



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0166791  
(43) 공개일자 2022년12월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/46 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 4/134 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7032928
- (22) 출원일자(국제) 2021년04월07일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년09월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/014754
- (87) 국제공개번호 WO 2021/206120  
국제공개일자 2021년10월14일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2020-070383 2020년04월09일 일본(JP)

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

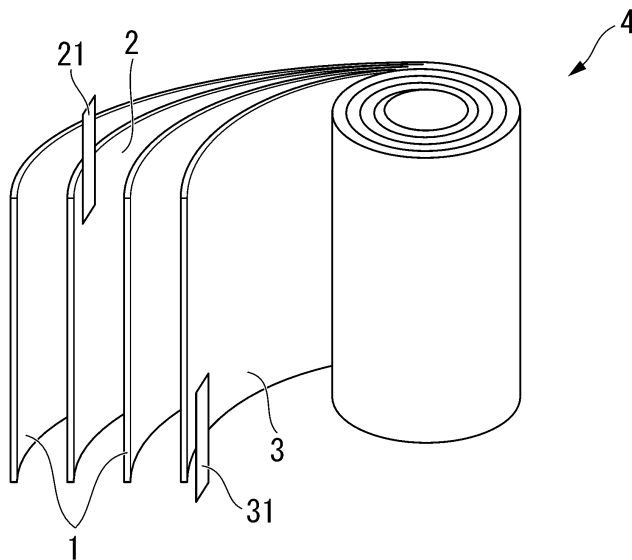
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지 및 리튬 이차 전지용 전해액

(57) 요약

리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 알루미늄 부극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극과, 전해액을 구비하고, 상기 알루미늄 부극은 알루미늄 함유 금속으로 구성되고, 상기 전해액은 전해질과 유기 용매와 첨가제를 포함하는, 리튬 이차 전지.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

*H01M 10/0567* (2013.01)

*H01M 4/463* (2013.01)

*H01M 2004/027* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 알루미늄 부극과,  
리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극과,  
전해액을 구비하고,  
상기 알루미늄 부극은 알루미늄 함유 금속으로 구성되고,  
상기 전해액은 전해질과 유기 용매와 첨가제를 포함하는, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 첨가제는 불소 함유 환상 카르보네이트류, 비닐렌카르보네이트류, 1,3-프로판술포, 메탄술포산, 아디포니트릴, 1,4-부탄술포, 숙시노니트릴, 헥사페닐벤젠, 시클로헥실벤젠, t-아밀벤젠, 디옥산, 디페닐술폰, 비페닐, 플루오로벤젠 및 t-부틸벤젠으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 용매인, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 첨가제는 디메틸술폰 또는 아세토니트릴을 포함하는 용매인, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 첨가제의 함유량은, 상기 전해액의 전량에 대하여 10질량% 이하인, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알루미늄 함유 금속은, 알루미늄 금속상에 비알루미늄 금속상이 분산되어 있는, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알루미늄 함유 금속은, 하기 침지 조건의 침지 시험에 의해 측정되는 평균 부식 속도가 0.2mm/년 이하인, 리튬 이차 전지.

[침지 조건]

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

침지 온도: 30℃

침지 시간: 72시간

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알루미늄 함유 금속은, 비커스 경도가 10Hv 이상 70Hv 이하인, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 8

알루미늄 부극을 갖는 리튬 이차 전지에 사용하는 전해액으로서,  
상기 리튬 이차 전지는, 알루미늄 함유 금속을 부극 활물질로서 갖고,  
상기 전해액은 전해질과 유기 용매와 첨가제를 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해액.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 첨가제는 불소 함유 환상 카르보네이트류, 비닐렌카르보네이트류, 1,3-프로판술포, 메탄술포산, 아디포니트릴, 1,4-부탄술포, 숙시노니트릴, 헥사페닐벤젠, 시클로헥실벤젠, t-아밀벤젠, 디옥산, 디페닐술포이드, 비페닐, 플루오로벤젠 및 t-부틸벤젠으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 용매인, 리튬 이차 전지용 전해액.

**청구항 10**

제8항에 있어서, 상기 첨가제는 디메틸술포시드 또는 아세토니트릴을 포함하는 용매인, 리튬 이차 전지용 전해액.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지 및 리튬 이차 전지용 전해액에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2020년 4월 9일에 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2020-070383호에 기초하여 우선권을 주장하며, 그 내용을 여기에 원용한다.

**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. 이하의 설명에서는, 금속 재료로 형성된 부극을 「알루미늄 부극」이라고 칭하는 경우가 있다.

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

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2011-228058호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 리튬 이차 전지의 응용 분야가 확대되는 가운데, 방전 용량의 한층 더한 향상이 요구되고 있다. 알루미늄 부극을 사용한 리튬 이차 전지의 사이클 유지율을 향상시키기 위해, 리튬 이차 전지에는 개량의 여지가 있다.

[0008] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 방전 용량이 높은 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 명세서에 있어서 방전 용량은, 하기 방법에 의해 측정한다.

[0010] 우선, 코인형의 리튬 이차 전지를 실온에서 10시간 정전함으로써 세퍼레이터 및 정극 합체층에 충분히 전해액을 함침시킨다.

[0011] 다음에, 실온에 있어서 4.2V까지 1mA로 정전류 충전하고 나서 4.2V로 정전압 충전하는 정전류 정전압 충전을 5시간 행한 후, 3.0V까지 1mA로 방전하는 정전류 방전을 행함으로써 초기 충방전을 행한다. 방전 용량을 측정하고, 얻어진 값을 「첫회 방전 용량」(mAh/g)으로 한다.

- [0012] 초기 충방전 후, 초기 충방전의 조건과 마찬가지로 1mA로 충전, 1mA로 방전을 반복한다.
- [0013] 그 후, 5사이클째, 20사이클째 및 30사이클째의 방전 용량(mAh/g)을 측정한다. 각각의 사이클 후의 방전 용량이 3.9mAh/g 이상이면, 「방전 용량이 크다」고 평가한다.

**과제의 해결 수단**

- [0014] 본 발명은 이하의 [1] 내지 [10]을 포함한다.
- [0015] [1] 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 알루미늄 부극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극과, 전해액을 구비하고, 상기 알루미늄 부극은 알루미늄 함유 금속으로 구성되고, 상기 전해액은 전해질과 유기 용매와 첨가제를 포함하는, 리튬 이차 전지.
- [0016] [2] 상기 첨가제는 불소 함유 환상 카르보네이트류, 비닐렌카르보네이트류, 1,3-프로판술포, 메탄술포산, 아디포니트릴, 1,4-부탄술포, 숙시노니트릴, 헥사페닐벤젠, 시클로헥실벤젠, t-아밀벤젠, 디옥산, 디페닐술포드, 비페닐, 플루오로벤젠 및 t-부틸벤젠으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 용매인, [1]에 기재된 리튬 이차 전지.
- [0017] [3] 상기 첨가제는 디메틸술포사이드 또는 아세토니트릴을 포함하는 용매인, [1]에 기재된 리튬 이차 전지.
- [0018] [4] 상기 첨가제의 함유량은, 상기 전해액의 전량에 대하여 10질량% 이하인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지.
- [0019] [5] 상기 알루미늄 함유 금속은, 알루미늄 금속상에 비알루미늄 금속상이 분산되어 있는, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지.
- [0020] [6] 상기 알루미늄 함유 금속은, 하기 침지 조건의 침지 시험에 의해 측정되는 평균 부식 속도가 0.2mm/년 이하인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지.
- [0021] [침지 조건]
- [0022] 침지액: 아세트산을 pH 조정제로서 사용하여, pH3으로 조정한 3.5% NaCl 수용액
- [0023] 침지 온도: 30℃
- [0024] 침지 시간: 72시간
- [0025] [7] 상기 알루미늄 함유 금속은, 비커스 경도가 10Hv 이상 70Hv 이하인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지.
- [0026] [8] 알루미늄 부극을 갖는 리튬 이차 전지에 사용하는 전해액으로서, 상기 리튬 이차 전지는, 알루미늄 함유 금속을 부극 활물질로서 갖고, 상기 전해액은 전해질과 유기 용매와 첨가제를 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해액.
- [0027] [9] 상기 첨가제는 불소 함유 환상 카르보네이트류, 비닐렌카르보네이트류, 1,3-프로판술포, 메탄술포산, 아디포니트릴, 1,4-부탄술포, 숙시노니트릴, 헥사페닐벤젠, 시클로헥실벤젠, t-아밀벤젠, 디옥산, 디페닐술포드, 비페닐, 플루오로벤젠 및 t-부틸벤젠으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 용매인, [8]에 기재된 리튬 이차 전지용 전해액.
- [0028] [10] 상기 첨가제는 디메틸술포사이드 또는 아세토니트릴을 포함하는 용매인, [8]에 기재된 리튬 이차 전지용 전해액.

