



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115398703 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 25

(21) 申请号 202180026261.9

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22) 申请日 2021.04.07

专利代理师 张楠

(30) 优先权数据

2020-070385 2020.04.09 JP

(51) Int. Cl.

H01M 10/0585 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.29

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 4/46 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/014744 2021.04.07

H01M 10/0562 (2006.01)

H01M 50/434 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/206118 JA 2021.10.14

H01M 50/46 (2006.01)

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 山口泷太郎 松本慎吾 熊谷俊昭

松尾祥史

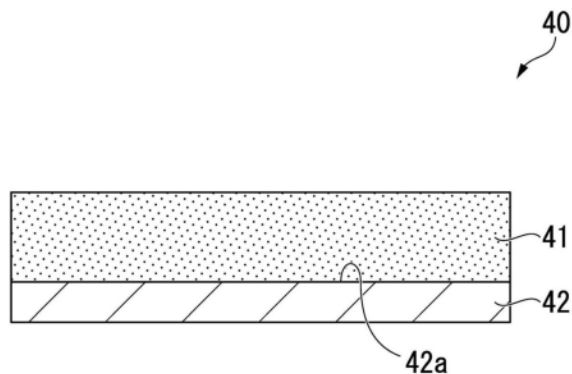
权利要求书1页 说明书25页 附图4页

(54) 发明名称

锂二次电池用层叠体

(57) 摘要

本发明涉及锂二次电池用层叠体,其具有能够对锂离子进行吸留和释放的金属负极、能够对锂离子进行吸留和释放的正极以及电解质,其中,上述金属负极由含铝金属构成,上述金属负极为板状,并且在上述金属负极的平面之中与上述正极相对置的面具有陶瓷隔膜或固体电解质层。



1. 一种锂二次电池用层叠体,其具有能够对锂离子进行吸留和释放的板状的铝负极以及与所述铝负极的主面中的一个层叠的陶瓷隔膜或固体电解质层。

2. 根据权利要求1所述的锂二次电池用层叠体,其中,所述铝负极与所述陶瓷隔膜或固体电解质层一体化。

3. 根据权利要求1或2所述的锂二次电池用层叠体,其是所述铝负极、所述陶瓷隔膜或所述固体电解质层以及能够对锂离子进行吸留和释放的板状的正极依次层叠而成的。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的锂二次电池用层叠体,其中,所述铝负极由非铝金属相分散于铝金属相的金属构成。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的锂二次电池用层叠体,其中,所述铝负极由下述浸渍条件的浸渍试验测定的平均腐蚀速度为0.2mm/年以下,

[浸渍条件]

浸渍液:使用乙酸作为pH调节剂调节至pH3的3.5%NaCl水溶液

浸渍温度:30°C

浸渍时间:72小时。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的锂二次电池用层叠体,其中,所述铝负极是维氏硬度为10Hv~70Hv。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的锂二次电池用层叠体,其中,所述铝负极为轧制材料,就通过背散射电子衍射法对所述铝负极的表面进行测定而得到的所述铝负极的轧制面与{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度为20°以下。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的锂二次电池用层叠体,其中,所述铝负极为轧制材料,就通过背散射电子衍射法对所述铝负极的表面进行测定而得到的所述铝负极的轧制方向与{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度为20°以下。

锂二次电池用层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及锂二次电池用层叠体。

[0002] 本申请基于2020年4月9日在日本申请的日本特愿2020-070385号主张优先权，在此援引其内容。

背景技术

[0003] 能够充电的锂二次电池不仅已经在手机用途、笔记本电脑用途等的小型电源中进行实用化，而且在汽车用途、电力储存用途等的中型或大型电源中也正在推进实用化。

[0004] 对于构成锂二次电池的负极进行了使用理论容量比作为现有负极材料的石墨更大的材料使电池性能提高的研究。作为这样的材料，与石墨同样地能够对例如锂离子进行吸留和释放的金属材料备受关注。

[0005] 作为由金属材料形成的负极的例子，例如专利文献1记载了由作为多孔质铝合金的包含硅或锡中的至少一种的二次电池用负极活性物质构成的负极。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:JP-A-2011-228058

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 在锂二次电池的充电过程和放电过程中，锂离子在电极中发生可逆性嵌入反应和脱嵌反应。例如，在使锂二次电池充电的情况下，锂离子由负极脱嵌，并且锂离子嵌入正极。另外，在使锂二次电池放电的情况下，锂离子由正极脱嵌，并且锂离子嵌入负极。

[0011] 就锂二次电池来说，已知正极、隔膜和负极交替层叠而成的层叠型的构成。隔膜是为了防止在正极与负极之间短路而设置的。随着锂二次电池的应用领域的扩展，要求锂离子能够顺畅地移动、使电池特性提高。

[0012] 本发明是鉴于上述情况而完成的，其目的在于：提供锂离子能够顺畅地移动、能够使锂二次电池的电池特性提高的锂二次电池用层叠体。

[0013] 用于解决问题的手段

[0014] 本发明包括以下的[1]~[7]。

[0015] [1]一种锂二次电池用层叠体，其具有能够对锂离子进行吸留和释放的板状的铝负极以及与上述铝负极的主面中的一个层叠的陶瓷隔膜或固体电解质层。

[0016] [2]根据[1]所述的锂二次电池用层叠体，其中，上述铝负极与上述陶瓷隔膜或固体电解质层一体化。

[0017] [3]根据[1]或[2]所述的锂二次电池用层叠体，其是上述铝负极、上述陶瓷隔膜或上述固体电解质层以及能够对锂离子进行吸留和释放的板状的正极依次层叠而成的。

[0018] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的锂二次电池用层叠体，其中，上述铝负极由非铝

金属相分散于铝金属相的金属构成。

[0019] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的锂二次电池用层叠体,其中,上述铝负极由下述浸渍条件的浸渍试验测定的平均腐蚀速度为0.2mm/年以下。

[0020] [浸渍条件]

[0021] 浸渍液:使用乙酸作为pH调节剂调节至pH3的3.5%NaCl水溶液

[0022] 浸渍温度:30℃

[0023] 浸渍时间:72小时。

[0024] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的锂二次电池用层叠体,其中,上述铝负极是维氏硬度为10Hv~70Hv。

[0025] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的锂二次电池用层叠体,其中,上述铝负极为轧制材料,就通过背散射电子衍射法对上述铝负极的表面进行测定而得到的上述铝负极的轧制面与垂直于{111}面的面所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度为20°以下。

[0026] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的锂二次电池用层叠体,其中,上述铝负极为轧制材料,就通过背散射电子衍射法对上述铝负极的表面进行测定而得到的上述铝负极的轧制方向与{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度为20°以下。

[0027] 本发明包括以下的[9]~[12]。

[0028] [9]一种锂二次电池用层叠体,其具有能够对锂离子进行吸留和释放的板状的铝负极以及与上述铝负极的主面中的一个层叠的陶瓷隔膜或固体电解质层,其中,上述铝负极为轧制材料,就通过背散射电子衍射法对上述铝负极的表面进行测定而得到的上述铝负极的轧制面与垂直于{111}面的面所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度为20°以下。

[0029] [10]一种锂二次电池用层叠体,其具有能够对锂离子进行吸留和释放的板状的铝负极以及与上述铝负极的主面中的一个层叠的陶瓷隔膜或固体电解质层,其中,上述铝负极为轧制材料,就通过背散射电子衍射法对上述铝负极的表面进行测定而得到的上述铝负极的轧制方向与{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度为20°以下。

[0030] [11]一种铝负极,其是能够对锂离子进行吸留和释放的铝负极,其中,上述铝负极为由含铝金属构成的轧制材料,就通过背散射电子衍射法对上述铝负极的表面进行测定而得到的上述铝负极的轧制面与垂直于{111}面的面所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度为20°以下。

[0031] [12]一种铝负极,其是能够对锂离子进行吸留和释放的铝负极,其中,上述铝负极为由含铝金属构成的轧制材料,就通过背散射电子衍射法对上述铝负极的表面进行测定而得到的上述铝负极的轧制方向与{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度为20°以下。

[0032] 本发明包括以下的[13]~[15]。

[0033] [13]根据[1]~[6]中任一项所述的锂二次电池用层叠体,其中,上述铝负极为轧制材料,就通过背散射电子衍射法对上述铝负极的表面进行测定而得到的上述铝负极的轧制面与{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度为20°以下。

[0034] [14]一种锂二次电池层叠体,其具有能够对锂离子进行吸留和释放的铝负极以及与上述铝负极的主面中的一个层叠的陶瓷隔膜或固体电解质层,其中,上述铝负极为轧制材料,就通过背散射电子衍射法对上述铝负极的表面进行测定而得到的上述铝负极的轧制面与{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度为20°以下。

[0035] [15]一种铝负极,其是能够对锂离子进行吸留和释放的铝负极,其中,上述铝负极为由含铝金属构成的轧制材料,就通过背散射电子衍射法对上述铝负极的表面进行测定而得到的上述铝负极的轧制面与{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度为20°以下。

[0036] 发明效果

[0037] 根据本发明,可提供锂离子能够顺畅地移动、能够使锂二次电池的电池特性提高的锂二次电池用层叠体。

附图说明

[0038] 图1是表示锂二次电池用层叠体的截面的一个例子的示意图。

[0039] 图2是表示锂二次电池用层叠体的截面的一个例子的示意图。

[0040] 图3是表示锂二次电池用层叠体的截面的一个例子的示意图。

[0041] 图4是表示锂二次电池用层叠体的截面的一个例子的示意图。

[0042] 图5是表示锂二次电池的一个例子的构成示意图。

[0043] 图6是表示锂二次电池的一个例子的构成示意图。

[0044] 图7是表示使用了实施例1的层叠体的锂二次电池的充放电曲线。

[0045] 图8是铝负极11~14的累积频度分布曲线。

具体实施方式

[0046] <锂二次电池用层叠体>

[0047] 对本实施方式的锂二次电池用层叠体进行说明。

[0048] 以下,参照附图对本实施方式的锂二次电池用层叠体进行说明。此外,就以下的全部附图来说,为了便于对附图进行观察而使各构成要素的尺寸、比率等适当不同。

[0049] 以下,有时将“锂二次电池用层叠体”记为“层叠体”。

[0050] [整体构成1]

[0051] 图1示出本实施方式的层叠体40。层叠体40具备铝负极42和陶瓷隔膜41。铝负极42为板状,其由能够对锂离子进行吸留和释放的含铝金属构成。

[0052] 就本实施方式来说,“板状”是指至少具有相对置的两个主面的三维形状。就“板状”的铝负极42来说,上述相对置的两个主面之间的间隔相当于铝负极42的厚度。

[0053] 铝负极42的厚度可以采用各种值。作为板状的铝负极42,包含具有易于弯曲、折弯

的挠性的薄膜形电极或不易弯曲、折弯的薄板形电极。

[0054] 铝负极42在两个主面中的一个面42a具备陶瓷隔膜41。陶瓷隔膜41一并具有将正极与负极电绝缘的作用和保持电解液的作用。

[0055] 就层叠体40来说,优选铝负极42与陶瓷隔膜41一体化。本说明书中,“一体化”是指铝负极42与陶瓷隔膜41在应变时成为一体进行运动。

[0056] 这样的层叠体40就算是因外力而发生了应变的情况下也不易在铝负极42与陶瓷隔膜41之间发生偏移、剥离。因此,例如就算是层叠体40发生了应变,也不会铝负极42与陶瓷隔膜41之间发生偏移,能够防止短路。

[0057] [整体构成2]

[0058] 图2示出本实施方式的层叠体50。层叠体50具备铝负极42和固体电解质层43。就层叠体50来说,优选铝负极42与固体电解质层43一体化。

[0059] 就铝负极42来说,其在两个主面之中的一个面42a具备固体电解质层43。

[0060] 层叠体50也有时是固体电解质层43起到隔膜的作用,在这种情况下还有可能在制造锂二次电池时不需要隔膜。

[0061] [整体构成3]

