(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0002302
(43) 공개일자 2017년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/133* (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
*H01M 4/587* (2010.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 4/133* (2013.01)
*H01M 10/0525* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0079843
(22) 출원일자 2016년06월27일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2015-129790 2015년06월29일 일본(JP)
JP-P-2015-129802 2015년06월29일 일본(JP)

(71) 출원인
**신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키가이샤**
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14반 1고
(72) 발명자
**코세키 카즈노리**
일본국 치바켄 키사라즈시 츠키지 1반치 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
**윤동열**

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **리튬이온 이차전지용 부극 및 이차전지**

## (57) 요 약

흑연재료의 파괴를 억제함과 함께, 배향성 등을 적절히 제어함으로써, 에너지 환경 문제 해소에 관련된 각종 용도에 적용할 경우에 요구되는 에너지 밀도 및 사이클 특성을 실용상 만족할 수 있는 리튬 이차전지 부극을 제공한다.

집전체상에 부극 활물질층을 가지는 리튬이온 이차전지용 부극으로서, 부극 활물질층이 부극 활물질과 바인더를 포함하고, 부극 활물질이 타원상 당 장단비 0.5 이상의 입자의 비율이 60% 이상의 흑연입자와, 진비중 1.90~2.16g/㎤, 타원상 당 장단비 0.5 미만의 입자의 비율이 60% 이상의 저결정 탄소입자가 95:5~70:30의 질량비로 배합되어서 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지용 부극.

본 발명의 리튬이온 이차전지용 부극은, 부극 활물질층의 피크 강도비 ($I_{110}/I_{004}$)나 공극 주위장이 소정 범위를 만족하는 것이 적합하다.

(52) CPC특허분류
***H01M 4/587*** (2013.01)
*Y02E 60/122* (2013.01)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

집전체상에 부극 활물질층을 가지는 리튬이온 이차전지용 부극으로서, 부극 활물질층이 부극 활물질과 바인더를 포함하고, 부극 활물질이 타원상 당 장단비 0.5 이상의 입자의 비율이 60% 이상의 흑연입자와, 진비중 1.90~2.16g/㎤, 타원상 당 장단비 0.5 미만의 입자의 비율이 60% 이상의 저결정 탄소입자가 95:5~70:30의 질량비로 배합되어서 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지용 부극.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 부극 활물질층의 XRD측정에 의한 흑연입자결정의 (110)면의 피크 강도($I_{110}$)와 (004)면의 피크 강도($I_{004}$)와의 비($I_{110}/I_{004}$)가 0.70~1.10인 리튬이온 이차전지용 부극.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 부극 활물질층 단면의 전자현미경으로 관찰되는 단위면적 당 공극 주위장이 1.30~2.00㎛/㎛$^2$인 리튬이온 이차전지용 부극.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 부극 활물질층의 XRD측정에 의한 흑연입자결정의 (110)면의 피크 강도($I_{110}$)와 (004)면의 피크 강도($I_{004}$)와의 비($I_{110}/I_{004}$)가 0.70~1.10이면서, 상기 부극 활물질층 단면의 전자현미경으로 관찰되는 단위면적 당 공극 주위장이 1.30~2.00㎛/㎛$^2$인 리튬이온 이차전지용 부극.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 부극 활물질이 진비중 2.13~2.23g/㎤, 탭 밀도가 0.5g/㎤ 이상이며, 평균 입자경 D50=5~20㎛인 리튬이온 이차전지용 부극.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 부극 활물질 중의 저결정 탄소입자가 평균 입자경 D50=5~20㎛인 리튬이온 이차전지용 부극.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 부극 활물질 중의 흑연입자가 진비중 2.23~2.24g/㎤, 평균 입자경 D50이 5~20㎛인 리튬이온 이차전지용 부극.

### 청구항 8

제3항에 있어서,

상기 부극 활물질 중의 저결정 탄소입자가, 석탄 또는 석유계의 생코크스를 900~1500℃로 소성처리한 코크스, 석탄 또는 석유계의 하소코크스, 또는 상기 하소코크스를 900~1500℃로 소성처리한 코크스 중에서 선택되는 1종

이상인 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지용 부극.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 리튬이온 이차전지용 부극이 세퍼레이터를 통해서 정극과 대향해서 이루어지는 리튬이온 이차전지로서, 부극의 초기 용량 N(mAh/㎠)과, 정극의 초기 용량 P(mAh/㎠)의 초기 용량비(N/P)가 1.0~1.5가 되도록 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 고용량으로 내구성이 뛰어나고, 하이브리드 자동차나 태양광발전 등의 에너지 환경 문제 해소에 관련된 각종 용도에 이용할 수 있는 리튬이온 이차전지용 부극 및 이차전지에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 전기 에너지에 의해 유지되고 있는 현대사회에 있어서, 충방전이 가능하면서, 반복 사용이 가능한 이차전지는 지금은 없으면 안 되는 존재가 되어 있다. 특히, 리튬이온 이차전지는 작동 전위가 높은 것, 전지용량이 큰 것 및 사이클 수명이 긴 등의 뛰어난 특징을 살리면서, 비교적 경량으로 환경오염이 적은 것으로부터, 종래 주류이었던 니켈·카드뮴 전지나 니켈 수소전지를 대신해서 광범위하게 사용되고 있다.

[0003] 리튬이온 이차전지의 주된 용도는 노트북이나 스마트폰이 대표되는 소형 휴대 전자기기의 전원이지만, 최근에는 에너지문제나 환경문제에 대응하기 위해서, 전기자동차나 모터와 가솔린 엔진을 조합시킨 하이브리드 전기자동차, 플러그인 하이브리드 전기자동차의 대형전지로서도 많이 이용되고 있다. 이에 더하여, 태양광발전이나 풍력발전과 같이 출력이 변동하는 발전기와 병용하여, 변동의 흡수 완화 혹은 출력이 일정하게 되도록 제어할 목적, 혹은 수요측에서의 변동 완화나 피크 시프트의 목적에서의 정치(定置)방향 축전지로서의 이용이 주목받고 있고, 이후 이들 에너지 환경문제에 관련된 각종 용도에서의 수요 증대에 따라, 그 요구 특성은 점점 높아져 가는 것이라고 예상되고 있다.

[0004] 리튬이온 이차전지의 부극을 구성하는 부극 활물질은, 흑연을 비롯한 탄소재료나 티탄산 리튬, 실리콘, 주석 등을 들 수 있지만, 안전성 및 수명의 면으로부터 탄소재료가 일반적으로 사용되고 있다. 탄소재료 중에서도 흑연재료는 고(高)에너지 밀도를 가지는 뛰어난 재료인 것으로부터, 소형 휴대 전자기기의 전원뿐만 아니라, 현재는 하이브리드 전기자동차나 플러그인 하이브리드 전기자동차의 전원, 정치용 축전지로서의 리튬이온 이차전지의 부극 활물질로서 채용 및 연구개발이 진행되고 있다.

[0005] 상기와 같은 대형전지에서는, 에너지 밀도가 높은 것이나, 충방전의 반복에 대한 방전 용량의 열화가 적고, 사이클 특성이 뛰어난 것이 요구되고 있다. 특히, 상기의 하이브리드 전기자동차나 플러그인 하이브리드 자동차에서는, 급속충전, 급속방전 성능이 요구되고 있고, 고(高)입출력 특성에 뛰어난 전지가 필요하지만, 리튬이온을 이용한 전지에서는 리튬이온의 확산성이 입출력 특성을 지배하고 있고, 이것을 개량하는 것이 기대되고 있다.

[0006] 여기서 부극 활물질로서 사용되는 탄소재료로서는 비정질탄소나 결정성이 높은 흑연 등을 들 수 있다. 특히 고에너지 밀도가 요구되는 용도로는 일반적으로 흑연이 사용된다. 흑연은 천연흑연과 인조흑연으로 크게 분류된다. 일반적으로 천연흑연은 비표면적이 크고, 전해액과의 반응성도 높고, 결정성도 높기 때문에 가압에 의해 변형되어 용이하게 배향하는 경향이 있다. 그래서 천연흑연에서는 전기자동차용 전지에 요구되는 것과 같은 높은 사이클 특성을 얻는 것이 곤란했다. 그래서 입자표면에 저결정 탄소를 피복함으로써 비표면적을 작게하여, 전해액과의 반응성을 저감시키는 시도가 이루어지고 있었다. 또한, 천연흑연을 구형화시킴으로써 배향성을 감소시키는 시도도 이루어지고 있었다. 그러나 배향성을 제어하는 것이 아직 불충분해서, 흑연을 리튬이온 이차전지 부극재료에 사용하는 경우에 있어서 실용상의 난점이 되고 있다.

[0007] 한편, 인조흑연은 천연흑연보다도 전해액과의 반응성이 낮고, 입자의 배향성도 적기 때문에, 사이클 특성이 뛰어나다고 말해지고 있다. 그러나 인조흑연은 그 제조방법에 따라, 결정성, 입자형상, 입자의 단단함 등의 입자성상이 다양해서, 그 입자성상에 적합한 전극 설계를 실시하지 않으면 인조흑연의 성능을 충분히 인출할 수는 없다.

[0008] 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 가압에 의한 변형 및 배향성이 적은 흑연재료를 사용했을 때에 문제가 되는 전극의 도전성의 저하를 방지함으로써, 사이클 특성이 뛰어난 리튬이온 이차전지를 제공하는 기술이 개시되어 있다.

