

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0105019 (43) 공개일자 2012년09월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)		(71) 출원인 신닛테츠가가쿠 가부시키가이샤 일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
(21) 출원번호 10-2012-7016986		(72) 발명자 타나카 토시마사 일본국 치바켄 키사라즈시 츠키지 1반치 신닛테츠 가가쿠 가부시키가이샤 내
(22) 출원일자(국제) 2010년11월30일 심사청구일자 없음		코세키 카즈노리 일본국 치바켄 키사라즈시 츠키지 1반치 신닛테츠 가가쿠 가부시키가이샤 내 (뒷면에 계속)
(85) 번역문제출일자 2012년06월29일		
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/071354		
(87) 국제공개번호 WO 2011/068097 국제공개일자 2011년06월09일		
(30) 우선권주장 JP-P-2009-274763 2009년12월02일 일본(JP) JP-P-2010-253994 2010년11월12일 일본(JP)		(74) 대리인 윤동열

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **이차 전지용 음극 및 이것을 사용한 이차 전지**

(57) 요약

사이클 수명을 비롯하여, 이차 전지의 입출력 특성을 충분히 향상시킬 수 있음과 아울러, 방전 용량, 초기 효율, 용량 유지율, 및 신뢰성(안전성)을 포함하는 HEV용 등의 차량 용도에 요구되는 실용 특성을 구비한 이차 전지용 음극을 제공한다. 음극 활물질을 바인더로 일체화한 활물질층을 구비한 이차 전지용의 음극으로서, 상기 음극 활물질이, 석탄계 또는 석유계 중의 어느 하나 이상의 생코크스 및 석탄계 또는 석유계 중의 어느 하나의 하소 코크스의 합계량 100질량부에 대하여, 인 화합물을 필수로 하여 인 화합물, 또는 인 화합물 및 붕소 화합물이 첨가된 코크스 재료를 소성하여 이루어지고, 상기 바인더가 폴리이미드 수지인 이차 전지용 음극이다.

(72) 발명자

오이카와 신지

일본국 치바켄 키사라즈시 츠키지 1반치 신닛테츠
가가쿠 가부시키키가이샤 내

이케다 타이사

일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠가가쿠 가부시
키키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

음극 활물질을 바인더로 일체화한 활물질층을 구비한 이차 전지용의 음극으로서,

상기 음극 활물질이, 석탄계 또는 석유계 중의 어느 하나 이상의 생(生)코크스와 석탄계 또는 석유계 중의 어느 하나의 하소 코크스가 질량비로 90:10~10:90으로 배합됨과 아울러, 상기 생코크스 및 하소 코크스의 합계량 100 질량부에 대하여, 인 화합물을 0.1~6.0질량부의 비율로 첨가된 코크스 재료를 소성하여 이루어지고,

상기 바인더가 폴리이미드 수지인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극.

청구항 2

음극 활물질을 바인더로 일체화한 활물질층을 구비한 이차 전지용의 음극으로서,

상기 음극 활물질이, 석탄계 또는 석유계 중의 어느 하나 이상의 생코크스와 석탄계 또는 석유계 중의 어느 하나의 하소 코크스가 질량비로 90:10~10:90으로 배합됨과 아울러, 상기 생코크스 및 하소 코크스의 합계량 100 질량부에 대하여, 인 화합물 및 붕소 화합물이, 인 및 붕소 환산으로 각각 0.1~6.0질량부의 비율로 첨가된 코크스 재료를 소성하여 이루어지고,

상기 바인더가 폴리이미드 수지인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 바인더가, 반복 단위 구조 중에 에테르 결합을 갖는 폴리이미드 수지인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서,

음극 활물질에 대한 폴리이미드 수지의 함유 비율이, 0.1~10질량%의 범위인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 기재된 음극을 사용하여 얻은 이차 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이차 전지용의 음극, 및 이것을 사용한 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 이차 전지의 하나인 리튬 이차 전지는 다른 이차 전지와 비교하여 높은 에너지 밀도를 가지므로, 소형화·경량화가 가능하기 때문에, 휴대 전화, 퍼스널 컴퓨터, 휴대 정보 단말(PDA: Personal Digital Assistant) 및 핸드 비디오 카메라 등의 이동 전자 기기의 전원으로서 많이 이용되고 있으며, 금후에도 그 수요는 점차 높아지리라 예상되고 있다.

[0003] 또한, 에너지 문제나 환경 문제에 대응하기 위하여, 전기 자동차나 니켈 수소 전지 구동의 모터와 가솔린 엔진을 조합한 하이브리드 전기 자동차(HEV: Hybrid Electric Vehicle) 외에, 전력 저장용 축전지로의 수요가 높아지고 있으며, 리튬 이차 전지의 더욱 고성능화(특히 사이클 특성 및 출력 특성)가 요구되고 있다.

[0004] 리튬 이차 전지는 음극재(음극 활물질)로서, 안전성 및 수명면에서 우수한 탄소 재료가 일반적으로 사용되고 있다. 탄소 재료 중에서도 흑연 재료는 적어도 2000℃정도 이상, 통상은 2600~3000℃정도의 고온에서 얻어지는 높은 에너지 밀도를 갖는 우수한 재료이지만, 높은 입출력 특성이나 사이클 특성에 문제를 가지고 있다. 이로 인

해, 예를 들면 전력 저장용이나 전기 자동차 등의 높은 입출력 용도에는 흑연 재료보다 낮은 온도에서 소성되고, 흑연화도가 낮은 저결정 탄소 재료의 이용이 주로 연구되고 있다.

