(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0087705
(43) 공개일자 2024년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/587 (2010.01) *C01B 32/20* (2017.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/587 (2013.01)
C01B 32/20 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2024-7009172
(22) 출원일자(국제) 2022년10월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년03월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/037832
(87) 국제공개번호 WO 2023/074346
국제공개일자 2023년05월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-176633 2021년10월28일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
(72) 발명자
요시다 히로아키
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
히라하라 사토시
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **탄소재 및 그 제조 방법과, 이차 전지 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 500 사이클 후에 있어서도 높은 용량 유지율과 낮은 DCR 유지율을 양립하는 탄소재와 이것을 사용한 이차 전지를 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명은, 이하에 관한 것이다. 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 분포의 피크수가 2 개 이상이고, 하기 식 (1) 로 산출되는 입자 개수 Ne 가 700 개 이상인 탄소재. 정극, 부극 및 전해질을 포함하는 이차 전지로서, 그 부극이, 집전체와, 그 집전체 상에 형성된 부극 활물질층을 포함하고, 그 부극 활물질층이, 이 탄소재를 포함하는 이차 전지. $Ne = No \times F$ (1) (식 (1) 중, No (개) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 탄소재의 입자 개수이다. F (%) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재의 입자 빈도이다.)

(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/058 (2022.05)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
이시와타리 노부유키
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쓰비시 케미컬 주식회사 나이
곤도 히사코
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쓰비시 케미컬 주식회사 나이
유아사 류토
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쓰비시 케미컬 주식회사 나이
요코미조 마사카즈
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고 미쓰비시 케미컬 주식회사 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 분포의 피크의 수가 2 개 이상이고, 하기 식 (1) 로 산출되는 입자 개수 Ne 가 700 개 이상이고, 비표면적이 10 m^2/g 이하인, 탄소재.

Ne = No × F (1)

(식 (1) 중, No (개) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 탄소재의 입자 개수이다. F (%) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재의 입자 빈도이다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

Ne 가 1500 개 이상인, 탄소재.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

Ne 가 100000 개 이하인, 탄소재.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

비표면적이 1 m^2/g 이상인, 탄소재.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

체적 평균 입경이 8 ㎛ 이상인, 탄소재.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

탭 밀도가 0.60 g/cm^3 ~ 1.80 g/cm^3 인, 탄소재.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피크 중 적어도 하나가 10 ㎛ ~ 25 ㎛ 에 존재하는, 탄소재.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피크 중 적어도 하나가 1 ㎛ ~ 5 ㎛ 에 존재하는, 탄소재.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

Ne (A) 가 10 ~ 1000 개인 탄소재 (A) 와, Ne (B) 가 3000 ~ 300000 개인 탄소재 (B) 를 포함하는, 탄소재.

(단, Ne (A) 는, 하기 식 (2) 로 산출되는 탄소재 (A) 의 입자 개수이고, Ne (B) 는, 하기 식 (3) 으로 산출되는 탄소재 (B) 의 입자 개수이다. 식 (2) 중, No (A) (개) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어

지는 탄소재 (A) 의 입자 개수이다. F (A) (%) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재 (A) 의 입자 빈도이다. 식 (3) 중, No (B) (개) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 탄소재 (B) 의 입자 개수이다. F (B) (%) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재 (B) 의 입자 빈도이다.)

Ne (A) = No (A) × F (A) (2)

Ne (B) = No (B) × F (B) (3)

청구항 10

제 9 항에 있어서,

Ne (B) 가 10000 개 이상인, 탄소재.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

탄소재 (B) 의 함유율이, 탄소재 100 질량% 중 1 질량% ~ 30 질량% 인, 탄소재.

청구항 12

제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

탄소재 (B) 의 탭 밀도가 0.50 g/cm^3 이하인, 탄소재.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

이차 전지에 사용하는, 탄소재.

청구항 14

Ne (A) 가 10 ~ 1000 개인 탄소재 (A) 와, Ne (B) 가 3000 ~ 300000 개인 탄소재 (B) 를 혼합하는 공정을 포함하는, 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 탄소재의 제조 방법. (단, Ne (A) 는, 하기 식 (2) 로 산출되는 탄소재 (A) 의 입자 개수이고, Ne (B) 는, 하기 식 (3) 으로 산출되는 탄소재 (B) 의 입자 개수이다. 식 (2) 중, No (A) (개) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 탄소재 (A) 의 입자 개수이다. F (A) (%) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재 (A) 의 입자 빈도이다. 식 (3) 중, No (B) (개) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 탄소재 (B) 의 입자 개수이다. F (B) (%) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재 (B) 의 입자 빈도이다.)

Ne (A) = No (A) × F (A) (2)

Ne (B) = No (B) × F (B) (3)

청구항 15

정극, 부극 및 전해질을 포함하는 이차 전지로서,

그 부극이, 집전체와, 그 집전체 상에 형성된 부극 활물질층을 포함하고,

그 부극 활물질층이, 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 탄소재를 포함하는, 이차 전지.

청구항 16

정극, 부극 및 전해질을 포함하는 이차 전지의 제조 방법으로서,

집전체 상에, 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 탄소재를 사용하여 부극 활물질층을 형성하여 그 부극을 얻는 공정을 포함하는, 이차 전지의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 이차 전지의 부극 활물질로서, 사이클 특성이 우수하고, 500 사이클 후에 있어서도, 높은 용량 유지율과 낮은 DCR 유지율을 양립하는 탄소재 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 이 탄소재를 부극 활물질로서 사용한 이차 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

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

[0003] 리튬 이온 이차 전지의 부극재로는, 비용과 내구성의 면에서, 흑연 재료나 비정질 탄소가 사용되는 경우가 많다. 그러나, 비정질 탄소재는, 실용화 가능한 재료 범위에서의 가역 용량이 작다. 또한 흑연 재료는, 고용량화를 위해서 부극 재료를 포함하는 활물질층을 고밀도화하면, 재료 파괴에 의해 초기 사이클시의 충방전 불가역 용량이 증가하여, 결과적으로, 고용량화에 이르지 않는다.

[0004] 특허문헌 1 에는, 비수계 이차 전지용 부극재로서, 보다 전해액과의 반응이 억제되어, 사이클시의 열화가 적은 비수계 이차 전지를 제공할 수 있고, 또한, 전극의 팽창이나 가스 발생이 적고, 충방전 레이트 특성이 우수한 고용량인 비수계 이차 전지를 얻을 수 있는 비수계 이차 전지용 부극 탄소재로서, 하기 (A) 와 (B) 를 포함하는 비수계 이차 전지용 부극 재료가 제안되어 있다.

[0005] 가압 처리된 탄소재 (a) 를 탄소질물 또는 흑연질물로 피복한 복합 탄소재 (A)

[0006] 천연 흑연 (C), 인조 흑연 (D), 가압 처리되어 있지 않은 원료 탄소재를 탄소질물 또는 흑연질물로 피복한 피복 흑연 (E) 및 비정질 탄소 (F) 에서 선택되는 1 종 이상의 탄소재 (B)

[0007] 특허문헌 1 의 부극 재료에서는, 복합 탄소재 (A) 와 특정한 탄소재 (B) 를 포함함으로써, 복합 탄소재 (A) 본래의 전지 특성을 저해하지 않고, 보다 우수한 전지 특성을 얻을 수 있다고 되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2013-201104호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 특허문헌 1 에 기재된 부극 재료에서는, 어느 정도의 사이클 특성의 개선 효과는 얻어지지만, 고사이클 후, 예를 들어 500 사이클 후의 용량 유지율과 DCR 유지율에 있어서 추가적인 개량의 여지가 있었다.

[0010] 본 발명은, 500 사이클 후에 있어서도 높은 용량 유지율과 낮은 DCR 유지율을 양립하는 탄소재와 이것을 사용한 이차 전지를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자는, 비표면적이 10 m^2/g 이하이고, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 분포의 피크수가 2 개 이상이며, 또한 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입자 개수 No (개) 와, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 3 ㎛ 미만의 입자 빈도 F (%) 의 곱으로 구해지는 값 Ne (개) 가 700 개 이상인 탄소재를, 이차 전지의 부극 활물질로서 사용함으로써, 500 사이클 후에도, 높은 용량 유지율과 낮은 DCR 유지율을 양립할 수 있는 것을 알아내었다.

[0012] 즉, 본 발명은 이하를 요지로 한다.

[0013] [1] 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 분포의 피크의 수가 2 개 이상이고, 하기 식 (1) 로 산출

되는 입자 개수 Ne 가 700 개 이상이고, 비표면적이 10 m^2/g 이하인, 탄소재.

[0014] $Ne = No \times F$ (1)

[0015] (식 (1) 중, No (개) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 탄소재의 입자 개수이다. F (%) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재의 입자 빈도이다.)

[0016] [2] Ne 가 1500 개 이상인, [1] 에 기재된 탄소재.

[0017] [3] Ne 가 100000 개 이하인, [1] 또는 [2] 에 기재된 탄소재.

[0018] [4] 비표면적이 1 m^2/g 이상인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 탄소재.

[0019] [5] 체적 평균 입경이 8 ㎛ 이상인, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 탄소재.

[0020] [6] 탭 밀도가 0.60 g/cm^3 ~ 1.80 g/cm^3 인, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 탄소재.

[0021] [7] 상기 피크 중 적어도 하나가 10 ㎛ ~ 25 ㎛ 에 존재하는, [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 탄소재.

[0022] [8] 상기 피크 중 적어도 하나가 1 ㎛ ~ 5 ㎛ 에 존재하는, [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 탄소재.

[0023] [9] Ne (A) 가 10 ~ 1000 개인 탄소재 (A) 와, Ne (B) 가 3000 ~ 300000 개인 탄소재 (B) 를 포함하는, [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 탄소재. (단, Ne (A) 는, 하기 식 (2) 로 산출되는 탄소재 (A) 의 입자 개수이고, Ne (B) 는, 하기 식 (3) 으로 산출되는 탄소재 (B) 의 입자 개수이다. 식 (2) 중, No (A) (개) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 탄소재 (A) 의 입자 개수이다. F (A) (%) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재 (A) 의 입자 빈도이다. 식 (3) 중, No (B) (개) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 탄소재 (B) 의 입자 개수이다. F (B) (%) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재 (B) 의 입자 빈도이다.)