그러나 특허문헌 1의 흑연재료에서는, 전극을 압밀(壓密)했을 때에 전극밀도를 충분히 높일 수 없고, 체적 당 용량밀도가 저하해버린다는 문제가 있었다. 높은 압력으로 무리하게 전극의 밀도를 높이려고 하면, 압밀 시에 흑연이 평면상에 배향하기 위해서 단면 부분에 균열, 파괴가 생겨버려서, 새롭게 생긴 흑연 단면에서 전기화학적 부반응이 발생하기 때문에 충방전 효율이 저하해버린다는 문제가 있었다.

[0009] 특허문헌 2에서는, 특정한 층간 거리를 가지는 흑연으로 이루어지는 심재(芯材)와, 라만 산란 분광법으로부터 얻어지는 R값이 특정 값 이상의 저결정성 탄소인 표층으로 이루어지는 복합 흑연입자를 사용함으로써, 부극의 제조에서의 압밀 시의 흑연입자의 결정 배향이 억제된 충방전 사이클 특성이 뛰어난 리튬이온 이차전지의 부극용 활물질이 개시되어 있다. 그러나 특허문헌 2의 복합 흑연입자에 대해서는, 저결정 탄소재료를 흑연 표면에 피복해서 흑연입자의 압축 강도를 향상시킴으로써, 입자를 변형하기 어렵게 하여, 흑연결정의 배향을 억제하고 있지만, 표면 피막에 의한 입자의 보강 효과만으로는 불충분한 것으로부터, 전극밀도를 보다 향상시키려고 하면, 프레스압에 의해 피막이 파손되어버려서, 결과로서 새롭게 생긴 흑연 단면에서 전기화학적 부반응이 발생하기 때문에 충방전 효율이 저하해버린다는 문제가 있었다.

[0010] 특허문헌 3에서는, 부극 활물질 입자 내부의 공극률과 전극 중의 부극 활물질 외의 공극률의 양쪽을 제어하는 것이 제안되고 있다. 그리고 부극 활물질 입자의 내부에 소정량의 공극을 마련함으로써, 공극의 내부에 대해서도 이온의 확산에 이용하는 것이 가능해지고, 출력 특성이 향상된다고 한다. 특허문헌 4에서는, 다른 부극 활물질을 사용하여, 부극 활물질층을 2층으로 함으로써 각각 공극률을 제어하는 것이 제안되고 있다. 그리고 전극 집전체상에 부극 활물질의 압연 밀도 및 평균 입자의 크기가 다른 2종류의 부극 활물질을 포함하는 다층 활물질층을 포함함으로써, 압연 공정 후도 전극표면의 공극률을 향상시켜서, 전극 내부에 대한 이온 이동성을 향상시킬 수 있으므로, 리튬 이차전지의 충전 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다고 한다.

[0011] 그러나 특허문헌 3에 기재와 같은 가압에 의해 변형이나 배향성이 적은 흑연재료를 사용하면, 전극을 압밀했을 때에 전극밀도를 충분히 높일 수 없고, 체적 당 용량밀도가 저하해버려서, 출력특성과 전극밀도의 양립을 할 수 없다는 문제가 있었다. 또한, 특허문헌 4와 같이, 2층의 부극 활물질층을 형성하는 방법으로는 생산성이 크게 저하한다는 문제가 있었다.

## *선행기술문헌*

### *특허문헌*

[0012] (특허문헌 0001) WO2011-115247호

(특허문헌 0002) WO2007-072858호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2014-53154호

(특허문헌 0004) WO2014/116029호

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0013] 본 발명은 에너지 환경 문제 해소에 관련된 각종 용도에 적용하는 경우에 요구되는 에너지 밀도 및 사이클 특성을 실용상 만족할 수 있는 리튬 이차전지 부극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### *과제의 해결 수단*

[0014] 본 발명자는 예의 연구를 진척시킨 결과, 흑연에 특정한 저결정 탄소를 혼합함으로써, 압밀 시의 흑연의 배향을 억제하여 변형·파괴를 방지함으로써 용량밀도, 충방전 효율을 높이면서, 사이클 특성도 높이는 것을 찾아내서 본 발명을 완성함에 이르렀다. 또한, 본 발명자는 출력 특성을 향상시키기 위해서는 단지 전극 내의 공극 체적을 제어하는 것이 중요한 것이 아닌, 전극 내의 반응 표면적을 제어하는 것이 중요하다는 것을 찾아냈다. 그리고 특정한 형상의 입자를 일정 이상 포함하는 흑연에, 흑연과는 다른 특정한 형상의 입자를 일정 이상 포함하는 저결정 탄소를 소정 비율로 혼합함으로써, 동일한 전극밀도, 공극률이어도 보다 효율적인 리튬이온의 확산을 실현할 수 있고, 이에 의해 용량밀도, 입출력 특성뿐만 아니라, 생산성도 높일 수 있는 것을 찾아내서, 본 발명을

완성함에 이르렀다.

[0015] 즉, 본 발명은 집전체상에 부극 활물질층을 가지는 리튬이온 이차전지용 부극으로서, 부극 활물질층이 부극 활물질과 바인더를 포함하고, 부극 활물질이 타원상 당 장단비 0.5 이상의 입자의 비율이 60% 이상의 흑연입자와, 진비중 1.90~2.16g/㎤, 타원상 당 장단비 0.5 미만의 입자의 비율이 60% 이상의 저결정 탄소입자가 95:5~70:30의 질량비로 배합되어서 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지용 부극이다.

[0016] 상기 리튬이온 이차전지의 부극 활물질층의 XRD측정에 의한 흑연입자결정의 (110)면의 피크 강도($I_{110}$)와 (004)면의 피크 강도($I_{004}$)와의 비($I_{110}/I_{004}$)가 0.70~1.10인 것이 바람직하고, 부극 활물질층 단면의 전자현미경에서 관찰되는 단위면적 당 공극 주위장이 1.30~2.00㎛/㎛$^2$인 것이 바람직하다. 이들 피크 강도비 및 공극 주위장을 모두 만족하는 것이 보다 바람직하다.

[0017] 상기 리튬이온 이차전지용 부극의 부극 활물질은, 진비중 2.13~2.23g/㎤, 탭 밀도가 0.5g/㎤ 이상이며, 평균 입자경 D50=5~20㎛인 것이 바람직하다.

[0018] 상기 리튬이온 이차전지용 부극은, 부극 활물질 중의 흑연입자가 진비중 2.23~2.24g/㎤, 평균 입자경 D50이 5~20㎛인 것이 바람직하고, 부극 활물질 중의 저결정 탄소입자가, 평균 입자경 D50=5~20㎛인 것이 바람직하고, 이들의 흑연입자 및 저결정성 탄소입자를 필수 성분으로 하는 것이 바람직하다.

[0019] 상기 리튬이온 이차전지용 부극의 부극 활물질에 사용되는 저결정 탄소입자는, 석탄 또는 석유계의 생코크스를 900~1500℃로 소성처리한 코크스, 석탄 또는 석유계의 하소코크스 또는 상기 하소코크스를 900~1500℃로 소성처리한 코크스로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0020] 게다가 본 발명의 다른 태양(態様)은, 상기 부극전극을 사용한 리튬이온 이차전지이다. 특히, 상기 리튬이온 이차전지 부극 활물질과 바인더를 혼합해서 이루어지는 부극 활물질층을 형성해서 구성되는 부극이 세퍼레이터를 통해서 정극과 대향하여 이루어지는 리튬이온 이차전지이며, 상기 부극이 상기 부극의 초기 용량 N(mAh/㎠)과, 상기 정극의 초기 용량 P(mAh/㎠)와의 초기 용량비(N/P)가 1.0~1.5이 되도록 구성되어 있는 리튬이온 이차전지이다.

[0021] 이하에, 본 발명의 다른 바람직한 태양을 나타낸다.

[0022] 흑연입자와 진비중 1.90~2.16g/㎤의 저결정 탄소입자를 95:5~70:30의 질량비로 배합된 부극 활물질을 사용하고, 집전체상에 상기 부극 활물질과 바인더를 혼합하여 이루어지는 부극 활물질층을 형성해서 구성되어 있는 리튬이온 이차전지용 부극으로서, 상기 부극 활물질층의 밀도가 압밀 후 1.10~1.40g/㎤이면서, XRD측정에 의한 부극 활물질 중의 흑연입자결정의 (110)면의 피크 강도($I_{110}$)와 (004)면의 피크 강도($I_{004}$)의 비($I_{110}/I_{004}$)가 0.70~1.10의 사이인 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지용 부극.

[0023] 상기 리튬이온 이차전지용 부극은, 부극 활물질 중의 저결정 탄소입자가, 평균 입자경 D50=5~20㎛이면서, 타원상 당 장단비(타원상 당 단축 길이/타원상 당 장축 길이) 0.50 미만의 입자비율이 70% 이상인 것이 바람직하고, 부극 활물질 중의 흑연입자가, 진비중 2.23~2.24g/㎤, 평균 입자경 D50이 5~20㎛이면서, 타원상 당 장단비 0.50 이상의 입자비율이 70% 이상인 것이 바람직하다.