- [0005] 최근에는, 하이브리드 전기 자동차의 더욱 고성능화의 관점에서, 리튬 이차 전지에 대해서도 더욱 고성능화가 요구되고 있으며, 그 특성의 향상이 급선무로 되고 있다. 특히 리튬 이차 전지의 특성으로서, 음극 전극층의 전위를 충분히 저감하여 실제 전지 전압을 향상시켜서, 충분히 높은 출력 특성을 나타낸 것이 요구된다.
- [0006] 또한, 하이브리드 전기 자동차의 에너지원인 전류를 충분히 공급할 수 있도록, 리튬 이차 전지의 방전 용량이 중요한 특성으로서 떠오른다. 게다가, 충전 전류량과 비교하여 방전 전류량이 충분히 높아지도록, 방전 용량에 대한 충전 용량의 비율, 즉 초기 효율이 높은 것도 요구된다.
- [0007] 또한, 단시간의 충전을 가능하게 하기 위하여, 리튬 이차 전지는 높은 전류 밀도까지 높은 충전 용량을 유지하는 것이 바람직하고, 용량 유지율이 높은 것도 요구되고 있다.
- [0008] 즉 이와 같은 출력 특성, 충전 용량, 초기 효율, 용량 유지율 등의 특성을 밸런스있게 높이는 것이 요구된다.
- [0009] 이와 같은 리튬 이차 전지를 목적으로 하여, 음극재로서 코크스나 흑연 등의 탄소 재료가 많이 검토되고 있지만, 상술한 방전 용량을 증대시킬 수는 있지만, 초기 효율은 충분하지 않다. 또한, 실제 전지 전압이 불충분하고, 최근의 고출력 특성이나 용량 유지율의 요건을 만족할 수 없다.
- [0010] 예를 들면 특허문헌 1에는 인터칼레이션(Intercalation) 또는 도핑을 이용한 음극재로서, 유기 화합물의 열분해 또는 소성 탄화에 의해 얻어지는 특정의 비표면적 및 X선 회절 결정 두께 등을 규정한 탄소질 재료가 개시되어 있지만, HEV용 등의 차량 용도에는 아직 불충분하였다.
- [0011] 또한, 특허문헌 2에는 음극재로서 하소된 코크스를 원료로 하여 불활성 분위기 하에서, 열처리를 함으로써 불순물을 제거함으로써, 리사이클 특성이 우수한 비교적 높은 방전 용량을 갖는 탄소 재료가 개시되어 있지만, HEV용 등의 차량 용도에 있어서 출력 특성 등의 면에서 충분하지 않았다.
- [0012] 특허문헌 3에는 흑연 유사 구조를 갖는 탄소질 등에 특정의 피복층을 형성하여 열처리하여 얻어지는 탄소질 재료를 음극재로서 사용하는 것이 개시되고, 특허문헌 4에는 음극재로서 저온에서 열처리된 코크스를 원료로 하여 불활성 분위기하에서 열처리를 함으로써, 더욱 고도로 불순물을 제거할 수 있으며, 비교적 높은 방전 용량을 갖는 탄소 재료가 개시되어 있지만, 모두 역시 HEV용 등의 차량 용도에 있어서 충분한 전지 특성을 갖는 것이 아니었다.
- [0013] 또한, 특허문헌 5에는 석유 또는 석탄의 생(生)코크스를 500~850℃에서 열처리한 열처리 코크스를 음극재로 함으로써, 충방전 용량이 큰 리튬 이차 전지를 공급할 수 있다는 것이 개시되어 있지만, HEV용 등의 차량 용도에 있어서 출력 특성의 면에서 충분하지 않았다.
- [0014] 이상과 같은 코크스 등을 원료로 한 저결정 탄소 재료의 리튬 이차 전지용 음극재의 연구는 대부분이 소형 휴대 기기용 전원으로서의 이차 전지용 음극재의 특성 개선을 위한 것이며, HEV용 이차 전지로 대표되는 대전류 입출력 리튬 이차 전지용에 적합한 충분한 특성을 갖는 음극재가 개발되지 않은 실정이다.
- [0015] 다른 한편, 유기 재료 또는 탄소질 재료에, 각종 화합물을 첨가하여 전지 특성을 향상시키는 것도 검토되고 있다.
- [0016] 예를 들면, 특허문헌 6에는 유기 재료 또는 탄소질 재료에 인 화합물을 첨가하여 탄소화함으로써 얻어지는 음극재가 개시되고, 특허문헌 7에는 붕소 및 규소를 함유하는 탄소 재료를 흑연화하여 얻어지는 음극재가 개시되어 있지만, 모두 상기와 마찬가지로, HEV용 등의 차량 용도에 있어서 출력 특성의 면에서 실용화에는 아직 충분하지 않다.
- [0017] 한편, 활물질 등을 결합하는 기능을 갖는 수지 바인더(결착제)는 활물질끼리를 접착함과 아울러, 음극을 형성하는 집전체와 활물질을 접착시키는 역할을 담당하는 것이고, 지금까지 PVDF(폴리불화 비닐리덴)이 주로 사용되어 왔다. 그런데, 이 PVDF에서는, 활물질끼리 및 집전체와의 접착성의 점에서 떨어지거나, 사이클 수명이 짧아진다는 문제가 있었다. 또한, 단락 등에 의해 전지 온도가 이상적으로 상승하면, PVDF가 분해되어 HF(불화 수소)가 발생하고, 이 HF가 Li와 급격히 반응(발열 반응)하기 때문에, 전지가 파손, 파열될 우려가 있으며, 신뢰성의 점에서도 문제가 있었다.
- [0018] 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 특허문헌 8에 있어서, 폴리이미드 수지를 바인더로서 사용하고 있지만, 이 특허문헌 8에서는, 대전류를 입출력하는 리튬 이차 전지에 적합한 충분한 입출력 특성을 갖는지의 여부는 언급

되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소62-90863호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평1-221859호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평6-5287호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 평8-102324호
(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 평9-320602호
(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 평3-137010호
(특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 평11-40158호
(특허문헌 0008) 일본 특허공보 제3311402호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 본 발명은 신규의 음극 활물질을 폴리이미드 수지로 결합시킴으로써, 사이클 수명을 비롯하여, 이차 전지의 입출력 특성을 충분히 향상시킬 수 있음과 아울러, 방전 용량, 초기 효율, 용량 유지율, 및 신뢰성(안전성)을 포함하는 HEV용 등의 차량 용도에 요구되는 실용 특성을 갖춘 이차 전지용 음극을 얻는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0021] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위하여 심도있게 검토를 실시하였다. 그 결과, 석탄계 및/또는 석유계(이하, 석탄계 등이라 함) 생코크스와, 상기 석탄계 등 하소 코크스가 소정의 비율로 배합됨과 아울러, i) 인 화합물 또는 ii)인 화합물 및 붕소 화합물을 포함한 코크스 재료를 소성하여 음극 활물질을 형성하고, 이것을 폴리이미드 수지로 일체화하여 이루어지는 활물질층을 구비한 이차 전지용의 음극으로 함으로써, 리튬 이차 전지의 음전극의 전위를 충분히 저감하여 실제 전지 전압을 향상시킬 수 있으며, 사이클 특성을 비롯하여 입출력 특성, 방전 용량, 초기 효율 및 용량 유지율 등의 차량 용도에 요구되는 실용 특성을 발현할 수 있다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.
- [0022] 즉 본 발명은 음극 활물질을 바인더로 일체화한 활물질층을 구비한 이차 전지용의 음극으로서, 상기 음극 활물질이, 석탄계 또는 석유계 중의 어느 하나 이상의 생코크스와 석탄계 또는 석유계 중의 어느 하나의 하소 코크스가 질량비로 90:10~10:90으로 배합됨과 아울러, 상기 생코크스 및 하소 코크스의 합계량 100질량부에 대하여, 인 화합물을 0.1~6.0질량부의 비율로 첨가된 코크스 재료를 소성하여 이루어지고, 상기 바인더가 폴리이미드 수지인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극이다.
- [0023] 또한, 본 발명은 음극 활물질을 바인더로 일체화한 활물질층을 구비한 이차 전지용의 음극으로서, 상기 음극 활물질이, 석탄계 또는 석유계 중의 어느 하나 이상의 생코크스와 석탄계 또는 석유계 중의 어느 하나의 하소 코크스가 질량비로 90:10~10:90으로 배합됨과 아울러, 상기 생코크스 및 하소 코크스의 합계량 100질량부에 대하여, 인 화합물 및 붕소 화합물이, 인 및 붕소 환산으로 각각 0.1~6.0질량부의 비율로 첨가된 코크스 재료를 소성하여 이루어지고, 상기 바인더가 폴리이미드 수지인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 음극이다.
- [0024] 또한, 본 발명은 상기 음극을 사용하여 얻은 이차 전지이다.
- [0025] 또한, 본 발명에 있어서, 석탄계 또는 석유계 중의 어느 하나 이상의 생코크스를 "석탄계 등 생코크스"라고 통합하여 부르는 경우가 있지만, 이것은 석유계 및/또는 석탄계 중질유를 예를 들면 딜레이드 코커(delayed coker) 등의 코크스화 설비를 사용하여, 최고 도달 온도가 400℃~800℃ 정도인 온도에서 24시간 정도, 열분해? 중축합 반응을 실시하여 얻은 것을 의미한다. 또한, 마찬가지로 석탄계 또는 석유계 중의 어느 하나 이상의 하소 코크스를 "석탄계 등 하소 코크스"라고 통합하여 부르는 경우가 있지만, 이것은 석탄계 등 생코크스에 대하

