



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월29일
(11) 등록번호 10-2642860
(24) 등록일자 2024년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/21 (2017.01) H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/21 (2021.01)
H01M 4/36 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2021-7037648
(22) 출원일자(국제) 2021년02월12일
심사청구일자 2021년11월18일
(85) 번역문제출일자 2021년11월18일
(65) 공개번호 10-2021-0153693
(43) 공개일자 2021년12월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/005348
(87) 국제공개번호 WO 2021/166812
국제공개일자 2021년08월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-027822 2020년02월21일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2016105396 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
제이에프이 케미칼 가부시카이가이샤
일본 111-0051 도쿄도 다이토쿠 구라마에 2초메 17-4
제이에프이 스틸 가부시카이가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2초메 2방 3고
(72) 발명자
야마지 료타
일본국 도쿄도 다이토쿠 구라마에 2초메 17반 4고
제이에프이 케미칼 가부시카이가이샤 나이
마도코로 야스시
일본국 도쿄도 다이토쿠 구라마에 2초메 17반 4고
제이에프이 케미칼 가부시카이가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이철

전체 청구항 수 : 총 9 항

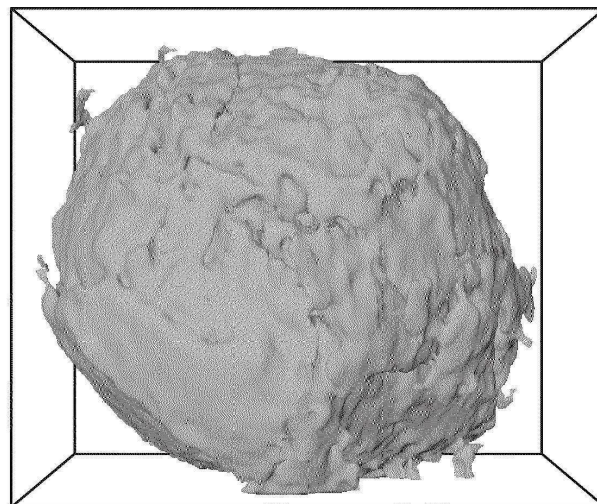
심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 구상화 흑연, 피복 구상화 흑연, 리튬 이온 2차 전지용 부극 및 리튬 2차 전지

(57) 요약

리튬 이온 2차 전지의 부극 재료로서 이용한 경우에 출력 특성이 우수한 구상화 흑연을 제공한다. 상기 구상화 흑연은, X선 CT를 이용하여 얻어지는 1차 입자의 입도 분포에 있어서, 구 상당 직경이 0.8 μ m 이하인 1차 입자의 체적 비율이 40.0% 이하이고, 또한, 구 상당 직경이 1.5 μ m 이상 3.0 μ m 이하인 1차 입자의 체적 비율이 13.0% 이상이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01M 4/587 (2013.01)
C01P 2002/70 (2013.01)
C01P 2004/32 (2013.01)
C01P 2004/51 (2013.01)
C01P 2004/61 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/14 (2013.01)
C01P 2006/16 (2013.01)

(72) 발명자

오비카 모토히루

일본국 도쿄토 다이토쿠 구라마에 2쵸메 17반 4고
 제이에프이 케미칼 가부시카가이샤 나이

마츠자키 아키라

일본국 도쿄토 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2반
 3고 제이에프이 스틸 가부시카가이샤 치테키자이산
 부 나이

마스오카 히로유키

일본국 도쿄토 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2반
 3고 제이에프이 스틸 가부시카가이샤 치테키자이산
 부 나이

스토 미키토

일본국 도쿄토 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2반
 3고 제이에프이 스틸 가부시카가이샤 치테키자이산
 부 나이

(56) 선행기술조사문헌

KR1020220053608 A
 JP2019046925 A
 JP2018133340 A
 JP2014152043 A
 JP2014151219 A
 JP2014022041 A
 JP2011036783 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

X선 CT를 이용하여 얻어지는 1차 입자의 입도(粒度) 분포에 있어서, 구(球) 상당 직경이 $0.8\mu\text{m}$ 이하인 1차 입자의 체적 비율이 5.0% 이상 40.0% 이하이고, 또한, 구 상당 직경이 $1.5\mu\text{m}$ 이상 $3.0\mu\text{m}$ 이하인 1차 입자의 체적 비율이 13.0% 이상 60.0% 이하인, 구상화(球狀化) 흑연.

청구항 2

제1항에 있어서,

X선 CT를 이용하여 얻어지는 2차 입자의 입자 형상 분포에 있어서, 구상인 2차 입자의 체적 비율이 14.0% 이상이고, 또한, 봉상(棒狀)인 2차 입자의 체적 비율이 34.0% 이하인, 구상화 흑연.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

평균 2차 입자경이 $5.0\mu\text{m}$ 이상 $15.0\mu\text{m}$ 이하이고, 비표면적이 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하인, 구상화 흑연.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

천연 흑연을 구상화하여 이루어지는, 구상화 흑연.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 기재된 구상화 흑연과, 상기 구상화 흑연을 피복하는 탄소질을 함유하는 피복 구상화 흑연.

청구항 6

제5항에 있어서,

평균 2차 입자경이 $5.0\mu\text{m}$ 이상 $50.0\mu\text{m}$ 이하이고, 비표면적이 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하인, 피복 구상화 흑연.

청구항 7

제5항에 있어서,

세공경(細孔徑)이 7.8nm 이상 36.0nm 이하인 세공에 대응하는 세공 용적이, $0.015\text{cm}^3/\text{g}$ 이상 $0.028\text{cm}^3/\text{g}$ 이하인, 피복 구상화 흑연.

청구항 8

제5항에 기재된 피복 구상화 흑연을 함유하는, 리튬 이온 2차 전지용 부극.

청구항 9

제8항에 기재된 부극을 갖는, 리튬 이온 2차 전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 구상화(球狀化) 흑연, 피복 구상화 흑연, 리튬 이온 2차 전지용 부극 및 리튬 2차 전지에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 리튬 이온 2차 전지는, 주요 구성 요소로서, 부극, 정극 및 비수 전해질을 갖는다. 리튬 이온이, 방전 과정 및 충전 과정에서 부극과 정극과의 사이를 이동함으로써, 2차 전지로서 작용한다.
- [0003] 종래, 리튬 이온 2차 전지의 부극 재료로서, 구상화한 흑연(구상화 흑연)이 사용되는 경우가 있다(특허문헌 1).

선행기술문헌

- [0004] (특허문헌 1) 일본공개특허공보 2014-146607호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 리튬 이온 2차 전지의 부극 재료에는, 출력 특성이 우수한(출력 저항이 작은) 것이 요구되는 경우가 있다.
- [0006] 특히, 리튬 이온 2차 전지는, 향후, 자동차(하이브리드 자동차, 전기 자동차 등)에 많이 탑재되는 것이 예상된다. 예를 들면 자동차가 급발진할 때에는, 보다 우수한 출력 특성이 요구된다.
- [0007] 그래서, 본 발명은, 리튬 이온 2차 전지의 부극 재료로서 이용한 경우에 출력 특성이 우수한 구상화 흑연을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 하기 구성을 채용함으로써, 상기 목적이 달성되는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.
- [0009] 즉, 본 발명은, 이하의 [1]~[9]를 제공한다.
- [0010] [1] X선 CT를 이용하여 얻어지는 1차 입자의 입도(粒度) 분포에 있어서, 구(球) 상당 직경이 $0.8\mu\text{m}$ 이하인 1차 입자의 체적 비율이 40.0% 이하이고, 또한, 구 상당 직경이 $1.5\mu\text{m}$ 이상 $3.0\mu\text{m}$ 이하인 1차 입자의 체적 비율이 13.0% 이상인, 구상화 흑연.
- [0011] [2] X선 CT를 이용하여 얻어지는 2차 입자의 입자 형상 분포에 있어서, 구상인 2차 입자의 체적 비율이 14.0% 이상이고, 또한, 봉상(棒狀)인 2차 입자의 체적 비율이 34.0% 이하인, 상기 [1]에 기재된 구상화 흑연.
- [0012] [3] 평균 2차 입자경이 $5.0\mu\text{m}$ 이상 $15.0\mu\text{m}$ 이하이고, 비표면적이 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 구상화 흑연.
- [0013] [4] 천연 흑연을 구상화하여 이루어지는, 상기 [1]~[3] 중 어느 것에 기재된 구상화 흑연.
- [0014] [5] 상기 [1]~[4] 중 어느 것에 기재된 구상화 흑연과, 상기 구상화 흑연을 피복하는 탄소질을 함유하는 피복 구상화 흑연.
- [0015] [6] 평균 2차 입자경이 $5.0\mu\text{m}$ 이상 $50.0\mu\text{m}$ 이하이고, 비표면적이 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하인, 상기 [5]에 기재된 피복 구상화 흑연.
- [0016] [7] 세공경(細孔徑)이 7.8nm 이상 36.0nm 이하인 세공에 대응하는 세공 용적이, $0.015\text{cm}^3/\text{g}$ 이상 $0.028\text{cm}^3/\text{g}$ 이하인, 상기 [5] 또는 [6]에 기재된 피복 구상화 흑연.
- [0017] [8] 상기 [5]~[7] 중 어느 것에 기재된 피복 구상화 흑연을 함유하는, 리튬 이온 2차 전지용 부극.
- [0018] [9] 상기 [8]에 기재된 부극을 갖는, 리튬 이온 2차 전지.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 의하면, 리튬 이온 2차 전지의 부극 재료로서 이용한 경우에 출력 특성이 우수한 구상화 흑연을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1a는 구상 입자의 3차원 화상이다.
- 도 1b는 도 1a와는 상이한 각도로부터 관찰된 구상 입자의 3차원 화상이다.
- 도 1c는 도 1a~b와는 상이한 각도로부터 관찰된 구상 입자의 3차원 화상이다.
- 도 1d는 도 1a~c와는 상이한 각도로부터 관찰된 구상 입자의 3차원 화상이다.
- 도 2a는 봉상 입자의 3차원 화상이다.
- 도 2b는 도 2a와는 상이한 각도로부터 관찰된 봉상 입자의 3차원 화상이다.
- 도 2c는 도 2a~b와는 상이한 각도로부터 관찰된 봉상 입자의 3차원 화상이다.
- 도 2d는 도 2a~c와는 상이한 각도로부터 관찰된 봉상 입자의 3차원 화상이다.
- 도 3a는 그 외의 2차 입자의 3차원 화상이다.
- 도 3b는 도 3a와는 상이한 각도로부터 관찰된 그 외의 2차 입자의 3차원 화상이다.
- 도 3c는 도 3a~b와는 상이한 각도로부터 관찰된 그 외의 2차 입자의 3차원 화상이다.
- 도 3d는 도 3a~c와는 상이한 각도로부터 관찰된 그 외의 2차 입자의 3차원 화상이다.
- 도 4는 실시예 및 비교예에 있어서 전지 특성을 평가하기 위해 제작한 평가 전지의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0022] [구상화 흑연]
- [0023] 본 발명의 구상화 흑연은, X선 CT를 이용하여 얻어지는 1차 입자의 입도 분포에 있어서, 구 상당 직경이 $0.8\mu\text{m}$ 이하인 1차 입자(이하, 「미립(微粒)」이라고도 함)의 체적 비율이 40.0% 이하이고, 또한, 구 상당 직경이 $1.5\mu\text{m}$ 이상 $3.0\mu\text{m}$ 이하인 1차 입자(이하, 「조립(粗粒)」이라고도 함)의 체적 비율이 13.0% 이상이다.
- [0024] 본 발명의 구상화 흑연을, 리튬 이온 2차 전지의 부극 재료로서 이용함으로써, 출력 특성이 우수하다. 이는, 미립 및 조립이 상기 비율이 됨으로써, 리튬 이온이 출입하기 쉬워지기 때문이라고 추측된다.
- [0025] 〈미립 및 조립〉
- [0026] 전술한 바와 같이, 본 발명의 구상화 흑연은, 미립의 체적 비율이 40.0% 이하이고, 또한, 조립의 체적 비율이 13.0% 이상이다.
- [0027] 출력 특성이 보다 우수하다는 이유로부터, 미립의 체적 비율은, 39.0% 이하가 바람직하고, 34.0% 이하가 보다 바람직하고, 28.0% 이하가 더욱 바람직하고, 23.0% 이하가 특히 바람직하다.
- [0028] 한편, 미립의 체적 비율은, 하한은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 5.0% 이상이고, 10.0% 이상이 바람직하고, 13.0% 이상이 보다 바람직하고, 15.0% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0029] 출력 특성이 보다 우수하다는 이유로부터, 조립의 체적 비율은, 14.0% 이상이 바람직하고, 18.0% 이상이 보다 바람직하고, 21.0% 이상이 더욱 바람직하고, 25.0% 이상이 특히 바람직하다.
- [0030] 한편, 조립의 체적 비율은, 상한은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 60.0% 이하이고, 50.0% 이하가 바람직하고, 40.0% 이하가 보다 바람직하고, 35.0% 이하가 더욱 바람직하고, 32.0% 이하가 특히 바람직하다.
- [0031] 《1차 입자의 입도 분포》
- [0032] 구상화 흑연을 구성하는 1차 입자의 입도 분포를 구하는 방법을 설명한다.
- [0033] 1차 입자의 크기를 파악하기 위해서는, 구상화 흑연을 비파괴 및 고분해능으로 가시화하는 것을 요한다. 그래서, 방사광원을 이용한 X선 CT(컴퓨터 단층 촬영)에 의해, 구상화 흑연을 관찰한다. 보다 상세하게는, SPring-8의 빔 라인(BL24XU)에서, 결상형(結像型) X선 CT를, 이하의 조건으로 실시한다.
- [0034] · X선 에너지: 8keV