[0024] $Ne\ (A) = No\ (A) \times F\ (A)$ (2)

[0025] $Ne\ (B) = No\ (B) \times F\ (B)$ (3)

[0026] [10] Ne (B) 가 10000 개 이상인, [9] 에 기재된 탄소재.

[0027] [11] 탄소재 (B) 의 함유율이, 탄소재 100 질량% 중 1 질량% ~ 30 질량% 인, [9] 또는 [10] 에 기재된 탄소재.

[0028] [12] 탄소재 (B) 의 탭 밀도가 0.50 g/cm^3 이하인, [9] ~ [11] 중 어느 하나에 기재된 탄소재.

[0029] [13] 이차 전지에 사용하는, [1] ~ [12] 중 어느 하나에 기재된 탄소재.

[0030] [14] Ne (A) 가 10 ~ 1000 개인 탄소재 (A) 와, Ne (B) 가 3000 ~ 300000 개인 탄소재 (B) 를 혼합하는 공정을 포함하는, [1] ~ [13] 중 어느 하나에 기재된 탄소재의 제조 방법. (단, Ne (A) 는, 하기 식 (2) 로 산출되는 탄소재 (A) 의 입자 개수이고, Ne (B) 는, 하기 식 (3) 으로 산출되는 탄소재 (B) 의 입자 개수이다. 식 (2) 중, No (A) (개) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 탄소재 (A) 의 입자 개수이다. F (A) (%) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재 (A) 의 입자 빈도이다. 식 (3) 중, No (B) (개) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 탄소재 (B) 의 입자 개수이다. F (B) (%) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재 (B) 의 입자 빈도이다.)

[0031] $Ne\ (A) = No\ (A) \times F\ (A)$ (2)

[0032] $Ne\ (B) = No\ (B) \times F\ (B)$ (3)

[0033] [15] 정극, 부극 및 전해질을 포함하는 이차 전지로서,

[0034] 그 부극이, 집전체와, 그 집전체 상에 형성된 부극 활물질층을 포함하고,

[0035] 그 부극 활물질층이 [1] ~ [13] 중 어느 하나에 기재된 탄소재를 포함하는, 이차 전지.

[0036] [16] 정극, 부극 및 전해질을 포함하는 이차 전지의 제조 방법으로서,

[0037] 집전체 상에, [1] ~ [13] 중 어느 하나에 기재된 탄소재를 사용하여 부극 활물질층을 형성하여 그 부극을 얻는

공정을 포함하는, 이차 전지의 제조 방법.

발명의 효과

[0038] 본 발명의 탄소재에 의하면, 사이클 특성이 우수하고, 500 사이클 후에도 높은 용량 유지율과 낮은 DCR 유지율을 양립하는 이차 전지를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명은 이하의 설명에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에 있어서, 임의로 변형하여 실시할 수 있다.

[0040] 본 발명에 있어서, 「~」를 사용하여 그 전후에 수치 또는 물성값을 사이에 두고 표현하는 경우, 그 전후의 값을 포함하는 것으로서 사용하는 것으로 한다.

[0041] [탄소재]

[0042] 본 발명의 탄소재는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 분포의 피크의 수가 2 개 이상이고, 하기 식 (1) 로 산출되는 입자 개수 Ne 가 700 개 이상이고, 비표면적이 10 m^2/g 이하인 것을 특징으로 한다.

[0043] $Ne = No \times F$ (1)

[0044] (식 (1) 중, No (개) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 탄소재의 입자 개수이다. F (%) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재의 입자 빈도이다.)

[0045] 입경 분포의 피크수가 2 개 이상이고, 입자 개수 Ne 가 700 개 이상이고, 비표면적이 10 m^2/g 이하인 탄소재에 의해, 높은 용량 유지율과 낮은 DCR 유지율을 양립할 수 있는 메커니즘의 상세는 명백하지 않지만, 이하와 같이 추정된다.

[0046] 리튬 이온 이차 전지로 대표되는 이차 전지의 충방전 사이클에서는, 사이클에 수반하는 부극 활물질 입자의 팽창 수축에 의해, 입자끼리의 전기적 접촉이 약해지는 경우가 있다. 이 전기적 접촉의 약화는, 일부 입자의 고립·실활을 야기하여, 사이클 특성의 저하로 이어진다. 이에 대하여, 입경 분포의 피크수가 2 개 이상이고, 입자 개수 Ne 가 700 개 이상이고, 비표면적이 10 m^2/g 이하인 흑연에서는, 큰 입자끼리의 간극에 3 ㎛ 미만의 미소 입자가 비집고 들어가 공간을 충분히 채울 수 있다. 이로써, 사이클 중의 입자끼리의 전기적 접촉을 유지하고, 입자의 고립·실활을 억제함으로써, 사이클 특성의 개선으로 이어진다고 생각된다. 또한, 입자의 고립·실활은, DCR 유지율 악화의 한 요인이 되기도 하기 때문에, 전기적 접촉의 개선에 의해, 사이클 용량 유지율과 동시에 DCR 유지율도 개선된다고 생각된다.

[0047] 이러한 관점에서, 본 발명의 탄소재의 입자 개수 Ne 는, 700 개 이상인 것이 바람직하고, 1000 개 이상인 것이 보다 바람직하고, 1500 개 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 입자 개수 Ne 가 과도하게 큰 것은 비표면적의 과도한 증대가 전지 내구성의 저하를 일으킬 우려가 있으므로, 본 발명의 탄소재의 입자 개수 Ne 는, 100000 개 이하가 바람직하고, 50000 개 이하가 보다 바람직하고, 20000 개 이하가 더욱 바람직하고, 10000 개 이하가 특히 바람직하고, 7000 개 이하가 특히 바람직하다.

[0048] 본 명세서에 있어서, 탄소재의 입자 개수 Ne 는, 플로식 입자 이미지 분석 장치를 사용하여, 탄소재의 입자 개수 No (개) 와 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재의 입자 빈도 F (%) 를 측정하고, 하기 식 (1) 에 의해 산출한 값으로 한다.

[0049] $Ne = No \times F$ (1)

[0050] 본 발명의 탄소재의 비표면적은, 10 m^2/g 이하이지만, 전지 내구성의 관점에서, 6.0 m^2/g 이하인 것이 바람직하고, 4.0 m^2/g 이하인 것이 보다 바람직하다. 한편, 입자끼리의 전기적 접촉 확보의 관점에서, 본 발명의 탄소재의 비표면적은, 1 m^2/g 이상인 것이 바람직하고, 1.5 m^2/g 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.0 m^2/g 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0051] 본 명세서에 있어서, 각종 비표면적은, 질소 흡착에 의한 BET 법에 의해 측정한 값으로 한다.

[0052] 본 발명의 탄소재의 평균 입경은, 전지 내구성의 관점에서, 4 ㎛ 이상인 것이 바람직하고, 7 ㎛ 이상인 것이 보

다 바람직하고, 8 ㎛ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 본 발명의 탄소재의 평균 입경은, 입자끼리의 전기적 접촉 확보의 관점에서, 24 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 19 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0053] 본 명세서에 있어서, 각종 평균 입경은, 레이저 회절법에 의해 측정한 체적 기준의 입도 분포로부터 측정한 체적 평균 입경 (메디안 직경 (d50)) 으로 한다.

[0054] 본 발명의 탄소재의 탭 밀도는, 전지의 에너지 밀도 향상의 관점에서, 0.60 g/cm^3 이상인 것이 바람직하고, 0.95 g/cm^3 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.05 g/cm^3 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 본 발명의 탄소재의 탭 밀도는, 입자끼리의 전기적 접촉 확보의 관점에서, 1.80 g/cm^3 이하인 것이 바람직하고, 1.35 g/cm^3 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.25 g/cm^3 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0055] 본 명세서에 있어서, 각종 탭 밀도는, 분체 밀도 측정기를 이용하여, 직경 1.6 cm, 체적 용량 20 cm^3 의 원통상 탭 셀에 가득 충전한 후, 스트로크 길이 10 mm 의 탭을 1000 회 행하여, 그 때의 체적과 시료의 질량으로부터 산출한 밀도로 한다.

[0056] 본 발명의 탄소재의 입경 분포에 있어서의 2 개 이상의 피크 중 적어도 하나는, 10 ㎛ ~ 25 ㎛ 에 존재하는 것이 바람직하다. 그 피크가 10 ㎛ ~ 25 ㎛ 의 범위에 존재함으로써, 3 ㎛ 미만의 입자와의 접촉이 양호해진다. 이 관점에서, 본 발명의 탄소재는, 입경 분포에 있어서의 피크가 특히 10 ㎛ ~ 25 ㎛ 의 범위에 하나 존재하는 것이 바람직하다.

[0057] 본 발명의 탄소재의 입경 분포에 있어서의 2 개 이상의 피크 중 적어도 하나는, 1 ㎛ ~ 5 ㎛ 에 존재하는 것이 바람직하다. 그 피크가 1 ㎛ ~ 5 ㎛ 의 범위에 존재함으로써, 10 ㎛ ~ 25 ㎛ 의 입자와의 접촉이 양호해진다. 이 관점에서, 본 발명의 탄소재는, 입경 분포에 있어서의 피크가 특히 1 ㎛ ~ 5 ㎛ 의 범위에 하나 존재하는 것이 바람직하다.

[0058] 입경 분포의 피크수가 2 개 이상인 탄소재는, 입자 개수가 상이한 2 종 이상의 탄소재를 혼합함으로써 제조할 수 있다. 그 때, 상기 입자 개수 Ne 를 만족하도록 탄소재의 혼합 비율을 조정하면, 입경 분포의 피크수 및 입자 개수 Ne 의 양자를 상기 범위로 할 수 있다.

[0059] 또한, 그 때, 사용하는 2 종 이상의 탄소재로서, 체적 평균 입경이 12 ㎛ ~ 25 ㎛ 에 존재하는 탄소재와, 체적 평균 입경이 5 ㎛ ~ 11 ㎛ 에 존재하는 탄소재를 사용함으로써, 10 ㎛ ~ 25 ㎛ 및 1 ㎛ ~ 5 ㎛ 에 입경 분포의 피크를 갖는 탄소재로 할 수 있다.

