



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0166272
(43) 공개일자 2022년12월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/46 (2006.01)
H01M 50/434 (2021.01) H01M 50/46 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7032930
- (22) 출원일자(국제) 2021년04월07일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년09월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/014744
- (87) 국제공개번호 WO 2021/206118
국제공개일자 2021년10월14일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-070385 2020년04월09일 일본(JP)

- (71) 출원인
스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 2초메 7반 1코
- (72) 발명자
야마구치, 다키타로
일본 3003294 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6반
스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 내
마츠모토, 신고
일본 3003294 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6반
스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 이석재

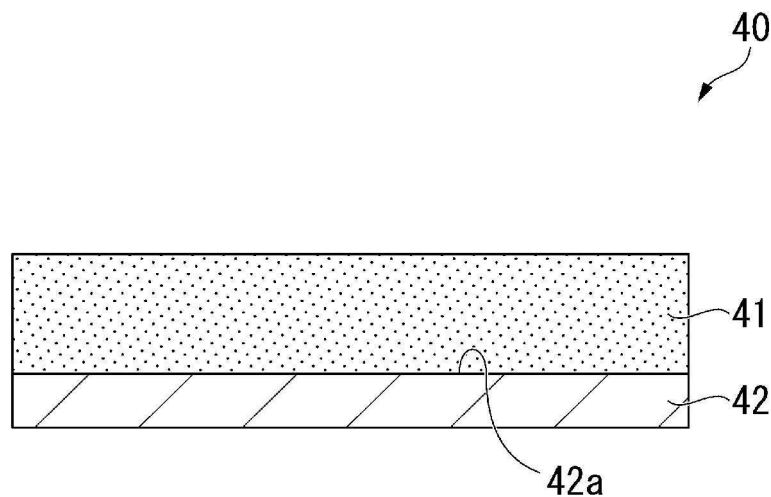
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 적층체

(57) 요약

리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 금속 부극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극과, 전해질을 구비하고, 상기 금속 부극은 알루미늄 함유 금속으로 구성되는 리튬 이차 전지용 적층체로서, 상기 금속 부극은 판상이고, 상기 금속 부극의 평면 중, 상기 정극과 대향하는 면에, 세라믹 세퍼레이터 또는 고체 전해질층을 갖는, 리튬 이차 전지용 적층체.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 10/0585 (2013.01)

H01M 4/463 (2013.01)

H01M 50/434 (2021.01)

H01M 50/46 (2021.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

(72) 발명자

구마가이, 도시아키

일본 7928521 에히메켄 니이하마시 소비라키쵸 5반
1고 스미또모 가가꾸 가부시키키가이샤 내

마츠오, 요지

일본 7928521 에히메켄 니이하마시 소비라키쵸 5반
1고 스미또모 가가꾸 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 판상의 알루미늄 부극과,

상기 알루미늄 부극의 주면의 한쪽에 적층된, 세라믹 세퍼레이터 또는 고체 전해질층을 갖는, 리튬 이차 전지용 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알루미늄 부극과 상기 세라믹 세퍼레이터 또는 고체 전해질층이 일체화되어 있는, 리튬 이차 전지용 적층체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알루미늄 부극과,

상기 세라믹 세퍼레이터 또는 상기 고체 전해질층과,

리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 판상의 정극이 이 순으로 적층된, 리튬 이차 전지용 적층체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알루미늄 부극은, 알루미늄 금속상에 비알루미늄 금속상이 분산되어 있는 금속으로 구성되는, 리튬 이차 전지용 적층체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알루미늄 부극은, 하기 침지 조건의 침지 시험에 의해 측정되는 평균 부식 속도가 0.2mm/년 이하인, 리튬 이차 전지용 적층체.

[침지 조건]

침지액: 아세트산을 pH 조정제로서 사용하여, pH3으로 조정한 3.5% NaCl 수용액

침지 온도: 30℃

침지 시간: 72시간

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알루미늄 부극은, 비커스 경도가 10Hv 이상 70Hv 이하인, 리튬 이차 전지용 적층체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알루미늄 부극은 압연재이며,

상기 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는,

상기 알루미늄 부극의 압연면과, {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서,

전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하인,

리튬 이차 전지용 적층체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알루미늄 부극은 압연재이며,

상기 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 상기 알루미늄 부극의 압연 방향과, {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하인, 리튬 이차 전지용 적층체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 적층체에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2020년 4월 9일에 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2020-070385호에 기초하여 우선권을 주장하며, 그 내용을 여기에 인용한다.

배경 기술

[0003] 충전이 가능한 리튬 이차 전지는, 이미 휴대 전화 용도나 노트북 퍼스널 컴퓨터 용도 등의 소형 전원뿐만 아니라, 자동차 용도나 전력 저장 용도 등의 중형 또는 대형 전원에 있어서도 실용화가 진행되고 있다.

[0004] 리튬 이차 전지를 구성하는 부극에 대하여, 종래의 부극 재료인 흑연보다 이론 용량이 큰 재료를 사용하여, 전지 성능을 향상시키는 검토가 행해지고 있다. 이러한 재료로서, 흑연과 마찬가지로, 예를 들어 리튬 이온을 흡장 가능 및 방출 가능한 금속 재료가 주목받고 있다.

[0005] 금속 재료로 형성된 부극의 예로서, 예를 들어 특허문헌 1에는, 다공질의 알루미늄 합금이고, 실리콘 또는 주석 중 적어도 1종을 포함하는 이차 전지용 부극 활물질로 구성되는 부극이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) JP-A-2011-228058

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 리튬 이차 전지의 충전 과정 및 방전 과정에 있어서, 전극에 대한 리튬 이온의 가역적인 삽입 반응과 탈리 반응이 일어난다. 예를 들어 리튬 이차 전지를 충전시켰을 때, 부극으로부터 리튬 이온이 탈리되고, 정극에 있어서 리튬 이온이 삽입된다. 또한 리튬 이차 전지를 방전시켰을 때, 정극으로부터 리튬 이온이 탈리되고, 부극에 리튬 이온이 삽입된다.

[0008] 리튬 이차 전지는, 정극, 세퍼레이터 및 부극이 교호로 적층된 적층형의 구성이 알려져 있다. 세퍼레이터는, 정극과 부극 사이에서의 단락을 방지하기 위해 마련된다. 리튬 이차 전지의 응용 분야가 확대되는 가운데, 리튬 이온이 원활하게 이동할 수 있고, 전지 특성을 향상시키는 것이 요구된다.

[0009] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 리튬 이온이 원활하게 이동할 수 있고, 리튬 이차 전지의 전지 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 이하의 [1] 내지 [7]을 포함한다.

[0011] [1] 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 판상의 알루미늄 부극과, 상기 알루미늄 부극의 주면의 한쪽에 적층된, 세라믹 세퍼레이터 또는 고체 전해질층을 갖는, 리튬 이차 전지용 적층체.

- [0012] [2] 상기 알루미늄 부극과 상기 세라믹 세퍼레이터 또는 고체 전해질층이 일체화되어 있는, [1]에 기재된 리튬 이차 전지용 적층체.
- [0013] [3] 상기 알루미늄 부극과, 상기 세라믹 세퍼레이터 또는 상기 고체 전해질층과, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 판상의 정극이 이 순으로 적층된, [1] 또는 [2]에 기재된 리튬 이차 전지용 적층체.
- [0014] [4] 상기 알루미늄 부극은, 알루미늄 금속상에 비알루미늄 금속상이 분산되어 있는 금속으로 구성되는, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지용 적층체.
- [0015] [5] 상기 알루미늄 부극은, 하기 침지 조건의 침지 시험에 의해 측정되는 평균 부식 속도가 0.2mm/년 이하인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지용 적층체.
- [0016] [침지 조건]
- [0017] 침지액: 아세트산을 pH 조정제로서 사용하여, pH3으로 조정한 3.5% NaCl 수용액
- [0018] 침지 온도: 30℃
- [0019] 침지 시간: 72시간
- [0020] [6] 상기 알루미늄 부극은, 비커스 경도가 10Hv 이상 70Hv 이하인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지용 적층체.
- [0021] [7] 상기 알루미늄 부극은 압연재이며, 상기 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 상기 알루미늄 부극의 압연면과, {111}면과 수직인 면이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지용 적층체.
- [0022] [8] 상기 알루미늄 부극은 압연재이며, 상기 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 상기 알루미늄 부극의 압연 방향과, {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하인, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지용 적층체.
- [0023] 본 발명은 이하의 [9] 내지 [12]를 포함한다.
- [0024] [9] 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 판상의 알루미늄 부극과, 상기 알루미늄 부극의 주면의 한쪽에 적층된, 세라믹 세퍼레이터 또는 고체 전해질층을 갖고, 상기 알루미늄 부극은 압연재이며, 상기 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 상기 알루미늄 부극의 압연면과 {111}면에 수직인 면이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하인, 리튬 이차 전지용 적층체.
- [0025] [10] 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 판상의 알루미늄 부극과, 상기 알루미늄 부극의 주면의 한쪽에 적층된, 세라믹 세퍼레이터 또는 고체 전해질층을 갖고, 상기 알루미늄 부극은 압연재이며, 상기 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 상기 알루미늄 부극의 압연 방향과 {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하인, 리튬 이차 전지용 적층체.
- [0026] [11] 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 알루미늄 부극으로서, 상기 알루미늄 부극은 알루미늄 함유 금속으로 구성되는 압연재이며, 상기 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 상기 알루미늄 부극의 압연면과, {111}면과 수직인 면이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하인, 알루미늄 부극.
- [0027] [12] 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 알루미늄 부극으로서, 상기 알루미늄 부극은 알루미늄 함유 금속으로 구성되는 압연재이며, 상기 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 상기 알루미늄 부극의 압연 방향과, {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하인, 알루미늄 부극.
- [0028] 본 발명은 이하의 [13] 내지 [15]를 포함한다.

[0029] [13] 상기 알루미늄 부극은 압연재이며, 상기 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 상기 알루미늄 부극의 압연면과, {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지용 적층체.

[0030] [14] 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 판상의 알루미늄 부극과, 상기 알루미늄 부극의 주면의 한쪽에 적층된, 세라믹 세퍼레이터 또는 고체 전해질층을 갖고, 상기 알루미늄 부극은 압연재이며, 상기 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 상기 알루미늄 부극의 압연면과 {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하인, 리튬 이차 전지용 적층체.

[0031] [15] 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 알루미늄 부극으로서, 상기 알루미늄 부극은 알루미늄 함유 금속으로 구성되는 압연재이며, 상기 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 상기 알루미늄 부극의 압연면과, {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하인, 알루미늄 부극.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따르면, 리튬 이온이 원활하게 이동할 수 있고, 리튬 이차 전지의 전지 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 적층체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 리튬 이차 전지용 적층체의 단면의 일례를 도시하는 모식도이다.
- 도 2는 리튬 이차 전지용 적층체의 단면의 일례를 도시하는 모식도이다.
- 도 3은 리튬 이차 전지용 적층체의 단면의 일례를 도시하는 모식도이다.
- 도 4는 리튬 이차 전지용 적층체의 단면의 일례를 도시하는 모식도이다.
- 도 5는 리튬 이차 전지의 일례를 도시하는 개략 구성도이다.
- 도 6은 리튬 이차 전지의 일례를 도시하는 개략 구성도이다.
- 도 7은 실시예 1의 적층체를 사용한 리튬 이차 전지의 충방전 곡선이다.
- 도 8은 알루미늄 부극 11 내지 14의 누적 빈도 분포 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] <리튬 이차 전지용 적층체>
- [0035] 본 실시 형태의 리튬 이차 전지용 적층체에 대하여 설명한다.
- [0036] 이하, 도면을 참조하면서, 본 실시 형태에 관한 리튬 이차 전지용 적층체에 대하여 설명한다. 또한, 이하의 모든 도면에 있어서는, 도면을 보기 쉽게 하기 위해, 각 구성 요소의 치수나 비율 등은 적절하게 다르게 하고 있다.
- [0037] 이하, 「리튬 이차 전지용 적층체」를 「적층체」라고 기재하는 경우가 있다.
- [0038] [전체 구성 1]
- [0039] 도 1에, 본 실시 형태의 적층체(40)를 도시한다. 적층체(40)는, 알루미늄 부극(42)과, 세라믹 세퍼레이터(41)를 구비한다. 알루미늄 부극(42)은 판상이고, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 알루미늄 함유 금속으로 구성된다.
- [0040] 본 실시 형태에 있어서 「판상」이란, 적어도 대향하는 2개의 주면을 갖는 3차원 형상을 의미한다. 「판상」의 알루미늄 부극(42)에 있어서, 상술하는 대향하는 2개 주면 사이의 간격은, 알루미늄 부극(42)의 두께에 해당한다.
- [0041] 알루미늄 부극(42)의 두께는, 여러 가지의 값을 채용할 수 있다. 판상의 알루미늄 부극(42)으로서는, 만곡이나

굴곡이 용이한 가요성을 갖는 박막형의 전극이나, 만곡이나 굴곡이 곤란한 박판형의 전극을 포함한다.