- [0035] · 화상 해상도: 1248(H)×2048(W) 픽셀
- [0036] · 실행 화소 사이즈: 68nm/픽셀
- [0037] · 노광 시간: 0.5초
- [0038] · 투영상의 촬영 매수: 1200매
- [0039] · Defocus: 0.3mm
- [0040] 시료인 구상화 흑연은, 석영 유리 캐필러리(내경: 약 0.1mm)에 충전하여, X선 CT에 제공한다.
- [0041] 구상화 흑연의 투영상을 촬영한 후, 단면 슬라이스상으로 재구성한다. 이어서, 시판의 화상 해석 소프트웨어인 ExFact VR(니혼비주얼사이언스사 제조)의 Watershed Analysis 기능을 이용하여, 인접하는 1차 입자끼리를 분할하여 개별로 인식하여, 각 1차 입자의 체적을 산출한다. 또한, 각 1차 입자에 대해서, 얻어진 체적으로부터, 구 상당 직경을 구한다. 각 1차 입자의 데이터를 그래프(가로축: 구 상당 직경, 세로축: 각 1차 입자의 총 체적에 대한 체적 비율)에 플롯함으로써, 1차 입자의 입도 분포를 구한다.
- [0042] 〈구상 및 봉상〉
- [0043] 본 발명의 구상화 흑연은, 출력 특성이 보다 우수하다는 이유로부터, X선 CT를 이용하여 얻어지는 2차 입자의 입자 형상 분포에 있어서, 구상인 2차 입자(이하, 「구상 입자」라고도 함)의 체적 비율이 14.0% 이상이고, 또한, 봉상인 2차 입자(이하, 「봉상 입자」라고도 함)의 체적 비율이 34.0% 이하인 것이 바람직하다.
- [0044] 출력 특성이 더욱 우수하다는 이유로부터, 구상 입자의 체적 비율은, 16.0% 이상이 바람직하고, 18.0% 이상이 보다 바람직하고, 20.0% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0045] 한편, 구상 입자의 체적 비율은, 상한은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 50.0% 이하이고, 40.0% 이하가 바람직하고, 30.0% 이하가 보다 바람직하고, 25.0% 이하가 더욱 바람직하고, 23.0% 이하가 특히 바람직하다.
- [0046] 출력 특성이 더욱 우수하다는 이유로부터, 봉상 입자의 체적 비율은, 30.0% 이하가 바람직하고, 28.0% 이하가 보다 바람직하고, 25.0% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0047] 한편, 봉상 입자의 체적 비율은, 하한은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 5.0% 이상이고, 10.0% 이상이 바람직하고, 15.0% 이상이 보다 바람직하고, 20.0% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0048] 《2차 입자의 입자 형상 분포》
- [0049] 구상화 흑연을 구성하는 2차 입자의 입자 형상 분포를 구하는 방법을 설명한다.
- [0050] 2차 입자의 형상을 파악하기 위해서는, 구상화 흑연을 비파괴 및 고분해능으로 가시화하는 것을 요한다. 그래서, 방사광원을 이용한 X선 CT에 의해, 구상화 흑연을 관찰한다. 보다 상세하게는, SPring-8의 빔 라인(BL24XU)에서, 투영형 X선 CT를, 이하의 조건으로 실시한다.
- [0051] · X선 에너지: 20keV
- [0052] · 화상 해상도: 2048(H)×2048(W) 픽셀
- [0053] · 실행 화소 사이즈: 325nm/픽셀
- [0054] · 노광 시간: 0.1초
- [0055] · 투영상의 촬영 매수: 1800매
- [0056] · 시료와 검출기와의 사이의 거리: 10mm
- [0057] 시료인 구상화 흑연은, 보로실리케이트 유리 캐필러리(내경: 약 0.6mm)에 충전하여, X선 CT에 제공한다.
- [0058] 구상화 흑연의 투영상을 촬영한 후, 단면 슬라이스상으로 재구성한다. 이어서, 시판의 화상 해석 소프트웨어인 ExFact VR(니혼비주얼사이언스사 제조)의 Watershed Analysis 기능을 이용하여, 인접하는 2차 입자끼리를 분할하여 개별로 인식하여, 각 2차 입자의 체적을 산출한다.
- [0059] 다음으로, 각 2차 입자에 대해서, 서로 직교하는 관성 주축을 3축 설정하여, 각각의 중심 모멘트를 구한다. 3개의 중심 모멘트 중, 최대의 것을 L, 최소의 것을 S, 중간을 M으로 한다. 이하의 정의에 따라, 각 2차

입자의 입자 형상을, 구상, 봉상 및 그 외로 분류한다.

[0060] 구상: $S/L \geq 0.5$, 또한, $M/L \geq 0.5$

[0061] 봉상: $S/L < 0.5$, 또한, $M/L < 0.5$

[0062] 각 2차 입자의 총 체적에 대한, 구상으로 분류된 2차 입자(구상 입자)의 체적 비율 및, 봉상으로 분류된 2차 입자(봉상 입자)의 체적 비율을 구한다. 이와 같이 하여, 2차 입자의 형상 분포를 구한다.

[0063] 여기에서, 2차 입자의 X선 CT 데이터를 화상 해석하여 얻어지는 3차원 화상의 예를 나타낸다.

[0064] 도 1a~d는, 구상 입자($S/L=0.79$, $M/L=0.91$)의 3차원 화상이다.

[0065] 도 2a~d는, 봉상 입자($S/L=0.11$, $M/L=0.19$)의 3차원 화상이다.

[0066] 도 3a~d는, 그 외의 2차 입자(타원체상의 입자)($S/L=0.22$, $M/L=0.88$)의 3차원 화상이다.

[0067] 도 1a~d에 있어서는, 동일한 1개의 2차 입자를 관찰하고 있고, 관찰 각도가, 각각 상이하다. 이는, 도 2a~d 및 도 3a~d에 있어서는 마찬가지이다.

[0068] 〈평균 2차 입자경〉

[0069] 본 발명의 구상화 흑연의 평균 2차 입자경(간단히 「평균 입자경」이라고도 함)은, $5.0\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $6.5\mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하고, $7.0\mu\text{m}$ 이상이 더욱 바람직하다.

[0070] 한편, 본 발명의 구상화 흑연의 평균 입자경은, $15.0\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $14.0\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하고, $12.0\mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하고, $10.0\mu\text{m}$ 이하가 특히 바람직하고, $9.8\mu\text{m}$ 이하가 가장 바람직하다.

[0071] 평균 입자경은, 레이저 회절식 입도 분포계(세이신기교사 제조, LMS2000e)를 이용하여 구하는 입도 분포의 누적도 수가, 체적 백분율로 50%가 되는 입자경이다.

[0072] 〈비표면적〉

[0073] 본 발명의 구상화 흑연의 비표면적은, $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상이 바람직하고, $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상이 보다 바람직하고, $9.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상이 더욱 바람직하다.

[0074] 한편, 본 발명의 구상화 흑연의 비표면적은, $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하가 바람직하고, $13.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하가 보다 바람직하고, $11.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하가 더욱 바람직하고, $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하가 특히 바람직하다.

[0075] 비표면적은, JIS Z 8830:2013 「가스 흡착에 의한 분체(고체)의 비표면적 측정 방법」에 준거하여 측정하는 BET 비표면적이다. 구체적으로는, 시료를 50°C 에서 예비 건조하고, 이어서, 30분간 질소 가스를 흐르게 한 후, MONOSORB(관타크롭·인스트루먼트·재팬고도가이샤 제조)를 이용하여, 질소 가스 흡착에 의한 BET 1점법에 의해 구한다.