[0062] 图3示出本实施方式的层叠体60。层叠体60是铝负极42、陶瓷隔膜41和正极44依次层叠。

[0063] 正极44由能够对锂离子进行吸留和释放的材料构成。正极44为板状。层叠体60在正极44之中与铝负极42相对置的面44a具备陶瓷隔膜41。

[0064] 就层叠体60来说,优选铝负极42与陶瓷隔膜41一体化。另外,也可以正极44与陶瓷隔膜41一体化。

[0065] [整体构成4]

[0066] 图4示出本实施方式的层叠体70。层叠体70是铝负极42、固体电解质层43和正极44依次层叠。就层叠体70来说,优选铝负极42与固体电解质层43一体化。

[0067] 层叠体70在正极44之中与铝负极42相对置的面44a具备固体电解质层43。

[0068] 《铝负极》

[0069] 铝负极优选由含铝金属构成。

[0070] 铝负极优选是下述进行说明的铝负极1~4。

[0071] [铝负极1]

[0072] 铝负极1为由含铝金属构成。含铝金属作为负极活性物质起作用。

[0073] 就铝负极1的含铝金属来说,非铝金属相分散地存在于铝金属相。

[0074] 就本实施方式来说,非铝金属相是指不包含铝的金属相。

[0075] 非铝金属相优选由包含选自Si、Ge、Sn、Ag、Sb、Bi、In和Mg中的一种以上的非铝金属化合物构成。

[0076] 非铝金属相更优选由包含选自Si、Ge、Sn、Ag、Sb、Bi和In中的一种以上的非铝金属化合物构成。

[0077] 非铝金属相优选由非铝金属化合物颗粒构成。

[0078] 就构成非铝金属相的非铝金属化合物来说,锂的吸留量非常大。因此,就非铝金属化合物来说,嵌入锂时的体积膨胀和脱嵌锂时的体积收缩大。由于膨胀和收缩而发生的应

变发展成非铝金属化合物颗粒的断裂,发生非铝金属化合物颗粒变小的微细化。作为负极活性物质起作用的非铝金属化合物在充电和放电时微细化,成为缩短循环寿命的原因。

[0079] 铝负极1是非铝金属相分散地存在于铝金属相的金属。换言之,非铝金属化合物颗粒被能够与锂形成合金的铝覆盖。在非铝金属化合物颗粒被铝覆盖的情况下,非铝金属化合物颗粒由于变得不易断裂而不易微细化。由此,就算是反复进行了锂二次电池的充电和放电的情况下,也容易维持初始的放电容量。即,能够使锂二次电池的放电容量维持率良好。

[0080] 就铝负极1来说,非铝金属相的含有率相对于铝金属相与非铝金属相的总量优选为0.01质量%~8质量%。非铝金属相的含有率的下限值优选为0.02质量%,更优选为0.05质量%,特别优选为0.1质量%。

[0081] 非铝金属相的含有率的上限值优选为7质量%,更优选为6质量%,特别优选为5质量%。

[0082] 上述上限值和下限值可以任意组合。作为组合的例子,非铝金属相的含有率可列举出0.02质量%~7质量%、0.05质量%~6质量%、0.1质量%~5质量%。

[0083] 在非铝金属相的含有率为上述下限值以上的情况下,能够充分地确保可有助于吸留锂的除了铝以外的金属或金属化合物。另外,在非铝金属相的含有率为上述上限值以下的情况下,铝金属相中的非铝金属相的分散状态容易变得良好。此外,在非铝金属相的含有率为上述上限值以下的情况下,轧制易于变得容易。

[0084] 另外,非铝金属相也可以包含除了Si、Ge、Sn、Ag、Sb、Bi、In和Mg以外的任选金属。作为任选金属的例子,可列举出Mn、Zn、Ni等。

[0085] 铝负极1优选为Al-Si的二元系合金、Al-Si-Mn的三元系合金。在为三元系合金的情况下,优选各金属均匀固溶。

[0086] 此外,在非铝金属相为Si的情况下,可以进一步包含Sr来促进非金属铝相微细化。作为添加Sr来促进Si微细化的方法,可以使用轻金属第37卷第2号1987年第146-152页所述的方法。

[0087] 铝负极1优选的是:就由下述图像获取条件得到的二值化图像来说,相当于非铝金属相的面积的比例相对于相当于上述铝金属相的面积与相当于上述非铝金属相的面积之总计为10%以下。

[0088] • 图像获取条件

[0089] 将铝负极1轧制成厚度为0.5mm的箔。与轧制方向垂直地切断箔,以1.0质量%的氢氧化钠水溶液对切断面进行蚀刻。铝金属相与非铝金属相对于氢氧化钠的溶解度是不同的。因此,通过进行蚀刻,在露出于切断面的相当于非铝相金属相的部分和相当于铝金属相的部分,由于溶解性的差异而形成凹凸的高低差。具体来说,相当于铝金属相的部分成为凸部,相当于非铝金属相的部分成为凹部。在切断面形成凹凸的高低差的情况下,后述的显微镜观察之时对比度变得清晰。

[0090] 接着,获取切断面的截面图像,对截面图像进行图像处理来得到将相当于铝金属相的凸部和相当于非铝金属相的凹部分别变换成黑色或白色的二值化图像。凹部面积相当于非铝金属相的面积。凸部面积相当于铝金属相的面积。

[0091] 截面图像例如可以使用金相显微镜来获取。就本实施方式来说,获取倍率为200倍

~500倍的金相显微镜图像。另外,就显微镜观察来说,在还包括大小为 $1\mu\text{m}$ 以下的对象物来进行观察的情况下,例如使用扫描型电子显微镜(SEM)来进行观察。此时,获取倍率为100倍~10000倍的SEM图像。

[0092] 作为金相显微镜,例如可以使用Nikon EPIPHOT 300。

[0093] 将所得到的上述倍率的SEM图像或金相显微镜图像导入计算机,使用图像分析软件进行二值化处理。二值化处理是以图像中的最大亮度和最小亮度的中间值进行二值化的处理。通过二值化处理,例如可以得到使相当于铝金属相的部分为白、相当于非铝金属相的部分为黑的二值化图像。

[0094] 图像分析软件可以适当选择能够进行上述二值化处理的软件。具体来说,图像分析软件可以使用Image J、Photoshop或Image Pro Plus等。

[0095] 就二值化图像来说,以相当于铝金属相的面积为 S_1 ,以相当于非铝金属相的面积为 S_2 。

[0096] S_2 与 S_1 和 S_2 的总计之比例($S_2/[S_1+S_2]$) $\times 100$ (%)优选为10%以下,更优选为6%以下,特别优选为3%以下。

[0097] 在 S_2 的比例为上述上限值以下的情况下,由于非铝金属化合物被铝充分地覆盖,因此非铝金属化合物变得更不易断裂。因而,就算是反复进行了锂二次电池的充电和放电的情况下也容易维持初始的放电容量。

[0098] (分散状态)

[0099] 就铝负极1来说,非铝金属相分散地存在于铝金属相。在此,“非铝金属相分散地存在于铝金属相”是指非铝金属化合物相存在于铝金属母相之中的状态。

[0100] 例如,在以对厚度为 0.5mm 的箔状的铝负极1的截面进行了观察时所观察到的被相当于非铝金属化合物相的凹部的的外周包围的形状作为一个颗粒的圆的情况下,所观察到的圆的个数优选一并满足下述的条件(1)和条件(2)。

[0101] 条件(1):圆的直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小于 $100\mu\text{m}$ 的非铝金属化合物相的个数密度是 1000 个/ mm^2 以下。

[0102] 条件(2):圆的直径为 $100\mu\text{m}$ 以上的非铝金属化合物相的个数密度是 25 个/ mm^2 以下。

[0103] 相当于非铝金属化合物的凹部的圆的直径通过下述方法得到。

[0104] 首先,由例如SEM图像照片、金相显微镜图像得到相当于非铝金属化合物的凹部的圆的投影图像。就所得到的圆的投影图像来说,以从固定方向引出来的平行线夹着时的平行线之间的距离(定向直径)作为相当于非铝金属化合物的凹部的圆的直径。

[0105] 另外,“个数密度”是指在SEM照片和金相显微镜照片中存在于每单位面积的相当于非铝金属化合物的圆的个数的密度。

[0106] (铝负极1的制造方法)

[0107] 铝负极1优选通过包括合金的铸造工序和轧制工序的制造方法来制造。

[0108] • 合金的铸造工序

[0109] 在进行铸造的情况下,首先向铝或高纯度铝添加规定量的构成非铝金属相的金属,得到混合物1。高纯度铝通过后述的方法得到。接着,以 $680^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 熔融混合物1,得到铝与金属的合金熔液1。

[0110] 构成铝相的铝可以使用纯度为99.9质量%以上的铝、纯度为99.99质量%以上的高纯度铝等。

[0111] 构成非铝金属相的金属为选自Si、Ge、Sn、Ag、Sb、Bi、In和Mg中的一种以上。构成非铝金属相的金属例如可以使用纯度为99.999质量%以上的高纯度硅。

[0112] 合金熔液1优选进行去除气体、非金属夹杂物而使之洁净的处理。

[0113] 作为使之洁净的处理,例如可以列举添加熔剂、吹入不活泼气体、氯气的处理、铝熔液的真空处理。

[0114] 真空处理例如以700℃~800℃在真空度为0.1Pa~100Pa的条件下进行1小时~10小时。

[0115] 经真空处理等进行了洁净的合金熔液1通常通过铸型来铸造,成为铸锭。铸型使用加热到50℃~200℃的铁制的铸型、石墨制的铸型。

[0116] 铝负极1可以通过向铸型流入680℃~800℃的合金熔液1的方法来铸造。另外,还可以通过半连续铸造来得到铸锭。

[0117] • 轧制工序

[0118] 所得到的合金的铸锭可以直接进行切削加工而用于铝负极1。就本实施方式来说,优选对铸锭实施轧制加工、挤压加工或锻造加工等而制成板状。就本实施方式来说,更优选通过轧制加工而制成板状。

[0119] 铸锭的轧制工序例如为进行热轧和冷轧而将铸锭加工成板状的工序。

[0120] 就热轧来说,例如以温度为350℃~550℃、每一次轧制的加工率为2%~30%的条件对铸锭反复进行至使铝铸锭成为目标厚度。

[0121] 在此,“加工率”是指进行了轧制时的厚度的变化的比例。例如,在将厚度为1mm的板制成厚度为0.7mm的情况下,加工率为30%。

[0122] 热轧之后,根据需要可以在冷轧之前进行中间退火处理。中间退火处理例如通过下述方式进行:对热轧后的板材进行加热而使之升温,之后放冷。

[0123] 中间退火处理中的升温工序只要是升温至例如350℃~550℃的温度就行。另外,升温工序也可以将例如350℃~550℃的温度保持1小时~5小时左右。

[0124] 中间退火处理中的放冷工序还可以在升温后立即放冷。放冷工序优选放冷至20℃左右。

[0125] 放冷工序只要根据所期望的非铝金属相的大小适当调节就行。在通过急速地放冷实施放冷工序的情况下,有非铝金属相变小的倾向。另一方面,在以缓慢的冷却速度实施放冷工序的情况下,构成非铝金属相的的金属的晶体结构容易生长。

[0126] 冷轧优选以低于铝的再结晶温度的温度实施。另外,优选以使每一次轧制的轧制率为1%~20%的条件反复轧制至铝铸锭成为目标厚度。冷轧的温度只要是将被轧制加工的金属的温度调节至10℃~80℃就行。