**발명의 효과**

- [0029] 본 발명에 따르면, 방전 용량이 큰 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0030] 도 1a는 리튬 이차 전지의 일례를 도시하는 개략 구성도이다.
- 도 1b는 리튬 이차 전지의 일례를 도시하는 개략 구성도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0031] <리튬 이차 전지>
- [0032] 본 실시 형태의 리튬 이차 전지에 대하여 설명한다.
- [0033] 이하, 도면을 참조하면서, 본 실시 형태에 관한 리튬 이차 전지에 대하여 설명한다. 또한, 이하의 모든 도면에 있어서는, 도면을 보기 쉽게 하기 위해, 각 구성 요소의 치수나 비율 등은 적절하게 다르게 하고 있다.
- [0034] [전체 구성]
- [0035] 본 실시 형태의 리튬 이차 전지는, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 알루미늄 부극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 정극과, 전해질을 구비한다.
- [0036] 리튬 이차 전지로서는, 전해질로서 전해액을 사용한 비수전해액형 리튬 이차 전지를 들 수 있다.
- [0037] 이하, 각 구성에 대하여 설명한다.
- [0038] <<알루미늄 부극>>
- [0039] 알루미늄 부극은 알루미늄 함유 금속으로 구성된다. 알루미늄 부극은, 하기에 설명하는 알루미늄 부극 1 내지 3 중 어느 것이면 바람직하다.
- [0040] [알루미늄 부극 1]
- [0041] 알루미늄 부극 1은 알루미늄 함유 금속이다. 알루미늄 부극 1의 알루미늄 함유 금속은, 알루미늄 금속상에 비알루미늄 금속상이 분산하여 존재한다.
- [0042] 비알루미늄 금속은, 알루미늄을 포함하지 않는 금속을 의미한다.
- [0043] 비알루미늄 금속상은, Si, Ge, Sn, Ag, Sb, Bi, In 및 Mg로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 비알루미늄 금속 화합물로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0044] 비알루미늄 금속상은, Si, Ge, Sn, Ag, Sb, Bi 및 In으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 비알루미늄 금속 화합물로 구성되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0045] 비알루미늄 금속상은, 비알루미늄 금속 화합물 입자로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0046] 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 화합물 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.
- [0047] 알루미늄 부극 1은, 알루미늄 금속상에 비알루미늄 금속상이 분산하여 존재하고 있는 금속이다. 환연하면, 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 미분화되기 어렵다. 이 때문에 리튬 이차 전지의 충전 및 방전을 반복한 경우라도, 초기의 방전 용량을 유지하기 쉽다. 즉, 리튬 이차 전지의 방전 용량을 높일 수 있다.
- [0048] 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.
- [0049] 비알루미늄 금속상의 함유량의 상한값은, 7질량%가 바람직하고, 6질량%가 보다 바람직하고, 5질량%가 특히 바람직하다.
- [0050] 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.
- [0051] 비알루미늄 금속상의 함유율이 상기 하한값 이상이면, 리튬의 흡장에 기여할 수 있는, 알루미늄 이외의 금속 또는 금속 화합물을 충분히 확보할 수 있다. 또한, 비알루미늄 금속상의 함유량이 상기 상한값 이하이면, 알루미늄

납상 중의 비알루미늄 금속상의 분산 상태가 양호해지기 쉽다. 또한, 상기 상한값 이하이면, 압연이 용이해지기 쉽다.

- [0052] 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.
- [0053] 알루미늄 부극 1은, Al-Si의 2원계 합금, Al-Si-Mn의 3원계 합금인 것이 바람직하다. 3원계 합금인 경우, 각각의 금속이 균일하게 고용되어 있는 것이 바람직하다.
- [0054] 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.
- [0055] 알루미늄 부극 1은, 하기 화상 취득 조건에서 얻어지는 2치화 화상에 있어서, 비알루미늄 금속상에 상당하는 면적의 비율이, 상기 알루미늄상에 상당하는 면적과, 상기 금속상에 상당하는 면적의 합계에 대하여, 10% 이하인 것이 바람직하다.
- [0056] · 화상 취득 조건
- [0057] 알루미늄 부극 1을 두께 0.5mm의 박으로 압연한다. 박을 압연 방향에 대하여 수직으로 절단하고, 절단면을 1.0 질량% 수산화나트륨 수용액으로 에칭한다. 알루미늄 금속상과 비알루미늄 금속상은 수산화나트륨에 대한 용해성이 다르다. 이 때문에, 에칭에 의해, 절단면에 노출된 비알루미늄 금속상에 상당하는 부분과 알루미늄 금속상에 상당하는 부분에서, 요철의 고저차가 형성된다. 요철의 고저차가 생김으로써, 후술하는 현미경 관찰 시에 콘트라스트가 명료해진다.
- [0058] 다음에, 절단면의 단면 화상을 취득하고, 단면 화상을 화상 처리하여, 알루미늄 금속상에 상당하는 볼록부와, 비알루미늄 금속상에 상당하는 오목부를 각각 변환한 2치화 화상을 얻는다. 오목부의 면적은, 비알루미늄 금속상의 면적에 상당한다.
- [0059] 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 $\mu$ m 이하의 크기의 대상물도 포함시켜 관찰하는 경우에는, 예를 들어 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여 관찰한다. 이 경우에는, 배율이 10000배인 SEM 화상을 취득한다.
- [0060] 금속 현미경으로서, 예를 들어 Nikon EPIPHOT 300을 사용할 수 있다.
- [0061] 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.
- [0062] 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.
- [0063] 2치화 화상에 있어서, 알루미늄 금속상에 상당하는 면적을 S1로 하고, 비알루미늄 금속상에 상당하는 면적을 S2로 한다.
- [0064] S1과 S2의 합계에 대한 S2의 비율( $S2/[S1+S2] \times 100(\%)$ )은, 10% 이하인 것이 바람직하고, 6% 이하가 보다 바람직하고, 3% 이하가 특히 바람직하다.
- [0065] 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.
- [0066] (분산 상태)
- [0067] 알루미늄 부극 1은, 알루미늄 금속상에 비알루미늄 금속상이 분산하여 존재한다. 여기서, 「알루미늄 금속상에 비알루미늄 금속상이 분산하여 존재한다」란, 알루미늄 금속 모상 중에, 비알루미늄 금속 화합물 입자가 존재하고 있는 상태를 의미한다.
- [0068] 예를 들어, 두께 0.5mm의 박상의 알루미늄 부극 1의 단면을 관찰한 경우에 관찰되는, 비알루미늄 금속 화합물상

에 상당하는 오목부의 외주로 둘러싸이는 형상을 1개의 입자의 단면으로 하였을 때, 관찰되는 입자의 개수가, 하기 조건 (1) 및 조건 (2)를 모두 충족하고 있는 것이 바람직하다.

