



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월18일  
(11) 등록번호 10-2180259  
(24) 등록일자 2020년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/70 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/66 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0110649  
(22) 출원일자 2014년08월25일  
심사청구일자 2019년06월04일  
(65) 공개번호 10-2015-0029542  
(43) 공개일자 2015년03월18일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2013-186607 2013년09월09일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2010033782 A\*  
JP2012216513 A\*  
WO2012114502 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
후지필름 가부시킴가이샤  
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고  
(72) 발명자  
마츠우라 아츠시  
일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다초 가와시리 4000 후지필름 가부시킴가이샤 내  
가스야 유이치  
일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다초 가와시리 4000 후지필름 가부시킴가이샤 내  
호타 요시노리  
일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다초 가와시리 4000 후지필름 가부시킴가이샤 내  
(74) 대리인  
문두현

전체 청구항 수 : 총 9 항

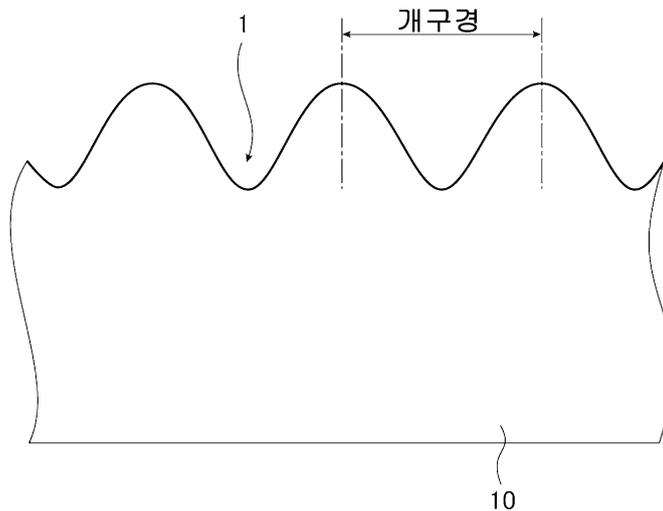
심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 집전체용 알루미늄 기재, 집전체, 양극, 음극 및 이차전지

(57) 요약

본 발명은, 용량 유지율 및 사이클 특성이 뛰어난 이차전지를 제작할 수 있는 집전체용 알루미늄 기재 및 그것을 사용한 집전체, 양극, 음극 및 이차전지를 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명의 집전체용 알루미늄 기재는, 적어도 일부가 조면화된 표면을 갖는 집전체용 알루미늄 기재이며, 조면화되어 있지 않은 표면의 면적률이 20% 이하이며, 조면화된 표면이 평균 개구경 0.5 $\mu$ m~3.0 $\mu$ m의 오목부를 10개/100 $\mu$ m<sup>2</sup> 이상의 밀도로 갖는 집전체용 알루미늄 기재이다.

대표도 - 도1



**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

적어도 일부가 조면화된 표면을 갖는 집전체용 알루미늄 기재이며,

조면화되어 있지 않은 표면의 면적률이 20% 이하이며,

조면화된 표면이 평균 개구경  $0.5\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ 의 오목부를 10개/ $100\mu\text{m}^2$  이상의 밀도로 갖고, 조면화된 표면의 산술 평균 거칠기 Ra가  $0.15\mu\text{m}\sim 0.27\mu\text{m}$ 인 집전체용 알루미늄 기재.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

알루미늄 기재의 표면에 전기 화학적 조면화 처리를 실시함에 의해 조면화되는 집전체용 알루미늄 기재.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

상기 전기 화학적 조면화 처리가, 질산 전해액 중에서, 교류 전류를 사용하고, 피크 전류 밀도를  $30\text{A}/\text{dm}^2$  이상으로 하고, 평균 전류 밀도를  $13\text{A}/\text{dm}^2$  이상으로 하고, 또한, 전기량을  $150\text{C}/\text{dm}^2$  이상으로 하는 조건에서 실시하는 전해 처리인 집전체용 알루미늄 기재.

**청구항 4**

제1항에 기재된 집전체용 알루미늄 기재를 갖는 집전체.

**청구항 5**

제4항에 기재된 집전체를 양극에 사용한 양극 집전체와, 상기 양극 집전체의 표면에 형성되는 양극 활물질을 포함하는 층을 갖는 양극.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 양극 집전체가 갖는 상기 집전체용 알루미늄 기재에 있어서의 상기 오목부의 평균 개구경과, 상기 양극 활물질의 평균 입자경과의 비율이 0.03 이상인 양극.

또, 상기 비율이란, 상기 양극 활물질의 평균 입자경에 대한 상기 오목부의 평균 개구경의 비율을 말한다.

**청구항 7**

제4항에 기재된 집전체를 음극에 사용한 음극 집전체와, 상기 음극 집전체의 표면에 형성되는 음극 활물질을 포함하는 층을 갖는 음극.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 음극 집전체가 갖는 상기 집전체용 알루미늄 기재에 있어서의 상기 오목부의 평균 개구경과, 상기 음극 활물질의 평균 입자경과의 비율이 0.03 이상인 음극.

또, 상기 비율이란, 상기 음극 활물질의 평균 입자경에 대한 상기 오목부의 평균 개구경의 비율을 말한다.

**청구항 9**

양극, 음극 및 전해액을 갖는 이차전지이며,

상기 양극이 제5항 또는 제6항에 기재된 양극인 태양, 및, 상기 음극이 제7항 또는 제8항에 기재된 음극인 태양 중 어느 1개 이상의 태양인 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 집전체용 알루미늄 기재 및 그것을 사용한 집전체, 양극, 음극 및 이차전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, 퍼스널 컴퓨터, 휴대전화 등의 포터블 기기나, 하이브리드 자동차, 전기자동차 등의 개발에 따라, 그 전 원으로서의 이차전지(특히, 리튬 이온 이차전지)의 수요가 증대하고 있다.

[0003] 이러한 이차전지의 양극 또는 음극에 사용되는 전극용 집전체(이하, 단지 「집전체」라고 함)로서는, 알루미늄 기재를 사용하는 것이 알려져 있다.

[0004] 또한, 집전체와, 활물질을 포함하는 층(이하, 「활물질층」이라고도 함)과의 밀착성을 개선하기 위해서, 알루미늄 기재의 표면을 거칠게 하는 기술이 알려져 있다.

[0005] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 「평균 개구경 5 $\mu$ m 초과 100 $\mu$ m 이하의 대파(大波) 구조, 평균 개구경 0.5 $\mu$ m 초과 5 $\mu$ m 이하의 중파(中波) 구조 및 평균 개구경 0.01 $\mu$ m 초과 0.5 $\mu$ m 이하의 소파(小波) 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2개의 구조가 중첩된 표면을 갖고,

[0006] 상기 표면의 단면 곡선의 최대 단면 높이 Pt가, 10 $\mu$ m 이하인 집전체용 알루미늄 기재」가 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 일본국 특개2012-216513호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명자들은, 특허문헌 1에 기재된 집전체에 대해서 검토한 바, 조면화 처리의 태양에 따라서는, 집전체과 활 물질층의 밀착성이 불충분해지고, 용량 유지율이나 사이클 특성에 개선의 여지가 있는 것을 밝혔다.

[0009] 그래서, 본 발명은, 용량 유지율 및 사이클 특성이 뛰어난 이차전지를 제작할 수 있는 집전체용 알루미늄 기재 및 그것을 사용한 집전체, 양극, 음극 및 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 발명자는, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 집전체로서, 조면화되어 있지 않은 표면을 특정 면 적률 이하로 하고, 또한, 조면화된 표면이 특정 평균 개구경의 오목부를 특정 밀도로 갖는 알루미늄 기재를 사용함에 의해, 용량 유지율 및 사이클 특성이 뛰어난 이차전지를 제작할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성 시켰다.

[0011] 즉, 이하의 구성에 의해 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 알아냈다.

[0012] [1] 적어도 일부가 조면화된 표면을 갖는 집전체용 알루미늄 기재이며,

[0013] 조면화되어 있지 않은 표면의 면적률이 20% 이하이며,

[0014] 조면화된 표면이 평균 개구경 0.5 $\mu$ m~3.0 $\mu$ m의 오목부를 10개/100 $\mu$ m<sup>2</sup> 이상의 밀도로 갖는, 집전체용 알루미늄 기재.

- [0015] [2] 알루미늄 기재의 표면에 전기 화학적 조면화 처리를 실시함에 의해 조면화되는, [1]에 기재된 집전체용 알루미늄 기재.
- [0016] [3] 전기 화학적 조면화 처리가, 질산 전해액 중에서, 교류 전류를 사용하고, 피크 전류 밀도를 30A/dm<sup>2</sup> 이상으로 하고, 평균 전류 밀도를 13A/dm<sup>2</sup> 이상으로 하고, 또한, 전기량을 150C/dm<sup>2</sup> 이상으로 하는 조건에서 실시하는 전해 처리인, [2]에 기재된 집전체용 알루미늄 기재.
- [0017] [4] [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 집전체용 알루미늄 기재를 갖는 집전체.
- [0018] [5] [4]에 기재된 집전체를 양극에 사용한 양극 집전체와, 양극 집전체의 표면에 형성되는 양극 활물질을 포함하는 층을 갖는 양극.
- [0019] [6] 양극 집전체가 갖는 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 집전체용 알루미늄 기재에 있어서의 오목부의 평균 개구경과, 양극 활물질의 평균 입자경과의 비율이 0.03 이상인, [5]에 기재된 양극.
- [0020] 또, 비율이란, 양극 활물질의 평균 입자경에 대한 오목부의 평균 개구경의 비율을 말한다.
- [0021] [7] [4]에 기재된 집전체를 음극에 사용한 음극 집전체와, 음극 집전체의 표면에 형성되는 음극 활물질을 포함하는 층을 갖는, 음극.
- [0022] [8] 음극 집전체가 갖는 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 집전체용 알루미늄 기재에 있어서의 오목부의 평균 개구경과, 음극 활물질의 평균 입자경과의 비율이 0.03 이상인, [7]에 기재된 음극.
- [0023] 또, 비율이란, 음극 활물질의 평균 입자경에 대한 오목부의 평균 개구경의 비율을 말한다.
- [0024] [9] 양극, 음극 및 전해액을 갖는 이차전지이며,
- [0025] 양극이 [5] 또는 [6]에 기재된 양극인 태양, 및, 음극이 [7] 또는 [8]에 기재된 음극인 태양 중 어느 1개 이상의 태양인, 이차전지.