여 하소 처리를 실시한 것을 의미하고, 최고 도달 온도가 800℃~1500℃ 정도에서 하소한 석유계 및/또는 석탄계의 코크스를 의미한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, 사이클 수명을 비롯하여, 이차 전지의 입출력 특성을 충분히 향상시킬 수 있음과 아울러, 방전 용량, 초기 효율, 용량 유지율, 및 신뢰성(안전성)을 포함하는 HEV용 등의 차량 용도에 요구되는 실용 특성을 갖춘, 성능 밸런스가 우수한 이차 전지용의 음극을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명을 이차 전지용 음극의 실시형태에 의거하여 더욱 상세히 설명한다.

[0028] 먼저, 본 발명에 있어서의 음극 활물질에 대해서는, 최초로, 석탄계 등 중질유를 예를 들면 딜레이드 코커 등의 각각 적절한 코크스와 설비를 사용하여, 최고 도달 온도가 400℃~800℃ 정도인 온도에서 24시간 정도, 열분해·중축합 반응을 진행함으로써 석탄계 등 생코크스를 얻는다. 그 후, 얻어진 석탄계 등 생코크스의 덩어리를 소정의 크기로 분쇄한다. 분쇄에는 공업적으로 이용되는 분쇄기를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 아토마이저, 레이몬드 밀, 임펠러 밀, 볼 밀, 커터 밀, 제트 밀, 하이브리다이저 등을 예시할 수 있지만, 특히 이것에 한정되지 않는다.

[0029] 여기서 사용되는 석탄계 등 중질유는 석유계 중질유이어도 무방하고 석탄계 중질유이어도 무방하지만, 석탄계 중질유의 쪽이 방향족성이 풍부하고, S, V, Fe 등의 불순물이 적고, 휘발분도 적기 때문에, 석탄계 중질유를 사용하는 것이 바람직하다.

[0030] 또한, 상기와 같이 하여 얻은 석탄계 등 생코크스를 최고 도달 온도 800℃~1500℃에서 하소하여 석탄계 등 하소 코크스를 제조한다. 바람직하게는 1000℃~1500℃, 더욱 바람직하게는 1200℃~1500℃의 범위이다. 석탄계 생코크스의 소성에는 대량 열처리가 가능한 리드 햄머 킬른(Riedhammer kiln), 셔틀 킬른(Shuttle Kiln), 터널 킬른(tunnel kiln), 로터리 킬른(Rotary kiln), 롤러 하스 킬른(roller hearth kiln) 또는 마이크로웨이브 등의 설비를 이용할 수 있지만, 특히 이것에 한정되지 않는다. 또한, 이들 소성 설비는 연속식 및 배치(batch)식 중의 어느 것이어도 무방하다. 이어서, 얻어진 석탄계 등 하소 코크스의 덩어리를, 상기와 마찬가지로, 공업적으로 이용되는 아토마이저 등의 분쇄기를 사용하여 소정의 크기로 분쇄한다.

[0031] 또한, 분쇄기의 석탄계 등 생코크스 분말, 및 석탄계 등 하소 코크스 분말의 크기는 특히 한정되지 않지만, 메디안 직경으로서 구해지는 평균 입자 직경이 5~50μm인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5~15μm이고, 이때, BET 비표면적이 5m²/g이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1m²/g이하인 것이 좋다. 평균 입자직경이 5μm를 밑돌면 비표면적이 과도하게 증가할 우려가 있으며, 한편, 평균 입자 직경이 50μm를 웃돌면 충방전 특성이 저하할 우려가 있다. BET 비표면적은 5m²/g을 웃돌면 이차 전지에 사용했을 때의 에너지 효율이 저하할 우려가 있다. BET 비표면적은 미세 세공을 형성하는 관점에서 1m²/g이상 정도인 것이 바람직하다.

[0032] 이어서, 상술한 바와 같이 하여 얻은 석탄계 등 생코크스 분말 및 석탄계 등 하소 코크스 분말을 각각 소정량의 비율로 배합한다. 석탄계 등 생코크스 분말 및 석탄계 등 하소 코크스 분말의 배합량은 질량비로 90:10~10:90, 바람직하게는 70:30~30:70이다. 석탄계 등 하소 코크스의 비율을 증대시키면 출력 특성이 향상되고, 석탄계 등 생코크스의 비율을 증대시키면 방전 용량이나 초기 특성이 향상된다. 어느 특성이 높게 요구되는지에 따라서 다르지만, 예를 들면 출력 특성의 면에서는, 석탄계 등 하소 코크스의 함유량을 50%이상 함유시키는 것이 좋다.

[0033] 석탄계 등 생코크스 분말 및 석탄계 등 하소 코크스 분말의 비율이 상기 범위 외가 되면, 얻어진 음극 활물질로 이루어지는 음전극의 전위를 충분히 저감할 수 없으며, 실제 전지 전압을 향상시킬 수 없게 되어, 충분히 높은 출력 특성이 얻어지지 않는 경우가 있다. 또한, 충방전 말기에 있어서의 이차 전지의 저항값이 증대하게 되어, 안정된 충방전 특성을 나타낼 수 없게 되는 경우가 있다.

[0034] 상술한 코크스 분말에는 인 화합물을 필수로 하여, i)인 화합물 또는 ii)인 화합물 및 붕소 화합물(이하, i) 또는 ii)를 "인 화합물 등"이라고도 함)을 첨가하여 코크스 재료로 한다. 첨가는 상술한 석탄계 등 생코크스 분말 및 석탄계 등 하소 코크스 분말과, 이하에 나타낸 바와 같은 양의 i)의 인 화합물 또는 ii)인 화합물 및 붕소 화합물을 배합하여 소정의 몰드에 넣음으로써 행한다(제1 첨가법).

[0035] 인 화합물 등의 첨가는 석탄계 등 코크스 분말 및 석탄계 등 하소 코크스 분말을 얻은 후에 행하는 대신에, 석탄계 등 생코크스의 덩어리 및 석탄계 등 하소 코크스의 덩어리를 얻은 시점에서 행할 수도 있다(제2 첨가법).

이 경우는, 석탄계 등 생코크스의 덩어리 및 석탄계 등 하소 코크스의 덩어리를 분쇄기에 넣음과 아울러, 동시에 상술한 인 화합물 등을 상기 분쇄기에 넣고 상기 덩어리의 분쇄를 행함으로써, 상기 인 화합물 등이 첨가하여 이루어지는 석탄계 등 생코크스 분말 및 석탄계 등 하소 코크스 분말을 얻을 수 있다.