- [0069] 조건 (1): 입자경이 0.1 $\mu\text{m}$  이상 100 $\mu\text{m}$  미만인 비알루미늄 금속 화합물 입자의 개수 밀도가 1000개/ $\text{mm}^2$  이하이다.
- [0070] 조건 (2): 입자경이 100 $\mu\text{m}$  이상인 비알루미늄 금속 화합물 입자의 개수 밀도가 25개/ $\text{mm}^2$  이하이다.
- [0071] 비알루미늄 금속 화합물 입자의 입자경은, 예를 들어 SEM 화상 사진, 금속 현미경 화상으로부터 비알루미늄 금속 화합물 입자의 단면 형상의 투영상을, 일정 방향으로 그은 평행선 사이에 끼웠을 때의 평행선간의 거리(정방향 직경)를, 비알루미늄 금속 화합물 입자의 입자경으로서 측정한다.
- [0072] 또한, 「개수 밀도」란, SEM 사진 및 금속 현미경 사진에 있어서, 단위 면적당 존재하는 비알루미늄 금속 화합물 입자의 개수의 밀도를 의미한다.
- [0073] (알루미늄 부극 1의 제조 방법)
- [0074] 알루미늄 부극 1은, 합금의 주조 공정과, 압연 공정을 구비하는 제조 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.
- [0075] · 합금의 주조 공정
- [0076] 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 $^{\circ}\text{C}$  이상 800 $^{\circ}\text{C}$  이하에서 혼합물 1을 용융하여, 알루미늄과 금속의 합금 용탕 1을 얻는다.
- [0077] 알루미늄상을 구성하는 알루미늄에는, 순도가 99.9질량% 이상인 알루미늄, 순도가 99.99질량% 이상인 고순도 알루미늄 등을 사용할 수 있다.
- [0078] 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.
- [0079] 합금 용탕 1은, 가스나 비금속 개재물을 제거하여 청정하게 하는 처리를 행하는 것이 바람직하다.
- [0080] 청정하게 하는 처리로서는, 예를 들어 플럭스 첨가, 불활성 가스나 염소 가스를 취입하는 처리, 알루미늄 용탕의 진공 처리를 들 수 있다.
- [0081] 진공 처리는, 예를 들어 700 $^{\circ}\text{C}$  이상 800 $^{\circ}\text{C}$  이하에서, 1시간 이상 10시간 이하, 진공도 0.1Pa 이상 100Pa 이하의 조건에서 행해진다.
- [0082] 진공 처리 등으로 청정하게 된 합금 용탕 1은 주형을 사용하여 주조함으로써 주괴로 된다.
- [0083] 주형으로서, 50 $^{\circ}\text{C}$  이상 200 $^{\circ}\text{C}$  이하로 가열한 철제의 주형이나 흑연제의 주형을 사용한다. 알루미늄 부극 1은, 주형에 680 $^{\circ}\text{C}$  이상 800 $^{\circ}\text{C}$  이하의 합금 용탕 1을 유입하는 방법으로 주조할 수 있다. 또한, 반연속 주조에 의해 주괴를 얻어도 된다.
- [0084] · 압연 공정
- [0085] 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, 판재로 하는 것이 바람직하다. 본 실시 형태에 있어서는, 압연 가공하는 것이 보다 바람직하다.
- [0086] 주괴의 압연 공정은, 예를 들어 열간 압연과 냉간 압연을 행하여, 주괴를 판재로 가공하는 공정이다.
- [0087] 열간 압연은, 예를 들어 주괴를 온도 350 $^{\circ}\text{C}$  이상 550 $^{\circ}\text{C}$  이하, 1회의 압연당 가공률 2% 이상 30% 이하의 조건에서, 알루미늄 주괴를 목적의 두께가 될 때까지 반복하여 행해진다. 여기서 「가공률」이란, 압연을 하였을 때의 두께의 변화의 비율을 의미한다. 예를 들어 두께 1mm의 판을 두께 0.7mm로 한 경우에는, 가공률은 30%이다.
- [0088] 열간 압연 후, 필요에 따라 냉간 압연 전에 중간 어닐링 처리를 행해도 된다. 중간 어닐링 처리는, 예를 들어 열간 압연한 판재를 가열하여 승온하고, 그 후 방랭함으로써 행한다.
- [0089] 중간 어닐링 처리에 있어서의 승온 공정은, 예를 들어 350 $^{\circ}\text{C}$  이상 550 $^{\circ}\text{C}$  이하의 온도로 승온하면 된다. 또한, 승온 공정은, 예를 들어 350 $^{\circ}\text{C}$  이상 550 $^{\circ}\text{C}$  이하의 온도를 1시간 이상 5시간 이하 정도 유지해도 된다.

- [0090] 중간 어닐링 처리에 있어서의 방랭 공정은, 승온 후, 즉시 방랭해도 된다. 방랭 공정은, 20℃ 정도까지 방랭하는 것이 바람직하다.
- [0091] 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.
- [0092] 냉간 압연은, 알루미늄의 재결정 온도 미만의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 1회의 압연당 압연을 1% 이상 20% 이하의 조건에서, 알루미늄 주피를 목적의 두께가 될 때까지 반복하여 압연하는 것이 바람직하다. 냉간 압연의 온도는, 압연 가공되는 금속의 온도를 10℃ 내지 80℃ 이하로 조정하면 된다.
- [0093] 냉간 압연 후에는, 열처리를 더 행해도 된다. 냉간 압연 후의 열처리는, 통상 대기 중에서 행하지만, 질소 분위기 혹은 진공 분위기 등에서 행해도 된다. 열처리에 의해 가공 경화한 판재를 연질화할 수 있는 것 외에, 결정 조직을 제어함으로써 각종 물성, 구체적으로는 경도, 도전율 및 인장 강도를 조정하는 경우도 있다.
- [0094] 열처리 조건으로서는, 예를 들어 300℃ 이상 400℃ 이하의 온도에서, 5시간 이상 10시간 이하 열처리하는 조건을 들 수 있다.
- [0095] 알루미늄 부극 1은 금속박인 것이 바람직하다.
- [0096] 금속박의 두께는, 5μm 이상이 바람직하고, 6μm 이상이 보다 바람직하고, 7μm 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 200μm 이하가 바람직하고, 190μm 이하가 보다 바람직하고, 180μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0097] 금속박의 두께의 상기 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다. 본 실시 형태에 있어서는, 금속박의 두께는 5μm 이상 200μm 이하가 바람직하다.
- [0098] 금속박의 두께는, 두께 측정기 또는 버니어 캘리퍼스를 사용하여 측정하면 된다.
- [0099] 알루미늄 부극 1은, 평균 입자경이 1μm 이상 20μm 이하인 분체로 하고, 부극 활물질 입자로 해도 된다. 부극 활물질 입자는, 상기 주조 공정에 의해 얻어진 주피를 분쇄함으로써 얻을 수 있다.
- [0100] 분쇄 방법은 특별히 한정되지 않으며, 볼 밀, 비즈 밀 등을 사용하는 방법이나, 제트 밀 등을 사용하는 방법을 들 수 있다.
- [0101] 분체 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 알루미늄 용탕을 노즐로부터 분출시키는 아토마이즈법 등에 의해서도 제조할 수 있다.
- [0102] 분체인 부극 활물질 입자의 평균 입자경은, 예를 들어 레이저 회절법에 의해 측정할 수 있다.
- [0103] · 알루미늄의 고순도화 방법
- [0104] 알루미늄 부극 재료 또는 합금 재료로서 고순도 알루미늄을 사용하는 경우, 알루미늄을 고순도화하는 정제 방법으로서, 예를 들어 편석법 및 3층 전해법을 예시할 수 있다.
- [0105] 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.
- [0106] 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.
- [0107] 3층 전해법으로는 순도 99.999질량% 이상의 고순도 알루미늄을 얻을 수 있다.
- [0108] 알루미늄을 고순도화하는 방법은, 편석법, 3층 전해법에 한정되는 것은 아니며, 대용융 정제법, 초고진공 용해성 제법 등, 이미 알려져 있는 다른 방법이어도 된다.
- [0109] [알루미늄 부극 2]
- [0110] 알루미늄 부극 2는 알루미늄 함유 금속이다. 알루미늄 부극 2는, 하기 침지 조건의 침지 시험에 의해 측정되는

평균 부식 속도가 0.2mm/년 이하를 충족한다.