[0024] 타원상 당 장단비가 0.5 이상의 입자의 비율이 70% 이상의 흑연입자와, 타원상 당 장단비가 0.5 미만의 입자의 비율이 70% 이상의 저결정 탄소입자를, 95:5~70:30의 질량비로 배합한 부극 활물질을 사용하고, 집전체상에 상기 부극 활물질과 바인더를 혼합해서 이루어지는 부극 활물질층을 형성해서 구성되어 있는 리튬이온 이차전지용 부극으로서, 상기 부극 활물질층의 압밀 후의 밀도가 1.10~1.40g/㎤이며, 부극 단면의 전자현미경에서 관찰되는 단위면적 당 공극 주위장이 1.30~2.00㎛/㎛$^2$인 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지용 부극.

[0025] 상기 리튬이온 이차전지용 부극은, 저결정 탄소입자의 진비중이 1.90~2.16g/㎤이며, 평균 입자경(D50)이 5~20㎛인 것이 바람직하고, 흑연입자의 피크노미터법으로 측정된 진비중이 2.23~2.24g/㎤이며, 평균 입자경(D50)이 5~20㎛인 것이 바람직하다.

## *발명의 효과*

[0026] 본 발명에 의하면, 흑연입자에 특정한 저결정 탄소입자를 첨가함으로써, 흑연입자의 파괴 억제에 의해, 충방전 효율을 높인 리튬이온 이차전지를 제공할 수 있다. 또한, 동시에 흑연입자의 배향을 제어함으로써 사이클 특성

이 뛰어난 리튬이온 이차전지를 제공할 수 있다.

[0027] 흑연입자 단독으로는 압밀 시에 입자의 변형이 일어나버리는 것에 대하여, 보다 타원(판 형상)인 입자 형상을 가지는 저결정 탄소입자를 어느 정도 첨가하면, 외력에 대하여 보다 배향하기 쉬운 저결정성 탄소입자의 배향에 유발되는 형태로 흑연입자의 배향이 일어나기 때문에, 흑연입자가 변형되는 것 없이 압밀되어, 흑연입자의 파괴가 억제됨과 함께, 배향이 적정하게 제어된다고 추정된다.

[0028] 또한, 본 발명에 의하면, 특정한 형상의 입자를 일정 이상 포함하는 흑연에, 흑연과는 다른 특정한 형상의 입자를 일정 이상 포함하는 저결정 탄소를 소정량 혼합한 부극 활물질을 사용함으로써, 압밀 시의 전극 내의 반응 면적 저감을 억제할 수 있다. 이에 의해 전극밀도, 공극률이 동등한 흑연형의 전극과 비교해서 보다 효율적인 리튬이온의 확산을 실현할 수 있고, 고입출력 특성이 뛰어난 리튬이온 이차전지용 부극 및 리튬이온 이차전지를 제공할 수 있다. 이 리튬이온 이차전지는 하이브리드 자동차나 플러그인 하이브리드 자동차, 전동공구 등의 폭넓은 용도에 적합한 것이 된다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0029] 본 발명의 리튬이온 이차전지용 부극은 타원상 당 장단비가 0.5 이상의 입자를 60% 이상 포함하는 흑연입자에, 타원상 당 장단비가 0.5 미만의 입자를 60% 이상 포함하는 저결정 탄소입자가 배합된 재료를 부극 활물질로서 포함하는 것이 바람직하다. 부극 활물질의 흑연입자로서는, 타원상 당 장단비 0.5 이상의 입자비율이 70% 이상인 것이 보다 바람직하고, 저결정 탄소입자로서는, 타원상 당 장단비 0.5 미만의 입자비율이 70% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0030] 여기서 타원상 당 장단비는 타원상 당 단축 길이/타원상 당 장축 길이를 의미한다.

[0031] 이러한 흑연입자와 저결정 탄소입자의 배합에 의해, 압밀 전에서의 부극 활물질층의 흑연입자의 배향성을 촉진해서 충전할 수 있고, 전극 압밀 시의 변형/파괴를 억제하는 것이 가능해진다. 한편, 흑연입자의 타원상 당 장단비가 0.5 이상의 입자비율이 지나치게 적을 경우에는, 흑연입자 바로 그것의 내변형성이 저하해버려서, 전극 압밀 시에 파괴가 생겨버릴 우려가 있다. 또한, 저결정 탄소입자의 타원상 당 장단비 0.5 미만의 입자비율이 지나치게 적을 경우에는, 압밀 전에서의 부극 활물질층의 흑연입자의 충전에 있어서 배향성이 촉진되지 않고, 전극 압밀 시에 흑연입자에 과도한 스트레스가 걸리고, 변형/파괴가 생겨서, 전지로 했을 때에 부반응을 야기하는 원인이 되는 것이나, 흑연입자 내 공극이 폐쇄하고, 반응 면적이 저하해버리는 것에 의한 파워 성능의 저하와 같은 현상이 보인다.

[0032] 본 명세서에 있어서, 타원상 당 장단비는 타원상 당 단축 길이/타원상 당 장축 길이로 계산된다. 흑연입자나 저결정 탄소입자의 타원형상을 나타내는 지표이며, 타원상 당 장단비가 0.5 이상이면, 보다 구(球)형상의 입자인 것을 나타내고, 반대로, 타원상 당 장단비가 0.5 미만이면, 보다 타원형상(판 형상)의 입자인 것을 나타낸다. 타원상 당 장단비는 SEM 등의 방법으로 관찰한 입자화상에 대해서, 화상 해석 소프트(WinROOF: 미타니 쇼지 가부시키가이샤 제품) 등을 사용해서 해석할 수 있다. 입자화상은 입자와 수지를 포함하는 층 또는 성형체 등으로 하여, 이것을 연마해서 나타나는 입자의 화상인 것을 할 수 있다.

[0033] 일정 수 이상의 입자에 대해서, 타원상 당 장단비를 구하고, 그 비가 0.5 이상의 입자의 개수 a와, 0.5 미만의 입자의 개수 b를 집계한다. 그리고 a/(a+b) 또는 b/(a+b)를 계산하고, 그 수치를 %로 표시한다. 타원상 당 장단비는 입자 단면과 등면적이면서, 1차 및 2차 모멘트가 동등한 타원의 장축과 그것에 직교하는 단축의 비라고 이해된다.

[0034] 본 발명의 리튬이온 이차전지용 부극의 부극 활물질에 사용되는 흑연입자는, 진비중이 2.23g/㎤~2.24g/㎤인 높은 결정성을 가지는 흑연입자인 것이 바람직하다. 진비중은 탄소재료의 결정 구조의 발달을 나타내고, 일반적으로 결정 구조가 발달하면 할수록, 중량 당 전기용량밀도가 향상한다. 그래서 2.23g/㎤ 이상인 것이 바람직하다. 상기 진비중을 주는 흑연으로서는, 인조흑연, 천연흑연을 들 수 있지만, 저비용과 전극제작을 하기 쉬운 점으로부터, 천연흑연이 보다 바람직하다.

[0035] 여기서 상기 진비중은 흑연입자가, 구상화 처리, 표면 처리 등이 된 것일 경우는, 처리 후의 입자에 대해서, 피크노미터법으로 측정된 것이며, 액체가 침입할 수 없는 공극이 있을 경우는, 그 공극은 체적에 포함된다. 또한, 본 명세서에서 말하는 진비중은 특별히 거절이 없는 한, 실시예에 기재된 조건으로 측정한 값이라고 이해된다.

[0036] 흑연은 부반응의 억제의 면으로부터 불순물이 적은 것이 바람직하고, 필요에 따라 다양한 정제 처리를 실시해서 사용한다. 천연흑연으로서는, 인상흑연, 인편상흑연, 토양흑연 등을 들 수 있지만, 이들의 천연흑연 중에서, 토

양흑연은 일반적으로 입경이 작은데, 순도가 낮다. 이에 대하여, 인편상 흑연이나 인상흑연은 흑연화도가 높고, 불순물량이 낮은 등의 장점이 있기 때문에, 본 발명에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0037] 인조흑연으로서는, 예를 들면, 콜타르 피치, 석탄계 중질유(重質油), 상압잔유, 석유계 중질유, 방향족 탄화수소, 질소함유 환상 화합물, 유황함유 환상 화합물, 폴리페닐렌, 폴리염화비닐, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐부티랄, 천연 고분자, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페니렌옥사이드, 푸르푸릴알코올 수지, 페놀-포름알데히드 수지, 이미드 수지 등의 유기물을 소성하고, 2500℃~3200℃의 온도로 흑연화한 것을 들 수 있다. 한편, 소성 시, 규소 함유 화합물이나 붕소 함유 화합물 등을 흑연화 촉매로서 사용하거나, 인 또는 인 화합물을 첨가해도 된다.

[0038] 본 발명의 리튬이온 이차전지용 부극의 활물질에 사용하는 흑연은, 박편상, 섬유상, 부정형 입자 등으로부터 적절히 선택해서 사용할 수 있지만, 구상화(球狀化)되어 있는 것이 바람직하다. 흑연입자는 일반적으로 평판상이기 때문에 비표면적이 높고, 고(高)충전화가 어려운 것 이외에, 리튬이온의 흡탈착이 에지면에서 밖에 일어나지 않는 것이 과제이었다. 이 때문에, 비표면적의 저감과, 등방적인 결정 구조를 취하게 하는 것을 목적으로 구상화 처리가 실시된다. 이 구상화 처리를 실시함으로써, 흑연입자의 타원상 당 장단비를 제어할 수도 있다. 단, 진구상(眞球狀)보다 약간 타원인 것이 압밀 시에 배향하기 쉬운 이점이 있다.