[0127] 可以在冷轧后进一步进行热处理。通过进行热处理,非铝金属的晶体结构生长,能够使非铝金属相的含有率增加。

[0128] 冷轧后的热处理只要在大气气氛下、氮气氛下或真空气氛下等实施就行。

[0129] 通过热处理能够使加工硬化后的板材软质化。

[0130] 通过对热处理温度和热处理时间进行调节,能够将强度、导电率等物性调节至所

期望的范围。

[0131] 作为热处理条件,例如可列举出以300℃~400℃的温度热处理3小时~10小时的条件。

[0132] 就本实施方式来说,铝负极1为板状。

[0133] 铝负极1的厚度优选为5μm以上,更优选为6μm以上,进一步优选为7μm以上。另外,优选为200μm以下,更优选为190μm以下,进一步优选为180μm以下。

[0134] 铝负极1的厚度的上述上限值和下限值可以任意组合。铝负极1的厚度优选为5μm~200μm。

[0135] 铝负极1的厚度只要使用测厚仪或游标卡尺来测定就行。

[0136] • 铝的高纯度化方法

[0137] 在使用高纯度铝作为铝负极的材料或合金的材料的情况下,例如可以例示出偏析法和三层电解法作为使铝高纯度化的精炼方法。

[0138] 偏析法是利用了铝熔液凝固时的偏析现象的纯化法,多种方法正被实用化。作为偏析法的一个方式,存在下述方法:向容器之中注入熔液铝,一边使容器转动一边对上部的熔液铝进行加热、搅拌,并且使精炼铝自底部凝固。通过偏析法,能够得到纯度为99.99质量%以上的高纯度铝。

[0139] 三层电解法是使铝高纯度化的电解法。作为三层电解法的一个方式,存在下述方法:首先,向Al-Cu合金层投入纯度较低的铝等(例如纯度为99.9质量%以下的JIS-H2102的特一种程度的等级)。之后,以熔融状态作为阳极,在其上配置例如包含氟化铝和氟化钡等的电解浴,使高纯度的铝析出于阴极。

[0140] 通过三层电解法能够得到纯度为99.999质量%以上的高纯度铝。

[0141] 使铝高纯度化的方法不限于偏析法、三层电解法,也可以是区熔精炼法、超高真空熔解精炼法等已知的其他方法。

[0142] [铝负极2]

[0143] 铝负极2为含铝金属。铝负极2满足由下述浸渍条件的浸渍试验测定的平均腐蚀速度为0.2mm/年以下。

[0144] (浸渍条件)

[0145] 将含铝金属制成了尺寸为纵40mm、横40mm、厚0.5mm的试验用金属片。

[0146] 使试验用金属片浸渍于使用乙酸作为pH调节剂并调节至pH3的3.5%NaCl水溶液,72小时后取出试验用金属片。就浸渍温度来说,将液温设定为30℃。

[0147] 就腐蚀度来说,将相对于1mm²试验用金属片表面积的每天的腐蚀失重以mg数来表示。即,腐蚀度由下述式算出。质量的测定使用精密天平。

[0148] 腐蚀度 = (试验用金属片的浸渍前的质量(mg) - 试验用金属片的浸渍后的质量(mg)) / (试验用金属片的表面积(mm²) × 试验天数(天))

[0149] 根据下述方法,由所得到的腐蚀度算出腐蚀速度。

[0150] 腐蚀速度(mm/年) = [腐蚀度 × 365] / 试验片的密度(g/cm³)

[0151] 此外,在浸渍于调节至pH3的3.5%NaCl水溶液之前,可以通过乙醇等对试验用金属片进行清洗。

[0152] 铝负极2优选由下述组成式(1)表示的含铝金属形成。

[0153] $Al_x M_y^1 M_z^2$ (1)

[0154] (式(1)中, M^1 为选自Mg、Ni、Mn、Zn、Cd、Pb中的一种以上。 M^2 为不可避免的杂质。 0 质量% $\leq y \leq 8$ 质量%, $[x/(x+z)] \geq 99.9$ 质量%。)

[0155] • M^1

[0156] 式(1)中, M^1 更优选为选自Mg、Ni、Mn、Zn中的一种以上的元素。

[0157] • y

[0158] 式(1)中, y 优选满足 0.1 质量% $\leq y \leq 8.0$ 质量%, 更优选为 0.5 质量% $\leq y \leq 7.0$ 质量%, 特别优选为 0.7 质量% $\leq y \leq 6.0$ 质量%。

[0159] 在 y 的范围为上述下限值以上的情况下, 能够将平均腐蚀速度控制在上述范围内。另外, 在 y 的范围为上述上限值以下的情况下, 能够在铸造时的轧制工序之际不发生断裂地进行轧制。

[0160] • M^2

[0161] 式(1)中, M^2 为在高纯度铝的精炼工序中不可避免地混入的制造残渣等不可避免的杂质, 具体来说除了铝和 M^1 以外的金属成分。作为不可避免的杂质, 可以列举出铁、铜。

[0162] 式(1)中, z 为 0.1 质量%以下, 优选为 0.05 质量%以下, 进一步优选为 0.01 质量%以下。

[0163] 式(1)中, $[x/(x+z)]$ 优选为 99.95% 以上, 更优选为 99.99% 以上, 特别优选为 99.995% 以上。铝负极2包含 $[x/(x+z)]$ 为上述下限值以上的纯度高的铝。使铝高纯度化的精炼方法将会在后面叙述。

[0164] 有时将由式(1)表示的含铝金属之中 $y=0$ 的那些记为高纯度铝。有时将由式(1)表示的含铝金属之中 y 超过 0 的那些记为高纯度铝合金。

[0165] 作为由组成式(1)表示的铝负极2, 优选下述(1)~(5)中任一项的高纯度铝或高纯度铝合金。

[0166] (1) 高纯度铝-镁合金1

[0167] 其是纯度为 99.999% 的铝与镁的合金。含铝金属总量中的镁的含有率为 0.1 质量%~ 4.0 质量%。平均腐蚀速度为 0.04 mm/年~ 0.06 mm/年。

[0168] (2) 高纯度铝-镁合金2

[0169] 其是纯度为 99.9% 的铝与镁的合金。含铝金属总量中的镁的含有率为 0.1 质量%~ 1.0 质量%。平均腐蚀速度为 0.1 mm/年~ 0.14 mm/年。

[0170] (3) 高纯度铝-镍合金

[0171] 其是纯度为 99.999% 的铝与镍的合金。含铝金属总量中的镍的含有率为 0.1 质量%~ 1.0 质量%。平均腐蚀速度为 0.1 mm/年~ 0.14 mm/年。

[0172] (4) 高纯度铝-锰-镁合金

[0173] 其是纯度为 99.99% 的铝与锰和镁的合金。含铝金属总量中的锰与镁的总含有率为 1.0 质量%~ 2.0 质量%。平均腐蚀速度为 0.03 mm/年~ 0.05 mm/年。

[0174] (5) 高纯度铝

[0175] 其是纯度为 99.999% 的铝。平均腐蚀速度为 0.05 mm/年。

[0176] (铝负极2的制造方法)

[0177] 铝负极2的制造方法分成制造方法1和制造方法2来进行说明。制造方法1是铝负极

2为高纯度铝时的制造方法。制造方法2是铝负极2为高纯度铝合金时的制造方法。

[0178] 制造方法1和制造方法2首先使铝高纯度化。作为使铝高纯度化的方法,可列举出在上述(铝负极1的制造方法)中进行了说明的铝的高纯度化方法。

[0179] 就算是通过铝的高纯度化方法进行了高纯度化的情况下,有时也会混合制造残渣等杂质。就制造方法1和制造方法2来说,例如铝中所含的铁和铜的总含有率优选为100ppm以下,更优选为80ppm以下,进一步优选为50ppm以下。

[0180] • 制造方法1

[0181] 制造方法1优选包括高纯度铝的铸造工序和轧制工序。

[0182] • • 铸造工序

[0183] 对通过上述方法进行了高纯度化的铝进行铸造,能够得到适合轧制的形状的铝铸锭。

[0184] 在进行铸造的情况下,例如以约680℃~800℃熔融高纯度铝,得到铝熔液。

[0185] 铝熔液优选进行去除气体、非金属夹杂物而使之洁净的处理。作为使之洁净的处理,可列举出与在铝负极1中进行了说明的使之洁净的处理相同的方法。

[0186] 洁净后的铝熔液通过使用铸型进行铸造,成为铸锭。

[0187] 作为铸型,使用加热至50℃~200℃的铁制铸型、石墨制铸型。铝负极2可以通过向铸型流入680℃~800℃的铝熔液的方法来铸造。另外,也可以通过半连续铸造得到铸锭。

[0188] • • 轧制工序

[0189] 所得到的铝的铸锭可以直接进行切削加工而用于铝负极2。优选对铝的铸锭实施轧制加工、挤压加工或锻造加工等而制成板材。另外,更优选进行轧制加工。

[0190] 轧制工序可以通过与在铝负极1的制造方法中进行了说明的轧制工序相同的方法来进行实施。

[0191] • 制造方法2

[0192] 制造方法2优选包括高纯度铝合金的铸造工序和轧制工序。

[0193] • • 铸造工序

[0194] 在进行铸造的情况下,首先向高纯度铝添加规定量的金属元素,得到混合物2。接着,以680℃~800℃熔融混合物2,得到铝与金属的合金熔液2。

[0195] 所添加的金属元素优选选自Mg、Ni、Mn、Zn、Cd、Pb中的一种以上。包括所添加的这些元素在内的金属优选纯度为99质量%以上。

[0196] 除了使用合金熔液2以外,通过与铝负极1的制造方法中的铸造工序相同的方法得到高纯度铝合金铸锭。

[0197] • • 轧制工序

[0198] 通过与上述制造方法1相同的方法来进行轧制工序。

[0199] 铝负极2的厚度优选为5μm以上,更优选为6μm以上,进一步优选为7μm以上。另外,优选为200μm以下,更优选为190μm以下,进一步优选为180μm以下。

[0200] 铝负极2的厚度的上述上限值和下限值可以任意组合。铝负极2的厚度优选为5μm~200μm。

[0201] [铝负极3]

[0202] 铝负极3为含铝金属。

[0203] 铝负极3的维氏硬度优选为10HV~70HV,更优选为20HV~70HV,进一步优选为30HV~70HV,特别优选为35HV~55HV。

[0204] 在铝负极3吸留锂的情况下,有时在构成铝负极的金属的晶体结构中发生应变。

[0205] 在维氏硬度为上述上限值以下的情况下,推测能够在铝负极3吸留了锂之际缓和晶体结构的应变而能够维持晶体结构。因此,使用了铝负极3的锂二次电池就算是反复进行了充电和放电的情况下也能够维持放电容量。

[0206] 维氏硬度使用由下述方法测得的值。

[0207] [测定方法]

[0208] 作为铝负极3的硬度的指标,使用显微维氏硬度计来测定维氏硬度(HV0.05)。

[0209] 维氏硬度是根据JIS Z2244:2009“维氏硬度试验-试验方法”测定的值。就维氏硬度的测定来说,对铝负极3将正四棱锥的金刚石压头压入试验片的表面,解除了其试验力,然后由残留于表面的凹坑的对角线长度算出。

[0210] 上述标准中规定了根据试验力来改变硬度符号。就本实施方式来说,例如是试验力为0.05kgf(=0.4903N)时的显微维氏硬度HV0.05。

[0211] [铝负极4]

[0212] 铝负极4为由含铝金属构成的轧制材料。

[0213] 就通过EBSD法对铝负极4的表面进行测定而得到的铝负极4的轧制面与{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说,在将整体设定为100%的情况下,从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度为20°以下。

[0214] EBSD法是背散射电子衍射法(Electron Back Scattered Diffraction Pattern)。

[0215] 本说明书中,“轧制面与母材中所含的金属晶体的{111}面的法线所成的角度”是指轧制面中的{111}面的法线的射影与{111}面的法线之间的角度,设定为90°以下的角度。在轧制面与{111}面的法线平行的情况下,不会产生上述所成的角。此时,所成的角为0°。