- [0042] 알루미늄 부극(42)은, 2개의 주면 중 한쪽의 면(42a)에 세라믹 세퍼레이터(41)를 구비한다. 세라믹 세퍼레이터(41)는, 정극과 부극을 전기적으로 절연하는 역할과, 전해액을 유지하는 역할을 함께 갖는다.
- [0043] 적층체(40)에 있어서 알루미늄 부극(42)과 세라믹 세퍼레이터(41)는, 일체화되어 있는 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서 「일체화」란, 알루미늄 부극(42)과 세라믹 세퍼레이터(41)가, 변형 시에 일체로 되어 움직이는 것을 의미한다.
- [0044] 이러한 적층체(40)는, 외력에 의해 변형이 생긴 경우에도 알루미늄 부극(42)과 세라믹 세퍼레이터(41) 사이에서 어긋남이나 박리가 생기지 어렵다. 이 때문에 예를 들어 적층체(40)에 변형이 생겨도, 알루미늄 부극(42)과 세라믹 세퍼레이터(41) 사이에 어긋남이 생기지 않아, 단락을 방지할 수 있다.
- [0045] [전체 구성 2]
- [0046] 도 2에, 본 실시 형태의 적층체(50)를 도시한다. 적층체(50)는, 알루미늄 부극(42)과, 고체 전해질층(43)을 구비한다. 적층체(50)에 있어서, 알루미늄 부극(42)과, 고체 전해질층(43)은 일체화되어 있는 것이 바람직하다.
- [0047] 알루미늄 부극(42)에 있어서, 2개의 주면 중, 한쪽의 면(42a)에 고체 전해질층(43)을 구비한다.
- [0048] 적층체(50)는, 고체 전해질층(43)이 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있으며, 그 경우에는 리튬 이차 전지를 제조할 때 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.
- [0049] [전체 구성 3]
- [0050] 도 3에, 본 실시 형태의 적층체(60)를 도시한다. 적층체(60)는, 알루미늄 부극(42)과, 세라믹 세퍼레이터(41)와, 정극(44)이 이 순으로 적층되어 있다.
- [0051] 정극(44)은, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 재료로 구성된다. 정극(44)은 판상이다. 적층체(60)는, 정극(44) 중 알루미늄 부극(42)과 대향하는 면(44a)에, 세라믹 세퍼레이터(41)를 구비한다.
- [0052] 적층체(60)에 있어서, 알루미늄 부극(42)과 세라믹 세퍼레이터(41)는 일체화되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 정극(44)과 세라믹 세퍼레이터(41)가 일체화되어 있어도 된다.
- [0053] [전체 구성 4]
- [0054] 도 4에, 본 실시 형태의 적층체(70)를 도시한다. 적층체(70)는, 알루미늄 부극(42)과, 고체 전해질층(43)과, 정극(44)이 이 순으로 적층되어 있다. 적층체(70)에 있어서, 알루미늄 부극(42)과 고체 전해질층(43)은 일체화되어 있는 것이 바람직하다.
- [0055] 적층체(70)는, 정극(44) 중 알루미늄 부극(42)과 대향하는 면(44a)에, 고체 전해질층(43)을 구비한다.
- [0056] <<알루미늄 부극>>
- [0057] 알루미늄 부극은 알루미늄 함유 금속으로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0058] 알루미늄 부극은, 하기에 설명하는 알루미늄 부극 1 내지 4인 것이 바람직하다.
- [0059] [알루미늄 부극 1]
- [0060] 알루미늄 부극 1은 알루미늄 함유 금속으로 구성된다. 알루미늄 함유 금속은 부극 활물질로서 작용한다.
- [0061] 알루미늄 부극 1의 알루미늄 함유 금속은, 알루미늄 금속상에 비알루미늄 금속상이 분산하여 존재한다.
- [0062] 본 실시 형태에 있어서 비알루미늄 금속상은, 알루미늄을 포함하지 않는 금속상을 의미한다.
- [0063] 비알루미늄 금속상은, Si, Ge, Sn, Ag, Sb, Bi, In 및 Mg로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 비알루미늄 금속 화합물로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0064] 비알루미늄 금속상은, Si, Ge, Sn, Ag, Sb, Bi 및 In으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 비알루미늄 금속 화합물로 구성되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0065] 비알루미늄 금속상은, 비알루미늄 금속 화합물 입자로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0066] 비알루미늄 금속상을 구성하는 비알루미늄 금속 화합물은, 리튬의 흡장량이 매우 크다. 이 때문에, 비알루미늄

금속 화합물은, 리튬의 삽입 시의 체적 팽창과 리튬 탈리 시의 체적 수축이 크다. 팽창과 수축에 의해 생긴 변형은 비알루미늄 금속 입자의 갈라짐으로 발전하고, 비알루미늄 금속 화합물 입자가 작아지는 미세화가 발생한다. 부극 활물질로서 작용하는 비알루미늄 금속 화합물이 충전 및 방전할 때 미세화하는 것은, 사이클 수명을 짧게 하는 원인이 된다.

- [0067] 알루미늄 부극 1은, 알루미늄 금속상에 비알루미늄 금속상이 분산하여 존재하고 있는 금속이다. 환언하면, 비알루미늄 금속 화합물 입자가 리튬과 합금을 형성 가능한 알루미늄에 의해 피복되어 있다. 비알루미늄 금속 화합물 입자가 알루미늄에 의해 피복되어 있으면, 비알루미늄 금속 화합물 입자가 갈라지기 어려워지기 때문에 미세화되기 어렵다. 이 때문에 리튬 이차 전지의 충전 및 방전을 반복한 경우라도, 초기의 방전 용량을 유지하기 쉽다. 즉, 리튬 이차 전지의 방전 용량 유지율을 양호한 것으로 할 수 있다.
- [0068] 알루미늄 부극 1에 있어서 비알루미늄 금속상의 함유율은, 알루미늄 금속상과 비알루미늄 금속상의 총량에 대하여 0.01질량% 이상 8질량% 이하를 충족시키는 것이 바람직하다. 비알루미늄 금속상의 함유율의 하한값은, 0.02질량%가 바람직하고, 0.05질량%가 보다 바람직하고, 0.1질량%가 특히 바람직하다.
- [0069] 비알루미늄 금속상의 함유율의 상한값은, 7질량%가 바람직하고, 6질량%가 보다 바람직하고, 5질량%가 특히 바람직하다.
- [0070] 상기 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다. 조합의 예로서는, 비알루미늄 금속상의 함유율은 0.02질량% 이상 7질량% 이하, 0.05질량% 이상 6질량% 이하, 0.1질량% 이상 5질량% 이하를 들 수 있다.
- [0071] 비알루미늄 금속상의 함유율이 상기 하한값 이상이면, 리튬의 흡장에 기여할 수 있는, 알루미늄 이외의 금속 또는 금속 화합물을 충분히 확보할 수 있다. 또한, 비알루미늄 금속상의 함유율이 상기 상한값 이하이면, 알루미늄 금속상 중의 비알루미늄 금속상의 분산 상태가 양호해지기 쉽다. 또한, 비알루미늄 금속상의 함유율이 상기 상한값 이하이면, 압연이 용이해지기 쉽다.
- [0072] 또한, 비알루미늄 금속상은 Si, Ge, Sn, Ag, Sb, Bi, In 및 Mg 이외의 임의 금속을 포함하고 있어도 된다. 임의 금속의 예로서는, Mn, Zn, Ni 등을 들 수 있다.
- [0073] 알루미늄 부극 1은, Al-Si의 2원계 합금, Al-Si-Mn의 3원계 합금인 것이 바람직하다. 3원계 합금인 경우, 각각의 금속이 균일하게 고용되어 있는 것이 바람직하다.
- [0074] 또한, 비알루미늄 금속상이 Si인 경우, 비금속 알루미늄상의 미세화를 촉진시키기 위해 Sr을 더 포함하고 있어도 된다. Si의 미세화를 촉진하기 위해 Sr을 첨가하는 방법으로서, 경금속 37권 2호 1987년 146-152페이지에 기재된 방법을 사용할 수 있다.
- [0075] 알루미늄 부극 1은, 하기 화상 취득 조건에서 얻어지는 2치화 화상에 있어서, 비알루미늄 금속상에 상당하는 면적의 비율이, 상기 알루미늄 금속상에 상당하는 면적과, 상기 비알루미늄 금속상에 상당하는 면적의 합계에 대하여, 10% 이하를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0076] · 화상 취득 조건
- [0077] 알루미늄 부극 1을 두께 0.5mm의 박으로 압연한다. 박을 압연 방향에 대하여 수직으로 절단하고, 절단면을 1.0질량% 수산화나트륨 수용액으로 에칭한다. 알루미늄 금속상과 비알루미늄 금속상은 수산화나트륨에 대한 용해성이 다르다. 이 때문에, 에칭에 의해, 절단면에 노출된 비알루미늄 금속상에 상당하는 부분과 알루미늄 금속상에서, 용해성의 차에 의해 요철의 고저차가 형성된다. 구체적으로는, 알루미늄 금속상에 상당하는 부분이 볼록부로 되고, 비알루미늄 금속상에 상당하는 부분이 오목부로 된다. 절단면에 요철의 고저차가 형성되면, 후술하는 현미경 관찰 시에 콘트라스트가 명료해진다.
- [0078] 다음에, 절단면의 단면 화상을 취득하고, 단면 화상을 화상 처리하여, 알루미늄 금속상에 상당하는 볼록부와, 비알루미늄 금속상에 상당하는 오목부를 각각 흑색 또는 백색으로 변환한 2치화 화상을 얻는다. 오목부의 면적은, 비알루미늄 금속상의 면적에 상당한다. 볼록부 면적은, 알루미늄 금속상의 면적에 상당한다.
- [0079] 단면 화상은 예를 들어 금속 현미경을 사용하여 취득할 수 있다. 본 실시 형태에 있어서는, 배율이 200배 이상 500배 이하인 금속 현미경 화상을 취득한다. 또한, 현미경 관찰에 있어서, 1 μ m 이하의 크기의 대상물도 포함시켜 관찰하는 경우에는, 예를 들어 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여 관찰한다. 이 경우에는, 배율이 100배 이상 10,000배 이하의 SEM 화상을 취득한다.
- [0080] 금속 현미경으로서, 예를 들어 Nikon EPIPHOT 300을 사용할 수 있다.

- [0081] 얻어진 상기 배율의 SEM 화상 또는 금속 현미경 화상을 컴퓨터에 도입하고, 화상 해석 소프트웨어를 사용하여 2치화 처리를 행한다. 2치화 처리는, 화상 중에 있어서의 최대 휘도 및 최소 휘도의 중간값으로 2치화하는 처리이다. 2치화 처리에 의해, 예를 들어 알루미늄 금속상에 상당하는 부분을 백색, 비알루미늄 금속상에 상당하는 부분을 흑색으로 한 2치화 화상을 얻을 수 있다.
- [0082] 화상 해석 소프트웨어는, 상기 2치화 처리가 가능한 소프트웨어를 적절하게 선택할 수 있다. 화상 해석 소프트웨어는 구체적으로는, Image J, Photoshop, 또는 Image Pro Plus 등을 사용할 수 있다.
- [0083] 2치화 화상에 있어서, 알루미늄 금속상에 상당하는 면적을 S1로 하고, 비알루미늄 금속상에 상당하는 면적을 S2로 한다.
- [0084] S1과 S2의 합계에 대한 S2의 비율($S2/(S1+S2)$)×100(%)은, 10% 이하를 충족하는 것이 바람직하고, 6% 이하를 충족하는 것이 보다 바람직하고, 3% 이하를 충족하는 것이 특히 바람직하다.
- [0085] S2의 비율이 상기 상한값 이하이면, 비알루미늄 금속 화합물이 알루미늄에 충분히 피복되기 때문에, 비알루미늄 금속 화합물이 보다 갈라지기 어려워진다. 이 때문에 리튬 이차 전지의 충전 및 방전을 반복한 경우라도, 초기의 방전 용량을 유지하기 쉬워진다.
- [0086] (분산 상태)
- [0087] 알루미늄 부극 1은, 알루미늄 금속상에 비알루미늄 금속상이 분산하여 존재한다. 여기서, 「알루미늄 금속상에 비알루미늄 금속상이 분산하여 존재한다」란, 알루미늄 금속 모상 중에, 비알루미늄 금속 화합물상이 존재하고 있는 상태를 의미한다.
- [0088] 예를 들어, 두께 0.5mm의 박상의 알루미늄 부극 1의 단면을 관찰한 경우에 관찰되는, 비알루미늄 금속 화합물상에 상당하는 오목부의 외주로 둘러싸이는 형상을 1개의 원으로 하였을 때, 관찰되는 원의 개수가, 하기 조건 (1) 및 조건 (2)를 모두 충족하고 있는 것이 바람직하다.
- [0089] 조건 (1): 원의 직경이 0.1 μ m 이상 100 μ m 미만인 비알루미늄 금속 화합물상의 개수 밀도가 1000개/ mm^2 이하이다.
- [0090] 조건 (2): 원의 직경이 100 μ m 이상인 비알루미늄 금속 화합물상의 개수 밀도가 25개/ mm^2 이하이다.
- [0091] 비알루미늄 금속 화합물에 상당하는 오목부의 원의 직경은 이하의 방법에 의해 얻어진다.
- [0092] 우선, 예를 들어 SEM 화상 사진, 금속 현미경 화상으로부터 비알루미늄 금속 화합물에 상당하는 오목부의 원의 투영상을 얻는다. 얻어진 원의 투영상에 있어서, 일정 방향으로 그은 평행선 사이에 끼웠을 때의 평행선간의 거리(정방향 직경)를, 비알루미늄 금속 화합물에 상당하는 오목부의 원의 직경으로 한다.
- [0093] 또한, 「개수 밀도」란, SEM 사진 및 금속 현미경 사진에 있어서, 단위 면적당 존재하는 비알루미늄 금속 화합물에 상당하는 원의 개수의 밀도를 의미한다.
- [0094] (알루미늄 부극 1의 제조 방법)
- [0095] 알루미늄 부극 1은, 합금의 주조 공정과, 압연 공정을 구비하는 제조 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.
- [0096] · 합금의 주조 공정
- [0097] 주조를 행하는 경우에는, 우선, 알루미늄 또는 고순도 알루미늄에, 비알루미늄 금속상을 구성하는 금속을 소정량 첨가하여, 혼합물 1을 얻는다. 고순도 알루미늄은 후술하는 방법에 의해 얻어진다. 다음에 680℃ 이상 800℃ 이하에서 혼합물 1을 용융하여, 알루미늄과 금속의 합금 용탕 1을 얻는다.
- [0098] 알루미늄상을 구성하는 알루미늄에는, 순도가 99.9질량% 이상인 알루미늄, 순도가 99.99질량% 이상인 고순도 알루미늄 등을 사용할 수 있다.
- [0099] 비알루미늄 금속상을 구성하는 금속이란, Si, Ge, Sn, Ag, Sb, Bi, In 및 Mg로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이다. 비알루미늄 금속상을 구성하는 금속에는, 예를 들어 순도 99.999질량% 이상의 고순도 실리콘이 사용된다.
- [0100] 합금 용탕 1은, 가스나 비금속 개재물을 제거하여 청정하게 하는 처리를 행하는 것이 바람직하다.
- [0101] 청정하게 하는 처리로서는, 예를 들어 플럭스 첨가, 불활성 가스나 염소 가스를 취입하는 처리, 알루미늄 용탕의 진공 처리를 들 수 있다.