- [0111] (침지 조건)
- [0112] 알루미늄 함유 금속을 세로 40mm, 가로 40mm, 두께 0.5mm의 사이즈의 시험용 금속편으로 한다.
- [0113] 시험용 금속편을, 아세트산을 pH 조정제로서 사용하여, pH3으로 조정한 3.5% NaCl 수용액에 침지시키고, 72시간 후에 시험용 금속편을 취출한다. 침지 온도는 액온을 30℃로 한다.
- [0114] 부식도는, 시험용 금속편의 표면적 1mm<sup>2</sup>에 대한 1일당 부식 감량을 mg수로 나타낸다. 즉, 부식도는 하기 식에 의해 산출할 수 있다. 질량의 측정에는 정밀 천칭을 사용한다.
- [0115] 부식도=(시험용 금속편의 침지 전의 질량(mg)-시험용 금속편의 침지 후의 질량(mg))/(시험용 금속편의 표면적(mm<sup>2</sup>)×시험 일수(day))
- [0116] 얻어진 부식도로부터, 하기 방법에 의해 부식 속도를 산출한다.
- [0117] 부식 속도(mm/년)=[부식도×365]/시험편의 밀도(g/cm<sup>3</sup>)
- [0118] 또한, pH3으로 조정한 3.5% NaCl 수용액에 침지하기 전에, 시험용 금속편을 에탄올 등으로 세정해도 된다.
- [0119] 알루미늄 부극 2는, 하기 조성식 (1)로 표시되는 알루미늄 함유 금속을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0120]  $Al_xM_yM_z^2 \dots (1)$
- [0121] (식 (1) 중, M<sup>1</sup>은 Mg, Ni, Mn, Zn, Cd, Pb로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이다. M<sup>2</sup>는 불가피 불순물이다. 0질량% ≤ y ≤ 8질량%, [x/(x+z)] ≥ 99.9질량%이다.)
- [0122] · M<sup>1</sup>
- [0123] 식 (1) 중, M<sup>1</sup>은 Mg, Ni, Mn, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 보다 바람직하다.
- [0124] · y
- [0125] 식 (1) 중, y는 0.1질량% ≤ y ≤ 8.0질량%가 바람직하고, 0.5질량% ≤ y ≤ 7.0질량%가 바람직하고, 0.7질량% ≤ y ≤ 6.0질량%가 특히 바람직하다.
- [0126] 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.
- [0127] · M<sup>2</sup>
- [0128] 식 (1) 중, M<sup>2</sup>는 고순도 알루미늄의 정련 공정에 있어서 불가피하게 혼입되는 제조 잔사 등의 불가피 불순물이며, 구체적으로는 알루미늄 및 M<sup>1</sup> 이외의 금속 성분이다. 불가피 불순물로서는, 철이나 구리를 들 수 있다.
- [0129] 식 (1) 중, z는 0.1질량% 이하이며, 0.05질량% 이하가 바람직하고, 0.01질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0130] 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.
- [0131] 식 (1)로 표시되는 알루미늄 함유 금속 중, y=0인 것을 고순도 알루미늄이라고 기재하는 경우가 있다. 식 (1)로 표시되는 알루미늄 함유 금속 중, y가 0을 초과하는 것을 고순도 알루미늄 합금이라고 기재하는 경우가 있다.
- [0132] 본 실시 형태에 있어서, 조성식 (1)로 표시되는 알루미늄 부극 2로서는, 하기 (1) 내지 (5) 중 어느 고순도 알루미늄 또는 고순도 알루미늄 합금이 바람직하다.
- [0133] (1) 고순도 알루미늄-마그네슘 합금 1
- [0134] 순도 99.999%의 알루미늄과, 마그네슘의 합금이다. 알루미늄 함유 금속 전량 중의 마그네슘 함유율은 0.1질량

% 이상 4.0질량% 이하이다. 평균 부식 속도는 0.04mm/년 내지 0.06mm/년이다.

[0135] (2) 고순도 알루미늄-마그네슘 합금 2

[0136] 순도 99.9%의 알루미늄과, 마그네슘의 합금이다. 알루미늄 함유 금속 전량 중의 마그네슘 함유율은 0.1질량% 이상 1.0질량% 이하이다. 평균 부식 속도는 0.1mm/년 내지 0.14mm/년이다.

[0137] (3) 고순도 알루미늄-니켈 합금

[0138] 순도 99.999%의 알루미늄과, 니켈의 합금이다. 알루미늄 함유 금속 전량 중의 니켈 함유율은 0.1질량% 이상 1.0질량% 이하이다. 평균 부식 속도는 0.1mm/년 내지 0.14mm/년이다.

[0139] (4) 고순도 알루미늄-망간-마그네슘 합금

[0140] 순도 99.99%의 알루미늄과, 망간과, 마그네슘의 합금이다. 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.

[0141] (5) 고순도 알루미늄

[0142] 순도 99.999%의 알루미늄이다. 평균 부식 속도는 0.05mm/년이다.

[0143] (알루미늄 부극 2의 제조 방법)

[0144] 알루미늄 부극 2의 제조 방법은, 알루미늄 부극 2가 고순도 알루미늄인 알루미늄 부극 2의 제조 방법 1과, 고순도 알루미늄 합금인 알루미늄 부극 2의 제조 방법 2로 나누어 설명한다.

[0145] 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.

[0146] 알루미늄의 고순도화 방법에 의해 고순도화한 경우라도, 제조 잔사 등의 불순물이 혼합되는 경우도 있다. 알루미늄 부극 2의 제조 방법에 있어서는, 예를 들어 알루미늄에 포함되는 철과 구리의 합계 함유율은, 100ppm 이하가 바람직하고, 80ppm 이하가 보다 바람직하고, 50ppm 이하가 더욱 바람직하다.

[0147] · 제조 방법 1

[0148] 제조 방법 1은, 고순도 알루미늄의 주조 공정과, 압연 공정을 구비하는 것이 바람직하다.

[0149] · · 주조 공정

[0150] 상술한 방법에 의해 고순도화한 알루미늄을 주조하여, 압연에 적합한 형상의 알루미늄 주괴를 얻을 수 있다.

[0151] 주조를 행하는 경우에는, 예를 들어 고순도 알루미늄을 약 680℃ 이상 800℃ 이하에서 용융하여, 알루미늄 용탕을 얻는다.

[0152] 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.

[0153] 청정하게 된 알루미늄 용탕은 주형을 사용하여 주조함으로써, 주괴로 된다.

[0154] 주형으로서, 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.

[0155] · · 압연 공정

[0156] 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.

[0157] 압연 공정은, 알루미늄 부극 1의 제조 방법에 있어서 설명한 압연 공정과 마찬가지로의 방법에 의해 실시할 수 있다.

[0158] · 제조 방법 2

[0159] 제조 방법 2는, 고순도 알루미늄 합금의 주조 공정과, 압연 공정을 구비하는 것이 바람직하다.

- [0160]     · · 주조 공정
- [0161] 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.
- [0162] 첨가하는 금속 원소는, Mg, Ni, Mn, Zn, Cd, Pb로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하다. 첨가하는 이들 원소를 포함하는 금속은, 순도가 99질량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0163] 합금 용탕 2를 사용하는 것 이외에는, 알루미늄 부극 1의 제조 방법에 있어서의 주조 공정과 마찬가지로의 방법에 의해, 고순도 알루미늄 합금 주괴를 얻는다.
- [0164]     · · 압연 공정
- [0165] 사출한 알루미늄 부극 2의 제조 방법 1과 마찬가지로의 방법에 의해, 압연 공정을 행한다.
- [0166] 알루미늄 부극 2의 금속박의 두께는, 5 $\mu$ m 이상이 바람직하고, 6 $\mu$ m 이상이 보다 바람직하고, 7 $\mu$ m 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 200 $\mu$ m 이하가 바람직하고, 190 $\mu$ m 이하가 보다 바람직하고, 180 $\mu$ m 이하가 더욱 바람직하다.
- [0167] 알루미늄 부극 2의 금속박의 두께의 상기 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다. 본 실시 형태에 있어서는, 알루미늄 부극 2의 금속박의 두께는 5 $\mu$ m 이상 200 $\mu$ m 이하가 바람직하다.
- [0168] 알루미늄 부극 2는, 평균 입자경이 1 $\mu$ m 이상 20 $\mu$ m 이하인 분체로 하고, 부극 활물질 입자로 해도 된다. 부극 활물질 입자는, 상기 주조 공정에 의해 얻어진 주괴를 분쇄함으로써 얻을 수 있다.
- [0169] 분쇄 방법은 특별히 한정되지 않으며, 볼 밀, 비즈 밀 등을 사용하는 방법이나, 제트 밀 등을 사용하는 방법을 들 수 있다.
- [0170] 분체 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 알루미늄 용탕을 노즐로부터 분출시키는 아토마이즈법에 의해 제조할 수 있다.
- [0171] 알루미늄 부극 2는, 알루미늄 함유를 포함하는 부직포여도 된다. 알루미늄을 포함하는 부직포는, 용융 방사법에 의해 알루미늄 함유를 얻은 후, 분사면상의 함유를 롤 압연하는 방법을 들 수 있다. 용융 방사법은, 고순도의 알루미늄 용탕을 가압, 노즐로부터 분사하여 급랭 응고시켜 함유를 제조하는 방법이다. 알루미늄 함유로서는 예를 들어, 5 $\mu$ m 이상 200 $\mu$ m 직경의 알루미늄 함유, 알루미늄 단함유 등을 들 수 있다.
- [0172] [알루미늄 부극 3]
- [0173] 알루미늄 부극 3은 알루미늄 함유 금속이다.
- [0174] 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.
- [0175] 알루미늄 부극 3이 리튬을 흡장하면, 결정 구조에 변형이 생기는 경우가 있다.
- [0176] 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.
- [0177] 비커스 경도는 하기 방법에 의해 측정된 값을 사용한다.
- [0178] [측정 방법]
- [0179] 알루미늄 부극 3의 경도의 지표로서, 마이크로비커스 경도계를 사용하여 비커스 경도(HV 0.05)를 측정한다.
- [0180] 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.
- [0181] 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.
- [0182] 알루미늄 부극 1은 알루미늄 부극 2의 성질을 구비하고 있어도 된다.
- [0183] 구체적으로는, 알루미늄 부극 1은, 상기 침지 조건의 침지 시험에 의해 측정되는 평균 부식 속도가 0.2mm/년 이

하를 충족하는 것이 바람직하다.