[0216] 本说明书中,“轧制面与垂直于{111}面的面所成的角度”如下定义。

[0217] 就轧制面 α 与垂直于{111}面的面 β 所成的角度来说,引出从两平面 α 、 β 的交线 l 上的任意点 O 通过并且在轧制面 α 上和垂直于{111}面的面 β 上分别与交线 l 垂直的直线 l_α 、 l_β 。以直线 l_α 、 l_β 所成的角度为轧制面 α 与垂直于{111}面的面 β 所成的角度。

[0218] 本说明书中,“角度的绝对值”是指以 $\pm 180^\circ$ 标记表示了角度时的绝对值。

[0219] 就通过EBSD法对铝负极4的表面进行测定而得到的铝负极4的轧制方向与{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说,在将整体设定为100%的情况下,从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度优选为20°以下。

[0220] (EBSD法)

[0221] EBSD法常被用作对晶体织构的取向分布进行分析的方法。通常,EBSD法以将背散射电子衍射法搭载于扫描型电子显微镜的形式来使用。

[0222] 作为扫描型电子显微镜,例如可以使用日本电子株式会社制的JSM-7900F。

[0223] 作为背散射电子衍射检测器,例如可以使用牛津仪器株式会社制的Symmetry。

[0224] 当使用EBSD法时,为了获取铝负极4的表面上的清晰的背散射电子衍射图像,优选首先去除形成于铝负极4的表面的覆膜。

[0225] 作为去除表面的覆膜的方法,例如可以使用基于使用了酸等的化学蚀刻、使用了氩离子等的离子蚀刻的方法。

[0226] 另外,还可以通过抛光研磨等机械研磨去除表面的覆膜。

[0227] 从防止因去除铝负极4的表面的覆膜而导致晶体织构变质的观点考虑,优选通过平面氩离子铣法去除表面的覆膜的方法,平面氩离子铣法是通过铝负极4的表面倾斜地照射氩离子束、使氩离子束的中心与试样旋转的中心偏心而对广范围进行加工。

[0228] 在通过离子铣法去除铝负极4的表面的覆膜的情况下,例如可以使用日本电子株式会社制的IB-19520CCP。

[0229] 在去除了表面的覆膜之后,对铝负极4的表面照射电子束。之后,以装置读取背散射电子的衍射图案。将所得到的衍射图案导入计算机,一边同时实施晶体取向分析一边去对铝负极4的表面进行扫描。由此,可以在各测定点进行晶体的指标化来求出晶体取向。将各测定点处所算出的晶体取向记录于计算机。

[0230] 优选与铝负极4的晶体组织尺寸相对应地以像素尺寸为 $3\mu\text{m}$ 以下进行测定,更优选以 $1\mu\text{m}$ 以下进行测定。另外,就分析区域来说,考虑到晶体织构因场所而导致的偏差,优选对 10mm^2 以上的区域进行分析。

[0231] 由计算机中所记录各测定点处的晶体取向信息,得到铝负极4的轧制面与含铝金属的晶体的 $\{111\}$ 面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线。

[0232] 可判断角度越小则取向性越高。铝负极4就所得到的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度优选为 20° 以下,更优选为 15° 以下,进一步优选为 12° 以下。

[0233] 另外,由计算机中所记录各测定点处的晶体取向信息,得到铝负极4的轧制方向与含铝金属的晶体的 $\{111\}$ 面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线。

[0234] 可判断角度越小则取向性越高。铝负极4就所得到的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度优选为 20° 以下,更优选为 15° 以下,进一步优选为 12° 以下。

[0235] 在从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度为上述上限值以下的情况下,认为含铝金属的晶体的 $\{111\}$ 面以与铝负极4的轧制面垂直的形态取向。在为这样的取向的情况下,成为适合于脱嵌和嵌入锂的晶面的取向。另外,推测成为容易顺应于脱嵌和嵌入锂时所产生的体积变化的晶体织构。因此,在使用铝负极4的情况下,能够使锂二次电池的放电容量维持率提高。

[0236] 铝负极1也可以具备铝负极2的性质。

[0237] 具体来说,铝负极1优选由上述浸渍条件的浸渍试验测定的平均腐蚀速度满足 $0.2\text{mm}/\text{年}$ 以下。

[0238] 铝负极1也可以具备铝负极3的性质。

[0239] 具体来说,铝负极1优选维氏硬度为 $10\text{HV}\sim 70\text{HV}$ 。

[0240] 铝负极1也可以具备铝负极4的性质。

[0241] 具体来说,铝负极1优选为轧制材料,就通过背散射电子衍射法对铝负极的表面进行测定而得到的铝负极的轧制面与 $\{111\}$ 面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度满足

20°以下。

[0242] 铝负极1也可以具备铝负极4的性质。

[0243] 具体来说,铝负极1优选为轧制材料,就通过背散射电子衍射法对铝负极的表面进行测定而得到的铝负极的轧制方向与{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度满足20°以下。

[0244] 铝负极1也可以具备铝负极2和铝负极3的性质。

[0245] 具体来说,铝负极1优选由上述浸渍条件的浸渍试验测定的平均腐蚀速度满足0.2mm/年以下、维氏硬度满足10HV~70HV。

[0246] 铝负极2也可以具备铝负极3的性质。

[0247] 具体来说,铝负极2优选维氏硬度满足10HV~70HV。

[0248] 铝负极1也可以具备铝负极2、铝负极3和铝负极4的性质。

[0249] 具体来说,铝负极1优选由上述浸渍条件的浸渍试验测定的平均腐蚀速度满足0.2mm/年以下、维氏硬度满足10HV~70HV、铝负极1为轧制材料、就通过背散射电子衍射法对铝负极的表面进行测定而得到的铝负极的轧制面与{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度满足20°以下。

[0250] 铝负极1也可以具备铝负极2、铝负极3和铝负极4的性质。

[0251] 具体来说,铝负极1优选由上述浸渍条件的浸渍试验测定的平均腐蚀速度满足0.2mm/年以下、维氏硬度满足10HV~70HV、铝负极1为轧制材料、就通过背散射电子衍射法对铝负极的表面进行测定而得到的铝负极的轧制方向与{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度满足20°以下。

[0252] 铝负极2也可以具备铝负极3和铝负极4的性质。

[0253] 具体来说,铝负极2优选维氏硬度满足10HV~70HV、铝负极1为轧制材料、就通过背散射电子衍射法对铝负极的表面进行测定而得到的铝负极的轧制面与{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度满足20°以下。

[0254] 铝负极2也可以具备铝负极3和铝负极4的性质。

[0255] 具体来说,铝负极2优选维氏硬度满足10HV~70HV、铝负极1为轧制材料、就通过背散射电子衍射法对铝负极的表面进行测定而得到的铝负极的轧制方向与{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线来说在将整体设定为100%的情况下从低角度侧起累积频度成为50%以上的角度满足20°以下。

[0256] [铝负极的成分分析]

[0257] 铝负极的成分分析可以使用发射光谱分析装置来进行。由此,可以对含铝金属中的金属元素的量进行定量。

[0258] 作为发射光谱分析装置,例如可以使用型号:ARL-4460、特莫费希尔科学公司制。此外,金属元素可以通过辉光放电质量分析装置进行更精密的定量。

[0259] (负极集电体)

[0260] 在铝负极使用负极集电体的情况下,负极集电体的材料可以列举出以Cu、Ni、不锈钢等金属材料为形成材料的带状的部件。其中,从不易与锂形成合金、容易加工这样的观点考虑,优选以Cu为形成材料并加工成薄膜状的材料。

[0261] 作为使负极合剂担载于这样的负极集电体的方法,可以列举出:基于加压成型的方法、使用溶剂等进行糊化并涂布在负极集电体上、干燥后压制压接的方法。

[0262] 《陶瓷隔膜》

[0263] 陶瓷隔膜41为陶瓷制的微多孔膜。

[0264] 陶瓷隔膜41中所含的陶瓷优选为选自MgO、Al₂O₃、ZrO₂、SiC、Si₃N₄、AlN和堇青石中的至少一种,更优选为选自MgO、Al₂O₃和ZrO₂中的至少一种。

[0265] 陶瓷隔膜41也可以包含聚乙烯珠或聚丙烯珠。此时,在成为高温状态的情况下能够给陶瓷隔膜赋予关闭功能。关闭功能是指在高温状态下由于构成隔膜的成分发生熔融而堵塞锂离子的移动路径、停止充放电的功能。

[0266] 作为聚乙烯珠,例如可以使用住友精化株式会社制的FLO-BEADS CL、FLO-BEADS HE、FLO-THENE UF。作为聚丙烯珠,例如可以使用住友精化株式会社制的FLO-BEADS RP。

[0267] 聚乙烯珠或聚丙烯珠的中位直径优选满足10μm~20μm。

[0268] 陶瓷隔膜总量中的聚乙烯珠或聚丙烯珠的含有比例优选为1%以上且小于10%,更优选为2%~5%。

[0269] 发挥关闭功能的温度可以根据聚乙烯珠或聚丙烯珠的种类适当调节。

[0270] 陶瓷隔膜的厚度优选为3μm~40μm,更优选为5μm~35μm,进一步优选为10μm~30μm。

[0271] 隔膜为了在使用电池时(充放电时)使电解质良好地透过而使基于由JIS P 8117规定的葛尔莱法的透气阻力度优选为50秒/100cc~300秒/100cc、更优选为50秒/100cc~200秒/100cc。

[0272] 另外,就隔膜的孔隙率来说,优选为30体积%~80体积%,更优选为40体积%~70体积%。隔膜可以是将孔隙率不同的隔膜层叠而得到的隔膜。

[0273] 《固体电解质》

[0274] 作为固体电解质层43可具有的固体电解质,可以采用具有锂离子传导性、用于公知的全固态电池的固体电解质。作为这样的固体电解质,可以列举出无机电解质、有机电解质。

[0275] 作为无机电解质,可以列举出:氧化物系固体电解质、硫化物系固体电解质、氢化物系固体电解质。作为有机电解质,可以列举出聚合物系固体电解质。

[0276] (氧化物系固体电解质)

[0277] 作为氧化物系固体电解质,例如可以列举出钙钛矿型氧化物、NASICON型氧化物、LISICON型氧化物、石榴石型氧化物等。

[0278] 作为钙钛矿型氧化物,可以列举出Li_aLa_{1-a}TiO₃ (0<a<1)之类的Li-La-Ti系氧化物、Li_bLa_{1-b}TaO₃ (0<b<1)之类的Li-La-Ta系氧化物、Li_cLa_{1-c}NbO₃ (0<c<1)之类的Li-La-Nb系氧化物等。

[0279] 作为NASICON型氧化物,可以列举出Li_{1+d}Al_dTi_{2-d}(PO₄)₃ (0≤d≤1)等。NASICON型氧化物为由Li_mM_n¹M_o²P_pO_q (式中,M¹为选自B、Al、Ga、In、C、Si、Ge、Sn、Sb和Se中的一种以上的元

素。 M^2 为选自Ti、Zr、Ge、In、Ga、Sn和Al中的一种以上的元素。 m 、 n 、 o 、 p 和 q 为任意正数)表示的氧化物。

[0280] 作为LISICON型氧化物,可以列举出由 $Li_4M^3O_4-Li_3M^4O_4$ (M^3 为选自Si、Ge和Ti中的一种以上的元素。 M^4 为选自P、As和V中的一种以上的元素)表示的氧化物等。

[0281] 作为石榴石型氧化物,可以列举出 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) 之类的Li-La-Zr系氧化物等。

[0282] 氧化物系固体电解质可以为结晶性材料,也可以为非晶质(无定型)材料。作为非晶质(无定型)固体电解质,例如可以列举出 Li_3BO_3 、 $Li_2B_4O_7$ 、 $LiBO_2$ 等Li-B-O化合物。氧化物系固体电解质优选包含非晶质材料。