[0060] 본 명세서에 있어서, 입경 분포의 피크수는, 플로식 입자 이미지 분석에 의해 측정한 입경 분포로부터 측정한 값으로 한다.

[0061] 입자 개수가 상이한 2 종 이상의 탄소재를 혼합하여 본 발명의 탄소재를 얻는 경우, 본 발명의 탄소재는, Ne (A) 가 적은 탄소재 (A) 와, Ne (B) 가 많은 탄소재 (B) 를 혼합하여 제조한 것인 것이, 전지 내구성의 관점에서 바람직하다.

[0062] 단, Ne (A) 는, 하기 식 (2) 로 산출되는 탄소재 (A) 의 입자 개수이고, Ne (B) 는, 하기 식 (3) 으로 산출되는 탄소재 (B) 의 입자 개수이다. 식 (2) 중, No (A) (개) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 탄소재 (A) 의 입자 개수이다. F (A) (%) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재 (A) 의 입자 빈도이다. 식 (3) 중, No (B) (개) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 탄소재 (B) 의 입자 개수이다. F (B) (%) 는, 플로식 입자 이미지 분석으로부터 얻어지는 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재 (B) 의 입자 빈도이다.

[0063] $Ne\ (A) = No\ (A) \times F\ (A)$ (2)

[0064] $Ne\ (B) = No\ (B) \times F\ (B)$ (3)

[0065] <탄소재 (A)>

[0066] 탄소재 (A) 로는, 예를 들어 인조 흑연, 천연 흑연, 흑연과 비정질 탄소를 포함하는 복합 탄소재 등을 들 수 있다. 이들 탄소재 (A) 는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 탄소재 (A) 중에서도, 전지 내구성의 관점에서, 인조 흑연, 흑연과 비정질 탄소를 포함하는 복합 탄소재, 흑연과 비정질 탄소를 포함하는 복합 탄소재와 천연 흑연의 혼합물이 바람직하고, 흑연과 비정질 탄소를 포함하는 복합 탄

소재, 흑연과 비정질 탄소를 포함하는 복합 탄소재와 천연 흑연의 혼합물이 보다 바람직하다.

[0067] 탄소재 (A) 로서 흑연과 비정질 탄소를 포함하는 복합 탄소재를 사용한 경우, 흑연과 비정질 탄소의 질량 비율 (흑연 : 비정질 탄소) 은, 비표면적 억제의 관점에서, 1 : 0.01 이상이 바람직하고, 1 : 0.04 이상이 보다 바람직하다. 한편, 탄소재 (A) 로서 흑연과 비정질 탄소를 포함하는 복합 탄소재를 사용한 경우, 흑연과 비정질 탄소의 질량 비율 (흑연 : 비정질 탄소) 은, 비용량 확보의 관점에서, 1 : 0.15 이하가 바람직하고, 1 : 0.10 이하가 보다 바람직하다.

[0068] 탄소재 (A) 의 입자 개수 Ne (A) 는, 입자끼리의 전기적 접촉 확보나 에너지 밀도 향상의 관점에서, 10 개 이상인 것이 바람직하고, 50 개 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 탄소재 (A) 의 입자 개수 Ne (A) 는, 비표면적 증대에 의한 전지 내구성 저하의 관점에서, 1000 개 이하인 것이 바람직하고, 900 개 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0069] 본 명세서에 있어서, 탄소재 (A) 의 입자 개수 Ne (A) 는, 플로식 입자 이미지 분석 장치를 사용하여, 탄소재의 입자 개수 No (A) (개) 와 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재의 입자 빈도 F (A) (%) 를 측정하고, 하기 식 (2) 에 의해 산출한 값으로 한다.

[0070] $Ne\ (A) = No\ (A) \times F\ (A)$ (2)

[0071] 탄소재 (A) 의 비표면적은, 입자끼리의 전기적 접촉 확보의 관점에서, 0.5 m^2/g 이상인 것이 바람직하고, 1.0 m^2/g 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 탄소재 (A) 의 비표면적은, 전지 내구성의 관점에서, 5.0 m^2/g 이하인 것이 바람직하고, 3.0 m^2/g 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0072] 탄소재 (A) 의 평균 입경은, 전지 내구성의 관점에서, 5.0 ㎛ 이상인 것이 바람직하고, 8.0 ㎛ 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 탄소재 (A) 의 평균 입경은, 입자끼리의 전기적 접촉 확보의 관점에서, 25.0 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 20.0 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0073] 탄소재 (A) 의 탭 밀도는, 전지의 에너지 밀도 향상의 관점에서, 1.00 g/cm^3 이상인 것이 바람직하고, 1.10 g/cm^3 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 탄소재 (A) 의 탭 밀도는, 입자끼리의 전기적 접촉 확보의 관점에서, 1.40 g/cm^3 이하인 것이 바람직하고, 1.30 g/cm^3 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0074] <탄소재 (B)>

[0075] 탄소재 (B) 로는, 예를 들어 인조 흑연, 천연 흑연, 흑연과 비정질 탄소를 포함하는 복합 탄소재 등을 들 수 있다. 이들 탄소재 (B) 는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 탄소재 (B) 중에서도, 입자끼리의 전기적 접촉 확보와 전지 내구성의 양립의 관점에서, 인조 흑연, 천연 흑연, 인조 흑연과 천연 흑연의 혼합물, 흑연과 비정질 탄소를 포함하는 복합 탄소재가 바람직하고, 인조 흑연, 천연 흑연이 보다 바람직하다.

[0076] 탄소재 (B) 의 입자 개수 Ne (B) 는, 입자끼리의 전기적 접촉 확보의 관점에서, 3000 개 이상인 것이 바람직하고, 10000 개 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 탄소재 (B) 의 입자 개수 Ne (B) 는, 비표면적 증대에 의한 전지 내구성 저하의 관점에서, 300000 개 이하인 것이 바람직하고, 200000 개 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0077] 본 명세서에 있어서, 탄소재 (B) 의 입자 개수 Ne (B) 는, 플로식 입자 이미지 분석 장치를 사용하여, 탄소재의 입자 개수 No (B) (개) 와 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재의 입자 빈도 F (B) (%) 를 측정하고, 하기 식 (3) 에 의해 산출한 값으로 한다.

[0078] $Ne\ (B) = No\ (B) \times F\ (B)$ (3)

[0079] 탄소재 (B) 의 비표면적은, 입자끼리의 전기적 접촉 확보의 관점에서, 1.0 m^2/g 이상인 것이 바람직하고, 3.0 m^2/g 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 탄소재 (A) 의 비표면적은, 전지 내구성의 관점에서, 20.0 m^2/g 이하인 것이 바람직하고, 15.0 m^2/g 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0080] 탄소재 (B) 의 평균 입경은, 전지 내구성의 관점에서, 3 ㎛ 이상인 것이 바람직하고, 5 ㎛ 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 탄소재 (B) 의 평균 입경은, 입자끼리의 전기적 접촉 확보의 관점에서, 15 ㎛ 이하인 것이

바람직하고, 10 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0081] 탄소재 (B) 의 탭 밀도는, 전지의 에너지 밀도 향상의 관점에서, 0.20 g/cm^3 이상인 것이 바람직하고, 0.30 g/cm^3 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 탄소재 (B) 의 탭 밀도는, 입자끼리의 전기적 접촉 확보의 관점에서, 1.20 g/cm^3 이하인 것이 바람직하고, 0.80 g/cm^3 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.50 g/cm^3 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0082] <탄소재의 분쇄 방법>

[0083] 탄소재 (A) 나 탄소재 (B) 의 분쇄에는, 롤러 밀 등의 압괴식 분쇄기, 고속 회전 분쇄기 등의 충격식 분쇄기, 제트 밀 등의 기류 충돌식 분쇄기, 건식 선회류식 분쇄기 등을 사용하면 된다.

[0084] <탄소재의 조성>

[0085] 탄소재 (A) 와 탄소재 (B) 를 혼합하여 본 발명의 탄소재를 제조하는 경우의 탄소재의 조성에 대하여 설명한다.

[0086] 탄소재 (A) 의 함유율 C (A) 는, 전지의 내구성을 손상시키지 않는 범위에서 입자끼리의 전기적 접촉을 최대한 향상시킬 수 있는 점에서, 탄소재의 합계 100 질량% 중 70 질량% 이상인 것이 바람직하고, 85 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 탄소재 (A) 의 함유율 C (A) 는, 전지의 내구성을 최대한 유지하면서 입자끼리의 전기적 접촉을 최저한 확보할 수 있는 점에서, 탄소재의 합계 100 질량% 중 99 질량% 이하인 것이 바람직하고, 98 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0087] 탄소재 (B) 의 함유율 C (B) 는, 전지의 내구성을 최대한 유지하면서 입자끼리의 전기적 접촉을 최저한 확보할 수 있는 점에서, 탄소재의 합계 100 질량% 중 1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 2 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 탄소재 (B) 의 함유율 C (B) 는, 전지의 내구성을 손상시키지 않는 범위에서 입자끼리의 전기적 접촉을 최대한 향상시킬 수 있는 점에서, 탄소재의 합계 100 질량% 중 30 질량% 이하인 것이 바람직하고, 15 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0088] 탄소재 전체 중의 탄소재 (A) 의 입자 개수 Nem (A) 는, 입자끼리의 전기적 접촉 확보나 에너지 밀도 향상의 관점에서, 7 개 이상인 것이 바람직하고, 35 개 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 탄소재 전체 중의 탄소재 (A) 의 입자 개수 Nem (A) 는, 비표면적 증대에 의한 전지 내구성 저하의 관점에서, 990 개 이하인 것이 바람직하고, 890 개 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0089] 본 명세서에 있어서, 탄소재 전체 중의 탄소재 (A) 의 입자 개수 Nem (A) 는, 탄소재 (A) 의 입자 개수 Ne (A) 와 탄소재 (A) 의 함유율 C (A) 로부터 하기 식 (4) 에 의해 산출한 값으로 한다.