[0036] 따라서, 석탄계 등 생코크스의 덩어리 및 석탄계 등 하소 코크스의 덩어리의 분쇄와 동시에 인 화합물 등을 첨가시킬 수 있으므로, 소성 시에 별도로 인 화합물 등을 첨가시키는 조작을 생략할 수 있으며, 음극 활물질의 제조 공정 전체를 간략화할 수 있다.

[0037] 다만, 상기 제1 첨가법 및 제2 첨가법은 모두 첨가의 구체적인 수법이 상이하므로, 음극 활물질의 제조 공정이 상이할 뿐이고, 음극 활물질 자체의 출력 특성이나 방전 용량 및 초기 효율 및 용량 유지율에는 거의 변화가 없다.

[0038] 상기 인 화합물의 첨가량은 석탄계 등 생코크스 및 석탄계 등 하소 코크스의 합계량 100질량부에 대하여 인 환산으로 0.1~6.0질량부, 바람직하게는 0.5~5.0질량부이다. 첨가량이 하한 미만에서는 인 화합물을 첨가하는 효과가 충분히 얻어지지 않을 우려가 있으며, 한편 첨가량이 상한 질량부를 넘으면 코크스의 표면의 저결정화가 진행되어, 출력 특성이 저하할 우려가 있기 때문이다.

[0039] 또한, 상기 붕소 화합물의 첨가량은 석탄계 등 생코크스 및 석탄계 등 하소 코크스의 합계량 100질량부에 대하여 붕소 환산으로 0.1~6.0질량부, 바람직하게는 0.5~5.0질량부이다. 첨가량이 하한 미만에서는 붕소 화합물을 첨가하는 효과가 충분히 얻어지지 않을 우려가 있으며, 한편 첨가량이 상한을 넘으면 코크스의 탄화가 과잉으로 촉진되기 때문이고, 또한, 미반응의 붕소가 잔존할 우려가 있기 때문이다. 또한, 본 발명에서는 상술한 바와 같이, 붕소 화합물은 인 화합물과 병용하여 사용되는 것으로, 인 화합물만을 첨가하는 것만으로도 본 발명의 목적을 달성하고, 효과를 발휘하는 것도 가능하다.

[0040] 상술한 인 화합물로서는, 용이하게 수용액을 제조할 수 있으며, 아울러 높은 안전성을 갖는 등의 관점에서 인산류가 바람직하다. 인산류로서는, 인산(오르소 인산)을 사용하는 것이 더욱 바람직하지만, 이것에 한정되지 않고 직쇄형상 폴리 인산이나 환형상 폴리 인산, 또는 각종 인산 에스테르 화합물 등으로부터 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 이들 인산류는 어느 하나를 단독으로 사용해도 무방하고, 또한 2이상을 배합하여 사용해도 무방하다.

[0041] 또한, 상술한 붕소 화합물로서는 탄화붕소(B_4C)를 사용하는 것이 바람직하다. 이것은 탄화붕소가 소성 중에 분해되었다고 하더라도, 그 결과 얻어지는 성분은 본 발명의 목적을 달성하기 위한 붕소, 및 음극 활물질의 모재인 코크스의 구성 원소인 탄소뿐이고, 그 밖의 성분을 포함하지 않기 때문에, 이러한 성분에 의한 음극 활물질에 대한 악영향을 억제할 수 있기 때문이다.

[0042] 이와 같은 코크스 재료에 대하여, 소성을 행한다. 이 소성 온도는 최고 도달 온도로 800℃이상 1400℃이하로 하는 것이 좋다. 바람직하게는, 900℃~1400℃의 범위이다. 소성 온도가 상한을 넘으면, 코크스 재료의 결정 성장이 과잉으로 촉진되어 전지 특성 밸런스에 악영향을 미치고, 양산성의 관점에서도 바람직하지 않다. 한편, 소성 온도가 하한보다도 낮으면, 충분한 결정 성장이 불가능할 뿐만 아니라, 코크스의 탄화 과정에서 인 화합물 및 붕소 화합물의 첨가 효과가 충분하지 않고, 전지 특성 밸런스에 역시 악영향을 미치는 경향이 있다.

[0043] 또한, 최고 도달 온도에서의 유지 시간은 특히 한정되지 않지만 30분 이상이 바람직하다. 또한, 소성 분위기는 특히 한정되지 않지만, 아르곤 또는 질소 등의 불활성 가스 분위기이어도 무방하고, 로터리 킬른과 같은 비밀폐 상태에서의 비산화 분위기이어도 무방하고, 리드 햄머 킬른과 같은 밀폐 상태에서의 비산화 분위기이어도 무방하다.

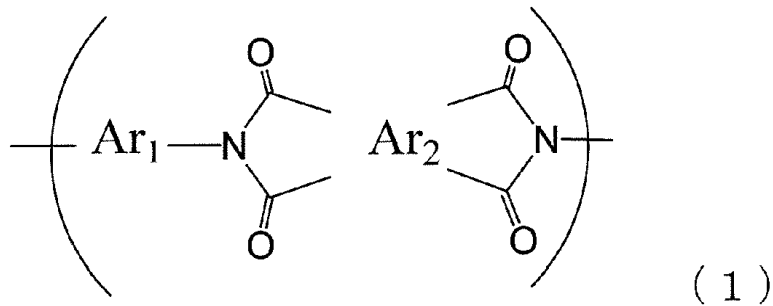
[0044] 이와 같이 하여 얻어진 음극 활물질에는 활물질 100질량부에 대하여, 상기 첨가 성분에 유래하는 인 원소, 붕소 원소가 각각 0.05~5질량부의 비율로 함유되어 있는 것이 유리하다.

[0045] 음극 활물질 중의 인 함유량은 ICP 발광 분광 분석에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는, 음극 활물질을 JIS M8814(회분 시험법)에 의해 탄화한 후, 얻어진 재(무기 성분)를 상술한 분석 방법에 의해 정량한다. ICP 발광 분광 분석법은 아르곤 가스에 고주파를 조사하여 생성한 플라스마 불꽃에 의해 시료를 여기하고, 기저 상태로 돌아갈 때의 발광 스펙트럼으로부터 원소의 동정이나 정량을 행하는 방법이다.

[0046] 또한, 본 발명에서는, 바인더로서 폴리이미드 수지를 사용한다. 폴리이미드 수지는 지금까지 바인더로서 주로 사용되어 온 PVDF와 마찬가지로, 음극 활물질 끼리의 결합력이 우수하고, PVDF와 비교하여 음극을 형성하는 집 전체에 접착성이 우수하다. 또한, 폴리이미드 수지는 불소 수지의 일종인 PVDF와 달리, 구조 내에 불소를 함유

하지 않고, 또한 열적으로 안정되고 내열성이 높기 때문에 전지 온도가 이상적으로 상승했을 때에도 전지가 파손, 과열될 위험성이 낮다.