[0039] 구상화 처리는 기계적인 처리이어도 되고, 피치 등을 사용하여 조립(造粒)을 실시하는 방법 중 어느 것에 의해도 좋지만, 구상화 처리 후의 흑연입자의 형상이, 타원상 당 장단비(타원상 당 단축 길이/타원상 당 장축 길이) 0.50 이상의 입자비율이 70% 이상인 것이 좋다. 타원상 당 장단비가 0.50을 밑돌면, 흑연입자 내의 결정 구조의 이방성이 커져서, 부극 활물질층을 압밀해서 형성할 때에 면내 배향성이 지나치게 커져버린다. 그 결과, 리튬이온의 흡장·방출 시에 면방향에서의 팽창 수축이 커져서 사이클 특성이 현저하게 저하한다.

[0040] 흑연입자는 BET 비표면적이 3.0~8.0㎡/g인 것이 바람직하다. 이 BET 비표면적은 흑연입자의 형상 및 표면 코트층의 성상으로 의해 결정된다. BET 비표면적이 지나치게 작으면 리튬이온의 충방전 속도가 늦어지고, 지나치게 크면 탭 밀도가 오르지 않아서 전극밀도가 충분히 오르기 어렵다. BET 비표면적은 리튬이온이 탄소 구조에 출입할 때의 표면 반응의 속도에 영향을 주기 때문에, 적절한 값으로 제어하는 것이 좋다.

[0041] 본 발명의 리튬이온 이차전지용 부극의 부극 활물질로서 흑연입자에 배합되는 저결정 탄소입자는 상술한대로, 타원상 당 장단비 0.5 미만의 입자의 비율이 소정 범위인 것이 바람직하지만, 진비중이 1.90~2.16g/㎤의 범위에 있는 탄소재료인 것이 바람직하다. 저결정 탄소입자의 진비중이 너무 낮으면 리튬이온 이차전지에 적용한 경우, 충방전 시에 부반응이 발생하여, 효율을 저하시킬 우려가 있고, 지나치게 높으면 방전 용량을 저하시킬 우려가 있다. 또한, 진비중이 너무 낮으면 탄소입자의 결정 성장이 진행되기 때문에, 입자 내부에서 적층한 흑연결정이 외압에 의해 층간에서 미끄러지기 쉬워져서, 압밀 시의 내입자변형성이 저하하고, 입자가 변형(파괴)되기 쉬워진다. 본 발명에서는, 변형하기 쉬운 흑연입자 중에 흑연보다도 파괴되기 어려운 저결정성 탄소입자를 첨가함으로써, 압밀 시의 흑연입자의 내부 공극의 폐쇄의 억제를 가능하게 하고, 압밀 시의 흑연입자의 파괴를 억제하고 있다. 이 때문에, 흑연입자에 첨가하는 저결정 탄소입자의 내입자변형성이 낮으면 압밀 시에 부극 활물질의 입자 파괴를 일으켜서, 결과로서 충방전 효율을 저하시킬 우려가 있다.

[0042] 한편, 부극 활물질 입자의 파괴에 의해 부극의 충방전 효율이 저하하는 이유에 대해서는, 부극에서 충전에 소비된 전기용량 중 일부가, 파괴에 의해 새롭게 생긴 활물질 표면에서의 부반응 및 경쟁 반응에 소비되고, 리튬이 흡장되는 반응으로 소비되지 않았기 때문이지만, 이들의 부반응 및 경쟁 반응은 주로, 흑연재료의 입자표면에 노출하는 육각망 평면 적층체 에지면에서의 전해액의 분해반응에 의한 것이다. 일반적으로, 육각망 평면 적층체 에지면에는 다수의 단글링 본드, 즉, 가(價)전자결합이 포화하지 않고, 결합의 상대 없음에 존재하는 국재(局在)전자가 많이 존재한다. 충전 과정에서의 부극 흑연재료의 표면, 즉, 전해액과 흑연재료가 접촉하고 있는 계면에서는, 리튬이 육각망 평면의 층간에 삽입하는 본래의 충전 반응의 이외에, 이 국재전자가 촉매적으로 작용하고, 전해액이 환원 분해되는 것에 기인한 부반응·경쟁 반응이 생김으로써, 부극의 충방전 효율이 저하한다고 생각된다.

[0043] 저결정 탄소입자로서는, 석탄 또는 석유계의 생코크스를 900~1500℃로 소성처리해서 얻어지는 코크스, 석탄 또는 석유계 하소코크스 또는 상기 하소코크스를 더욱 900~1500℃로 소성처리해서 얻어지는 코크스가 적합하다. 이들은 단독으로 혹은 혼합되어서 사용된다. 한편, 석탄계, 석유계는, 석탄계유와 석유계유의 혼합물로부터 얻어지는 것을 포함한다.

[0044] 본 발명에 적합한 저결정 탄소입자를 얻는 방법에 대해서 상술하면, 처음으로 석유계, 석탄계 등의 중질유를,

예를 들면, 딜레이드 코커 등의 코크스화 설비를 사용하여, 최고 도달 온도가 400℃~700℃ 정도의 온도에서 24시간 정도, 열분해·중축합 반응을 진행시킴으로써 석탄계 등의 생코크스를 얻는다.

[0045] 여기서 사용되는 중질유는 석유계 중질유이어도 석탄계 중질유이어도 되지만, 석탄계 중질유 쪽이 방향(芳香)속성(屬性)이 풍부하고, 유황, 바나듐, 철 등의 불순물이 적고, 휘발분도 적기 때문에, 석탄계 중질유가 바람직하다. 석탄계유와 석유계유의 혼합물도 바람직하다. 따라서 이들로부터 얻어지는 석탄계의 코크스가 바람직하다.

[0046] 얻어진 석탄계 등의 생코크스는 필요에 따라서 소정의 크기, 예를 들면, 5㎛~20㎛로 분쇄된다. 분쇄에는 공업적으로 사용되는 분쇄기를 사용할 수 있다.

[0047] 다음으로, 상기 석탄계 등의 생코크스를 저산소 분위기에서 최고 도달 온도 800℃~1500℃에서 하소하고, 석탄계 등의 하소코크스를 제조한다. 하소온도는 바람직하게는 900℃~1500℃, 보다 바람직하게는 1000℃~1400℃의 범위이다. 하소처리는 생코크스 중의 수분, 휘발분을 제거함과 함께, 고분자 성분으로서 잔존하는 탄화수소를 코크스로 전화(轉化)하여 결정의 성장을 촉진한다. 석탄계 등 생코크스의 가열처리에는, 대량 열처리가 가능한 리드해머로, 셔틀로, 터널로, 로타리 킬른, 롤러 허스 킬른 혹은 마이크로 웨이브 등의 설비를 사용할 수 있지만, 특별히 이들에 한정되는 것이 아니다. 또한, 이들의 가열처리 설비는 연속식 및 배치식 어느 쪽이라도 좋다. 다음으로, 얻어진 석탄계 등 하소코크스의 덩어리를, 상기 동일하게, 공업적으로 사용되는 애터마이저 등의 분쇄기를 사용해서 소정의 크기, 예를 들면, 5~15㎛로 분쇄한다. 또한, 분쇄한 코크스 가루는 분급에 의해 미분을 컷트하거나, 조분(粗紛)을 체 등으로 제거하는 등 소정의 입도로 정립하는 것이 좋다. 하소처리로 탄소의 결정성장이 진행하고, 면방향과 두께방향에서 이방성을 가지게 되고, 이 이방성 코크스를 분쇄함으로써, 타원상 당장단비 0.50 미만의 입자비율이 70% 이상인 저결정 탄소입자를 얻을 수 있다.

[0048] 본 발명에서 사용하는 저결정 탄소입자는, 상기 석탄계 등 하소코크스이어도 되지만, 상기 석탄계 등의 생코크스 또는, 석탄계 등의 하소코크스를 단독으로 혹은 혼합하여 소성해서 얻어진 소성코크스이어도 된다. 소성처리는 생코크스나 하소코크스에 대하여, 더 결정 상태를 조정하거나, 표면제어나 표면개질 등을 위해서 실시한다. 그 소성과정에 있어서, 인 화합물이나 붕소 화합물을 탄소재료의 결정화를 조제하기 위해서 첨가하거나, 복수회 소성처리를 해도 좋다. 또한, 소성과정에 있어서, 조분 등의 형상 제어 공정, 표면을 다른 유기, 무기성분으로 개질, 코트하는 공정, 또는 다른 금속성분을 표면에 균일 또는 분산하여 형성하는 공정 등의 공정을 1 이상 부가해도 좋다.