**발명의 효과**

- [0026] 이하에 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 용량 유지율 및 사이클 특성이 뛰어난 이차전지를 제작할 수 있는 집전체용 알루미늄 기재 및 그것을 사용한 집전체, 양극, 음극 및 이차전지를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0027] 도 1은, 본 발명의 집전체용 알루미늄 기재의 표면에 있어서의 오목부의 일례를 나타내는 모식적인 단면도.
- 도 2는, 본 발명의 집전체용 알루미늄 기재의 표면에 있어서의 오목부의 다른 일례를 나타내는 모식적인 단면도.
- 도 3은, 본 발명의 집전체용 알루미늄 기재의 제작에 있어서의 전기 화학적 조면화 처리에 사용되는 교번 파형 전류 파형도의 일례를 나타내는 그래프.
- 도 4는, 본 발명의 집전체용 알루미늄 기재의 제작에 있어서의 교류를 사용한 전기 화학적 조면화 처리에 있어서의 라디얼형 셀의 일례를 나타내는 개략도.
- 도 5는, 본 발명의 집전체용 알루미늄 기재의 제작에 있어서의 양극 산화 처리에 사용되는 양극 산화 처리 장치의 일례를 나타내는 개략도.
- 도 6은, 본 발명의 이차전지의 실시 태양의 일례를 나타내는 모식적인 단면도.
- 도 7은, 본 발명의 이차전지의 다른 실시 태양의 일례를 나타내는 모식적인 단면도.
- 도 8은, 비교예1에서 제작한 집전체용 알루미늄 기재의 표면을 고분해능 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여 배율 750배로 촬영한 SEM 화상.
- 도 9는, 실시예1에서 제작한 집전체용 알루미늄 기재의 표면을 고분해능 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여 배율 2000배로 촬영한 SEM 화상.
- 도 10은, 비교예1에서 제작한 집전체용 알루미늄 기재의 표면을 고분해능 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여 배율 2000배로 촬영한 SEM 화상.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0028] 이하, 본 발명에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0029] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시 태양에 의거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그러한 실시 태양에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 또, 본 명세서에 있어서, 「~」을 사용하여 나타내는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위, 즉, 「하한치 이상, 상한치 이하」를 의미한다.
- [0031] [집전체용 알루미늄 기재]
- [0032] 본 발명의 집전체용 알루미늄 기재(이하, 「본 발명의 알루미늄 기재」라고도 함)는, 적어도 일부가 조면화된 표면을 갖고, 조면화되어 있지 않은 표면의 면적률이 20% 이하이며, 조면화된 표면이 평균 개구경 0.5 $\mu\text{m}$ ~3.0 $\mu\text{m}$ 의 오목부를 10개/100  $\mu\text{m}^2$  이상의 밀도로 갖는, 알루미늄 기재이다.
- [0033] 또, 본 발명에 있어서는, 알루미늄 기재의 적어도 편측에 상술한 표면을 갖고 있으면 되지만, 알루미늄 기재의 양측에 상술한 표면을 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0034] 이하에, 본 발명의 알루미늄 기재의 표면 형상 및 제조 방법을 상세하게 설명한다.
- [0035] [표면 형상]
- [0036] 본 발명의 특징점의 1개는, 상술한 바와 같이, 조면화되어 있지 않은 표면의 면적률이 20% 이하이며, 또한, 조면화된 표면이 평균 개구경 0.5 $\mu\text{m}$ ~3.0 $\mu\text{m}$ 의 오목부를 10개/100  $\mu\text{m}^2$  이상의 밀도로 갖고 있는 점이다.
- [0037] 본 발명자들은, 본 발명의 효과가 얻어지는 이유를 이하와 같이 추측한다. 또, 이 추측에 의해 본 발명의 범위가 한정적으로 해석되는 것은 아니다.
- [0038] 즉, 80% 이상의 면적률로 조면화된 표면에 있어서, 평균 개구경 0.5 $\mu\text{m}$ ~3.0 $\mu\text{m}$ 의 오목부를 10개/100  $\mu\text{m}^2$  이상의 밀도로 갖고 있는 것에 의해, 후술하는 특정 평균 입자경을 갖는 활물질과의 밀착성이 양호해졌기 때문이라고 생각된다.
- [0039] <조면화되어 있지 않은 부분의 면적률>
- [0040] 여기에서, 조면화되어 있지 않은 부분의 면적률은, 이하와 같이 하여 산출한 값을 말한다.
- [0041] 즉, 우선, 고분해능 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여 알루미늄 기재의 표면을 바로 위에서 배율 750배로 촬영하고, 얻어진 SEM 화상 상에 OHP 시트를 두고, 오목부가 형성되어 있지 않은 부분을 매직으로 칠한다. 이어서, OHP 시트에 촬영부 전체를 기재한 다음에, 스캐너를 사용하여 OHP 시트의 화상을 도입하고, 이미지 팩토리(Ver.5.2)로 화상 해석을 행하여, 오목부가 형성되어 있지 않은 부분의 면적  $S_2$ 와 촬영부 전체의 면적  $S_1$ 을 구하고, 하기 식(1)에 의해 산출한다.
- [0042] 또한, 본 발명에 있어서의 조면화되어 있지 않은 부분의 면적률은, SEM에 의한 촬영은, 임의의 10개소에서 행하여, 각 개소에서 산출한 면적률의 평균치이다.
- [0043] 또, 촬영부 전체의 면적  $S_1$ 에 대하여, 오목부가 형성되어 있지 않은 1의 부분이 0.01% 이하의 면적률이 되는 부분은, 「오목부가 형성되어 있지 않은 부분의 면적  $S_2$ 」로 하여 포함시키지 않는 것으로 한다. 즉, 예를 들면, 도 8(비교예)에 나타낸 바와 같이, 흰색 화살표로 가리키는 부분은, 「오목부가 형성되어 있지 않은 부분의 면적  $S_2$ 」에 포함시키지만, 흰 원으로 둘러싼 영역(주로 오목부의 개구부를 구성하는 테두리로 구성되는 영역)은, 0.01% 이하의 면적률인 경우, 「오목부가 형성되어 있지 않은 부분의 면적  $S_2$ 」에는 포함시키지 않는 것으로 한다.
- [0044] 조면화되어 있지 않은 부분의 면적률= $S_2/S_1 \times 100(\%)$  ... (1)
- [0045] 본 발명에 있어서는, 조면화되어 있지 않은 부분의 면적률은, 용량 유지율 및 사이클 특성이 보다 양호한 이차 전지를 제작할 수 있는 이유로부터, 10% 이하인 것이 바람직하고, 0%인 것이 보다 바람직하다.
- [0046] <오목부>

- [0047] 도 1 및 도 2에, 본 발명의 알루미늄 기재의 표면에 있어서의 오목부의 일례를 모식적인 단면도로 나타낸다.
- [0048] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 알루미늄 기재(10)의 표면은, 평균 개구경 0.5 $\mu\text{m}$ ~3.0 $\mu\text{m}$ 의 오목부(1)를 10개/100 $\mu\text{m}^2$  이상의 밀도로 갖는 것이다.
- [0049] 또, 오목부란, 도 1에 나타난 바와 같이 파형의 구조인 것이어도 되며, 도 2에 나타난 바와 같이 볼록부가 표면의 평탄 부분으로 구성되는 오목부의 반복 구조여도 된다.
- [0050] (평균 개구경 및 밀도)
- [0051] 여기에서, 오목부의 개구경이란, 도 1 및 도 2에 나타난 바와 같이, 오목부(1)의 직경이며, 오목부의 평균 개구경이란, 그 평균이다.
- [0052] 구체적으로는, 고분해능 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여 알루미늄 기재의 표면을 바로 위에서 배율 2000배로 촬영하고, 얻어진 SEM 화상에 있어서, 주위(「오목부의 개구부를 구성하는 테두리」를 말한다. 이하, 같음)가 환상으로 연결되어 있는 오목부를 적어도 50개 추출하고, 그 직경을 판독하여 개구경으로 하여, 평균 개구경을 산출한다. 또, 후술하는 도 9(실시예) 및 도 10(비교예)에 대해서, 도 9에서 나타내는 SEM 화상에 있어서는, 오목부의 주위가 다른 오목부로부터 독립한 대략 원 형상(환상)의 형상을 유지하고 있지만, 도 10에서 나타내는 SEM 화상에 있어서, 예를 들면, 흰 원으로 둘러싼 영역 등에 있어서는, 1개의 오목부가 다른 오목부와 중첩하고 있기 때문에, 50개의 오목부를 추출할 수 없다.
- [0053] 또한, 얻어진 SEM 화상에 있어서, 10 $\mu\text{m}$ ×10 $\mu\text{m}$ 의 영역(임의의 3영역) 내에 존재하는 개구경 0.5~3.0 $\mu\text{m}$ 의 오목부(개구부에 있어서의 테두리가 환상으로 연결되어 있는 오목부에 한함)의 개수를 영역마다 측정하고, 그 평균치를 밀도(개/100 $\mu\text{m}^2$ )로서 산출한다.
- [0054] 본 발명에 있어서는, 오목부의 평균 개구경은, 용량 유지율 및 사이클 특성이 보다 양호한 이차전지를 제작할 수 있는 이유로부터, 0.5 $\mu\text{m}$ ~5.0 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 0.8 $\mu\text{m}$ ~3.0 $\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0055] 마찬가지로, 오목부의 밀도는, 30개/100 $\mu\text{m}^2$  이상인 것이 바람직하고, 40~100개/100 $\mu\text{m}^2$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0056] <산술 평균 거칠기 Ra>
- [0057] 본 발명의 알루미늄 기재는, 조면화된 표면의 산술 평균 거칠기 Ra가, 인장 강도(파단 강도)가 양호해지는 이유로부터, 0.40 $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 0.15 $\mu\text{m}$ ~0.35 $\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하고, 0.20 $\mu\text{m}$ ~0.30 $\mu\text{m}$ 인 것이 더 바람직하다.
- [0058] 또한, 인장 강도가 보다 양호해지는 이유로부터, 조면화된 표면의 산술 평균 거칠기 Ra와 알루미늄 기재의 두께(예를 들면, 100 $\mu\text{m}$  이하)의 비율(Ra/두께)이 0.003~0.03이 되는 것이 바람직하다.
- [0059] 여기에서, 산술 평균 거칠기 Ra는, 측정식의 표면 거칠기계(예를 들면, 미쯔토요사제의 표면 거칠기 측정기 SJ-401 등)를 사용하여 측정된, JIS B0601:2001에 준거하는 산술 평균 거칠기이다.
- [0060] [제조 방법]
- [0061] 본 발명의 알루미늄 기재의 제조 방법은 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 알루미늄 기재(특히, 알루미늄박)에 조면화 처리를 포함하는 표면 처리를 실시함에 의해 얻을 수 있다.
- [0062] <알루미늄박>
- [0063] 본 발명의 알루미늄 기재의 제조에는, 공지의 알루미늄박을 사용할 수 있다.
- [0064] 본 발명에 사용되는 알루미늄박은, 알루미늄을 주성분으로 하는 금속의 박이며, 예를 들면, JIS 규격 H4000에 기재되어 있는 합금 번호 1085, 1N30, 3003 등을 사용할 수 있다.
- [0065] 또한, 본 발명에 사용되는 알루미늄박의 두께는, 100 $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 5~80 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 10~50 $\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 이 두께는, 유지의 희망 등에 따라 적의 변경할 수 있다.
- [0066] <표면 처리>
- [0067] 본 발명의 알루미늄 기재를 제조할 때의 표면 처리는, 적어도 조면화 처리를 포함하는 처리이면, 조면화 처리 이외의 각종의 공정을 포함하고 있어도 된다.

