질 재료를 음극으로서 이용하는 비수 용매계 리튬 이차전지

가 제안되어 있다(특허문헌 1).

[0003] 최근, 환경 문제에 대한 관심의 고조로부터 에너지 밀도가 높고 출력 특성이 뛰어난 대형 이차전지가 전기 자동차에 탑재되고 있다. 예를 들어, 모터만으로 구동하는 전기 자동차(EV), 내연 엔진과 모터를 조합한 플러그 인 하이브리드형 전기 자동차(PHEV), 또는 하이브리드형 전기 자동차(HEV) 등의 자동차 용도에서의 보급이 기대되고 있다. 특히, 비수 용매계 리튬 이차전지인 리튬 이온 이차전지는 고에너지 밀도를 갖는 이차전지로서 널리 사용되고 있고, EV 용도에 있어서 1회의 충전으로의 항속 거리를 늘리기 위해, 한층 더 고에너지 밀도화 및 입출력 특성의 개선이 기대되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 제(소)57-208079호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명자들은 고에너지 밀도 및 뛰어난 입출력 특성을 갖는 비수 전해질 이차전지에 대하여 예의 연구하여, 난흑연화성(難黒鉛化性) 탄소질 재료 및 이흑연화성(易黒鉛化性) 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 혼합한 탄소질 재료를 이용함으로써, 뛰어난 입출력 특성을 나타내는 비수 전해질 이차전지가 얻어지는 것을 발견했다. 즉, 난흑연화성 탄소질 재료 및 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 혼합한 탄소질 재료는 높은 평균 진밀도를 갖고 있다. 따라서, 이 혼합된 탄소질 재료를 음극 활물질로서 이용한 이차전지에 있어서는 높은 체적당 입출력 특성을 얻을 수 있다. 그러나, 본 발명자들은 상기 혼합 탄소질 재료를 이용한 비수 전해질 이차전지에 대하여 연구하는 과정에 있어서, 불가역 용량(不可逆容量)의 증대, 그것에 의한 직류 저항(DC-R)의 증대가 발생하는 것을 깨달았다. 그리고, 이 직류 저항의 증대는 입출력 특성을 저하시켰다.

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은 혼합 탄소질 재료를 이용하는 비수 전해질 이차전지에 있어서 고에너지 밀도 및 뛰어난 입출력 특성을 갖는 비수 전해질 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은 탄소질 재료에 대하여 예의 연구한 결과, 상기의 불가역 용량의 증대 및 직류 저항(DC-R)의 증대가, 혼합 탄소질 재료에 포함되는 난흑연질 재료가 보존 중에 흡습하는 것이 원인인 것을 발견했다. 본 발명자들은 더욱더 연구를 진행시켜, 놀랍게도 특정 제조 방법에 의해 얻어진 난흑연화성 탄소질 재료가 수분의 흡습성이 낮은 것을 발견했다(일본 특허출원 제2014-039741호 및 일본 특허출원 제2014-039742호). 수분을 흡습한 난흑연화성 탄소질 재료와 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 혼합한 혼합 음극 재료는 직류 저항값이 상승했다. 즉, 수분을 흡습한 난흑연화성 탄소질 재료는 Li 금속의 석출이 발생하기 쉬운 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료에 대한 부담을 강제하는 것이었다. 그러나, 본 발명자들이 발견한, 흡습성이 낮은 난흑연화성 탄소질 재료와 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 혼합한 혼합 음극 재료는 직류 저항값이 저하되어, 뛰어난 에너지 밀도 및 입출력 특성을 갖는 것을 발견했다. 즉, 수분을 흡습한 난흑연화성 탄소질 재료의 직류 저항값이 억제되어, 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료의 부담을 경감시킬 수 있는 것이었다.

[0008] 본 발명은 이러한 식견(知見)에 근거하는 것이다.

[0009] 따라서, 본 발명은

[0010] [1] (1) 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물을 800~1400℃의 불활성 가스 분위기하에서 소성하여 난흑연화성 탄소질 재료를 얻는 공정 및 (2) 상기 난흑연화성 탄소질 재료와 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 혼합하는 공정을 포함하는 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법으로서, 광각 X선 회절법에 있어서 브래그(Bragg)식을 이용하여 산출되는, 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 (002)면의 평균 면 간격 d_{002} 가 0.38~0.40 nm의 범위에 있고, 질소 흡착 BET 3점법에 의해 구한 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 비표면적이

1~10 m²/g의 범위에 있고, 그리고 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 상기 난흑연화성 탄소 전구체의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값과 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값과의 차가 50~84 cm⁻¹인, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법,

[0011] [2] 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값이 175~190 cm⁻¹의 범위에 있는, [1]에 기재한 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법,

[0012] [3] 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 상기 난흑연화성 탄소 전구체의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값이 230~260 cm⁻¹의 범위에 있는, [1] 또는 [2]에 기재한 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법,

[0013] [4] (1) 비표면적 100~500 m²/g의 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물과의 혼합물을 800~1400℃의 불활성 가스 분위기하에서 소성하여 난흑연화성 탄소질 재료를 얻는 공정 및 (2) 상기 난흑연화성 탄소질 재료와 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 혼합하는 공정을 포함하는 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법,

[0014] [5] 광각 X선 회절법에 있어서 브래그식을 이용하여 산출되는, 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 (002)면의 평균 면 간격 d₀₀₂가 0.38~0.40 nm의 범위에 있고, 그리고

[0015] 질소 흡착 BET 3점법에 의해 구한 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 비표면적이 1~10 m²/g의 범위에 있는, [4]에 기재한 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법,

[0016] [6] 상기 난흑연화성 탄소 전구체가 식물 유래인, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재한 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법,

[0017] [7] 상기 휘발성 유기물이 상온에서 고체 상태이며, 그리고 잔탄율(殘炭率)이 5중량% 미만으로, 상기 잔탄율은 상기 휘발성 유기물 1 g을 불활성 가스 속에서 상온에서 10℃/분의 승온 속도로 800℃까지 승온한 후, 800℃에서 1시간 회화(灰化)하여 얻은 잔존물의 중량과 상기 잔존물의 탄소 함유율과의 곱에 의해 정해지는 수치인, [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재한 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법,

[0018] [8] 상기 [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재한 제조 방법에 의해 얻을 수 있는, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료,

[0019] [9] 상기 [8]에 기재한 혼합 음극 재료를 포함하는 비수 전해질 이차전지용 음극 및

[0020] [10] 상기 [9]에 기재한 음극을 포함하는, 비수 전해질 이차전지

[0021]에 관한 것이다.

[0022] 본 명세서에는

[0023] [11] 난흑연화성 탄소질 재료와 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 포함하는 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료로서, 광각 X선 회절법에 있어서 브래그식을 이용하여 산출되는, 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 (002)면의 평균 면 간격 d₀₀₂가 0.38~0.40 nm의 범위에 있고, 질소 흡착 BET 3점법에 의해 구한 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 비표면적이 1~10 m²/g의 범위에 있고, 그리고 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 난흑연화성 탄소질 재료의 탄소 전구체의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값과 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값과의 차가 50~84 cm⁻¹인, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료,

[0024] [12] 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값이 175~190 cm⁻¹의 범위에 있는, [11]에 기재한 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료,

[0025] [13] 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 탄소 전구체의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값이 230~260 cm⁻¹의 범위에 있는, [11] 또는 [12]에 기재한 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료, 또는

[0026] [14] 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 탄소원이 식물 유래인, [11] ~ [13] 중 어느 하나에 기재한 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료

[0027] 를 개시한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 혼합 음극 재료를 이용한 비수 전해질 이차전지는 종래의 난흑연화성 탄소질 재료를 포함하는 혼합 음극 재료를 이용한 비수 전해질 이차전지와 비교하여 보존 후에도 불가역 용량이 작고, 따라서 직류 저항값이 낮다. 즉, 본 발명의 혼합 음극 재료를 이용한 비수 전해질 이차전지는 뛰어난 에너지 밀도 및 입출력 특성을 나타낸다. 환언하면, 본 발명의 혼합 음극 재료는 뛰어난 보존 특성을 갖고 있으며, 분체(粉體)에서의 보존 또는 전극 작성 후의 보존 후에, 이차전지를 제작했을 경우에도 불가역 용량의 상승 및 직류 저항값의 상승이 보이지 않는다. 즉, 본 발명의 혼합 음극 재료는 Li 금속의 석출이 발생하기 쉬운 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료에 대한 부담을 경감할 수 있는 것이다.

[0029] 또한, 본 발명의 혼합 음극 재료에 의하면, 난흑연화성 탄소질 재료만을 이용한 음극을 포함하는 비수 전해질 이차전지와 비교하여 뛰어난 에너지 밀도 및 입출력 특성을 나타낸다. 또한, 이흑연화성 탄소질 재료 또는 흑연질 재료만을 이용한 음극을 포함하는 비수 전해질 이차전지와 비교하여 뛰어난 사이클 특성을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] [1] 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법

[0031] 본 발명의 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법은 (1) 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물을 800~1400℃의 불활성 가스 분위기하에서 소성하여 난흑연화성 탄소질 재료를 얻는 공정 및 (2) 상기 난흑연화성 탄소질 재료와 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 혼합하는 공정을 포함하는 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법으로서, 광각 X선 회절법에 있어서 브래그식을 이용하여 산출되는, 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 (002)면의 평균 면 간격 d_{002} 가 0.38~0.40 nm의 범위에 있고, 질소 흡착 BET 3점법에 의해 구한 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 비표면적이 $1\sim10\text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위에 있고, 그리고 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 상기 난흑연화성 탄소 전구체의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값과 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값과의 차가 $50\sim84\text{ cm}^{-1}$ 인 제조 방법(이하, 본 발명의 「비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법 (A)」라고 칭할 수 있다)일 수도 있다.

[0032] 또한, 본 발명의 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법은 (1) 비표면적 $100\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ 의 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물과의 혼합물을 800~1400℃의 불활성 가스 분위기하에서 소성하여 난흑연화성 탄소질 재료를 얻는 공정 및 (2) 상기 난흑연화성 탄소질 재료와 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 혼합하는 공정을 포함하는 제조 방법(이하, 본 발명의 「비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법 (B)」라고 칭할 수 있다)일 수도 있다.

[0033] 이하에, 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법 (A)를 설명하고, 계속해서 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법 (B)를 설명한다.

[0034] (1-1) 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법 (A)

[0035] 《소성 공정(1)》

[0036] 소성 공정(1)에 있어서는 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물을 800~1400℃의 불활성 가스 분위기하에서 소성한다.

[0037] 《난흑연화성 탄소 전구체》

[0038] (탄소원)

[0039] 난흑연화성 탄소 전구체는 난흑연화성 탄소질 재료를 제조할 때에 탄소 성분을 공급하는 난흑연화성 탄소질 재료의 전구체이며, 식물 유래의 탄소재(이하, 「식물 유래의 차(char)」라고 칭할 수 있다)를 원료에 이용하여 제조할 수 있다. 그리고, 차란, 일반적으로는 석탄을 가열했을 때에 얻어지는 용융 연화하지 않는 탄소분이 풍부한 분말상 고체를 나타내지만, 여기서는 유기물을 가열하여 얻어지는 용융 연화하지 않는 탄소분이 풍부한 분

말상 고체도 나타낸다.