- [0184] 알루미늄 부극 1은 알루미늄 부극 3의 성질을 구비하고 있어도 된다.
- [0185] 구체적으로는, 알루미늄 부극 1은, 비커스 경도가 10HV 이상 70HV 이하를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0186] 알루미늄 부극 1은 알루미늄 부극 2 및 알루미늄 부극 3의 성질을 구비하고 있어도 된다.
- [0187] 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.
- [0188] 알루미늄 부극 2는 알루미늄 부극 3의 성질을 구비하고 있어도 된다.
- [0189] 구체적으로는, 알루미늄 부극 2는, 비커스 경도가 10HV 이상 70HV 이하를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0190] [알루미늄 부극의 성분 분석]
- [0191] 알루미늄 부극의 성분 분석은, 발광 분광 분석 장치를 사용하여 행할 수 있다. 이에 의해, 알루미늄 함유 금속 중의 금속 원소의 양을 정량할 수 있다.
- [0192] 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.
- [0193] (부극 집전체)
- [0194] 알루미늄 부극에 부극 집전체를 사용하는 경우에는, 부극 집전체의 재료는 Cu, Ni, 스테인리스 등의 금속 재료를 형성 재료로 하는 떠상의 부재를 들 수 있다. 그 중에서도 리튬과 합금을 만들기 어렵고, 가공하기 쉽다고 하는 점에서, Cu를 형성 재료로 하여, 박막상으로 가공한 것이 바람직하다.
- [0195] 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.
- [0196] <<정극>>
- [0197] 정극은 정극 활물질을 갖는다.
- [0198] 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.
- [0199] 또한 다른 금속 화합물로서는, 예를 들어 산화티타늄, 산화바나듐 혹은 이산화망간 등의 산화물, 또는 황화티타늄 혹은 황화몰리브덴 등의 황화물을 들 수 있다.
- [0200] (도전재)
- [0201] 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.
- [0202] 정극 합제 중의 도전재의 비율은, 정극 활물질 100질량부에 대하여 5질량부 이상 20질량부 이하이면 바람직하다. 도전재로서 흑연화 탄소 섬유, 카본 나노튜브 등의 섬유상 탄소 재료를 사용하는 경우에는, 이 비율을 낮추는 것도 가능하다.
- [0203] (결합제)
- [0204] 결합제로서는, 열가소성 수지를 사용할 수 있다. 이 열가소성 수지로서는, 폴리불화비닐리덴(이하, PVdF라고 하는 경우가 있음), 폴리테트라플루오로에틸렌(이하, PTFE라고 하는 경우가 있음), 사불화에틸렌·육불화프로필렌·불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌·불화비닐리덴계 공중합체, 사불화에틸렌·퍼플루오로비닐에테르계 공중합체 등의 불소 수지; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지;를 들 수 있다.
- [0205] 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 0.1질량% 이상 2질량% 이하로 함으로써, 정극 집전체와의 밀착력 및 정극 합제 내부의 결합력이 모두 높은 정극

합제를 얻을 수 있다.

- [0206] (정극 집전체)
- [0207] 정극 집전체로서는, Al, Ni, 스테인리스 등의 금속 재료를 형성 재료로 하는 락의 부재를 사용할 수 있다. 그 중에서도 가공하기 쉽고, 저렴하다고 하는 점에서 Al을 형성 재료로 하여, 박막상으로 가공한 것이 바람직하다.
- [0208] 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.
- [0209] 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.
- [0210] 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.
- [0211] 이상에 예시된 방법에 의해, 정극을 제조할 수 있다.
- [0212] <리튬 이차 전지용 전해액>
- [0213] 본 실시 형태의 리튬 이차 전지가 갖는 전해액은, 전해질과 유기 용매를 포함하고, 또한 첨가제를 포함한다.
- [0214] · 전해질
- [0215] 전해액에 포함되는 전해질로서는,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)$ ,  $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$ ,  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiBOB}$ (여기서, BOB는 비스(옥살라토)보레이트를 말한다),  $\text{LiFSI}$ (여기서, FSI는 비스(플루오로술포닐)아미드를 말한다), 저급 지방족 카르복실산리튬염,  $\text{LiAlCl}_4$  등의 리튬염을 들 수 있으며, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용해도 된다. 그 중에서도 전해질로서는, 불소를 포함하는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  및  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0216] · 유기 용매
- [0217] 또한 상기 전해액에 포함되는 유기 용매로서는, 예를 들어 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류를 들 수 있다.
- [0218] 또한, 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류를 들 수 있다.
- [0219] 또한, 포름산메틸, 아세트산메틸, 프로피온산프로필 및  $\gamma$ -부티로락톤 등의 에스테르류를 들 수 있다.
- [0220] 또한, 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류를 들 수 있다.
- [0221] 또한, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류를 들 수 있다.
- [0222] 또한, 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류를 들 수 있다.
- [0223] 또한, 술폴란, 디메틸술포사이드 등의 황 함유 화합물을 사용할 수 있다.
- [0224] 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.
- [0225] 또한, 전해액으로서, 얻어지는 리튬 이차 전지의 안전성이 높아지기 때문에,  $\text{LiPF}_6$  등의 불소를 포함하는 리튬염 및 불소 치환기를 갖는 유기 용매를 포함하는 전해액을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0226] · 첨가제
- [0227] 첨가제는, 상기 유기 용매와는 다른 것으로서, 불소 함유 환상 카르보네이트류, 비닐렌카르보네이트류, 1,3-프로판술폰, 메탄술폰산, 아디포니트릴, 1,4-부탄술폰, 숙시노니트릴, 헥사페닐벤젠, 시클로헥실벤젠, t-아밀벤젠, 디옥산, 디페닐술폰, 비페닐, 플루오로벤젠 및 t-부틸벤젠으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 용매를 들 수 있다.
- [0228] 첨가제는, 상기 유기 용매와는 다른 것으로서, 디메틸술폰 또는 아세토니트릴을 포함하는 용매를 들 수 있다.
- [0229] 불소 함유 환상 카르보네이트로서는, 플루오로에틸렌카르보네이트를 들 수 있다.
- [0230] 비닐렌카르보네이트류로서는, 비닐렌카르보네이트(VC), 4-메틸비닐렌카르보네이트, 4,5-디메틸비닐렌카르보네이트, 4-에틸비닐렌카르보네이트, 4,5-디에틸비닐렌카르보네이트, 4-프로필비닐렌카르보네이트, 4,5-디프로필비닐렌카르보네이트, 4-페닐비닐렌카르보네이트 및 4,5-디페닐비닐렌카르보네이트 등을 들 수 있다.
- [0231] 첨가제로서는, 불소 함유 환상 카르보네이트류 또는 비닐렌카르보네이트류가 바람직하며, 그 중에서도 플루오로에틸렌카르보네이트 또는 비닐렌카르보네이트가 바람직하다.
- [0232] 또한 첨가제로서는, 디메틸술폰 또는 아세토니트릴이 바람직하다.
- [0233] 전해액에 포함되는 첨가제가 정극 상 또는 부극 상에서 분해되면, 전해액 분해물이 피막을 형성한다. 이 피막을 SEI(SEI: Solid Electrolyte Interface)라고 칭한다. SEI는 리튬 이온에 대하여 도전성을 갖는다. 또한 정극 상 또는 부극 상에 형성된 SEI는, 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있다. 이 때문에, 리튬 이차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0234] 첨가제의 함유량은, 상기 전해액의 전량에 대하여 10질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이하가 보다 바람직하고, 3질량% 이하가 더욱 바람직하다. 첨가제의 함유량은, 상기 전해액의 전량에 대하여 0.1질량% 이상, 0.2질량% 이상, 0.3질량% 이상을 들 수 있다.
- [0235] 첨가제의 함유량의 상기 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다.
- [0236] 조합의 예로서는, 첨가제의 함유량은 0.1질량% 이상 10질량% 이하, 0.2질량% 이상 5질량% 이하, 0.3질량% 이상 3질량% 이하를 들 수 있다.
- [0237] 전해액은 임의 성분으로서, 인산트리스(트리메틸실릴) 및 붕산트리스(트리메틸실릴) 등을 포함하고 있어도 된다.
- [0238] (세퍼레이터)
- [0239] 리튬 이차 전지가 세퍼레이터를 갖는 경우, 세퍼레이터로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질을 포함하는, 다공질막, 부직포, 직포 등의 형태를 갖는 재료를 사용할 수 있다. 또한, 이들 재질을 2종 이상 사용하여 세퍼레이터를 형성해도 되고, 이들 재료를 적층하여 세퍼레이터를 형성해도 된다.
- [0240] 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.
- [0241] 또한, 세퍼레이터의 공공률은, 바람직하게는 30체적% 이상 80체적% 이하, 보다 바람직하게는 40체적% 이상 70체적% 이하이다. 세퍼레이터는 공공률이 다른 세퍼레이터를 적층한 것이어도 된다.
- [0242] [상세 구성: 원통형]
- [0243] 도 1a 및 도 1b는, 본 실시 형태의 리튬 이차 전지의 일례를 도시하는 모식도이다. 원통형의 리튬 이차 전지(10)는, 다음과 같이 하여 제조한다.
- [0244] 우선, 도 1a에 도시하는 바와 같이, 락을 나타내는 한 쌍의 세퍼레이터(1), 일단에 정극 리드(21)를 갖는 락상의 정극(2), 및 일단에 부극 리드(31)를 갖는 락상의 알루미늄 부극을, 세퍼레이터(1), 정극(2), 세퍼레이터(1), 집전체 일체형 부극(3)의 순으로 적층하고, 권회함으로써 전극군(4)으로 한다.
- [0245] 정극 리드(21) 및 부극 리드(31)의 재질은, 니켈, 구리, 철, 스테인리스 또는 알루미늄으로부터 적절하게 선택