[0090] $$Nem\ (A) = Ne\ (A) \times C\ (A) \div 100\ (\%)\ (4)$$

[0091] 탄소재 전체 중의 탄소재 (B) 의 입자 개수 Nem (B) 는, 비표면적 증대에 의한 전지 내구성 저하의 관점에서, 200 개 이상인 것이 바람직하고, 1000 개 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 탄소재 전체 중의 탄소재 (B) 의 입자 개수 Nem (B) 는, 입자끼리의 전기적 접촉 확보나 에너지 밀도 향상의 관점에서, 30000 개 이하인 것이 바람직하고, 20000 개 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0092] 본 명세서에 있어서, 탄소재 전체 중의 탄소재 (B) 의 입자 개수 Nem (B) 는, 탄소재 (B) 의 입자 개수 Ne (B) 와 탄소재 (B) 의 함유율 C (B) 로부터, 하기 식 (5) 에 의해 산출한 값으로 한다.

[0093] $$Nem\ (B) = Ne\ (B) \times C\ (B) \div 100\ (\%)\ (5)$$

[0094] 탄소재 (A) 와 탄소재 (B) 를 혼합하기 위해서는, 수평 원통형이나 이중 원추형으로 대표되는 용기 회전형 혼합기 ; 스크류형과 리본형으로 대표되는 고정 용기형 혼합기 ; 제트 펌프형으로 대표되는 유체 운동형 혼합기 등을 사용하여 이들을 혼합하면 된다.

[0095] <용도>

[0096] 본 발명의 탄소재는, 이차 전지의 부극 활물질로서 사용함으로써 사이클 특성이 우수하고, 높은 용량 유지율과 낮은 DCR 유지율을 양립하는 이차 전지를 실현할 수 있는 점에서, 이차 전지의 부극 활물질로서 유용하다.

[0097] [이차 전지]

[0098] 본 발명의 이차 전지는, 정극, 부극 및 전해질을 포함하는 이차 전지로서, 그 부극이, 집전체와, 그 집전체 상

에 형성된 부극 활물질층을 포함하고, 그 부극 활물질층에 본 발명의 탄소재를 포함하는 것으로서, 통상, 집전체 상에, 본 발명의 탄소재를 이용하여 부극 활물질층을 형성하여 부극을 얻는 공정을 포함하는 본 발명의 이차 전지의 제조 방법에 의해 제조된다.

[0099] <부극>

[0100] 본 발명의 탄소재를 사용하여 부극 (이하, 「본 발명의 부극」이라고 칭하는 경우가 있다) 을 제작하기 위해서는, 본 발명의 탄소재에 바인더 (결착 수지) 를 배합한 것을 분산매에 분산시켜 슬러리로 하고, 이것을 집전체에 도포, 건조하여 집전체 상에 부극 활물질층을 형성한다.

[0101] 바인더로는, 분자 내에 올레핀성 불포화 결합을 갖는 것을 사용한다. 그 종류는 특별히 제한되지 않지만, 구체예로는, 스티렌-부타디엔 고무, 스티렌 · 이소프렌 · 스티렌 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌 · 프로필렌 · 디엔 공중합체 등을 들 수 있다. 이와 같은 올레핀성 불포화 결합을 갖는 바인더를 사용함으로써, 부극 활물질층의 전해액에 대한 팽윤성을 저감시킬 수 있다. 그 중에서도 입수의 용이성에서, 스티렌-부타디엔 고무가 바람직하다.

[0102] 분자 내에 올레핀성 불포화 결합을 갖는 바인더로는, 그 분자량이 큰 것이거나, 혹은 포화 결합의 비율이 높은 것이 바람직하다.

[0103] 구체적으로, 분자량이 큰 바인더의 경우에는, 그 중량 평균 분자량이 통상 1 만 이상, 바람직하게는 5 만 이상이고, 통상 100 만 이하, 바람직하게는 30 만 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다. 불포화 결합의 비율이 높은 바인더의 경우에는, 전체 바인더의 1 g 당 올레핀성 불포화 결합의 몰수가, 통상 2.5×10^{-7} 이상, 바람직하게는 8×10^{-7} 이상이고, 통상 5×10^{-6} 이하, 바람직하게는 1×10^{-6} 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0104] 바인더로는, 이들의 분자량에 관한 규정과 불포화 결합의 비율에 관한 규정 중 적어도 어느 일방을 만족하고 있으면 되지만, 양방의 규정을 동시에 만족하는 것이 보다 바람직하다. 올레핀성 불포화 결합을 갖는 바인더의 분자량이 지나치게 작으면 기계적 강도가 열등하고, 지나치게 크면 가요성이 열등하다. 바인더 중의 올레핀성 불포화 결합의 비율이 지나치게 낮으면 강도 향상 효과가 약해지고, 지나치게 높으면 가요성이 열등하다.

[0105] 올레핀성 불포화 결합을 갖는 바인더는, 그 불포화도가 통상 15 % 이상, 바람직하게는 20 % 이상, 보다 바람직하게는 40 % 이상이고, 통상 90 % 이하, 바람직하게는 80 % 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다. 불포화도란, 폴리머의 반복 단위에 대한 이중 결합의 비율 (%) 을 나타낸다.

[0106] 본 발명에 있어서는, 올레핀성 불포화 결합을 갖지 않는 바인더도, 본 발명의 효과가 없어지지 않는 범위에 있어서, 상기 서술한 올레핀성 불포화 결합을 갖는 바인더와 병용할 수 있다. 올레핀성 불포화 결합을 갖는 바인더량에 대한, 올레핀성 불포화 결합을 갖지 않는 바인더의 혼합 비율은, 통상 150 질량% 이하, 바람직하게는 120 질량% 이하의 범위이다.

[0107] 올레핀성 불포화 결합을 갖지 않는 바인더를 병용함으로써, 도포성을 향상시킬 수 있지만, 병용량이 지나치게 많으면 활물질층의 강도가 저하된다.

[0108] 올레핀성 불포화 결합을 갖지 않는 바인더의 예로는, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분 등의 다당류 ; 카라기난, 풀루란, 구아검, 잔탄검 (크산탄검) 등의 증점 다당류 ; 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드 등의 폴리에테르류 ; 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄 등의 비닐알코올류 ; 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 등의 폴리산, 또는 이들 폴리머의 금속염 ; 폴리불화비닐리덴 등의 함불소 폴리머 ; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 알칸계 폴리머 및 이들의 공중합체 등을 들 수 있다.

[0109] 슬러리 중의 본 발명의 탄소재와, 바인더 (상기 서술한 바와 같이 불포화 결합을 갖는 바인더와, 불포화 결합을 갖지 않는 바인더의 혼합물이어도 된다) 의 질량 비율 (본 발명의 탄소재/바인더) 은, 각각의 건조 질량비로, 통상 90/10 이상, 바람직하게는 95/5 이상이며, 통상 99.9/0.1 이하, 바람직하게는 99.5/0.5 이하의 범위이다.

[0110] 바인더의 비율이 지나치게 높으면 용량의 감소나, 저항의 증대를 초래하기 쉽고, 바인더의 비율이 지나치게 적으면 부극판 강도가 열등한 것이 된다.

[0111] 본 발명의 탄소재와 바인더를 분산시키는 슬러리로 하기 위한 분산매로는, 알코올 등의 유기 용매나, 물을 사용할 수 있다.

[0112] 이 슬러리에는 또한, 원하는 바에 따라 도전제를 첨가해도 된다. 도전제로는, 아세틸렌 블랙, 케쳰 블랙, 퍼니스 블랙 등의 카본 블랙, 평균 입경 1 ㎛ 이하의 Cu, Ni 또는 이들의 합금으로 이루어지는 미분말 등을 들 수 있다. 도전제의 첨가량은, 본 발명의 탄소재에 대하여 통상 10 질량% 이하 정도이다.

[0113] 슬러리를 도포하는 집전체에는, 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 압연 동박, 전해 동박, 스테인리스박 등의 금속 박막을 들 수 있다. 집전체의 두께는, 통상 4 ㎛ 이상, 바람직하게는 6 ㎛ 이상이고, 통상 30 ㎛ 이하, 바람직하게는 20 ㎛ 이하이다.

[0114] 상기의 슬러리는, 닥터 블레이드 등을 사용하여 집전체 상에 도포하여 건조시킨 후, 롤 프레스 등으로 프레스하여 부극 활물질층이 형성된다. 이 때, 슬러리는 집전체 상의 본 발명의 탄소재의 부착량이 5 ~ 15 mg/cm^2 가 되도록 도포하는 것이 바람직하다.

[0115] 슬러리를 집전체 상에 도포한 후의 건조는, 통상 60 ℃ 이상, 바람직하게는 80 ℃ 이상, 통상 200 ℃ 이하, 바람직하게는 195 ℃ 이하의 온도에서, 건조 공기 또는 불활성 분위기하에서 행해진다.

[0116] 슬러리를 도포, 건조하여 얻어지는 부극 활물질층의 두께는, 프레스 후의 상태에 있어서, 통상 5 ㎛ 이상, 바람직하게는 20 ㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 30 ㎛ 이상, 통상 200 ㎛ 이하, 바람직하게는 100 ㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 75 ㎛ 이하이다. 부극 활물질층이 지나치게 얇으면, 부극 활물질인 본 발명의 탄소재의 입경과의 균형으로부터 부극 활물질층으로서의 실용성이 부족하다. 부극 활물질층이 지나치게 두꺼우면, 고밀도의 전류값에 대한 충분한 Li 이온의 흡장·방출의 기능이 얻어지기 어렵다.

[0117] 부극 활물질층에 있어서의 본 발명의 탄소재의 밀도는, 용도에 따라 상이하지만, 바람직하게는 1.5 g/cm^3 이상, 보다 바람직하게는 1.54 g/cm^3 이상, 용량을 중시하는 용도에서는, 특히 1.6 g/cm^3 이상, 더욱 1.65 g/cm^3 이상, 특히 1.7 g/cm^3 이상이 바람직하다. 밀도가 지나치게 낮으면, 단위 체적당 전지의 용량이 반드시 충분하지는 않다. 한편, 밀도가 지나치게 높으면 레이트 특성이 저하되므로, 본 발명의 탄소재의 밀도는 1.9 g/cm^3 이하가 바람직하다.