- [0102] 진공 처리는, 예를 들어 700℃ 이상 800℃ 이하에서, 1시간 이상 10시간 이하, 진공도 0.1Pa 이상 100Pa 이하의 조건에서 행해진다.
- [0103] 진공 처리 등으로 청정하게 된 합금 용탕 1은 주형을 사용하여 주조함으로써 주괴로 된다. 주형으로서는, 50℃ 이상 200℃ 이하로 가열한 철제의 주형이나 흑연제의 주형을 사용한다.
- [0104] 알루미늄 부극 1은, 주형에 680℃ 이상 800℃ 이하의 합금 용탕 1을 유입하는 방법으로 주조할 수 있다. 또한, 반연속 주조에 의해 주괴를 얻어도 된다.
- [0105] · 압연 공정
- [0106] 얻어진 합금의 주괴는, 그대로 절삭 가공하여 알루미늄 부극 1에 이용할 수 있다. 본 실시 형태에 있어서는, 주괴에 압연 가공, 압출 가공 또는 단조 가공 등을 실시하여, 판상으로 하는 것이 바람직하다. 본 실시 형태에 있어서는, 압연 가공에 의해 판상으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0107] 주괴의 압연 공정은, 예를 들어 열간 압연과 냉간 압연을 행하여, 주괴를 판상으로 가공하는 공정이다.
- [0108] 열간 압연은, 예를 들어 주괴를 온도 350℃ 이상 550℃ 이하, 1회의 압연당 가공률 2% 이상 30% 이하의 조건에서, 알루미늄 주괴를 목적의 두께가 될 때까지 반복하여 행해진다.
- [0109] 여기서 「가공률」이란, 압연을 하였을 때의 두께의 변화의 비율을 의미한다. 예를 들어 두께 1mm의 판을 두께 0.7mm로 한 경우에는, 가공률은 30%이다.
- [0110] 열간 압연 후, 필요에 따라 냉간 압연 전에 중간 어닐링 처리를 행하는 것이 바람직하다. 중간 어닐링 처리는, 예를 들어 열간 압연한 판재를 가열하여 승온하고, 그 후 방랭함으로써 행한다.
- [0111] 중간 어닐링 처리에 있어서의 승온 공정은, 예를 들어 350℃ 이상 550℃ 이하의 온도로 승온하면 된다. 또한, 승온 공정은, 예를 들어 350℃ 이상 550℃ 이하의 온도를 1시간 이상 5시간 이하 정도 유지해도 된다.
- [0112] 중간 어닐링 처리에 있어서의 방랭 공정은, 승온 후, 즉시 방랭해도 된다. 방랭 공정은, 20℃ 정도까지 방랭하는 것이 바람직하다.
- [0113] 방랭 공정은, 원하는 비알루미늄 금속상의 크기에 따라 적절하게 조정하면 된다. 급속하게 방랭함으로써 방랭 공정을 실시하면, 비알루미늄 금속상은 작아지는 경향이 있다. 한편, 완만한 냉각 속도로 방랭 공정을 실시하면, 비알루미늄 금속상을 구성하는 금속의 결정 구조가 성장하기 쉽다.
- [0114] 냉간 압연은, 알루미늄의 재결정 온도 미만의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 1회의 압연당 압연율 1% 이상 20% 이하의 조건에서, 알루미늄 주괴를 목적의 두께가 될 때까지 반복하여 압연하는 것이 바람직하다. 냉간 압연의 온도는, 압연 가공되는 금속의 온도를 10℃ 내지 80℃ 이하로 조정하면 된다.
- [0115] 냉간 압연 후에는, 열처리를 더 행해도 된다. 열처리를 행함으로써, 비알루미늄 금속의 결정 구조가 성장하고, 비알루미늄 금속상의 함유율을 증가시킬 수 있다.
- [0116] 냉간 압연 후의 열처리는 대기 분위기 하, 질소 분위기 하 또는 진공 분위기 하 등에서 실시하면 된다.
- [0117] 열처리에 의해 가공 경화된 판재를 연질화할 수 있다.
- [0118] 열처리 온도 및 열처리 시간을 조정함으로써, 강도, 도전율 등의 물성을 원하는 범위로 조정할 수 있다.
- [0119] 열처리 조건으로서는, 예를 들어 300℃ 이상 400℃ 이하의 온도에서, 3시간 이상 10시간 이하 열처리하는 조건을 들 수 있다.
- [0120] 본 실시 형태에 있어서, 알루미늄 부극 1은 판상이다.
- [0121] 알루미늄 부극 1의 두께는, 5 μ m 이상이 바람직하고, 6 μ m 이상이 보다 바람직하고, 7 μ m 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 200 μ m 이하가 바람직하고, 190 μ m 이하가 보다 바람직하고, 180 μ m 이하가 더욱 바람직하다.
- [0122] 알루미늄 부극 1의 두께의 상기 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다. 알루미늄 부극 1의 두께는 5 μ m 이상 200 μ m 이하를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0123] 알루미늄 부극 1의 두께는, 두께 측정기 또는 버니어 캘리퍼스를 사용하여 측정하면 된다.
- [0124] · 알루미늄의 고순도화 방법

- [0125] 알루미늄 부극의 재료 또는 합금의 재료로서 고순도 알루미늄을 사용하는 경우, 알루미늄을 고순도화하는 정제 방법으로서, 예를 들어 편석법 및 3층 전해법을 예시할 수 있다.
- [0126] 편석법은, 알루미늄 용탕의 응고 시의 편석 현상을 이용한 순화법이며, 복수의 방법이 실용화되어 있다. 편석법의 하나의 형태로서는, 용기 중에 용탕 알루미늄을 붓고, 용기를 회전시키면서 상부의 용탕 알루미늄을 가열, 교반하면서 저부로부터 정제 알루미늄을 응고시키는 방법이 있다. 편석법에 의해, 순도 99.99질량% 이상의 고순도 알루미늄을 얻을 수 있다.
- [0127] 3층 전해법은, 알루미늄을 고순도화하는 전해법이다. 3층 전해법의 하나의 형태로서는, 우선, Al-Cu 합금층에, 비교적 순도가 낮은 알루미늄 등(예를 들어 순도 99.9질량% 이하의 JIS-H2102일 때 1종 정도의 그레이트)을 투입한다. 그 후, 용융 상태에서 양극으로 하고, 그 위에 예를 들어 불화알루미늄 및 불화바륨 등을 포함하는 전해액을 배치하고, 음극에 고순도의 알루미늄을 석출시키는 방법이다.
- [0128] 3층 전해법으로는 순도 99.999질량% 이상의 고순도 알루미늄을 얻을 수 있다.
- [0129] 알루미늄을 고순도화하는 방법은, 편석법, 3층 전해법에 한정되는 것은 아니며, 대용용 정제법, 초고진공 용해성 제법 등, 이미 알려져 있는 다른 방법이어도 된다.
- [0130] [알루미늄 부극 2]
- [0131] 알루미늄 부극 2는 알루미늄 함유 금속이다. 알루미늄 부극 2는, 하기 침지 조건의 침지 시험에 의해 측정되는 평균 부식 속도가 0.2mm/년 이하이다.
- [0132] (침지 조건)
- [0133] 알루미늄 함유 금속을 세로 40mm, 가로 40mm, 두께 0.5mm의 사이즈의 시험용 금속편으로 한다.
- [0134] 시험용 금속편을, 아세트산을 pH 조정제로서 사용하여, pH3으로 조정한 3.5% NaCl 수용액에 침지시키고, 72시간 후에 시험용 금속편을 취출한다. 침지 온도는 액온을 30℃로 한다.
- [0135] 부식도는, 시험용 금속편의 표면적 1mm²에 대한 1일당 부식 감량을 mg수로 나타낸다. 즉, 부식도는 하기 식에 의해 산출할 수 있다. 질량의 측정에는 정밀 천칭을 사용한다.
- [0136] 부식도=(시험용 금속편의 침지 전의 질량(mg)-시험용 금속편의 침지 후의 질량(mg))/(시험용 금속편의 표면적(mm²)×시험 일수(day))
- [0137] 얻어진 부식도로부터, 하기 방법에 의해 부식 속도를 산출한다.
- [0138] 부식 속도(mm/년)=[부식도×365]/시험편의 밀도(g/cm³)
- [0139] 또한, pH3으로 조정한 3.5% NaCl 수용액에 침지하기 전에, 시험용 금속편을 에탄올 등으로 세정해도 된다.
- [0140] 알루미늄 부극 2는, 하기 조성식 (1)로 표시되는 알루미늄 함유 금속을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0141] Al_xM¹_yM²_z ... (1)
- [0142] (식 (1) 중, M¹은 Mg, Ni, Mn, Zn, Cd, Pb로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이다. M²는 불가피 불순물이다. 0질량% ≤y ≤8질량%, [x/(x+z)] ≥99.9질량%이다.)
- [0143] · M¹
- [0144] 식 (1) 중, M¹은 Mg, Ni, Mn, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소인 것이 보다 바람직하다.
- [0145] · y
- [0146] 식 (1) 중, y는 0.1질량% ≤y ≤8.0질량%를 충족하는 것이 바람직하고, 0.5질량% ≤y ≤7.0질량%가 바람직하고, 0.7질량% ≤y ≤6.0질량%가 특히 바람직하다.
- [0147] y의 범위가 상기 하한값 이상이면, 평균 부식 속도를 상기 범위 내로 제어할 수 있다. 또한, y의 범위가 상기 상한값 이하이면, 주조 시의 압연 공정 시에 갈라짐이 생기지 않고 압연할 수 있다.
- [0148] · M²

- [0149] 식 (1) 중, M^2 는 고순도 알루미늄의 정련 공정에 있어서 불가피하게 혼입되는 제조 잔사 등의 불가피 불순물이며, 구체적으로는 알루미늄 및 M^1 이외의 금속 성분이다. 불가피 불순물로서는, 철이나 구리를 들 수 있다.
- [0150] 식 (1) 중, z 는 0.1질량% 이하이며, 0.05질량% 이하가 바람직하고, 0.01질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0151] 식 (1) 중, $[x/(x+z)]$ 는 99.95% 이상이 바람직하고, 99.99% 이상이 보다 바람직하고, 99.995% 이상이 특히 바람직하다. 알루미늄 부극 2는, $[x/(x+z)]$ 가 상기 하한값 이상인 순도가 높은 알루미늄을 포함한다. 알루미늄을 고순도화하는 정련 방법은 후술한다.
- [0152] 식 (1)로 표시되는 알루미늄 함유 금속 중, $y=0$ 인 것을 고순도 알루미늄이라고 기재하는 경우가 있다. 식 (1)로 표시되는 알루미늄 함유 금속 중, y 가 0을 초과하는 것을 고순도 알루미늄 합금이라고 기재하는 경우가 있다.
- [0153] 조성식 (1)로 표시되는 알루미늄 부극 2로서는, 하기 (1) 내지 (5) 중 어느 고순도 알루미늄 또는 고순도 알루미늄 합금이 바람직하다.
- [0154] (1) 고순도 알루미늄-마그네슘 합금 1
- [0155] 순도 99.999%의 알루미늄과, 마그네슘의 합금. 알루미늄 함유 금속 전량 중의 마그네슘 함유율은 0.1질량% 이상 4.0질량% 이하이다. 평균 부식 속도는 0.04mm/년 내지 0.06mm/년이다.
- [0156] (2) 고순도 알루미늄-마그네슘 합금 2
- [0157] 순도 99.9%의 알루미늄과, 마그네슘의 합금. 알루미늄 함유 금속 전량 중의 마그네슘의 함유율은 0.1질량% 이상 1.0질량% 이하이다. 평균 부식 속도는 0.1mm/년 내지 0.14mm/년이다.
- [0158] (3) 고순도 알루미늄-니켈 합금
- [0159] 순도 99.999%의 알루미늄과, 니켈의 합금. 알루미늄 함유 금속 전량 중의 니켈의 함유율은 0.1질량% 이상 1.0질량% 이하이다. 평균 부식 속도는 0.1mm/년 내지 0.14mm/년이다.
- [0160] (4) 고순도 알루미늄-망간-마그네슘 합금
- [0161] 순도 99.99%의 알루미늄과, 망간과, 마그네슘의 합금. 알루미늄 함유 금속 전량 중의 망간과 마그네슘의 합계 함유율은 1.0질량% 이상 2.0질량% 이하이다. 평균 부식 속도는 0.03mm/년 내지 0.05mm/년이다.
- [0162] (5) 고순도 알루미늄
- [0163] 순도 99.999%의 알루미늄이다. 평균 부식 속도는 0.05mm/년이다.
- [0164] (알루미늄 부극 2의 제조 방법)
- [0165] 알루미늄 부극 2의 제조 방법은, 제조 방법 1과 제조 방법 2로 나누어 설명한다. 제조 방법 1은, 알루미늄 부극 2가 고순도 알루미늄인 경우의 제조 방법이다. 제조 방법 2는, 알루미늄 부극 2가 고순도 알루미늄 합금인 경우의 제조 방법이다.
- [0166] 제조 방법 1 및 제조 방법 2는, 우선, 알루미늄을 고순도화한다. 알루미늄을 고순도화하는 방법으로서, 상술한 (알루미늄 부극 1의 제조 방법)에 있어서 설명한 알루미늄의 고순도화 방법을 들 수 있다.
- [0167] 알루미늄의 고순도화 방법에 의해 고순도화한 경우라도, 제조 잔사 등의 불순물이 혼입되는 경우도 있다. 제조 방법 1 및 제조 방법 2에 있어서는, 예를 들어 알루미늄에 포함되는 철과 구리의 합계 함유율은, 100ppm 이하가 바람직하고, 80ppm 이하가 보다 바람직하고, 50ppm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0168] · 제조 방법 1
- [0169] 제조 방법 1은, 고순도 알루미늄의 주조 공정과, 압연 공정을 구비하는 것이 바람직하다.
- [0170] · · 주조 공정
- [0171] 상술한 방법에 의해 고순도화한 알루미늄을 주조하여, 압연에 적합한 형상의 알루미늄 주괴를 얻을 수 있다.
- [0172] 주조를 행하는 경우에는, 예를 들어 고순도 알루미늄을 약 680℃ 이상 800℃ 이하에서 용융하여, 알루미늄 용탕

을 얻는다.