- [0068] 상술한 표면 형상을 형성시키기 위한 대표적 방법으로서, 예를 들면, 알루미늄박에 알칼리 에칭 처리, 산에 의한 디스머트(desmut) 처리 및 전해액을 사용한 전기 화학적 조면화 처리를 순차 실시하는 방법; 알루미늄박에 알칼리 에칭 처리, 산에 의한 디스머트 처리 및 다른 전해액을 사용한 전기 화학적 조면화 처리를 복수회 실시하는 방법 등을 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다. 이들의 방법에 있어서, 전기 화학적 조면화 처리 후, 또한, 알칼리 에칭 처리 및 산에 의한 디스머트 처리를 실시해도 된다.
- [0069] 이하, 표면 처리의 각 처리에 대해서, 상세하게 설명한다.
- [0070] (전기 화학적 조면화 처리)
- [0071] 전기 화학적 조면화 처리(이하, 「전해 조면화 처리」라고도 함)에는, 통상의 교류를 사용한 전기 화학적 조면화 처리에 사용되는 전해액을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 염산 또는 질산을 주체로 하는 전해액을 사용하는 것이, 상술한 표면 형상을 얻기 쉬우므로 바람직하다.
- [0072] 전해 조면화 처리는, 예를 들면, 일본국 특공소48-28123호 공보 및 영국특허 제896,563호 명세서에 기재되어 있는 전기 화학적 그레이닝법(전해 그레이닝법)에 따를 수 있다. 이 전해 그레이닝법은, 정현파형의 교류 전류를 사용하는 것이지만, 일본국 특개소52-58602호 공보에 기재되어 있는 특수한 파형을 사용하여 행해도 된다. 또한, 일본국 특개평3-79799호 공보에 기재되어 있는 파형을 사용할 수도 있다. 또한, 일본국 특개소55-158298호, 일본국 특개소56-28898호, 일본국 특개소52-58602호, 일본국 특개소52-152302호, 일본국 특개소54-85802호, 일본국 특개소60-190392호, 일본국 특개소58-120531호, 일본국 특개소63-176187호, 일본국 특개평1-5889호, 일본국 특개평1-280590호, 일본국 특개평1-118489호, 일본국 특개평1-148592호, 일본국 특개평1-178496호, 일본국 특개평1-188315호, 일본국 특개평1-154797호, 일본국 특개평2-235794호, 일본국 특개평3-260100호, 일본국 특개평3-253600호, 일본국 특개평4-72079호, 일본국 특개평4-72098호, 일본국 특개평3-267400호, 일본국 특개평1-141094의 각 공보에 기재되어 있는 방법도 적용할 수 있다. 또한, 상술 외에, 전해 콘덴서의 제조 방법으로서 제안되어 있는 특수한 주파수의 교번 전류를 사용하여 전해하는 것도 가능하다. 예를 들면, 일본국 특개소58-207400호 공보, 미국특허 제4,276,129호 명세서 및 동(同)제4,676,879호 명세서에 기재되어 있다.
- [0073] 전해조 및 전원에 대해서는, 각종 제안되어 있지만, 미국특허 제4203637호 명세서, 일본국 특개소56-123400호, 일본국 특개소57-59770호, 일본국 특개소53-12738호, 일본국 특개소53-32821호, 일본국 특개소53-32822호, 일본국 특개소53-32823호, 일본국 특개소55-122896호, 일본국 특개소55-132884호, 일본국 특개소62-127500호, 일본국 특개평1-52100호, 일본국 특개평1-52098호, 일본국 특개소60-67700호, 일본국 특개평1-230800호, 일본국 특개평3-257199호의 각 공보 등에 기재되어 있는 것을 사용할 수 있다. 또한, 일본국 특개소52-58602호, 일본국 특개소52-152302호, 일본국 특개소53-12738호, 일본국 특개소53-12739호, 일본국 특개소53-32821호, 일본국 특개소53-32822호, 일본국 특개소53-32833호, 일본국 특개소53-32824호, 일본국 특개소53-32825호, 일본국 특개소54-85802호, 일본국 특개소55-122896호, 일본국 특개소55-132884호, 일본국 특공소48-28123호, 일본국 특공소51-7081호, 일본국 특개소52-133838호, 일본국 특개소52-133840호, 일본국 특개소52-133844호, 일본국 특개소52-133845호, 일본국 특개소53-149135호, 일본국 특개소54-146234호의 각 공보 등에 기재되어 있는 것 등도 사용할 수 있다.
- [0074] 전해액인 산성 용액으로서, 질산, 염산 외에, 미국특허 제4,671,859호, 동제4,661,219호, 동제4,618,405호, 동제4,600,482호, 동제4,566,960호, 동제4,566,958호, 동제4,566,959호, 동제4,416,972호, 동제4,374,710호, 동제4,336,113호, 동제4,184,932호의 각 명세서 등에 기재되어 있는 전해액을 사용할 수도 있다.
- [0075] 산성 용액의 농도는 0.5~2.5질량%인 것이 바람직하지만, 상기의 스마트 제거 처리에서의 사용을 고려하면, 0.7~2.0질량%인 것이 특히 바람직하다. 또한, 액온은 20~80℃인 것이 바람직하고, 30~60℃인 것이 보다 바람직하다.
- [0076] 염산 또는 질산을 주체로 하는 수용액은, 농도 1~100g/L의 염산 또는 질산의 수용액에, 질산알루미늄, 질산나트륨, 질산암모늄 등의 질산 이온을 갖는 질산 화합물 또는 염화알루미늄, 염화나트륨, 염화암모늄 등의 염산 이온을 갖는 염산 화합물의 적어도 하나를 1g/L로부터 포화할 때까지의 범위에서 첨가하여 사용할 수 있다. 또한, 염산 또는 질산을 주체로 하는 수용액에는, 철, 구리, 망간, 니켈, 티타늄, 마그네슘, 실리카 등의 알루미늄 합금 중에 포함되는 금속이 용해하여 있어도 된다. 바람직하게는, 염산 또는 질산의 농도 0.5~2질량%의 수용액에 알루미늄 이온이 3~50g/L가 되도록, 염화알루미늄, 질산알루미늄 등을 첨가한 액을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0077] 또한, Cu와 착체를 형성할 수 있는 화합물을 첨가하여 사용함에 의해 Cu를 많이 함유하는 알루미늄박에 대해서

도 균일한 연마가 가능해진다. Cu와 착체를 형성할 수 있는 화합물로서는, 예를 들면, 암모니아; 메틸아민, 에틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 트리메틸아민, 시클로헥실아민, 트리에탄올아민, 트라이소프로판올아민, EDTA(에틸렌디아민사아세트산) 등의 암모니아의 수소 원자를 탄화수소기(지방족, 방향족 등) 등으로 치환하여 얻어지는 아민류; 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨 등의 금속 탄산염류를 들 수 있다. 또한, 질산암모늄, 염화암모늄, 황산암모늄, 인산암모늄, 탄산암모늄 등의 암모늄염도 들 수 있다. 온도는 10~60℃가 바람직하고, 20~50℃가 보다 바람직하다.

[0078] 전기 화학적 조면화 처리에 사용되는 교류 전원과는, 특히 한정되지 않고, 사인파, 직사각형파, 사다리꼴파, 삼각파 등이 사용되지만, 직사각형파 또는 사다리꼴파가 바람직하고, 사다리꼴파가 특히 바람직하다. 사다리꼴파란, 도 3에 나타낸 것을 말한다. 이 사다리꼴파에 있어서 전류가 제로로부터 피크에 달할 때까지의 시간(TP)은 1~3msec인 것이 바람직하다. 1msec 미만이면, 알루미늄박의 진행 방향과 수직으로 발생하는 채터 마크라고 하는 처리 불균일이 발생하기 쉽다. TP가 3msec를 초과하면, 특히 질산 전해액을 사용하는 경우, 전해 처리에서 자연 발생적으로 증가하는 암모늄 이온 등으로 대표되는 전해액 중에서 미량 성분의 영향을 받기 쉬워져, 균일한 연마가 행해지기 어려워진다.

[0079] 사다리꼴파 교류의 duty비는 1:2~2:1의 것이 사용 가능하지만, 일본국 특개평5-195300호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 알루미늄에 컨덕터 롤을 사용하지 않는 간접 급전 방식에 있어서는 duty비가 1:1의 것이 바람직하다. 사다리꼴파 교류의 주파수는 0.1~120Hz의 것을 사용하는 것이 가능하지만, 50~70Hz가 설비상 바람직하다. 50Hz보다도 낮으면, 주극의 카본 전극이 용해하기 쉬워지고, 또한, 70Hz보다도 높으면, 전원 회로상의 인덕턴스 성분의 영향을 받기 쉬워져, 전원 비용이 높아진다.

[0080] 전해조에는 1개 이상의 교류 전원을 접속할 수 있다. 주극에 대항하는 알루미늄박에 가해지는 교류의 양극과 음극의 전류비를 컨트롤하고, 균일한 연마를 행하는 것과, 주극의 카본을 용해하는 것을 목적으로 하여, 도 4에 나타낸 바와 같이, 보조 양극을 설치하고, 교류 전류의 일부를 분류시키는 것이 바람직하다. 도 4에 있어서, 11은 알루미늄박이며, 12는 라디얼 드럼 롤러이며, 13a 및 13b는 주극이며, 14는 전해 처리액이며, 15는 전해액 공급구이며, 16은 슬릿이며, 17은 전해액 통로이며, 18은 보조 양극이며, 19a 및 19b는 사이리스터(thyristor)이며, 20은 교류 전원이며, 21은 주전해조이며, 22는 보조 양극조이다. 정류 소자 또는 스위칭 소자를 통하여 전류치의 일부를 두 개의 주전극과는 다른 조에 마련한 보조 양극에 직류 전류로서 분류시키는 것에 의해, 주극에 대항하는 알루미늄박 상에서 작용하는 애노드 반응에 관여하는 전류치와, 캐소드 반응에 관여하는 전류치와의 비를 제어할 수 있다. 주극에 대항하는 알루미늄박 상에서, 음극 반응과 양극 반응에 관여하는 전기량의 비(음극 시 전기량/양극 시 전기량)는, 0.3~0.95인 것이 바람직하다.

[0081] 전해조는, 중형, 플랫형, 라디얼형 등의 공지의 표면 처리에 사용하는 전해조가 사용 가능하지만, 일본국 특개평5-195300호 공보에 기재되어 있는 라디얼형 전해조가 특히 바람직하다. 전해조 내를 통과하는 전해액은, 알루미늄 웹의 진행 방향에 대하여 패럴렐이어도 카운터여도 된다.

[0082] (질산 전해)

[0083] 본 발명에 있어서는, 질산을 주체로 하는 전해액을 사용한 전기 화학적 조면화 처리(이하, 「질산 전해」라고도 약기함)에 의해, 용이하게 평균 개구경 0.5 $\mu$ m~3.0 $\mu$ m의 오목부를 10개/100 $\mu$ m<sup>2</sup> 이상의 밀도로 형성할 수 있다.

[0084] 여기에서, 질산 전해는, 균일하며 밀도가 높은 오목부 형성이 가능해지는 이유로부터, 교류 전류를 사용하고, 피크 전류 밀도를 30A/dm<sup>2</sup> 이상으로 하고, 평균 전류 밀도를 13A/dm<sup>2</sup> 이상으로 하고, 또한, 전기량을 150C/dm<sup>2</sup> 이상으로 하는 조건에서 실시하는 전해 처리인 것이 바람직하다. 또, 피크 전류 밀도는 100A/dm<sup>2</sup> 이하인 것이 바람직하고, 평균 전류 밀도는 40A/dm<sup>2</sup> 이하인 것이 바람직하고, 전기량은 400C/dm<sup>2</sup> 이하인 것이 바람직하다.

[0085] 또한, 질산 전해에 있어서의 전해액의 농도나 온도는 특히 한정되지 않고, 고농도, 예를 들면, 질산 농도 15~35질량%의 질산 전해액을 사용하여 30~60℃에서 전해를 행하거나, 질산 농도 0.7~2질량%의 질산 전해액을 사용하여 고온, 예를 들면, 80℃ 이상으로 전해를 행하거나 할 수 있다.

[0086] (염산 전해)

[0087] 본 발명에 있어서는, 염산을 주체로 하는 전해액을 사용한 전기 화학적 조면화 처리(이하, 「염산 전해」라고도 약기함)에 의해서도, 평균 개구경 0.5 $\mu$ m~3.0 $\mu$ m의 오목부를 10개/100 $\mu$ m<sup>2</sup> 이상의 밀도로 형성할 수 있다.

[0088] 여기에서, 염산 전해에 있어서는, 균일하며 밀도가 높은 오목부 형성이 가능해지는 이유로부터, 교류 전류를 사용하고, 피크 전류 밀도를 30A/dm<sup>2</sup> 이상으로 하고, 평균 전류 밀도를 13A/dm<sup>2</sup> 이상으로 하고, 또한, 전기량을

150C/dm<sup>2</sup> 이상으로 하는 조건으로 실시하는 전해 처리인 것이 바람직하다. 또, 피크 전류 밀도는 100A/dm<sup>2</sup> 이하인 것이 바람직하고, 평균 전류 밀도는 40A/dm<sup>2</sup> 이하인 것이 바람직하고, 전기량은 400C/dm<sup>2</sup> 이하인 것이 바람직하다.