- [0040] 식물 유래의 차의 원료가 되는 식물(이하, 「식물 원료」라고 칭할 수 있다)에는 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 야자껍질, 커피콩, 찻잎, 사탕수수, 과일(예를 들어, 귤, 바나나), 짚, 껍질, 광엽수, 침엽수, 대나무를 예시할 수 있다. 이 예시는 본래의 용도로 제공한 후의 폐기물(예를 들어, 사용이 끝난 찻잎), 혹은 식물 원료의 일부(예를 들어, 바나나나 귤 껍질)를 포함한다. 이들 식물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이들 식물 중에서도, 대량 입수가 용이한 야자껍질이 바람직하다.
- [0041] 야자껍질로서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 팜야자(기름야자), 코코야자, 살라크, 바다야자의 야자껍질을 들 수 있다. 이들 야자껍질은 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다. 식품, 세제 원료, 바이오디젤유 원료 등으로서 이용되고, 대량으로 발생하는 바이오매스 폐기물인, 코코야자 및 팜야자의 야자껍질이 특히 바람직하다.
- [0042] 식물 원료로부터 차를 제조하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 식물 원료를 300℃ 이상의 불활성 가스 분위기하에서 열처리(이하, 「가스성(假燒成)」이라고 칭할 수 있다)함으로써 제조할 수 있다. 또한, 차(예를 들어, 야자껍질 차)의 형태로 입수하는 것도 가능하다.
- [0043] (탈회(脫灰))
- [0044] 식물 유래의 차로부터 제조된 난흑연화성 탄소질 재료는 다량의 활물질을 도프 가능하다는 점에서 비수 전해질 이차전지의 음극 재료로서 기본적으로는 적합하다. 그러나, 식물 유래의 차에는 식물에 포함되어 있던 금속 원소가 많이 함유되어 있다. 예를 들어, 야자껍질 차에서는 칼륨을 0.3% 정도, 철 원소를 0.1% 정도 포함하고 있다. 이러한 금속 원소를 많이 포함한 난흑연화성 탄소질 재료를 음극으로서 이용하면, 비수 전해질 이차전지의 전기 화학적인 특성이나 안전성에 바람직하지 않은 영향을 줄 수 있다.
- [0045] 또한, 식물 유래의 차는 칼륨 이외의 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨), 알칼리 토류 금속(예를 들어, 마그네슘, 칼슘), 전이 금속(예를 들어, 철, 구리) 및 기타 금속류도 포함하고 있다. 난흑연화성 탄소질 재료가 이들 금속류를 포함하면, 비수 전해질 이차전지의 음극으로부터의 탈도프 시에 불순물이 전해액 속에 용출되고, 전지 성능에 바람직하지 않은 영향을 주어 안전성을 해칠 가능성이 있다.
- [0046] 또한, 본 발명자들의 검토에 의해, 회분(灰分)에 의해 난흑연화성 탄소질 재료의 세공이 폐색되어 전지의 충방전 용량에 악영향을 미칠 수 있는 것으로 확인되고 있다.
- [0047] 따라서, 식물 유래의 차에 포함되어 있는 이러한 회분(알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 전이 금속 및 기타 원소류)은 난흑연화성 탄소질 재료를 얻기 위해서 소성하기 전에, 탈회 처리에 의해 회분을 감소시켜 두는 것이 바람직하다. 탈회 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 염산, 황산 등의 무기산, 아세트산, 포름산 등의 유기산 등을 포함하는 산성수를 이용하여 금속분을 추출 탈회하는 방법(액상 탈회), 염화수소 등의 할로젠 화합물을 함유한 고온의 기상(氣相)에 폭로시켜 탈회하는 방법(기상 탈회)을 이용할 수 있다. 적용하는 탈회 방법을 한정하는 취지는 아니지만, 이하에서는 탈회 후에 건조 처리의 필요가 없는 점에서 바람직한 기상 탈회에 대해 설명한다.
- [0048] 기상 탈회로서는 식물 유래의 차를, 할로젠 화합물을 포함하는 기상 속에서 열처리하는 것이 바람직하다. 할로젠 화합물은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 불소, 염소, 브롬, 요오드, 불화수소, 염화수소, 브롬화수소, 불화염소(CIF), 염화요오드(ICl), 브롬화요오드(IBr), 염화브롬(BrCl) 등을 들 수 있다. 열분해에 의해 이들 할로젠 화합물을 발생하는 화합물, 또는 이들의 혼합물을 이용할 수도 있다. 바람직하게는 염화수소이다.
- [0049] 기상 탈회는 할로젠 화합물과 불활성 가스를 혼합하여 사용할 수도 있다. 불활성 가스는 식물 유래의 차를 구성하는 탄소 성분과 반응하지 않는 가스이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 질소, 헬륨, 아르곤, 크립톤, 또는 그들의 혼합 가스를 들 수 있다. 바람직하게는 질소이다.
- [0050] 기상 탈회에 있어서, 할로젠 화합물과 불활성 가스의 혼합비는 충분한 탈회를 달성할 수 있는 한 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 불활성 가스에 대한 할로젠 화합물의 양은 0.01~10.0체적%이고, 바람직하게는 0.05~8.0체적%이며, 더욱더 바람직하게는 0.1~5.0체적%이다.
- [0051] 기상 탈회의 온도는 탈회의 대상물인 식물 유래의 차에 의해 바뀌는 것이 바람직하지만, 예를 들어 500~950℃, 바람직하게는 600~940℃, 보다 바람직하게는 650~940℃, 더욱더 바람직하게는 850~930℃에서 실시할 수 있다. 탈회 온도가 너무 낮으면, 탈회 효율이 저하되어 충분히 탈회하지 못할 수 있다. 탈회 온도가 너무 높아지면,

할로젠 화합물에 의한 부활(賦活)이 발생할 수 있다.

- [0052] 기상 탈회의 시간은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 5~300분이고, 바람직하게는 10~200분이며, 보다 바람직하게는 20~150분이다.
- [0053] 본 발명의 제조 방법에서의 기상 탈회는 식물 유래의 차에 포함되어 있는 칼륨, 철 등을 제거하는 것이다. 기상 탈회 처리 후에 얻어지는 난흑연화성 탄소 전구체에 포함되는 칼륨 함유량은 0.1중량% 이하가 바람직하고, 0.05중량% 이하가 보다 바람직하며, 0.03중량% 이하가 더욱더 바람직하다. 기상 탈회 처리 후에 얻어지는 난흑연화성 탄소 전구체에 포함되는 철 함유량은 0.02중량% 이하가 바람직하고, 0.015중량% 이하가 보다 바람직하며, 0.01중량% 이하가 더욱더 바람직하다. 난흑연화성 탄소 전구체에 포함되는 칼륨이나 철의 함유량이 많아지면, 얻어지는 난흑연화성 탄소질 재료를 이용한 비수 전해질 이차전지에 있어서, 탈도프 용량이 작아질 수 있다. 또한, 비탈도프 용량이 커질 수 있다. 게다가, 이들 금속 원소가 전해액 속에 용출되어, 재석출할 때에 단락이 발생하여, 비수 전해질 이차전지의 안전성에 큰 문제가 생길 수 있다.
- [0054] 기상 탈회의 대상이 되는 식물 유래의 차의 입자 지름은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 입자 지름이 너무 작은 경우, 제거된 칼륨 등을 포함하는 기상과 식물 유래의 차를 분리하는 것이 곤란해질 수 있는 점에서 입자 지름의 평균값의 하한은 100 μm 이상이 바람직하고, 300 μm 이상이 보다 바람직하며, 500 μm 이상이 더욱더 바람직하다. 또한, 입자 지름의 평균값의 상한은 10000 μm 이하가 바람직하고, 8000 μm 이하가 보다 바람직하며, 5000 μm 이하가 더욱더 바람직하다.
- [0055] 기상 탈회에 이용하는 장치는 식물 유래의 차와 할로젠 화합물을 포함하는 기상을 혼합하면서 가열할 수 있는 장치이면, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 유동로(流動爐)를 이용하여 유동상 등에 의한 연속식 또는 배치식의 충내유통 방식을 이용할 수 있다. 기상의 공급량(유동량)은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 식물 유래의 차 1 g당 1 mL/분 이상, 바람직하게는 5 mL/분 이상, 더욱더 바람직하게는 10 mL/분 이상의 기상을 공급한다.
- [0056] 상기와 같이, 기상 탈회에서의 할로젠 화합물의 농도, 탈회 온도 및 탈회 시간 등은 충분한 탈회를 달성할 수 있는 한 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 얻어지는 난흑연화성 탄소질 재료의 칼륨 원소 함유량이 0.1중량% 이하 및/또는 철 원소 함유량이 0.02중량% 이하가 되도록 열처리하면 된다. 예를 들어, 할로젠 화합물의 농도가 높을수록, 탈회 온도가 높을수록, 그리고 탈회 시간이 길수록 탈회가 진행되어, 칼륨 원소 및 철 원소의 함유량이 감소한다. 따라서, 당업자라면, 이들 조건을 적당하게 제어함으로써, 난흑연화성 탄소질 재료의 칼륨 원소 함유량이 0.1중량% 이하 및/또는 철 원소 함유량이 0.02중량% 이하가 되도록 열처리할 수 있다.
- [0057] 레이저 라만 분광법에 의해 관측되는 라만 스펙트럼에 있어서, 기상 탈회 후에 얻어지는 난흑연화성 탄소 전구체의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값은 $230\sim 260\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고, $235\sim 250\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 라만 스펙트럼의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭은 난흑연화성 탄소질 재료의 비정질의 양을 나타낸다고 생각된다. 피크의 반값폭의 값이 너무 작은 경우에는, 비정질의 양이 적기 때문에, 그 후의 소성 공정에 의해 수축(收束)할 수 있는 구조가 적고, 난흑연화성 탄소 전구체가 갖는 미세 결함을 수축에 의해 경감할 수 없을 수 있다. 한편, 반값폭의 값이 너무 큰 경우에는 그 후의 소성 공정에 의해 수축할 수 있는 비정질의 양이 너무 많고, 그 결과, 얻어진 난흑연화성 탄소질 재료를 이용한 비수 전해질 이차전지의 전기 저항이 커질 수 있다.
- [0058] 또한, 라만 스펙트럼은 후술하는 방법을 이용하여 측정할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 반값폭이란, 반값 전폭(FWHM)을 나타낸다. 1360 cm^{-1} 부근의 피크는 D밴드로 불리고, 탄소 재료에서의 비탄성 산란을 수반하는 이중 공명 효과에 의해 라만 스펙트럼에 나타나는 피크이다.
- [0059] 상기 난흑연화성 탄소 전구체는 평균 입자 지름 100~10000 μm 의 식물 유래의 차를, 할로젠 화합물을 포함하는 불활성 가스 분위기 속에서 500~950℃, 바람직하게는 600~940℃, 보다 바람직하게는 650~940℃, 더욱더 바람직하게는 850~930℃에서 열처리함으로써 얻어지는 난흑연화성 탄소 전구체일 수도 있다. 즉, 본 발명의 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법은 평균 입자 지름 100~10000 μm 의 식물 유래의 차를, 할로젠 화합물을 포함하는 불활성 가스 분위기 속에서 500~950℃, 바람직하게는 600~940℃, 보다 바람직하게는 650~940℃, 더욱더 바람직하게는 810~970℃, 더욱더 바람직하게는 850~930℃에서 열처리하여 난흑연화성 탄소 전구체를 얻는 기상 탈회 공정, (1) 상기 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물을 800~1400℃의 불활성 가스 분위기하에서 소성하여 난흑연화성 탄소질 재료를 얻는 공정 및 (2) 상기 난흑연화성 탄소질 재료와 이흑연화성

탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 혼합하는 공정을 포함하는 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법일 수도 있다.

[0060] 상기의 기상 탈회 공정 및 소성 공정에 의해 광각 X선 회절법에 있어서 브래그식을 이용하여 산출되는, 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 (002)면의 평균 면 간격 d_{002} 가 0.38~0.40 nm의 범위에 있고, 질소 흡착 BET 3점법에 의해 구한 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 비표면적이 $1\sim10\text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위에 있고, 그리고 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 상기 난흑연화성 탄소 전구체의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값과 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값과의 차가 $50\sim84\text{ cm}^{-1}$ 인 난흑연화성 탄소질 재료를 얻을 수 있다.

[0061] (분쇄 및 분급)

[0062] 난흑연화성 탄소 전구체는 필요에 따라 분쇄 공정, 분급(分級) 공정을 거쳐, 평균 입자 지름이 조정된다. 분쇄 공정, 분급 공정은 탈회 처리 후, 실시하는 것이 바람직하다.

[0063] 분쇄 공정에서는 난흑연화성 탄소 전구체를, 소성 공정 후의 평균 입자 지름이, 예를 들어 $1\sim30\text{ }\mu\text{m}$ 의 범위가 되도록 분쇄한다. 즉, 본 발명의 제조 방법에서 이용하는 난흑연화성 탄소질 재료의 평균 입자 지름을, 예를 들어 $1\sim30\text{ }\mu\text{m}$ 의 범위가 되도록 조정한다.

[0064] 난흑연화성 탄소 전구체는 후술하는 열처리 공정을 실시해도 용해하지 않으므로 분쇄 공정의 순서는 탈회 공정 후라면 특별히 한정되지 않는다. 난흑연화성 탄소질 재료의 비표면적 저감의 관점에서 소성 공정 전에 실시하는 것이 바람직하다. 그러나, 소성 공정 후에 분쇄 공정을 실시하는 것을 배제하는 것은 아니다.

[0065] 분쇄 공정에 이용하는 분쇄기는 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 제트 밀, 볼 밀, 해머 밀, 또는 로드 밀 등을 사용할 수 있다. 미분 발생이 적은 관점에서는 분급 기능을 구비한 제트 밀이 바람직하다. 볼 밀, 해머 밀, 또는 로드 밀 등을 이용하는 경우는 분쇄 공정 후에 분급을 수행함으로써 미분을 없앨 수 있다.

[0066] 분급 공정에 의해 난흑연화성 탄소질 재료의 평균 입자 지름을 보다 정확하게 조정하는 것이 가능해진다. 예를 들어, 입자 지름이 $1\text{ }\mu\text{m}$ 이하인 입자를 없애는 것이 가능해진다.

[0067] 분급 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 체를 이용한 분급, 습식 분급, 건식 분급을 들 수 있다. 습식 분급기로서는, 예를 들어 중력 분급, 관성 분급, 수력 분급, 원심 분급 등의 원리를 이용한 분급기를 들 수 있다. 건식 분급기로서는 침강 분급, 기계적 분급, 원심 분급 등의 원리를 이용한 분급기를 들 수 있다.

[0068] 분쇄 공정과 분급 공정은 하나의 장치를 이용하여 실시할 수도 있다. 예를 들어, 건식의 분급 기능을 구비한 제트 밀을 이용하여 분쇄 공정과 분급 공정을 실시할 수 있다. 또한, 분쇄기와 분급기가 독립된 장치를 이용할 수도 있다. 이 경우, 분쇄와 분급을 연속적으로 수행할 수도 있지만, 분쇄와 분급을 불연속적으로 수행할 수도 있다.