[0076] [구상화 흑연의 제조 방법]

[0077] 본 발명의 구상화 흑연을 제조하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 원료를 구상으로 가공하는 방법을 들 수 있다.

[0078] 여기에서, 원료는, 구상(타원체상을 포함함) 이외의 형상을 갖는 흑연, 예를 들면, 비늘편상의 흑연이다. 흑연은, 천연 흑연 및 인조 흑연의 어느 것이라도 좋지만, 결정성이 높은 등의 이유로부터, 천연 흑연이 바람직하다.

[0079] 보다 구체적으로는, 예를 들면, 접착제나 수지 등의 조립(造粒) 조제의 공존하에서 원료를 혼합하는 방법; 조립 조제를 이용하지 않고 원료에 기계적 외력을 가하는 방법; 양자를 병용하는 방법; 등을 들 수 있다.

[0080] 이들 중, 조립 조제를 이용하지 않고 원료에 기계적 외력을 가하는 방법이 바람직하다. 이하, 이 방법을, 보다 상세하게 설명한다.

[0081] 보다 상세하게는, 원료(예를 들면, 비늘편상의 흑연)를, 분쇄 장치를 이용하여 기계적 외력을 가함으로써, 분쇄 및 조립한다. 이와 같이 하여, 원료를 구상화하여, 구상화 흑연을 얻는다.

[0082] 분쇄 장치로서는, 예를 들면, 회전 볼 밀, 카운터 제트 밀(호소카와미크론사 제조), 커렌트 제트(닛세이엔지니어링사 제조), 하이브리다이제이션시스템(나라키카이세이사쿠쇼사 제조), CF 밀(우베코산사 제조), 메카노퓨전

시스템(호소카와미크론사 제조), 세타컴포저(도쿠주고사쿠쇼사 제조) 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 하이브리다이제이션시스템(나라기카이세이사쿠쇼사 제조)이 바람직하다.

[0083] 본 발명에 있어서는, 복수대의 분쇄 장치를 직렬로 배치한 후에, 이들 복수대의 분쇄 장치를, 원료가 연속적으로 통과하는 것이 바람직하다. 즉, 원료가 1대의 분쇄 장치를 통과한 후, 즉시, 다음의 분쇄 장치에서 분쇄 및 조립이 행해지도록, 복수대의 분쇄 장치를 직렬로 배치하는 것이 바람직하다.

[0084] 이 때, 분쇄 장치의 대수는, 예를 들면 2대 이상이고, 3대 이상이 바람직하고, 4대 이상이 보다 바람직하고, 5대 이상이 더욱 바람직하고, 6대 이상이 특히 바람직하다.

[0085] 한편, 분쇄 장치의 대수는, 10대 이하가 바람직하고, 8대 이하가 보다 바람직하고, 7대 이하가 더욱 바람직하다.

[0086] 1대의 분쇄 장치에 있어서, 원료를 분쇄 및 조립하는 시간(이하, 「분쇄 시간」이라고도 함)은, 8분 이상이 바람직하고, 13분 이상이 보다 바람직하고, 18분 이상이 더욱 바람직하다.

[0087] 한편, 1대의 분쇄 장치에 있어서의 분쇄 시간은, 60분 이하가 바람직하고, 50분 이하가 보다 바람직하고, 40분 이하가 더욱 바람직하다.

[0088] 분쇄 장치의 대수와, 1대의 분쇄 장치에 있어서의 분쇄 시간과의 곱(이하, 「합계 분쇄 시간」이라고도 함)은, 30분 이상이 바람직하고, 50분 이상이 보다 바람직하고, 90분 이상이 더욱 바람직하다.

[0089] 한편, 합계 분쇄 시간은, 180분 이하가 바람직하고, 160분 이하가 보다 바람직하다.

[0090] 분쇄 장치는, 통상, 로터를 내장한다.

[0091] 각 분쇄 장치에 있어서의 로터의 주(周)속도는, 30m/초 이상이 바람직하고, 40m/초 이상이 보다 바람직하고, 60m/초 이상이 더욱 바람직하다.

[0092] 한편, 각 분쇄 장치에 있어서의 로터의 주속도는, 100m/초 이하가 바람직하고, 80m/초 이하가 보다 바람직하다.

[0093] 전단력 및 압축력을 원료에 부여하기 쉽게 하기 위해, 각 분쇄 장치에 충전하는 원료의 양은, 적은 쪽이 바람직하다.

[0094] [피복 구상화 흑연]

[0095] 본 발명의 피복 구상화 흑연은, 구상화 흑연과, 이 구상화 흑연을 피복하는 탄소질(質)을 함유한다. 그리고, 구상화 흑연이, 전술한 본 발명의 구상화 흑연이다.

[0096] 〈탄소질의 함유량〉

[0097] 본 발명의 피복 구상화 흑연에 있어서의 탄소질의 함유량은, 1.0질량% 이상이 바람직하고, 3.0질량% 이상이 보다 바람직하고, 8.0질량% 이상이 더욱 바람직하고, 10.0질량% 이상이 특히 바람직하다.

[0098] 탄소질의 함유량이 이 범위이면, 구상화 흑연의 활성인 엷지면이 피복되기 쉬워져, 초기 충방전 효율이 우수하다.

[0099] 한편, 본 발명의 피복 구상화 흑연에 있어서의 탄소질의 함유량은, 30.0질량% 이하가 바람직하고, 25.0질량% 이하가 보다 바람직하고, 20.0질량% 이하가 더욱 바람직하고, 15.0질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0100] 탄소질의 함유량이 이 범위이면, 상대적으로 방전 용량이 낮은 탄소질이 적어져, 방전 용량이 우수하다.

[0101] 또한, 탄소질의 함유량이 이 범위인 경우, 후술하는 탄소질 전구체의 사용량이 적어지기 때문에, 후술하는 혼합 및 소성 시에, 융착이 발생하기 어려워져, 최종적으로 얻어지는 탄소질의 균열이나 박리가 억제되어, 초기 충방전 효율이 우수하다.

[0102] 탄소질의 함유량은, 피복 구상화 흑연의 전체의 평균값이 상기 범위 내이면 좋다. 개개의 피복 구상화 흑연의 모두가 상기 범위 내에 있을 필요는 없고, 상기 범위 이외의 피복 구상화 흑연을 일부에 포함하고 있어도 좋다.

[0103] 탄소질의 함유량은, 구상화 흑연과 탄소질 전구체와의 혼합물을 소성할 때의 조건과 동일한 조건으로, 탄소질 전구체만을 소성하고, 그의 잔탄량으로부터 구한다.

[0104] 〈평균 2차 입자경〉

- [0105] 본 발명의 피복 구상화 흑연의 평균 2차 입자경(평균 입자경)은, $5.0\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $7.0\mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하다.
- [0106] 한편, 본 발명의 피복 구상화 흑연의 평균 입자경은, $50.0\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $30.0\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하고, $20.0\mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0107] <비표면적>
- [0108] 본 발명의 피복 구상화 흑연의 비표면적은, $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상이 바람직하고, $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상이 보다 바람직하고, $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상이 더욱 바람직하고, $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상이 특히 바람직하다.
- [0109] 한편, 본 발명의 피복 구상화 흑연의 비표면적은, $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하가 바람직하고, $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하가 보다 바람직하고, $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하가 더욱 바람직하고, $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 이하가 특히 바람직하다.
- [0110] <세공 용적>
- [0111] 본 발명자들은, 피복 구상화 흑연에 있어서의, 리튬의 흡장 및 방출에 수반하는 저항과 상관되는 지표로서, 질소 흡착 등온선으로부터 DFT(Density Functional Theory)법에 의해 산출되는 세공 용적에 주목했다.
- [0112] 그 후에, 본 발명자들은, 세공경이 7.8nm 미만인 세공에 대응하는 세공 용적은 비정질 탄소에 유래하고, 리튬의 흡장 및 방출에 수반하는 저항에는 기여하기 어려운 것을 발견했다. 또한, 본 발명자들은, 세공경이 7.8nm 이상 36.0nm 이하인 세공에 대응하는 세공 용적이 저항과 상관되는 좋은 지표인 것을 밝혀냈다.
- [0113] 구체적으로는, 출력 특성이 보다 우수하다는 이유로부터, 본 발명의 피복 구상화 흑연에 있어서, 세공경이 7.8nm 이상 36.0nm 이하인 세공에 대응하는 세공 용적(이하, 편의적으로 「세공 용적 V」라고도 함)은, $0.015\text{cm}^3/\text{g}$ 이상이 바람직하고, $0.016\text{cm}^3/\text{g}$ 이상이 보다 바람직하다.
- [0114] 마찬가지로의 이유로부터, 본 발명의 피복 구상화 흑연의 세공 용적 V는, $0.028\text{cm}^3/\text{g}$ 이하가 바람직하고, $0.026\text{cm}^3/\text{g}$ 이하가 보다 바람직하고, $0.023\text{cm}^3/\text{g}$ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0115] DFT법에 의한 세공 용적의 측정은, JIS Z 8831-2(가스 흡착에 의한 메소 세공 및 매크로 세공의 측정 방법) 및 JIS Z 8831-3(가스 흡착에 의한 마이크로 세공의 측정 방법)에 기초하여 구한다. 이 때, 상대압 $5 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 로부터, 세공 용적의 측정을 개시한다.
- [0116] [피복 구상화 흑연의 제조 방법]
- [0117] 본 발명의 피복 구상화 흑연을 제조하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 심재(芯材)인 본 발명의 구상화 흑연에, 탄소질 전구체를 더하여 혼합하고, 그 후, 소성하는 방법을 적합하게 들 수 있다. 이 방법에 의하면, 탄소질 전구체가, 혼합 및 소성을 거쳐, 심재(구상화 흑연)를 피복하는 탄소질이 된다. 즉, 피복 구상화 흑연이 얻어진다.
- [0118] 이하, 이 방법을 상세하게 설명한다.
- [0119] <탄소질 전구체>
- [0120] 탄소질 전구체로서는, 흑연에 비해 결정성이 낮고, 흑연화하기 위해서 필요로 되는 고온 처리를 해도 흑연 결정은 될 수 없는 탄소재인 타르 피치류 및/또는 수지류가 예시된다.
- [0121] 타르 피치류로서는, 예를 들면, 콜타르, 타르 경유, 타르 중유(中油), 타르 중유(重油), 나프탈린유, 안트라센유, 콜타르 피치, 피치유, 메소페이즈 피치, 산소 가교 석유 피치, 헤비 오일 등을 들 수 있다.
- [0122] 수지류로서는, 예를 들면, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산 등의 열가소성 수지; 페놀 수지, 푸란 수지 등의 열경화성 수지; 등을 들 수 있다.
- [0123] 비용면의 관점에서는, 탄소질 전구체는, 수지류를 포함하지 않고, 타르 피치류만으로 이루어지는 것이 바람직하다. 이러한 탄소질 전구체로서, 예를 들면, 콜타르 피치가 80질량% 이상인 탄소질 전구체를 적합하게 들 수 있다.
- [0124] <혼합>
- [0125] 심재(구상화 흑연)와 탄소질 전구체를 혼합한다. 혼합 비율은, 최종적으로 얻어지는 피복 구상화 흑연에 있어서, 탄소질이 전술한 함유량이 되는 혼합 비율이 바람직하다.