[0049] 한편, 소성처리는 최고 도달 온도로 900℃ 이상 1500℃ 이하로 하는 것이 좋다. 바람직하게는 950℃~1450℃, 보다 바람직하게는 1000~1400℃이다. 소성온도가 지나치게 높으면, 코크스 재료의 결정 성장이 과잉하게 촉진되어, 진비중이 지나치게 높아져서 코크스의 결정 구조가 흑연과 같이 배향해 가고, 내변형성이 저하해버린다. 그 결과, 흑연과 저결정 탄소를 혼합한 전극에 있어서, 압밀 시에 흑연의 배향을 제어할 수 없게 될 우려가 있다. 또한, 소성온도가 너무 낮으면, 결정 구조가 미발달이 되어, 진비중이 낮아질뿐만 아니라, 원료 유래의 관능기(OH기나 COOH기 등)이 코크스 표면에 잔존하고, 전지로서 충방전했을 때에 부반응이 발생되어 버려서, 초회 효율이 저하할 우려가 있다. 또한, 이 부반응에 의해 표면 피막이 형성되어, 입출력 특성이 저하하는 것이나 금속 리튬 석출 내성이 저하할 우려도 있다. 한편, 소성처리의 최고 도달 온도에서의 유지시간은 특별히 제한되지 않지만, 30분 이상이 바람직하고, 소성 분위기에 대해서는, 아르곤 혹은 질소 등의 불활성 가스 분위기인 것이 좋다. 또한, 하소처리의 조건에 따라서는, 소성처리와 동일한 처리가 이루어지는 것이 가능하므로, 이 경우는 하소처리만이라도 좋다.

[0050] 저결정 탄소입자는 BET 비표면적이 1.0~10.0㎡/g인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 2.0~10.0㎡/g이다. 이 BET 비표면적은 탄소재료의 결정 상태 기인에 의한 분쇄 시의 형상 및 분쇄 후의 입도 분포에 의해 결정된다. BET 비표면적이 지나치게 작으면 리튬이온의 충방전 속도가 늦어지고, 지나치게 크면 탭 밀도가 오르지 않고 전극밀도가 오르지 않는다. BET 비표면적은 리튬이온이 탄소 구조에 출입할 때의 표면반응의 속도에 영향을 주기 때문에, 적절한 값으로 제어하는 것이 좋다.

[0051] 본 발명의 리튬이온 이차전지용 부극에 사용되는 부극 활물질에서의 흑연입자(A)와 저결정 탄소입자(B)의 배합량은, 흑연입자(A)를 95~70질량%, 저결정 탄소입자(B)를 5~30질량%의 범위로 한다. 즉, (A):(B)의 질량비로 70:30~95:5, 바람직하게는 80:20~90:10이다. 저결정 탄소입자의 배합량이 과소하면, 저결정 탄소입자를 배합하는 것에 의한 흑연입자의 변형 억제 효과가 불충분해지고, 흑연의 변형에 의한 반응 표면적 저하에 의해 충방전 효율의 저하를 초래하는 것 이외에, 흑연이 평면으로 배향해버리는 것으로부터, 충방전에 따른 전극팽창을 야기하고, 사이클 특성의 저하를 초래해버린다. 한편, 저결정 탄소입자가 과잉할 경우는 오히려 흑연입자의 변형·

파괴를 일으키고, 사이클 특성의 저하를 초래하는 것 이외에, 부극 활물질의 중량 당 전기 용량밀도가 저하하는 것이나, 저결정 탄소입자 그것이 흑연입자와 비교해서 충방전 효율이 낮기 때문에, 혼합물로서의 충방전 효율도 저하한다.

[0052] 본 발명의 리튬 이차전지용 부극의 부극 활물질 입자는, 흑연입자(A)와 저결정 탄소입자(B)를 포함하는 혼합물로 이루어지지만, 그 혼합물이 전체로서, 진비중 2.13~2.23g/㎤, BET 비표면적이 3~6㎡/g, 평균 입자경 D50=5~20㎛의 범위가 적합하다. 평균 입자경(D50)은 메디안 지름이다. 부극 활물질 입자의 진비중이 너무 낮으면 충방전의 시에 부반응이 발생해서 효율의 저하로 이어지고, 반대로 지나치게 높으면 흑연입자의 비율이 지나치게 많아지고 있는 것을 나타내고 있고, 저결정 탄소입자를 첨가한 효과가 충분히 얻어지지 않는다. BET 비표면적이 지나치게 작으면 부극 활물질로서의 반응 면적을 확보하는 것이 어려워져서, 저온에서의 입출력 특성 등이 저하할 우려가 있고, 반대로 지나치게 크면 초회 충전 시에 생기는 부극 활물질 표면에서의 리튬이온 소비를 수반한 전해액의 환원 분해가 생기고, 정극용량을 줄여버릴 우려가 있다. 또한, BET 비표면적이 큼으로써, 슬러리 제작 시에 필요한 필요 바인더가 늘어나 버려서, 부극전극 중에 포함되는 활물질 비율이 저하해버리는 것이 우려된다. 평균 입자경 D50이 지나치게 작으면 탭 밀도가 저하해버리고, 반대로 지나치게 크면 BET 비표면적이 작아져서 바람직한 범위에서 벗어나 버린다.

[0053] 본 발명의 리튬 이차전지용 부극 활물질은, 흑연입자(A)와 저결정 탄소입자(B)의 평균 입자경 D50이 각각 5~20㎛의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 이 입도 범위를 벗어난 경우, 슬러리화 했을 때에 저결정성 탄소입자가 흑연입자의 입자 간에 잘 배합되지 않고, 부극 활물질층으로 편재해버려, 노린 것 같은 흑연의 배향억제 효과가 얻어지지 않기 때문에, 적절한 입도로 조정하는 것이 바람직하다.

[0054] 본 발명의 리튬 이차전지용 부극의 부극 활물질은, 흑연입자와 저결정 탄소입자를 소정의 비율로 혼합한 경우, 그 혼합물이 전체로서, 탭 밀도를 0.5g/㎤ 이상, 바람직하게는 0.5~1.2g/㎤의 범위로 하는 것이 좋다. 여기서 탭 밀도는 바인더를 혼합하기 전의 상태의 혼합물로서 측정된다. 탭 밀도가 낮으면, 전극 제작 시의 입자끼리의 접촉이 불충분해져서 도통 패스의 감소가 되기 때문에, 전지성능이 저하하고, 또한, 밀도를 올리기 위해서 프레스 압력을 증가시키면 변형량이 커지기 때문에 입자가 깨지거나 하여, 표면적의 증가, 전극의 밀착성의 저하에 의해, 한층 더 도통 패스의 감소에 의한 전지성능 저하로 이어진다. 그래서 프레스 전의 충전 밀도를 올리기 위해서 탭 밀도를 지표로서 0.5g/㎤로 해 두는 것이 바람직하다.

[0055] 또한, 탭 밀도를 보다 올리기 위해서는, 예를 들면, D10이 1㎛ 미만의 미분의 비율을 늘리거나, D90 부근의 조대(粗大)입자의 비율을 늘리거나 할 필요가 있고, 그 결과분체의 표면적이 커지거나, 조대입자의 영향으로 전극의 균일성이나 성능이 흐트러지거나 하여, 전지성능의 저하로 이어지기 때문에, 탭 밀도를 1.2g/㎤ 넘게 할 필요는 없다. 한편, 분체의 탭 밀도는 탭덴서 KYT-400(세이신 키교사 제품)의 장치를 사용하고, 실린더 체적 100cc, 태핑(tapping) 거리 38㎜, 탭 횟수 300회에서의 측정값을 사용할 수 있다.

[0056] 본 발명의 리튬이온 이차전지용 부극에 사용하는 부극 활물질층은, 흑연입자에 특정한 저결정 탄소입자를 첨가함으로써, 흑연입자의 파괴가 억제되어 배향이 제어되지만, 더욱더 이러한 부극 활물질층의 표면에, 저결정성 탄소에 의한 피막을 마련해도 된다. 부극 활물질층 표면을 저결정 탄소피막에 의해 피복함으로써, 리튬이온의 흡탈착 성능의 향상을 도모할 수 있는 것 이외에, 부극 활물질 입자의 압밀 시의 내입자 변형성을 향상시키는 효과를 기대할 수 있다. 한편, 저결정 탄소 피막의 형성은 흑연입자 및 저결정성 탄소입자의 양쪽에 실시하는 것이 바람직하고, CVD에 의한 기상법이나 피치 등을 이용한 액상법과 같은 종래 공지의 방법에 의해 양자 동시에 처리해도 되고, 또는, 따로따로 처리한 뒤에 배합을 실시할 수도 있다.

[0057] 본 발명의 리튬이온 이차전지용 부극은, 구리박 등의 집전체상에, 상기 리튬 이차전지용 부극 활물질과 바인더를 혼합해서 이루어지는 부극 활물질층을 형성해서 얻어진다.

[0058] 집전체상에 대한 부극 활물질층의 형성은, 부극 활물질과 바인더를 용매를 사용하여 슬러리를 제작하고, 집전체상에 도포, 건조하여, 그 후, 임의의 조건으로 압밀함으로써 이루어진다. 부극 활물질층은 부극 활물질과 바인더의 이외에 증점제 등의 첨가제를 포함할 수 있다.

[0059] 보다 구체적으로는, 예를 들면, 부극 활물질과 바인더를 중량비로 93:7~99:1(부극 활물질:바인더)로 혼련하고, 이 슬러리를 소정 두께의 구리박상에 도포하여, 60~150℃의 건조 조건으로 용매를 건조하고, 그 후, 압밀함으로써, 소정의 부극 활물질층을 가지는 전극(부극)으로 할 수 있다. 부극 활물질의 밀도는 압밀 후에 1.10~1.40g/㎤의 범위로 조정하면 좋다. 전극밀도를 충분히 상승시키지 않으면, 활물질끼리의 도통이 취해지지 않고, 충방전 시의 전자의 수수가 잘되지 않으며, 급속 충방전 특성이 저하한다. 또한, 너무 압밀하면 전극의 체적밀도는

높아지지만, 흑연이 배향, 파괴되어, 충방전 효율이 저하하거나, 사이클 특성이 저하해버린다. 또한, 입자 내의 공극이 감소하기 때문에, 전극 중에 보액되는 전해액 양이 감소하고, 이것도 또한, 급속 충전 성능이 저하하는 요인이 된다. 급속 충전 성능의 향상에는 전극 중에 존재하는 전해액 양이 일정 이상인 것이 필요하고, 또한, 전해액 중에 존재하는 리튬이온과 반응하기 위한 반응 면적의 양면이 필요하다. 그래서 상기의 전극밀도가 되는 프레스 조건을 설정하는 것이 바람직하다.