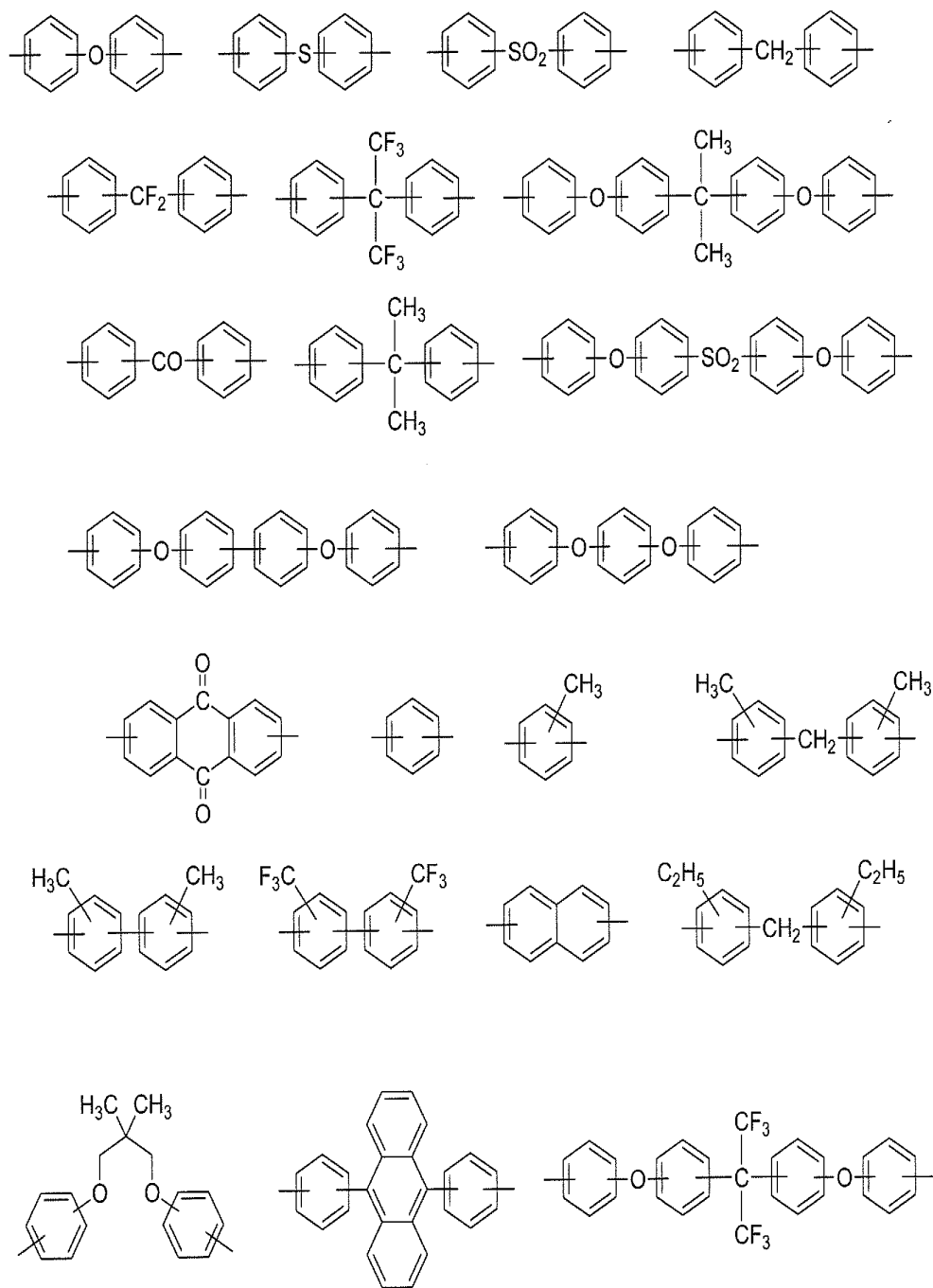
[0047] 폴리아미드 수지는 하기 일반식 (1)로 표시되는 반복 단위를 가지며, 일반적으로 원료인 디아민과 산무수물을 용매의 존재하에 중합하고, 폴리아미드 전구체 수지로 한 후, 열처리에 의해 이미드화함으로써 제조할 수 있다. 또한, 음극재 바인더로 하는 경우, 일반적으로는 폴리아미드 전구체 수지의 상태로 활물질, 용매, 기타 필요한 첨가제와 분산 혼합되는 활물질층을 형성하기 위한 조성물로 된다. 이 때에 사용하는 중합 촉매로서, 예를 들면 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 2-부타논, 디글라임, 크실렌 등이 예시되고, 이들 1종 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수도 있지만, 이것에 한정되지 않는다.



[0048]

[0049] [식중, Ar₁은 적어도 2가의 방향족 디아민 잔기를 나타내고, Ar₂는 4가의 산이무수물 잔기를 나타낸다.]

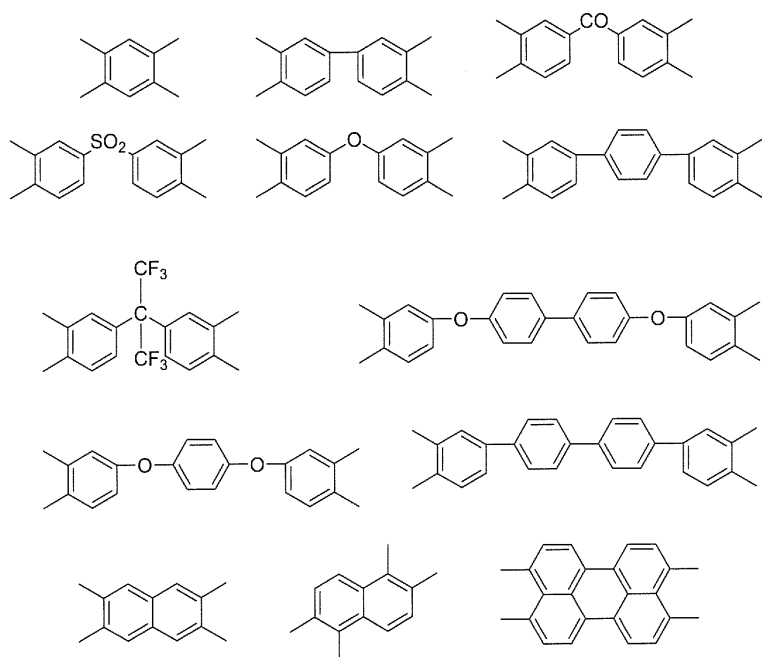
[0050] 폴리아미드 수지의 원료가 되는 디아민 성분 에 대해서는, H₂N-Ar₁-NH₂에 의해 표시되는 화합물이 예시되고, Ar₁ 으로서는 다음의 방향족 디아민 잔기를 예시할 수 있다.



[0051]

[0052]

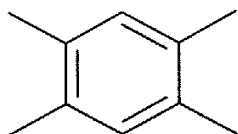
또한, 산무수물로서는, $O(OC)_2Ar_2(CO)_2O$ 에 의해 표시되는 화합물이 예시되고, Ar_2 로서는 다음에 표시되는 방향족 산이무수물 잔기를 예시할 수 있다.