- [0126] 혼합의 방법은, 균질하게 혼합할 수 있으면 특별히 한정되지 않고, 공지의 혼합 방법이 이용된다. 예를 들면, 히터나 열 매체 등의 가열 기구를 갖는 2축식의 니더 등을 이용하여 가열 혼합하는 방법을 들 수 있다.
- [0127] 혼합할 때의 분위기는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 공기 분위기이다.
- [0128] 혼합할 때의 온도(혼합 온도)는, 5℃ 이상이 바람직하고, 10℃ 이상이 보다 바람직하고, 25℃ 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 혼합 온도는, 150℃ 이하가 바람직하고, 100℃ 이하가 보다 바람직하고, 60℃ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0129] 〈소성〉
- [0130] 전술한 혼합에 의해 얻어지는 혼합물을, 소성한다.
- [0131] 소성의 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 소성 시의 산화를 막기 위해서 불활성 분위기하에서 소성하는 것이 바람직하다. 이 때, 관상로(管狀爐)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0132] 소성할 때의 분위기는, 비산화 분위기로서, 아르곤 분위기, 헬륨 분위기, 질소 분위기 등을 예시할 수 있다.
- [0133] 소성할 때의 온도(소성 온도)는, 700℃ 이상이 바람직하고, 900℃ 이상이 보다 바람직하다. 한편, 소성 온도는, 2000℃ 이하가 바람직하고, 1300℃ 이하가 보다 바람직하고, 1200℃ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0134] 구체적으로는, 예를 들면, 질소 기류 중, 700℃ 이상 2000℃ 이하에서 소성하는 것이 바람직하다.
- [0135] 소성 시간은, 5분 이상이 바람직하다. 한편, 소성 시간은, 30시간 이하가 바람직하다.
- [0136] 소성 온도까지 승온시키는 형태로서, 직선적인 승온, 일정 간격으로 온도를 홀드하는 단계적인 승온 등의 여러 가지 형태를 채용할 수 있다.
- [0137] 본 발명에 있어서는, 소성의 후에는, 분쇄를 행하지 않는 것이 바람직하다.
- [0138] 또한, 소성의 전에, 이종(異種)의 흑연 재료를, 심재(구상화 흑연)에 부착, 매설 또는 복합시켜도 좋다. 이종의 흑연 재료로서는, 예를 들면, 탄소질 또는 흑연질의 섬유; 비정질 하드 카본 등의 탄소질 전구체 재료; 유기 재료; 무기 재료; 등을 들 수 있다.
- [0139] 전술한 「본 발명의 구상화 흑연」 및 「본 발명의 피복 구상화 흑연」을, 이하, 통합하여, 「본 발명의 부극 재료」라고 칭하는 경우가 있다.
- [0140] [리튬 이온 2차 전지용 부극(부극)]
- [0141] 본 발명의 리튬 이온 2차 전지용 부극은, 본 발명의 부극 재료를 함유하는 리튬 이온 2차 전지용 부극이다. 리튬 이온 2차 전지용 부극을 간단히 「부극」이라고도 한다.
- [0142] 본 발명의 부극은, 통상의 부극에 준하여 제작된다.
- [0143] 부극의 제작 시에는, 본 발명의 부극 재료에 결합제를 더하여 미리 조제한 부극 합제를 이용하는 것이 바람직하다. 부극 합제에는, 본 발명의 부극 재료 이외의 활물질이나 도전재가 포함되어 있어도 좋다.
- [0144] 결합제로서는, 전해질에 대하여, 화학적 및 전기 화학적으로 안정성을 나타내는 것이 바람직하고, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등의 불소계 수지; 폴리에틸렌, 폴리비닐알코올, 스티렌부타디엔 고무 등의 수지; 카복시메틸셀룰로오스; 등이 이용되고, 이들을 2종 이상 병용할 수도 있다.
- [0145] 결합제는, 통상, 부극 합제의 전체량 중의 1~20질량% 정도의 비율로 이용된다.
- [0146] 보다 구체적으로는, 우선, 임의로, 본 발명의 부극 재료를 분급 등에 의해 소망하는 입도로 조정한다. 그 후, 본 발명의 부극 재료를 결합제와 혼합하고, 얻어진 혼합물을 용제에 분산시켜, 페이스트상의 부극 합제를 조제한다. 용제로서는, 물, 이소프로필알코올, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드 등을 들 수 있다. 혼합이나 분산에는, 공지의 교반기, 혼합기, 혼련기, 니더 등이 이용된다.
- [0147] 조제한 페이스트를, 집전체의 편면 또는 양면에 도포하여, 건조한다. 이와 같이 하여, 집전체에 균일하고 또한 강고하게 밀착한 부극 합제층(부극)이 얻어진다. 부극 합제층의 두께는, 10~200 μ m가 바람직하고, 20~100 μ m가 보다 바람직하다.
- [0148] 부극 합제층을 형성한 후, 프레스 가압 등의 압착을 행함으로써, 부극 합제층(부극)과 집전체와의 밀착 강도를

보다 높일 수 있다.

- [0149] 집전체의 형상은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 박상(箔狀), 메시, 익스팬드 메탈 등의 망상(網狀) 등이다. 집전체의 재질로서는, 구리, 스테인리스, 니켈 등이 바람직하다. 집전체의 두께는, 박상의 경우에서 5~20 μ m 정도가 바람직하다.
- [0150] 〈배향도〉
- [0151] 본 발명의 부극은, 고밀도라도, 흑연의 배향이 억제되어 있는 것이 바람직하다. 부극의 배향도는, X선 회절에 의해 정량적으로 평가할 수 있다. 이하에 그의 방법을 설명한다.
- [0152] 우선, 2cm²의 원반상으로 편칭한 부극(밀도: 1.20g/cm³)을, 유리판의 위에, 부극이 상향이 되도록 접착한다. 이와 같이 하여 작성한 시료에, X선을 조사하여, 회절시키면, 흑연의 결정면에 대응하는 복수의 회절 피크가 나타난다. 복수의 회절 피크 중, (004)면에 유래하는 $2\theta = 54.6^\circ$ 부근의 피크 강도 I_{004} 와, (110)면에 유래하는 $2\theta = 77.4^\circ$ 부근의 피크 강도 I_{110} 과의 비(I_{004}/I_{110})를, 부극의 배향도로 한다.
- [0153] 부극의 배향도가 낮을수록, 충전 시의 부극의 팽창률이 작고, 비수 전해질액의 침투성이나 유동성에도 우수하다. 그 결과, 리튬 이온 2차 전지의 급속 충전성, 급속 방전성, 사이클 특성 등의 전지 특성이 양호해진다.
- [0154] 구체적으로는, 본 발명의 부극은, 밀도가 1.20g/cm³인 경우, 배향도(I_{004}/I_{110})가 5.0 이하인 것이 바람직하고, 4.0 이하가 보다 바람직하고, 3.5 이하가 더욱 바람직하다.
- [0155] [리튬 이온 2차 전지]
- [0156] 본 발명의 리튬 이온 2차 전지는, 본 발명의 부극을 갖는 리튬 이온 2차 전지이다.
- [0157] 본 발명의 리튬 이온 2차 전지는, 본 발명의 부극 외에, 추가로, 정극 및 비수 전해질 등을 갖는다. 본 발명의 리튬 이온 2차 전지는, 예를 들면, 부극, 비수 전해질, 정극의 순으로 적층하고, 전지의 외장재 내에 수용함으로써 구성된다.
- [0158] 본 발명의 리튬 이온 2차 전지는, 용도, 탑재 기기, 요구되는 충방전 용량 등에 따라서, 원통형, 각형, 코인형, 버튼형 등의 중으로부터 임의로 선택할 수 있다.
- [0159] 〈정극〉
- [0160] 정극의 재료(정극 활물질)는, 충분한량의 리튬을 흡장/이탈할 수 있는 것을 선택하는 것이 바람직하다. 정극 활물질로서는, 리튬 외에, 예를 들면, 리튬 함유 전이금속 산화물, 전이금속 칼코겐화물, 바나듐 산화물 및 그의 리튬 화합물 등의 리튬 함유 화합물; 일반식 $M_xMo_6S_{8-y}$ (식 중 M은 적어도 1종의 전이금속 원소이고, X는 $0 \leq X \leq 4$, Y는 $0 \leq Y \leq 1$ 의 범위의 수치임)로 나타나는 세브렐상 화합물; 활성탄; 활성 탄소 섬유; 등을 들 수 있다. 바나듐 산화물은, V_2O_5 , V_6O_{13} , V_2O_4 , V_3O_8 로 나타난다.
- [0161] 리튬 함유 전이금속 산화물은, 리튬과 전이금속과의 복합 산화물이고, 리튬과 2종류 이상의 전이금속을 고용(固溶)한 것이라도 좋다. 복합 산화물은 단독으로 사용해도, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0162] 리튬 함유 전이금속 산화물은, 구체적으로는, $LiM^1_{1-x}M^2_xO_2$ (식 중 M^1 , M^2 는 적어도 1종의 전이금속 원소이고, X는 $0 \leq X \leq 1$ 의 범위의 수치임), 또는, $LiM^1_{1-y}M^2_yO_4$ (식 중 M^1 , M^2 는 적어도 1종의 전이금속 원소이고, Y는 $0 \leq Y \leq 1$ 의 범위의 수치임)로 나타난다.
- [0163] M^1 , M^2 로 나타나는 전이금속 원소는, Co, Ni, Mn, Cr, Ti, V, Fe, Zn, Al, In, Sn 등이고, 바람직한 것은 Co, Fe, Mn, Ti, Cr, V, Al 등이다. 바람직한 구체예는, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$, $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$, $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ 등이다.
- [0164] 리튬 함유 전이금속 산화물은, 예를 들면, 리튬, 전이금속의 산화물, 수산화물, 염류 등을 출발 원료로 하고, 이들 출발 원료를 소망하는 금속 산화물의 조성에 따라서 혼합하고, 산소 분위기하 600~1000℃의 온도에서 소성함으로써 얻을 수 있다.