[0283] (硫化物系固体电解质)

[0284] 作为硫化物系固体电解质,可以列举出 $Li_2S-P_2S_5$ 系化合物、 Li_2S-SiS_2 系化合物、 Li_2S-GeS_2 系化合物、 $Li_2S-B_2S_3$ 系化合物、 $Li_2S-P_2S_3$ 系化合物、 $LiI-Si_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2S-P_2O_5$ 、 $LiI-Li_3PO_4-P_2S_5$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 等。

[0285] 此外,本说明书中,就指硫化物系固体电解质的“系化合物”这一表述来说,其用作主要包含“系化合物”之前所述的“ Li_2S ”、“ P_2S_5 ”等原料的固体电解质的总称。例如, $Li_2S-P_2S_5$ 系化合物中包含 Li_2S 和 P_2S_5 ,进一步包含其他原料的固体电解质。另外, $Li_2S-P_2S_5$ 系化合物中也包含使 Li_2S 与 P_2S_5 的混合比不同的固体电解质。

[0286] 作为 $Li_2S-P_2S_5$ 系化合物,可以列举出 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-LiI$ 、 $Li_2S-P_2S_5-LiCl$ 、 $Li_2S-P_2S_5-LiBr$ 、 $Li_2S-P_2S_5-Li_2O$ 、 $Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$ 、 $Li_2S-P_2S_5-Z_mS_n$ (m 、 n 为正数。 Z 为Ge、Zn或Ga)等。

[0287] 作为 Li_2S-SiS_2 系化合物,可以列举出 Li_2S-SiS_2 、 Li_2S-SiS_2-LiI 、 Li_2S-SiS_2-LiBr 、 Li_2S-SiS_2-LiCl 、 $Li_2S-SiS_2-B_2S_3-LiI$ 、 $Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_2SO_4$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_xMO_y$ (x 、 y 为正数。 M 为P、Si、Ge、B、Al、Ga或In)等。

[0288] 作为 Li_2S-GeS_2 系化合物,可以列举出 Li_2S-GeS_2 、 $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ 等。

[0289] 硫化物系固体电解质可以为结晶性材料,也可以为非晶质(无定型)材料。硫化物系固体电解质优选包含非晶质材料。

[0290] (氢化物系固体电解质)

[0291] 氢化物系固体电解质材料可列举出 $LiBH_4$ 、 $LiBH_4-3KI$ 、 $LiBH_4-PI_2$ 、 $LiBH_4-P_2S_5$ 、 $LiBH_4-LiNH_2$ 、 $3LiBH_4-LiI$ 、 $LiNH_2$ 、 Li_2AlH_6 、 $Li(NH_2)_2I$ 、 Li_2NH 、 $LiGd(BH_4)_3Cl$ 、 $Li_2(BH_4)(NH_2)$ 、 $Li_3(NH_2)I$ 、 $Li_4(BH_4)(NH_2)_3$ 等。

[0292] 作为聚合物系固体电解质,例如可以列举出聚环氧乙烷系高分子化合物、包含选自聚有机硅氧烷链和聚氧亚烷基链中的一种以上的高分子化合物等有机系高分子电解质。另外,也可以使用使非水电解液保持于高分子化合物而成的所谓凝胶类型的电解质。

[0293] 固体电解质在不损害发明效果的范围内可以并用两种以上。

[0294] 另外,就本实施方式的锂二次电池来说,在使用固体电解质的情况下还有时固体电解质发挥隔膜的作用,在该情况下也有可能不需要隔膜。另外,还可以使聚乙烯珠或聚丙烯珠与固体电解质层混合来给固体电解质层赋予关闭功能。

[0295] 作为聚乙烯珠或聚丙烯珠,可以使用与可用于陶瓷隔膜的聚乙烯珠或聚丙烯珠相同的材料。

[0296] 固体电解质层总量中的聚乙烯珠或聚丙烯珠的含有比例优选为1%以上且小于

10%，更优选为2%~5%。

[0297] 《正极》

[0298] 正极具有正极活性物质。

[0299] 正极活性物质可以使用含锂化合物或其他金属化合物。作为含锂化合物，例如可以列举出具有层状结构的锂钴复合氧化物、具有层状结构的锂镍复合氧化物、具有尖晶石结构的锂锰复合氧化物和具有橄榄石型结构的磷酸铁锂。

[0300] 另外，作为其他金属化合物，例如可以列举出氧化钛、氧化钒或二氧化锰等氧化物或者硫化钛或硫化钼等硫化物。

[0301] (导电材料)

[0302] 作为导电材料，可以使用碳材料。碳材料可以列举出石墨粉末、炭黑(例如乙炔黑)、纤维状碳材料等。炭黑为微粒而表面积大，因此通过向正极合剂中少量添加就能够提高正极内部的导电性，使充放电效率和功率特性提高。

[0303] 正极合剂中的导电材料的比例相对于100质量份正极活性物质优选为5质量份~20质量份。在使用石墨化碳纤维、碳纳米管等纤维状碳材料作为导电材料的情况下，也可以降低该比例。

[0304] (粘结剂)

[0305] 作为粘结剂，可以使用热塑性树脂。作为该热塑性树脂，可以列举出：聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯-偏氟乙烯系共聚物、六氟丙烯-偏氟乙烯系共聚物、四氟乙烯-全氟乙氧基醚系共聚物等含氟树脂；聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂。

[0306] 这些热塑性树脂可以混合两种以上来使用。通过使用含氟树脂和聚烯烃树脂作为粘结剂并使含氟树脂与正极合剂整体的比例为1质量%~10质量%、聚烯烃树脂与正极合剂整体的比例为0.1质量%~2质量%，能够得到与正极集电体的密合力以及正极合剂内部的结合力均高的正极合剂。

[0307] (正极集电体)

[0308] 作为正极集电体，可以使用以Al、Ni、不锈钢等金属材料为形成材料的带状的部件。其中，从容易加工且廉价这样的观点考虑，优选以Al为形成材料并加工成薄膜状的正极集电体。

[0309] 作为使正极合剂承载于正极集电体的方法，可以列举出将正极合剂在正极集电体上加压成型的方法。另外，可以使用有机溶剂使正极合剂糊化，将所得到的正极合剂的糊涂布在正极集电体的至少一面侧并使之干燥，压制固着，由此使正极合剂承载于正极集电体。

[0310] 在使正极合剂糊化的情况下，可以使用的有机溶剂可以列举出：N,N-二甲基氨基丙胺、二乙烯三胺等胺系溶剂；四氢呋喃等醚系溶剂；甲乙酮等酮系溶剂；乙酸甲酯等酯系溶剂；二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺系溶剂。

[0311] 作为将正极合剂的糊向正极集电体涂布的方法，例如可以列举出：缝模涂覆法、丝网涂覆法、帘式涂覆法、刮刀涂覆法、凹版涂覆法和静电喷涂法。

[0312] 可以通过以上所列举的方法来制造正极。

[0313] <锂二次电池用层叠体的制造方法1>

[0314] 本实施方式的层叠体可以通过向铝负极的一个面涂布隔膜形成用组合物并对隔膜形成用组合物进行干燥而去除溶剂来制造。

- [0315] 作为隔膜形成用组合物,例如可以使用氧化铝与1%羟丙基甲基纤维素的组合物。
- [0316] 隔膜形成用组合物优选将固体成分浓度制备成40%~60%。
- [0317] 作为向铝负极的一个面涂布隔膜形成用组合物的方法并无特别限制,例如可以使用通过敷料器进行涂布的方法。
- [0318] 隔膜形成用组合物的涂布膜厚例如可以在100 μm ~250 μm 的范围适当进行调节。
- [0319] 使隔膜形成用组合物的涂布膜干燥的条件只要根据涂布膜厚、溶剂的种类适当进行调节就行。就本实施方式来说,例如可以使用加热干燥、送风干燥和减压干燥。在进行加热干燥的情况下,例如只要以50 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度干燥30分钟~5小时就行。
- [0320] <锂二次电池用层叠体的制造方法2>
- [0321] 就本实施方式的层叠体来说,也可以通过将预先形成的隔膜与铝负极层叠来制造。
- [0322] 作为预先形成隔膜的方法,首先向基材涂布隔膜形成用组合物。接着,对隔膜形成用组合物进行干燥而去除溶剂,形成涂膜。进而,将所形成的涂膜从基材剥离,得到隔膜。
- [0323] 通过将所得到的隔膜与铝负极层叠,得到本实施方式的层叠体。
- [0324] 作为基材,例如可以使用聚对苯二甲酸乙二醇酯制的基材。
- [0325] <锂二次电池>
- [0326] 本实施方式的锂二次电池具备上述本实施方式的层叠体。
- [0327] 以下,参照附图对本实施方式的锂二次电池进行说明。本实施方式的锂二次电池可以是具有电解液的液系锂二次电池,也可以是固体电解质型锂二次电池。
- [0328] [液系锂二次电池]
- [0329] 图5所述的锂二次电池1000具有正极44和层叠体40。层叠体40具有铝负极42和陶瓷隔膜41。
- [0330] 将锂二次电池1000容纳于图6所示的外装体200。优选在将锂二次电池1000容纳于外装体内部200a之后使电解液含浸于层叠体100中的陶瓷隔膜来密封外装体200。
- [0331] 锂二次电池1000可以具有与正极44连接的外部端子113和与铝负极42连接的外部端子123。
- [0332] 锂二次电池1000具有将层叠体100与外装体200绝缘的未图示的绝缘体。
- [0333] 外装体200可以使用将铝、不锈钢、镀镍钢等耐蚀性高的金属材料成形而成的容器。
- [0334] 作为锂二次电池1000的形状,例如可列举出硬币型、纽扣型、纸型(或片型)、圆筒型、方型或铝层压型等形状。
- [0335] [铝层压型锂二次电池]
- [0336] 在锂二次电池为铝层压型的情况下,为了预防电解液枯竭而优选添加过剩的电解液。
- [0337] 就铝负极来说,由于初次的充电而膨胀,之后由于放电而多孔质化。由此,在铝负极形成空隙。故而,相当于所形成的空隙的体积的电解液变得不足。因此,优选添加过剩的电解液来预防电解液不足。
- [0338] 与铝负极和片状的正极连接的引线的材质可以从镍、铜、铁、不锈钢或铝中适当选择。从电位的观点考虑,引线优选由铝形成。

[0339] • 电解液

[0340] 对用于液系锂二次电池的电解液进行说明。

[0341] 作为电解液中所含的电解质,可列举出:LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiN(SO₂CF₃)(COCF₃)、Li(C₄F₉SO₃)、LiC(SO₂CF₃)₃、Li₂B₁₀Cl₁₀、LiBOB(在此,BOB为双(乙二酸)硼酸根)、LiFSI(在此,FSI为双(氟磺酰)亚胺)、低级脂肪族羧酸锂盐、LiAlCl₄等锂盐,也可以使用它们中的两种以上的混合物。其中,电解质优选使用包含选自含氟的LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂和LiC(SO₂CF₃)₃中的至少一种的电解质。

[0342] 另外,作为电解液中所含的有机溶剂,例如可以使用下述物质:碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙甲酯、4-三氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、1,2-二(甲氧基羰氧基)乙烷等碳酸酯类;1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷、五氟丙基甲醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等醚类;甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸丙酯和γ-丁内酯等酯类;乙腈、丁腈等腈类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺类;3-甲基-2-噁唑烷酮等氨基甲酸酯类;环丁砜、二甲基亚砜、1,3-丙烷磺内酯等含硫化合物;或者向这些有机溶剂进一步导入氟基而得到的物质(有机溶剂所具有的氢原子之中的一个以上被氟原子取代而得到的物质)。