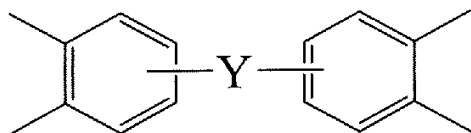
[0053]

[0054]

또한, 본 발명에서는, 이하의 이유에서, 폴리이미드 수지를 구성하는 반복 단위 구조 중에 에테르 결합이 포함 되도록 디아민 성분을 선정하는 것이 바람직하다. 반복 단위 구조 중에 에테르 결합이 포함된 폴리이미드 수지에 따르면, 동일한 음극 활물질을 사용한 음극에 있어서, PVDF를 사용한 경우와 비교하여, 사이클 특성(수명)이 현저히 향상된다. 이와 같은 관점에서, 바인더로서 상기 일반식 (1) 중에서 Ar_1 이 디아미노디페닐에테르로 대표되는 에테르 결합을 갖는 것, 바람직하게는 적어도 2개의 에테르 결합을 갖는 2가의 방향족 디아민 잔기이고, Ar_2 가 하기 식 (2) 또는 식 (3)으로 표시되는 4가의 산이무수물 잔기인 폴리이미드 수지를 사용하도록 하는 것이 좋다.



(2)



(3)

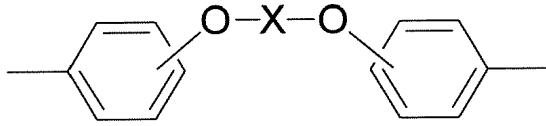
[0055]

[0056]

[식 (3)에 있어서, Y는 직접 결합 또는 -CO- 중 어느 하나를 나타낸다.]

[0057]

이 일반식 (1)에 있어서의 적어도 2개의 에테르 결합을 갖는 2가의 방향족 디아민 잔기 R₁으로서, 바람직하게는 이하의 것을 예시할 수 있다.

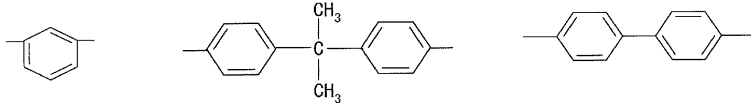


(4)

[0058]

[0059]

[식 (4)에 있어서 X는 방향 환을 1이상 갖는 2가의 유기기를 나타내고, 바람직하게는 하기 (5)에 나타난 구조의 것이 예시된다.]



(5)

[0060]

[0061]

일반식 (1)의 구조 단위를 구성하는 바람직한 디아민 성분으로서, 구체적으로는 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R), 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(APB), 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐(BAPB) 등이 예시된다. 또한, 일반식(1)의 반복 단위를 구성하는 바람직한 산이무수물로서, 구체적으로는 무수 피로멜리트산(PMDA), 3,3',4,4'-피페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물(BTDA) 등이 예시된다. 또한, 폴리이미드 수지 원료가 되는 디아민 및 산무수물은 각각 2종 이상의 디아민 및 산무수물을 병용해도 무방하고, 또한 상기 이외의 다른 디아민 및 산무수물을 사용해도 무방하다.

[0062]

본 발명에 있어서의 폴리이미드 수지는 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위를 50몰% 이상 함유하는 것이 바람직하지만, 그 이외의 구조 단위를 구성하는 디아민이나 산무수물은 상기 예시한 성분을 사용해도 무방하고, 그 이외의 다른 디아민이나 산무수물 성분을 사용해도 무방하다.

[0063]

그리고, 본 발명에서는 상기 음극 활물질과 폴리이미드 수지 또는 폴리이미드 전구체 수지를, N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAC), 디메틸포름아미드(DMF) 또는 물, 알콜 등의 용매를 사용하여 혼합함으로써 슬러리를 제작하고, 집전체 상에 도포, 건조함으로써 활물질층을 구비한 음극을 얻는다.

[0064]

여기서, 집전체로서 사용되는 도전성 기재의 재질은 특히 한정되는 것은 아니지만, 알루미늄, 구리, 니켈, 티탄, 스텐레스 등의 금속박을 사용할 수 있다. 또한, 이와 같은 도전성 기재의 형태는 연속 시트, 펀칭 시트, 네트 형상(망상) 시트 등, 여러가지 형태로 할 수 있지만, 특히 연속 시트로 하는 것이 바람직하다. 또한, 도전성 기재의 두께는 2~30 μm 로 하는 것이 바람직하다.

[0065]

폴리이미드 수지 또는 폴리이미드 전구체 수지를 NMP 등의 유기 용매에 녹인 용액에, 음극 활물질 및 필요에 따라서 도전 조제를 혼합하여 슬러리로 한 후, 엑스트루전(extrusion) 도포, 커텐 도포, 롤 도포, 그라비아 도포 등의 공지의 수단에 의해 집전체에 균일한 두께로 도공하고, 건조하여 유기 용매를 제거한 후, 가열 이미드화시킴으로써 활물질층을 형성한다. 이 때, 결합성과 방전 용량의 밸런스의 관점에서, 음극 활물질에 대한 폴리이미드 수지 또는 폴리이미드 전구체 수지의 함유 비율이 0.1~10질량부의 범위가 되도록 하는 것이 좋다. 또한, 활물질층의 두께에 대해서는, 공지의 이차 전지용 음극을 형성하는 경우와 동일 정도로 하면 무방하고, 특히 제한되지 않지만, 일반적으로는 10~500 μm 정도이다.

[0066]

이렇게 하여 얻은 음극은 리튬 이차 전지를 비롯한 이차 전지의 전극으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명의 음극을 사용하여 리튬 이차 전지를 구성할 경우, 상대하는 양극으로서, 리튬 함유 천이금속 산화물 $\text{LiM}(1)_x\text{O}_2$ (식중, x는 $0 \leq x \leq 1$ 의 범위의 수치이고, 식중 M(1)은 천이금속을 나타내고, Co, Ni, Mn, Ti, Cr, V, Fe, Zn, Al, Sn, In 중의 적어도 1종류로 이루어진다) 또는 $\text{LiM}(1)_y\text{M}(2)_{2-y}\text{O}_4$ (식중, y는 $0 \leq y \leq 1$ 의 범위의 수치이고, 식중 M(1), M(2)는 천이금속을 나타내고, Co, Ni, Mn, Ti, Cr, V, Fe, Zn, Al, Sn, In 중의 적어도 1종류로 이루어진다), $\text{LiM}(1)_x\text{M}(2)_y\text{M}(3)_z\text{O}_2$ (식중, x, y 및 z는 $x+y+z=1$ 의 관계를 만족하는 수치이고, 식중 M(1), M(2) 및 M(3)는 천이금속을 나타내고, Co, Ni, Mn, Ti, Cr, V, Fe, Zn, Al, Sn, In 중의 적어도 1종류로 이루어진다), $\text{LiM}(1)_x\text{PO}_4$ (식중, x는 $0 \leq x \leq 1$ 의 범위의 수치이고, 식중 M(1)은 천이금속을 나타내고, Co, Ni, Mn,

Ti, Cr, V, Fe, Zn, Al, Sn, In 중의 적어도 1종류로 이루어진다), 천이금속 카르코겐화물(Ti, S₂, NbSe 등), 바나듐 산화물(V₂O₅, V₆O₁₃, V₂O₄, V₃O₆ 등) 및 리튬 산화물, 일반식 M_xMo₆Ch_{6-y}(식중, x는 0≤x≤4, y는 0≤y≤1의 범위의 수치이고, 식중 M은 천이 금속을 비롯한 금속, Ch는 카르코겐 금속을 나타낸다)로 표시되는 슈브렐 상 화합물(Chevrel compound), 또는 활성탄, 활성 탄소 섬유 등의 양극 활물질을 사용할 수 있다.