- [0173] 알루미늄 용탕은, 가스나 비금속 개재물을 제거하여 청정하게 하는 처리를 행하는 것이 바람직하다. 청정하게 하는 처리로서는, 알루미늄 부극 1에 있어서 설명한 청정하게 하는 처리와 마찬가지로의 방법을 들 수 있다.
- [0174] 청정하게 된 알루미늄 용탕은 주형을 사용하여 주조함으로써, 주괴로 된다.
- [0175] 주형으로서는, 50℃ 이상 200℃ 이하로 가열한 철제의 주형이나 흑연제의 주형을 사용한다. 알루미늄 부극 2는, 주형에 680℃ 이상 800℃ 이하의 알루미늄 용탕을 유입하는 방법으로 주조할 수 있다. 또한, 반연속 주조에 의해 주괴를 얻어도 된다.
- [0176] · · 압연 공정
- [0177] 얻어진 알루미늄의 주괴는, 그대로 절삭 가공하여 알루미늄 부극 2에 이용할 수 있다. 알루미늄의 주괴에 압연 가공, 압출 가공 또는 단조 가공 등을 실시하여, 판재로 하는 것이 바람직하다. 또한, 압연 가공하는 것이 보다 바람직하다.
- [0178] 압연 공정은, 알루미늄 부극 1의 제조 방법에 있어서 설명한 압연 공정과 마찬가지로의 방법에 의해 실시할 수 있다.
- [0179] · 제조 방법 2
- [0180] 제조 방법 2는, 고순도 알루미늄 합금의 주조 공정과, 압연 공정을 구비하는 것이 바람직하다.
- [0181] · · 주조 공정
- [0182] 주조를 행하는 경우에는, 우선, 고순도 알루미늄에, 금속 원소를 소정량 첨가하여, 혼합물 2를 얻는다. 다음에 680℃ 이상 800℃ 이하에서 혼합물 2를 용융하여, 알루미늄과 금속의 합금 용탕 2를 얻는다.
- [0183] 첨가하는 금속 원소는, Mg, Ni, Mn, Zn, Cd, Pb로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소가 바람직하다. 첨가하는 이들 원소를 포함하는 금속은, 순도가 99질량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0184] 합금 용탕 2를 사용하는 것 이외에는, 알루미늄 부극 1의 제조 방법에 있어서의 주조 공정과 마찬가지로의 방법에 의해, 고순도 알루미늄 합금 주괴를 얻는다.
- [0185] · · 압연 공정
- [0186] 상술한 제조 방법 1과 마찬가지로의 방법에 의해, 압연 공정을 행한다.
- [0187] 알루미늄 부극 2의 두께는, 5 μ m 이상이 바람직하고, 6 μ m 이상이 보다 바람직하고, 7 μ m 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 200 μ m 이하가 바람직하고, 190 μ m 이하가 보다 바람직하고, 180 μ m 이하가 더욱 바람직하다.
- [0188] 알루미늄 부극 2의 두께의 상기 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다. 알루미늄 부극 2의 두께는 5 μ m 이상 200 μ m 이하가 바람직하다.
- [0189] [알루미늄 부극 3]
- [0190] 알루미늄 부극 3은 알루미늄 함유 금속이다.
- [0191] 알루미늄 부극 3의 비커스 경도는 10HV 이상 70HV 이하인 것이 바람직하고, 20HV 이상 70HV 이하가 보다 바람직하고, 30HV 이상 70HV 이하가 더욱 바람직하고, 35HV 이상 55HV 이하가 특히 바람직하다.
- [0192] 알루미늄 부극 3이 리튬을 흡장하면, 알루미늄 부극을 구성하는 금속의 결정 구조에 변형이 생기는 경우가 있다.
- [0193] 비커스 경도가 상기 상한값 이하이면, 알루미늄 부극 3이 리튬을 흡장하였을 때 결정 구조의 변형을 완화할 수 있어, 결정 구조를 유지할 수 있다고 추찰된다. 이 때문에, 알루미늄 부극 3을 사용한 리튬 이차 전지는, 충전 및 방전을 반복한 경우에도 방전 용량을 유지할 수 있다.
- [0194] 비커스 경도는 하기 방법에 의해 측정된 값을 사용한다.
- [0195] [측정 방법]
- [0196] 알루미늄 부극 3의 경도의 지표로서, 마이크로비커스 경도계를 사용하여 비커스 경도(HV 0.05)를 측정한다.

- [0197] 비커스 경도는, JIS Z2244:2009 「비커스 경도 시험-시험 방법」에 따라 측정되는 값이다. 비커스 경도의 측정에는, 알루미늄 부극 3에 정사각뿔의 다이아몬드 압자를 시험편의 표면에 압입하고, 그 시험력을 해제한 후, 표면에 남은 움푹 파인 곳의 대각선 길이로부터 산출한다.
- [0198] 상기 규격에서는, 시험력에 의해 경도 기호를 바꾸는 것이 정해져 있다. 본 실시 형태에 있어서는, 예를 들어 시험력 0.05kgf(=0.4903N)일 때의 마이크로비커스 경도 HV 0.05이다.
- [0199] [알루미늄 부극 4]
- [0200] 알루미늄 부극 4는 알루미늄 함유 금속으로 구성되는 압연재이다.
- [0201] 알루미늄 부극 4의 표면을 EBSD법에 의해 측정하여 얻어지는, 알루미늄 부극 4의 압연면과, {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하이다.
- [0202] EBSD법이란, 후방 산란 전자 회절법(Electron Back Scattered Diffraction Pattern)이다.
- [0203] 본 명세서에 있어서 「압연면과, 모재에 포함되는 금속 결정의 {111}면의 법선이 이루는 각도」란, 압연면에 있어서의 {111}면의 법선의 사영과, {111}면의 법선 사이의 각도로서, 90° 이하의 각도로 한다. 압연면과 {111}면의 법선이 평행인 경우, 상기 이루는 각은 생기지 않는다. 이 경우, 이루는 각은 0°이다.
- [0204] 본 명세서에 있어서, 「압연면과, {111}면과 수직인 면이 이루는 각도」는 하기와 같이 정의한다.
- [0205] 압연면 α 와 {111}면과 수직인 면 β 가 이루는 각도는, 2평면 α , β 의 교선 l 상의 임의의 점 O를 통과하고, 압연면 α 상 및 {111}면과 수직인 면 β 상에 각각 교선 l과 수직인 직선 $l\alpha$, $l\beta$ 를 긋는다. 직선 $l\alpha$, $l\beta$ 가 이루는 각도를, 압연면 α 와 {111}면과 수직인 면 β 가 이루는 각도로 한다.
- [0206] 본 명세서에 있어서, 「각도의 절댓값」이란, 각도를 $\pm 180^\circ$ 표기로 나타내었을 때의 절댓값이다.
- [0207] 알루미늄 부극 4의 표면을 EBSD법에 의해 측정하여 얻어지는, 알루미늄 부극 4의 압연 방향과, {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하인 것이 바람직하다.
- [0208] (EBSD법)
- [0209] EBSD법은 결정 집합 조직의 방위 분포를 해석하는 방법으로서 범용되고 있다. 통상, EBSD법은 주사형 전자 현미경에 후방 산란 전자 회절법을 탑재한 형태로 사용된다.
- [0210] 주사형 전자 현미경으로서, 예를 들어 니혼 덴시 가부시키키가이샤제의 JSM-7900F를 사용할 수 있다.
- [0211] 후방 산란 전자 회절 검출기로서, 예를 들어 옥스포드·인스트루먼트 가부시키키가이샤제의 Symmetry를 사용할 수 있다.
- [0212] EBSD법을 사용함에 있어서, 알루미늄 부극 4의 표면에서의 명료한 후방 산란 전자 회절상을 취득하기 위해, 먼저 알루미늄 부극 4의 표면에 형성된 피막을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0213] 표면의 피막을 제거하는 방법으로서, 예를 들어 산 등을 사용한 케미컬 에칭이나 아르곤 이온 등을 사용한 이온 에칭에 의한 방법을 사용할 수 있다.
- [0214] 또한, 버프 연마 등의 기계 연마에 의해 표면의 피막을 제거해도 된다.
- [0215] 알루미늄 부극 4의 표면의 피막을 제거함에 따른 결정 집합 조직의 변질을 방지하는 관점에서, 아르곤 이온 빔을 알루미늄 부극 4의 표면에 대하여 비스듬하게 조사하고, 아르곤 이온 빔의 중심과 시료 회전축의 중심을 편심 시킴으로써 광범위를 가공하는 평면 아르곤 이온 밀링법에 의해, 표면의 피막을 제거하는 방법이 바람직하다.
- [0216] 이온 밀링법에 의해 알루미늄 부극 4의 표면의 피막을 제거하는 경우에는, 예를 들어 니혼 덴시 가부시키키가이샤제의 IB-19520CCP를 사용할 수 있다.
- [0217] 표면의 피막을 제거한 후, 알루미늄 부극 4의 표면에 전자선을 조사한다. 그 후, 후방 산란 전자의 회절 패턴을 장치로 관측한다. 얻어진 회절 패턴을 컴퓨터에 도입하고, 결정 방위 해석을 동시에 실시하면서 알루미늄 부극 4의 표면을 주사해 간다. 이에 의해, 각 측정점에서의 결정의 지수 부여가 행해져, 결정 방위를 구할 수 있다. 각 측정점에 있어서 산출된 결정 방위는 컴퓨터에 기록된다.

- [0218] 알루미늄 부극 4의 결정 조직 사이즈에 맞추어, 픽셀 사이즈 3 μ m 이하에서 측정하는 것이 바람직하고, 1 μ m 이하에서 측정하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 해석 영역에 대해서는 결정 집합 조직의 장소에 의한 변동을 고려하여, 10mm² 이상의 영역에서 해석을 행하는 것이 바람직하다.
- [0219] 컴퓨터에 기록된 각 측정점에서의 결정 방위 정보로부터, 알루미늄 부극 4의 압연면과 알루미늄 함유 금속의 결정의 {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선을 얻는다.
- [0220] 각도가 작을수록 배향성이 높다고 판단할 수 있다. 알루미늄 부극 4는, 얻어진 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하인 것이 바람직하고, 15° 이하가 보다 바람직하고, 12° 이하가 더욱 바람직하다.
- [0221] 또한, 컴퓨터에 기록된 각 측정점에서의 결정 방위 정보로부터, 알루미늄 부극 4의 압연 방향과 알루미늄 함유 금속의 결정의 {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선을 얻는다.
- [0222] 각도가 작을수록 배향성이 높다고 판단할 수 있다. 알루미늄 부극 4는, 얻어진 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하인 것이 바람직하고, 15° 이하가 보다 바람직하고, 12° 이하가 더욱 바람직하다.
- [0223] 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 상기 상한값 이하이면, 알루미늄 함유 금속의 결정의 {111}면이, 알루미늄 부극 4의 압연면에 수직으로 되는 형태로 배향되어 있다고 생각된다. 이러한 배향이면, 리튬의 탈리와 삽입에 적합한 결정면의 배향으로 된다. 또한, 리튬의 탈리와 삽입 시에 생기는 체적 변화에 순응하기 쉬운 결정 집합 조직으로 된다고 추찰된다. 이 때문에, 알루미늄 부극 4를 사용하면, 리튬 이차 전지의 방전 용량 유지율을 향상시킬 수 있다.
- [0224] 알루미늄 부극 1은 알루미늄 부극 2의 성질을 구비하고 있어도 된다.
- [0225] 구체적으로는, 알루미늄 부극 1은, 상기 침지 조건의 침지 시험에 의해 측정되는 평균 부식 속도가 0.2mm/년 이하를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0226] 알루미늄 부극 1은 알루미늄 부극 3의 성질을 구비하고 있어도 된다.
- [0227] 구체적으로는, 알루미늄 부극 1은, 비커스 경도가 10HV 이상 70HV 이하인 것이 바람직하다.
- [0228] 알루미늄 부극 1은 알루미늄 부극 4의 성질을 구비하고 있어도 된다.
- [0229] 구체적으로는, 알루미늄 부극 1은 압연재이며, 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 알루미늄 부극의 압연면과 {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0230] 알루미늄 부극 1은 알루미늄 부극 4의 성질을 구비하고 있어도 된다.
- [0231] 구체적으로는, 알루미늄 부극 1은 압연재이며, 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 알루미늄 부극의 압연 방향과 {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0232] 알루미늄 부극 1은 알루미늄 부극 2 및 알루미늄 부극 3의 성질을 구비하고 있어도 된다.
- [0233] 구체적으로는, 알루미늄 부극 1은, 상기 침지 조건의 침지 시험에 의해 측정되는 평균 부식 속도가 0.2mm/년 이하를 충족하고, 비커스 경도가 10HV 이상 70HV 이하를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0234] 알루미늄 부극 2는 알루미늄 부극 3의 성질을 구비하고 있어도 된다.
- [0235] 구체적으로는, 알루미늄 부극 2는, 비커스 경도가 10HV 이상 70HV 이하를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0236] 알루미늄 부극 1은 알루미늄 부극 2, 알루미늄 부극 3 및 알루미늄 부극 4의 성질을 구비하고 있어도 된다.
- [0237] 구체적으로는, 알루미늄 부극 1은, 상기 침지 조건의 침지 시험에 의해 측정되는 평균 부식 속도가 0.2mm/년 이하를 충족하고, 비커스 경도가 10HV 이상 70HV 이하를 충족하고, 알루미늄 부극 1은, 압연재이며, 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 알루미늄 부극의 압연면과 {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100%로 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적

빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하를 충족하는 것이 바람직하다.