[0343] 作为有机溶剂,优选将它们之中的两种以上混合来使用。其中,优选包含碳酸酯类的混合溶剂,更优选环状碳酸酯与非环状碳酸酯的混合溶剂和环状碳酸酯与醚类的混合溶剂。作为环状碳酸酯与非环状碳酸酯的混合溶剂,优选包含碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸乙甲酯的混合溶剂。使用了这样的混合溶剂的电解液具有下述众多特长:工作温度范围宽,就算是进行高电流速率下的充放电也不易劣化,就算是长时间使用也不易劣化,并且就算是使用了天然石墨、人造石墨等石墨材料作为负极活性物质的情况下也为难分解性。

[0344] 另外,作为电解液,为了提高所得到的锂二次电池的安全性而优选使用包含LiPF₆等含氟的锂盐和具有氟取代基的有机溶剂的电解液。包含五氟丙基甲醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲醚等具有氟取代基的醚类和碳酸二甲酯的混合溶剂就算是进行高电流速率下的充放电,容量维持率也高,因此更优选。

[0345] 电解液还可以包含三(三甲基硅基)磷酸酯和三(三甲基硅基)硼酸酯等添加物。

[0346] [固体电解质型二次电池]

[0347] 锂二次电池可以是使用了固体电解质的固体电解质型二次电池。

[0348] 固体电解质型二次电池具有正极和本实施方式的层叠体。就固体电解质型二次电池来说,层叠体具有铝负极和固体电解质层。就固体电解质型二次电池来说,固体电解质层与正极相接。就本实施方式来说,正极优选在与固体电解质层接触的面具有空隙。

[0349] 构成固体电解质的材料优选填满上述空隙的一部分。

[0350] 作为固体电解质,可以使用上述固体电解质。

[0351] 在正极中的空隙的一部分被构成固体电解质的材料填满的情况下,能够确保优异的离子传导性。

[0352] 正极的空隙率优选10%~50%,更优选20%~50%,特别优选30%~50%。

[0353] 另外,正极所具有的空隙之中,优选至少10%被构成固体电解质的材料填满。

[0354] <锂二次电池的评价方法>

- [0355] 锂二次电池通过对锂二次电池进行组装并对放电容量维持率进行测定来评价。
- [0356] [锂二次电池用层叠体的制作]
- [0357] 通过上述方法,制作在铝负极的一个面具有陶瓷隔膜的锂二次电池用层叠体。
- [0358] [正极的制作]
- [0359] 将作为正极活性物质的钴酸锂90质量份、作为粘结剂的聚偏氟乙烯5质量份和作为导电材料的乙炔黑5质量份混合,进一步混合N-甲基-2-吡咯烷酮70质量份,由此制成正极的电极合剂。
- [0360] 通过刮板法在作为集电体的厚度为15 μm 的铝箔上涂覆所得到的电极合剂。以60 $^{\circ}\text{C}$ 使涂覆后的电极合剂干燥2小时,然后进一步以150 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥10小时,由此使N-甲基-2-吡咯烷酮挥发。干燥后的正极活性物质的涂覆量为21.5 mg/cm^2 。
- [0361] 对所得到的电极合剂层与集电体的层叠体进行了轧制,然后切出 ϕ 14mm的圆盘状,制造作为以钴酸锂为形成材料的正极合剂层与集电体的层叠体的正极。
- [0362] [电解液的制作]
- [0363] 以成为1摩尔/升的比例向使碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)以EC:DEC=30:70(体积比)混合而成的混合溶剂溶解了 LiPF_6 ,制作电解液。
- [0364] [锂二次电池的制作]
- [0365] 在上述层叠体的陶瓷隔膜之上配置正极。容纳于电池壳体(规格2032),注入上述电解液,使电池壳体密闭,由此制作直径为20mm、厚度为3.2mm的硬币型(等)的锂二次电池。
- [0366] [充放电评价]
- [0367] [充放电评价:初始充放电]
- [0368] 将硬币型的非水电解质锂二次电池在室温下静置10小时,由此使电解液充分地含浸于隔膜。
- [0369] 接着,在室温下进行了5小时的以1mA恒流充电至4.2V之后以4.2V恒压充电的恒流恒压充电,然后进行以1mA放电(由Al释放Li)至3.0V的恒流放电,由此进行初始充放电。
- [0370] 实施例
- [0371] 接着,通过实施例对本发明进行更详细说明。
- [0372] <金属负极的成分分析>
- [0373] 使用发射光谱分析装置(型号:ARL-4460,特莫费希尔科学公司制)对含铝金属中的金属元素的量进行了定量。
- [0374] <金属相的观察和二值化处理>
- [0375] • 样品制作
- [0376] 将由后述方法得到的厚度为18mm的板状的含铝金属轧制成了厚度为0.5mm的箔。之后,与轧制方向垂直地切断。以砂纸对切断面进行研磨,实施了抛光研磨和20秒的电解研磨。之后,以1.0质量%的氢氧化钠水溶液对构成露出于切断面的非铝金属相的硅进行蚀刻而去除。
- [0377] 接着,使用金相显微镜(Nikon EPIPHOT 300)以倍率为200倍对所得到的截面进行了观察。
- [0378] 使用图像分析软件(Image-Pro Plus)对所得到的图像进行二值化,使铝金属相为白、非铝金属相为黑地进行了简单二值化。

[0379] <平均腐蚀速度的测定>

[0380] [浸渍条件]

[0381] 将由后述方法得到的含铝金属制成了尺寸为纵40mm、横40mm、厚0.5mm的试验用金属片。以乙醇对试验用金属片的表面进行了清洗。使试验用金属片浸渍于使用乙酸作为pH调节剂并调节至pH3的3.5%NaCl水溶液,72小时后取出了试验用金属片。将浸渍温度设定为30℃。

[0382] 就腐蚀度来说,将相对于1mm²试验用金属片表面积的每天的腐蚀失重以mg数来表示。即,腐蚀度由下述式算出。质量的测定使用了精密天平等。

[0383] 腐蚀度 = (试验用金属片的浸渍前的质量(mg) - 试验用金属片的浸渍后的质量(mg)) / (试验用金属片的表面积 × 试验天数)

[0384] 根据下述方法,由所得到的腐蚀度算出了腐蚀速度。

[0385] 腐蚀速度(mm/年) = [腐蚀度 × 365] / 试验片的密度(g/cm³)

[0386] (维氏硬度)

[0387] 就由后述方法得到的含铝金属来说,使用显微维氏硬度计来测定了维氏硬度(HV0.05)作为硬度的指标。

[0388] 维氏硬度是根据JIS Z2244:2009“维氏硬度试验-试验方法”测定的值。测定使用了岛津制作所的显微维氏硬度计。

[0389] 就维氏硬度的测定来说,将正四棱锥的金刚石压头压入试验片(金属箔)的表面,解除了将压头压入的力(试验力),然后由残留于表面的凹坑的对角线长度算出。

[0390] 就本实施例来说,采用了试验力为0.05kgf(=0.4903N)时的显微维氏硬度HV0.05。

[0391] <通过氩离子铣去除表面覆膜(平面氩离子铣法)>

[0392] 将铝负极贴合于平面氩离子铣法用架,使用离子铣装置去除适于背散射电子衍射测定的表面覆膜,得到了洁净表面。此外,离子铣的加工条件如下所述。

[0393] 装置:日本电子株式会社(制)IB-19520CCP

[0394] 加速电压:6kV

[0395] 加工时间:0.5小时

[0396] 环境气体:大气

[0397] 温度:室温

[0398] 接着,在得到了洁净表面的铝负极的表面,使用扫描型电子显微镜获取了背散射电子衍射图像。此外,背散射电子衍射图像的获取条件如下所述。

[0399] 装置(扫描型电子显微镜):日本电子株式会社(制)JSM-7900F

[0400] 装置(背散射电子衍射检测器):牛津仪器株式会社(制)Symmetry

[0401] 加速电压:15kV

[0402] 电流值:72.5nA

[0403] 将所得到的衍射图案导入计算机,一边同时实施了晶体取向分析一边去对铝负极的表面进行了扫描。此外,扫描时的像素尺寸为1μm,遍及12mm²的区域实施了测定。

[0404] 就上述测定来说,可以在各测定点(测定像素)进行晶体的指标化来求出晶体取向,将各测定点处所算出的晶体取向记录于计算机。

[0405] 就与面取向有关的指标来说,由计算机中所记录的各测定点处的晶体取向信息,得到了铝负极的轧制方向与含铝金属的晶体的{111}面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线。

[0406] 《实施例1》

[0407] [负极的制作]

[0408] 用于实施例1的硅-铝合金是由下述方法制得的。

[0409] 将高纯度铝(纯度:99.99质量%以上)和高纯度化学制硅(纯度:99.999质量%以上)加热至760℃并保持,由此得到了硅含量为1.0质量%的硅-铝合金熔液。

[0410] 接着,以温度为740℃在真空度为50Pa的条件下保持合金熔液2小时来进行了净化。

[0411] 通过以150℃进行了干燥的铸铁铸型(22mm×150mm×200mm)对合金熔液进行铸造,得到了铸锭。

[0412] 在以下条件下进行了轧制。对铸锭的两面进行了2mm面切削加工,然后由厚度为18mm以加工率为99.4%进行了冷轧。所得到的轧制材料的厚度为100μm。

[0413] 将铝纯度为99.999%、硅含量为1.0质量%的高纯度铝-硅合金箔(厚度为100μm)切出φ14mm的圆盘状,制造了铝负极11。

[0414] 其结果是,铝负极11的对应于非铝金属相的面积的比例为4%。

[0415] 对厚度为0.5mm的箔状的铝负极11的截面进行了观察时所观察到的非铝金属化合物颗粒的粒径为0.1μm以上且小于100μm的非铝金属化合物颗粒的个数密度为318个/mm²。

[0416] 进而,铝负极11的粒径为100μm以上的非铝金属化合物颗粒的个数密度为9个/mm²。

[0417] 非铝金属化合物颗粒的粒径由倍率为10000倍的SEM图像照片以从固定方向引出来的平行线夹着非铝金属化合物颗粒的截面形状的投影图像的平行线之间的距离(定向直径)作为非铝金属化合物颗粒的粒径来进行了测定。

[0418] 另外,“个数密度”是指在倍率为10000倍的SEM图像照片中存在于每单位面积的非铝金属化合物颗粒的个数的密度。

[0419] [层叠体的制作]

[0420] 将氧化铝(住友化学社制、产品名“AKP3000”)与1%羟丙基甲基纤维素以固体成分浓度成为50%的比例混合,使用薄膜旋转型高速搅拌机(谱莱密克司株式会社制,FILMIX)以3000rpm搅拌3分钟,得到了浆料组合物。

[0421] 使用敷料器向铝负极11的一个面涂布浆料组合物,形成了厚度为230μm的涂布膜。

[0422] 然后,以60℃使之干燥1小时,制造了在铝负极11的一个面具有陶瓷隔膜的锂二次电池用层叠体。

[0423] 将所得到的锂二次电池用层叠体切出了φ16mm的圆盘状(层叠体的陶瓷隔膜)。

[0424] [正极的制作]

[0425] 将作为正极活性物质的钴酸锂(产品名CELLSEED。日本化学工业株式会社制。平均粒径(D50)为10μm)90质量份、作为粘结剂的聚偏氟乙烯(株式会社吴羽制)5质量份与作为导电材料的乙炔黑(产品名DENKA BLACK。电化株式会社制)5质量份混合,进一步混合N-甲基-2-吡咯烷酮70质量份,由此制成了正极的电极合剂。

[0426] 将所得到的电极合剂以刮板法涂覆在作为集电体的厚度为15 μm 的铝箔上。在以60 $^{\circ}\text{C}$ 使涂覆后的电极合剂干燥了2小时之后进一步以150 $^{\circ}\text{C}$ 使之真空干燥10小时而使N-甲基-2-吡咯烷酮挥发。干燥后的正极活性物质的涂覆量为21.5 mg/cm^2 。