- [0089] (알칼리 에칭 처리)
- [0090] 알칼리 에칭 처리는, 상기 알루미늄박을 알칼리 용액에 접촉시키는 것에 의해, 표층을 용해시키는 처리이다.
- [0091] 전해 조면화 처리보다 전에 행해지는 알칼리 에칭 처리는, 알루미늄박의 표면의 압연유, 오염, 자연 산화 피막 등을 제거하는 것을 목적으로 하여 행해진다.
- [0092] 알칼리 에칭 처리의 에칭량은, 0.05~10g/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 1~5g/m<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하다. 에칭량이 0.05g/m<sup>2</sup> 이상이면, 표면의 압연유, 오염, 자연 산화 피막 등을 제거할 수 있고, 후단의 전해 조면화 처리에 있어서 균일한 오목부가 생성하기 쉬워진다.
- [0093] 전해 조면화 처리의 직후에 행하는 알칼리 에칭 처리는, 산성 전해액 중에서 생성한 스머트를 용해시키는 것을 목적으로 하여 행해진다. 전해 조면화 처리에서 형성되는 파구조는 전해액의 종류에 따라 다르기 때문에 그 최적의 에칭량도 다르지만, 전해 조면화 처리 후에 행하는 알칼리 에칭 처리의 에칭량은, 0.1~5g/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하다. 질산 전해액을 사용했을 경우, 염산 전해액을 사용했을 경우보다도 에칭량은 많게 설정할 필요가 있다. 전해 조면화 처리가 복수회 행해지는 경우에는, 각각의 처리 후에, 필요에 따라 알칼리 에칭 처리를 행할 수 있다.
- [0094] 알칼리 용액에 사용되는 알칼리로서는, 예를 들면, 가성 알칼리, 알칼리 금속염을 들 수 있다. 구체적으로는, 가성 알칼리로서는, 예를 들면, 가성 소다, 가성 칼리를 들 수 있다. 또한, 알칼리 금속염으로서, 예를 들면, 메타규산소다, 규산소다, 메타규산칼리, 규산칼리 등의 알칼리 금속 규산염; 탄산소다, 탄산칼리 등의 알칼리 금속 탄산염; 알루미늄소다, 알루미늄산칼리 등의 알칼리 금속 알루미늄산염; 글루콘산소다, 글루콘산칼리 등의 알칼리 금속 알돈산염; 제2 인산소다, 제2 인산칼리, 제3 인산소다, 제3 인산칼리 등의 알칼리 금속 인산수소염을 들 수 있다. 그 중에서도, 에칭 속도가 빠른 점 및 저렴한 점으로부터, 가성 알칼리의 용액, 및, 가성 알칼리와 알칼리 금속 알루미늄산염의 양자를 함유하는 용액이 바람직하다. 특히, 가성 소다의 수용액이 바람직하다.
- [0095] 알칼리 용액의 농도는, 에칭량에 따라 결정할 수 있지만, 1~50질량%인 것이 바람직하고, 10~35질량%인 것이 보다 바람직하다. 알칼리 용액 중에 알루미늄 이온이 용해하여 있는 경우에는, 알루미늄 이온의 농도는, 0.01~10질량%인 것이 바람직하고, 3~8질량%인 것이 보다 바람직하다. 알칼리 용액의 온도는 20~90℃인 것이 바람직하다. 처리 시간은 1~120초인 것이 바람직하다.
- [0096] 알루미늄박을 알칼리 용액에 접촉시키는 방법으로서, 예를 들면, 알루미늄박을, 알칼리 용액을 넣은 조(槽) 중을 통과시키는 방법, 알루미늄박을, 알칼리 용액을 넣은 조 중에 침적시키는 방법, 알칼리 용액을 알루미늄박의 표면에 분사하는 방법을 들 수 있다.
- [0097] (디스머트 처리)
- [0098] 전해 조면화 처리 또는 알칼리 에칭 처리를 행한 후, 표면에 잔류하는 오염(스머트)을 제거하기 위해서 산세척(디스머트 처리)이 행해지는 것이 바람직하다.
- [0099] 사용되는 산으로서, 예를 들면, 질산, 황산, 인산, 크롬산, 불화수소산, 붕불화수소산을 들 수 있다. 상기 디스머트 처리는, 예를 들면, 상기 알루미늄박을 염산, 질산, 황산 등의 농도 0.5~30질량%의 산성 용액(알루미늄 이온 0.01~5질량%를 함유함)에 접촉시키는 것에 의해 행한다. 알루미늄박을 산성 용액에 접촉시키는 방법으로서, 예를 들면, 알루미늄박을, 산성 용액을 넣은 조 중을 통과시키는 방법, 알루미늄박을, 산성 용액을 넣은 조 중에 담그는 방법, 산성 용액을 알루미늄박의 표면에 분사하는 방법을 들 수 있다. 디스머트 처리에 있어서는, 산성 용액으로서, 상술한 전해 조면화 처리에 있어서 배출되는 질산을 주체로 하는 수용액 혹은 염산을 주체로 하는 수용액의 폐액, 또는, 후술하는 양극 산화 처리에 있어서 배출되는 황산을 주체로 하는 수용액의 폐액을 사용할 수 있다. 디스머트 처리의 액온은, 25~90℃인 것이 바람직하다. 또한, 처리 시간은, 1~180초인 것이 바람직하다. 디스머트 처리에 사용되는 산성 용액에는, 알루미늄 및 알루미늄 합금 성분이 용해하여 있어도 된다.
- [0100] (양극 산화 처리)

- [0101] 본 발명에 있어서는, 이상과 같이 처리된 알루미늄박에 대하여, 부식 방지의 관점으로부터, 필요에 따라 양극 산화 처리를 실시해도 된다.
- [0102] 양극 산화 처리는, 종래 행해지고 있는 방법으로 행할 수 있다. 이 경우, 예를 들면, 황산 농도 50~300g/L이며, 알루미늄 농도 5질량% 이하의 용액 중에서, 알루미늄박을 양극으로 하여 통전하여 양극 산화 피막을 형성시킬 수 있다. 양극 산화 처리에 사용되는 용액으로서는, 황산, 인산, 크롬산, 옥살산, 철과민산, 벤젠설폰산, 아미드설폰산 등을 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.
- [0103] 이때, 적어도 알루미늄박, 전극, 수돗물, 지하수 등에 통상 포함되는 성분이 전해액 중에 포함되어 있어도 상관없다. 또한, 제2, 제3 성분이 첨가되어 있어도 상관없다. 여기에서 하는 제2, 제3 성분으로서는, 예를 들면, Na, K, Mg, Li, Ca, Ti, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 등의 금속의 이온; 암모늄 이온 등의 양이온; 질산 이온, 탄산 이온, 염화물 이온, 인산 이온, 불화물 이온, 아황산 이온, 티탄산 이온, 규산 이온, 붕산 이온 등의 음이온을 들 수 있고, 0~10000ppm 정도의 농도로 포함되어 있어도 된다.
- [0104] 양극 산화 처리의 조건은, 사용되는 전해액에 따라 여러가지로 변화하므로 일률적으로 결정될 수 없지만, 일반적으로는 전해액 농도 1~80질량%, 액온 5~70℃, 전류 밀도 0.5~60A/dm<sup>2</sup>, 전압 1~100V, 전해 시간 15초~50분인 것이 적당하며, 소망의 양극 산화 피막량이 되도록 조정된다.
- [0105] 또한, 일본국 특개소54-81133호, 일본국 특개소57-47894호, 일본국 특개소57-51289호, 일본국 특개소57-51290호, 일본국 특개소57-54300호, 일본국 특개소57-136596호, 일본국 특개소58-107498호, 일본국 특개소60-200256호, 일본국 특개소62-136596호, 일본국 특개소63-176494호, 일본국 특개평4-176897호, 일본국 특개평4-280997호, 일본국 특개평6-207299호, 일본국 특개평5-24377호, 일본국 특개평5-32083호, 일본국 특개평5-125597호, 일본국 특개평5-195291호의 각 공보 등에 기재되어 있는 방법을 사용할 수도 있다.
- [0106] 그 중에서도, 일본국 특개소54-12853호 공보 및 일본국 특개소48-45303호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 전해액으로서 황산 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 전해액 중의 황산 농도는, 10~300g/L인 것이 바람직하고, 또한, 알루미늄 이온 농도는, 1~25g/L인 것이 바람직하고, 2~10g/L인 것이 보다 바람직하다. 이러한 전해액은, 예를 들면, 황산 농도가 50~200g/L인 묽은 황산에 황산알루미늄 등을 첨가함에 의해 조절할 수 있다.
- [0107] 황산을 함유하는 전해액 중에서 양극 산화 처리를 행하는 경우에는, 알루미늄박과 대극(對極) 사이에 직류를 인가해도 되며, 교류를 인가해도 된다. 알루미늄박에 직류를 인가하는 경우에 있어서는, 전류 밀도는, 1~60A/dm<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 5~40A/dm<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하다. 연속적으로 양극 산화 처리를 행하는 경우에는, 알루미늄박의 일부에 전류가 집중하여 소위 「버닝」이 생기지 않도록, 양극 산화 처리의 개시 당초는, 5~10A/dm<sup>2</sup>의 저전류 밀도로 전류를 흘리고, 양극 산화 처리가 진행함에 따라, 30~50A/dm<sup>2</sup> 또는 그 이상으로 전류 밀도를 증가시키는 것이 바람직하다. 연속적으로 양극 산화 처리를 행하는 경우에는, 알루미늄박에, 전해액을 통하여 급전하는 액급전 방식에 의해 행하는 것이 바람직하다.
- [0108] 양극 산화 피막에 존재하는 마이크로 포어는, 통상, 그 평균 포어경이 5~50nm 정도이며, 평균 포어 밀도가 300~800개/μm<sup>2</sup> 정도이다.
- [0109] 양극 산화 피막의 양은 1~5g/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하다. 1g/m<sup>2</sup> 미만이면 본 발명에 관한 다공질 알루미늄 담체에 흡집이 생기기 쉬워지고, 한편, 5g/m<sup>2</sup>를 초과하면 제조에 다대한 전력이 필요해져, 경제적으로 불리해진다. 양극 산화 피막의 양은, 1.5~4g/m<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하다. 또한, 알루미늄박의 중앙부와 연부(緣部) 근방과의 사이의 양극 산화 피막량의 차가 1g/m<sup>2</sup> 이하가 되도록 행하는 것이 바람직하다.
- [0110] 양극 산화 처리에 사용되는 전해 장치로서는, 일본국 특개소48-26638호, 일본국 특개소47-18739호, 일본국 특개소58-24517호의 각 공보 등에 기재되어 있는 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 도 5에 나타내는 장치가 호적하게 사용된다. 도 5는, 알루미늄박의 표면을 양극 산화 처리하는 장치의 일례를 나타내는 개략도이다. 양극 산화 처리 장치(410)에 있어서, 알루미늄박(416)은, 도 5 중 화살표로 나타낸 바와 같이 반송된다. 전해액(418)이 저류된 급전조(412)에서 알루미늄박(416)은 급전 전극(420)에 의해 (+)로 하전된다. 그리고, 알루미늄박(416)은, 급전조(412)에 있어서 롤러(422)에 의해 상방으로 반송되며, 닢 롤러(424)에 의해 하방으로 방향 변환된 후, 전해액(426)이 저류된 전해 처리조(414)를 향하여 반송되며, 롤러(428)에 의해 수평 방향으로 방향 전환된다. 이어서, 알루미늄박(416)은, 전해 전극(430)에 의해 (-)로 하전됨에 의해, 그 표면에 양극 산화 피막이 형성되며, 전해 처리조(414)를 나온 알루미늄박(416)은 후공정으로 반송된다. 상기 양극 산화 처리 장치(410)에 있어서, 롤러(422), 닢 롤러(424) 및 롤러(428)에 의해 방향 전환 수단이 구성되며, 알루미늄박(416)은, 급전조(412)와 전해 처리조(414)의 조건부(槽間部)에 있어서, 상기 롤러(422, 424 및 428)

에 의해, 산형 및 역U자형으로 반송된다. 급전 전극(420)과 전해 전극(430)은, 직류 전원(434)에 접속되어 있다.

[0111] 도 5의 양극 산화 처리 장치(410)의 특징은, 급전조(412)와 전해 처리조(414)를 1매의 조벽(432)으로 나누고, 알루미늄박(416)을 조간부에 있어서 산형 및 역U자형으로 반송한 것에 있다. 이것에 의해, 조간부에 있어서의 알루미늄박(416)의 길이를 최단으로 할 수 있다. 따라서, 양극 산화 처리 장치(410)의 전체 길이를 짧게 할 수 있으므로, 설비비를 저감할 수 있다. 또한, 알루미늄박(416)을 산형 및 역U자형으로 반송함에 의해, 각 조(412 및 414)의 조벽(432)에 알루미늄박(416)을 통과시키기 위한 개구부를 형성할 필요가 없어진다. 따라서, 각 조(412 및 414) 내의 액면 높이를 필요 레벨로 유지하기에 요하는 송액량을 억제할 수 있으므로, 가동비를 저감할 수 있다.

[0112] (봉공 처리)

[0113] 본 발명에 있어서는, 필요에 따라 양극 산화 피막에 존재하는 마이크로 포어를 봉하는 봉공 처리를 행해도 된다. 봉공 처리는, 비등수 처리, 열수 처리, 증기 처리, 규산소다 처리, 아질산염 처리, 아세트산암모늄 처리 등의 공지의 방법에 따라 행할 수 있다. 예를 들면, 일본국 특공소56-12518호 공보, 일본국 특개평4-4194호 공보, 일본국 특개평5-202496호 공보, 일본국 특개평5-179482호 공보 등에 기재되어 있는 장치 및 방법으로 봉공 처리를 행해도 된다.