- [0238] 알루미늄 부극 1은 알루미늄 부극 2, 알루미늄 부극 3 및 알루미늄 부극 4의 성질을 구비하고 있어도 된다.
- [0239] 구체적으로는, 알루미늄 부극 1은, 상기 침지 조건의 침지 시험에 의해 측정되는 평균 부식 속도가 0.2mm/년 이하를 충족하고, 비커스 경도가 10HV 이상 70HV 이하를 충족하고, 알루미늄 부극 1은, 압연재이며, 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 알루미늄 부극의 압연 방향과 {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100% 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0240] 알루미늄 부극 2는 알루미늄 부극 3 및 알루미늄 부극 4의 성질을 구비하고 있어도 된다.
- [0241] 구체적으로는, 알루미늄 부극 2는, 비커스 경도가 10HV 이상 70HV 이하를 충족하고, 알루미늄 부극 1은, 압연재이며, 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 알루미늄 부극의 압연면과 {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100% 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0242] 알루미늄 부극 2는 알루미늄 부극 3 및 알루미늄 부극 4의 성질을 구비하고 있어도 된다.
- [0243] 구체적으로는, 알루미늄 부극 2는, 비커스 경도가 10HV 이상 70HV 이하를 충족하고, 알루미늄 부극 1은, 압연재이며, 알루미늄 부극의 표면을, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 알루미늄 부극의 압연 방향과 {111}면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선에 있어서, 전체를 100% 하였을 때, 저각도측으로부터의 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도가 20° 이하를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0244] [알루미늄 부극의 성분 분석]
- [0245] 알루미늄 부극의 성분 분석은, 발광 분광 분석 장치를 사용하여 행할 수 있다. 이에 의해, 알루미늄 함유 금속 중의 금속 원소의 양을 정량할 수 있다.
- [0246] 발광 분광 분석 장치로서는, 예를 들어 형식: ARL-4460, 써모 피셔 사이언티픽사제를 사용할 수 있다. 또한, 금속 원소는, 글로우 방전 질량 분석 장치에 의해, 보다 정밀하게 정량할 수 있다.
- [0247] (부극 집전체)
- [0248] 알루미늄 부극에 부극 집전체를 사용하는 경우에는, 부극 집전체의 재료는 Cu, Ni, 스테인리스 등의 금속 재료를 형성 재료로 하는 피상의 부재를 들 수 있다. 그 중에서도 리튬과 합금을 만들기 어렵고, 가공하기 쉽다고 하는 점에서, Cu를 형성 재료로 하여, 박막상으로 가공한 것이 바람직하다.
- [0249] 이러한 부극 집전체에 부극 합제를 담지시키는 방법으로서, 가압 성형에 의한 방법, 용매 등을 사용하여 페이스트화하여 부극 집전체 상에 도포, 건조 후 프레스하여 압착하는 방법을 들 수 있다.
- [0250] <<세라믹 세퍼레이터>>
- [0251] 세라믹 세퍼레이터(41)는 세라믹제의 미다공막이다.
- [0252] 세라믹 세퍼레이터(41)에 포함되는 세라믹은 MgO, Al₂O₃, ZrO₂, SiC, Si₃N₄, AlN 및 근청석으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 MgO, Al₂O₃ 및 ZrO₂로부터 선택되는 적어도 1종이다.
- [0253] 세라믹 세퍼레이터(41)는 폴리에틸렌 비즈 또는 폴리프로필렌 비즈를 포함하고 있어도 된다. 이 경우, 고온 상태로 된 경우에, 세라믹 세퍼레이터에 셋 다운 기능을 부여할 수 있다. 셋 다운 기능이란, 고온 상태에 있어서 세퍼레이터를 구성하는 성분이 용융됨으로써, 리튬 이온의 이동 경로가 막혀, 충방전이 정지되는 기능을 의미한다.
- [0254] 폴리에틸렌 비즈로서는, 예를 들어 스미토모 셰이카 가부시키가이샤제의 플로 비즈 CL, 플로 비즈 HE, 플로 셀 UF를 사용할 수 있다. 폴리프로필렌 비즈로서는, 예를 들어 스미토모 셰이카 가부시키가이샤제의 플로 비즈 RP를 사용할 수 있다.
- [0255] 폴리에틸렌 비즈 또는 폴리프로필렌 비즈의 메디안 직경은, 10 μ m 이상 20 μ m 이하를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0256] 세라믹 세퍼레이터 전량 중의 폴리에틸렌 비즈 또는 폴리프로필렌 비즈의 함유 비율은, 1% 이상 10% 미만인 바람직하고, 2% 이상 5% 이하가 보다 바람직하다.

- [0257] 셋 다운 기능을 발휘하는 온도는, 폴리에틸렌 비즈 또는 폴리프로필렌 비즈의 종류에 따라 적절하게 조정할 수 있다.
- [0258] 세라믹 세퍼레이터의 두께는 3 μ m 이상 40 μ m 이하가 바람직하고, 5 μ m 이상 35 μ m 이하가 보다 바람직하고, 10 μ m 이상 30 μ m 이하가 더욱 바람직하다.
- [0259] 세퍼레이터는, 전지 사용 시(충방전 시)에 전해질을 양호하게 투과시키기 위해, JIS P 8117에서 정해지는 걸리법에 의한 공기 투과 저항도가 50초/100cc 이상, 300초/100cc 이하인 것이 바람직하고, 50초/100cc 이상, 200초/100cc 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0260] 또한, 세퍼레이터의 공공률은, 바람직하게는 30체적% 이상 80체적% 이하, 보다 바람직하게는 40체적% 이상 70체적% 이하이다. 세퍼레이터는 공공률이 다른 세퍼레이터를 적층한 것이어도 된다.
- [0261] <<고체 전해질>>
- [0262] 고체 전해질층(43)이 가져도 되는 고체 전해질로서는, 리튬 이온 전도성을 갖고, 공지된 전고체 전지에 사용되는 고체 전해질을 채용할 수 있다. 이러한 고체 전해질로서는, 무기 전해질, 유기 전해질을 들 수 있다.
- [0263] 무기 전해질로서는, 산화물계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질, 수소화물계 고체 전해질을 들 수 있다. 유기 전해질로서는, 폴리머계 고체 전해질을 들 수 있다.
- [0264] (산화물계 고체 전해질)
- [0265] 산화물계 고체 전해질로서는, 예를 들어 페로브스카이트형 산화물, NASICON형 산화물, LISICON형 산화물, 가넷형 산화물 등을 들 수 있다.
- [0266] 페로브스카이트형 산화물로서는, $\text{Li}_a\text{La}_{1-a}\text{TiO}_3$ ($0 < a < 1$) 등의 Li-La-Ti계 산화물, $\text{Li}_b\text{La}_{1-b}\text{TaO}_3$ ($0 < b < 1$) 등의 Li-La-Ta계 산화물, $\text{Li}_c\text{La}_{1-c}\text{NbO}_3$ ($0 < c < 1$) 등의 Li-La-Nb계 산화물 등을 들 수 있다.
- [0267] NASICON형 산화물로서는, $\text{Li}_{1+d}\text{Al}_d\text{Ti}_{2-d}(\text{PO}_3)_3$ ($0 \leq d \leq 1$) 등을 들 수 있다. NASICON형 산화물은, $\text{Li}_m\text{M}_n^1\text{M}_o^2\text{P}_p\text{O}_q$ (식중, M^1 은 B, Al, Ga, In, C, Si, Ge, Sn, Sb 및 Se로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소. M^2 는 Ti, Zr, Ge, In, Ga, Sn 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소. m, n, o, p 및 q는 임의의 양수.)로 표시되는 산화물이다.
- [0268] LISICON형 산화물로서는, $\text{Li}_4\text{M}^3\text{O}_4\text{-Li}_3\text{M}^4\text{O}_4$ (M^3 은 Si, Ge 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소. M^4 는 P, As 및 V로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소.)로 표시되는 산화물 등을 들 수 있다.
- [0269] 가넷형 산화물로서는, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) 등의 Li-La-Zr계 산화물 등을 들 수 있다.
- [0270] 산화물계 고체 전해질은, 결정성 재료여도 되고, 비정질(아몰퍼스) 재료여도 된다. 비정질(아몰퍼스) 고체 전해질로서, 예를 들어 Li_3BO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBO_2 등의 Li-B-O 화합물을 들 수 있다. 산화물계 고체 전해질은, 비정질 재료가 포함되는 것이 바람직하다.
- [0271] (황화물계 고체 전해질)
- [0272] 황화물계 고체 전해질로서는, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 계 화합물, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 계 화합물, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 계 화합물, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 계 화합물, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_3$ 계 화합물, $\text{LiI-Si}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$, $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 등을 들 수 있다.
- [0273] 또한, 본 명세서에 있어서, 황화물계 고체 전해질을 가리키는 「계 화합물」이라고 하는 표현은, 「계 화합물」 앞에 기재한 「 Li_2S 」 「 P_2S_5 」 등의 원료를 주로 포함하는 고체 전해질의 총칭으로서 사용한다. 예를 들어, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 계 화합물에는, Li_2S 와 P_2S_5 를 포함하고, 또 다른 원료를 포함하는 고체 전해질이 포함된다. 또한, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 계 화합물에는, Li_2S 와 P_2S_5 의 혼합비를 다르게 한 고체 전해질도 포함된다.
- [0274] $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 계 화합물로서는, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-ZnS}_m$ (m, n은 양의 수. Z는 Ge, Zn 또는 Ga) 등을 들 수 있다.

- [0275] $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 계 화합물로서는, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ (x, y 는 양의 수. M 은 P , Si , Ge , B , Al , Ga 또는 In) 등을 들 수 있다.
- [0276] $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 계 화합물로서는, $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 등을 들 수 있다.
- [0277] 황화물계 고체 전해질은, 결정성 재료여도 되고, 비정질(아몰퍼스) 재료여도 된다. 황화물계 고체 전해질은, 비정질 재료가 포함되는 것이 바람직하다.
- [0278] (수소화물계 고체 전해질)
- [0279] 수소화물계 고체 전해질 재료로서는, LiBH_4 , LiBH_4-3KI , $\text{LiBH}_4-\text{PI}_2$, $\text{LiBH}_4-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{LiBH}_4-\text{LiNH}_2$, $3\text{LiBH}_4-\text{LiI}$, LiNH_2 , Li_2AlH_6 , $\text{Li}(\text{NH}_2)_2\text{I}$, Li_2NH , $\text{LiGd}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$, $\text{Li}_3(\text{NH}_2)\text{I}$, $\text{Li}_4(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_3$ 등을 들 수 있다.
- [0280] 폴리머계 고체 전해질로서, 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 및 폴리옥시알킬렌쇄로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등의 유기계 고분자 전해질을 들 수 있다. 또한, 고분자 화합물에 비수전해액을 유지시킨, 소위 겔 타입의 것을 사용할 수도 있다.
- [0281] 고체 전해질은, 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0282] 또한, 본 실시 형태의 리튬 이차 전지에 있어서, 고체 전해질을 사용하는 경우에는, 고체 전해질이 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있으며, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다. 또한, 고체 전해질층에 폴리에틸렌 비즈 또는 폴리프로필렌 비즈를 혼합시켜, 고체 전해질층에 섯 다운 기능을 부여해도 된다.
- [0283] 폴리에틸렌 비즈 또는 폴리프로필렌 비즈로서는, 세라믹 세퍼레이터에 사용해도 되는 폴리에틸렌 비즈 또는 폴리프로필렌 비즈와 마찬가지로의 재료를 사용할 수 있다.
- [0284] 고체 전해질층 전량 중의 폴리에틸렌 비즈 또는 폴리프로필렌 비즈의 함유 비율은, 1% 이상 10% 미만인 바람직하고, 2% 이상 5% 이하가 보다 바람직하다.
- [0285] <<정극>>
- [0286] 정극은 정극 활물질질을 갖는다.
- [0287] 정극 활물질에는, 리튬 함유 화합물 또는 다른 금속 화합물을 사용할 수 있다. 리튬 함유 화합물로서는, 예를 들어 층상 구조를 갖는 리튬코발트 복합 산화물, 층상 구조를 갖는 리튬니켈 복합 산화물, 스피넬 구조를 갖는 리튬망간 복합 산화물 및 올리빈형 구조를 갖는 인산철리튬을 들 수 있다.
- [0288] 또한 다른 금속 화합물로서는, 예를 들어 산화티타늄, 산화바나듐 혹은 이산화망간 등의 산화물, 또는 황화티타늄 혹은 황화몰리브덴 등의 황화물을 들 수 있다.
- [0289] (도전재)
- [0290] 도전재로서는, 탄소 재료를 사용할 수 있다. 탄소 재료로서 흑연 분말, 카본 블랙(예를 들어 아세틸렌 블랙), 섬유상 탄소 재료 등을 들 수 있다. 카본 블랙은, 미립이고 표면적이 크기 때문에, 소량을 정극 합제 중에 첨가함으로써, 정극 내부의 도전성을 높여, 충방전 효율 및 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0291] 정극 합제 중의 도전재의 비율은, 정극 활물질 100질량부에 대하여 5질량부 이상 20질량부 이하이던 바람직하다. 도전재로서 흑연화 탄소 섬유, 카본 나노튜브 등의 섬유상 탄소 재료를 사용하는 경우에는, 이 비율을 낮추는 것도 가능하다.
- [0292] (결합제)
- [0293] 결합제로서는, 열가소성 수지를 사용할 수 있다. 이 열가소성 수지로서는, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌·육불화프로필렌·불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌·불화비닐리덴계 공중합체, 사불화에틸렌·퍼플루오로비닐에테르계 공중합체 등의 불소 수지; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지;를 들 수 있다.
- [0294] 이들 열가소성 수지는, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 결합제로서 불소 수지 및 폴리올레핀 수지를 사용하여, 정극 합제 전체에 대한 불소 수지의 비율을 1질량% 이상 10질량% 이하, 폴리올레핀 수지의 비율을 0.1

질량% 이상 2질량% 이하로 함으로써, 정극 집전체와의 밀착력 및 정극 합제 내부의 결합력이 모두 높은 정극 합제를 얻을 수 있다.