[0118] 이상 설명한 본 발명의 탄소재를 사용하여 본 발명의 부극을 제작하는 경우, 그 수법이나 다른 재료의 선택에 대해서는, 특별히 제한되지 않는다. 또, 이 부극을 사용하여 이차 전지를 제작하는 경우에도, 이차 전지를 구성하는 정극, 전해액 등의 전지 구성상 필요한 부재의 선택에 대해서는 특별히 제한되지 않는다.

[0119] <이차 전지>

[0120] 이하, 본 발명의 탄소재를 사용한 부극을 포함하는 본 발명의 이차 전지의 상세를, 리튬 이온 이차 전지를 예시하여 설명한다. 본 발명의 이차 전지에 사용할 수 있는 재료나 제작 방법 등은 이하의 구체예에 한정되는 것은 아니다.

[0121] 본 발명의 이차 전지, 특히 리튬 이온 이차 전지의 기본적 구성은, 종래 공지된 리튬 이온 이차 전지와 동일하다. 본 발명의 이차 전지는, 통상, 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 정극 및 부극, 그리고 전해질을 구비한다. 부극으로는, 상기 서술한 본 발명의 부극을 사용한다.

[0122] 정극은, 정극 활물질 및 바인더를 함유하는 정극 활물질층을, 집전체 상에 형성한 것이다.

[0123] 정극 활물질로는, 리튬 이온 등의 알칼리 금속 카티온을 충방전시에 흡장, 방출할 수 있는 금속 칼코겐 화합물 등을 들 수 있다. 금속 칼코겐 화합물로는, 바나듐의 산화물, 몰리브덴의 산화물, 망간의 산화물, 크롬의 산화물, 티탄의 산화물, 텅스텐의 산화물 등의 천이 금속 산화물 ; 바나듐의 황화물, 몰리브덴의 황화물, 티탄의 황화물, CuS 등의 천이 금속 황화물 ; $NiPS_3$, $FePS_3$ 등의 천이 금속의 인-황 화합물 ; VSe_2, $NbSe_3$ 등의 천이 금속의 셀렌 화합물 ; $Fe_{0.25}V_{0.75}S_2$, $Na_{0.1}CrS_2$ 등의 천이 금속의 복합 산화물 ; $LiCoS_2$, $LiNiS_2$ 등의 천이 금속의 복합 황화물 등을 들 수 있다.

[0124] 이들 중에서도, V_2O_5, V_5O_{13}, VO_2, Cr_2O_5, MnO_2, TiO, MoV_2O_8, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, TiS_2, V_2S_5, $Cr_{0.25}V_{0.75}S_2$, $Cr_{0.5}V_{0.5}S_2$ 등이 바람직하고, 특히 바람직한 것은 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ 나, 이들의 천이 금속의 일부를 다른 금속으로 치환한 리튬 천이 금속 복합 산화물이다. 이들의 정극 활물질은, 단독으로 사용해도 되고 복수를 혼합하여 사용해도 된다.

[0125] 정극 활물질을 결착하는 바인더로는, 공지된 것을 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 예로는, 실리케이트, 물유리 등의 무기 화합물이나, 테플론 (등록상표), 폴리불화비닐리덴 등의 불포화 결합을 갖지 않는 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 바람직한 것은, 불포화 결합을 갖지 않는 수지이다. 정극 활물질을 결착하는 수지로서 불포화 결합을 갖는 수지를 사용하면 산화 반응시 (충전시) 에 분해될 우려가 있다. 이들 수지의 중량 평균 분자량은 통상 1 만 이상, 바람직하게는 10 만 이상이고, 통상 300 만 이하, 바람직하게는 100 만 이하의 범위이다.

[0126] 정극 활물질층 중에는, 전극의 도전성을 향상시키기 위해, 도전제를 함유시켜도 된다. 도전제로는, 활물질에 적량 혼합하여 도전성을 부여할 수 있는 것이면 특별히 제한은 없다. 도전제로는, 통상, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 흑연 등의 탄소 분말, 각종 금속의 섬유, 분말, 박 등을 들 수 있다.

[0127] 정극판은, 상기한 본 발명의 부극의 제조와 동일한 수법으로, 정극 활물질이나 바인더를 분산제로 슬러리화하여, 집전체 상에 도포, 건조함으로써 형성한다. 정극의 집전체로는, 알루미늄, 니켈, 스테인리스 스틸 (SUS) 등이 사용되지만, 전혀 한정되지 않는다.

[0128] 전해질로는, 비수계 용매에 리튬염을 용해시킨 비수계 전해액이나, 이 비수계 전해액을 유기 고분자 화합물 등에 의해 겔상, 고무상, 고체 시트상으로 한 것 등이 사용된다.

[0129] 비수계 전해액에 사용되는 비수계 용매는 특별히 제한되지 않고, 종래부터 비수계 전해액의 용매로서 제안되어 있는 공지된 비수계 용매 중에서, 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트 등의 사슬형 카보네이트류 ; 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등의 고리형 카보네이트류 ; 1,2-디메톡시에탄 등의 사슬형 에테르류 ; 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 술포란, 1,3-디옥솔란 등의 고리형 에테르류 ; 포름산메틸, 아세트산메틸, 프로피온산메틸 등의 사슬형 에스테르류 ; γ-부티로락톤, γ-발레로락톤 등의 고리형 에스테르류 등을 들 수 있다.

[0130] 이들의 비수계 용매는, 어느 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 혼합 용매의 경우에는, 고리형 카보네이트와 사슬형 카보네이트를 포함하는 혼합 용매의 조합이 바람직하고, 고리형 카보네이트가, 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트의 혼합 용매인 것이, 저온에서도 높은 이온 전도도를 발현할 수 있어, 저온 충전 부하 특성이 향상된다는 점에서 특히 바람직하다.

[0131] 그 중에서도 프로필렌카보네이트의 함유율이 비수계 용매 전체에 대하여, 2 질량% 이상 80 질량% 이하의 범위가 바람직하고, 5 질량% 이상 70 질량% 이하의 범위가 보다 바람직하고, 10 질량% 이상 60 질량% 이하의 범위가 더욱 바람직하다. 프로필렌카보네이트의 함유율이 상기 하한보다 낮으면 저온에서의 이온 전도도가 저하된다. 프로필렌카보네이트의 함유율이 상기 상한보다 높으면, Li 이온에 용매화한 프로필렌카보네이트가 부극의 흑연상 사이로 공삽입함으로써 흑연계 부극 활물질의 층간 박리 열화가 일어나, 충분한 용량이 얻어지지 않게 되는 문제가 있다.

[0132] 비수계 전해액에 사용되는 리튬염도 특별히 제한되지 않고, 이 용도에 사용할 수 있는 것이 알려져 있는 공지된 리튬염 중에서, 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, LiCl, LiBr 등의 할로겐화물 ; $LiClO_4$, $LiBrO_4$, $LiClO_4$ 등의 과할로겐산염 ; $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$ 등의 무기 불화물염 등의 무기 리튬염 ; $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$ 등의 퍼플루오로알칸술폰산염 ; Li 트리플루오로술폰이미드 ($(CF_3SO_2)_2NLi$) 등의 퍼플루오로알칸술폰산 이미드염 등의 함불소 유기 리튬염 등을 들 수 있다. 이 중에서도 $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiBF_4$ 가 바람직하다.

[0133] 리튬염은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 비수계 전해액 중에 있어서의 리튬염의 농도는, 통상 0.5 mol/L 이상, 2.0 mol/L 이하의 범위이다.

[0134] 상기 서술한 비수계 전해액에 유기 고분자 화합물을 포함하게 하여, 겔상, 고무상, 또는 고체 시트상으로 하여 전해질을 사용하는 경우, 유기 고분자 화합물의 구체예로는, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드 등의 폴리에테르계 고분자 화합물 ; 폴리에테르계 고분자 화합물의 가교체 고분자 ; 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄 등의 비닐알코올계 고분자 화합물 ; 비닐알코올계 고분자 화합물의 불용화물 ; 폴리에피클로르하이드린 ; 폴리포스파젠 ; 폴리실록산 ; 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐리덴카보네이트, 폴리아크릴로니트릴 등의 비닐계 고분자 화합물 ; 폴리(ω-메톡시올리고옥시에틸렌메타크릴레이트), 폴리(ω-메톡시올리고옥시에틸렌메타크릴레이트-co-메틸메타크릴레이트), 폴리(헥사플루오로프로필렌-불화비닐리덴) 등의 폴리머 공중합체 등을 들 수 있다.

[0135] 상기 서술한 비수계 전해액은, 추가로 피막 형성제를 포함하고 있어도 된다. 피막 형성제의 구체예로는, 비

닐렌카보네이트, 비닐에틸카보네이트, 메틸페닐카보네이트 등의 카보네이트 화합물 ; 에틸렌술파이드, 프로필렌술파이드 등의 알켄술파이드 ; 1,3-프로판술톤, 1,4-부탄술톤 등의 술톤 화합물 ; 말레산 무수물, 숙신산 무수물 등의 산 무수물 등을 들 수 있다.

[0136] 또한, 비수계 전해액에는, 디페닐에테르, 시클로헥실벤젠 등의 과충전 방지제가 첨가되어 있어도 된다.

[0137] 이들 첨가제를 사용하는 경우, 그 비수계 전해액 중의 함유율은 통상 10 질량% 이하, 그 중에서도 8 질량% 이하, 나아가서는 5 질량% 이하, 특히 2 질량% 이하가 바람직하다. 상기 첨가제의 함유량이 지나치게 많으면, 초기 불가역 용량의 증가나 저온 특성, 레이트 특성의 저하 등, 다른 전지 특성에 악영향을 미칠 우려가 있다.

[0138] 전해질로서, 리튬 이온 등의 알칼리 금속 카티온의 도전체인 고분자 고체 전해질을 사용할 수도 있다. 고분자 고체 전해질로는, 전술한 폴리에테르계 고분자 화합물에 Li 의 염을 용해시킨 것이나, 폴리에테르의 말단 수산기가 알콕시드로 치환되어 있는 폴리머 등을 들 수 있다.