[0114] (수세 처리)

[0115] 본 발명에 있어서는, 상술한 각 처리의 공정 종료 후에는 수세를 행하는 것이 바람직하다. 수세에는, 순수, 우물물, 수돗물 등을 사용할 수 있다. 처리액의 다음 공정에의 반입을 막기 위해서 넵 장치를 사용해도 된다.

[0116] [집전체]

[0117] 본 발명의 집전체는, 상술한 본 발명의 알루미늄 기재를 갖는 양극 또는 음극용의 집전체이다.

[0118] 본 발명의 집전체는, 상술한 바와 같이, 본 발명의 알루미늄 기재가 상술한 특정 표면 형상을 갖는 것에 의해, 활물질층과의 접촉 면적이 증가하여 밀착성이 양호해지고, 사이클 특성이 뛰어난 이차전지를 제작할 수 있다.

[0119] [양극]

[0120] 본 발명의 양극은, 상술한 본 발명의 집전체를 양극에 사용한 양극 집전체와, 상기 양극 집전체의 표면에 형성되는 양극 활물질을 포함하는 층(양극 활물질층)을 갖는 양극이다.

[0121] 본 발명에 있어서는, 이차전지의 사이클 특성이 보다 양호해지는 이유로부터, 양극 집전체가 갖는 본 발명의 알루미늄 기재에 있어서의 오목부의 평균 개구경과, 양극 활물질의 평균 입자경과의 비율(평균 개구경/평균 입자경), 즉, 양극 활물질의 평균 입자경에 대한 오목부의 평균 개구경의 비율이 0.03 이상이 되는 것이 바람직하다.

[0122] 또한, 본 발명에 있어서는, 상기 비율은, 이차전지의 사이클 특성이 더 양호해지는 이유로부터, 0.03~5.00인 것이 바람직하고, 0.03~3.00인 것이 보다 바람직하고, 0.03~1.00인 것이 더 바람직하다.

[0123] 여기에서, 상기 양극 활물질은, 상기 비율을 만족시키는 한, 종래 공지의 활물질을 사용할 수 있지만, 본 발명의 양극을 이차전지(특히, 리튬 이차전지)에 사용하는 관점으로부터, 리튬을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 물질인 것이 바람직하다.

[0124] 이러한 물질로서는, 리튬 함유 화합물이 바람직하고, 구체적으로는, 리튬과 천이 금속을 포함하는 복합 산화물(이하, 「리튬 천이 금속 복합 산화물」이라고 함), 리튬과 천이 금속을 포함하는 인산 화합물(이하, 「리튬 함유 천이 금속 인산 화합물」이라고 함) 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 리튬 천이 금속 복합 산화물이 바람직하다.

[0125] 상기 리튬 천이 금속 복합 산화물을 구성하는 천이 금속으로서는, 예를 들면, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W 등을 호적하게 들 수 있다.

[0126] 또한, 상기 리튬 천이 금속 복합 산화물은, 리튬 이외의 알칼리 금속(주기율표의 제1(Ia)족, 제2(IIa)족의 원소), Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P, B 등을 혼합해도 되며, 그 혼합량은, 상기 천이 금속에 대하여 0~30mol%인 것이 바람직하다.

[0127] 상기 리튬 천이 금속 복합 산화물 중에서도, 리튬 화합물과 천이 금속 화합물(여기에서 천이 금속이란, Ti, V,

Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo 및 W로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 말함)의 몰비(리튬 화합물/천이 금속 화합물)가 0.3~2.2가 되도록 혼합하여 합성된 것이, 보다 바람직하다.

- [0128] 또한, 상기 리튬 천이 금속 복합 산화물 중에서도,  $Li_{g1}M3O_2$ (M3은 Co, Ni, Fe 및 Mn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다.  $g1$ 은 0.02~1.2를 나타냄)를 포함하는 재료나,  $Li_{h1}M4_2O$ (M4는 Mn을 나타낸다.  $h1$ 은 0.1~2를 나타냄)로 나타내는 스피넬 구조를 갖는 재료가 특히 바람직하다. 여기에서, 상기 M3, M4로서는, 천이 금속 이외에 Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P, B 등을 혼합해도 되며, 그 혼합량은 상기 천이 금속에 대하여 0~30mol%가 바람직하다.
- [0129] 상기  $Li_{g1}M3O_2$ 를 포함하는 재료,  $Li_{h1}M4_2O$ 로 나타내는 스피넬 구조를 갖는 재료 중에서도,  $Li_{g2}CoO_2$ ,  $Li_{g2}NiO_2$ ,  $Li_{g2}MnO_2$ ,  $Li_{g2}Co_{j2}Ni_{1-j}O_2$ ,  $Li_{h2}Mn_2O_4$ ,  $LiNi_jMn_{1-j}O_2$ ,  $LiCo_jNi_{h2}Al_{1-j-h2}O_2$ ,  $LiCo_jNi_{h2}Mn_{1-j-h2}O_2$ ,  $LiMn_{h2}Al_{2-h2}O_4$ ,  $LiMn_{h2}Ni_{2-h2}O_4$ (여기에서  $g2$ 는 0.02~1.2를 나타낸다.  $j$ 는 0.1~0.9를 나타낸다.  $h2$ 는 0.1~2를 나타냄)가 특히 바람직하다. 여기에서,  $g$ 치 및  $h$ 치는, 충방전 개시 전의 값이며, 충방전에 의해 증감하는 값이다. 구체적으로는,
- [0130]  $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ ,  $LiNi_{0.85}Co_{0.01}Al_{0.05}O_2$ ,
- [0131]  $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ ,  $LiMn_{1.8}Al_{0.2}O_4$ ,
- [0132]  $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$  등을 들 수 있다.
- [0133] 한편, 상기 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물을 구성하는 천이 금속으로서는, 예를 들면, 천이 금속으로서는, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등을 호적하게 들 수 있다.
- [0134] 상기 리튬 함유 천이 금속 인산 화합물로서는, 구체적으로는, 예를 들면,  $LiFePO_4$ ,  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ ,  $LiFeP_2O_7$  등의 인산철류;  $LiCoPO_4$  등의 인산코발트류; 이들의 리튬 천이 금속 인산 화합물의 주체가 되는 천이 금속 원자의 일부를 Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Nb, Si 등으로 치환한 것 등을 들 수 있다.
- [0135] 이러한 양극 활물질 중, 양극 집전체와의 밀착성이 보다 양호해지고, 사이클 특성에 의해 뛰어난 이차전지를 제작할 수 있는 이유로부터, 코발트산리튬( $LiCoO_2$ ),  $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ , 인산철류인 것이 바람직하다.
- [0136] 또한, 상기 양극 활물질의 평균 입자경은, 상술한 비율(알루미늄 기체의 오목부의 평균 개구경/양극 활물질의 평균 입자경)을 만족시키는 한 특히 한정되지 않지만, 0.1 $\mu$ m~50 $\mu$ m가 바람직하다.
- [0137] 여기에서, 양극 활물질을 소정의 입자경으로 하기 위해서는, 종래 공지의 분쇄기나 분급기가 사용된다. 예를 들면, 유발, 볼밀, 진동 볼밀, 진동밀, 위성 볼밀, 유성 볼밀, 선회 기류형 체트밀이나 체 등이 사용된다.
- [0138] 또한, 평균 입자경은, 시료를 액 중에 분산시키거나 공기 중에 분산시켜서, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 등으로 측정할 수 있다.
- [0139] 또한, 상기 양극 활물질의 비표면적은 특히 한정되지 않지만, BET법으로 0.01m<sup>2</sup>/g~50m<sup>2</sup>/g인 것이 바람직하다.
- [0140] 또한, 상기 양극 활물질 5g을 증류수 100ml에 녹였을 때의 상정액(上澄液)의 pH로서는, 7 이상 12 이하가 바람직하다.
- [0141] 또, 소성법 등에 의해 얻어진 양극 활물질은, 물, 산성 수용액, 알칼리성 수용액, 유기 용제로 세정한 후 사용해도 된다.
- [0142] 본 발명에 있어서는, 상기 활물질층은, 상기 활물질 이외에, 필요에 따라, 도전재, 결합제, 용매 등의 다른 재료를 함유하고 있어도 된다.
- [0143] 상기 도전재는, 구성되는 이차전지에 있어서, 화학 변화를 일으키지 않는 전자 전도성 재료이면 특히 한정되지 않고, 공지의 도전재를 임의로 사용할 수 있다.
- [0144] 상기 도전재로서는, 예를 들면, 천연 흑연(인상(鱗狀) 흑연, 인편상(鱗片狀) 흑연, 토상 흑연 등), 인공 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유나 금속 가루(구리, 니켈, 알루미늄, 은(일본국 특개소63-148554호에 기재) 등), 금속 섬유, 폴리페닐렌 유도체(일본국 특개소59-20971호에 기재) 등을 들 수 있고, 이들을 1종 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 병용해도 된다.

- [0145] 이들 중, 흑연 및 아세틸렌 블랙을 병용하는 것이 바람직하다.
- [0146] 상기 도전재의 첨가량으로서는, 양극 활물질층의 1~50질량%가 바람직하고, 2~30질량%가 보다 바람직하다. 카본이나 흑연의 경우에는, 2~15질량%가 특히 바람직하다.
- [0147] 또한, 상기 결합제로서는, 다당류, 열가소성 수지 및 고무 탄성을 갖는 폴리머 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 예를 들면, 전분, 카르복시메틸셀룰로오스, 셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 알긴산나트륨, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산나트륨, 폴리비닐페놀, 폴리비닐메틸에테르, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴아미드, 폴리히드록시(메타)아크릴레이트, 스티렌-말레산 공중합체 등의 수용성 폴리머; 폴리비닐클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 비닐리덴플로라이드-테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 터폴리머(EPDM), 설폰화 EPDM, 폴리비닐아세탈 수지, 메틸메타아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산에스테르를 함유하는 (메타)아크릴산에스테르 공중합체, (메타)아크릴산에스테르-아크릴로니트릴 공중합체, 비닐아세테이트 등의 비닐에스테르를 함유하는 폴리비닐에스테르 공중합체; 스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 폴리부타디엔, 네오프렌 고무, 불소 고무, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에스테르폴리우레탄 수지, 폴리에테르폴리우레탄 수지, 폴리카보네이트폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지 등의 에멀전(라텍스) 또는 서스펜션 등을 들 수 있고, 이들을 1종 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0148] 이들 중, 폴리아크릴산에스테르계의 라텍스, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴이 바람직하다.
- [0149] 결합제의 첨가량은, 전극 합제의 유지력이나 응집력, 전극 단위 체적 혹은 단위 질량당의 용량의 관점으로부터, 양극 활물질층의 1~30질량%가 바람직하고, 2~10질량%가 보다 바람직하다.
- [0150] 또한, 상기 용매로서는, 구체적으로는, 예를 들면, N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸설폭시드(DMSO) 등의 비프로톤성 극성 용매를 들 수 있다.
- [0151] [음극]
- [0152] 본 발명의 음극은, 상술한 본 발명의 집전체를 음극에 사용한 음극 집전체와, 상기 음극 집전체의 표면에 형성되는 음극 활물질을 포함하는 층을 갖는 음극이다.
- [0153] 본 발명에 있어서는, 이차전지의 사이클 특성이 보다 양호해지는 이유로부터, 음극 집전체가 갖는 본 발명의 알루미늄 기재에 있어서의 오목부의 평균 개구경과, 음극 활물질의 평균 입자경의 비율(평균 개구경/평균 입자경), 즉, 음극 활물질의 평균 입자경에 대한 오목부의 평균 개구경의 비율이 0.03 이상이 되는 것이 바람직하다.
- [0154] 또한, 본 발명에 있어서는, 상기 비율은, 이차전지의 사이클 특성이 더 양호해지는 이유로부터, 0.03~5.00인 것이 바람직하고, 0.03~3.00인 것이 보다 바람직하고, 0.03~1.00인 것이 더 바람직하다.
- [0155] 여기에서, 상기 음극 활물질은, 상기 비율을 만족하고, 가역적으로 리튬 이온을 삽입·방출할 수 있는 것이면 특히 한정되지 않고, 그 구체적인 예로서는, 산화주석이나 산화규소 등의 금속 산화물; 금속 복합 산화물; 금속 황화물; 금속 질화물; 리튬알루미늄 합금 등의 리튬 합금; Sn이나 Si 등의 리튬과 합금 형성 가능한 금속 등을 들 수 있고, 이들을 1종 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0156] 이들 중, 리튬 이온의 흡장 방출 전위가 금속 리튬 전위에 대하여 0.4V 이상이 되는 물질이 바람직하다.
- [0157] 이러한 리튬 이온 흡장 방출 전위를 갖는 음극 활물질은, 알루미늄 혹은 알루미늄 합금과 리튬과의 합금 반응이 억제되어 사용 가능하며, 예를 들면, 티탄산화물, 티탄산리튬, 텅스텐산화물, 아모퍼스 주석산화물, 주석규소산화물, 산화규소 등을 들 수 있고, 그 중에서도 티탄산리튬이 바람직하다.
- [0158] [이차전지]
- [0159] 본 발명의 이차전지는, 양극과, 음극과, 전해액을 갖는 이차전지이다.
- [0160] 이하에, 도 6 및 도 7을 사용하여, 본 발명의 이차전지의 구성을 상세하게 설명한다.
- [0161] 도 6은, 본 발명의 이차전지의 실시 태양의 일례를 나타낸 모식적 단면도이다.