- [0295] (정극 집전체)
- [0296] 정극 집전체로서는, Al, Ni, 스테인리스 등의 금속 재료를 형성 재료로 하는 떠상의 부재를 사용할 수 있다. 그 중에서도 가공하기 쉽고, 저렴하다고 하는 점에서 Al을 형성 재료로 하여, 박막상으로 가공한 것이 바람직하다.
- [0297] 정극 집전체에 정극 합제를 담지시키는 방법으로서는, 정극 합제를 정극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법을 들 수 있다. 또한, 유기 용매를 사용하여 정극 합제를 페이스트화하고, 얻어지는 정극 합제의 페이스트를 정극 집전체의 적어도 일면측에 도포하여 건조시키고, 프레스하여 고착함으로써, 정극 집전체에 정극 합제를 담지시켜도 된다.
- [0298] 정극 합제를 페이스트화하는 경우, 사용할 수 있는 유기 용매로서는, N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸렌트리아민 등의 아민계 용매; 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매; 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매; 아세트산메틸 등의 에스테르계 용매; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 용매;를 들 수 있다.
- [0299] 정극 합제의 페이스트를 정극 집전체에 도포하는 방법으로서는, 예를 들어 슬릿 다이 도공법, 스크린 도공법, 커튼 도공법, 나이프 도공법, 그라비아 도공법 및 정전 스프레이법을 들 수 있다.
- [0300] 이상에 예시된 방법에 의해, 정극을 제조할 수 있다.
- [0301] <리튬 이차 전지용 적층체의 제조 방법 1>
- [0302] 본 실시 형태의 적층체는, 알루미늄 부극의 한쪽의 면에, 세퍼레이터 형성용 조성물을 도포하고, 세퍼레이터 형성용 조성물을 건조하여 용매를 제거함으로써 제조할 수 있다.
- [0303] 세퍼레이터 형성용 조성물로서는, 예를 들어 알루미늄과 1% 히드록시프로필메틸셀룰로오스의 조성물을 사용할 수 있다.
- [0304] 세퍼레이터 형성용 조성물은, 고형분 농도를 40% 이상 60% 이하로 조제하는 것이 바람직하다.
- [0305] 알루미늄 부극의 한쪽의 면에, 세퍼레이터 형성용 조성물을 도포하는 방법으로서는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 애플리케이션을 사용하여 도포하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0306] 세퍼레이터 형성용 조성물의 도포 막 두께는, 예를 들어 100 μ m 이상 250 μ m 이하의 범위에서 적절하게 조정할 수 있다.
- [0307] 세퍼레이터 형성용 조성물의 도포막을 건조시키는 조건은, 도포 막 두께나 용매의 종류에 따라 적절하게 조정하면 된다. 본 실시 형태에 있어서는, 예를 들어 가열 건조, 송풍 건조 및 감압 건조를 사용할 수 있다. 가열 건조하는 경우에는, 예를 들어 50℃ 이상 100℃ 이하의 온도에서, 30분간 내지 5시간 건조하면 된다.
- [0308] <리튬 이차 전지용 적층체의 제조 방법 2>
- [0309] 본 실시 형태의 적층체는, 미리 형성한 세퍼레이터를 알루미늄 부극에 적층함으로써 제조해도 된다.
- [0310] 미리 세퍼레이터를 형성하는 방법으로서는, 우선, 세퍼레이터 형성용 조성물을 기재에 도포한다. 다음에, 세퍼레이터 형성용 조성물을 건조하여 용매를 제거하고, 도막을 형성한다. 또한 형성된 도막을 기재로부터 박리하여, 세퍼레이터가 얻어진다.
- [0311] 얻어진 세퍼레이터를 알루미늄 부극에 적층함으로써, 본 실시 형태의 적층체가 얻어진다.
- [0312] 기재로서는, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트계의 기재를 사용할 수 있다.
- [0313] <리튬 이차 전지>
- [0314] 본 실시 형태의 리튬 이차 전지는, 상기 본 실시 형태의 적층체를 구비한다.
- [0315] 이하, 도면을 참조하면서, 본 실시 형태에 관한 리튬 이차 전지에 대하여 설명한다. 본 실시 형태의 리튬 이차 전지는, 전해액을 갖는 액계 리튬 이차 전지여도 되고, 고체 전해질형 리튬 이차 전지여도 된다.
- [0316] [액계 리튬 이차 전지]

- [0317] 도 5에 기재된 리튬 이차 전지(1000)는, 정극(44)과, 적층체(40)를 갖는다. 적층체(40)는, 알루미늄 부극(42)과, 세라믹 세퍼레이터(41)를 갖는다.
- [0318] 리튬 이차 전지(1000)는, 도 6에 도시하는 외장체(200)에 수용된다. 리튬 이차 전지(1000)를 외장체 내부(200a)에 수용한 후, 적층체(100) 중의 세라믹 세퍼레이터에 전해액을 함침시켜, 외장체(200)를 밀봉하는 것이 바람직하다.
- [0319] 리튬 이차 전지(1000)는, 정극(44)에 접속되는 외부 단자(113)와, 알루미늄 부극(42)에 접속되는 외부 단자(123)를 가져도 된다.
- [0320] 리튬 이차 전지(1000)는, 적층체(100)와 외장체(200)를 절연하는 도시하지 않은 절연체를 갖는다.
- [0321] 외장체(200)는, 알루미늄, 스테인리스강, 니켈 도금강 등의 내식성이 높은 금속 재료를 성형한 용기를 사용할 수 있다.
- [0322] 리튬 이차 전지(1000)의 형상으로서, 예를 들어 코인형, 버튼형, 페이퍼형, 또는 시트형, 원통형, 각형, 또는 알루미늄 라미네이트형 등의 형상을 들 수 있다.
- [0323] [알루미늄 라미네이트형 리튬 이차 전지]
- [0324] 리튬 이차 전지가 알루미늄 라미네이트형인 경우, 전해액의 고갈을 예방하기 위해 잉여의 전해액을 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0325] 알루미늄 부극은 첫회 충전에서 팽창하고, 그 후에 방전함으로써 다공질화된다. 이에 의해, 알루미늄 부극에 공극이 형성된다. 그렇게 되면, 형성된 공극에 상당하는 체적의 전해액이 부족하게 된다. 이 때문에, 잉여의 전해액을 첨가하여, 전해액의 부족을 예방하는 것이 바람직하다.
- [0326] 알루미늄 부극, 및 시트상의 정극에 접속하는 리드의 재질은, 니켈, 구리, 철, 스테인리스 또는 알루미늄으로부터 적절하게 선택할 수 있다. 전위적인 관점에서, 리드는 알루미늄을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0327] · 전해액
- [0328] 액계 리튬 이차 전지에 사용하는 전해액에 대하여 설명한다.
- [0329] 전해액에 포함되는 전해질로서는, LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)$, $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiBOB (여기서, BOB는 비스(옥살라토)보레이트를 말한다), LiFSI (여기서, FSI는 비스(플루오로술포닐)이미드를 말한다), 저급 지방족 카르복실산리튬염, LiAlCl_4 등의 리튬염을 들 수 있으며, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용해도 된다. 그 중에서도 전해질로서는, 불소를 포함하는 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 및 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0330] 또한 전해액에 포함되는 유기 용매로서는, 예를 들어 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸, 프로피온산프로필, γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술폴란, 디메틸술포사이드, 1,3-프로판술포톤 등의 황 함유 화합물, 또는 이들 유기 용매에 플루오로기를 더 도입한 것(유기 용매가 갖는 수소 원자 중 1 이상을 불소 원자로 치환한 것)을 사용할 수 있다.
- [0331] 유기 용매로서는, 이들 중 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도 카르보네이트류를 포함하는 혼합 용매가 바람직하고, 환상 카르보네이트와 비환상 카르보네이트의 혼합 용매 및 환상 카르보네이트와 에테르류의 혼합 용매가 더욱 바람직하다. 환상 카르보네이트와 비환상 카르보네이트의 혼합 용매로서는, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트를 포함하는 혼합 용매가 바람직하다. 이러한 혼합 용매를 사용한 전해액은, 동작 온도 범위가 넓고, 높은 전류 레이트에 있어서의 충방전을 행해도 열화되기 어렵고, 장시간 사용해도 열화되기 어려우며, 또한 부극의 활물질로서 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 재

료를 사용한 경우에도 난분해성이라고 하는 많은 특장을 갖는다.

- [0332] 또한, 전해액으로서, 얻어지는 리튬 이차 전지의 안전성이 높아지기 때문에, LiPF_6 등의 불소를 포함하는 리튬 염 및 불소 치환기를 갖는 유기 용매를 포함하는 전해액을 사용하는 것이 바람직하다. 펜타플루오로프로필메틸 에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르 등의 불소 치환기를 갖는 에테르류와 디메틸카르보네이트를 포함하는 혼합 용매는, 높은 전류 레이트에 있어서의 충방전을 행해도 용량 유지율이 높기 때문에 더욱 바람직하다.
- [0333] 전해액은, 인산트리스(트리메틸실릴) 및 붕산트리스(트리메틸실릴) 등의 첨가물을 포함하고 있어도 된다.
- [0334] [고체 전해질형 이차 전지]
- [0335] 리튬 이차 전지는, 고체 전해질을 사용한 고체 전해질형 이차 전지여도 된다.
- [0336] 고체 전해질형 이차 전지는, 정극과, 본 실시 형태의 적층체를 갖는다. 고체 전해질형 이차 전지에 있어서, 적층체는, 알루미늄 부극과, 고체 전해질층을 갖는다. 고체 전해질형 이차 전지에 있어서, 고체 전해질층은 정극과 접해 있다. 본 실시 형태에 있어서, 정극은 고체 전해질층과 접촉하는 면에 공극을 갖는 것이 바람직하다.
- [0337] 고체 전해질을 구성하는 재료가 상기 공극의 일부를 채우고 있는 것이 바람직하다.
- [0338] 고체 전해질로서는, 상술한 고체 전해질을 사용할 수 있다.
- [0339] 정극 중의 공극의 일부가 고체 전해질을 구성하는 재료로 채워져 있으면, 우수한 이온 전도성을 확보할 수 있다.
- [0340] 정극의 공극률은 10% 이상 50% 이하가 바람직하고, 20% 이상 50% 이하가 보다 바람직하고, 30% 이상 50% 이하가 특히 바람직하다.
- [0341] 또한, 정극이 갖는 공극 중 적어도 10%가 고체 전해질을 구성하는 재료로 채워져 있는 것이 바람직하다.
- [0342] <리튬 이차 전지의 평가 방법>
- [0343] 리튬 이차 전지는, 리튬 이차 전지를 조립하여, 방전 용량 유지율을 측정함으로써 평가한다.
- [0344] [리튬 이차 전지용 적층체의 제작]
- [0345] 전술한 방법에 의해, 알루미늄 부극의 한쪽의 면에 세라믹 세퍼레이터를 갖는, 리튬 이차 전지용 적층체를 제작한다
- [0346] [정극의 제작]
- [0347] 정극 활물질로서 코발트산리튬 90질량부와, 결합체로서 폴리불화비닐리덴 5질량부와, 도전재로서 아세틸렌 블랙 5질량부를 혼합하고, 또한 N-메틸-2-피롤리돈 70질량부를 혼합하여 정극의 전극 합체로 한다.
- [0348] 얻어진 전극 합체를, 닥터 블레이드법에 의해, 집전체인 두께 $15\mu\text{m}$ 의 알루미늄박 상에 도공한다. 도공한 전극 합체를, 60°C 에서 2시간 건조시킨 후, 150°C 에서 10시간 더 진공 건조시켜, N-메틸-2-피롤리돈을 휘발시킨다. 건조 후의 정극 활물질의 도공량은 $21.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 한다.
- [0349] 얻어진 전극 합체층과 집전체의 적층체를 압연한 후, $\phi 14\text{mm}$ 의 원반상으로 잘라내어, 코발트산리튬을 형성 재료로 하는 정극 합체층과, 집전체의 적층체인 정극을 제조한다.
- [0350] [전해액의 제작]
- [0351] 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)를 EC:DEC=30:70(체적비)으로 혼합시켜 이루어지는 혼합 용매에, LiPF_6 을 1몰/리터가 되는 비율로 용해한 전해액을 제작한다.
- [0352] [리튬 이차 전지의 제작]
- [0353] 상기 적층체의 세라믹 세퍼레이터 상에 정극을 배치하였다. 전지 케이스(규격 2032)에 수납하고, 상기 전해액을 주액하고, 전지 케이스를 밀폐함으로써, 직경 20mm, 두께 3.2mm의 코인형 등의 리튬 이차 전지를 제작한다.
- [0354] [충방전 평가]
- [0355] [충방전 평가: 초기 충방전]