[0069] 《휘발성 유기물》

[0070] 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물과의 혼합물을 소성함으로써, 본 발명의 제조 방법에서 이용하는 난흑연화성 탄소질 재료가 얻어진다. 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물을 혼합하여 소성함으로써, 얻어지는 난흑연화성 탄소질 재료의 비표면적을 저감시킬 수 있고, 비수 전해질 이차전지용 음극재로서 바람직한 비표면적으로 할 수 있다. 또한, 난흑연화성 탄소질 재료에 대한 이산화탄소의 흡착량을 조정할 수 있다.

[0071] 휘발성 유기물은 상온에서 고체 상태이며, 잔탄율이 5% 미만인 유기물인 것이 바람직하다. 휘발성 유기물은 식물 유래의 차로부터 제조되는 난흑연화성 탄소 전구체의 비표면적을 저감시킬 수 있는 휘발 물질(예를 들어, 탄화수소계 가스나 타르)을 발생시키는 것이 바람직하다. 그리고, 휘발성 유기물에 있어서, 비표면적을 저감시킬 수 있는 휘발 물질(예를 들어, 탄화수소계 가스, 또는 타르 성분)의 함량은 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0072] 휘발성 유기물로서는, 예를 들어 열가소성 수지, 또는 저분자 유기 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는, 열가소성 수지로서는 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(메타)아크릴산, 폴리(메타)아크릴산 에스테르 등을 들 수 있다. 그리고, 이 명세서에 있어서, (메타)아크릴이란, 메타크릴과 메타아크릴의 총칭이다. 저분자 유기 화합물로서는 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 스티렌, 나프탈렌, 페난트렌, 안트라센, 피렌 등을 들 수 있다. 소성 온도하에서 휘발하고, 열분해한 경우에 난흑연화성 탄소 전구체의 표면을 산화 부활하지 않는 것이 바람직한 점에서, 열가소성 수지로서는 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌이 바람직하다. 저분자 유기 화합물로서는 더욱이 안전상의 관점에서 상온하에 있어서 휘발성이 작은 것이 바람직하고, 나프탈렌, 페난트렌, 안트라

센, 피렌 등이 바람직하다.

- [0073] 잔탄올은 시료를 불활성 가스 속에서 강열(強熱)한 후의 강열 잔분의 탄소량을 정량함으로써 측정한다. 강열이란, 휘발성 유기물 대략 1 g(이 정확한 중량을 $W_1(g)$ 로 한다)을 도가니에 넣고, 1분간 20 L의 질소를 흘려 보내면서 도가니를 전기로에서 10℃/분의 승온 속도로 상온에서 800℃까지 승온, 그 후 800℃에서 1시간 강열한다. 이때의 잔존물을 강열 잔분으로 하고, 그 중량을 $W_2(g)$ 로 한다.
- [0074] 이어서, 상기 강열 잔분에 대하여, JIS M8819에 규정된 방법에 준거하여 원소 분석을 수행하고, 탄소의 중량 비율 $P_1(\%)$ 을 측정하여 잔탄올 $P_2(\%)$ 를 산출할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 제조 방법에 있어서 소성되는 혼합물은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물을 97 : 3~40 : 60의 중량비로 포함하는 혼합물이다. 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물과의 혼합량은 보다 바람직하게는 95 : 5~60 : 40, 더욱더 바람직하게는 93 : 7~80 : 20이다. 예를 들어, 휘발성 유기물이 3중량부 이상이면 비표면적을 충분히 저감시킬 수 있다. 한편, 휘발성 유기물이 너무 많으면, 비표면적의 저감 효과가 포화되어, 휘발성 유기물을 쓸데없이 소비할 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [0076] 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물과의 혼합은 분쇄 공정 전 혹은 분쇄 공정 후 중 어느 하나의 단계에서 수행할 수도 있다.
- [0077] 분쇄 공정 전에 혼합하는 경우에는 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물을 계량하면서 분쇄 장치에 동시에 공급함으로써 분쇄와 혼합을 동시에 수행할 수 있다.
- [0078] 분쇄 공정 후에 혼합하는 경우에는, 혼합 방법은 양자가 균일하게 혼합되는 수법이면, 공지의 혼합 방법을 이용할 수 있다. 휘발성 유기물은 입자의 형상으로 혼합되는 것이 바람직하지만, 입자의 형태나 입자 지름은 특별히 한정되지 않는다. 휘발성 유기물을 분쇄된 난흑연화성 탄소 전구체에 균일하게 분산시키는 관점에서는, 휘발성 유기물의 평균 입자 지름은 바람직하게는 0.1~2000 μm , 보다 바람직하게는 1~1000 μm , 더욱더 바람직하게는 2~600 μm 이다.
- [0079] 상술한 혼합물은 난흑연화성 탄소 전구체 및 휘발성 유기물 이외의 다른 성분을 포함하고 있을 수도 있다. 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 금속계 재료, 합금계 재료, 또는 산화물계 재료를 포함할 수 있다. 다른 성분의 함유량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물과의 혼합물 100중량부에 대하여 50중량부 이하이고, 보다 바람직하게는 30중량부 이하이며, 더욱더 바람직하게는 20중량부 이하이고, 가장 바람직하게는 10중량부 이하이다.
- [0080] 《소성》
- [0081] 본 발명의 제조 방법에서의 소성 공정은 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물과의 혼합물을 800~1400℃에서 소성한다.
- [0082] 소성 공정은 (a) 분쇄된 혼합물을 800~1400℃에서 소성하여 본소성을 수행하는 소성 공정일 수도 있고, (b) 분쇄된 혼합물을 350℃ 이상 800℃ 미만에서 예비소성하고, 그 후 800~1400℃에서 본소성을 수행하는 소성 공정일 수도 있다.
- [0083] 소성 공정 (a)를 실시하는 경우, 본소성 공정에서 난흑연화성 탄소 전구체에 대한 타르 성분 및 탄화수소계 가스의 피복이 발생한다고 생각된다. 소성 공정 (b)를 실시하는 경우에는 예비소성 공정에서 난흑연화성 탄소 전구체에 대한 타르 성분 및 탄화수소계 가스의 피복이 발생한다고 생각된다.
- [0084] 이하에, 본 발명의 일 실시 형태로서 예비소성 및 본소성의 순서의 일례를 설명하지만, 본 발명은 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0085] (예비소성)
- [0086] 본 발명의 제조 방법에서의 예비소성 공정은, 예를 들어 분쇄된 혼합물을 350℃ 이상 800℃ 미만에서 소성함으로써 수행할 수 있다. 예비소성 공정에 의해 휘발분(예를 들어, CO_2 , CO, CH_4 , H_2 등)과 타르분을 제거할 수 있다. 예비소성 공정 후에 실시하는 본소성 공정에서의 휘발분이나 타르분의 발생을 경감할 수 있어서 소성기(燒成機)의 부담을 경감할 수 있다.
- [0087] 예비소성 공정은 350℃ 이상에서 실시하는 것이 바람직하고, 400℃ 이상에서 실시하는 것이 보다 바람직하다.

예비소성 공정은 통상의 예비소성 순서에 따라 실시할 수 있다. 구체적으로는, 예비소성은 불활성 가스 분위기 속에서 수행할 수 있다. 불활성 가스로서는 질소, 아르곤 등을 들 수 있다. 또한, 예비소성은 감압하에서 실시할 수도 있고, 예를 들어 10 kPa 이하에서 수행할 수 있다. 예비소성의 시간도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 0.5~10시간의 범위에서 실시할 수 있고, 1~5시간이 보다 바람직하다.

[0088] (본소성)

[0089] 본소성 공정은 통상의 본소성 순서에 따라 수행할 수 있다. 본소성을 수행함으로써, 비수 전해질 이차전지용 난흑연화성 탄소질 재료를 얻을 수 있다.

[0090] 구체적인 본소성 공정의 온도는 800~1400℃이고, 바람직하게는 1000~1350℃이며, 보다 바람직하게는 1100~1300℃이다. 본소성은 불활성 가스 분위기하에서 실시한다. 불활성 가스로서는 질소, 아르곤 등을 들 수 있고, 할로젠 가스를 함유하는 불활성 가스 속에서 본소성을 수행하는 것도 가능하다. 또한, 본소성 공정은 감압하에서 수행할 수도 있고, 예를 들어 10 kPa 이하에서 실시하는 것도 가능하다. 본소성 공정을 실시하는 시간은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 0.05~10시간으로 수행할 수 있고, 0.05~8시간이 바람직하며, 0.05~6시간이 보다 바람직하다.

[0091] 《난흑연화성 탄소질 재료》

[0092] 본 발명의 음극 재료에 포함되는 난흑연화성 탄소질 재료는 한정되는 것은 아니지만, 광각 X선 회절법에 있어서 브래그식을 이용하여 산출되는, 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 (002)면의 평균 면 간격 d_{002} 가 0.38~0.40 nm의 범위에 있고, 질소 흡착 BET 3점법에 의해 구한 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 비표면적이 1~10 m²/g의 범위에 있고, 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 상기 난흑연화성 탄소 전구체의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값과 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값과의 차가 50~84 cm⁻¹이다.

[0093] 본 발명의 제조 방법에 있어서 사용되는 비수 전해질 이차전지용 난흑연화성 탄소질 재료는, 질소 흡착 BET 3점법에 의해 구해지는 비표면적이 1 m²/g~10 m²/g이고, 바람직하게는 1.2 m²/g~9.5 m²/g이며, 보다 바람직하게는 1.4 m²/g~9.0 m²/g이다. 너무 작은 비표면적에서는, 난흑연화성 탄소질 재료에 대한 리튬 이온의 흡착량이 적어져서, 비수 전해질 이차전지의 충전 용량이 적어질 수 있다. 너무 높은 비표면적에서는, 리튬 이온이 난흑연화성 탄소질 재료의 표면에서 반응하여, 리튬 이온의 이용 효율이 낮아질 수 있다.

[0094] 본 발명의 제조 방법에 있어서 사용되는 난흑연화성 탄소질 재료는 광각 X선 회절법으로부터 브래그식을 이용하여 산출되는 (002)면의 평균 면 간격 d_{002} 가 0.375 nm 이상 0.40 nm 이하의 범위에 있고, 바람직하게는 0.380 nm 이상 0.400 nm 이하의 범위이며, 더욱더 바람직하게는 0.381 nm 이상 0.389 nm 이하의 범위이다. (002)면의 평균 면 간격 d_{002} 가 너무 작은 경우에는, 리튬 이온이 난흑연화성 탄소질 재료에 삽입될 때의 저항이 커질 수 있고, 출력 시의 저항이 커질 수 있어, 리튬 이온 전지로서의 입출력 특성이 저하될 수 있다. 또한, 난흑연화성 탄소질 재료가 팽창 수축을 반복하기 때문에, 전지 재료로서의 안정성을 해칠 수 있다. 평균 면 간격 d_{002} 가 너무 큰 경우에는, 리튬 이온의 확산 저항은 작아지지만, 난흑연화성 탄소질 재료의 체적이 커져서, 체적당 실행 용량이 작아질 수 있다.

[0095] 본 발명의 제조 방법에 있어서 사용되는 난흑연화성 탄소질 재료가 포함하는 질소 원자량은 적을수록 좋지만, 통상 원소 분석에 의해 얻어진 분석값보다 0.5중량% 이하인 것이 바람직하다. 질소 원자량이 너무 많으면, 리튬 이온과 질소가 반응하여 리튬 이온 효율을 저하시킬 뿐 아니라, 보존 중에 공기 중의 산소와 반응할 수 있다.

[0096] 본 발명의 제조 방법에 있어서 사용되는 난흑연화성 탄소질 재료가 포함하는 산소 원자량은 적을수록 좋지만, 통상 원소 분석에 의해 얻어진 분석값보다 0.25중량% 이하인 것이 바람직하다. 산소 원자량이 너무 많으면, 리튬 이온과 산소가 반응하여 리튬 이온 효율을 저하시킬 뿐 아니라, 공기 중의 산소, 수분을 유인하여 난흑연화성 탄소질 재료와 반응할 확률을 높일 뿐 아니라, 물을 흡착할 때, 용이하게 이탈시키지 않는 등 리튬 효율이 저하될 수 있다.

[0097] 레이저 라만 분광법에 의해 관측되는 라만 스펙트럼에 있어서, 소성 공정 후에 얻어지는 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 반값폭의 값은 175~190 cm⁻¹의 범위에 있는 것이 바람직하고, 175~180 cm⁻¹의 범위

에 있는 것이 보다 바람직하다. 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭이 상기 범위에 있는 것에 의해 리튬 클러스터가 형성되기 쉬워지고, 도전성을 확보하기 쉬워져서 실효 용량으로서 충분한 방전 특성을 발휘하기 쉬워진다. 또한, 리튬 클러스터란, 리튬 이온간의 상호 작용에 의해 리튬 이온이 집합하여, 하나의 덩어리가 된 상태를 나타내고, 리튬 이온은 리튬 클러스터를 형성하면서 흡장된다. 리튬 이온은 리튬 이온 및 리튬 클러스터 상태로 흡장되지만, 리튬 클러스터를 형성함으로써 보다 높은 전지 특성을 얻을 수 있다고 생각된다.