[0067] 또한, 상기 양극과 음극 사이를 채우는 전해질로서는, 종래 공지된 것을 모두 사용할 수 있으며, 예를 들면 LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiB(C₆H₅), LiCl, LiBr, Li₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, Li(CF₃SO₂)₃C, Li(CF₃CH₂OSO₂)₂N, Li(CF₃CF₂CH₂OSO₂)₂N, Li(HCF₂CF₂CH₂OSO₂)₂N, Li(CF₃)₂CHOSO₂)₂N, LiB[C₆H₃(CF₃)₂]₄ 등의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 예시할 수 있다.

[0068] 또한, 비수계 전해질로서는, 예를 들면 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 클로로에탄 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 1,1-디메톡시에탄, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, γ-부티로락톤, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,2-디옥솔란, 아니솔, 디에틸에테르, 술폴란, 메틸술폴란, 아세토니트릴, 클로로니트릴, 프로피오니트릴, 붕산 트리메틸, 규산 테트라메틸, 니트로메탄, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 초산에틸, 트리메틸오르소포르메이트, 니트로벤젠, 염화 벤조일, 브롬화 벤조일, 테트라히드로티오펜, 디메틸술폰, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 에틸렌글리콜, 설파이트, 디메틸설파이트 등의 단독 용매 또는 2종류 이상의 혼합 용매를 사용할 수 있다.

[0069] (실시예)

[0070] 이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠지만, 본 발명은 하기 실시예에 의해 한정되지 않고, 그 요지를 변경하지 않는 범위에서 적절히 변경하여 실시하는 것이 가능하다.

[0071] (실시예 1)

[0072] 석탄계 중질유로부터 휘발된 불용분을 제거한 정제 피치를 사용하여, 딜레이드 코킹법에 의해 500℃의 온도에서 24시간 열처리하여 제조한 괴상(塊狀) 코크스(생코크스)를 얻고, 제트 밀로 미분쇄 및 정립(整粒)하여, 평균 입경이 9.9 μm인 생코크스 분말을 얻었다.

[0073] 상술한 바와 같이 하여 얻은 괴상 생코크스를, 로터리 킬른에 의해 입구 부근 온도 700℃로부터 출구 부근 온도 1500℃(최고 도달 온도)의 온도에서 1시간 이상 열처리하여 괴상의 하소 코크스를 얻고, 마찬가지로 제트 밀로 미분쇄 및 정립하고, 평균 입경이 9.5 μm인 하소 코크스 분말을 얻었다.

[0074] 상술한 바와 같이 하여 얻은 생코크스 분말 50질량부 및 하소 코크스 분말 50질량부의 합계(코크스 분말 100질량부)에 대하여, 인산 에스테르(14질량% 활성 인 고형 수지: 산코샤(Sankosha)제 상품명 HCA, 화학명: 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드) 17.9질량부(인 환산:2.5질량부), 및 탄화 붕소 3.2질량부(붕소 환산: 2.5질량부)를 첨가하여 코크스 재료로 하였다.

[0075] 이어서, 상기 코크스 재료를, 실온으로부터 600℃/시간의 속도로 승온하여 900℃에 도달(최고 도달 온도) 후, 다시 2시간 유지하여 탄화 처리(소성)를 행하고, 리튬 이차 전지용 음극 활물질 A를 얻었다.

[0076] 또한, 상기 활물질 A를 ICP 발광 분광 분석을 행한 결과, 활물질 A 중의 인 및 붕소 함유량은 각각 12000rpm, 14000rpm이었다.

[0077] 한편, 바인더의 중합은 산이무수물로서 무수 피로멜리트산(PMDA)와, 디아민으로서 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP)을 거의 동일 물 사용하여, 디메틸아세토아미드(DMAC) 중에서 상온에서 4시간 반응시킴으로써, 중량 평균 분자량이 144,000인 폴리이미드 수지 1의 전구체를 얻었다.

[0078] 다음으로, 상기에서 얻어진 음극 활물질 A와 폴리이미드 수지 1의 전구체를 사용하여 이하의 요령으로 음극을 제작하고, 이차 전지로서의 성능을 평가하였다.

[0079] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 음극 활물질 A와 폴리이미드 수지 1의 전구체를 각각 95질량% 및 5질량%의 비율로 하고, 디메틸아세토아미드(DMAC)를 용매로서 사용하여 혼련하여 슬러리를 제작하고, 이것을 두께 10 μm의 동박에 두께가 균일하게 되도록 도포하고, 그 후 질소 분위기 중에서 350℃에서 30분간 열처리함으로써, 동박 위에 활물질층을 형성하였다. 활물질층을 구비한 동박을 건조하고, 소정의 전극 밀도가 되도록 프레스하여, 토탈 두께로서 60 μm의 전극 시트를 제작하고, 이 시트로부터 직경 15mmΦ의 원형으로 잘라냄으로써 음극 전극을 얻었다.