[0060] 리튬이온 이차전지용 부극에는, 부극 활물질로서 흑연입자의 사용이 일반적이다. 흑연입자는 평판상의 결정이 다수 적층된 구조이기 때문에, 외력에 의해 층간에서 미끄러짐이 생기고, 용이하게 변형해버린다. 부극의 용량 밀도를 올리기 위해서, 상술한 바와 같이 집전체상에 도포한 활물질을 프레스함으로써 압밀화를 실시하지만, 이 때 프레스 압에 의해 흑연입자가 변형되어 평면방향으로 흑연 결정층이 배향한다.

[0061] 프레스 압력은 소정의 전극밀도가 되도록 적절히 조정되지만, 최대선압이 예를 들면, 600kg/㎝ 정도이다. 한편, 배향은 부극 활물질층의 XRD(X선 회절)측정으로부터 얻어지는 흑연결정의 (110)면의 피크 강도($I_{110}$)와 (004)면의 피크 강도($I_{004}$)의 비($I_{110}/I_{004}$)에 의해 평가되고, 피크 강도비($I_{110}/I_{004}$)가 작을 경우에는, 흑연결정층이 그다지 배향하지 않고 있는 상태이며, 크면 전극에 대하여 평면방향으로 흑연결정층이 배향하고 있는 것을 나타낸다.

[0062] 본 발명의 리튬이온 이차전지용 부극은, 부극전극의 XRD측정으로부터 얻어지는 흑연결정의 (110)면의 피크 강도($I_{110}$)와 (004)면의 피크 강도($I_{004}$)와의 비($I_{110}/I_{004}$)가 0.70~1.10이다. 이 피크 강도비는 부극 활물질층의 밀도를 1.10~1.40에 압밀 후에 XRD측정한다. 피크 강도비가 지나치게 높으면, 부극 활물질중의 흑연이 압밀에 의해 평면방향에 대한 배향이 지나치게 커지고, 반복 충방전 시에 두께 방향에 대한 팽창 수축이 커지고, 부극으로부터 제작되는 리튬이온 이차전지의 사이클 특성은 악화해버린다. 또한, 전극밀도를 조정하고 있는 것에도 관계없이 피크 강도비가 지나치게 낮을 경우에는 전극 내에서 흑연이 파괴되어 있는 것을 나타내고, 결과로서 충방전 효율을 저하시킨다. 바람직한 피크 강도비($I_{110}/I_{004}$)는 0.80~1.05이다.

[0063] 또한, 상술한 압밀화에서의 프레스압에 의해, 흑연입자가 변형해 평면방향으로 흑연결정층이 배향할 뿐만 아니라, 흑연입자가 변형해 내부 공극이 폐쇄한다. 전극 내의 반응 면적은 전극 단면의 전자현미경으로 관찰되는 단위면적 당의 부극 활물질층의 공극 주장(周長)과 흑연입자내부의 공극 주위장의 합에 관계한다.

[0064] 따라서 본 발명의 리튬 이차전지용 부극은, 상기 부극 활물질층 단면을 전자현미경으로 관찰했을 때, 단위면적 당의 부극 활물질층의 공극 주위장을 1.30~2.00㎛/㎛$^2$으로 한다. 부극 활물질층에는, 입자간의 공극으로서, 바인더가 충전되지 않고 있는 부분의 공극과, 입자의 내부에 있는 공극이 있으므로, 단위면적 당 공극의 주위장은 이들의 총 합이 된다.

[0065] 공극 주위장은 활물질층의 두께가 50㎛ 이상의 전극을 제작하고, 기계연마법, 마이크로 톰(microtome)법, CP(Cross-section Polisher)법, 집속 이온빔(FIB)법 등의 방법에 의해 전극 단면을 제작하고, SEM 등의 방법으로 관찰한다. 이때, 입자의 공극이 가공법에 의해 변화되지 않는 것을 선택하는 것이 바람직하다. 관찰한 전극 화상에 대해서, 입자와 공극을 가로막도록 2값화하고, 구멍을 포함하는 주위장을 계측한다. 관찰 단면에 있어서 입자 분포의 편차 등이 있기 때문에 20시야 이상의 관찰이 바람직하다. 주위장의 측정에 대해서는 화상 해석 소프트(WinROOF: 미타니 쇼지 가부시키가이샤 제품) 등을 사용해서 해석하는 것이 좋다. 상세한 측정 조건은 실시예에 나타내는 조건에 따른다.

[0066] 상기 공극 주위장이 지나치게 짧으면, 부극 활물질 중의 흑연이 압밀에 의해 변형되고, 내부 공극이 지나치게 폐쇄하고 있는 것을 나타내고, 앞으로 제작되는 리튬이온 이차전지의 급속 충전성은 악화되어 버린다. 한편, 공극 주위장이 지나치게 길면, 부극밀도가 저하하고, 사이클 성능이나 DCR 성능이 악화되어 버린다. 바람직한 공극 주위장은 1.30~1.40㎛/㎛$^2$이다.

[0067] 본 발명의 리튬이온 이차전지용 부극은, 부극 활물질층이 피크 강도비 ($I_{110}/I_{004}$)가 소정범위를 만족하면서, 공극 주위장도 소정 범위를 만족하는 것이 적합하다.

[0068] 한편, 흑연입자, 저결정 탄소입자 및 부극 활물질의 비중, 밀도, 평균 입자경, 타원상 당 장단비 등의 특성은, 부극으로 하기 전의 원료 또는 혼합물의 상태에서의 값이며, 피크 강도비(배향도)과 공극 주위장은 부극으로 한 후의 상태에서의 값이다.

[0069] 본 발명의 리튬이온 이차전지로 사용되는 정극전극으로서는, 통상의 이차전지와 동일하게 정극 활물질, 결착제,

도전재 등을 유기용매 또는 물로 슬러리화한 것을 집전체에 도포하고, 건조해서 시트 형상으로 한 것이 사용된다. 정극 활물질은 천이금속과 리튬을 함유하는 것이며, 1종의 천이금속과 리튬을 함유하는 물질이 바람직하고, 예를 들면, 리튬 천이금속 복합 산화물, 리튬 함유 천이금속 인산 화합물 등을 들 수 있고, 이들을 혼합해서 사용해도 좋다. 상기 리튬 천이금속 복합 산화물의 천이금속으로서는 바나듐, 티탄, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리 등이 바람직하다. 리튬 천이금속 복합 산화물의 구체예로서는, $LiCoO_2$ 등의 리튬 코발트 복합 산화물, $LiNiO_2$ 등의 리튬 니켈 복합 산화물, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $Li_2MnO_3$ 등의 리튬 망간 복합 산화물, 이들의 리튬 천이금속 복합 산화물의 주체가 되는 천이금속 원자의 일부를 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 마그네슘, 갈륨, 지르코늄 등의 다른 금속으로 치환한 것 등을 들 수 있다. 치환되었지만 구체예로서는, 예를 들면, $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, $LiNi_{0.80}Co_{0.17}Al_{0.03}O_2$, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, $LiMn_{1.8}Al_{0.2}O_4$, $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 등을 들 수 있다. 또한, 상기 리튬 함유 천이금속 인산 화합물의 천이금속으로서는, 바나듐, 티탄, 망간, 철, 코발트, 니켈 등이 바람직하고, 구체예로서는, 예를 들면, $LiFePO_4$ 등의 인산철류, $LiCoPO_4$ 등의 인산 코발트류, 이들의 리튬 천이금속 인산 화합물의 주체가 되는 천이금속 원자의 일부를 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 마그네슘, 갈륨, 지르코늄, 니오브 등의 다른 금속으로 치환한 것 등을 들 수 있다.

[0070] 정극전극의 결착제 및 슬러리화하는 용매로서는, 부극전극으로 사용되는 것과 동일해도 된다. 정극전극의 결착제(바인더)의 사용량은 정극 활물질 100질량부에 대하여, 0.001~20질량부가 바람직하고, 0.01~10질량부가 더욱 바람직하고, 0.02~8질량부가 가장 바람직하다. 정극전극의 용매의 사용량은 정극 활물질 100질량부에 대하여, 30~300질량부가 바람직하고, 50~200질량부가 더욱 바람직하다.

[0071] 정극전극의 도전재로서는, 그라파이트의 미립자, 아세틸렌 블랙, 케천 블랙 등의 카본 블랙, 니들 코크스 등의 무정형탄소의 미립자 등, 카본나노파이버 등이 사용되지만, 이들에 한정되지 않는다. 정극전극의 도전재의 사용량은, 정극 활물질 100질량부에 대하여, 0.01~20질량부가 바람직하고, 0.1~10질량부가 더욱 바람직하다.

[0072] 정극전극의 집전체로서는 통상, 알루미늄, 스테인리스 강철, 니켈 도금 강철 등이 사용된다.