- [0162] 도 6에 나타내는 이차전지(30)는, 소위 코인형이라고 불리는 것이며, 외장캔(케이스)(31)에 수용된 양극(32)(부호 33 : 양극 전체, 부호 34 : 양극 활물질층)과, 외장캡(봉구판(封口板))(35)에 수용된 음극(36)(부호 37 : 음극 집전체, 부호 38 : 음극 활물질층)이, 전해액을 포함하는 세퍼레이터(39)를 개재하여 적층된 것이다.
- [0163] 또한, 외장캔(31) 및 외장캡(35)의 주연부(周緣部)는 절연성의 개스킷(40)을 개재하여 체결함에 의해 밀폐되어 있다.
- [0164] 여기에서, 양극(32) 및 음극(36)의 적어도 한쪽이 본 발명의 양극 또는 음극이며, 본 발명의 양극(32)을 구성하는 양극 집전체(33) 및 양극 활물질층(34) 및 본 발명의 음극(36)을 구성하는 음극 집전체(37) 및 음극 활물질층(38)에 대해서는, 상술한 본 발명의 양극 및 음극에 있어서 설명한 바와 같다.
- [0165] 또, 양극(32) 및 음극(36) 중 어느 한쪽이 본 발명의 양극 또는 음극인 경우에는, 다른 쪽의 극을 구성하는 집전체 및 활물질층에 대해서는, 본 발명에 있어서는 특히 한정되지 않고, 모두 종래 공지 구성을 사용할 수 있다.
- [0166] 종래 공지의 음극 활물질로서는, 가역적으로 리튬 이온을 삽입·방출할 수 있는 것이면 특히 한정되지 않고, 상술한 본 발명의 음극에서 사용하는 음극 활물질에 더해, 예를 들면, 탄소질 재료, 리튬 단체 등을 들 수 있고, 이들을 1종 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0167] 이들 중, 탄소질 재료, 금속 산화물, 금속 복합 산화물이 안전성의 관점으로부터 바람직하다.
- [0168] 음극 활물질로서 사용되는 탄소질 재료란, 실질적으로 탄소로 이루어지는 재료이다. 예를 들면, 석유 피치, 천연 흑연; 기상 성장 흑연 등의 인조 흑연; PAN계의 수지나 푸르푸릴알코올 수지 등의 각종의 합성 수지를 소성한 탄소질 재료를 들 수 있다. 또한, PAN계 탄소 섬유, 셀룰로오스계 탄소 섬유, 피치계 탄소 섬유, 기상 성장 탄소 섬유, 탈수 PVA계 탄소 섬유, 리그닌 탄소 섬유, 유리상 탄소 섬유, 활성 탄소 섬유 등의 각종 탄소 섬유류, 메소페이즈 미소구체(微小球體), 그라파이트 위스커, 평판상의 흑연 등을 들 수도 있다.
- [0169] 이들의 탄소질 재료는, 흑연화의 정도에 따라 난흑연화 탄소 재료와 흑연계 탄소 재료로 나눌 수도 있다. 또한 탄소질 재료는, 일본국 특개소62-22066호 공보, 일본국 특개평2-6856호 공보, 동3-45473호 공보에 기재되는 면간격이나 밀도, 결정자의 크기를 갖는 것이 바람직하다. 탄소질 재료는, 단일 재료일 필요는 없고, 일본국 특개평5-90844호 공보 기재의 천연 흑연과 인조 흑연의 혼합물, 일본국 특개평6-4516호 공보 기재의 피복층을 갖는 흑연 등을 사용할 수도 있다.
- [0170] 음극 활물질로서 사용되는 금속 산화물 및 금속 복합 산화물로서는, 특히 비정질산화물이 바람직하고, 또한 금속 원소와 주기율표 제16족의 원소의 반응 생성물인 칼코게나이드(chalcogenide)도 바람직하게 사용된다. 여기에서 말하는 비정질(非晶質)이란, CuK $\alpha$  선을 사용한 X선 회절법으로, 2 $\theta$ 치로 20° ~40° 의 영역에 정점을 갖는 브로드(broad)한 산란대를 갖는 것을 의미하고, 결정성의 회절선을 가져도 된다. 2 $\theta$ 치로 40° 이상 70° 이하에 보이는 결정성의 회절선 내 가장 강한 강도가, 2 $\theta$ 치로 20° 이상 40° 이하에 보이는 브로드한 산란대의 정점의 회절선 강도의 100배 이하인 것이 바람직하고, 5배 이하인 것이 보다 바람직하고, 결정성의 회절선을 갖지 않는 것이 특히 바람직하다.
- [0171] 또, 금속 복합 산화물로서는, 리튬을 흡장, 방출 가능하면 특히 한정되지 않지만, 구성 성분으로서 티타늄 및/또는 리튬을 함유하고 있는 것이, 고전류 밀도 충방전 특성의 관점으로부터 바람직하다.
- [0172] 상기 비정질산화물 및 칼코게나이드로 이루어지는 화합물 군 중에서도, 반금속 원소의 비정질산화물 및 칼코게나이드가 보다 바람직하고, 주기율표 제13(IIIB)족~15(VB)족의 원소, Al, Ga, Si, Sn, Ge, Pb, Sb, Bi의 1종 단독 혹은 그들의 2종 이상의 조합으로 이루어지는 산화물 및 칼코게나이드가 특히 바람직하다.
- [0173] 바람직한 비정질산화물 및 칼코게나이드의 구체예로서는, 예를 들면, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO, GeO, SnO, SnO<sub>2</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SnSiO<sub>3</sub>, GeS, SnS, SnS<sub>2</sub>, PbS, PbS<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, SnSiS<sub>3</sub> 등이 바람직하게 들 수 있다. 또한, 이들은, 산화리튬의 복합 산화물, 예를 들면, Li<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>여도 된다.
- [0174] 상기 음극 활물질의 평균 입자경은 특히 한정되지 않지만, 0.1 $\mu$ m~60 $\mu$ m가 바람직하다.
- [0175] 여기에서, 음극 활물질을 소정의 입자경으로 하기 위해서는, 종래 공지의 분쇄기나 분급기가 사용된다. 예를 들면, 유발, 볼밀, 샌드밀, 진동 볼밀, 위성 볼밀, 유성 볼밀, 선회 기류형 제트밀이나 체 등이 효과적으로 사용된다. 분쇄 시에는 물 또는 메탄올 등의 유기 용매를 공존시킨 습식 분쇄도 필요에 따라 행할 수 있다. 소망

의 입경으로 하기 위해서는 분급을 행하는 것이 바람직하다. 분급 방법으로는 특히 한정은 없고, 체, 풍력 분급기 등을 필요에 따라 사용할 수 있다. 분급은 건식, 습식 모두 사용할 수 있다.

- [0176] Sn, Si, Ge를 중심으로 하는 비정질산화물 음극 활물질에 맞춰서 사용되는 음극 활물질로서는, 리튬 이온 또는 리튬 금속을 흡장·방출할 수 있는 탄소 재료나, 리튬, 리튬 합금, 리튬과 합금 가능한 금속을 호적하게 들 수 있다.
- [0177] 본 발명에 있어서는, 상기 음극 활물질층은, 상기 음극 활물질 이외에, 필요에 따라, 상술한 도전 조제, 결합제, 용매 등의 다른 재료를 함유하고 있어도 된다.
- [0178] 마찬가지로, 세퍼레이터(39)에 대해서도 특히 한정되지 않고, 양극과 음극을 전자적으로 절연하는 기계적 강도, 이온 투과성 및 양극과 음극의 접촉면에서 산화·환원 내성이 있는 재료이면 특히 한정되는 일은 없다.
- [0179] 이러한 재료로서, 다공질의 폴리머 재료나 무기 재료, 유기 무기 하이브리드 재료, 유리 섬유 등이 사용된다.
- [0180] 이들 세퍼레이터는 안전성 확보를 위한 섀드다운 기능, 즉, 80℃ 이상에서 극간을 폐색하여 저항을 올리고, 전류를 차단하는 기능을 가지는 것이 바람직하고, 폐색 온도는 90℃ 이상, 180℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0181] 상기 세퍼레이터의 구멍의 형상은, 통상은 원형이나 타원형이며, 크기는 0.05 $\mu\text{m}$ ~30 $\mu\text{m}$ 이며, 0.1 $\mu\text{m}$ ~20 $\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 또한 연신법, 상분리법으로 만들었을 경우와 같이, 봉상이나 부정형의 구멍이어도 된다. 이들의 극간이 차지하는 비율 즉 기공율은, 20%~90%이며, 35%~80%가 바람직하다.
- [0182] 상기 폴리머 재료로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 단일 재료를 사용한 것이어도, 2종 이상의 복합화 재료를 사용한 것이어도 된다. 공경, 기공률이나 구멍의 폐색 온도 등을 바꾼 2종 이상의 미다공 필름을 적층한 것이 바람직하다.
- [0183] 상기 무기물로서는, 알루미늄이나 이산화규소 등의 산화물류, 질화알루미늄이나 질화규소 등의 질화물류, 황산바륨이나 황산칼슘 등의 황산염류가 사용되며, 입자 형상 혹은 섬유 형상의 것이 사용된다. 형태로서는, 부직포, 직포, 미다공성 필름 등의 박막 형상의 것이 사용된다. 박막 형상에서는, 공경이 0.01 $\mu\text{m}$ ~1 $\mu\text{m}$ , 두께가 5 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ 의 것이 호적하게 사용된다. 상기의 독립한 박막 형상 이외에, 상기 무기물의 입자를 함유하는 복합 다공층을 수지계의 결합제를 사용하여 양극 및/또는 음극의 표층에 형성시켜서 이루어지는 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 예를 들면, 양극의 양면에 90% 입경이 1 $\mu\text{m}$  미만의 알루미늄 입자를 불소 수지의 결합제를 사용하여 다공층으로서 형성시키는 것을 들 수 있다.
- [0184] 본 발명에 사용되는 전해액에 사용할 수 있는 유기 용매로서는, 예를 들면, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산부틸렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸, 탄산메틸프로필,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로피란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 부티르산메틸, 이소부티르산메틸, 트리메틸아세트산메틸, 트리메틸아세트산에틸, 아세토니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 메톡시아세토니트릴, 3-메톡시프로피오니트릴, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리디논, N-메틸옥사졸리디논, N,N'-디메틸이미다졸리디논, 니트로메탄, 니트로에탄, 설펜, 인산트리메틸, 디메틸설폭시드 혹은 디메틸설폭시드인산 등을 들 수 있다. 이들은, 1종 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸 및 탄산에틸메틸로 이루어지는 군 중 적어도 1종이 바람직하고, 특히, 탄산에틸렌 혹은 탄산프로필렌 등의 고점도(고유전율) 용매(예를 들면, 비유전률  $\epsilon \geq 30$ )와 탄산디메틸, 탄산에틸메틸 혹은 탄산디에틸 등의 저점도 용매(예를 들면, 점도  $\leq 1\text{mPa} \cdot \text{s}$ )와의 조합이 보다 바람직하다. 전해질염의 해리성 및 이온의 이동도가 향상하기 때문이다.
- [0185] 그러나, 본 발명에 사용되는 유기 용매(비수 용매)는, 상기 예시에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0186] 또한, 용매는, 불포화 결합을 갖는 환상 탄산에스테르를 함유하고 있어도 된다. 전해액의 화학적 안정성이 보다 향상하기 때문이다. 이 불포화 결합을 갖는 환상 탄산에스테르로서는, 예를 들면, 탄산비닐렌계 화합물, 탄산비닐에틸렌계 화합물 및 탄산메틸렌에틸렌계 화합물로 이루어지는 군 중 적어도 1종 등을 들 수 있다.
- [0187] 탄산비닐렌계 화합물로서는, 예를 들면, 탄산비닐렌(1,3-디옥솔-2-온), 탄산메틸비닐렌(4-메틸-1,3-디옥솔-2-온), 탄산에틸비닐렌(4-에틸-1,3-디옥솔-2-온), 4,5-디메틸-1,3-디옥솔-2-온, 4,5-디에틸-1,3-디옥솔-2-온, 4-플루오로-1,3-디옥솔-2-온 혹은 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔-2-온 등을 들 수 있다.