- [0356] 코인형의 비수전해질 이차 전지를 실온에서 10시간 정치함으로써 세퍼레이터에 충분히 전해액을 함침시킨다.
- [0357] 다음에 실온에 있어서 1mA로 4.2V까지 정전류 충전하고 나서 4.2V로 정전압 충전하는 정전류 정전압 충전을 5시간 행한 후, 1mA로 3.0V까지 방전(A1로부터 Li 방출)하는 정전류 방전을 행함으로써 초기 충방전을 행한다.
- [0358] **실시예**
- [0359] 다음에, 본 발명을 실시예에 의해 더 상세하게 설명한다.
- [0360] <금속 부극의 성분 분석>
- [0361] 발광 분광 분석 장치(형식: ARL-4460, 썬모 피셔 사이언티픽사제)를 사용하여, 알루미늄 함유 금속 중의 금속 원소의 양을 정량하였다.
- [0362] <금속상의 관찰과 2차화 처리>
- [0363] · 샘플 제작
- [0364] 후술하는 방법으로 얻어진 두께 18mm의 판상의 알루미늄 함유 금속을 두께 0.5mm의 박으로 압연하였다. 그 후, 압연 방향에 대하여 수직으로 절단하였다. 절단면에 에머리 페이퍼로 연마하고, 퍼프 연마와, 20초간의 전해 연마를 실시하였다. 그 후, 절단면에 노출된 비알루미늄 금속상을 구성하는 실리콘을, 1.0질량% 수산화나트륨 수용액으로 에칭하여 제거하였다.
- [0365] 다음에, 얻어진 단면을 금속 현미경(Nikon EPIPHOT 300)을 사용하여 배율 200배로 관찰하였다.
- [0366] 화상 해석 소프트웨어(Image-Pro Plus)를 사용하여, 얻어진 화상을 2차화하여 알루미늄 금속상을 백색, 비알루미늄 금속상을 흑색으로 단순 2차화하였다.
- [0367] <평균 부식 속도의 측정>
- [0368] [침지 조건]
- [0369] 후술하는 방법으로 얻어진 알루미늄 함유 금속을 세로 40mm, 가로 40mm, 두께 0.5mm의 사이즈의 시험용 금속편으로 하였다. 시험용 금속편의 표면을 에탄올로 세정하였다. 시험용 금속편을, 아세트산을 pH 조정제로서 사용하여, pH3으로 조정한 3.5% NaCl 수용액에 침지시키고, 72시간 후에 시험용 금속편을 추출하였다. 침지 온도는 액온을 30℃로 하였다.
- [0370] 부식도는, 시험용 금속편의 표면적 1mm²에 대한 1일당 부식 감량의 mg수로 하였다. 즉, 부식도는 하기 식에 의해 산출하였다. 질량의 측정에는, 정밀 천칭 등을 사용하였다.
- [0371] 부식도=(시험용 금속편의 침지 전의 질량(mg)-시험용 금속편의 침지 후의 질량(mg))/(시험용 금속편의 표면적×시험 일수)
- [0372] 얻어진 부식도로부터, 하기 방법에 의해 부식 속도를 산출하였다.
- [0373] 부식 속도(mm/년)=[부식도×365]/시험편의 밀도(g/cm³)
- [0374] (비커스 경도)
- [0375] 후술하는 방법으로 얻어진 알루미늄 함유 금속에 대하여, 경도의 지표로서, 마이크로비커스 경도계를 사용하여 비커스 경도(HV 0.05)를 측정하였다.
- [0376] 비커스 경도는, JIS Z2244:2009 「비커스 경도 시험-시험 방법」에 따라 측정되는 값이다. 측정에는 시마즈 세이사쿠쇼의 마이크로비커스 경도계를 사용하였다.
- [0377] 비커스 경도의 측정에는, 정사각뿔의 다이아몬드 압자를 시험편(금속박)의 표면에 압입하고, 압자를 압입하는 힘(시험력)을 해제한 후, 표면에 남은 움푹 파인 곳의 대각선 길이로부터 산출하였다.
- [0378] 본 실시예에서는, 시험력 0.05kgf(=0.4903N)일 때의 마이크로비커스 경도 HV 0.05를 채용하였다.
- [0379] <아르곤 이온 밀링에 의한 표면 피막의 제거(평면 아르곤 이온 밀링법)>
- [0380] 알루미늄 부극을 평면 아르곤 이온 밀링법용의 홀더에 첨부하고, 이온 밀링 장치에서 후방 산란 전자 회절 측정에 적합한 표면 피막을 제거하여, 청정한 표면을 얻었다. 또한, 이온 밀링의 가공 조건은 이하와 같았다.

- [0381] 장치: 니혼 덴시 가부시키키가이샤(제) IB-19520CCP
- [0382] 가속 전압: 6kV
- [0383] 가공 시간: 0.5시간
- [0384] 분위기: 대기
- [0385] 온도: 실온
- [0386] 다음에, 청정한 표면을 얻은 알루미늄 부극의 표면에 있어서, 주사형 전자 현미경을 사용하여 후방 산란 전자 회절상을 취득하였다. 또한, 후방 산란 전자 회절상의 취득 조건은 이하와 같았다.
- [0387] 장치(주사형 전자 현미경): 니혼 덴시 가부시키키가이샤(제) JSM-7900F
- [0388] 장치(후방 산란 전자 회절 검출기): 옥스포드·인스트루먼트 가부시키키가이샤(제) Symmetry
- [0389] 가속 전압: 15kV
- [0390] 전류값: 72.5nA
- [0391] 얻어진 회절 패턴은 컴퓨터에 도입하여, 결정 방위 해석을 동시에 실시하면서 알루미늄 부극의 표면을 주사하였다. 또한, 주사 시의 픽셀 사이즈는 1 μ m이며, 12mm²의 영역에 걸쳐 측정을 실시하였다.
- [0392] 상기 측정에 있어서, 각 측정점(측정 픽셀)에서 결정의 지수 부여가 행해져 결정 방위를 구할 수 있고, 각 측정점에 있어서 산출된 결정 방위는 컴퓨터에 기록된다.
- [0393] 면 배향에 관한 지표에 대해서는, 컴퓨터에 기록된 각 측정점에서의 결정 방위 정보로부터 알루미늄 부극의 압연 방향과 알루미늄 함유 금속의 결정의 (111)면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선을 얻었다.
- [0394] <<실시에 1>>
- [0395] [알루미늄 부극의 제작]
- [0396] 실시예 1에 사용한 실리콘-알루미늄 합금은 하기 방법에 의해 제조하였다.
- [0397] 고순도 알루미늄(순도: 99.99질량% 이상) 및 고순도 가가쿠제 실리콘(순도: 99.999질량% 이상)을 760℃로 가열·유지함으로써, 실리콘 함유량이 1.0질량%인 실리콘-알루미늄 합금 용탕을 얻었다.
- [0398] 다음에, 합금 용탕을 온도 740℃에서, 2시간, 진공도 50Pa의 조건에서 유지하여 청정화하였다.
- [0399] 합금 용탕을 150℃에서 건조한 주철 주형(22mm×150mm×200mm)에서 주조하여, 주괴를 얻었다.
- [0400] 압연은 이하의 조건에서 행하였다. 주괴의 양면을 2mm 면삭 가공한 후, 두께 18mm로부터 가공률 99.4%로 냉간 압연을 행하였다. 얻어진 압연재의 두께는 100 μ m였다.
- [0401] 알루미늄 순도 99.999%, 실리콘 함유량 1.0질량%의 고순도 알루미늄-실리콘 합금박(두께 100 μ m)을 ϕ 14mm의 원반상으로 잘라내어, 알루미늄 부극 11을 제조하였다.
- [0402] 그 결과, 알루미늄 부극 11은, 비알루미늄 금속상에 대응하는 면적의 비율은 4%였다.
- [0403] 두께 0.5mm의 박상의 알루미늄 부극 11의 단면을 관찰한 경우에 관찰되는, 비알루미늄 금속 화합물 입자의 입자경이 0.1 μ m 이상 100 μ m 미만인 비알루미늄 금속 화합물 입자의 개수 밀도는 318개/mm²였다.
- [0404] 또한, 알루미늄 부극 11은, 입자경이 100 μ m 이상인 비알루미늄 금속 화합물 입자의 개수 밀도는 9개/mm²였다.
- [0405] 비알루미늄 금속 화합물 입자의 입자경은, 배율 10,000배의 SEM 화상 사진으로부터 비알루미늄 금속 화합물 입자의 단면 형상의 투영상을, 일정 방향으로 그은 평행선 사이에 끼웠을 때의 평행선간의 거리(정방향 직경)를, 비알루미늄 금속 화합물 입자의 입자경으로서 측정하였다.
- [0406] 또한, 「개수 밀도」란, 배율 10,000배의 SEM 화상 사진에 있어서, 단위 면적당 존재하는 비알루미늄 금속 화합물 입자의 개수의 밀도를 의미한다.
- [0407] [적층체의 제작]

- [0408] 알루미늄(스미토모 가가쿠샤제, 제품명 「AKP3000」)와 1% 히드록시프로필메틸셀룰로오스를, 고형분 농도가 50%가 되는 비율로 혼합하고, 박막 선회형 고속 믹서(프라이믹스 가부시키키가이샤제, 필믹스)를 사용하여, 3000rpm에서 3분간 교반하여, 슬러리 조성물을 얻었다.
- [0409] 슬러리 조성물을, 알루미늄 부극 11의 한쪽의 면에 애플리케이터를 사용하여 도포하고, 두께가 230 μ m인 도포막을 형성하였다.
- [0410] 그 후, 60 $^{\circ}$ C에서 1시간 건조시켜, 알루미늄 부극 11의 한쪽의 면에 세라믹 세퍼레이터를 갖는, 리튬 이차 전지용 적층체를 제조하였다.
- [0411] 얻어진 리튬 이차 전지용 적층체를 ϕ 16mm의 원반상으로 잘라내었다(적층체의 세라믹 세퍼레이터).
- [0412] [정극의 제작]
- [0413] 정극 활물질로서 코발트산리튬(제품명 셀 시드, 닛폰 가가쿠 고교 가부시키키가이샤제, 평균 입자경(D50) 10 μ m) 90질량부와, 결합제로서 폴리불화비닐리덴(가부시키키가이샤 쿠레하제) 5질량부와, 도전재로서 아세틸렌 블랙(제품명 텐카 블랙, 텐카 가부시키키가이샤제) 5질량부를 혼합하고, N-메틸-2-피롤리돈 70질량부를 더 혼합하여 정극의 전극 합제로 하였다.
- [0414] 얻어진 전극 합제를, 닥터 블레이드법에 의해, 집전체인 두께 15 μ m의 알루미늄박 상에 도공하였다. 도공한 전극 합제를 60 $^{\circ}$ C에서 2시간 건조시킨 후, 150 $^{\circ}$ C에서 10시간 더 진공 건조시켜, N-메틸-2-피롤리돈을 휘발시켰다. 건조 후의 정극 활물질의 도공량은 21.5mg/cm²였다.
- [0415] 얻어진 전극 합제층과 집전체의 적층체를 압연한 후, ϕ 14mm의 원반상으로 잘라내어, 코발트산리튬을 형성 재료로 하는 정극 합제층과, 집전체의 적층체인 정극을 제조하였다.
- [0416] [전해액의 제작]
- [0417] 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)를 EC:DEC=30:70(체적비)으로 혼합시켜 이루어지는 혼합 용매에, LiPF₆을 1몰/리터가 되는 비율로 용해한 전해액을 제작하였다.
- [0418] [리튬 이차 전지의 제작]
- [0419] 상기 적층체의 세라믹 세퍼레이터 상에 정극을 배치하였다. 전지 케이스(규격 2032)에 수납하고, 상기 전해액을 주액하고, 전지 케이스를 밀폐함으로써, 직경 20mm, 두께 3.2mm의 코인형(폴 셀)의 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0420] [충방전 평가]
- [0421] [충방전 평가: 초기 충방전]
- [0422] 코인형의 비수전해질 이차 전지를 실온에서 10시간 정지함으로써 세퍼레이터에 충분히 전해액을 함침시켰다.
- [0423] 다음에 실온에 있어서 1mA로 4.2V까지 정전류 충전하고 나서 4.2V로 정전압 충전하는 정전류 정전압 충전을 5시간 행한 후, 1mA로 3.0V까지 방전(AI로부터 Li 방출)하는 정전류 방전을 행함으로써 초기 충방전을 행하였다.
- [0424] [충방전 곡선]
- [0425] 초기 충방전 후, 초기 충방전의 조건과 마찬가지로 1mA로 충전, 1mA로 방전을 반복하였다. 2회, 3회째 및 4회째의 충방전 곡선을 도 7에 도시한다.
- [0426] 도 7에 도시하는 바와 같이, 실시예 1의 적층체를 사용하여 제조한 리튬 이차 전지는, 충방전은 원활하게 진행되고 있는 점에서, 단락이 방지되고, 충방전이 가능한 것을 확인할 수 있었다.
- [0427] 또한, 상기 전지를 해체 관찰한 결과, 알루미늄 부극 11의 세퍼레이터에 눈에 보이는 갈라짐은 확인되지 않았다. 이 점에서 얻어진 리튬 이차 전지용 적층체는, 알루미늄 부극 11과 세퍼레이터가, 충방전에서의 변형시, 일체로 되어 움직이는 것을 알 수 있었다.
- [0428] (알루미늄 부극 12)
- [0429] 실리콘 함유량이 1.0질량%인 알루미늄-실리콘 합금 용탕을 얻어 냉간 압연 후, 350 $^{\circ}$ C에서 3시간 열처리를 실시한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 알루미늄 부극 12를 제조하였다.

- [0430] (알루미늄 부극 13)
- [0431] 순도가 99.99%인 알루미늄박(두께 100 μ m)을 알루미늄 부극 13으로 하였다.
- [0432] (알루미늄 부극 14)
- [0433] 냉간 압연 후, 350 $^{\circ}$ C에서 3시간 열처리를 실시한, 순도가 99.99%인 알루미늄박(두께 100 μ m)을 알루미늄 부극 14로 하였다.
- [0434] 도 8에, 알루미늄 부극 11 내지 14에 대하여, 후방 산란 전자 회절법에 의해 측정하여 얻어지는, 알루미늄 부극 11 내지 14의 압연 방향과 (111)면의 법선이 이루는 각도의 절댓값의 누적 빈도 분포 곡선을 도시한다.
- [0435] 표 1에, 알루미늄 부극 11 내지 14의, 누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도를 기재한다.