[0073] 이렇게하여 제조된 부극 및 정극을 사용해서 본 발명의 리튬이온 이차전지로 할 수 있다. 본 발명의 리튬이온 이차전지는, 상기한 부극과 정극간에 분리막이 존재하도록 배치되어 있다.

[0074] 부극의 초기 용량 N(mAh/㎠)과, 정극의 초기 용량 P(mAh/㎠)와의 초기 용량비(N/P)가 1.0~1.5가 바람직하고, 1.0~1.2가 보다 바람직하다. 통상, 리튬이온 이차전지는 리튬을 보유하는 정극전극에 대하여, 리튬을 받아들이는 부극전극이 많게 탑재된다. 즉, 정극에 비해 부극 활물질량을 많게 한 부극전극을 사용한다. 이것은 부극전극이 저온충전 시에 리튬이온이 받아들여지지 않고, 전극상에 리튬금속이 석출해버리는 것을 방지하기 위한 조치이다. 그러나 N/P가 1.5를 넘어서 부극전극을 지나치게 탑재하면, 부극의 두께가 늘어나버려서, 전극 자체의 출력 및 입력 특성이 저하해버리는 문제나, 부극을 과잉하게 탑재하는 것에 의한 코스트 업이나 전체적인 체적 용량밀도의 저하라는 문제가 있다. 한편, 부극전극의 과잉 탑재분이 지나치게 작으면, 부극이 다양한 환경에서 열화했을 때에 실효용량으로서 정극을 밑돌고, 충전 시에 부극상에 금속 리튬이 석출해버릴 가능성이 있기 때문에, N/P가 1.2 이상인 것이 바람직하다.

[0075] 또한, 정극과 부극과의 사이에는, 통상 전해질과 비수계 전해액을 포함하는 전해액이 채워진다. 전해질로서는, 종래 공지한 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiB(CF_3SO_3)_4$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiBF_2(C_2O_4)$, $LiSbF_6$, $LiSiF_5$, $LiAlF_4$, LiSCN, $LiClO_4$, LiCl, LiF, LiBr, LiI, $LiAlF_4$, $LiAlCl_4$ 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$ 및 $LiCF_3SO_3$의 유도체 및 $LiC(CF_3SO_2)_3$의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 전기 특성에 뛰어나므로 바람직하다.

[0076] 또한, 비수계 전해액으로서는, 예를 들면, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 클로로에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 1,1-디메톡시에탄, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, γ-부티로락탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 아니솔, 디에틸에테르, 술포란, 메틸술포란, 아세토니트릴, 클로로니트릴, 프로피오니트릴, 붕산트리메틸, 규산테트라메틸, 니트로메탄, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 아세트산에틸, 트리리메틸오르토포르메이트, 니트로벤젠, 염화벤조일, 브롬화벤조일, 테트라하이드로티오펜, 디메틸술폭시드, 3-메틸-2-옥사졸리

돈, 에틸렌글리콜, 설파이트, 디메틸설파이트 등의 단독 용매 또는 2종류 이상의 혼합 용매를 사용할 수 있다.

[0077] 본 발명의 리튬이온 이차전지에서는, 정극전극과 부극전극과의 사이에 분리 막을 사용하는 것이 바람직하고, 분리막으로서는, 통상 사용되는 고분자의 미다공(微多孔) 필름을 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다.

[0078] 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리염화비닐리덴, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴아미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에틸렌옥사이드나 폴리프로필렌옥사이드 등의 폴리에테르류, 카르복시메틸셀룰로오스나 하이록시프로필셀룰로오스 등이 다양한 셀룰로오스류, 폴리(메타)아크릴산 및 그 다양한 에스테르류 등을 주체로 하는 고분자 화합물이나 그 유도체, 이들의 공중합체나 혼합물로 이루어지는 필름 등을 들 수 있다. 이들의 필름은 단독으로 사용해도 되고, 이들의 필름을 포개서 복층 필름으로서 사용해도 된다. 또한, 이들의 필름에는 다양한 첨가제를 사용해도 되고, 그 종류나 함유량은 특별히 제한되지 않는다. 이들의 필름 중에서도, 본 발명의 리튬이온 이차전지에는 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리술폰으로부터 이루어지는 필름이 바람직하게 사용된다.

[0079] 이들의 필름은 전해액이 스며들어서 이온이 투과하기 쉽도록, 미다공화(微多孔化)가 이루어지고 있다. 이 미다공화의 방법으로서는, 고분자 화합물과 용제의 용액을 미크로 상분리시키면서 제막하고, 용제를 추출 제거해서 다공화하는 상분리법과, 용융한 고분자 화합물을 고(高)드래프트로 압출 제막한 후에 열처리하고, 결정을 한 방향으로 배열시켜, 더욱 연신에 의해 결정간에 간격을 형성해서 다공화를 도모하는 연신법 등을 들 수 있고, 사용되는 필름에 의해 적절히 선택된다.

[0080] 본 발명의 리튬이온 이차전지는 그 형상에는 특별히 제한을 받지 않고, 코인형, 원통형, 각형 등, 다양한 형상으로 할 수 있다.

[0081] [실시예]

[0082] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 의해 하등 한정되는 것이 아니다.

[0083] 실시예 1~5 및 비교예 1~6

[0084] 흑연입자(A)로서 진비중 2.24g/㎤, 평균 입자경(D50)=8.5㎛, 타원상 당 장단비 0.5 이상의 입자의 비율이 74%인 구상화 천연흑연을 사용하고, 저결정 탄소입자(B)로서 석탄계 생코크스를 최고 도달 온도 800℃, 1300℃, 1600℃로 각각 질소 가스 분위기하에서 소성해서 얻어진 표 1에 나타내는 저결정 탄소입자(B1~5)을 사용하고, 표 2에 나타내는 배합비로 배합하고, 부극 활물질(C1~10)을 조제했다. 부극 활물질의 진비중, 평균 입자경(D50), 배합비 및 저결정 탄소입자의 종류를 표 2에 나타낸다.

표 1

[0085]

| | 소성온도 ℃ | 진비중 g/㎤ | D50 ㎛ | 타원상 당 장단비 0.5 미만의 비율% |
|---|---|---|---|---|
| B1 | 1300 | 2.14 | 10.2 | 75 |
| B2 | 1300 | 2.14 | 8.0 | 82 |
| B3 | 1300 | 2.14 | 10.0 | 54 |
| B4 | 800 | 1.74 | 10.3 | 80 |
| B5 | 1600 | 2.20 | 10.1 | 83 |

표 2

[0086]

| | 진비중 g/㎤ | D50 ㎛ | 탭 밀도 g/㎤ | 배합비 (A/B) | 저결정 탄소 입자 |
|---|---|---|---|---|---|
| C1 | 2.23 | 8.6 | 0.65 | 95/5 | B1 |
| C2 | 2.23 | 8.7 | 0.65 | 90/10 | B1 |
| C3 | 2.23 | 8.4 | 0.65 | 90/10 | B2 |
| C4 | 2.23 | 8.4 | 0.65 | 90/10 | B3 |
| C5 | 2.22 | 8.8 | 0.62 | 80/20 | B1 |
| C6 | 2.21 | 9.1 | 0.60 | 70/30 | B1 |
| C7 | 2.20 | 9.2 | 0.60 | 60/40 | B1 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C8 | 2.24 | 8.5 | 0.65 | 100/0 | - |
| C9 | 2.19 | 8.7 | 0.65 | 90/10 | B4 |
| C10 | 2.24 | 8.7 | 0.65 | 90/10 | B5 |

[0087] 부극 활물질(C1~9)의 각각 94.5질량부에, 도전재로서 아세틸렌 블랙 1.0중량부 및 바인더로서 스티렌부타디엔고무 2.0질량부, 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스 1.5질량부를 혼합하고, 물 50질량부에 분산시켜 슬러리 형상으로 했다. 이 슬러리를 구리제의 부극 집전체에 도포하고, 건조 후, 양면 롤을 사용해서 부극 활물질층을 압밀(프레스)했다. 그 후, 이 부극전극을 소정의 크기로 컷트하고, 부극전극을 제작했다.

[0088] 정극 활물질로서 $Li(NiMnCo)O_2$ 88질량부, 도전재로서 아세틸렌 블랙 5질량부 및 바인더로서 폴리불화비닐리덴 7질량부를 혼합한 후, N-메틸피롤리돈 50질량부로 분산되게 하여 슬러리 형상으로 했다. 이 슬러리를 알루미늄제의 집전체에 도포하고, 건조 후, 프레스 성형했다. 그 후, 이 정극전극을 소정의 크기로 컷트하여 정극전극을 제작했다.

[0089] 에틸렌카보네이트 30체적%, 에틸메틸카보네이트 40체적% 및 디메틸카보네이트 30체적%로 이루어지는 혼합 용매에, $LiPF_6$을 1㏖/L의 농도로 용해하여 전해질용액을 조제했다.

[0090] 얻어진 부극전극과 정극전극을 두께 25㎛의 폴리프로필렌제의 미다공 필름(분리막)을 끼워서 알루미늄 팩 내에 유지했다. 그 후, 상기에서 조정한 비수전해액을 알루미늄 팩 내에 주입하고, 팩을 밀폐, 봉지하여, 실시예 1~5 및 비교예 1~6의 리튬이온 이차전지를 제작했다.

[0091] 한편, 특히 사절이 없는 한, 각종 측정, 평가는 하기에 의한 것이다.