[0427] 对所得到的电极合剂层与集电体的层叠体进行了轧制,然后切出 ϕ 14mm的圆盘状,制造了作为以钴酸锂为形成材料的正极合剂层与集电体的层叠体的正极。

[0428] [电解液的制作]

[0429] 以成为1摩尔/升的比例向使碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)以EC:DEC=30:70(体积比)混合而成的混合溶剂溶解了 LiPF_6 ,制作了电解液。

[0430] [锂二次电池的制作]

[0431] 在上述层叠体的陶瓷隔膜之上配置了正极。容纳于电池壳体(规格2032),注入上述电解液,使电池壳体密闭,由此制作了直径为20mm、厚度为3.2mm的硬币型(全电池)的锂二次电池。

[0432] [充放电评价]

[0433] [充放电评价:初始充放电]

[0434] 将硬币型的非水电解质锂二次电池在室温下静置10小时,由此使电解液充分地含浸于隔膜。

[0435] 接着,在室温下进行了5小时的以1mA恒流充电至4.2V之后以4.2V恒压充电的恒流恒压充电,然后进行以1mA放电(由Al释放Li)至3.0V的恒流放电,由此进行了初始充放电。

[0436] [充放电曲线]

[0437] 在初始充放电后,与初始充放电的条件同样地反复进行了以1mA充电、以1mA放电。将第二次、第三次和第四次的充放电曲线示于图7。

[0438] 如图7所示,确认出:使用实施例1的层叠体制得的锂二次电池顺畅地进行了充放电,因此防止了短路,能够充放电。

[0439] 另外,对上述电池进行了分拆观察,其结果是目测无法认定铝负极11的隔膜发生了断裂。由此可知,就所得到的锂二次电池用层叠体来说,铝负极11和隔膜在充放电下变形时成为一体进行运动。

[0440] (铝负极12)

[0441] 除了得到硅含量为1.0质量%的铝-硅合金熔液并且在冷轧之后以350 $^{\circ}\text{C}$ 实施了3小时热处理以外,与实施例1同样地制造了铝负极12。

[0442] (铝负极13)

[0443] 以纯度为99.99%的铝箔(厚度为100 μm)为铝负极13。

[0444] (铝负极14)

[0445] 以在冷轧之后以350 $^{\circ}\text{C}$ 实施了3小时热处理的纯度为99.99%的铝箔(厚度为100 μm)为铝负极14。

[0446] 图8示出通过背散射电子衍射法对铝负极11~14进行测定而得到的铝负极11~14的轧制方向与(111)面的法线所成的角度的绝对值的累积频度分布曲线。

[0447] 将铝负极11~14的累积频度成为50%以上的角度记于表1。

[0448] 表1

[0449]

	累积频度成为50%以上的角度
--	----------------

铝负极11	9.5°
铝负极12	22.5°
铝负极13	10.5°
铝负极14	28.5°

[0450] <固体电解质锂二次电池的制造>

[0451] [固体电解质1]

[0452] 制造了固体电解质1作为硫化物系固体电解质。

[0453] 具体来说,在球磨机容器中以使 Li_2S (古内化学制)为75质量份、 P_2S_5 (默克制)为25质量份的方式分别称量15g的 Li_2S 、5g的 P_2S_5 ,使用氧化锆球进行24小时粉碎混合,由此制备了固体电解质1。

[0454] [固体电解质2]

[0455] 向20g的球磨机后的固体电解质1追加2g的住友精化制FLO-BEADS (LE-1080),进一步混合1小时,由此制备了固体电解质2。

[0456] [正极1的制作]

[0457] 将62质量份的作为正极活性物质的包覆了铈的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、5质量份的作为导电材料的乙炔黑和30质量份的固体电解质1混合。向上述混合粉混合3质量份的作为粘结材料的丁二烯橡胶(BR)、60质量份的作为分散介质的庚烷,由此制备了正极活性物质用浆料。

[0458] 作为混合的方法,与“具有陶瓷隔膜的锂二次电池用层叠体的制作”同样地使用了薄膜旋转型高速搅拌机。

[0459] 使用敷料器向铝集电体(厚度为 $15\mu\text{m}$ 的A1085)涂布正极活性物质用浆料,以 60°C 进行干燥(去除分散介质的庚烷),得到了涂布膜。通过辊压使涂布膜压密化,由此制作了 $70\mu\text{m}$ 的正极片。将上述正极片冲裁成 $\phi 14\text{mm}$,制作了正极1。

[0460] [正极2]

[0461] 除了使正极1的固体电解质为固体电解质2以外,同样地制作正极2。

[0462] [负极1]

[0463] 将97质量份的固体电解质1、3质量份的作为粘结材料的丁二烯橡胶(BR)、60质量份的作为分散介质的庚烷混合,由此制备了固体电解质1浆料。

[0464] 作为混合的方法,与上述正极1的制作同样地使用薄膜旋转型高速搅拌机来制作浆料,使用敷料器向铝负极11的一个面涂布,以 60°C 进行干燥(去除分散剂的庚烷),得到了涂布膜。通过辊压使涂布膜厚膜化,制作了厚度为 $230\mu\text{m}$ 的与固体电解质1一体化而成的负极片。将与上述固体电解质1一体化而成的负极冲裁成 $\phi 16\text{mm}$,制作了负极1。

[0465] [负极2]

[0466] 除了使负极1的固体电解质为固体电解质2以外,同样地制作了负极2。

[0467] [固体电解质锂二次电池1的制作]

[0468] 将上述正极1和负极1容纳于电池壳体(规格2032),使电池壳体密闭,由此制作了直径为 20mm 、厚度为 3.2mm 的硬币型(全电池)的固体电解质锂二次电池1。

[0469] [固体电解质锂二次电池2的制作]

[0470] 除了使负极为负极2以外,与固体电解质锂二次电池1同样地制作了固体电解质锂

二次电池2。

[0471] [固体电解质锂二次电池3的制作]

[0472] 除了使正极为正极2以外,与固体电解质锂二次电池1同样地制作了固体电解质锂二次电池3。

[0473] [固体电解质锂二次电池4的制作]

[0474] 除了使负极为负极2、正极为正极2以外,与固体电解质锂二次电池1同样地制作了固体电解质锂二次电池4。

[0475] <固体电解质锂二次电池1~4的评价>

[0476] 就本实施方式的固体电解质锂二次电池1~4来说,通过对锂二次电池进行组装并进行充放电试验来进行了评价。

[0477] [充放电评价:充放电]

[0478] 通过将硬币型的固体电解质锂二次电池1~4在室温下静置10小时,使正极与负极的固体电解质接合。

[0479] 接着,在室温下进行了50小时的以0.1mA恒流充电至4.2V之后以4.2V恒压充电的恒流恒压充电。放置1小时后的电池电压为4.0V。接着,进行了以0.1mA放电(由Al释放Li)至3.0V的恒流放电。1小时后的电池电压为3.6V。

[0480] <固体电解质锂二次电池1~4的加热后的评价>

[0481] 就本实施方式的固体电解质锂二次电池1~4来说,,通过对锂二次电池进行组装并在以下加热后进行充放电试验来进行了评价。

[0482] [加热处理]

[0483] 将硬币型的固体电解质锂二次电池1~4在室温下静置了10小时,然后在150℃下静置了5小时。加热处理以对固体电解质锂二次电池的关闭功能进行评价为目的来实施。

[0484] [充放电评价:充放电]

[0485] 接着,在室温下进行了50小时的以0.1mA恒流充电至4.2V之后以4.2V恒压充电的恒流恒压充电。将其结果示于表2。表2中,充放电“可能”是指虽然固体电解质锂二次电池不具有关闭功能但在高温保存后也能够安全地进行充放电,充放电“不可能”是指固体电解质锂二次电池在高温保存下具有关闭功能。就固体电解质锂二次电池2~4来说,放置1小时后的电池电压显示1.0~2.0V,不稳定。

[0486] 如下述表2所示,固体电解质锂二次电池1由于固体电解质与铝负极一体化,因此不易在固体电解质与铝负极之间发生偏移、剥离,能够充放电。

[0487] 如下述表2所示,固体电解质锂二次电池2~4由于加热而固体电解质的FLO-BEADS (FB)使固体电解质的锂离子传导度降低,因此认为发挥了关闭功能而使得电化学反应的进行停止、未能充电。

[0488] 由上可知,在使用本发明的锂二次电池用层叠体的情况下,能够制造具有高温耐受性的固体电解质锂二次电池。由此效果足以推测认为:能够根据使用电池的用途、环境来适当地变更电池规格。

[0489] 表2

[0490]

固体电解质电池	负极有无FB	正极有无FB	不加热充放电	加热后充放电
1	无	无	可能	可能

2	有	无	可能	不可能
3	无	有	可能	不可能
4	有	有	可能	不可能

[0491] 符号说明

[0492] 40、50、60、70、100层叠体、41陶瓷隔膜、42铝负极、43固体电解质层、44正极、113、123外部端子、1000锂二次电池、200外装体