[0139] 정극과 부극 사이에는 통상 전극간의 단락을 방지하기 위해, 다공막이나 부직포 등의 다공성의 세퍼레이터를 개재시킨다. 이 경우, 비수계 전해액은, 다공성의 세퍼레이터에 함침시켜 사용한다. 세퍼레이터의 재료로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리에테르술폰 등이 사용되고, 바람직하게는 폴리올레핀이다.

[0140] 본 발명이 적용되는 리튬 이온 이차 전지의 형태는 특별히 제한되지 않는다. 예로는, 시트 전극 및 세퍼레이터를 스파이럴상으로 한 실린더 타입, 펠릿 전극 및 세퍼레이터를 조합한 인사이드 아웃 구조의 실린더 타입, 펠릿 전극 및 세퍼레이터를 적층한 코인 타입 등을 들 수 있다.

[0141] 이들 형태의 전지를 임의의 외장 케이스에 수용함으로써, 코인형, 원통형, 각형 등의 임의의 형상으로 하여 사용할 수 있다.

[0142] 리튬 이온 이차 전지를 조립하는 수순도 특별히 제한되지 않고, 전지의 구조에 따라서 적절한 수순으로 조립하면 된다. 예를 들면, 외장 케이스 상에 부극을 얹고, 그 위에 전해액과 세퍼레이터를 형성하고, 또한 부극과 대향하도록 정극을 얹고, 개스킷, 봉구판과 함께 코킹하여 전지로 할 수 있다.

[0143] <이차 전지의 성능>

[0144] 본 발명의 이차 전지는, 본 발명의 탄소재를 부극 활물질에 사용함으로써, 사이클 특성이 우수하다.

[0145] 구체적으로는, 이후에 게재하는 실시예의 항에 기재된 방법으로 측정되는 500 사이클 후 용량 유지율이 91.0 % 이상, 특히 92.0 % 이상인 것이 바람직하다.

[0146] 또한, 이후에 게재하는 실시예의 항에 기재된 방법으로 측정되는 500 사이클 후 DCR 유지율은 160 % 이하, 특히 150 % 이하인 것이 바람직하다.

[0147] **실시예**

[0148] 다음으로 실시예에 의해 본 발명의 구체적 양태를 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명은 이들의 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0149] [측정 방법]

[0150] 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 흑연의 물성의 측정 방법은 이하와 같다.

[0151] <입자 개수 Ne·Ne (A)·Ne (B)>

[0152] 실시예 및 비교예에서 얻어진 탄소재, 그리고 실시예 및 비교예에서 사용한 탄소재 (A) 와 탄소재 (B) 에 대하여, 플로식 입자 이미지 분석 장치 (기종명 「FPIA」, 시스맥스사 제조) 를 사용하여, 입자 개수를 측정하였다.

[0153] 구체적으로는, 시료 약 0.2 g 을, 계면 활성제인 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄모노라우레이트의 0.2 질량% 수용액 (약 50 mL) 에 분산시켜, 28 kHz 의 초음파를 출력 60 W 로 1 분간 조사한 후, 검출 범위를 0.6 ~ 40 ㎛ 로 지정하여, 탄소재·탄소재 (A)·탄소재 (B) 의 입자 개수 (No·No (A)·No (B)) 와, 입경 3 ㎛ 미만의 탄소재·탄소재 (A)·탄소재 (B) 의 입자의 출현 빈도 (F·F (A)·F (B)) 를 측정하고, 하기 식 (1) ~ (3) 에 의해 산출하였다.

[0154] $Ne = No \times F$ (1)

[0155] Ne (A) = No (A) × F (A) (2)

[0156] Ne (B) = No (B) × F (B) (3)

[0157] <입자 개수 Nem (A)·Nem (B)>

[0158] 실시예 및 비교예에서 사용한 탄소재 (A) 와 탄소재 (B) 에 대하여, 상기에서 산출한 입자 개수 (Ne (A)·Ne (B)) 와 함유율 (C (A)·C (B)) 로부터, 하기 식 (4) ~ (5) 에 의해 산출하였다

[0159] Nem (A) = Ne (A) × C (A) ÷ 100 (%) (4)

[0160] Nem (B) = Ne (B) × C (B) ÷ 100 (%) (5)

[0161] <피크수>

[0162] 실시예 및 비교예에서 얻어진 탄소재에 대하여, 플로식 입자 이미지 분석에 의해 측정한 입경 분포로부터 피크수를 측정하였다.

[0163] 구체적으로는, 시료 약 0.2 g 을, 계면 활성제인 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄모노라우레이트의 0.2 질량% 수용액 (약 50 mL) 에 분산시켜, 28 kHz 의 초음파를 출력 60 W 로 1 분간 조사한 후, 검출 범위를 0.6 ~ 40 ㎛ 로 지정하여, 탄소재·탄소재 (A)·탄소재 (B) 의 입경 분포를 얻었다. 얻어진 입경 분포로부터 피크수를 측정하였다.

[0164] 또한, 탄소재에 대해서는, 피크가 존재하는 입경을 구하였다.

[0165] <평균 입경>

[0166] 실시예 및 비교예에서 얻어진 탄소재, 그리고 실시예 및 비교예에서 사용한 탄소재 (A) 와 탄소재 (B) 에 대하여, 레이저 회절법에 의해 측정한 체적 기준의 입도 분포로부터 평균 입경을 측정하였다.

[0167] 구체적으로는, 시료 약 2.0 g 을, 계면 활성제인 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄모노라우레이트 (트윈 20 (등록상표)) 의 0.1 체적% 수용액 약 150 mL 에, 시료 0.01 g 을 현탁시키고, 이것을 측정 샘플로서 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 (HORIBA 제조 「LA-920」) 에 도입하여, 측정 샘플에 초음파를 강도 4 로 1 분간 조사한 후, 상기 측정 장치에 의해 측정한 체적 기준의 입도 분포로부터 평균 입경 (d50) 을 측정하였다.

[0168] <비표면적>

[0169] 실시예 및 비교예에서 얻어진 탄소재, 그리고 실시예 및 비교예에서 사용한 탄소재 (A) 와 탄소재 (B) 에 대하여, 비표면적 측정 장치 (기종명 「AMS8000」, 오쿠라 리켄사 제조) 를 사용하여, 질소 가스 흡착 유통법에 의해, BET 1 점법으로 비표면적을 측정하였다.

[0170] 구체적으로는, 시료 0.4 g 을 셀에 충전하고, 350 ℃ 로 가열하여 전처리를 행한 후, 액체 질소 온도까지 냉각하여, 질소 30 %, 헬륨 70 % 의 가스를 포화 흡착시키고, 그 후 실온까지 가열하여 탈착한 가스량을 계측하고, 얻어진 결과로부터 BET 법에 의해 비표면적을 산출하였다.

[0171] <탭 밀도>

[0172] 실시예 및 비교예에서 얻어진 탄소재, 그리고 실시예 및 비교예에서 이용한 탄소재 (A) 와 탄소재 (B) 에 대하여, 분체 밀도 측정기 (기종명 「탭덴서 KYT-4000」, 세이신 기업사 제조) 를 사용하여, 직경 1.6 cm, 체적 용량 20 cm^3 의 원통상 탭 셀에, 눈금간격 300 ㎛ 의 체를 통하여, 시료를 낙하시켜, 셀에 가득 충전한 후, 스트로크 길이 10 mm 의 탭을 1000 회 행하고, 그 때의 체적과 시료의 질량으로부터 산출한 밀도를 탭 밀도로 하였다.

[0173] [제조예 1]

[0174] 평균 입경이 100 ㎛ 인 인편상 천연 흑연을 구형화 처리하여 구형화 흑연 (평균 입경 16.0 ㎛, BET 비표면적 6.9 m^2/g, 탭 밀도 1.06 g/cm^3) 을 얻었다. 이 구형화 흑연을 고무제 용기에 충전·밀폐하여 등방적 가압 처리를 200 MPa 로 처리하고, 이어서 해쇄·분급 처리함으로써 구형화 흑연 분말을 얻었다. 이 구형화 흑연 분말과, 비정질 탄소 전구체로서 회분 0.01 질량% 미만, 금속 불순물량 60 질량ppm, Qi 0.1 질량% 미만으로 조정한 타르를 혼합한 후, 노내 압력을 10 torr 이하로 감압 처리하여 질소로 대기압까지 복압하고, 또한 질소를 유통시켜 노내의 산소 농도 100 ppm 미만으로 하여 1300 ℃ 의 열처리를 실시하였다. 얻어진 소성물을 해쇄·분급 처리함으로써, 구형화 흑연의 표면에 비정질 탄소질물을 함유하는 탄소재 (A-1) 을 얻었다. 얻

어진 탄소재 (A-1) 은, 구형화 흑연과 비정질 탄소의 질량 비율 (구형화 흑연 : 비정질 탄소) 이 1 : 0.05 였다.

[0175] [제조예 2]

[0176] 평균 입경이 100 ㎛ 인 인편상 천연 흑연을 구형화 처리하여 구형화 흑연 (평균 입경 16.0 ㎛, BET 비표면적 6.9 m^2/g, 탭 밀도 1.06 g/cm^3) 을 얻었다. 이 구형화 흑연과, 비정질 탄소 전구체로서 회분 0.02 질량%, 금속 불순물량 20 질량ppm, Qi 1 질량% 로 조정한 피치를 혼합한 후, 노내 압력을 10 torr 이하로 감압 처리하여 질소로 대기압까지 복압하고, 또한 질소를 유통시켜 노내의 산소 농도 100 ppm 미만으로 하여 1300 ℃ 의 열처리를 실시하였다. 얻어진 소성물을 해쇄·분급 처리함으로써, 구형화 흑연의 표면에 비정질 탄소질물을 함유하는 탄소재 (A-2) 를 얻었다. 얻어진 탄소재 (A-2) 는, 구형화 흑연과 비정질 탄소의 질량 비율 (구형화 흑연 : 비정질 탄소) 이 1 : 0.055 였다.