[0092] 평균 입경 D50은 LA-920(HORIBA사 제품)의 장치를 사용하고, 분산매는 물 및 활성제를 사용해서 측정을 실시했다. 입자의 존재 비율의 기준으로서는, 레이저 회절산란법을 사용해서 체적분포를 측정했다.

[0093] 타원상 당 장단비는 CP(Cross-section Polisher)법에 의해 전극 단면을 제작하고, 주사형 전자현미경(FE-SEM S4700:히타치 하이테크사 제품)을 사용해서 500배의 배율로 관찰했다. 관찰한 입자는 100개 이상으로 했다. 입자의 타원상 당 장단비의 측정에 대해서는 화상해석 소프트(WinROOF: 미타니 쇼지 가부시키가이샤 제품) 사용해서 해석했다.

[0094] 진비중은 액상치환법(피크노미터법)에 의해 측정했다. 구체적으로는 피크노미터에 부극 활물질의 분체를 넣고, 증류수 등의 용매액을 더해, 진공탈기 등의 방법에 의해 분체 표면의 공기와 용매액을 치환하고, 정확한 분체 중량과 체적을 구함으로써 진비중값을 산출했다.

[0095] 부극 활물질층의 밀도(압밀 후)는 활물질층의 두께와 단위면적 당의 활물질층의 중량으로부터 산출했다. 구체적으로는 얻어진 부극전극을 소정의 크기에 컷트하고, 정밀천평으로 중량측정, 마이크로 게이지로 두께 측정을 실시했다. 또한, 부극전극의 도공기재에 사용된 집전체에 대해서도 동일한 면적으로 측정을 실시하고, 다음 식으로 산출했다.

[0096] 부극 활물질층의 밀도=(부극 전극 중량-집전체 중량)/활물질층의 체적

[0097] 흑연입자의 결정 배향도는 XRD측정에 의해 실시했다. 리가쿠사 제품 X선 회절 장치 기종 RINT-TTRⅢ, X선 관공: CuKα, 관전류: 300㎃, 관전압: 50kV를 사용했다. 백그라운드 제거 후의 흑연입자결정의 (110)면에 상당하는 77.2° 부근의 피크 강도와, (004)면에 상당하는 54.0° 부근의 피크 강도의 비로부터 구했다. 백그라운드의 제거는 선형 근사에 의해 베이스라인을 긋고, 그 피크에서의 베이스라인의 값을 빼서 실시했다. XRD 스펙트럼에는 집전체(Cu)의 스펙트럼도 관측되지만, 피크 강도비에는 영향은 주지 않는다.

[0098] 배향도=(110)면의 피크 강도/(004)면의 피크 강도

[0099] = 피크 강도비($I_{110}/I_{004}$)

[0100] 공극 주위장은 CP(Cross-section Polisher)법에 의해 전극 단면을 제작하고, 주사형 전자현미경(FE-SEM S4700 히타치 하이테크사 제품)을 사용해서 전극의 상부부터 하부까지 전체가 들어가게 500배의 배율로 전자현미경으로 관찰했다.

[0101] 관찰한 전극화상에 대해서, 입자 및 바인더와 공극을 가로막도록 2값화하고, 구멍을 포함하는 주위장을 계측한다. 관찰 단면에 있어서 입자의 분포의 편차 등이 있기 때문에 20시야 이상의 관찰을 실시했다. 공극 주위장의

측정에 대해서는 화상해석 소프트(WinROOF)를 사용해서 해석했다.

[0102] 초기 용량비 N/P는 정극 및 부극에 대해서 각각 단독으로 충전 용량을 측정하고, 부극의 충전 용량 N(mAh)을 정극의 충전 용량 P(mAh)로 나눈 값이다. 구체적으로는, 상기 정극의 충전 용량 P(mAh) 및 부극의 충전 용량 N(mAh)은 다음과 같이 하여 산출했다. 우선, 정극 활물질의 충전 용량 p(mAh/g) 및 부극 활물질의 충전 용량 n(mAh/g)을 측정한다. 정극 활물질의 충전 용량 p(mAh/g)은 대극을 리튬 금속으로 하여, 전류밀도 30mA/㎠의 정전류로 2.5V부터 4.2V까지 충전했을 때의 활물질(리튬 금속산화물) 1g 당의 충전 용량이다. 부극 활물질의 충전 용량 n(mAh/g)은 대극을 리튬 금속으로 하고, 전류밀도 30mA/㎠의 정전류로 1.5V부터 0V까지 충전하고, 90분간 정전압 충전했을 때의 활물질 1g 당의 충전 용량이다.

[0103] 초기 용량비 N/P=n(mAh/g)/p(mAh/g)

[0104] 충방전 효율의 측정은 대극을 리튬 금속으로 하여, 전류밀도 30mA/㎠의 정전류로 1.5V부터 0V까지 충전하고, 그 후 90분간 정전압 충전한다. 30분간 중지한 후에 전류밀도 30mA/㎠의 정전류로 0V부터 1.5V까지 방전을 실시하고, 초회 충전 용량에 대한 초회 방전 용량의 비율이며, 다음 식으로 표시된다. 한편, 충방전 효율은, 88.0%을 역치로 했다.

[0105] 충방전 효율=100×초회 방전 용량/초회 충전 용량

[0106] 실시예 및 비교예의 리튬이온 이차전지를 사용하고, 사이클 성능의 시험을 실시했다. 45℃의 항온조에서 시험을 실시했다. 우선, 1C레이트에서 충전 종시 전압을 4.2V로 하고, 그 후 1C레이트에서 2.5V까지 방전을 반복했다. 1회째의 방전 용량을 100%라고 하고, 200회째의 방전 용량이 80%을 밑돌 경우에 ×, 웃돌 경우에 ○라고 했다.

[0107] 실시예 및 비교예의 리튬이온 이차전지를 사용하고, 충전 시의 직류 저항(DCR)측정을 실시했다. DCR측정은 23℃에서 방전 레이트가 1C레이트에서 충전을 실시했을 때의 충전율 60%의 전압에 90분간 정전압 충전을 실시하여 조정한 후, 소정의 온도(23℃ 및 -20℃)로 설정한 항온조 내에서 방전 레이트가 1C레이트 또는 5C레이트 각각의 정전류로 10초간 충전시키고, 그들의 경우의 전지전압의 변화를 측정했다. 얻어진 결과로부터, 다음 식으로부터 DCR값을 구했다.

[0108] DCR=Δ전압/Δ전류

[0109] =(1C 10초 후 전압-5C 10초 후 전압)/(1C레이트-5C레이트)

[0110] 충전 시의 직류 저항비(DCR비)=($DCR_{-20℃}$/$DCR_{23℃}$)

[0111] 이 직류 저항비가 6.0 이하일 경우를 ○이라 하고, 6.0을 넘을 경우를 ×라고 했다.

[0112] 실시예 및 비교예에 대해서, 부극 활물질의 종류, 부극밀도, 피크 강도비, 공극 주위장, N/P 및 전지성능을 정리하여 표 3에 나타낸다.

표 3

[0113]

| | 부극 활물질 | 부극 밀도 | 피크 강도비 | 공극 주위장 | N/P | 충방전 효율% | 사이클 성능 | DCR 성능 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | C1 | 1.30 | 0.90 | 1.31 | 1.2 | 89.7 | ○ | ○ |
| 실시예 2 | C2 | 1.35 | 1.05 | 1.33 | 1.2 | 89.4 | ○ | ○ |
| 비교예 1 | C2 | 1.60 | 1.20 | 1.25 | 1.2 | 88.0 | × | × |
| 비교예 2 | C2 | 1.00 | 0.50 | 1.50 | 1.2 | 89.7 | × | × |
| 실시예 3 | C3 | 1.30 | 1.00 | 1.34 | 1.2 | 88.3 | ○ | ○ |
| 비교예 3 | C4 | 1.30 | 0.52 | 1.12 | 1.2 | 87.7 | ○ | ○ |
| 실시예 4 | C5 | 1.32 | 0.94 | 1.32 | 1.2 | 89.0 | ○ | ○ |
| 실시예 5 | C6 | 1.31 | 0.82 | 1.30 | 1.2 | 88.2 | ○ | ○ |
| 비교예 4 | C7 | 1.35 | 0.65 | 1.15 | 1.2 | 87.6 | ○ | × |
| 비교예 5 | C8 | 1.30 | 1.15 | 1.20 | 1.2 | 88.0 | × | × |
| 비교예 6 | C9 | 1.28 | 1.00 | 1.20 | 1.2 | 88.0 | × | × |
| 비교예 7 | C10 | 1.39 | 1.25 | 1.20 | 1.2 | 89.6 | × | × |

## *산업상 이용가능성*

[0114] 본 발명은 각종 용도에 적용할 경우에 요구되는 에너지 밀도 및 사이클 특성을 실용상 만족할 수 있는 리튬 이차전지 부극을 제공할 수 있는 것부터, 노트북이나 스마트폰이 대표되는 소형 휴대 전자기기의 전원뿐만 아니라, 전기자동차나 모터와 가솔린 엔진을 조합시킨 하이브리드 전기자동차, 플러그인 하이브리드 전기자동차의 대형전지, 또한, 태양광발전이나 풍력발전 등의 발전기와 병용하는 정치(定置)방향 축전지 등, 에너지 환경 문제에 관련된 각종 용도로 이용할 수 있다.