- [0080] 얻어진 음극 전극에 대하여 음극 전극 단극에서의 전극 특성을 평가하기 위하여, 다음과 같이 하여 시험용 리튬 이차 전지를 제작하였다. 대극(對極)에는 약 15.5mm Φ 로 잘라낸 금속 리튬을 사용하였다. 또한, 전해액으로서 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트의 혼합 용매(체적비 1:1 혼합)에 LiPF₆을 1mol/l의 농도로 용해한 것을 사용하고, 세퍼레이터에 프로필렌의 다공질막을 사용하여 코인 셀을 제작하였다.
- [0081] 얻어진 이 코인 셀을 사용하여, 25℃의 항온 하에서, 단자 전압의 충전 하한 전압을 0V, 방전의 상한 전압을 1.5V로 한 전압 범위에서 0.5mA/cm²의 정전류 방전에 의해 초기의 방전 용량을, 5mA/cm²의 정전류 방전 및 충전을 실시했을 때의 출력 특성 및 입력 특성을 용량 유지율로 조사한 바, 방전 용량은 313mAh/g이고, 출력 특성에 관한 용량 유지율이 78.2%, 입력 특성에 관한 용량 유지율이 56.2%였다. 또한, 이들 비율의 곱을 입출력 밸런스로서 평가한 바, 0.44였다. 여기서, 출력 특성에 관한 용량 유지율은 초기의 방전 용량에 대한 5mA/cm² 정전류 방전시의 방전 용량의 비로부터 구하고, 입력 특성에 관한 용량 유지율은 초기의 충전 용량에 대한 5mA/cm² 정전류 충전시의 충전 용량의 비로부터 구하였다. 또한, 이 정전류 방전 및 충전을 100사이클 반복하여, 1사이클째의 방전 용량에 대한 100사이클째의 방전 용량의 비로부터 구한 100사이클 후의 용량 유지율은 87.7%였다. 아 100사이클 후의 용량 유지율(사이클 특성)에 대해서는, 용량 유지율이 80%이상이라면 ◎, 70%이상 80%미만이라면 ○, 70%미만이라면 △로 하여, 표 1에는 3단계로 평가한 결과를 기재하였다.
- [0082] (비교예 1)
- [0083] 실시예 1에 있어서 사용한 음극 활물질 A 대신에, 천연 흑연을 사용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 음극 전극을 얻었다. 얻어진 음극 전극에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로 하여 평가한 바, 방전 용량은 352mAh/g이고, 출력 특성에 관한 용량 유지율이 93.7%, 입력 특성에 관한 용량 유지율이 4.9%였다. 또한, 이들 비율의 곱으로부터 얻어지는 입출력 밸런스는 0.05였다.
- [0084] (비교예 2)
- [0085] 실시예 1에 있어서 사용한 바인더를 폴리불화 비닐리덴(PVDF)로 하고, 350℃에서의 열처리를 생략한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 음극 전극을 얻었다. 얻어진 음극 전극에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로 하여 평가한 바, 방전 용량은 291mAh/g이고, 출력 특성에 관한 용량 유지율이 61.2%, 입력 특성에 관한 용량 유지율이 32.8%였다. 또한, 이들 비율의 곱으로부터 얻어지는 입출력 밸런스는 0.20이고, 정전류 방전 및 충전을 100사이클 반복하여 구한 100사이클 후의 용량 유지율은 63.9%였다.
- [0086] (실시예 2~5)
- [0087] 실시예 1에 있어서 사용한 바인더를, 표 1에 나타낸 조성을 갖는 폴리이미드 수지 2~5로 대신한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 음극 전극을 얻었다. 얻어진 음극 전극에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로 하여 방전 용량, 출력 특성 및 사이클 특성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1에 기재된 약칭의 의미는 이하와 같다. 폴리이미드 수지 2~5는 실시예 1과 마찬가지로의 조작에 의해 각각 전구체를 중합하고, 활물질층을 형성할 때의 열처리에 의해 이미드화시켰다.
- [0088] BTDA:3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물
- [0089] BPDA: 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물
- [0090] TPE-R: 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠
- [0091] APB: 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠

표 1

	활물질층				평가		
	음극 활물질	비율 [질량%]	바인더		방전 용량 [mAh/g]	출력 특성 (5.0mA/cm ² 용량 유지율) [%]	사이클 특성 (100사이클 후 용량 유지율)
			종류 (조성)	중량 평균 분자량			
실시예1	활물질 A	95	폴리이미드1 (PMDA/BAPP)	144,000	313	78.2	◎
실시예2	활물질 A	95	폴리이미드2 (BTDA/BAPP)	117,000	316	78.5	◎
실시예3	활물질 A	95	폴리이미드3 (BPDA/BAPP)	114,000	312	80.8	◎
실시예4	활물질 A	95	폴리이미드4 (BPDA/TPB-R)	93,000	317	80.8	◎
실시예5	활물질 A	95	폴리이미드5 (BPDA/APB)	113,000	323	83.9	◎
실시예6	활물질 B	95	폴리이미드1 (PMDA/BAPP)	144,000	313	80.1	◎
실시예7	활물질 B	95	폴리이미드2 (BTDA/BAPP)	117,000	313	79.6	◎
실시예8	활물질 B	95	폴리이미드3 (BPDA/BAPP)	114,000	317	82.3	◎
비교예1	천연 흑연	95	폴리이미드1 (PMDA/BAPP)	144,000	352	93.7	○
비교예2	활물질 A	95	PVDF	-	291	61.2	△

[0092]

[0093]

(실시예 6)

[0094]

석탄계 중질유로부터 휘발된 불용분을 제거한 정제 피치를 사용하여, 딜레이드 코킹법에 의해 500℃의 온도에서 24시간 열처리하여 제조한 괴상 코크스(생코크스)를 얻고, 제트 밀로 미분쇄 및 정립하여, 평균 입경이 9.9μm인 생코크스 분말을 얻었다.

[0095]

상술한 바와 같이 하여 얻은 괴상 생코크스를, 로터리 킬른에 의해 입구 부근 온도 700℃로부터 출구 부근 온도 1500℃(최고 도달 온도)의 온도에서 1시간 이상 열처리하여 괴상의 하소 코크스를 얻고, 마찬가지로 제트 밀로 미분쇄 및 정립하고, 평균 입경이 9.5μm인 하소 코크스 분말을 얻었다.

[0096]

상술한 바와 같이 하여 얻은 생코크스 분말 50질량부 및 하소 코크스 분말 50질량부의 합계(코크스 분말 100질량부)에 대하여, 인산 에스테르(14질량% 활성 인 고형 수지: 산코샤(Sankosha)제 상품명 HCA, 화학명: 9,10-디

히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드) 17.9질량부(인 환산:2.5질량부)를 첨가하여 코크스 재료로 하였다.

- [0097] 이어서, 상기 코크스 재료를, 실온으로부터 600℃/시간의 속도로 승온하여 900℃에 도달(최고 도달 온도) 후, 다시 2시간 유지하여 탄화 처리(소성)를 행하고, 리튬 이차 전지용 음극 활물질 B를 얻었다.
- [0098] 또한, 상기 활물질 B를 ICP 발광 분광 분석을 행한 결과, 활물질 B 중의 인 함유량은 14000rpm이었다.
- [0099] 바인더에는, 실시예 1에서 사용한 폴리이미드 수지 1의 전구체를 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 하여 음극 전극을 얻었다. 얻어진 음극 전극에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로 하여 평가한 바, 방전 용량은 313mAh/g이고, 출력 특성에 관한 용량 유지율이 80.1%, 입력 특성에 관한 용량 유지율이 57.0%였다. 또한, 이들 비율의 곱을 입출력 밸런스로서 평가한 바, 0.46였다.
- [0100] (실시예 7 및 8)
- [0101] 실시예 6에서 사용한 바인더를, 표 1에 나타낸 조성을 갖는 폴리이미드 수지 2 및 3으로 대신한 이외에는 실시예 6과 마찬가지로 하여 음극 전극을 얻었다. 얻어진 음극 전극에 대하여, 실시예 6과 마찬가지로 하여 방전 용량, 출력 특성, 및 사이클 특성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0102] 상기 실시예 1~8, 및 비교예 1~2의 결과로부터 확실한 바와 같이, 천연 흑연을 음극 활물질로서 사용한 비교예 1에서는, 활물질 A 또는 B를 사용한 실시예 1, 6과 비교하여, 방전 용량은 우수하지만, 입력 특성이 크게 뒤떨어지기 때문에 입출력 밸런스가 악화되는 것을 알 수 있었다. 또한, 바인더로서 PVDF를 사용한 비교예 2에서는, 폴리이미드 수지를 사용한 실시예와 비교하여, 대체로 방전 용량, 입출력 밸런스, 및 사이클 특성이 뒤떨어지는 것을 알 수 있었다. 이와 같이, 본 발명에 따르면, 방전 용량, 입출력 밸런스 및 사이클 특성이 종합적으로 우수한 음극이 얻어지는 것이 확인되었다.