- [0165] 정극 활물질은, 전술한 화합물을 단독으로 사용해도 2종류 이상 병용해도 좋다. 예를 들면, 정극 중에 탄산 리튬 등의 탄소염을 첨가할 수 있다. 정극을 형성하는데 있어서는, 종래 공지의 도전제나 결합제 등의 각종 첨가제를 적절히 사용할 수 있다.
- [0166] 정극은, 예를 들면, 정극 활물질과, 결합제와, 정극에 도전성을 부여하기 위한 도전제로 이루어지는 정극 합제를, 집전체의 양면에 도포하여 정극 합제층을 형성하여 제작된다.
- [0167] 결합제로서는, 부극의 제작에 사용되는 결합제를 사용할 수 있다.
- [0168] 도전제로서는, 흑연화물, 카본 블랙 등의 공지의 도전제가 사용된다.
- [0169] 집전체의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 박상 또는 망상 등을 들 수 있다. 집전체의 재질은, 알루미늄, 스테인리스, 니켈 등이다. 집전체의 두께는, 10~40 μ m가 바람직하다.
- [0170] 정극도, 부극과 마찬가지로, 페이스트상의 정극 합제를, 집전체에 도포, 건조하고, 그 후, 프레스 가압 등의 압착을 행해도 좋다.
- [0171] 〈비수 전해질〉
- [0172] 비수 전해질은 액상의 비수 전해질(비수 전해질액)로 해도 좋고, 고체 전해질 또는 겔 전해질 등의 고분자 전해질로 해도 좋다.
- [0173] 전자의 경우, 비수 전해질 전지는, 소위 리튬 이온 2차 전지로서 구성된다. 후자의 경우, 비수 전해질 전지는, 고분자 고체 전해질, 고분자 겔 전해질 전지 등의 고분자 전해질 전지로서 구성된다.
- [0174] 비수 전해질로서는, 통상의 비수 전해질액에 사용되는 전해질염인, LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$, LiCl , LiBr , LiCF_3SO_3 , LiCH_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$, $\text{LiN}((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2$, $\text{LiB}[\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}]_4$, LiAlCl_4 , LiSiF_6 등의 리튬염이 이용된다. 산화 안정성의 점에서는, LiPF_6 , LiBF_4 가 바람직하다.
- [0175] 비수 전해질액 중의 전해질염의 농도는, 0.1~5.0mol/L가 바람직하고, 0.5~3.0mol/L가 보다 바람직하다.
- [0176] 비수 전해질액을 조제하기 위한 용매로서는, 예를 들면, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 카보네이트; 1,1-또는 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, γ -부티로락톤, 1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 아니솔, 디에틸에테르 등의 에테르; 술폴란, 메틸술폴란 등의 티오에테르; 아세토니트릴, 클로로니트릴, 프로피오니트릴 등의 니트릴; 붕산 트리메틸, 규산 테트라메틸, 니트로메탄, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 아세트산 에틸, 트리메틸오르토포르메이트, 니트로벤젠, 염화 벤조일, 브롬화 벤조일, 테트라하이드로티오펜, 디메틸술폰사이드, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 에틸렌글리콜, 디메틸술파이트 등의 비프로톤성 유기 용매; 등을 들 수 있다.
- [0177] 비수 전해질을, 고체 전해질 또는 겔 전해질 등의 고분자 전해질로 하는 경우, 매트릭스로서 가소제(비수 전해질액)로 겔화된 고분자를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0178] 매트릭스를 구성하는 고분자로서는, 폴리에틸렌옥사이드, 그의 가교체 등의 에테르계 고분자 화합물; 폴리(메타)아크릴레이트계 고분자 화합물; 폴리비닐리덴플루오라이드, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체 등의 불소계 고분자 화합물; 등이 적합하게 이용된다.
- [0179] 가소제인 비수 전해질액 중의 전해질염의 농도는, 0.1~5.0mol/L가 바람직하고, 0.5~2.0mol/L가 보다 바람직하다.
- [0180] 고분자 전해질에 있어서, 가소제의 비율은, 10~90질량%가 바람직하고, 30~80질량%가 보다 바람직하다.
- [0181] 〈세퍼레이터〉
- [0182] 본 발명의 리튬 이온 2차 전지에 있어서는, 세퍼레이터도 사용할 수 있다.
- [0183] 세퍼레이터는, 그의 재질은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 직포, 부직포, 합성 수지제 미(微)다공막 등이 이용된다. 이들 중, 합성 수지제 미다공막이 바람직하고, 그 중에서도, 폴리올레핀계 미다공막이, 두께, 막 강도, 막 저항의 면에서 보다 바람직하다. 폴리올레핀계 미다공막으로서, 폴리에틸렌계 미다공막, 폴리프로필렌계 미다공막, 이들을 복합한 미다공막 등을 적합하게 들 수 있다.

- [0184] 실시예
- [0185] 이하에, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은, 이하에 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0186] 〈실시예 1〉
- [0187] 《구상화 흑연의 조제》
- [0188] 원료인 비늘편상의 천연 흑연(평균 입자경: $8\mu\text{m}$)을, 직렬로 배치된 5대의 분쇄 장치(나라기카이세이사쿠쇼사 제조, 하이브리다이제이션시스템)에 연속적으로 통과시켰다. 각 분쇄 장치에 있어서, 분쇄 시간은 30분, 로터의 주속도는 50m/초로 했다. 이와 같이 하여, 원료를, 분쇄 및 조립함으로써, 구상화 흑연을 얻었다.
- [0189] 얻어진 구상화 흑연의 각 물성(미립 및 조립의 체적 비율 등)을, 전술한 방법에 의해 구했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.
- [0190] 《피복 구상화 흑연의 조제》
- [0191] 얻어진 구상화 흑연에, 탄소질 전구체인 콜타르 피치를 더하고, 2축 니더를 이용하여 50°C 로 가열하여 30분간 혼합했다. 탄소질 전구체는, 최종적으로 얻어지는 탄소질이 하기표 1에 나타내는 함유량이 되는 양으로 더했다. 그 후, 관상로를 이용하여, 질소 5L/min 유통하(비산화성 분위기 중), 1100°C 에서 10시간 소성했다. 이와 같이 하여, 구상화 흑연이 탄소질로 피복된 피복 구상화 흑연을 얻었다.
- [0192] 얻어진 피복 구상화 흑연의 각 물성(평균 2차 입자경 등)을, 전술한 방법에 의해 구했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.
- [0193] 《부극의 제작》
- [0194] 피복 구상화 흑연(부극 재료) 98질량부, 카복시메틸셀룰로오스(결합제) 1질량부 및 스티렌부타디엔 고무(결합제) 1질량부를, 물에 넣고, 교반함으로써, 부극 합제 페이스트를 조제했다.
- [0195] 조제한 부극 합제 페이스트를, 동박(銅箔)(두께: $16\mu\text{m}$)의 위에 균일한 두께로 도포하고, 추가로, 진공 중 90°C 에서 건조하여, 부극 합제층을 형성했다. 다음으로, 이 부극 합제층을, 핸드 프레스에 의해 120MPa의 압력으로 가압했다. 그 후, 동박 및 부극 합제층을, 직경 15.5mm의 원형상으로 펀칭했다. 이와 같이 하여, 동박으로 이루어지는 집전체에 밀착한 부극(두께: $60\mu\text{m}$, 밀도: $1.20\text{g}/\text{cm}^3$)을 제작했다.
- [0196] 또한, 부극의 제작과 병행하여, 전술한 방법에 따라, 부극의 배향도를 구했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.
- [0197] 《정극의 제작》
- [0198] 리튬 금속박을 니켈 네트에 밀어붙이고, 직경 15.5mm의 원형상으로 펀칭했다. 이에 따라, 니켈 네트로 이루어지는 집전체에 밀착한 리튬 금속박(두께: 0.5mm)으로 이루어지는 정극을 제작했다.
- [0199] 《평가 전지의 제작》
- [0200] 평가 전지로서, 도 4에 나타내는 버튼형 2차 전지를 제작했다.
- [0201] 도 4는, 버튼형 2차 전지를 나타내는 단면도이다. 도 4에 나타내는 버튼형 2차 전지는, 외장캡(1)과 외장캔(3)과의 주연부가 절연 개스킷(6)을 통하여 코킹되어, 밀폐 구조가 형성되어 있다. 밀폐 구조의 내부에는, 외장캔(3)의 내면으로부터 외장캡(1)의 내면을 향하여 순서대로, 집전체(7a), 정극(4), 세퍼레이터(5), 부극(2) 및, 집전체(7b)가 적층되어 있다.
- [0202] 도 4에 나타내는 버튼형 2차 전지를, 다음과 같이 제작했다.
- [0203] 우선, 에틸렌카보네이트(33체적%)와 메틸에틸카보네이트(67체적%)와의 혼합 용매에, LiPF_6 을 1mol/L가 되는 농도로 용해시킴으로써, 비수 전해질액을 조제했다. 얻어진 비수 전해질액을, 폴리프로필렌 다공질체(두께: $20\mu\text{m}$)에 함침시킴으로써, 비수 전해질액이 함침한 세퍼레이터(5)를 제작했다.
- [0204] 다음으로, 제작한 세퍼레이터(5)를, 동박으로 이루어지는 집전체(7b)에 밀착한 부극(2)과, 니켈 네트로 이루어지는 집전체(7a)에 밀착한 정극(4)과의 사이에 끼워 적층했다. 그 후, 집전체(7b) 및 부극(2)을 외장캡(1)의 내부에 수용하고, 집전체(7a) 및 정극(4)을 외장캔(3)의 내부에 수용하여, 외장캡(1)과 외장캔(3)을 합했다. 또한, 외장캡(1)과 외장캔(3)과의 주연부를, 절연 개스킷(6)을 개재시키고, 코킹하여 밀폐했다. 이와 같이 하

여, 버튼형 2차 전지를 제작했다.