[0177] [제조예 3]

[0178] 평균 입경이 100 ㎛ 인 인편상 천연 흑연을 구형화 처리하여 구형화 흑연 (평균 입경 16.0 ㎛, BET 비표면적 6.9 m^2/g, 탭 밀도 1.06 g/cm^3) 을 얻었다. 이 구형화 흑연을 고무제 용기에 충전·밀폐하여 등방적 가압 처리를 200 MPa 로 처리하고, 이어서 해쇄·분급 처리함으로써 구형화 흑연 분말을 얻었다. 이 구형화 흑연 분말과, 비정질 탄소 전구체로서 회분 0.02 질량%, 금속 불순물량 20 질량ppm, Qi 1 질량% 로 조정한 피치를 혼합한 후, 노내 압력을 10 torr 이하로 감압 처리하여 질소로 대기압까지 복압하고, 또한 질소를 유통시켜 노내의 산소 농도 100 ppm 미만으로 하여 1300 ℃ 의 열처리를 실시하였다. 얻어진 소성물을 해쇄·분급 처리함으로써, 구형화 흑연의 표면에 비정질 탄소질물을 함유하는 탄소재 (A-3) 을 얻었다. 얻어진 탄소재 (A-3) 은, 구형화 흑연과 비정질 탄소의 질량 비율 (구형화 흑연 : 비정질 탄소) 이 1 : 0.03 이었다.

[0179] [제조예 4]

[0180] 평균 입경이 100 ㎛ 인 인편상 천연 흑연을 구형화 처리하여 구형화 흑연 (평균 입경 9.6 ㎛, BET 비표면적 8.3 m^2/g, 탭 밀도 0.69 g/cm^3) 을 얻었다. 이 구형화 흑연과, 비정질 탄소 전구체로서 회분 0.02 질량%, 금속 불순물량 20 질량ppm, Qi 1 질량% 로 조정한 피치를 혼합한 후, 노내 압력을 10 torr 이하로 감압 처리하여 질소로 대기압까지 복압하고, 또한 질소를 유통시켜 노내의 산소 농도 100 ppm 미만으로 하여 1300 ℃ 의 열처리를 실시하였다. 얻어진 소성물을 해쇄·분급 처리함으로써, 구형화 흑연의 표면에 비정질 탄소질물을 함유하는 탄소재 (A-4) 를 얻었다. 얻어진 탄소재 (A-4) 는, 구형화 흑연과 비정질 탄소의 질량 비율 (구형화 흑연 : 비정질 탄소) 이 1 : 0.075 였다.

[0181] [제조예 5]

[0182] 평균 입경이 100 ㎛ 인 인편상 천연 흑연을 구형화 처리하여 탄소재 (B-1) 을 얻었다.

[0183] [제조예 6]

[0184] Qi 1 질량% 미만의 콜타르 피치를 코킹하여 얻어진 생 코크스를, 기류 충돌식 분쇄기를 이용하여 평균 입경 8 ㎛ 로 미분쇄하였다. 이 분쇄물을 600 ℃ 에서 소성한 후에 흑연제 도가니에 충전한 후, 연화로에서 3000 ℃ 에서 40 시간 흑연화 처리를 행하였다. 얻어진 흑연화물을 충격형 분쇄기에 의해 분쇄하여 인조 흑연인 탄소재 (B-2) 를 얻었다.

[0185] [제조예 7]

[0186] 탄소재 (B-1) 과, 비정질 탄소 전구체로서 회분 0.01 질량% 미만, 금속 불순물량 60 질량ppm, Qi 0.1 질량% 미만으로 조정한 타르를 혼합한 후, 노내 압력을 10 torr 이하로 감압 처리하여 질소로 대기압까지 복압하고, 또한 질소를 유통시켜 노내의 산소 농도 100 ppm 미만으로 하여 1300 ℃ 의 열처리를 실시하였다. 얻어진 소성물을 해쇄·분급 처리함으로써, 구형화 흑연의 표면에 비정질 탄소질물을 함유하는 탄소재 (B-3) 을 얻었다. 얻어진 탄소재 (B-3) 은, 구형화 흑연과 비정질 탄소의 질량 비율 (구형화 흑연 : 비정질 탄소) 이 1 : 0.05 였다.

[0187] [제조예 8]

[0188] Qi 1 질량% 미만의 콜타르 피치를 24 시간 코킹한 후에 로터리 킬른으로 하소하여 얻어진 칼사인 코크스를, 기류 충돌식 분쇄기를 사용하여 평균 입경 8 ㎛ 로 미분쇄하였다. 이 분쇄물을 흑연제 도가니에 충전한 후,

연화로에서 3000 ℃ 에서 40 시간 흑연화 처리를 행하였다. 얻어진 흑연화물을 건식 선회류식 분쇄기에 의해 분쇄하여 인조 흑연인 탄소재 (B-4) 를 얻었다.

[0189] [제조예 9]

[0190] Qi 1 질량% 미만의 콜타르 피치를 코킹하여 얻어진 생 코크스를, 충격식 분쇄기를 이용하여 평균 입경 12 ㎛ 로 미분쇄하였다. 이 분쇄물을 600 ℃ 에서 소성한 후에 흑연제 도가니에 충전한 후, 연화로에서 3000 ℃ 에서 40 시간 흑연화 처리를 행하였다. 얻어진 흑연화물을 건식 선회류식 분쇄기에 의해 분쇄하여 인조 흑연인 탄소재 (B-5) 를 얻었다.

[0191] [제조예 10]

[0192] 평균 입경이 100 ㎛ 인 인편상 천연 흑연을 구형화 처리하여 탄소재 (B-6) 을 얻었다.

[0193] [제조예 11]

[0194] 평균 입경이 100 ㎛ 인 인편상 천연 흑연을 구형화 처리하여 탄소재 (B'-1) 을 얻었다.

[0195] [실시예 1 ~ 9, 비교예 1 ~ 8]

[0196] <탄소재의 제조>

[0197] 표 1 에 나타내는 탄소재 (A) 와 탄소재 (B) (또는 탄소재 (B')) 를, 표 1 에 나타내는 함유율 및 입자 개수 Nem (A), Nem (B) 가 되도록 사용하고, 폴리에틸렌 주머니 내에 각각 합계 200 g 이 되도록 투입하고, 주머니의 개구부를 막은 상태에서 상하를 60 회 수동 회전시킴으로써 혼합하여, 각각 표 1 에 나타내는 Ne 및 피크수의 탄소재를 얻었다.

표 1

	탄소재 (A)							탄소재 (B)							탄소재	
	종류	함유율 C(A) [질량%]	평균 입경 [㎛]	비표 면적 [m^2/g]	탭 밀도 [g/cm^3]	Ne(A) [개]	Nem(A) [개]	종류	함유율 C(A) [질량%]	평균 입경 [㎛]	비표 면적 [m^2/g]	탭 밀도 [g/cm^3]	Ne(B) [개]	Nem(B) [개]	Ne [개]	피크수 [개]
실시예1	(A-1)	97.5	17.6	2.6	1.21	615	599	(B-1)	2.5	5.5	15.0	0.46	88797	2220	2275	2
실시예2	(A-1)	95	17.6	2.6	1.21	615	584	(B-1)	5	5.5	15.0	0.46	88797	4440	4270	2
실시예3	(A-1)	90	17.6	2.6	1.21	615	553	(B-2)	10	7.5	2.8	1.08	22336	2234	4095	2
실시예4	(A-1)	92.5	17.6	2.6	1.21	615	569	(B-3)	7.5	7.2	6.4	0.70	3422	257	765	2
실시예5	(A-2)	97.5	17.1	1.9	1.19	49	48	(B-1)	2.5	5.5	15.0	0.46	88797	2220	2220	2
실시예6	(A-2)	95	17.1	1.9	1.19	49	47	(B-1)	5	5.5	15.0	0.46	88797	4440	3108	2
실시예7	(A-3)	97.5	17.8	2.4	1.22	106	103	(B-1)	2.5	5.5	15.0	0.46	88797	2220	2423	2
실시예8	(A-1)	90	17.6	2.6	1.21	615	553	(B-4)	10	9.0	4.4	0.46	12219	1222	1934	2
실시예9	(A-1)	90	17.6	2.6	1.21	615	553	(B-5)	10	6.7	17.2	0.61	30113	3011	4167	2
비교예1	(A-1)	100	17.6	2.6	1.21	615	615	-	-	-	-	-	-	-	615	1
비교예2	(A-1)	95	17.6	2.6	1.21	615	584	(B'-1)	5	10.5	8.5	0.91	1129	56	476	2
비교예3	(A-1)	90	17.6	2.6	1.21	615	553	(B'-1)	10	10.5	8.5	0.91	1129	113	528	2
비교예4	(A-2)	100	17.1	1.9	1.19	49	49	-	-	-	-	-	-	-	49	1
비교예5	(A-2)	93	17.1	1.9	1.19	49	46	-	-	-	-	-	-	-	51	2
	(A-4)	7	10.3	4.6	0.89	541	38									
비교예6	(A-2)	95	17.1	1.9	1.19	49	47	(B-6)	5	9.5	9.1	0.77	5585	279	295	2
비교예7	(A-3)	100	17.8	2.4	1.22	106	106	-	-	-	-	-	-	-	106	1
비교예8	(A-3)	93	17.8	2.4	1.22	106	98	-	-	-	-	-	-	-	74	2
	(A-4)	7	10.3	4.6	0.89	541	38									

[0198]

[0199] <리튬 이온 이차 전지의 제작>

[0200] 이 흑연을 부극 활물질로서 사용하여, 이하와 같이, 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.

[0201] (부극의 제작)

[0202] 표 2 에 나타내는 탄소재를 부극 활물질로 하고, 이 흑연 100 질량부에, 증점제, 바인더로서 각각, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨 1 질량부 및 스티렌-부타디엔 고무의 수성 디스퍼전 (스티렌-부타디엔 고무의 농도 40 질량%) 1 질량부를 첨가하고, 2 축 혼련으로 혼합하여 슬러리화하였다. 얻어진 슬러리를 두께 10 ㎛ 의 압연 동박의 편면에 도포하여 건조하고, 프레스기로 압연한 것을, 부극 활물질층의 사이즈로서 폭 30 ㎜, 길이 40 ㎜ 및 집전부 탭 용접부로서 미도공부를 갖는 형상으로 잘라내어 부극으로 하였다. 이 때의 부극 활물질층의 두께는 약 60 ㎛ 이며, 탄소재의 밀도는 1.60 ~ 1.70 g/cm^3 이었다.