[0098] 소성 전의 난흑연화성 탄소 전구체의 레이저 라만 분광법에 의해 관측되는 라만 스펙트럼의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값과 소성 후에 얻어지는 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값과의 차는 50 cm^{-1} 이상 84 cm^{-1} 이하이다. 반값폭의 값은 55 cm^{-1} 이상 83 cm^{-1} 이하인 것이 보다 바람직하고, 60 cm^{-1} 이상 80 cm^{-1} 이하인 것이 더욱더 바람직하다. 반값폭의 값의 차가 50 cm^{-1} 이상이면, 소성에 의한 탄소의 구조 수축에 의해 결정이 발달하여, 충방전에서의 효율이 높아지기 쉽다. 또한, 난흑연화성 탄소질 재료의 미세 구멍이 폐색되기 쉬워, 난흑연화성 탄소질 재료의 흡습성이 저하되기 쉬워진다. 따라서, 본 발명의 제조 방법에 이용하는 난흑연화성 탄소질 재료는 비수 전해질 이차전지용 난흑연화성 탄소질 재료로서 바람직하다. 한편, 소성 전후의 반값폭의 차가 너무 커지면, 탄소 구조의 수축에 의해 새로운 결합이 발생할 수 있어, 충방전 효율이 저하될 수 있다. 또한, 난흑연화성 탄소질 재료의 흡습성이 높아져서 전해액의 가수 분해에 수반하는 산의 발생이나 물의 전기 분해에 의한 가스 발생이 문제를 일으킬 수 있고, 난흑연화성 탄소질 재료의 열화가 생길 수 있고, 전극 재료로서의 보존 안정성이 저하될 수 있다.

[0099] 본 발명의 제조 방법에 있어서 사용되는 난흑연화성 탄소질 재료의 평균 입자 지름(D_{v50})은 바람직하게는 $1\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 이다. 평균 입자 지름이 너무 작으면, 미분이 증가하여, 난흑연화성 탄소질 재료의 비표면적이 증가한다. 그 결과, 난흑연화성 탄소질 재료와 전해액의 반응성이 높아지고, 불가역 용량이 증가하여, 양극의 용량이 소용없게 되는 비율이 증가할 수 있다. 여기서 불가역 용량이란, 비전해질 이차전지에 충전한 용량 중, 방전되지 않는 용량이다. 평균 입자 지름이 너무 작은 난흑연화성 탄소질 재료를 이용하여 음극 전극을 제조한 경우, 난흑연화성 탄소질 재료간에 형성되는 공극이 작아져서, 전해액 중의 리튬의 이동이 제한될 수 있으므로 바람직하지 않다. 난흑연화성 탄소질 재료의 평균 입자 지름은 보다 바람직하게는 $2\text{ }\mu\text{m}$ 이상, 특히 바람직하게는 $3\text{ }\mu\text{m}$ 이상이다. 평균 입자 지름이 $30\text{ }\mu\text{m}$ 이하인 경우, 입자 내에서의 리튬의 확산 자유 행정이 적고, 급속한 충방전이 가능해져서 바람직하다. 또한, 리튬 이온 이차전지에서는, 입출력 특성의 향상에는 전극 면적을 크게 하는 것이 중요하고, 그 때문에 전극 조제 시에 집전판에 대한 활물질의 도공 두께를 얇게 할 필요가 있다. 도공 두께를 얇게 하려면, 활물질의 입자 지름을 작게 할 필요가 있다. 이러한 관점에서, 평균 입자 지름의 상한 으로서는 $30\text{ }\mu\text{m}$ 이하가 바람직하지만, 보다 바람직하게는 $19\text{ }\mu\text{m}$ 이하이고, 더욱더 바람직하게는 $17\text{ }\mu\text{m}$ 이하이며, 더욱더 바람직하게는 $16\text{ }\mu\text{m}$ 이하, 가장 바람직하게는 $15\text{ }\mu\text{m}$ 이하이다.

[0100] 본 발명의 제조 방법에 있어서 사용되는 난흑연화성 탄소질 재료의 진밀도의 범위는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 $1.45\sim 1.70\text{ g/cm}^3$ 의 범위에 있고, 보다 바람직하게는 $1.45\sim 1.65\text{ g/cm}^3$, 더욱더 바람직하게는 $1.45\sim 1.60\text{ g/cm}^3$ 의 범위에 있다. 1.45 g/cm^3 미만이면, 단위 체적당 도프 용량 및 탈도프 용량이 작아져서 바람직하지 않다.

[0101] 《혼합 공정(2)》

[0102] 본 발명의 제조 방법에서의 혼합 공정(2)는 상기 난흑연화성 탄소질 재료와 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 혼합하는 공정이다.

[0103] (이흑연화성 탄소질 재료)

[0104] 이흑연화성 탄소란, 2000°C 이상의 고온에서 열처리함으로써 흑연 구조로 변화하는 비흑연질 탄소의 총칭이지만, 본 명세서에 있어서는 진밀도가 1.70 g/cm^3 이상 2.2 g/cm^3 이하인 비흑연질 탄소를 이흑연화성 탄소라고 칭한다. 이흑연화성 탄소질 재료의 진밀도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 $1.80\sim 2.18\text{ g/cm}^3$ 의 범위에 있고, 보다 바람직하게는 $1.90\sim 2.15\text{ g/cm}^3$ 의 범위이다.

[0105] 본 발명의 혼합 음극 재료에 포함되는 이흑연화성 탄소질 재료는 한정되는 것은 아니지만, 피치 또는 열가소성 수지 등의 이흑연화성 탄소 전구체를 소성함으로써 얻어지는 것이다. 즉, 상기 혼합 음극 재료에 포함되는 이흑연화성 탄소질 재료의 탄소원은 이흑연화성 탄소질 재료를 제조할 수 있는 한 한정되는 것은 아니지만, 예를

들어 석유계 피치 혹은 타르, 석탄계 피치 혹은 타르, 석유 코크스, 석탄 코크스, 중간상 피치, 메조카본 마이크로비즈(meso-carbon microbeads), 염화비닐계 수지, 열가소성 수지(예를 들어, 케톤 수지, 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌/디비닐벤젠 공중합체, 폴리아미드, 폴리 카보네이트, 변성 폴리페닐렌 에테르, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리페닐렌 설페이드, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리아미드 수지, 불소 수지, 아라미드 수지, 또는 폴리아미드이미드)를 들 수 있다. 또한, 이들 탄소원은 산화 처리에 의해 불용화되어 있지 않은 것이다.

[0106] 이흑연화성 탄소질 재료는 상기 이흑연화성 탄소 전구체를 통상의 소성 순서에 따라 소성함으로써 얻을 수 있다.

[0107] 소성은 (a) 이흑연화성 탄소 전구체를 800℃ 이상 2500℃ 미만에서 소성하여 본소성을 수행하는 소성 공정일 수도 있고, (b) 이흑연화성 탄소 전구체를 300℃ 이상 800℃ 미만에서 예비소성하고, 그 후 800℃ 이상 2500℃ 미만에서 본소성을 수행하는 소성 공정일 수도 있다.

[0108] 온도 이외의 조건은 상기 「《소성》」란에 기재한 조건으로 수행할 수 있다.

[0109] 상기 이흑연화성 탄소질 재료의 물성은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 이하의 물성을 갖는 것이 바람직하다.

[0110] 상기 이흑연화성 탄소질 재료의, 광각 X선 회절법으로부터 브래그석을 이용하여 산출되는 (002)면의 평균 면 간격 d_{002} 는 바람직하게는 0.345 nm 이상 0.375 nm 미만이며, 더욱더 바람직하게는 0.345 nm~0.360 nm이다.

[0111] 이흑연화성 탄소질 재료의, 질소 흡착 BET 3점법에 의해 구해지는 비표면적은 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ~ $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 바람직하게는 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ~ $9.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 보다 바람직하게는 $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ~ $9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 너무 작은 비표면적에서는 탄소질 재료에 대한 리튬 이온의 흡착량이 적어져서, 비수 전해질 이차전지의 충전 용량이 적어질 수 있다. 너무 높은 비표면적에서는 리튬 이온이 탄소질 재료의 표면에서 반응하여, 리튬 이온의 이용 효율이 낮아질 수 있다.

[0112] 이흑연화성 탄소질 재료의 질소 원자량은 적을수록 좋지만, 통상 원소 분석에 의해 얻어진 분석값보다 0.5중량% 이하인 것이 바람직하다. 질소 원자량이 너무 많으면, 리튬 이온과 질소가 반응하여 리튬 이온 효율을 저하시킬 뿐 아니라, 보존 중에 공기 중의 산소와 반응할 수 있다.

[0113] 이흑연화성 탄소질 재료의 산소 원자량은 적을수록 좋지만, 통상 원소 분석에 의해 얻어진 분석값보다 0.25중량% 이하인 것이 바람직하다. 산소 원자량이 너무 많으면, 리튬 이온과 산소가 반응하여 리튬 이온 효율을 저하시킬 뿐 아니라, 공기 중의 산소, 수분을 유인하여 이흑연화성 탄소질 재료와 반응할 확률을 높일 뿐 아니라, 물을 흡착할 때, 용이하게 이탈시키지 않는 등 리튬 효율이 저하될 수 있다.

[0114] 이흑연화성 탄소질 재료의 평균 입자 지름(D_{v50})은 바람직하게는 3~30 μm 이다. 평균 입자 지름이 너무 작으면, 미분이 증가하여, 이흑연화성 탄소질 재료의 비표면적이 증가한다. 그 결과, 이흑연화성 탄소질 재료와 전해액의 반응성이 높아져서, 불가역 용량이 증가하여, 양극의 용량이 소용없게 되는 비율이 증가할 수 있다. 이흑연화성 탄소질 재료의 평균 입자 지름은 보다 바람직하게는 4 μm 이상, 특히 바람직하게는 5 μm 이상이다. 평균 입자 지름이 30 μm 이하인 경우, 입자 내에서의 리튬의 확산 자유 행정이 적고, 급속한 충방전이 가능해져서 바람직하다. 평균 입자 지름의 상한으로서는 30 μm 이하가 바람직하지만, 보다 바람직하게는 19 μm 이하이고, 더욱더 바람직하게는 17 μm 이하이며, 더욱더 바람직하게는 16 μm 이하, 가장 바람직하게는 15 μm 이하이다.

[0115] (흑연질 재료)

[0116] 본 발명의 혼합 음극 재료에 포함되는 흑연질 재료는 한정되는 것은 아니지만, 천연 흑연 또는 인조 흑연을 들 수 있다.

[0117] 인조 흑연은 한정되는 것은 아니지만, 상기 이흑연화성 탄소 전구체를 불활성 가스 분위기 속에서 2500~3000℃에서 소성(흑연화 처리)함으로써 제조할 수 있다.

[0118] 흑연화 처리는 탄소 전구체를 연속적으로 흑연화 처리 온도(2500~3000℃)까지 승온하여 탄소화와 흑연화 처리를 연속적으로 수행하는 것도 가능하지만, 일단 흑연화 처리 온도보다 낮은 온도에서, 예를 들어 500~1500℃에서 탄소화(소성)한 후, 흑연화 처리하는 것이, 공업적으로 실시하는 경우는 장치의 재질, 구조, 가열 방법 등의 설계 용이성 등의 관점에서 바람직한 경우가 많다.

[0119] 흑연화 처리는 불활성 가스 분위기 중 또는 감압하에 2500~3000℃의 온도로 수 분~수 시간 정도 유지함으로써

수행한다. 흑연화 온도란, 피처리물이 받는 최고의 처리 온도를 말한다. 흑연화는 감압하 또는 불활성 가스 분위기 속에서 수행하지만, 이는 흑연화 시에 원료가 분위기 가스와 반응하는 것을 방지하는 것이다. 불활성 가스로서는 아르곤 가스, 헬륨 가스 등을 들 수 있다. 또한 감압하의 흑연화에 있어서는 상기 불활성 가스 공존하의 분위기가 바람직하다.

[0120] 흑연질 재료의 물성은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 이하의 물성을 갖는 것이 바람직하다.

[0121] 흑연의 이론 밀도는 2.27 g/cm^3 이지만, 본 발명의 제조 방법에 있어서 사용되는 흑연질 재료의 진밀도는 2.15 g/cm^3 이상이고, 바람직하게는 2.17 g/cm^3 이상이며, 더욱더 바람직하게는 2.20 g/cm^3 이상이다. 진밀도가 큰 경우, 전지 용적당 에너지 밀도를 높일 수 있기 때문이다.

[0122] 흑연질 재료의, 광각 X선 회절법으로부터 브래그식을 이용하여 산출되는 (002)면의 평균 면 간격 d_{002} 는 바람직하게는 $0.336\sim 0.345 \text{ nm}$ 이고, 보다 바람직하게는 $0.336\sim 0.344 \text{ nm}$ 이며, 더욱더 바람직하게는 $0.337\sim 0.342 \text{ nm}$ 이다. d_{002} 가 0.350 nm 를 초과하는 흑연질 재료는, 방전 곡선의 평탄성(平坦性)이 악화될 수 있다.