표 1

	누적 빈도가 50% 이상으로 되는 각도
알루미늄 부극11	9.5 $^{\circ}$
알루미늄 부극12	22.5 $^{\circ}$
알루미늄 부극13	10.5 $^{\circ}$
알루미늄 부극14	28.5 $^{\circ}$

- [0436]
- [0437] <고체 전해질 리튬 이차 전지의 제조>
- [0438] [고체 전해질 1]
- [0439] 황화물계의 고체 전해질로서, 고체 전해질 1을 제조하였다.
- [0440] 구체적으로는, 볼 밀 용기에 Li₂S(후루우치 가가쿠제)를 75질량부, P₂S₅(Merck제)를 25질량부가 되도록 각각을 15g, 5g 칭량하고, 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 분쇄 혼합함으로써 고체 전해질 1을 조정하였다.
- [0441] [고체 전해질 2]
- [0442] 볼 밀 후의 고체 전해질 1의 20g에 스미토모 세이카제 플로 비즈(LE-1080)를 2g 추가하고, 1시간 더 혼합함으로써 고체 전해질 2를 조제하였다.
- [0443] [정극 1의 제작]
- [0444] 정극 활물질로서 니오븀을 코팅한 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂를 62질량부와, 도전재로서 아세틸렌 블랙 5질량부와, 또한 고체 전해질 1을 30질량부 혼합하였다. 상기 혼합분에, 결합재로서 부타디엔 고무(BR)를 3질량부, 분산매로서 헵탄을 60질량부 혼합함으로써 정극 활물질용 슬러리를 조제하였다.
- [0445] 혼합하는 방법로서는, 『세라믹 세퍼레이터를 갖는, 리튬 이차 전지용 적층체의 제작』과 마찬가지로 박막 선회형 고속 믹서를 사용하였다.
- [0446] 정극 활물질용 슬러리를 알루미늄 집전체(두께 15 μ m의 A1085)에 애플리케이션을 사용하여 도포하고, 60 $^{\circ}$ C에서 건조(분산매의 헵탄 제거)하여 도포막을 얻었다. 도포막을 롤 프레스로 압밀화함으로써 70 μ m의 정극 시트를 제작하였다. 상기 정극 시트를 ϕ 14mm로 펀칭하여 정극 1을 제작하였다.
- [0447] [정극 2]
- [0448] 정극 1의 고체 전해질을 고체 전해질 2로 한 것 이외에는 마찬가지로 하여 정극 2를 제작하였다.
- [0449] [부극 1]
- [0450] 고체 전해질 1로서 97질량부와, 결합재로서 부타디엔 고무(BR)를 3질량부, 분산매로서 헵탄을 60질량부 혼합함으로써 고체 전해질 1의 슬러리를 조제하였다.
- [0451] 혼합하는 방법로서는, 상기 정극 1의 제작과 마찬가지로 하여 박막 선회형 고속 믹서를 사용하여 슬러리를 제작하고, 알루미늄 부극 11의 한쪽의 면에 애플리케이션을 사용하여 도포하고, 60 $^{\circ}$ C에서 건조(분산매의 헵탄 제

거)하여 도포막을 얻었다. 도포막을 롤 프레스로 후막화함으로써, 두께가 230 μ m인 고체 전해질 1과 일체화된 부극 시트를 제작하였다. 상기 고체 전해질 1과 일체화된 부극을 ϕ 16mm로 펀칭하여 부극 1을 제작하였다.

- [0452] [부극 2]
- [0453] 부극 1의 고체 전해질을 고체 전해질 2로 한 것 이외에는 마찬가지로 부극 2를 제작하였다.
- [0454] [고체 전해질 리튬 이차 전지 1의 제작]
- [0455] 상기 정극 1과 부극 1을 전지 케이스(규격 2032)에 수납하고, 전지 케이스를 밀폐함으로써, 직경 20mm, 두께 3.2mm의 코인형(폴 셀)의 고체 전해질 리튬 이차 전지 1을 제작하였다.
- [0456] [고체 전해질 리튬 이차 전지 2의 제작]
- [0457] 부극을 부극 2로 한 것 이외에는, 고체 전해질 리튬 이차 전지 1과 마찬가지로 고체 전해질 리튬 이차 전지 2를 제작하였다.
- [0458] [고체 전해질 리튬 이차 전지 3의 제작]
- [0459] 정극을 정극 2로 한 것 이외에는, 고체 전해질 리튬 이차 전지 1과 마찬가지로 고체 전해질 리튬 이차 전지 3을 제작하였다.
- [0460] [고체 전해질 리튬 이차 전지 4의 제작]
- [0461] 부극을 부극 2, 정극을 정극 2로 한 것 이외에는, 고체 전해질 리튬 이차 전지 1과 마찬가지로 고체 전해질 리튬 이차 전지 4를 제작하였다.
- [0462] <고체 전해질 리튬 이차 전지 1 내지 4의 평가>
- [0463] 본 실시 형태의 고체 전해질 리튬 이차 전지 1 내지 4는, 리튬 이차 전지를 조립하여, 충방전 시험함으로써 평가하였다.
- [0464] [충방전 평가: 충방전]
- [0465] 코인형의 고체 전해질 리튬 이차 전지 1 내지 4를 실온에서 10시간 정치함으로써 정극과 부극의 고체 전해질을 접합시켰다.
- [0466] 다음에 실온에 있어서 0.1mA로 4.2V까지 정전류 충전하고 나서 4.2V로 정전압 충전하는 정전류 정전압 충전을 50시간 행하였다. 1시간 방치 후의 전지 전압은 4.0V였다. 계속해서 0.1mA로 3.0V까지 방전(AI로부터 Li 방출)하는 정전류 방전을 행하였다. 1시간 후의 전지 전압은 3.6V였다.
- [0467] <고체 전해질 리튬 이차 전지 1 내지 4의 가열 후의 평가>
- [0468] 본 실시 형태의 고체 전해질 리튬 이차 전지 1 내지 4는, 리튬 이차 전지를 조립하여, 이하 가열 후, 충방전 시험함으로써 평가하였다.
- [0469] [가열 처리]
- [0470] 코인형의 고체 전해질 리튬 이차 전지 1 내지 4를 실온에서 10시간 정치 후, 150℃에서 5시간 정치하였다. 가열 처리는, 고체 전해질 리튬 이차 전지의 셋 다운 기능을 평가할 목적으로 실시하였다.
- [0471] [충방전 평가: 충방전]
- [0472] 다음에 실온에 있어서 0.1mA로 4.2V까지 정전류 충전하고 나서 4.2V로 정전압 충전하는 정전류 정전압 충전을 50시간 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다. 표 2 중, 충방전이 「가능」이란, 고체 전해질 리튬 이차 전지가 셋 다운 기능을 갖지 않지만 고온 보존 후에도 안전하게 충방전할 수 있는 것을 의미하고, 충방전이 「불가능」이란, 고체 전해질 리튬 이차 전지가 고온 보존에서 셋 다운 기능을 갖는 것을 의미한다. 고체 전해질 리튬 이차 전지 2 내지 4에 있어서, 1시간 방치 후의 전지 전압은 1.0 내지 2.0V를 표시하고 안정되지 않았다.
- [0473] 하기 표 2에 나타내는 바와 같이, 고체 전해질 리튬 이차 전지 1은, 고체 전해질과 알루미늄 부극이 일체화되어 있기 때문에, 고체 전해질과 알루미늄 부극 사이에서 어긋남이나 박리가 생기기 어렵고, 충방전이 가능하였다.
- [0474] 하기 표 2에 나타내는 바와 같이, 고체 전해질 리튬 이차 전지 2 내지 4는, 가열에 의해, 고체 전해질의 플로비즈(FB)가 고체 전해질의 리튬 이온 전도도를 저하시켰기 때문에, 셋 다운 기능이 발휘되고 전기 화학 반응의

진행이 정지되어, 충전을 할 수 없었다고 생각된다.

[0475] 이상의 점에서, 본 발명의 리튬 이차 전지용 적층체를 사용하면, 고온 내성이 있는 고체 전해질 리튬 이차 전지를 제조할 수 있는 것을 알 수 있었다. 이 효과로부터, 전지가 사용되는 용도나 환경에 따라, 전지 사양을 적절하게 변경하는 것이 가능함을 충분히 주인할 수 있다.

표 2

고체 전해질 전지	부극 FB 유무	정극 FB 유무	가열 없음 충방전	가열 후의 충방전
1	무	무	가능	가능
2	유	무	가능	불가능
3	무	유	가능	불가능
4	유	유	가능	불가능

[0476]

부호의 설명

[0477] 40, 50, 60, 70, 100: 적층체

41: 세라믹 세퍼레이터

42: 알루미늄 부극

43: 고체 전해질층

44: 정극

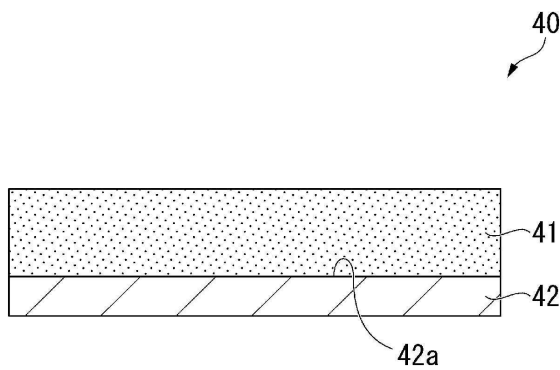
113, 123: 외부 단자

1000: 리튬 이차 전지

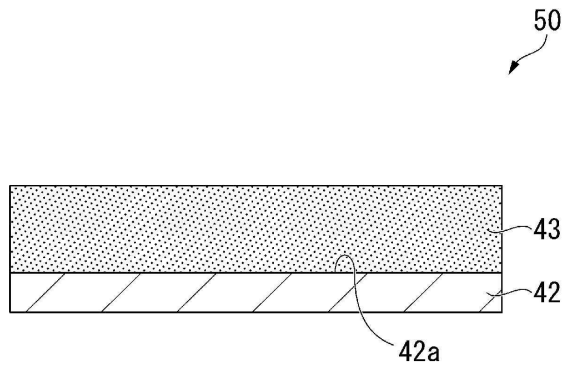
200: 외장체

도면

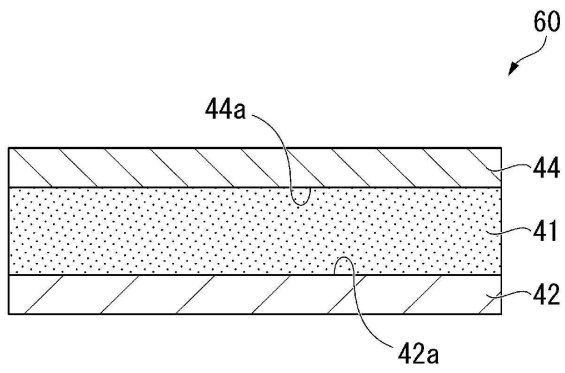
도면1



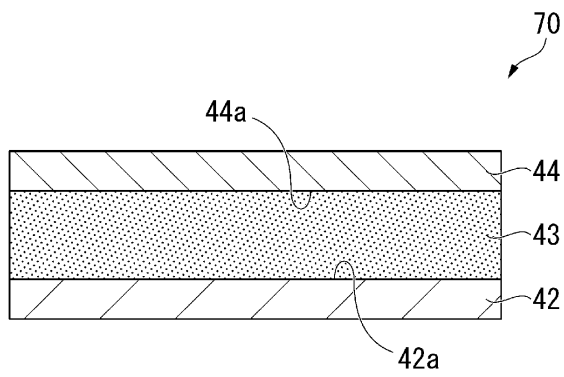
도면2



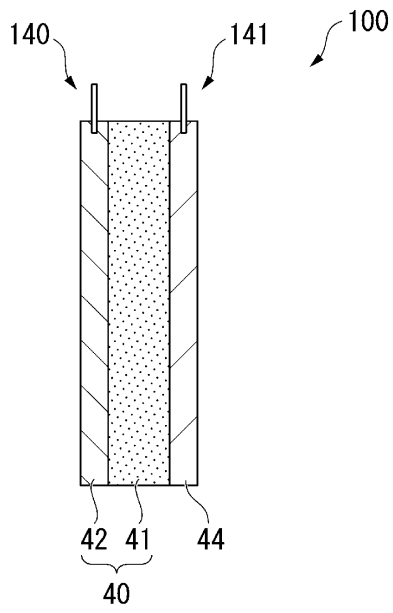
도면3



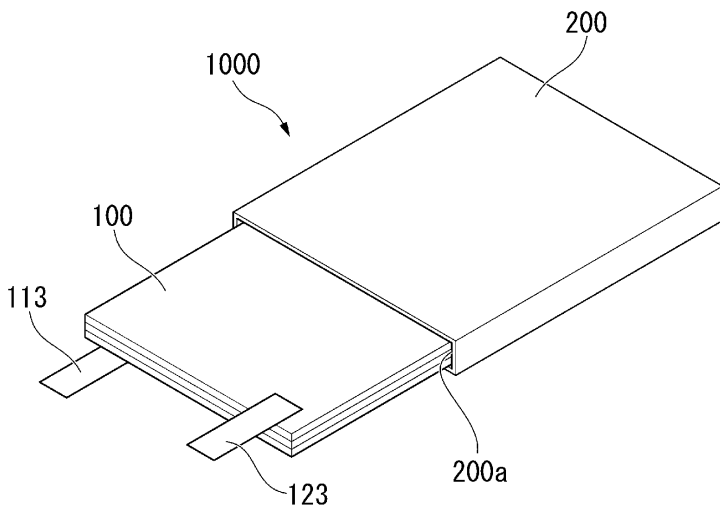
도면4



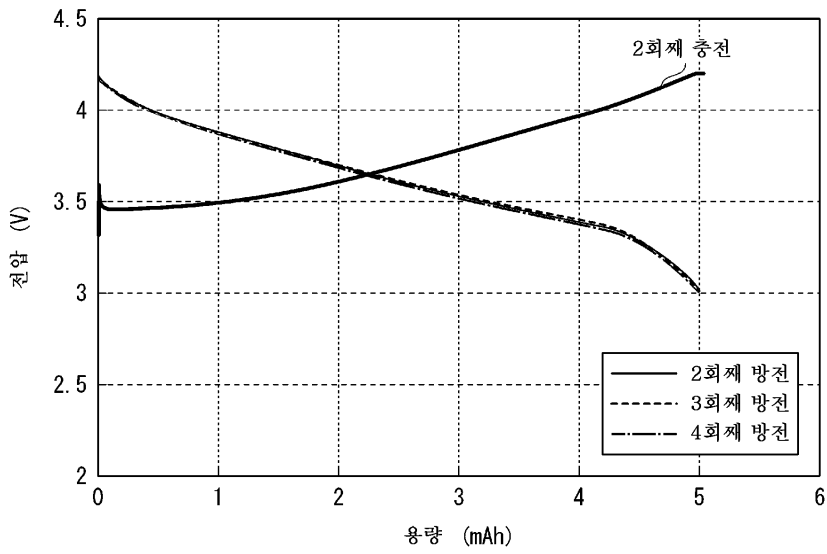
도면5



도면6



도면7



도면8