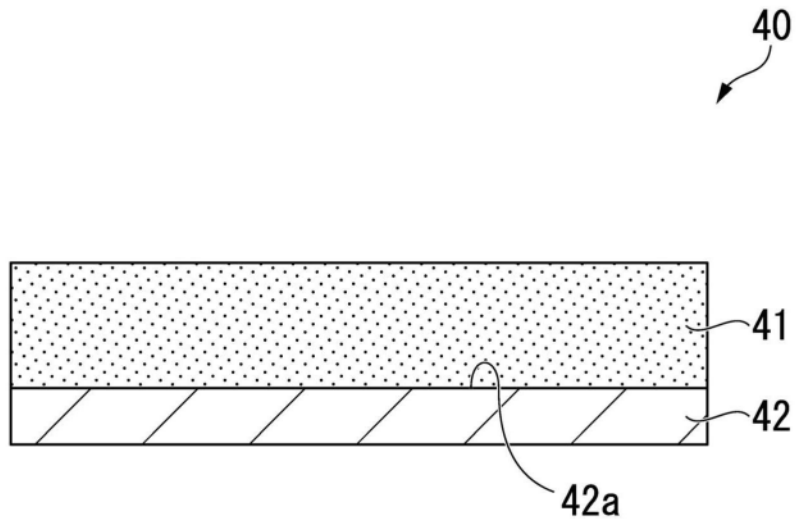


图1

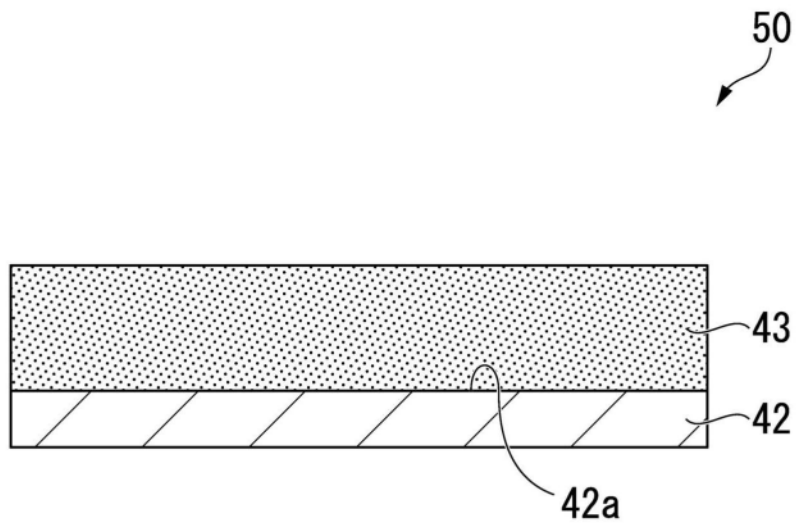


图2

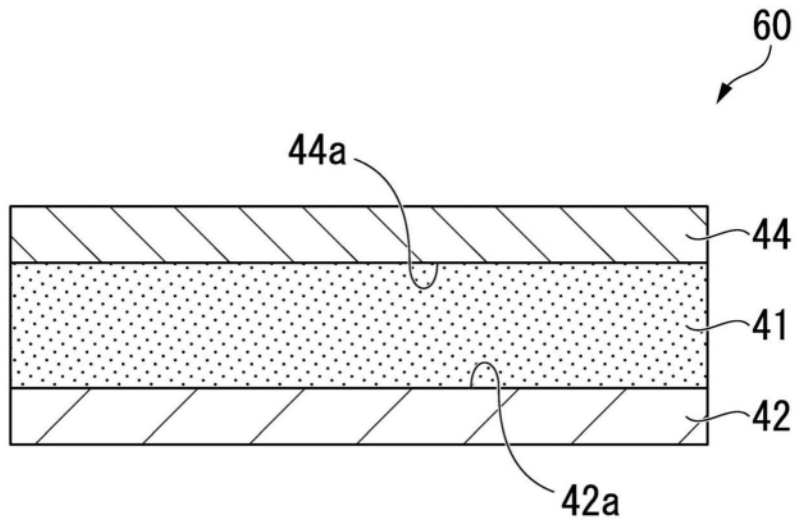


图3

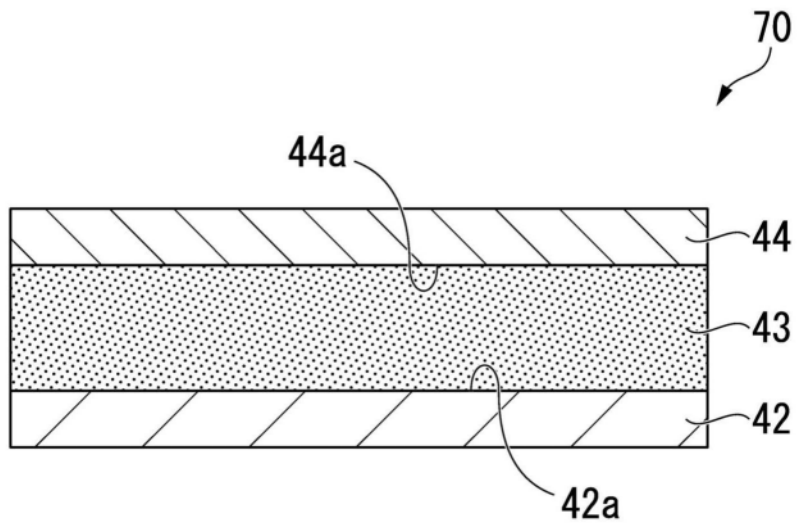


图4

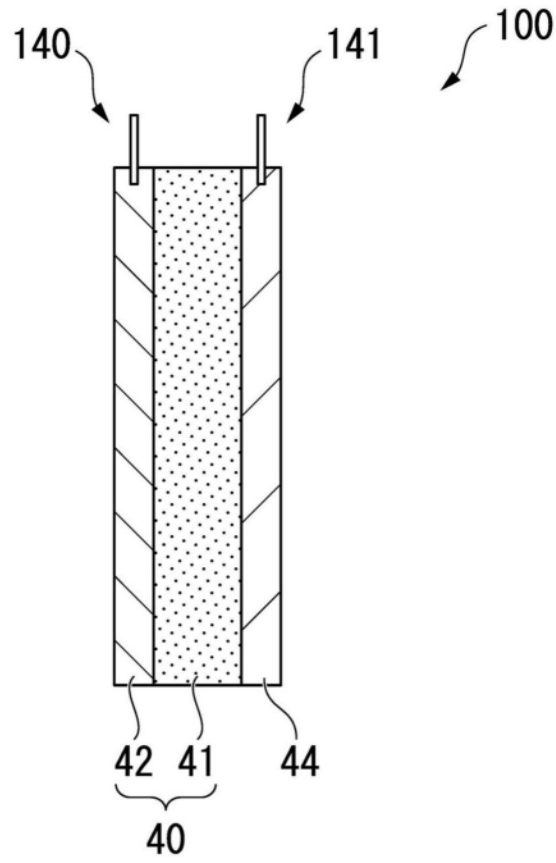


图5

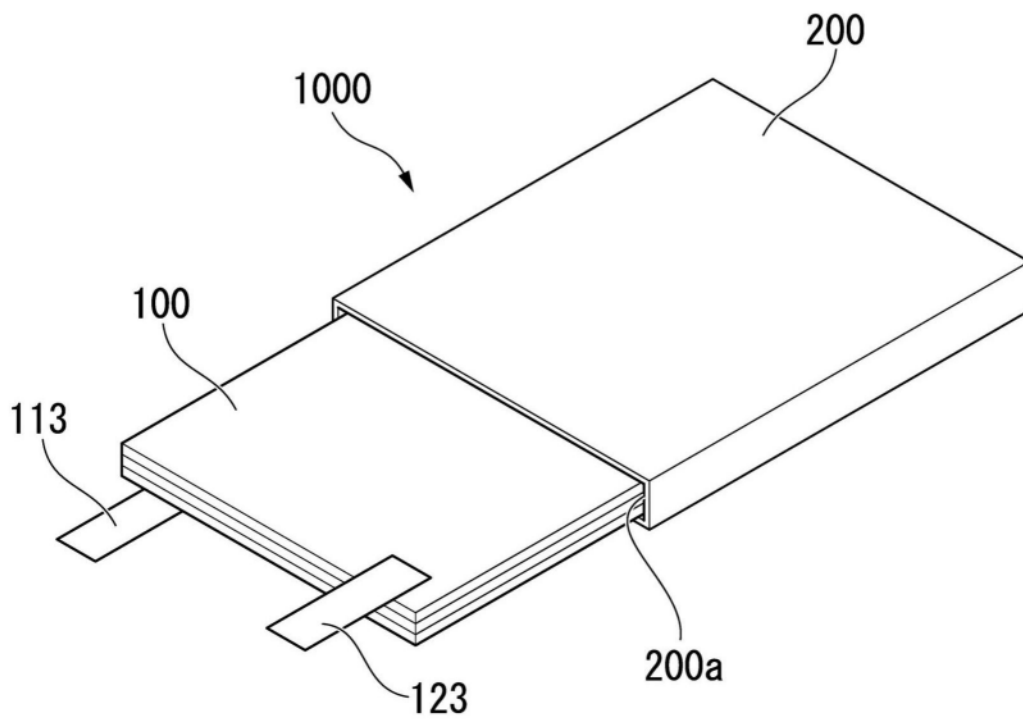


图6

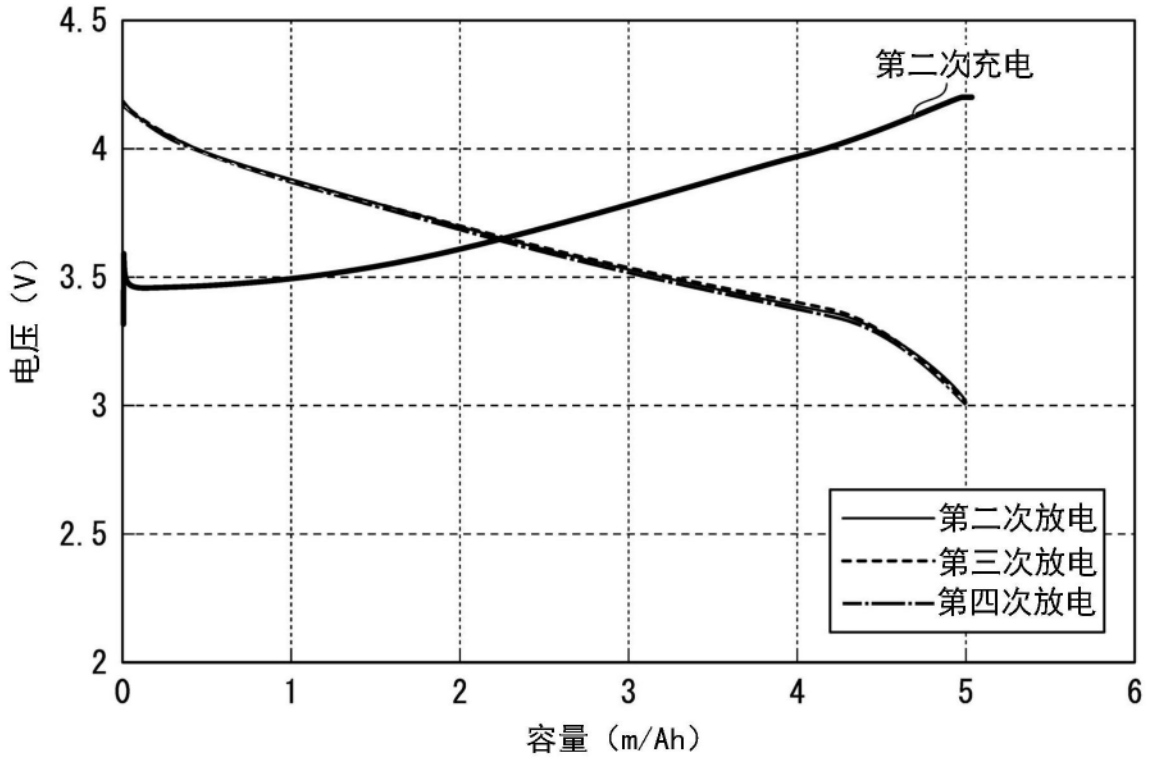


图7

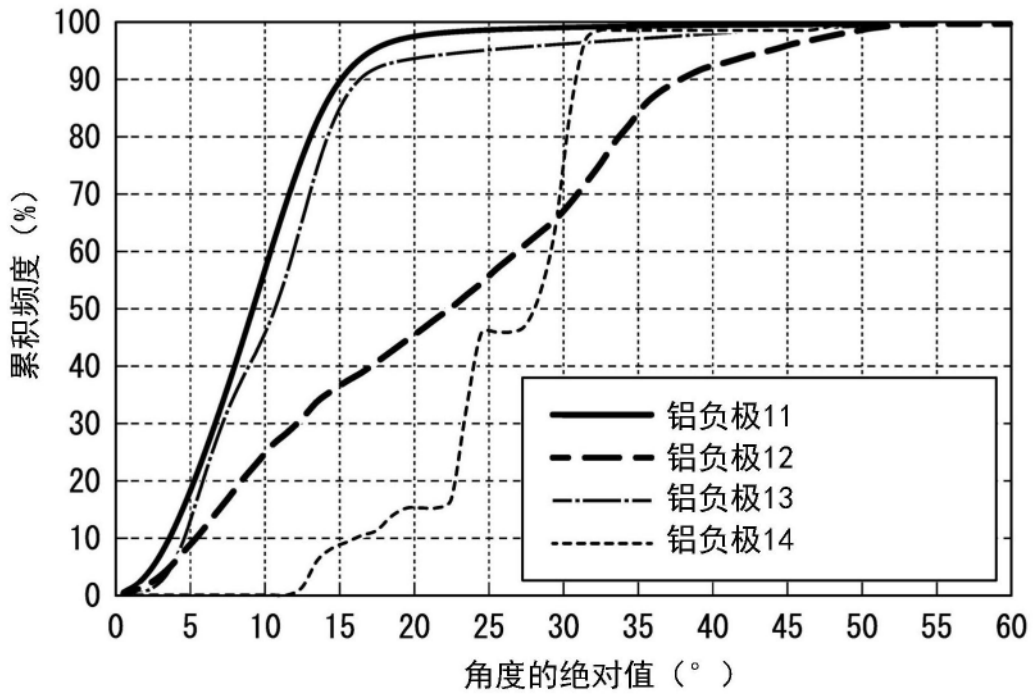


图8