할 수 있다. 전위적인 관점에서, 정극 리드(21) 및 부극 리드(31)는 알루미늄을 포함하는 것이 바람직하다.

- [0246] 다음에, 도 1b에 도시하는 바와 같이, 전지 외장체(5)에 전극군(4) 및 도시하지 않은 절연체를 수용한 후, 캔 바닥을 밀봉하고, 전극군(4)에 전해액(6)을 함침시키고, 정극(2)과 부극(3) 사이에 전해질을 배치한다. 또한, 전지 외장체(5)의 상부를 튼 절연체(7) 및 밀봉체(8)로 밀봉함으로써, 리튬 이차 전지(10)를 제조할 수 있다.
- [0247] 전극군(4)의 형상으로서, 예를 들어 전극군(4)을 권회축에 대하여 수직 방향으로 절단하였을 때의 단면 형상이, 원, 타원, 직사각형, 각을 둥글게 한 직사각형으로 되는 주상의 형상을 들 수 있다.
- [0248] 또한, 이러한 전극군(4)을 갖는 리튬 이차 전지의 형상으로서, 국제 전기 표준 회의(IEC)가 정한 전지에 대한 규격인 IEC60086, 또는 JIS C 8500에서 정해지는 형상을 채용할 수 있다. 예를 들어, 원통형, 각형 등의 형상을 들 수 있다.
- [0249] 또한, 리튬 이차 전지는, 상기 권회형의 구성에 한하지 않고, 정극, 세퍼레이터, 알루미늄 부극, 세퍼레이터의 적층 구조를 반복하여 겹친 적층형의 구성이어도 된다. 적층형의 리튬 이차 전지로서는, 소위 코인형 전지, 버튼형 전지, 페이퍼형(또는 시트형) 전지를 예시할 수 있다.
- [0250] <리튬 이차 전지의 평가 방법>
- [0251] 리튬 이차 전지는, 리튬 이차 전지를 조립하여, 방전 용량을 측정함으로써 평가한다.
- [0252] [리튬 이차 전지의 제작]
- [0253] 부극과 정극 사이에 폴리에틸렌계 다공질 세퍼레이터를 배치하여, 전지 케이스(규격 2032)에 수납하고, 전해액을 주입하고, 전지 케이스를 밀폐함으로써, 직경 20mm, 두께 3.2mm의 코인형의 리튬 이차 전지를 제작한다.
- [0254] [부극의 제작]
- [0255] 부극에는, 전술한 알루미늄 부극 1 내지 3 중 어느 것을 사용한다.
- [0256] [정극의 제작]
- [0257] 정극은 예를 들어 하기 방법에 의해 제작한다.
- [0258] 우선,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 와, 도전재(아세틸렌 블랙)와 결합제(PVDF)를,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ :도전재:결합제=92:5:3 (질량비)의 조성이 되는 비율로 첨가하여 혼련함으로써, 페이스트상의 정극 합제를 조제한다. 정극 합제의 조제 시에는, N-메틸-2-피롤리돈을 유기 용매로서 사용한다.
- [0259] 얻어진 정극 합제를, 집전체가 되는 두께 40 $\mu\text{m}$ 의 Al박에 도포하고 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 8시간 진공 건조를 행하여, 정극을 얻는다. 이 정극의 전극 면적은 1.65 $\text{cm}^2$ 로 한다.
- [0260] [전해액의 제작]
- [0261] 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)를 EC:DEC=30:70(체적비)으로 혼합시켜 이루어지는 혼합 용매에,  $\text{LiPF}_6$ 을 1몰/리터가 되는 비율로 용해한 전해액을 제작한다. 전해액의 전량에 대하여, 상술한 첨가제를 3질량% 첨가한다.
- [0262] [충방전 평가: 초기 충방전]
- [0263] 코인형의 리튬 이차 전지를 실온에서 10시간 정지함으로써 세퍼레이터에 충분히 전해액을 함침시킨다.
- [0264] 다음에 실온에 있어서 1.0mA로 4.2V까지 정전류 충전(A1에 Li 흡장)하고 나서 4.2V로 정전압 충전하는 정전류 정전압 충전을 5시간 행한 후, 1.0mA로 3.0V까지 방전(A1로부터 Li 방출)하는 정전류 방전을 행함으로써 초기 충방전을 행하였다.
- [0265] [충방전 평가: 5사이클째, 20사이클째 및 30사이클째의 충방전 용량]
- [0266] 초기 충방전 후, 초기 충방전의 조건과 마찬가지로 1.0mA로 충전, 1.0mA로 방전을 반복하였다.
- [0267] 그 후, 5사이클째, 20사이클째 및 30사이클째의 방전 용량(mAh/g)을 측정한다. 각각의 사이클 후의 방전 용량이 3.9mAh/g 이상이면, 「방전 용량이 크다」고 평가한다.
- [0268] 하나의 측면으로서, 본 발명은 이하의 양태도 포함한다.