[0123] 흑연질 재료의, c축 방향의 결정자의 크기 $L_{c(002)}$ 는 바람직하게는 15 nm 를 초과하고 50 nm 이하이며, 보다 바람직하게는 15 nm 를 초과하고 40 nm 이하이며, 더욱더 바람직하게는 $20\sim 40 \text{ nm}$ 이다. $L_{c(002)}$ 가 50 nm 를 초과하는 것과 같은 흑연 구조의 발달된 흑연질 재료를 음극 재료로서 이용한 이차전지에 있어서는 활물질의 도프 및 탈도프에 의한 흑연질 물질의 붕괴나 전해액의 분해가 발생하기 쉬워서 바람직하지 않다.

[0124] 흑연질 재료의, 질소 흡착 BET 3점법에 의해 구해지는 비표면적은 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 바람직하게는 $0.7 \text{ m}^2/\text{g}\sim 9.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 보다 바람직하게는 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}\sim 9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 너무 작은 비표면적에서는, 탄소질 재료에 대한 리튬 이온의 흡착량이 적어져서, 비수 전해질 이차전지의 충전 용량이 적어질 수 있다. 너무 높은 비표면적에서는, 리튬 이온이 탄소질 재료의 표면에서 반응하여, 리튬 이온의 이용 효율이 낮아질 수 있다.

[0125] 흑연질 재료의 평균 입자 지름(D_{v50})은 바람직하게는 $3\sim 30 \mu\text{m}$ 이다. 평균 입자 지름이 너무 작으면, 미분이 증가하여, 흑연질 재료의 비표면적이 증가한다. 그 결과, 흑연질 재료와 전해액의 반응성이 높아지고, 불가역 용량이 증가하여, 양극의 용량이 소용없게 되는 비율이 증가할 수 있다. 흑연질 재료의 평균 입자 지름은 보다 바람직하게는 $4 \mu\text{m}$ 이상, 특히 바람직하게는 $5 \mu\text{m}$ 이상이다. 평균 입자 지름이 $30 \mu\text{m}$ 이하인 경우, 입자 내에서의 리튬의 확산 자유 행정이 적고, 급속한 충방전이 가능해져서 바람직하다. 평균 입자 지름의 상한으로서는 $30 \mu\text{m}$ 이하가 바람직하지만, 보다 바람직하게는 $19 \mu\text{m}$ 이하이고, 더욱더 바람직하게는 $17 \mu\text{m}$ 이하이며, 더욱더 바람직하게는 $16 \mu\text{m}$ 이하, 가장 바람직하게는 $15 \mu\text{m}$ 이하이다.

[0126] (혼합비)

[0127] 본 발명의 혼합 공정에서의 상기 난흑연화성 탄소질 재료와 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료와의 혼합비는 본 발명의 효과가 얻어지는 한 한정되는 것은 아니지만, 난흑연화성 탄소질 재료는 얻어지는 혼합 음극 재료의 총질량에 대하여 20질량%~80질량%이고, 바람직하게는 25질량%~75질량%이며, 더욱더 바람직하게는 30질량%~70질량%이다. 이흑연화성 탄소질 재료는 얻어지는 혼합 음극 재료의 총질량에 대하여 20질량%~80질량%이고, 바람직하게는 25질량%~75질량%이며, 더욱더 바람직하게는 30질량%~70질량%이다. 흑연질 재료는 얻어지는 혼합 음극 재료의 총질량에 대하여 20질량%~80질량%이고, 바람직하게는 25질량%~75질량%이며, 더욱더 바람직하게는 30질량%~70질량%이다.

[0128] (1-2) 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법 (B)

[0129] 《소성 공정(1)》

[0130] 상기 제조 방법 (B)에서의 소성 공정(1)에 있어서는 비표면적 $100\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 난흑연화성 탄소 전구체와 휘발성 유기물과의 혼합물을 $800\sim 1400^\circ\text{C}$ 의 불활성 가스 분위기하에서 소성한다.

[0131] 《난흑연화성 탄소 전구체》

[0132] 본 발명의 제조 방법 (B)에 있어서, 분쇄 후의 난흑연화성 탄소 전구체의 비표면적은 $100\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 바람직하게는 $200\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 예를 들어 $200\sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 비표면적이 너무 작으면, 후술하는 소성 공정을 거쳐도 난흑연화성 탄소질 재료의 미세 구멍을 충분히 저감하지 못할 수 있고, 난흑연화성 탄소질 재료의 흡습성이

저하되기 어려워질 수 있다. 난흑연화성 탄소질 재료에 수분이 존재하면, 전해액의 가수 분해에 수반하는 산의 발생이나 물의 전기 분해에 의한 가스 발생이 문제를 일으킬 수 있다. 또한, 공기 분위기하에서 난흑연화성 탄소질 재료의 산화가 진행되어, 전지 성능이 크게 변화할 수도 있다. 비표면적이 너무 커지면, 후술하는 소성 공정을 거쳐도 탄소질 재료의 비표면적이 작아지지 않아, 비수 전해질 이차전지의 리튬 이온의 이용 효율이 저하될 수 있다. 난흑연화성 탄소 전구체의 비표면적은 기상 탈회 온도의 제어에 의해 조정하는 것이 가능하다. 그리고, 본 명세서에 있어서, 비표면적은 BET법(질소 흡착 BET 3점법)에 의해 정해지는 비표면적(BET 비표면적)을 의미한다. 구체적으로는 후술하는 방법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0133] 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법 (B)에서 사용하는 난흑연화성 탄소 전구체는, 상기한 바와 같이, 비표면적이 $100\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 그 이외의 난흑연화성 탄소 전구체의 특징 및 조정 방법 등은 한정되는 것은 아니지만, 실질적으로 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법 (A)의 「《난흑연화성 탄소질 전구체》」란에 기재된 난흑연화성 탄소 전구체와 동일할 수도 있다.

[0134] 《휘발성 유기물》

[0135] 본 발명의 제조 방법 (B)에 있어서 사용되는 휘발성 유기물은 실질적으로 상기 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법 (A)의 「《휘발성 유기물》」란에 기재된 휘발성 유기물을 이용할 수 있다.

[0136] 《소성》

[0137] 본 발명의 제조 방법 (B)에서의 소성은 비표면적 $100\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ 의 난흑연화성 탄소 전구체를 이용하는 한 실질적으로 상기 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법 (A)의 「《소성》」란의 기재에 따라 수행할 수 있다.

[0138] 《난흑연화성 탄소질 재료》

[0139] 본 발명의 제조 방법 (B)에 있어서 사용되는 난흑연화성 탄소질 재료는 비표면적 $100\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ 의 난흑연화성 탄소 전구체를 소성하여 얻어진 것인 한 실질적으로 상기 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법 (A)의 「《난흑연화성 탄소질 재료》」란에 기재된 난흑연화성 탄소질 재료와 동일한 것일 수도 있다.

[0140] 《혼합 공정(2)》

[0141] 본 발명의 제조 방법 (B)에서의 혼합 공정(2)은 실질적으로 상기 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법 (A)의 「《혼합 공정(2)》」란의 기재에 따라 수행할 수 있다.

[0142] [2] 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료

[0143] 본 발명의 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료는 난흑연화성 탄소질 재료와 이흑연화성 탄소질 재료 및/또는 흑연질 재료를 포함하는 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료로서, 광각 X선 회절법에 있어서 브래그식을 이용하여 산출되는, 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 (002)면의 평균 면 간격 d_{002} 가 $0.38\sim0.40\text{ nm}$ 의 범위에 있고, 질소 흡착 BET 3점법에 의해 구한 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 비표면적이 $1\sim10\text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위에 있고, 그리고 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 난흑연화성 탄소질 재료의 탄소 전구체의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값과 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값과의 차가 $50\sim84\text{ cm}^{-1}$ 이다. 본 발명의 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료는 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 본 발명의 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 제조 방법 (A) 또는 (B)에 의해 제조할 수 있다.

[0144] 본 발명의 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의, 질소 흡착 BET 3점법에 의해 구해지는 비표면적은 특별히 한정되는 것은 아니지만, $1\text{ m}^2/\text{g}\sim10\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 바람직하게는 $1.2\text{ m}^2/\text{g}\sim9.5\text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 보다 바람직하게는 $1.4\text{ m}^2/\text{g}\sim9.0\text{ m}^2/\text{g}$ 이다.

[0145] 본 발명의 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 진밀도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 $1.45\sim2.10\text{ g}/\text{cm}^3$ 이고, 보다 바람직하게는 $1.50\sim2.05\text{ g}/\text{cm}^3$ 이며, 더욱더 바람직하게는 $1.50\sim2.00\text{ g}/\text{cm}^3$ 이다.

[0146] 본 발명의 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료의 평균 입자 지름(D_{v50})은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 $3\sim30\text{ }\mu\text{m}$ 이다. 평균 입자 지름의 하한은 보다 바람직하게는 $4\text{ }\mu\text{m}$ 이상, 특히 바람직하게는 $5\text{ }\mu\text{m}$

m 이상이다. 평균 입자 지름의 상한은 보다 바람직하게는 19 μm 이하이고, 더욱더 바람직하게는 17 μm 이하이며, 더욱더 바람직하게는 16 μm 이하, 가장 바람직하게는 15 μm 이하이다.

[0147] (난흑연화성 탄소질 재료)

[0148] 본 발명의 비수 전해질 이차전지용 혼합 음극 재료에 포함되는 난흑연화성 탄소질 재료의 (002)면의 평균 면 간격 d_{002} 는 광각 X선 회절법에 있어서 브래그식을 이용하여 산출되고, 0.38~0.40 nm의 범위에 있다. 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 질소 흡착 BET 3점법에 의해 구한 비표면적은 1~10 m^2/g 의 범위에 있다. 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 난흑연화성 탄소 전구체의 라만 스펙트럼에 있어서 관찰되는 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값과 상기 난흑연화성 탄소질 재료의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값과의 차가 50~84 cm^{-1} 이고, 보다 바람직하게는 55 cm^{-1} ~83 cm^{-1} 이며, 더욱더 바람직하게는 60 cm^{-1} ~80 cm^{-1} 이다.

[0149] (밀도 구배관법에 의한 진밀도에 의한 탄소질 재료의 분리)

[0150] 본 발명의 혼합 음극 재료(탄소재 혼합물)에 포함되는 난흑연화성 탄소질 재료, 이흑연화성 탄소질 재료 및 흑연질 재료는 밀도 구배관법에 의한 진밀도에 의해 분리할 수 있다. 구체적으로는, 탄소 함유-밀도의 시험 방법(JISR7603-1999)의 밀도 구배관법에 준거하여 조작을 수행하여, 탄소재 혼합물에 포함되는 비흑연화성 탄소(이흑연화성 탄소질 재료 및 흑연질 재료)를 분리하고, 측정된 진밀도로부터 그들을 동정(同定)할 수 있다.

[0151] 또한, 바인더 등을 포함하여 성형된 비수 전해질 이차전지용 음극으로부터 탄소질 재료를 분리하고, 마찬가지로 밀도 구배관법에 의한 진밀도에 의해 난흑연화성 탄소질 재료, 이흑연화성 탄소질 재료 및 흑연질 재료를 분리하는 것이 가능하다.

[0152] [3] 비수 전해질 이차전지용 음극

[0153] 《음극 전극의 제조》

[0154] 본 발명의 혼합 음극 재료를 이용하는 음극 전극은 탄소질 재료에 결합제(바인더)를 첨가하고 적당한 용매를 적당량 첨가, 혼련하여 전극 합제로 한 후에, 금속판 등으로 이루어지는 집전판에 도포·건조 후, 가압 성형함으로써 제조할 수 있다. 본 발명의 혼합 음극 재료를 이용함으로써 특히 도전 조제를 첨가하지 않아도 높은 도전성을 갖는 전극을 제조할 수 있지만, 더욱더 높은 도전성을 부여(賦與)하는 것을 목적으로 필요에 따라 전극 합제를 조제 시에, 도전 조제를 첨가할 수 있다. 도전 조제로서는 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본 나노파이버, 카본 나노튜브, 또는 카본파이버 등을 이용할 수 있고, 첨가량은 사용하는 도전 조제의 종류에 따라 상이하지만, 첨가하는 양이 너무 적으면 기대하는 도전성이 얻어지지 않으므로 바람직하지 않고, 너무 많으면 전극 합제 중의 분산이 나빠지므로 바람직하지 않다. 이러한 관점에서, 첨가하는 도전 조제의 바람직한 비율은 0.5~15중량%(여기서, 활물질(혼합 음극 재료)량+바인더량+도전 조제량=100중량%로 한다)이며, 더욱더 바람직하게는 0.5~7중량%, 특히 바람직하게는 0.5~5중량%이다. 결합제로서는 PVDF(폴리불화비닐리덴), 폴리테트라플루오로에틸렌 및 SBR(스티렌·부타디엔·고무)와 CMC(카복시메틸셀룰로오스)와의 혼합물 등의 전해액과 반응하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 그 중에서도 PVDF는 활물질 표면에 부착된 PVDF가 리튬 이온 이동을 저해하는 경우가 적어서 양호한 입출력 특성을 얻기 위해 바람직하다. PVDF를 용해하여 슬러리를 형성하기 위해서 N-메틸피롤리돈(NMP) 등의 극성 용매가 바람직하게 이용되지만, SBR 등의 수성 에멀전이나 CMC를 물에 용해하여 이용할 수도 있다. 결합제의 첨가량이 너무 많으면, 얻어지는 전극의 저항이 커지기 때문에, 전지의 내부 저항이 커져서 전지 특성을 저하시키므로 바람직하지 않다. 또한, 결합제의 첨가량이 너무 적으면, 음극 재료 입자 상호 및 집전재와의 결합이 불충분해져서 바람직하지 않다. 결합제의 바람직한 첨가량은 사용하는 바인더의 종류에 따라 상이하지만, PVDF계 바인더에서는 바람직하게는 3~13중량%이며, 더욱더 바람직하게는 3~10중량%이다. 한편, 용매에 물을 사용하는 바인더에서는 SBR와 CMC와의 혼합물 등 복수의 바인더를 혼합하여 사용하는 경우가 많고, 사용하는 전체 바인더의 총량으로서 0.5~5중량%가 바람직하고, 더욱더 바람직하게는 1~4중량%이다. 전극 활물질층은 집전판의 양면에 형성하는 것이 기본이지만, 필요에 따라 한 면일 수도 있다. 전극 활물질층이 두꺼울수록 집전판이나 세퍼레이터 등이 적어도 되므로 고용량화에는 바람직하지만, 대극(對極)과 마주보는 전극 면적이 넓을수록 입출력 특성의 향상에 유리하기 때문에 활물질층이 너무 두꺼우면 입출력 특성이 저하되므로 바람직하지 않다. 바람직한 활물질층(한 면당)의 두께는 한정되는 것은 아니고 10~1000 μm 의 범위 내이지만, 바람직하게는 10~80 μm 이며, 더욱더 바람직하게는 20~75 μm , 특히 바람직하게는 20~60 μm 이다.