- [0205] 제작한 버튼형 2차 전지(평가 전지)를 이용하여, 이하에 설명하는 충방전 시험에 의해, 전지 특성을 평가했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.
- [0206] 이하의 충방전 시험에 있어서는, 리튬 이온을 부극 재료에 흡장하는 과정을 충전으로 하고, 부극 재료로부터 리튬 이온이 탈리하는 과정을 방전으로 했다.
- [0207] 《충방전 시험: 방전 용량 및 초기 충방전 효율》
- [0208] 우선, 0.9mA의 전류값으로, 회로 전압이 0mV에 도달할 때까지 정전류 충전을 행했다. 회로 전압이 0mV에 도달한 시점에서 정전압 충전으로 전환하여, 전류값이 20 μ A가 될 때까지 충전을 계속했다. 이 사이의 통전량으로부터, 충전 용량(단위: mAh)을 구했다. 그 후, 120분간 휴지(休止)했다. 다음으로, 0.9mA의 전류값으로, 회로 전압이 1.5V에 도달할 때까지 정전류 방전을 행했다. 이 사이의 통전량으로부터, 방전 용량(단위: mAh)을 구했다. 이를 제1 사이클로 했다.
- [0209] 제1 사이클에 있어서의 충전 용량과 방전 용량으로부터, 다음식에 기초하여, 초기 충방전 효율(단위: %)을 구했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.
- [0210] 초기 충방전 효율[%]=(방전 용량/충전 용량) $\times$ 100
- [0211] 《충방전 시험: 25℃ 출력 저항률》
- [0212] 25℃의 온도 분위기하에서, 회로 전압이 3.82V에 도달할 때까지 1.0C의 정전류 충전을 행했다. 그 후, 0℃의 온도 분위기로 조정하여, 3시간 휴지했다.
- [0213] 다음으로, 0.5C로 10초간 방전 후, 10분간 휴지하고, 0.5C로 10초간 충전 후, 10분간 휴지했다.
- [0214] 다음으로, 1.0C로 10초간 방전 후, 10분간 휴지하고, 0.5C로, 20초에서 SOC(State of Charge: 충전율) 50%로 충전을 행하고, 10분간 휴지했다.
- [0215] 다음으로, 1.5C로 10초간 방전 후, 10분간 휴지하고, 0.5C로, 30초에서 SOC 50%로 충전을 행하고, 10분간 휴지했다.
- [0216] 다음으로, 2.0C로 10초간 방전 후, 10분간 휴지하고, 0.5C로, 40초에서 SOC 50%로 충전을 행하고, 10분간 휴지했다.
- [0217] 시험 후, 상기에서 구한 방전 용량(단위: mAh)과, 각 C 레이트(0.5C, 1.0C, 1.5C, 2.0C)를 곱하여, 전류값을 산출했다. 또한, 그 C 레이트로 방전을 행했을 때의 전압(10초값)을 각각 구했다.
- [0218] 각 C 레이트에서의 결과를, 전류값을 x좌표, 전압을 y좌표로 하여 플롯하고, 그들의 선형 근사 직선의 기울기를 최소 이승법으로부터 산출했다. 이 기울기를 출력 저항(단위: Ω)으로 했다. 이 값이 작을수록, 출력 특성이 우수하다고 평가할 수 있다.
- [0219] 또한, 하기식으로부터, 각 예(실시에 및 비교예)의 25℃ 출력 저항률(단위: %)을 구했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.
- [0220] 25℃ 출력 저항률[%]=(각 예의 출력 저항/실시에 1의 출력 저항) $\times$ 100
- [0221] <실시에 2>
- [0222] 원료를 통과시키는 분쇄 장치의 대수를 7대로 하고, 또한, 각 분쇄 장치에 있어서, 분쇄 시간을 15분, 로터의 주속도를 80m/초로 했다. 그 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.
- [0223] <실시에 3>
- [0224] 원료를 통과시키는 분쇄 장치의 대수를 4대로 하고, 또한, 각 분쇄 장치에 있어서, 분쇄 시간을 10분, 로터의 주속도를 60m/초로 했다. 그 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.
- [0225] <실시에 4>
- [0226] 원료를 통과시키는 분쇄 장치의 대수를 4대로 하고, 또한, 각 분쇄 장치에 있어서, 분쇄 시간을 20분, 로터의 주속도를 60m/초로 했다. 그 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.

- [0227] <실시예 5>
- [0228] 원료를 통과시키는 분쇄 장치의 대수를 4대로 하고, 또한, 각 분쇄 장치에 있어서, 분쇄 시간을 25분, 로터의 주속도를 60m/초로 했다. 그 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.
- [0229] <실시예 6>
- [0230] 원료를 통과시키는 분쇄 장치의 대수를 6대로 하고, 또한, 각 분쇄 장치에 있어서, 분쇄 시간을 20분, 로터의 주속도를 60m/초로 했다. 그 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.
- [0231] <비교예 1>
- [0232] 원료를 통과시키는 분쇄 장치의 대수를 4대로 하고, 또한, 각 분쇄 장치에 있어서, 분쇄 시간을 5분, 로터의 주속도를 30m/초로 했다. 그 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.
- [0233] <비교예 2>
- [0234] 원료를 통과시키는 분쇄 장치의 대수를 1대로 하고, 또한, 각 분쇄 장치에 있어서, 분쇄 시간을 10분, 로터의 주속도를 30m/초로 했다. 그 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.
- [0235] <비교예 3>
- [0236] 원료를 통과시키는 분쇄 장치의 대수를 4대로 하고, 또한, 각 분쇄 장치에 있어서, 분쇄 시간을 5분, 로터의 주속도를 50m/초로 했다. 그 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.
- [0237] <비교예 4>
- [0238] 원료를 통과시키는 분쇄 장치의 대수를 9대로 하고, 또한, 각 분쇄 장치에 있어서, 분쇄 시간을 10분, 로터의 주속도를 90m/초로 했다. 그 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.
- [0239] <비교예 5>
- [0240] 원료를 통과시키는 분쇄 장치의 대수를 10대로 하고, 또한, 각 분쇄 장치에 있어서, 분쇄 시간을 20분, 로터의 주속도를 40m/초로 했다. 그 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 했다. 결과를 하기표 1에 나타낸다.

표 1

		실시에										비교예				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9
구상화 조건	분쇄 장치의 대수 [대]	5	7	4	4	4	6	4	1	4	9	10				
	분쇄 시간 [분/대]	30	15	10	20	25	20	5	10	5	10	20				
	합계 분쇄 시간 [분] (= 분쇄 장치의 대수 × 분쇄 시간)	150	105	40	80	100	120	20	10	20	90	200				
	로터의 주속도 [m/초]	50	80	60	60	60	60	30	30	50	90	40				
구상화 확인	1차 입자의 체적 비율 [%] 미립 (0.8 μm 이하)	38.6	22.6	17.9	15.9	13.2	37.8	40.1	48.9	39.6	36.2	40.3				
	2차 입자의 체적 비율 [%] 조립 (1.5~3.0 μm)	14.3	28.8	26.9	30.8	31.4	14.7	11.7	7.8	10.5	10.8	16.1				
	구상 입자	14.5	21.3	12.8	13.2	14.7	14.2	8.3	9.8	10.8	18.6	17.8				
	분상 입자	34.0	20.1	36.4	35.7	34.0	33.0	37.8	37.6	36.1	23.1	25.8				
피복 구상화 확인	평균 2차 입자경 [μm]	6.8	8.0	8.7	8.5	7.9	7.0	8.6	10.6	9.2	8.9	9.4				
	비표면적 [m ² /g]	10.3	9.8	9.7	10.7	10.7	10.0	8.7	7.3	10.8	11.3	11.0				
	탄소질의 함유량 [질량 %]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	8.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0				
	평균 2차 입자경 [μm]	9.2	10.0	9.6	9.1	8.5	8.0	10.3	12.3	8.7	10.1	10.6				
평가	비표면적 [m ² /g]	4.4	4.5	4.5	4.7	5.0	6.0	4.4	4.5	4.3	5.0	4.9				
	세공 용적 V [cm ³ /g]	0.018	0.016	0.016	0.017	0.017	0.022	0.014	0.014	0.014	0.015	0.014				
	배향도	2.9	2.6	3.1	2.8	2.9	4.9	6.1	7.0	5.8	2.8	2.7				
	방전 용량 [mAh]	14.1	14.3	14.2	14.1	14.3	14.3	14.7	13.5	13.9	14.3	14.2				
평가	초기 충전 효율 [%]	83.6	83.5	83.4	83.0	82.8	81.5	83.1	83.6	83.8	82.4	83.0				
	25°C 출력 저항률 [%]	100.0	97.7	101.0	100.3	98.5	94.2	108.5	115.3	110.7	104.8	105.7				

[0242] <평가 결과 정리>

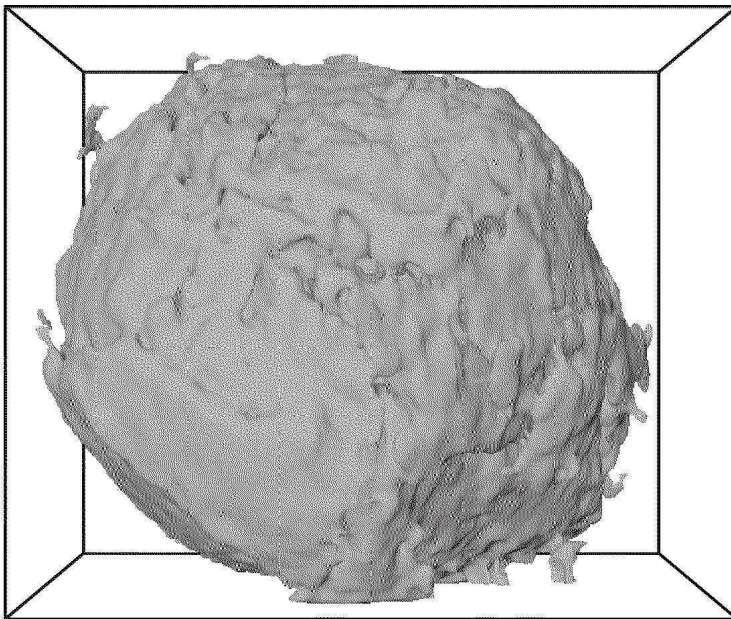
[0243] 상기표 1에 나타내는 바와 같이, 미립의 체적 비율이 40% 이하이고, 또한, 조립의 체적 비율이 13% 이상인 실시예 1~6은, 이들의 적어도 어느 것을 충족하지 않는 비교예 1~5보다도, 출력 특성이 양호했다.