- [0269] (1-1)
- [0270] 알루미늄 부극을 갖는 리튬 이차 전지를 위한 전해액의 사용으로서,
- [0271] 상기 알루미늄 부극은 알루미늄 함유 금속으로 구성되고, 상기 전해액은 전해질과 유기 용매와 첨가제를 포함하는, 리튬 이차 전지를 위한 전해액의 사용.
- [0272] (1-2)
- [0273] 상기 첨가제는 플루오로에틸렌카르보네이트, 비닐렌카르보네이트, 1,3-프로판술포, 메탄술포산 및 아디포니트릴로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 용매인, (1-1)에 기재된 리튬 이차 전지를 위한 전해액의 사용.
- [0274] (1-3)
- [0275] 상기 첨가제는 디메틸술포시드 또는 아세토니트릴을 포함하는 용매인, (1-1)에 기재된 리튬 이차 전지를 위한 전해액의 사용.
- [0276] (1-4)
- [0277] 상기 첨가제의 함유량은, 상기 전해액의 전량에 대하여 10질량% 이하인, (1-1) 내지 (1-3) 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지를 위한 전해액의 사용.
- [0278] (1-5)
- [0279] 상기 알루미늄 함유 금속은 알루미늄 금속상에 비알루미늄 금속상이 분산되어 있는, (1-1) 내지 (1-4) 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지를 위한 전해액의 사용.
- [0280] (1-6)
- [0281] 상기 비알루미늄 금속상은, Si, Ge, Sn, Ag, Sb, Bi, In 및 Mg로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 비알루미늄 금속 화합물로 구성되고, 상기 비알루미늄 금속상의 함유량은, 상기 알루미늄상과 상기 비알루미늄 금속상의 총량에 대하여 0.01질량% 이상 8질량% 이하인, (1-5)에 기재된 리튬 이차 전지를 위한 전해액의 사용.
- [0282] (1-7)
- [0283] 하기 조건에서 얻어지는 2차화 화상에 있어서, 상기 비알루미늄 금속상에 상당하는 면적의 비율은, 상기 알루미늄상에 상당하는 면적과, 상기 비알루미늄 금속상에 상당하는 면적의 합계에 대하여 10% 이하인, (1-5)에 기재된 리튬 이차 전지를 위한 전해액의 사용.
- [0284] · 화상 취득 조건
- [0285] 알루미늄 부극을 두께 0.5mm의 박으로 압연한다. 상기 박을 압연 방향에 대하여 수직으로 절단하고, 절단면을 1.0질량% 수산화나트륨 수용액으로 에칭한다.
- [0286] 상기 절단면의 단면 화상을 취득하고, 단면 화상을 화상 처리하여, 2차화 화상을 얻는다.
- [0287] (1-8)
- [0288] 상기 비알루미늄 금속 화합물은, Si, Ge, Sn, Ag, Sb, Bi 및 In으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는, (1-1) 내지 (1-7) 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지를 위한 전해액의 사용.
- [0289] (1-9)
- [0290] 상기 알루미늄 함유 금속은, 하기 침지 조건의 침지 시험에 의해 측정되는 평균 부식 속도가 0.2mm/년 이하인, (1-1) 내지 (1-8) 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지를 위한 전해액의 사용.
- [0291] [침지 조건]
- [0292] 침지액: 아세트산을 pH 조정제로서 사용하여, pH3으로 조정한 3.5% NaCl 수용액
- [0293] 침지 온도: 30℃
- [0294] 침지 시간: 72시간

- [0295] (1-10)
- [0296] 상기 알루미늄 함유 금속은, 비커스 경도가 10Hv 이상 70Hv 이하인, (1-1) 내지 (1-9) 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차 전지를 위한 전해액의 사용.
- [0297] (1-11)
- [0298] 상기 알루미늄 함유 금속이 하기 조성식 (1)로 표시되는, (1-10)에 기재된 리튬 이차 전지를 위한 전해액의 사용.
- [0299]  $Al_xM_yM_z \dots$  (1)
- [0300] (식 (1) 중,  $M^1$ 은 Mg, Ni, Mn, Zn, Cd, Pb로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이다.  $M^2$ 는 불가피 불순물이다.  $0 \leq y \leq 8$ 질량%,  $[x/(x+z)] \geq 99.9$ 질량%이다.)
- [0301] **실시예**
- [0302] 다음에, 본 발명을 실시예에 의해 더 상세하게 설명한다.
- [0303] <알루미늄 부극의 성분 분석>
- [0304] 발광 분광 분석 장치(형식: ARL-4460, 써모 피셔 사이언티픽사제)를 사용하여, 알루미늄 함유 금속 중의 금속 원소의 양을 정량하였다.
- [0305] <비알루미늄 금속상의 관찰과 2치화 처리>
- [0306] · 샘플 제작
- [0307] 후술하는 방법으로 얻어진 두께 18mm의 판상의 알루미늄 함유 금속을 두께 0.5mm의 박으로 압연하였다. 그 후, 압연 방향에 대하여 수직으로 절단하였다. 절단면을 에머리 페이퍼로 연마하고, 퍼프 연마와, 20초간의 전해 연마를 실시하였다. 그 후, 절단면에 노출된 금속상을 구성하는 실리콘을, 1.0질량% 수산화나트륨 수용액으로 에칭하여 제거하였다.
- [0308] 다음에, 얻어진 단면을 금속 현미경(Nikon EPIPHOT 300)을 사용하여 배율 200배로 관찰하였다.
- [0309] 화상 해석 소프트웨어(Image-Pro Plus)를 사용하여, 얻어진 화상을 2치화하여 알루미늄 금속상을 백색, 비알루미늄 금속상을 흑색으로 단순 2치화하였다.
- [0310] <평균 부식 속도의 측정>
- [0311] [침지 조건]
- [0312] 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 취출하였다. 침지 온도는 침지 온도를 30℃로 하였다.
- [0313] 부식도는, 시험용 금속편의 표면적 1mm<sup>2</sup>에 대한 1일당 부식 감량의 mg수로 하였다. 즉, 부식도는 하기 식에 의해 산출하였다. 질량의 측정에는, 정밀 천칭 등을 사용하였다.
- [0314] 부식도=(시험용 금속편의 침지 전의 질량(mg)-시험용 금속편의 침지 후의 질량(mg))/(시험용 금속편의 표면적×시험 일수)
- [0315] 얻어진 부식도로부터, 하기 방법에 의해 부식 속도를 산출하였다.
- [0316] 부식 속도(mm/년)=[부식도×365]/시험편의 밀도(g/cm<sup>3</sup>)
- [0317] (비커스 경도)
- [0318] 후술하는 방법으로 얻어진 알루미늄 함유 금속에 대하여, 경도의 지표로서, 마이크로비커스 경도계를 사용하여 비커스 경도(HV 0.05)를 측정하였다.
- [0319] 비커스 경도는, JIS Z2244:2009 「비커스 경도 시험-시험 방법」에 따라 측정되는 값이다. 측정에는 시마즈 세

이사쿠쇼의 마이크로비커스 경도계를 사용하였다.