- [0155] 음극 전극은 통상 집전체를 갖는다. 음극 집전체로서는, 예를 들어 SUS, 구리, 니켈 또는 카본을 이용할 수 있고, 그 중에서도 구리 또는 SUS가 바람직하다.
- [0156] [4] 비수 전해질 이차전지
- [0157] 본 발명의 혼합 음극 재료를 이용하여 비수 전해질 이차전지의 음극을 형성한 경우, 양극 재료, 세퍼레이터, 전해액 등 전지를 구성하는 다른 재료는 특별히 한정되지 않고 비수 용매 이차전지로서 종래 사용되거나, 또는 제안되어 있는 각종 재료를 사용하는 것이 가능하다.
- [0158] (양극 전극)
- [0159] 양극 전극은 양극 활물질을 포함하고, 추가로 도전 조제, 바인더, 또는 그 양쪽을 포함할 수도 있다. 양극 활물질층에서의 양극 활물질과 다른 재료와의 혼합비는 본 발명의 효과가 얻어지는 한 한정되는 것은 아니고, 적절히 결정할 수 있다.
- [0160] 양극 활물질은 양극 활물질을 한정하지 않고 이용할 수 있다. 예를 들어, 층상 산화물계(LiMO_2 로 표시되는 것으로, M은 금속: 예를 들어, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , 또는 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (여기서, x, y, z는 조성비를 나타낸다)), 올리빈계(LiMPO_4 로 표시되고, M은 금속: 예를 들어, LiFePO_4 등), 스피넬계(LiM_2O_4 로 표시되고, M은 금속: 예를 들어, LiMn_2O_4 등)의 복합 금속 칼코겐 화합물을 들 수 있고, 이들 칼코겐 화합물을 필요에 따라 혼합할 수도 있다.
- [0161] 또한, 코발트산리튬의 코발트의 일부를 니켈과 망간으로 치환하고, 코발트, 니켈, 망간 3개를 사용함으로써 재료의 안정성을 높인 삼원계[$\text{Li}(\text{Ni-Mn-Co})\text{O}_2$]나 상기 삼원계 망간 대신에 알루미늄을 사용하는 NCA계 재료[$\text{Li}(\text{Ni-Co-Al})\text{O}_2$]가 알려져 있고, 이들 재료를 사용할 수 있다.
- [0162] 양극 전극은 추가로 도전 조제 및/또는 바인더를 포함할 수 있다. 도전 조제로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(Ketjen black), 또는 카본 파이버를 들 수 있다. 도전 조제의 함유량은 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 0.5~15중량%이다. 또한, 바인더로서는, 예를 들어 PTFE 또는 PVDF 등의 불소 함유 바인더를 들 수 있다. 도전 조제의 함유량은 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 0.5~15중량%이다. 또한, 양극 활물질층의 두께는 한정되지 않지만, 예를 들어 10~1000 μm 의 범위 내이다.
- [0163] 양극 활물질층은 통상 집전체를 갖는다. 음극 집전체로서는, 예를 들어 SUS, 알루미늄, 니켈, 철, 티타늄 및 카본을 이용할 수 있고, 그 중에서도 알루미늄 또는 SUS가 바람직하다.
- [0164] (전해액)
- [0165] 이들 양극과 음극의 조합에서 이용되는 비수 용매형 전해액은 일반적으로 비수 용매에 전해질을 용해함으로써 형성된다. 비수 용매로서는, 예를 들어 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, γ -부틸락톤, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 솔폴란, 또는 1, 3-디옥솔란 등의 유기 용매의 1종 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 또한, 전해질로서는 LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , LiCl , LiBr , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, 또는 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 등이 이용된다. 이차전지는 일반적으로 상기와 같이 하여 형성한 양극층과 음극층을 필요에 따라 부직포, 기타 다공질 재료 등으로 이루어지는 투액성(透液性) 세퍼레이터를 개재시켜 대향시켜 전해액 속에 침지시킴으로써 형성된다. 세퍼레이터로서는 이차전지에 통상 이용되는 부직포, 기타 다공질 재료로 이루어지는 투과성 세퍼레이터를 이용할 수 있다. 혹은 세퍼레이터 대신에, 혹은 세퍼레이터와 함께, 전해액을 함침시킨 폴리머 겔(polymer gel)로 이루어지는 고체 전해질을 이용할 수도 있다.
- [0166] **실시예**
- [0167] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이들은 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [0168] 또한, 이하에 탄소 전구체, 휘발성 유기물, 탄소질 재료 및 혼합 음극 재료 등의 물성값의 측정법을 기재하지만, 실시예를 포함하여, 본 명세서 중에 기재하는 물성값은 이하의 방법에 의해 구한 값에 근거하는 것이다.
- [0169] (질소 흡착법에 의한 비표면적 측정)

[0170] 이하에 BET의 식으로부터 유도된 근사식을 기재한다.

[0171] [수 1]

$$p/[v(p_0 - p)] = (1/v_m c) + [(c - 1)/v_m c](p/p_0)$$

[0173] 상기 근사식을 이용하여, 액체 질소 온도에서의, 질소 흡착에 의한 3점법에 의해 v_m 을 구하고, 다음 식에 의해 시료의 비표면적을 계산했다.

[0174] [수 2]

$$\text{비표면적} = \left(\frac{v_m N a}{22400} \right) \times 10^{-18}$$

[0175]

[0176] 이때, v_m 은 시료 표면에 단분자층(單分子層)을 형성하는 데 필요한 흡착량(cm^3/g), v 는 실측되는 흡착량(cm^3/g), p_0 은 포화 증기압, p 는 절대압, c 는 상수(定數)(흡착열을 반영), N 은 아보가드로 수 6.022×10^{23} , $a(\text{nm}^2)$ 는 흡착질 분자가 시료 표면에서 차지하는 면적(분자 점유 단면적)이다.

[0177] 구체적으로는, 일본 벨(BELL)사 제품 「BELL Sorb Mini」를 이용하여, 이하와 같이 하여 액체 질소 온도에서의 탄소 재료에 대한 질소의 흡착량을 측정했다. 입자 지름 약 5~50 μm 로 분쇄한 탄소 재료를 시료관에 충전하고, 시료관을 -196°C 로 냉각한 상태에서 일단 감압하고, 그 후 소망의 상대압으로 탄소 재료에 질소(순도 99.999%)를 흡착시킨다. 각 소망의 상대압으로 평형압에 이르렀을 때의 시료에 흡착한 질소량을 흡착 가스량 v 로 했다.

[0178] (X선 회절법에 의한 평균 층 면 간격 d_{002} 측정)

[0179] 「가부시키가이샤리가쿠 제품 MiniFlexII」를 이용하여 탄소질 재료 분말을 시료 홀더에 충전하고, Ni 필터에 의해 단색화한 $\text{CuK}\alpha$ 선을 선원(線源)으로 하여, X선 회절 도형을 얻었다. 회절 도형의 피크 위치는 중심법(회절선의 중심 위치를 구하고, 이것에 대응하는 2θ 값으로 피크 위치를 구하는 방법)에 의해 구하고, 표준 물질 용 고순도 실리콘 분말의 (111)면의 회절 피크를 이용하여 보정했다. $\text{CuK}\alpha$ 선의 파장을 0.15418 nm로 하고, 이하에 기재하는 브래그의 공식에 의해 d_{002} 를 산출했다.

[0180] [수 3]

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{브래그의 공식})$$

[0181]

[0182] (라만 스펙트럼)

[0183] 가부시키가이샤호리마세이사쿠쇼 제품, LabRAM ARAMIS를 이용하고 레이저 파장 532 nm의 광원을 이용하여, 라만 스펙트럼을 측정했다. 시험은 각 샘플에 있어서 무작위로 3곳의 입자를 샘플링하고, 추가로 샘플링한 각 입자 내로부터 2곳에 대하여 측정했다. 측정 조건은 파장 범위 50~2000 cm^{-1} , 적산 회수 1000회이며, 총 6곳의 평균 값을 계측값으로서 산출했다.

[0184] 반값폭은 상기 측정 조건으로 얻어진 스펙트럼에 대하여, D밴드(1360 cm^{-1} 부근)와 G밴드(1590 cm^{-1} 부근)의 피크 분리를 가우스 함수로 피팅하여 실시한 후, 측정했다.

[0185] (잔탄올의 측정)

[0186] 잔탄올은 시료를 불활성 가스 속에서 강열한 후의 강열 잔분의 탄소량을 정량함으로써 측정했다. 강열은 휘발성 유기물 대략 1 g(이 정확한 중량을 $W_1(\text{g})$ 로 한다)을 도가니에 넣고, 1분간 20 L의 질소를 흘려 보내면서 도가니를 전기로에서 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 승온 속도로 상온에서 800°C 까지 승온하고, 그 후 800°C 에서 1시간 강열했다. 이때의 잔존물을 강열 잔분으로 하고, 그 중량을 $W_2(\text{g})$ 로 했다.

[0187] 이어서, 상기 강열 잔분에 대하여, JIS M8819에 규정된 방법에 준거하여 원소 분석을 수행하고, 탄소의 중량 비

을 $P_1(\%)$ 을 측정했다. 잔탄을 $P_2(\%)$ 는 이하의 식에 의해 산출했다.

[수 4]

$$P_2 = P_1 \times \frac{W_2}{W_1}$$

(부탄올법에 의한 진밀도)

JIS R7212에 규정된 방법에 준거하여, 부탄올을 이용하여 측정했다. 개요를 이하에 기재한다.

내용적 약 40 mL의 측관 부착 비중병(比重瓶)의 질량(m_1)을 정확하게 잰다. 그 후, 그 저부에 시료를 약 10 mm의 두께가 되도록 평평하게 넣은 후, 그 질량(m_2)을 정확하게 잰다. 이것에 1-부탄올을 조용하게 가하여 바닥에서 20 mm 정도의 깊이로 한다. 그 후, 비중병에 가벼운 진동을 가하여, 큰 기포의 발생이 없어진 것을 확인한 후, 진공 데시케이터 속에 넣어 서서히 배기하여 2.0~2.7 kPa로 한다. 그 압력으로 20분 이상 유지하고, 기포 발생이 멈춘 후, 꺼내고, 추가로 1-부탄올로 채우고, 뚜껑을 닫아 항온 수조($30 \pm 0.03^\circ\text{C}$ 로 조절되어 있는 것)에 15분 이상 담그어 1-부탄올의 액면을 표선에 맞춘다. 그 후, 이것을 꺼내어 외부를 잘 닦고, 실온까지 냉각한 후, 질량(m_4)을 정확하게 잰다. 그 후, 동일한 비중병에 1-부탄올만을 채우고, 상기와 동일하게 하여 항온 수조에 담그어 표선을 맞춘 후, 질량(m_3)을 잰다. 또한, 사용 직전에 비등시켜 용해한 기체를 제거한 증류수를 비중병에 담그고, 이전과 동일하게 항온 수조에 담그어 표선을 맞춘 후, 질량(m_5)을 잰다. 진밀도(ρ_B)는 다음 식에 의해 계산한다.

[수 5]

$$\rho_{Bt} = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_1 - (m_4 - m_3)} \times \frac{m_3 - m_1}{m_5 - m_1} d$$

(여기서, d는 물의 30°C 에서의 비중(0.9946)이다)

(평균 입자 지름)

시료 약 0.1 g에 대하여, 분산제(양이온계 계면활성제 「SN 웨트 366」(산노푸코사 제품))를 3방울 가하여 시료에 분산제를 배합한다. 그 후, 순수 30 mL를 가하고, 초음파 세척기로 약 2분간 분산시킨 후, 입경 분포 측정기(시마즈세이사쿠쇼 제품 「SALD-3000 J」)로 입경 0.05~3000 μm 의 범위의 입경 분포를 구했다.