부호의 설명

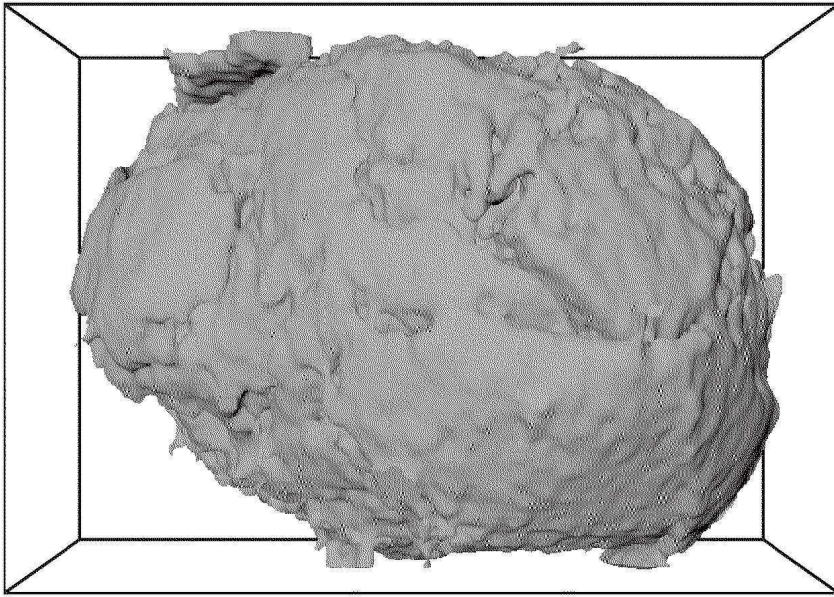
- [0244]
- 1: 외장컵
 - 2: 부극
 - 3: 외장캔
 - 4: 정극
 - 5: 세퍼레이터
 - 6: 절연 개스킷
 - 7a: 집전체
 - 7b: 집전체