- [0188] 탄산비닐에틸렌계 화합물로서는, 예를 들면, 탄산비닐에틸렌(4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온), 4-메틸-4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 4-에틸-4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 4-n-프로필-4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 5-메틸-4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4-디비닐-1,3-디옥솔란-2-온 혹은 4,5-디비닐-1,3-디옥솔란-2-온 등을 들 수 있다.
- [0189] 탄산메틸렌에틸렌계 화합물로서는, 4-메틸렌-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4-디메틸-5-메틸렌-1,3-디옥솔란-2-온 혹은 4,4-디에틸-5-메틸렌-1,3-디옥솔란-2-온 등을 들 수 있다.
- [0190] 이들은 단독으로 사용해도 되며, 복수종이 혼합되어서 사용되어도 된다. 그 중에서도, 탄산비닐렌이 바람직하다. 높은 효과가 얻어지기 때문이다.
- [0191] 전해액에 포함되는 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속 이온 혹은 그 염으로서, 전해액의 사용 목적에 따라 적의 선택되는, 예를 들면, 리튬염, 칼륨염, 나트륨염, 칼슘염, 마그네슘염 등을 들 수 있고, 이차전지 등에 사용되는 경우에는, 출력의 관점으로부터 리튬염이 바람직하다. 전해질을 리튬 이차전지용 비수계 전해액의 전해질로서 사용하는 경우에는, 금속 이온의 염으로서 리튬염을 선택하면 된다. 리튬염으로서, 리튬 이차전지용 비수계 전해액의 전해질에 통상 사용되는 리튬염이면 특히 제한은 없지만, 예를 들면, 이하에 설명하는 것이 바람직하다.
- [0192] (L-1) 무기 리튬염 :  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$  등의 무기 불화물염;  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBrO}_4$ ,  $\text{LiIO}_4$  등의 과할로겐산염;  $\text{LiAlCl}_4$  등의 무기 염화물염 등.
- [0193] (L-2) 함불소 유기 리튬염 :  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  등의 퍼플루오로알칸설포산염;  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$  등의 퍼플루오로알칸설포닐이미드염;  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  등의 퍼플루오로알칸설포닐메티드염;  $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ ,  $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ ,  $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ ,  $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ ,  $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ ,  $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$  등의 플루오로알킬불화인산염 등.
- [0194] (L-3) 옥살레이토보레이트염 : 리튬비스(옥살레이토)보레이트, 리튬디플루오로옥살레이토보레이트 등.
- [0195] 이들 중에서,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Rf}^1\text{SO}_3)$ ,  $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ , 및  $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)_2$ 가 바람직하고,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ , 및  $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)_2$  등의 리튬 이미드염이 더 바람직하다. 여기에서,  $\text{Rf}^1$ ,  $\text{Rf}^2$ 는 각각 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.
- [0196] 또, 전해액에 사용하는 리튬염은, 1종을 단독으로 사용해도, 2종 이상을 임의로 조합시켜도 된다.
- [0197] 전해액에 있어서의 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 혹은 그 금속염의 함유량은, 이하에 전해액의 조제법에서 설명하는 바람직한 염농도가 되는 양으로 첨가된다. 염농도는 전해액의 사용 목적에 따라 적의 선택되지만, 일반적으로는 전해액 전 질량 중 10질량%~50질량%이며, 더 바람직하게는 15질량%~30질량%이다. 또, 이온의 농도로서 평가할 때에는, 그 호적하게 적용되는 금속과의 염 환산으로 산정되면 된다.
- [0198] 다음으로, 전해액의 대표적인 조정 방법을, 금속 이온의 염으로서 리튬염을 사용했을 경우를 예를 들어 설명한다.
- [0199] 전해액은, 상기 비수 전해액 용매에, 규소 화합물, 리튬염, 및, 소망에 따라 첨가되는 각종의 첨가제를 용해하여, 조제된다.
- [0200] 본 발명에 있어서, 「비수」란 물을 실질적으로 포함하지 않는 것을 말하며, 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에서 미량의 물을 포함하고 있어도 된다. 양호한 특성을 얻는 것을 고려해서 말하면, 물의 함유량이 200ppm 이하인 것이 바람직하고, 100ppm 이하인 것이 보다 바람직하다. 하한치는 특히 없지만, 불가피한 혼입을 고려하면, 10ppm 이상인 것이 실제적이다.
- [0201] 또한, 외장캔(31) 및 외장캡(35)에 대해서도 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 스테인리스나 알루미늄 등의 금속에 의해 구성할 수 있다.
- [0202] 도 7은, 본 발명의 이차전지의 다른 실시 태양의 일례를 나타낸 모식적 단면도이다.
- [0203] 도 7에 나타내는 이차전지(50)는, 소위 원통형이라고 불리는 것이며, 중공 원주상의 전지캔(51)의 내부에, 전해

액을 포함하는 세퍼레이터(63)를 개재하여 양극(61)과 음극(62)이 적층 및 권회된 권회 전극체(60)와, 한 쌍의 절연판(52 및 53)이 수납된 것이다.

- [0204] 여기에서, 양극(61) 및 음극(62)의 적어도 한쪽이 본 발명의 양극 또는 음극이며, 본 발명의 양극(61)을 구성하는 양극 집전체 및 양극 활물질층 및 본 발명의 음극(62)을 구성하는 음극 집전체 및 음극 활물질층에 대해서는, 상술한 본 발명의 양극 및 음극에 있어서 설명한 바와 같다.
- [0205] 또, 양극(61) 및 음극(62) 중 어느 한쪽이 본 발명의 양극 또는 음극인 경우에는, 다른 쪽의 극을 구성하는 집전체 및 활물질층에 대해서는, 본 발명에 있어서는 특히 한정되지 않고, 모두 종래 공지 of 구성을 사용할 수 있다.
- [0206] 마찬가지로, 세퍼레이터(63)에 대해서도 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 도 6에 나타내는 세퍼레이터(39)와 같은 방법에 의해 형성할 수 있다.
- [0207] 또한, 도 7에 나타낸 바와 같이, 전지캔(51)의 개방 단부에는, 전지 덮개(54)와, 그 내측에 마련된 안전 밸브 기구(55) 및 열감 저항 소자(Positive Temperature Coefficient : PTC 소자)(56)가, 개스킷(57)을 개재하여 체결됨에 의해 장착되어 있다. 이에 따라, 전지캔(51)의 내부는 밀폐되어 있다.
- [0208] 전지 덮개(54)는, 예를 들면, 전지캔(51)과 같은 금속 재료에 의해 구성되어 있다.
- [0209] 안전 밸브 기구(55)는, 열감 저항 소자(56)를 통하여 전지 덮개(54)와 전기적으로 접속되어 있다.
- [0210] 이 안전 밸브 기구(55)에서는, 내부 단락 또는 외부로부터의 가열 등에 기인하여 내압이 일정 이상이 되었을 경우에, 디스크판(55A)이 반전하여 전지 덮개(54)와 권회 전극체(60) 사이의 전기적 접속을 절단하도록 되어 있다.
- [0211] 열감 저항 소자(56)는, 온도의 상승에 따라 저항이 증대함에 의해 전류를 제한하고, 대전류에 기인하는 이상한 발열을 방지하는 것이다.
- [0212] 개스킷(57)은, 예를 들면, 절연 재료에 의해 구성되어 있으며, 그 표면에는 아스팔트가 도포되어 있다.
- [0213] 권회 전극체(60)의 중심에는, 센터 핀(64)이 삽입되어 있어도 된다.
- [0214] 이 권회 전극체(60)에서는, 알루미늄 등의 금속 재료에 의해 구성된 양극 리드(65)가 양극(61)에 접속되어 있으며, 니켈 등의 금속 재료에 의해 구성된 음극 리드(66)가 음극(62)에 접속되어 있다.
- [0215] 양극 리드(65)는, 안전 밸브 기구(55)에 용접 등 되어서 전지 덮개(54)와 전기적으로 접속되어 있으며, 음극 리드(66)는, 전지캔(51)에 용접 등 되어서 전기적으로 접속되어 있다.
- [0216] 본 발명의 이차전지는, 특정의 집전체를 구비함으로써 사이클성이나 레이트 특성의 양호한 이차전지를 제작할 수 있으므로, 각종의 용도에 적용된다.
- [0217] 적용 태양에는 특히 한정은 없지만, 예를 들면, 전자 기기에 탑재하는 경우, 노트북, 펜 입력 컴퓨터, 모바일 컴퓨터, 전자 북 플레이어, 휴대전화, 무선전화 기기, 페이지, 핸드 터미널, 휴대 팩스, 휴대 복사, 휴대 프린터, 헤드폰 스테레오, 비디오무비, 액정 텔레비전, 핸드 클리너, 포터블 CD, 미니 디스크, 전기 웨이버, 트랜시버, 전자수첩, 전자계산기, 메모리카드, 휴대 테이프 리코더, 라디오, 백업 전원 등을 들 수 있다. 그 외 민생 용으로서, 자동차, 전동 차량, 모터, 조명 기구, 완구, 게임 기기, 로드 컨디셔너, 시계, 스토로보, 카메라, 의료 기기(페이스메이커, 보청기, 어깨마사지기 등) 등을 들 수 있다. 또한, 각종 군수용, 우주용으로서 사용할 수 있다. 또한, 태양 전지와 조합시킬 수도 있다.
- [0218] 본 발명의 이차전지에 있어서 전하의 수송에 사용되는 금속 이온은 특히 한정되지 않지만, 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속 이온을 이용한 것이 바람직하다. 그 중에서도, 리튬 이온, 나트륨 이온, 마그네슘 이온, 칼슘 이온, 알루미늄 이온 등을 사용하는 것이 바람직하다. 리튬 이온을 사용한 이차전지에 대한 일반적인 기술 사항은 서두에 예로 든 특허문헌 등, 많은 문헌이나 서적이 있어 참고가 된다. 그 외, 나트륨 이온을 사용한 이차전지에 대해서는, Journal of Electrochemical Society; Electrochemical Science and Technology, 미국, 1980년, 제127권, 제2097~2099페이지 등을 참조할 수 있다. 마그네슘 이온에 대해서는, Nature 407, p.724-727(2000) 등을 참조할 수 있다. 칼슘 이온에 대해서는, J. Electrochem. Soc., Vol.138, 3536(1991) 등을 참조할 수 있다. 본 발명에 있어서는 그 보급의 정도로부터 리튬 이온 이차전지에 적용하는 것이 바람직하지만, 그 이외의 것에 있어서도 소망의 효과를 나타내는 것이며, 이것에 한정하여 해석되는 것은 아니다.