얻어진 입경 분포로부터 누적 용적이 50%가 되는 입경으로써 평균 입경 $D_{v50}(\mu\text{m})$ 으로 했다.

(흡습량의 측정)

측정 전에, 음극 재료를 200°C 에서 12시간 진공 건조시키고, 그 후, 이 음극 재료 1 g을 직경 8.5 cm, 높이 1.5 cm의 살레에 가능한 한 얇은 두께가 되도록 퍼트렸다. 온도 25°C , 습도 50%의 일정 분위기로 제어된 항온 항습조 속에 100시간 방치한 후, 항온 항습조로부터 살레를 꺼내어, 칼 피쳐 수분계(미즈비시카가쿠아나리테크/CA-200)를 이용하여 흡습량을 측정했다. 기화실(VA-200)의 온도는 200°C 로 했다.

(활물질의 전극 성능 및 전지 성능 시험)

탄소질 재료 또는 탄소재 혼합물을 이용하여, 이하의 (a)~(g)의 조작을 수행하여 음극 전극 및 비수 전해질 이차전지를 제작하고, 그리고 전극 성능의 평가를 수행했다.

(a) 음극 전극의 제작

탄소질 재료 94중량부, 폴리불화비닐리덴(가부시키가이샤구레하 제품 「KF #9100」) 6중량부에 NMP를 가하여 페이스트상으로 하고, 동박 위에 균일하게 도포했다. 건조한 후, 동박에서 직경 15 mm의 원판상으로 구멍을 뚫어, 이를 프레스하여 전극으로 했다. 그리고, 전극 중의 탄소질 재료의 양은 약 10 mg이 되도록 조정했다.

(b) 시험 전지의 제작

본 발명의 탄소재 혼합물은 비수 전해질 이차전지의 음극 전극을 구성하는 데 적합하지만, 전지 활물질의 방전 용량(탈도프량) 및 불가역 용량(비탈도프량)을, 대극의 성능 편차에 영향을 받지 않고 정밀하게 평가하기 위해,

특성이 안정된 리튬 금속을 대극으로 하고, 상기에서 얻어진 전극을 이용하여 리튬 이차전지를 구성하고, 그 특성을 평가했다.

- [0207] 리튬극의 조제는 Ar 분위기 중의 글로브 박스 속에서 수행했다. 미리 CR2016 사이즈의 코인형 전지용 캔의 바깥 뚜껑에 직경 16 mm의 스테인리스 스틸 망 원반(円盤)을 스폿 용접한 후, 두께 0.8 mm의 금속 리튬 박판을 직경 15 mm의 원반상으로 구멍을 뚫은 것을 스테인리스 스틸 망 원반에 압착하여 전극(대극)으로 했다.
- [0208] 이와 같이 하여 제조한 전극 쌍을 이용하여, 전해액으로서는 에틸렌 카보네이트와 메틸 에틸 카보네이트를 용량비로 3 : 7로 혼합한 혼합 용매에 1.2 mol/L의 비율로 LiPF_6 을 가한 것을 사용하고, 직경 19 mm의 봉규산업 유리섬유제 미세 세공막의 세퍼레이터로서 폴리에틸렌제 개스킷을 이용하여, Ar 글로브 박스 속에서 2016 사이즈의 코인형 비수 전해질계 리튬 이차전지를 조립했다.
- [0209] (c) 전지 용량의 측정
- [0210] 상기 구성의 리튬 이차전지에 대하여, 충방전 시험 장치(도요시스템 제품 「TOSCAT」)를 이용하여 충방전 시험을 수행했다. 탄소극에 대한 리튬의 도프 반응을 정전류 정전압법에 의해 수행하고, 탈도프 반응을 정전류법으로 수행했다. 여기서, 양극에 리튬칼코겐 화합물을 사용한 전지에서는 탄소극에 대한 리튬의 도프 반응이 「충전」이며, 본 발명의 (a)~(b)에서 제작한 시험 전지처럼 대극에 리튬 금속을 사용한 전지에서는 탄소극에 대한 도프 반응을 「방전」이라 부르게 되어, 이용하는 대극에 의해 동일한 탄소극에 대한 리튬의 도프 반응의 호칭이 상이하다. 따라서 여기서는 편의상 탄소극에 대한 리튬의 도프 반응을 「충전」이라고 기술하기로 한다. 반대로 「방전」이란, (a)~(b)에서 제작한 시험 전지에서는 충전 반응이지만, 탄소질 재료로부터의 리튬의 탈도프 반응이므로 편의상 「방전」이라고 기술하기로 한다.
- [0211] 여기서 채용한 충전 방법은 정전류 정전압법이며, 구체적으로는 단자 전압이 50 mV에 이를 때까지 0.5 mA/cm²의 전류 밀도로 정전류 충전을 수행하고, 50 mV에 이른 시점에서 일정 전압의 상태로 충전을 수행하고, 전류값이 20 μA 에 이를 때까지 충전을 계속했다.
- [0212] 충전 종료 후, 30분간 전지 회로를 개방하고, 그 후, 방전을 수행했다. 방전은 0.5 mA/cm²로 정전류 방전을 수행하고, 종지 전압을 1.5 V로 했다. 이때의 방전된 전기량을 방전 용량으로 정의하고, 탄소질 재료 전극의 체적(집전체의 체적을 제외한다)으로 나눈 mAh/cm³를 단위로 하여 체적당 방전 용량을 나타냈다. 특성 측정은 25 °C에서 수행했다. 동일 시료를 이용하여 제작한 시험 전지에 대하여, n=3의 측정값을 평균하여 방전 용량을 결정했다.
- [0213] (d) 입출력 특성 시험 및 사이클 특성 시험용 전지의 제작
- [0214] 양극은 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (우미코레(UMICORE) 제품 Cellcore MX6) 94중량부, 카본 블랙(팀칼(TIMCAL) 제품 Super P) 3중량부, 폴리불화비닐리덴(구레하 제품 KF #7200) 3중량부에 NMP를 가하여 페이스트상으로 하고, 알루미늄 박 위에 균일하게 도포했다. 건조한 후, 도공 전극을 직경 14 mm의 원판상으로 구멍을 뚫고, 이것을 프레스하여 전극으로 했다. 그리고, 전극 중의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 의 양은 약 15 mg이 되도록 조정했다.
- [0215] 음극은, 음극 활물질의 충전 용량의 95%가 되도록 음극 전극 중의 탄소질 재료의 중량을 조정한 이외, 상기 (a)와 동일한 순서로 음극 전극을 제작했다. 그리고, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 의 용량을 165 mAh/g으로 하여 계산하고, 1C(C는 시간율을 나타낸다)를 2.475 mA로 했다.
- [0216] 이렇게 하여 조제한 전극 쌍을 이용하여, 전해액으로서는 에틸렌 카보네이트와 메틸 에틸 카보네이트를 용량비로 3 : 7로 혼합한 혼합 용매에 1.2 mol/L의 비율로 LiPF_6 을 가한 것을 사용하고, 직경 17 mm의 봉규산업 유리섬유제 미세 세공막의 세퍼레이터로서 폴리에틸렌제 개스킷을 이용하여, Ar 글로브 박스 속에서 2032 사이즈의 코인형 비수 전해질계 리튬 이차전지를 조립했다.
- [0217] (e) 50% 충전 상태의 입출력 시험 및 직류 저항값 시험
- [0218] 상기 (d)의 구성인 비수 전해질 이차전지에 대하여, 충방전 시험기(도요시스템 제품 「TOSCAT」)를 이용하여 전지 시험을 수행했다. 먼저 에이징을 수행한 후, 50% 충전 상태에서 입출력 시험 및 직류 저항값 시험을 개시했다. 이하에 에이징 순서 (e-1)~(e-3)을 나타낸다.
- [0219] 에이징 순서 (e-1)
- [0220] 정전류 정전압법을 이용하여, 전지 전압이 4.2 V가 될 때까지는 C/10의 전류값으로 정전류 충전을 수행하고, 그

후, 전지 전압을 4.2 V로 유지하도록(정전압으로 유지하면서) 전류값을 감쇠시켜, 전류값이 C/100 이하가 될 때까지 충전을 계속했다. 충전 종료 후, 30분간 전지 회로를 개방했다.

- [0221] 에이징 순서 (e-2)
- [0222] 전지 전압이 2.75 V에 이를 때까지 C/10의 정전류값으로 방전을 수행했다. 방전 종료 후, 30분간 전지 회로를 개방했다.
- [0223] 불가역 용량은 상기 에이징 순서 (e-1)의 충전 용량과 에이징 순서 (e-2)의 방전 용량과의 차로부터 계산했다.
- [0224] 에이징 순서 (e-3)
- [0225] 에이징 순서 (e-1)~(e-2)를 추가로 2회 반복했다.
- [0226] 에이징 종료 후, 정전류 정전압법을 이용하여 전지 전압이 4.2 V가 될 때까지는 1C의 전류값으로 정전류 충전을 수행하고, 그 후, 전지 전압을 4.2 V로 유지하도록(정전압으로 유지하면서) 전류값을 감쇠시켜 전류값이 C/100 이하가 될 때까지 충전을 계속했다. 방전은 전지 전압이 2.75 V에 이를 때까지 전류값을 1C로 1회 수행했다. 충전 종료 후, 30분간 전지 회로를 개방했다. 그 후, 전지 전압이 2.75 V에 이를 때까지 1C의 정전류값으로 방전을 수행하고, 이때의 방전 용량을 방전 용량 100%로 했다.
- [0227] 입출력 시험 및 직류 저항값 시험은 마츠시타덴치코교 헤이세이 17년도~헤이세이 18년도 NEDO 성과 보고서 연료 전지 자동차 등 용(燃料電池自動車等用) 리튬 전지 기술 개발 차재용 리튬 전지 기술 개발(고입출력·장수명 리튬 이온 전지의 기술 개발)의 3)-1을 참고로 수행했다. 이하에 입출력 시험 및 직류 저항값 시험 순서 (e-4)~(e-7)을 나타낸다.
- [0228] 입출력 시험 및 직류 저항값 시험 순서 (e-4)
- [0229] 상기 방전 용량에 대한 50%의 충전 상태에 있어서, 1C의 전류값으로 방전을 10초간 수행한 후, 10분간 전지 회로를 개방했다.
- [0230] 입출력 시험 및 직류 저항값 시험 순서 (e-5)
- [0231] 1C의 전류값으로 충전을 10초간 수행한 후, 10분간 전지 회로를 개방했다.
- [0232] 입출력 시험 및 직류 저항값 시험 순서 (e-6)
- [0233] 입출력 시험 순서 (e-4)와 (e-5)에서의 충방전의 전류값을 2C, 3C로 변경하고, 동일하게 입출력 시험 순서 (e-4)~(e-5)를 실시했다.
- [0234] 입출력 시험 및 직류 저항값 시험 순서 (e-7)
- [0235] 충전 측에 있어서 10초째의 전압을 각 전류값에 대하여 플롯하고, 최소 이승법(最小二乘法)에 의해 근사 직선을 얻었다. 이 근사 직선을 외삽(外挿)하여 충전 측의 상한 전압을 4.2 V로 했을 때의 전류값을 산출했다.
- [0236] 입출력 시험 및 직류 저항값 시험 순서 (e-8)
- [0237] 얻어진 전류값(A)과 상한 전압(V)의 곱을 입력값(W)으로 하고, 양극 및 음극의 체적(양쪽의 집전체의 체적을 제외한다)으로 나눈 W/cm²를 단위로 하여 체적당 입력값을 나타냈다.
- [0238] 입출력 시험 및 직류 저항값 시험 순서 (e-9)
- [0239] 마찬가지로, 방전 측에 있어서 10초째의 전압을 각 전류값에 대하여 플롯하고, 최소 이승법에 의해 근사 직선을 얻었다. 이 근사 직선을 외삽하여 방전 측의 하한 전압을 2.75 V로 했을 때의 전류값을 산출했다.
- [0240] 입출력 시험 및 직류 저항값 시험 순서 (e-10)
- [0241] 얻어진 전류값(A)과 하한 전압(V)의 곱을 출력값(W)으로 하고, 양극 및 음극의 체적(양쪽의 집전체의 체적을 제외한다)으로 나눈 W/cm²를 단위로 하여 체적당 출력값을 나타냈다.
- [0242] 입출력 시험 및 직류 저항값 시험 순서 (e-11)
- [0243] 방전 측에 있어서 전류 인가 정지부터 10분 후까지의 전압차를 각 전류값에 대하여 플롯하고, 최소 이승법에 의해 근사 직선을 얻었다. 이 근사 직선의 기울기를 직류 저항값(Ω)으로 했다.