도면

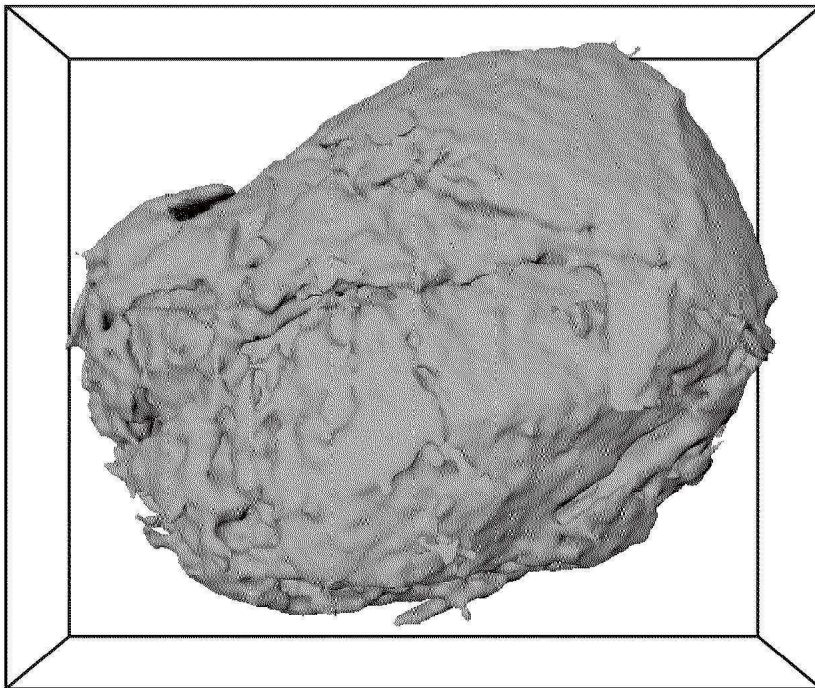
도면1a



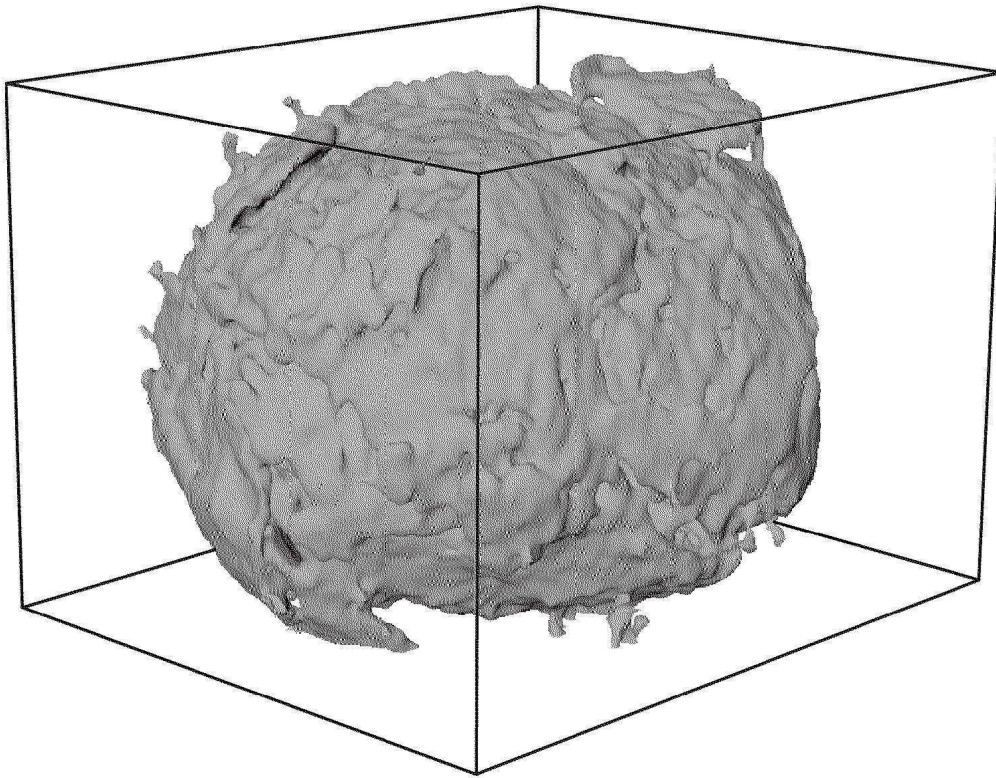
도면1b



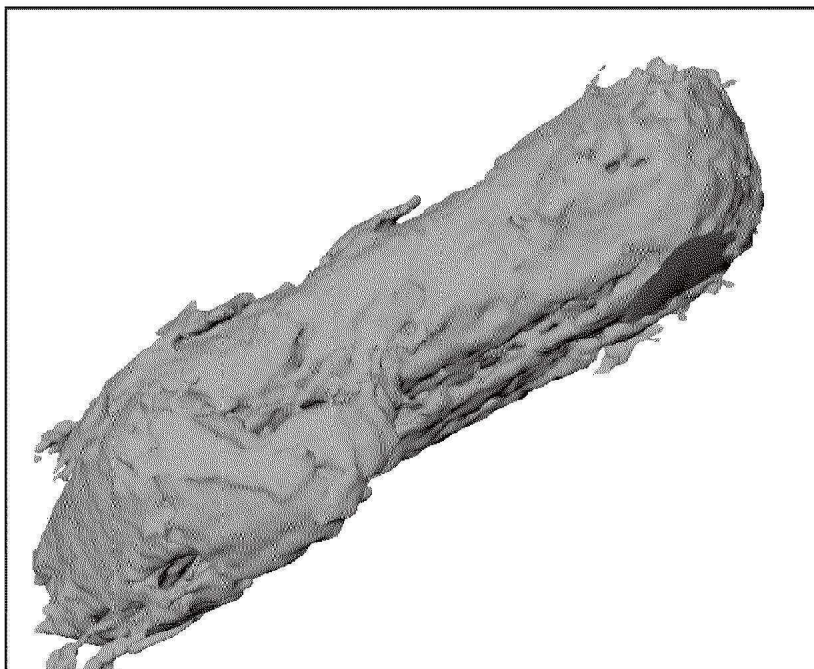
도면1c



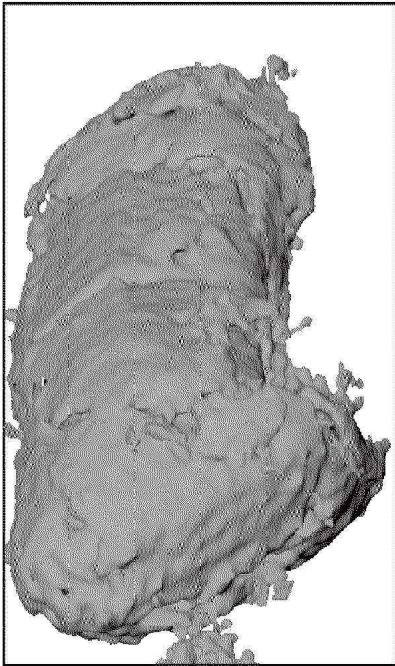
도면1d



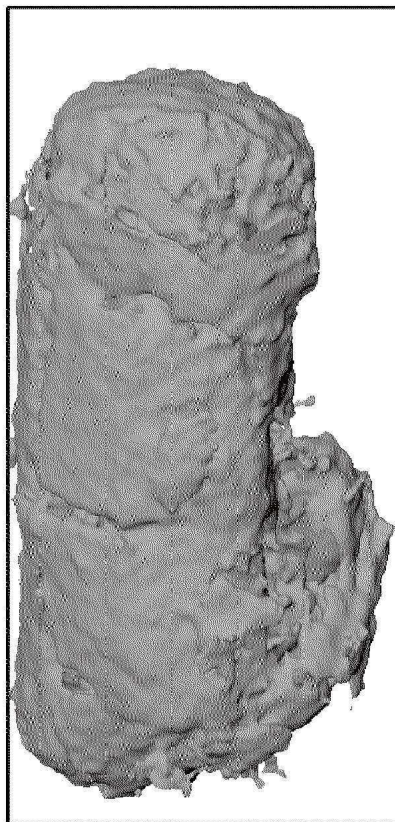
도면2a



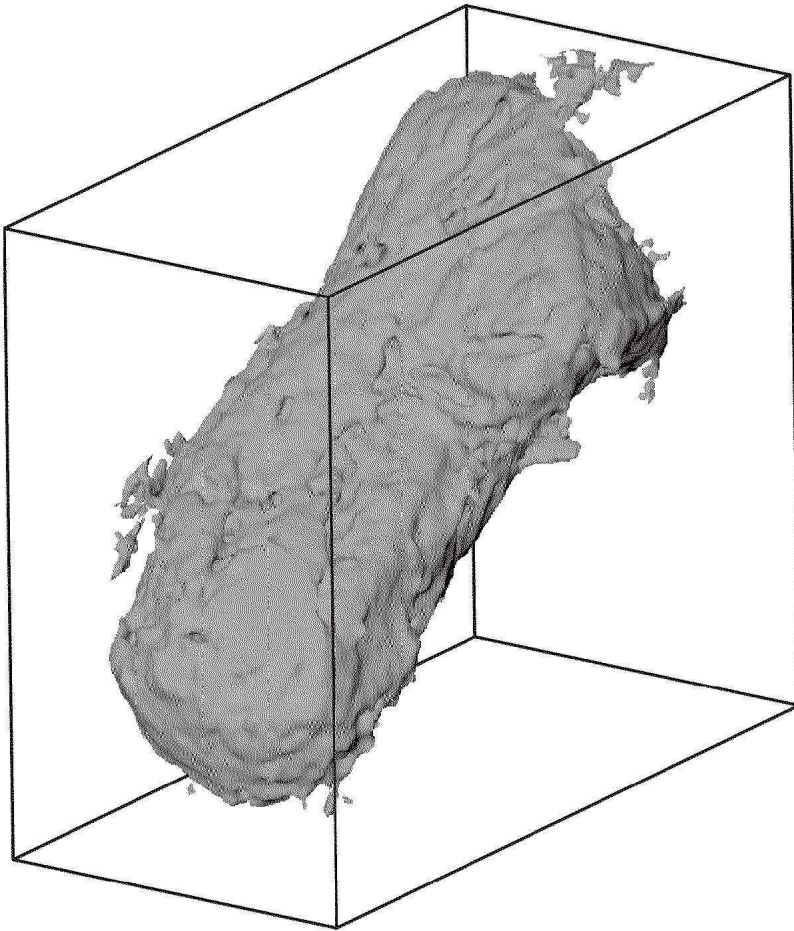
도면2b



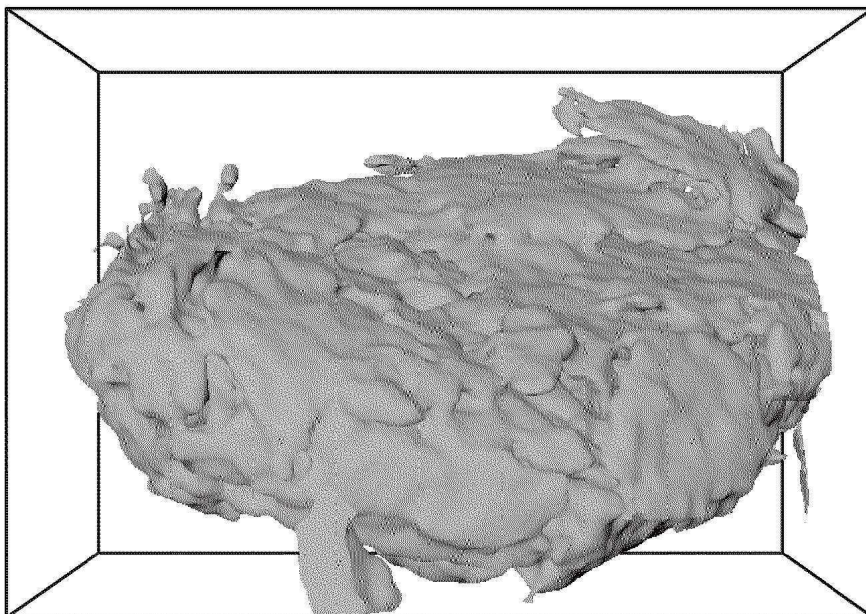
도면2c



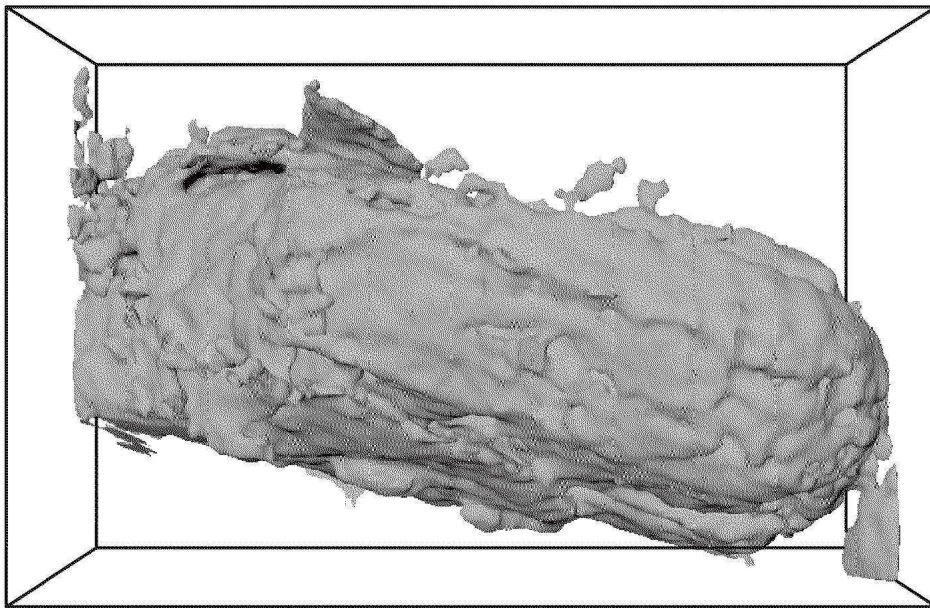
도면2d



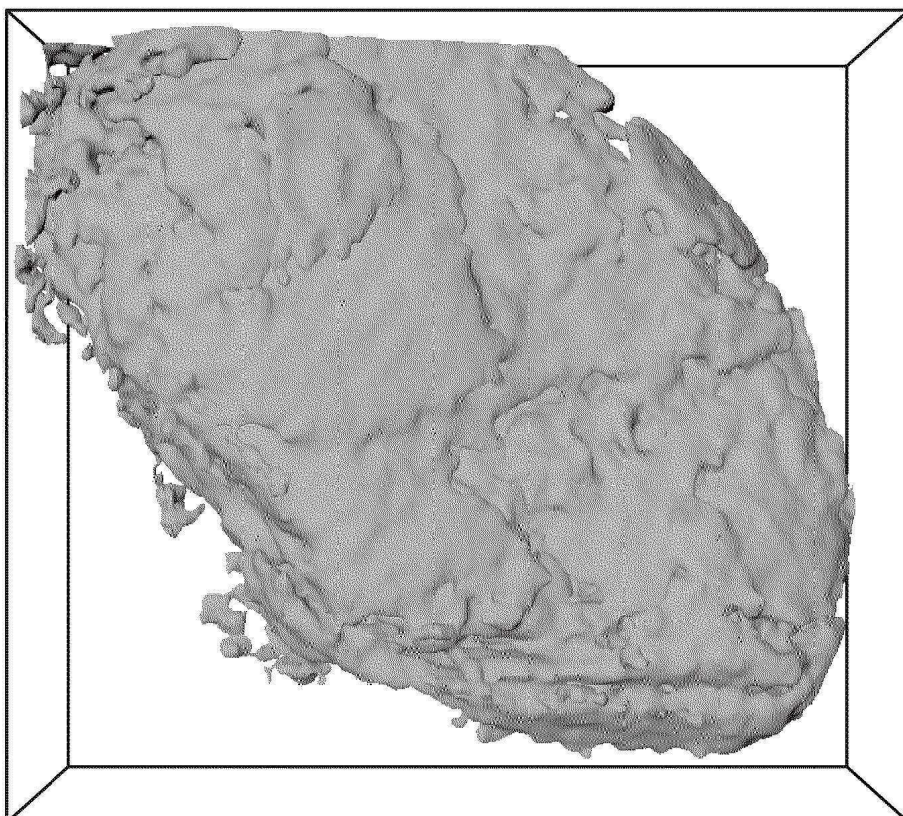
도면3a



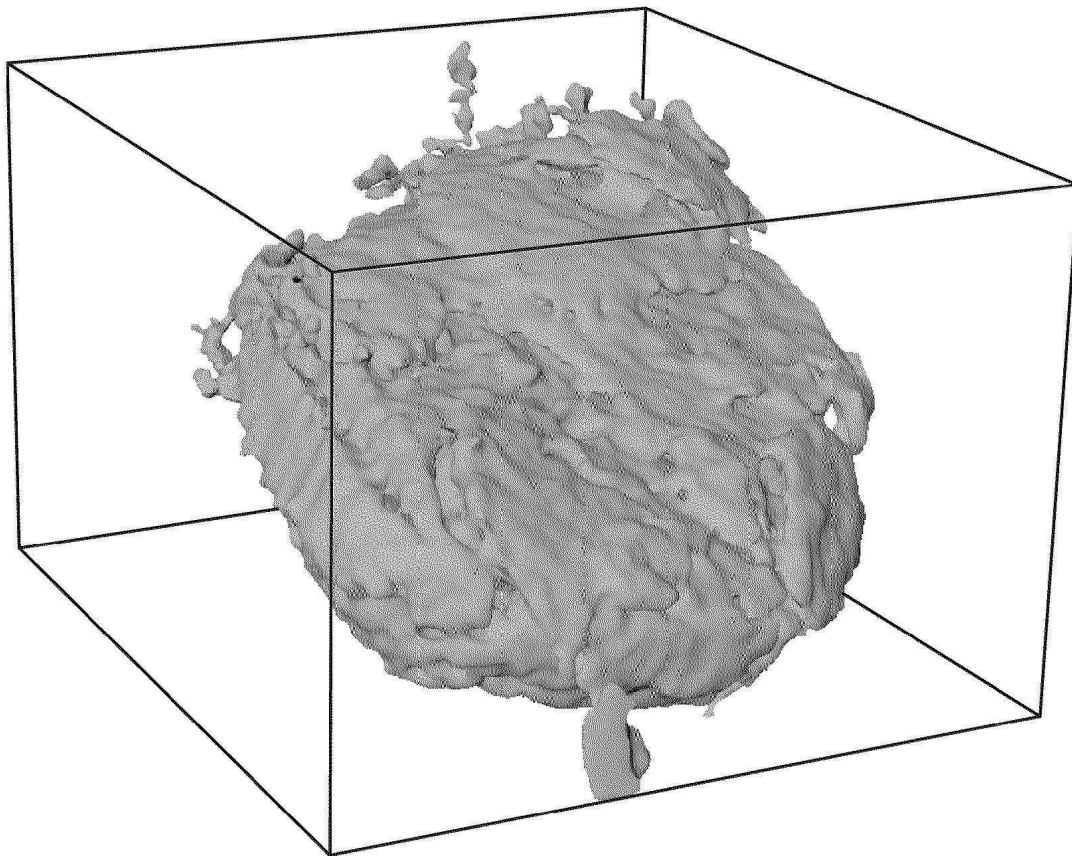
도면3b



도면3c



도면3d



도면4