[0203] (정극의 제작)

[0204] 정극 활물질은, 이하에 나타내는 방법으로 합성한 리튬 천이 금속 복합 산화물이며, 조성식 $LiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.33}O_2$ 로 나타낸다.

[0205] 망간 원료로서 Mn_3O_4, 니켈 원료로서 NiO, 및 코발트 원료로서 $Co(OH)_2$ 를, Mn : Ni : Co = 1 : 1 : 1 의 몰비가 되도록 칭량하고, 이것에 순수를 첨가하여 슬러리로 하고, 교반하면서, 순환식 매체 교반 방식 습식 비즈 밀을 이용하여, 슬러리 중의 고형분을, 체적 기준 평균 입경 d50 이 0.2 ㎛ 가 되도록 습식 분쇄하였다.

[0206] 얻어진 슬러리를 스프레이 드라이어에 의해 분무 건조하여, 망간 원료, 니켈 원료, 코발트 원료만으로 이루어지는, 입경 약 5 ㎛ 의 거의 구상의 조립 입자를 얻었다. 얻어진 조립 입자에, 체적 기준 평균 입경 d50 이 3 ㎛ 인 LiOH 분말을, Mn, Ni, 및 Co 의 합계 몰수에 대한 Li 의 몰수의 비가 1.05 가 되도록 첨가하고, 하이스피드 믹서로 혼합하여, 니켈 원료, 코발트 원료, 망간 원료의 조립 입자와 리튬 원료의 혼합분을 얻었다. 이 혼합분을 공기 유통하, 950 ℃ 에서 12 시간 소성 (승강 온도 5 ℃/min) 한 후, 해쇄하고, 눈금크기 45 ㎛ 의 체를 통과시켜, 정극 활물질을 얻었다. 이 정극 활물질의 BET 비표면적은 1 m^2/g, 평균 일차 입경은 1 ㎛, 체적 기준 평균 입경 d50 은 8 ㎛, 탭 밀도는 1.7 g/cm^3 이었다.

[0207] 상기 서술한 정극 활물질을 85 질량% 와, 도전제로서의 아세틸렌 블랙 10 질량% 와, 결착제로서의 폴리불화비닐리덴 (PVdF) 5 질량% 를, N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 슬러리화하였다. 얻어진 슬러리를 두께 15 ㎛ 의 알루미늄박에 도포하여 건조하고, 프레스기로 두께 100 ㎛ 로 압연한 것을, 정극 활물질층의 사이즈로서 폭 30 mm, 길이 40 mm 및 집전용 미도공부를 갖는 형상으로 잘라내어 정극으로 하였다. 정극 활물질층의 밀도는 2.6 g/cm^3 이었다.

[0208] (전해액의 조제)

[0209] 불활성 분위기하에서 에틸렌카보네이트 (EC) 와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 의 혼합물 (체적비 3 : 7) 에, 1 mol/L 의 농도로, 충분히 건조한 헥사플루오로인산리튬 ($LiPF_6$) 을 용해시켰다. 또한, 그 전해액에 비닐렌카보네이트 (VC) 를 2 질량% 첨가한 것을 사용하였다.

[0210] (전지의 제작)

[0211] 정극 1 장과 부극 1 장은 활물질면이 대치되도록 배치하고, 전극 사이에 다공성 폴리에틸렌 시트의 세퍼레이터 (두께 20 ㎛) 가 놓이도록 하였다. 이 때, 정극 활물질면이 부극 활물질면 내로부터 벗어나지 않도록 대면시켰다. 이 정극과 부극 각각에 대한 미도공부에 집전 탭을 용접하고, 전극체로 한 것을 폴리프로필렌 필름, 두께 0.04 mm 의 알루미늄박, 및 나일론 필름을 이 순서로 적층한 라미네이트 시트 (합계 두께 0.1 mm) 를 사용하고, 내면측에 폴리프로필렌 필름이 오도록 하여 라미네이트 시트로 끼우고, 전해액을 주입하기 위한 일편을 제외하고, 전극이 없는 영역을 히트 시일하였다. 그 후, 활물질층에 상기 비수 전해액을 235 μL 주입하여, 전극에 충분히 침투시키고, 밀폐하여, 라미네이트 셀을 제작하였다. 이 전지의 정격 용량은, 33 mAh 이다.

[0212] <전지 성능의 평가>

[0213] 제작된 리튬 이온 이차 전지를 사용하여, 각각 이하의 방법으로 500 사이클 후 용량 유지율과 500 사이클 후 DCR 유지율을 측정하고, 결과를 표 2 에 나타내었다.

[0214] (15 사이클 후 용량 유지율의 측정)

[0215] 25 ℃ 환경하에서, 전압 범위 4.2 ~ 3.0 V, 전류값 0.2 C (1 시간율의 방전 용량에 의한 정격 용량을 1 시간에 방전하는 전류값을 1 C 로 한다, 이하 동일) 로 초기 컨디셔닝을 행하였다. 또한, 60 ℃ 에서 에이징을 행한 후, 사이클 시험을 45 ℃ 환경하, 충전시 전류값 0.8 C, 방전시 전류값 0.8 C 의 조건에서 행하였다. 1 사이클째의 방전 용량을 기준으로 하고, 15 사이클째의 방전 용량으로부터 다음 식에 따라 15 사이클 후 용량 유지율을 산출하였다.

[0216] 15 사이클 후 용량 유지율 = (15 사이클째의 방전 용량 ÷ 1 사이클째의 방전 용량) × 100

[0217] (500 사이클 후 용량 유지율의 측정)

[0218] 상기 사이클 후 용량 유지율의 측정과 동일하게, 1 사이클째의 방전 용량을 기준으로 하고, 500 사이클째의 방전 용량으로부터 다음 식에 따라 500 사이클 후 용량 유지율을 산출하였다.

[0219] 500 사이클 후 용량 유지율 = (500 사이클째의 방전 용량 ÷ 1 사이클째의 방전 용량) × 100

[0220] (500 사이클 후 DCR 유지율의 측정)

[0221] 상기 500 사이클 후 용량 유지율의 측정에 있어서의 사이클 전 (초기) 의 DCR (직류 저항 : Direct Current Resistance) 과 500 사이클 후의 DCR 을 하기 방법에 의해 측정하고, 다음 식에 따라 500 사이클 후 DCR 유지율을 산출하였다.

[0222] 500 사이클 후 DCR 유지율 (%) = (500 사이클 후 DCR ÷ 초기 DCR) × 100

[0223] -30 ℃ 환경하, 사전에 SOC 50 % (충전 심도 : State Of Charge) 로 조정한 전지에 대하여, 전류값 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C, 3.0 C 로 각각 10 초간 방전하고, 10 초 방전 후의 전압 강하량을 계측한다. 이로부터 얻어지는 전압 강하량 (V) - 전류값 (A) 곡선의 기울기로부터 DCR (Ω) 을 산출한다.

[0224] 표 2 에는, 각 실시예 및 비교예에서 조제한 탄소재의 전지 성능의 평가 결과를 나타내고, 비표면적, 체적 평균 입경 (d50) 및 탭 밀도와 피크 위치를 병기하였다.

표 2

	탄소재						초기	15 사이클 후	500 사이클 후		
	Ne [개]	피크수 [개]	피크 위치 [μm]	비표면적 [m²/g]	d50 [μm]	탭 밀도 [g/cm³]	DCR [Ω]	용량 유지율 [%]	DCR [Ω]	DCR 유지율 [%]	용량 유지율 [%]
실시예 1	2275	2	2.2	2.7	17.6	1.2	34.8	99.1	55.9	160.4	91.6
실시예 2	4270	2	1.2	3.0	17.2	1.2	36.6	99.1	58.0	158.5	92.2
실시예 3	4095	2	0.9	2.5	16.2	1.2	42.7	99.3	58.3	136.5	91.2
실시예 4	765	2	4.4	2.7	16.7	1.2	31.3	99.2	52.7	168.6	91.2
실시예 5	2220	2	2.3	2.2	16.6	1.2	38.7	99.2	53.7	138.7	92.0
실시예 6	3108	2	2.5	2.5	16.4	1.2	40.2	99.2	52.4	130.4	91.0
실시예 7	2423	2	1.7	2.5	17.3	1.2	38.8	99.4	56.4	145.3	92.7
실시예 8	1934	2	3.6	2.5	16.2	1.2	38.6	99.7	58.3	151.1	95.0
실시예 9	4167	2	3.0	3.6	16.3	1.2	39.0	99.5	56.4	144.4	93.8
비교예 1	615	1	14.2	2.3	17.7	1.2	32.3	99.2	60.1	185.9	79.6
비교예 2	476	2	0.7	15.5	2.7	17.3	1.2	36.6	99.1	59.2	161.6	61.0
비교예 3	528	2	0.7	13.8	2.9	17.0	1.2	36.7	99.2	53.8	146.5	89.0
비교예 4	49	1	12.7		1.9	17.1	1.2	36.8	99.1	62.6	170.1	56.2
비교예 5	51	2	5.0	11.6	2.0	16.5	1.2	38.5	99.0	54.5	141.6	86.4
비교예 6	295	2	3.5	11.0	2.1	16.6	1.2	38.3	99.2	54.2	141.5	90.1
비교예 7	106	1	14.2		2.4	17.8	1.2	33.3	99.3	58.3	174.9	76.7
비교예 8	74	2	4.9	12.0	2.3	17.0	1.2	36.1	99.2	50.2	139.1	89.4

[0225]

[0226] 표 1, 2 로부터, 입경 분포의 피크수가 2 개 이상이고, 입자 개수 Ne 가 700 개 이상이고, 비표면적이 10 m^2/g 이하인 본 발명의 탄소재를 부극 활물질로서 사용함으로써 사이클 특성이 우수하고, 500 사이클 후 용량 유지율 및 500 사이클 후 DCR 유지율이 우수한 이차 전지를 제공할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0227] 본 발명을 특정한 양태를 사용하여 상세하게 설명했지만, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않고 다양한 변경이 가능한 것은 당업자에게 분명하다.

[0228] 본 출원은, 2021년 10월 28일자로 출원된 일본 특허출원 2021-176633호에 기초하고, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.