- [0320] 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.
- [0321] 본 실시예에서는, 시험력 0.05kgf(=0.4903N)일 때의 마이크로비커스 경도 HV 0.05를 채용하였다.
- [0322] <<실시예 1>>
- [0323] [부극의 제작]
- [0324] 실시예 1에 사용한 실리콘-알루미늄 합금은 하기 방법에 의해 제조하였다.
- [0325] 고순도 알루미늄(순도: 99.99질량% 이상) 및 고순도 가가쿠제 실리콘(순도: 99.999질량% 이상)을 760℃로 가열·유지함으로써, 실리콘 함유량이 1.0질량%인 알루미늄-실리콘 합금 용탕을 얻었다.
- [0326] 다음에, 합금 용탕을 온도 740℃에서, 2시간, 진공도 50Pa의 조건에서 유지하여 청정화하였다.
- [0327] 합금 용탕을 150℃에서 건조한 주철 주형(22mm×150mm×200mm)에서 주조하여, 주괴를 얻었다.
- [0328] 압연은 이하의 조건에서 행하였다. 주괴의 양면을 2mm 면삭 가공한 후, 두께 18mm로부터 가공률 99.6%로 냉간 압연을 행하였다. 얻어진 압연재의 두께는 100 $\mu$ m였다.
- [0329] 알루미늄 순도 99.999%, 실리콘 함유량 1.0질량%의 고순도 알루미늄-실리콘 합금박(두께 100 $\mu$ m)을  $\phi$ 14mm의 원반상으로 잘라내어, 알루미늄 부극 11을 제조하였다.
- [0330] 그 결과, 알루미늄 부극 11은, 비알루미늄 금속상에 대응하는 면적의 비율은 4%였다.
- [0331] 두께 0.5mm의 박상의 알루미늄 부극 11의 단면을 관찰한 경우에 관찰되는, 비알루미늄 금속 화합물 입자의 입자경이 0.1 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 미만인 비알루미늄 금속 화합물 입자의 개수 밀도는 318개/mm<sup>2</sup>였다.
- [0332] 또한, 알루미늄 부극 11은, 입자경이 100 $\mu$ m 이상인 비알루미늄 금속 화합물 입자의 개수 밀도는 9개/mm<sup>2</sup>였다.
- [0333] 비알루미늄 금속 화합물 입자의 입자경은, 배율 10000배의 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.
- [0334] 또한, 「개수 밀도」란, 배율 10000배의 SEM 화상 사진에 있어서, 단위 면적당 존재하는 비알루미늄 금속 화합물 입자의 개수의 밀도를 의미한다.
- [0335] 알루미늄 부극 11은, 비알루미늄 금속상 상당 면적 비율이 4%, 평균 부식 속도가 0.067mm/년, 비커스 경도가 59.6Hv였다.
- [0336] [정극의 제작]
- [0337] 정극 활물질로서 코발트산리튬(제품명 셀 시드. 닛폰 가가쿠 고교 가부시키가이샤제. 평균 입경(D50) 10 $\mu$ m) 90질량부와, 결합제로서 폴리불화비닐리덴(가부시키가이샤 쿠레하제) 5질량부와, 도전재로서 아세틸렌 블랙(제품명 덴카 블랙. 덴카 가부시키가이샤제) 5질량부를 혼합하고, N-메틸-2-피롤리돈 70질량부를 더 혼합하여 정극의 전극 합제로 하였다.
- [0338] 얻어진 전극 합제를, 닥터 블레이드법에 의해, 집전체인 두께 15 $\mu$ m의 알루미늄박 상에 도공하였다. 도공한 전극 합제를, 60℃에서 2시간 건조시킨 후, 150℃에서 10시간 더 진공 건조시켜, N-메틸-2-피롤리돈을 휘발시켰다. 건조 후의 정극 활물질의 도공량은 21.5mg/cm<sup>2</sup>였다.
- [0339] 얻어진 전극 합제층과 집전체의 적층체를 압연한 후,  $\phi$ 14mm의 원반상으로 잘라내어, 코발트산리튬을 형성 재료로 하는 정극 합제층과, 집전체의 적층체인 정극을 제조하였다.
- [0340] [전해액의 제작]
- [0341] 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)를 EC:DEC=30:70(체적비)으로 혼합시켜 이루어지는 혼합 용매에, LiPF<sub>6</sub>을 1몰/리터가 되는 비율로 용해한 혼합액을 제작하였다. 얻어진 혼합액의 전량에 대하여 3질량%의 플루오로에틸렌카르보네이트를 첨가하여, 전해액을 조제하였다.
- [0342] [리튬 이차 전지의 제작]

- [0343] 상기 부극과 정극 사이에 폴리에틸렌제 다공질 세퍼레이터를 배치하여, 전지 케이스(규격 2032)에 수납하고, 상기 전해액을 주액하고, 전지 케이스를 밀폐함으로써, 직경 20mm, 두께 3.2mm의 코인형의 비수전해질 이차 전지를 제작하였다.
- [0344] [충방전 평가: 초기 충방전]
- [0345] 코인형의 리튬 이차 전지를 실온에서 10시간 정지함으로써 세퍼레이터에 충분히 전해액을 함침시켰다.
- [0346] 다음에 실온에 있어서 1mA로 4.2V까지 정전류 충전하고 나서 4.2V로 정전압 충전하는 정전류 정전압 충전을 5시간 행한 후, 1mA로 3.0V까지 방전하는 정전류 방전을 행함으로써 초기 충방전을 행하였다.
- [0347] [충방전 평가: 5사이클째와, 20사이클째 및 30사이클째의 충방전 용량]
- [0348] 초기 충방전 후, 초기 충방전의 조건과 마찬가지로 1mA로 충전, 1mA로 방전을 반복하였다.
- [0349] 5사이클째, 20사이클째 및 30사이클째의 방전 용량을 측정하였다.
- [0350] 실시예 1에 있어서, 상기 방법에 의해 산출한 방전 용량은, 5사이클째가 3.9mAh, 20사이클째가 4.1mAh, 30사이클째가 4.3mAh였다.
- [0351] <<비교예 1>>
- [0352] 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)를 EC:DEC=30:70(체적비)으로 혼합시켜 이루어지는 혼합 용매에, LiPF<sub>6</sub>을 1몰/리터가 되는 비율로 용해한 전해액을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해, 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0353] 비교예 1에 있어서, 상기 방법에 의해 산출한 방전 용량은, 5사이클째가 3.4mAh, 20사이클째가 3.5mAh, 30사이클째가 3.6mAh였다.
- [0354] 실시예 1은, 5사이클째, 20사이클째의 방전 용량이 3.9mAh 이상이었다. 또한 실시예 1은, 30사이클째의 방전 용량이 4.0mAh/g 이상으로 컸다.
- [0355] 한편, 비교예 1은, 5사이클째, 20사이클째의 방전 용량이 3.9mAh 미만이었다. 또한 30사이클째의 방전 용량이 4.0mAh/g 미만으로 작았다.
- [0356] <<실시예 2>>
- [0357] 전해액의 작성에 있어서, 플루오로에틸렌카르보네이트 대신에, 혼합액의 전량에 대하여 1질량%의 비닐렌카르보네이트를 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해, 비수전해질 이차 전지를 제작하였다.
- [0358] 실시예 2에 있어서, 상기 방법에 의해 산출한 방전 용량은, 5사이클째가 4.1mAh, 20사이클째가 4.0mAh, 30사이클째가 4.0mAh였다.
- [0359] <<실시예 3>>
- [0360] 전해액의 작성에 있어서, 플루오로에틸렌카르보네이트 대신에, 혼합액의 전량에 대하여 3질량%의 비닐렌카르보네이트를 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해, 비수전해질 이차 전지를 제작하였다.
- [0361] 실시예 3에 있어서, 상기 방법에 의해 산출한 방전 용량은, 5사이클째가 3.9mAh, 20사이클째가 3.9mAh, 30사이클째가 3.9mAh였다.
- [0362] <<실시예 4>>
- [0363] 전해액의 작성에 있어서, 플루오로에틸렌카르보네이트 대신에, 혼합액의 전량에 대하여 1질량%의 디메틸술폭시드를 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해, 비수전해질 이차 전지를 제작하였다.
- [0364] 실시예 4에 있어서, 상기 방법에 의해 산출한 방전 용량은, 5사이클째가 4.2mAh, 20사이클째가 4.0mAh, 30사이클째가 4.0mAh였다.
- [0365] <<실시예 5>>
- [0366] 전해액의 작성에 있어서, 플루오로에틸렌카르보네이트 대신에, 혼합액의 전량에 대하여 1질량%의 아세토니트릴을 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해, 비수전해질 이차 전지를 제작하였다.

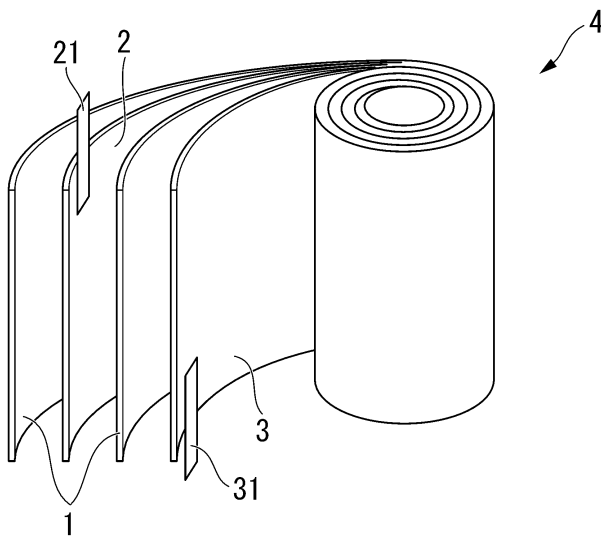
[0367] 실시예 5에 있어서, 상기 방법에 의해 산출한 방전 용량은, 5사이클째가 4.3mAh, 20사이클째가 4.6mAh, 30사이클째가 4.3mAh였다.

**부호의 설명**

- [0368]
- 1: 세퍼레이터
  - 2: 정극
  - 3: 알루미늄 부극
  - 4: 전극군
  - 5: 전지 캔
  - 6: 전해액
  - 7: 톱 절연체
  - 8: 밀봉체
  - 10: 리튬 이차 전지
  - 21: 정극 리드
  - 31: 부극 리드

**도면**

**도면1a**



도면1b