- [0244] (f) 보존 전후의 불가역 용량 및 직류 저항값 변화율의 측정
- [0245] 상기 (d)에서 제작한 음극을 온도 25℃, 습도 50%의 일정 분위기로 제어한 항온 항습조 속에 7일간(168시간) 방치한 후, 항온 항습조에서 꺼내어 상기 (d)~(e)와 동일한 순서로 평가용 전지의 제작 및 직류 저항값 시험을 수행했다. 보존 후의 직류 저항값을 보존 전의 직류 저항값으로 나누어 보존 전후의 직류 저항 변화율(%)로 했다. 또한, (e-1) 및 (e-2)에서 얻어진 충전 용량과 방전 용량의 차로부터 불가역 용량을 계산했다. 보존 후의 불가역 용량을 보존 전의 불가역 용량으로 나누어 보존 전후의 불가역 용량 변화율(%)로 했다.
- [0246] (g) 사이클 특성의 평가
- [0247] $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극과의 조합 전지에서의, 50℃에서 100 사이클 후의 초회 방전량(初回放電量)에 대한 용량 유지율(%)로서 구했다.
- [0248] 평가용 전지는 상기 (d)와 동일한 순서로 제작했다.
- [0249] 상기 (d)의 구성인 비수 전해질 이차전지에 대하여, 충방전 시험기(도요시스템 제품 「TOSCAT」)를 이용하여 전지 시험을 수행했다. 먼저 에이징을 수행한 후, 사이클 특성 시험을 개시했다. 이하에 에이징 순서 (g-1)~(g-5)를 나타낸다.
- [0250] 에이징 순서 (g-1)
- [0251] 정전류 정전압법을 이용하여, 전지 전압이 4.1 V가 될 때까지는 C/20의 전류값으로 정전류 충전을 수행하고, 그 후, 전지 전압을 4.1 V로 유지하도록(정전압으로 유지하면서) 전류값을 감쇠시켜, 전류값이 C/100 이하가 될 때까지 충전을 계속했다. 충전 종료 후, 30분간 전지 회로를 개방했다.
- [0252] 에이징 순서 (g-2)
- [0253] 전지 전압이 2.75 V에 이를 때까지 C/20의 정전류값으로 방전을 수행했다. 방전 종료 후, 30분간 전지 회로를 개방했다.
- [0254] 에이징 순서 (g-3)
- [0255] 에이징 순서 (g-1)의 전지 전압을 4.2 V로, (g-1)과 (g-2)의 전류값을 C/20에서 C/5로 변경하고, (g-1)~(g-2)를 2회 반복했다.
- [0256] 에이징 종료 후, 정전류 정전압법을 이용하여 전지 전압이 4.2 V가 될 때까지는 1C의 전류값으로 정전류 충전을 수행하고, 그 후, 전지 전압을 4.2 V로 유지하도록(정전압으로 유지하면서) 전류값을 감쇠시켜, 전류값이 C/100 이하가 될 때까지 충전을 계속했다. 방전은 전지 전압이 2.75 V에 이를 때까지 전류값을 1C로 1회 수행했다. 충전 종료 후, 30분간 전지 회로를 개방했다. 그 후, 전지 전압이 2.75 V에 이를 때까지 1C의 정전류값으로 방전을 수행했다.
- [0257] 이 충방전 방법을 50℃에서 100 사이클 반복했다. 100 사이클째의 방전 용량을 1 사이클째의 방전 용량으로 나누어 용량 유지율(%)로 했다.
- [0258] (조제예 1)
- [0259] 야자껍질을 파쇄하고, 500℃에서 건류(乾留)하여 입경 2.360~0.850 mm의 야자껍질 차(입경 2.360~0.850 mm의 입자를 98중량% 함유)를 얻었다. 이 야자껍질 차 100 g에 대하여, 염화수소 가스를 1체적% 포함하는 질소 가스를 10 L/분의 유량으로 공급하면서 870℃에서 50분간 기상 탈회 처리를 실시했다. 그 후, 염화수소 가스의 공급만을 정지하고, 질소 가스를 10 L/분의 유량으로 공급하면서 추가로 870℃에서 30분간 기상 탈산 처리를 실시하여 탄소 전구체를 얻었다.
- [0260] 얻어진 탄소 전구체를, 볼 밀을 이용하여 평균 입자 지름 10 μm로 조분쇄(粗粉碎)한 후, 컴팩트 제트 밀(가부시키가이샤세이신키고 제품, 코제트 시스템(Co-Jet system) α-mkIII)을 이용하여 분쇄 및 분급하여 평균 입경 약 6 μm의 탄소 전구체를 얻었다. 얻어진 탄소 전구체의 비표면적은 350 m²/g이었다.
- [0261] 조제한 탄소 전구체 9.1 g과 폴리스티렌 0.9 g(세키스이카세이힌코교가부시키가이샤 제품, 평균 입경 400 μm, 잔탄율 1.2%)을 혼합했다. 이 혼합물 10 g을 흑연제 용기(세로 100 mm, 가로 100 mm, 높이 50 mm)에 넣고, 가부시키가이샤모토야마 제품 고속 승온로 중, 매분 5 L의 질소 유량하, 매분 60℃의 승온 속도로 1290℃까지 승온한 후, 24분간 유지하고, 자연 냉각했다. 로내 온도가 200℃ 이하로 저하된 것을 확인하고, 로 안에서 탄소

질 재료 1을 꺼냈다. 회수된 탄소질 재료 1은 8.1 g이며, 탄소 전구체에 대한 회수율은 89%였다.

(조정에 2)

본 조정예에서는 이흑연화성 탄소질 재료의 조제를 수행했다.

연화점 205℃, H/C 원자비 0.65의 석유계 피치 70 kg과 나프탈렌 30 kg을, 교반 날개 및 출구 노즐이 부착된 내용적 300 L의 내압 용기에 투입하고, 190℃에서 가열 용융 혼합을 수행한 후, 80-90℃로 냉각하고, 내압 용기 속을 질소 가스에 의해 가압하고, 내용물을 출구 노즐로부터 압출하여 직경 약 500 μm의 끈 형상 성형체를 얻었다. 이어서, 이 끈 형상 성형체를 직경(D)과 길이(L)의 비(L/D)가 약 1.5가 되도록 분쇄하고, 얻어진 파쇄물을 93℃로 가열한 0.53중량%의 폴리비닐 알코올(겔화도 88%)을 용해한 수용액 속에 투입하여 교반 분산하고, 냉각하여 구상(球狀) 피치 성형체 슬러리를 얻었다. 대부분의 물을 여과에 의해 제거한 후, 구상 피치 성형체의 약 6배량 중량의 n-헥산으로 피치 성형체 중의 나프탈렌을 추출 제거했다. 이렇게 하여 얻은 다공성 구상 피치를, 유동상을 이용하여, 가열 공기를 통과시키면서 150℃까지 승온하고, 150℃로 1시간 유지하여 산화하여 다공성 구상 산화 피치를 얻었다.

다음에, 산화 피치를 질소 가스 분위기 속(상압)에서 650℃까지 승온하고, 650℃에서 1시간 유지하여 예비 탄소화를 실시하여 탄소 전구체를 얻었다. 얻어진 탄소 전구체를 분쇄하여 평균 입자 지름 약 4 μm의 분말상 탄소 전구체로 했다.

이 분말상 탄소 전구체 10 g을 흑연 보드에 퇴적하고, 직경 100 mm의 횡형 관상로(橫型管狀爐)에 넣어 250℃/h의 속도로 1200℃까지 승온하고, 1200℃에서 1시간 유지하여 이흑연화성 탄소질 재료를 얻었다. 또한, 본소성은 유량 10 L/min의 질소 분위기하에서 수행했다.

소성 전 및 소성 후의 라만 스펙트럼 측정에 의한 1360 cm⁻¹ 부근의 반값폭 및 그들의 차를 표 1에 나타낸다.

(조정에 3)

인조 흑연(상하이산산(上海杉杉) 제품 CMS-G10)을 흑연질 재료로 했다.

(조정에 4)

기상 탈회 처리의 온도를 870℃ 대신에 980℃로 행한 이외는 조정예 1의 조작을 반복하여 탄소질 재료 4를 얻었다. 소성 전 및 소성 후의 라만 스펙트럼 측정에 의한 1360 cm⁻¹ 부근의 반값폭 및 그들의 차를 표 1에 나타낸다.

(조정에 5)

기상 탈회 처리의 온도를 870℃ 대신에 800℃로 행한 이외는 조정예 1의 조작을 반복하여 탄소질 재료 5를 얻었다. 소성 전 및 소성 후의 라만 스펙트럼 측정에 의한 1360 cm⁻¹ 부근의 반값폭 및 그들의 차를 표 1에 나타낸다.

《실시에 1》

조제예 1에서 얻어진 60질량%의 탄소질 재료 1 및 조제예 2에서 얻어진 40질량%의 이흑연화성 탄소질 재료를 유성형(遊星型) 혼련기에 의해 혼합했다. 얻어진 탄소재 혼합물 1을 음극 활물질로서 이용한 시험 전지를 제작했다.

《실시에 2》

조제예 1에서 얻어진 80질량%의 탄소질 재료 1 및 조제예 2에서 얻어진 20질량%의 이흑연화성 탄소질 재료를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1의 조작을 반복하여 탄소재 혼합물 2를 조제하고, 시험 전지를 제작했다.

《실시에 3》

조제예 1에서 얻어진 60질량%의 탄소질 재료 1 및 조제예 3에서 얻어진 40질량%의 흑연질 재료를 유성형 혼련기에 의해 혼합했다. 얻어진 탄소재 혼합물 3을 음극 활물질로서 이용한 시험 전지를 제작했다.

《실시에 4》

조제예 1에서 얻어진 80질량%의 탄소질 재료 1 및 조제예 3에서 얻어진 20질량%의 흑연질 재료를 이용한 것을

제외하고는 실시예 3의 조작을 반복하여 탄소재 혼합물 4를 조제하고, 시험 전지를 제작했다.

[0282] 《비교예 1》

[0283] 조제예 4에서 얻어진 60질량%의 탄소질 재료 4 및 조제예 2에서 얻어진 40질량%의 이흑연화성 탄소질 재료를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1의 조작을 반복하여 탄소재 혼합물을 조제하고, 시험 전지를 제작했다.

[0284] 《비교예 2》

[0285] 조제예 5에서 얻어진 80질량%의 탄소질 재료 5 및 조제예 3에서 얻어진 20질량%의 흑연질 재료를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1의 조작을 반복하여 탄소재 혼합물을 조제하고, 시험 전지를 제작했다.

[0286] [표 1]

	탄소 전구체의 비표면적 (m^2/g)	탄소질 재료의 d_{002} (nm)	탄소질 재료의 비표면적 (m^2/g)	탄소질 재료의 질소 함유량 (wt%)	탄소질 재료의 산소 함유량 (wt%)	소성 전의 반값폭 (cm^{-1})	소성 후의 반값폭 (cm^{-1})	소성 전후의 반값폭의 차 (cm^{-1})
조제예 1	350	0.388	7.3	0.19	0.14	241	176	65
조제예 4	70	0.387	7.5	0.35	0.37	220	176	49
조제예 5	520	0.390	14.2	0.41	0.26	267	182	85

[0287]

[0288] [표 2]

	A	B	혼합비		SSA m ² /g	d ₀₀₂ nm	ρ _{B1} g/cm ³	평균 입자 지름 μm	흡습량 wt%	보존 후의 변화율		방전 용량 mAh/cm ³	출력 W/cm ³	사이클 %
			A	B						불가역 용량	저항값			
실시예 1	조제예 1	조제예 2	60%	40%	8.5	-	1.67	5	0.20	109	111	202	2.8	84
실시예 2	조제예 1	조제예 2	80%	20%	7.9	-	1.58	5	0.10	111	115	179	2.6	88
실시예 3	조제예 1	조제예 3	60%	40%	6.4	-	1.76	8	0.20	107	103	237	2.2	77
실시예 4	조제예 1	조제예 3	80%	20%	6.1	-	1.62	6	0.10	104	100	193	2.3	86
비교예 1	조제예 4	조제예 2	60%	40%	8.7	-	1.67	5	0.56	134	134	189	2.6	82
비교예 2	조제예 5	조제예 3	80%	20%	11.6	-	1.62	5	0.93	147	131	195	1.9	78

[0289]

[0290] 실시예 1~4에서 얻어진 탄소재 혼합물의 음극 전극을 이용한 이차전지는 전극 보존 후의 불가역 용량이 작고, 그리고 직류 저항값도 낮았다. 즉, 뛰어난 에너지 밀도 및 입출력 특성을 나타냈다. 또한, 실시예 1~4에서 얻어진 탄소재 혼합물의 흡습량은 매우 낮고, 뛰어난 것이었다. 또한, 탄소재 혼합물의 음극 전극을 이용한 이차전지는 뛰어난 사이클 특성을 나타냈다. 이에 반해, 탄소 전구체와 탄소질 재료의 1360 cm^{-1} 부근의 피크의 반값폭의 값의 차가 $50\sim 84\text{ cm}^{-1}$ 에 포함되지 않는 조제예 4 및 5의 탄소질 재료를 이용한 비교예 1 및 2에서 얻어진 탄소재 혼합물의 흡습량은 높고, 전극 보존 후의 불가역 용량이 크고, 그리고 직류 저항값도 높았다.

[0291] 산업상 이용 가능성

[0292] 본 발명의 탄소질 재료를 이용한 비수 전해질 이차전지는 양호한 충방전 용량과 함께 산화 열화에 대한 양호한 내성을 갖는다. 따라서, 장수명이 요구되는 하이브리드 자동차(HEV) 및 전기 자동차(EV) 등의 차재 용도에 특히 이용할 수 있다.

[0293] 이상, 본 발명을 특정 양태에 따라 설명했지만, 당업자에게 자명한 변형이나 개량은 본 발명의 범위에 포함된다.