- [0219] [실시예]
- [0220] 이하에 실시예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.
- [0221] <집전체용 알루미늄 기재의 제작>
- [0222] (실시예1)
- [0223] 두께 20 $\mu$ m, 폭 200mm의 알루미늄박(JIS H 4160 : 1994, 합금 번호 : 1N30-H, 알루미늄 순도 : 99.30%)의 표면에, 이하에 나타내는 표면 처리(a1) 및 (b1)에 제공하고, 집전체용 알루미늄 기재를 제작했다.
- [0224] (a1) 전기 화학적 조면화 처리
- [0225] 우선, 60Hz의 교류 전압을 사용하여 연속적으로 전기 화학적인 조면화 처리를 행했다. 이때의 전해액은, 질산 9.2g/L 수용액(알루미늄 이온을 4.5g/L 포함함), 온도 50℃였다. 교류 전원파형은 도 3에 나타낸 파형이며, 전류치가 제로로부터 피크에 달할 때까지의 시간 TP가 0.8msec, duty비 1:1, 사다리꼴의 직사각형과 교류를 사용하여, 카본 전극을 대극으로 하여 전기 화학적 조면화 처리를 행했다. 보조 애노드에는 페라이트를 사용했다. 사용한 전해조는 도 4에 나타낸 것을 사용했다. 전류 밀도는 전류의 피크치로 50A/dm<sup>2</sup>이며, 또한, 평균치로 22.6A/dm<sup>2</sup>이며, 또한, 전기량은 알루미늄박이 양극 시의 전기량의 총합으로 250C/dm<sup>2</sup>이었다. 그 후, 스프레이에 의한 수세를 행했다.
- [0226] 또, 하기 제1 표에 실시예1 및 다른 실시예 및 비교예에 있어서의 전기 화학적 조면화 처리의 처리 조건을 나타낸다.
- [0227] (b1) 디스머트 처리
- [0228] 이어서, 온도 60℃의 황산 농도 25질량% 수용액(알루미늄 이온을 0.5질량% 포함함)이며, 스프레이에 의한 디스머트 처리를 30초간 행하고, 그 후, 스프레이에 의한 수세를 행했다.
- [0229] (실시예2)
- [0230] 두께 20 $\mu$ m, 폭 200mm의 알루미늄박(JIS H 4160 : 1994, 합금 번호 : 1N30-H, 알루미늄 순도 : 99.30%)의 표면에, 이하에 나타내는 표면 처리(a2)~(e2)에 제공하여, 집전체용 알루미늄 기재를 제작했다.
- [0231] (a2) 알칼리 에칭 처리
- [0232] 알루미늄박을 가성 소다 농도 26질량%, 알루미늄 이온 농도 6.5질량%의 수용액을 사용하여 스프레이에 의한 에칭 처리를 32℃에서 행하여, 알루미늄박을 3g/m<sup>2</sup> 용해했다.
- [0233] (b2) 디스머트 처리
- [0234] 이어서, 온도 60℃의 황산 농도 25질량% 수용액(알루미늄 이온을 0.5질량% 포함함)이며, 스프레이에 의한 디스머트 처리를 10초간 행하고, 그 후, 스프레이에 의한 수세를 행했다.
- [0235] (c2) 전기 화학적 조면화 처리
- [0236] 실시예1에서 실시한 (a1) 전기 화학적 조면화 처리와 같은 처리를 실시했다.
- [0237] (d2) 알칼리 에칭 처리
- [0238] 이어서, 알루미늄박을 가성 소다 농도 26질량%, 알루미늄 이온 농도 6.5질량%의 수용액을 사용하여 스프레이에 의한 에칭 처리를 32℃에서 행하여, 알루미늄박을 0.2g/m<sup>2</sup> 용해하고, 전단의 교류를 사용하여 전기 화학적 조면화 처리를 행했을 때에 생성한 수산화알루미늄을 주체로 하는 스머트 성분을 제거했다. 그 후, 스프레이에 의한 수세를 행했다.
- [0239] (e2) 디스머트 처리
- [0240] 이어서, 온도 60℃의 황산 농도 25질량% 수용액(알루미늄 이온을 0.5질량% 포함함)이며, 스프레이에 의한 디스머트 처리를 10초간 행하고, 그 후, 스프레이에 의한 수세를 행했다.
- [0241] (실시예3~19, 및, 비교예1~2)
- [0242] 실시예3~19, 및, 비교예1~2에 대해서는, 상기 (c2)에 나타내는 전기 화학적 조면화 처리에 있어서의 각 조건을 하기 제1 표에 나타낸 조건으로 변경한 이외에는, 실시예2와 같은 방법에 의해, 집전체용 알루미늄 기재를

제작했다.

- [0243] 또, 실시예9~11 및 18의 4예, 실시예2, 12~14 및 19의 5예, 및, 실시예15~17의 3예는, 각각, 하기 제1 표에 나타낸 조건은 같지만, 후술하는 활물질의 종류가 다른 실험예이다.
- [0244] (비교예3)
- [0245] 상기 (c2) 처리 대신, 하기 (c3) 전해 조면화 처리를 실시하고, 또한, 상기 (e2) 디스머트 처리 후에, 하기 (f3)~(h3)을 실시한 이외에는, 실시예2와 같은 방법에 의해, 집전체용 알루미늄 기재를 제작했다.
- [0246] (c3) 전기 화학적 조면화 처리
- [0247] 우선, 60Hz의 교류 전압을 사용하여 연속적으로 전기 화학적인 조면화 처리를 행했다. 이때의 전해액은, 질산 9.2g/L 수용액(알루미늄 이온을 4.5g/L 포함함), 온도 50℃였다. 교류 전원파형은 도 3에 나타낸 파형이며, 전류치가 제로로부터 피크에 달할 때까지의 시간 TP가 0.8msec, duty비 1:1, 사다리꼴의 직사각형과 교류를 사용하여, 카본 전극을 대극으로 하여 전기 화학적 조면화 처리를 행했다. 보조 애노드에는 페라이트를 사용했다. 사용한 전해조는 도 4에 나타낸 것을 사용했다. 전류 밀도는 전류의 피크치로 25A/dm<sup>2</sup>이며, 또한, 평균치로 11.3A/dm<sup>2</sup>이며, 또한, 전기량은 알루미늄박이 양극 시의 전기량의 총합으로 185C/dm<sup>2</sup>이었다. 그 후, 스프레이에 의한 수세를 행했다.
- [0248] (f3) 전기 화학적 조면화 처리
- [0249] 이어서, 60Hz의 교류 전압을 사용하여 연속적으로 전기 화학적인 조면화 처리를 행했다. 이때의 전해액은, 염산 8.2g/L 수용액(알루미늄 이온을 4.5g/L 포함함), 온도 35℃였다. 교류 전원파형은 도 3에 나타낸 파형이며, 전류치가 제로로부터 피크에 달할 때까지의 시간 TP가 0.8msec, duty비 1:1, 사다리꼴의 직사각형과 교류를 사용하여, 카본 전극을 대극으로 하여 전기 화학적 조면화 처리를 행했다. 보조 애노드에는 페라이트를 사용했다. 사용한 전해조는 도 4에 나타낸 것을 사용했다. 전류 밀도는 전류의 피크치로 25A/dm<sup>2</sup>이며, 또한, 평균치로 11.3A/dm<sup>2</sup>이며, 또한, 전기량은 알루미늄박이 양극 시의 전기량의 총합으로 63C/dm<sup>2</sup>이었다. 그 후, 스프레이에 의한 수세를 행했다.
- [0250] (g3) 알칼리 예칭 처리
- [0251] 이어서, 알루미늄박을 가성 소다 농도 26질량%, 알루미늄 이온 농도 6.5질량%의 수용액을 사용하여 스프레이에 의한 예칭 처리를 32℃에서 행하여, 알루미늄박을 0.1g/m<sup>2</sup> 용해하고, 전단의 교류를 사용하여 전기 화학적 조면화 처리를 행했을 때에 생성한 수산화알루미늄을 주체로 하는 스머트 성분을 제거하고, 또한, 생성한 소파 구조의 엷지 부분을 용해하여 엷지 부분을 매끄럽게 했다. 그 후, 스프레이에 의한 수세를 행했다.
- [0252] (h3) 디스머트 처리
- [0253] 이어서, 온도 60℃의 황산 농도 25질량% 수용액(알루미늄 이온을 0.5질량% 포함함)이며, 스프레이에 의한 디스머트 처리를 10초간 행하고, 그 후, 스프레이에 의한 수세를 행했다.
- [0254] (비교예4)
- [0255] 상기 (c3) 처리 대신, 하기 (c4) 전해 조면화 처리를 실시한 이외에는, 비교예3과 같은 방법에 의해, 집전체용 알루미늄 기재를 제작했다.
- [0256] (c4) 전기 화학적 조면화 처리
- [0257] 우선, 60Hz의 교류 전압을 사용하여 연속적으로 전기 화학적인 조면화 처리를 행했다. 이때의 전해액은, 질산 9.2g/L 수용액(알루미늄 이온을 4.5g/L 포함함), 온도 50℃였다. 교류 전원파형은 도 3에 나타낸 파형이며, 전류치가 제로로부터 피크에 달할 때까지의 시간 TP가 0.8msec, duty비 1:1, 사다리꼴의 직사각형과 교류를 사용하여, 카본 전극을 대극으로 하여 전기 화학적 조면화 처리를 행했다. 보조 애노드에는 페라이트를 사용했다. 사용한 전해조는 도 4에 나타낸 것을 사용했다. 전류 밀도는 전류의 피크치로 25A/dm<sup>2</sup>이며, 또한, 평균치로 11.3A/dm<sup>2</sup>이며, 또한, 전기량은 알루미늄박이 양극 시의 전기량의 총합으로 250C/dm<sup>2</sup>이었다. 그 후, 스프레이에 의한 수세를 행했다.

[0258] [표 1]

제1 표 (그 1)	전기 화학적 조면화 처리	
	질산 전해	염산 전해
실시예1	60Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 50℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 50A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 22.6A/dm <sup>2</sup> , 전기량 250C/dm <sup>2</sup>	-
실시예2	60Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 50℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 50A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 22.6A/dm <sup>2</sup> , 전기량 250C/dm <sup>2</sup>	-
실시예3	60Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 50℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 80A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 36.2A/dm <sup>2</sup> , 전기량 150C/dm <sup>2</sup>	-
실시예4	60Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 50℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 30A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 13.6A/dm <sup>2</sup> , 전기량 300C/dm <sup>2</sup>	-
실시예5	1Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 30℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 30A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 15A/dm <sup>2</sup> , 전기량 350C/dm <sup>2</sup>	-
실시예6	60Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 50℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 50A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 22.6A/dm <sup>2</sup> , 전기량 220C/dm <sup>2</sup>	-
실시예7	60Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 50℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 50A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 22.6A/dm <sup>2</sup> , 전기량 185C/dm <sup>2</sup>	-
실시예8	60Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 50℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 50A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 22.6A/dm <sup>2</sup> , 전기량 150C/dm <sup>2</sup>	-
비교예1	60Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 50℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 25A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 11.3A/dm <sup>2</sup> , 전기량 185C/dm <sup>2</sup>	-
비교예2	60Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 50℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 25A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 11.3A/dm <sup>2</sup> , 전기량 100C/dm <sup>2</sup>	-
비교예3	60Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 50℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 25A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 11.3A/dm <sup>2</sup> , 전기량 185C/dm <sup>2</sup>	60Hz, 교류 전압, 염산 8.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 35℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 25A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 11.3A/dm <sup>2</sup> , 전기량 63C/dm <sup>2</sup>
비교예4	60Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 50℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 25A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 11.3A/dm <sup>2</sup> , 전기량 250C/dm <sup>2</sup>	60Hz, 교류 전압, 염산 8.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 35℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 25A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 11.3A/dm <sup>2</sup> , 전기량 63C/dm <sup>2</sup>

[0259]

[0260] [표 2]

제1 표 (그 2)	전기 화학적 조면화 처리	
	질산 전해	염산 전해
실시예9	60Hz, 교류 전압, 질산 8.0g/l, Al 4.5g/l, 온도 60℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 80A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 36.2A/dm <sup>2</sup> , 전기량 100C/dm <sup>2</sup>	-
실시예10	60Hz, 교류 전압, 질산 8.0g/l, Al 4.5g/l, 온도 60℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 80A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 36.2A/dm <sup>2</sup> , 전기량 100C/dm <sup>2</sup>	-
실시예11	60Hz, 교류 전압, 질산 8.0g/l, Al 4.5g/l, 온도 60℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 80A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 36.2A/dm <sup>2</sup> , 전기량 100C/dm <sup>2</sup>	-
실시예12	60Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 50℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 50A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 22.6A/dm <sup>2</sup> , 전기량 250C/dm <sup>2</sup>	-
실시예13	60Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 50℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 50A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 22.6A/dm <sup>2</sup> , 전기량 250C/dm <sup>2</sup>	-
실시예14	60Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 50℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 50A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 22.6A/dm <sup>2</sup> , 전기량 250C/dm <sup>2</sup>	-
실시예15	0.5Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 30℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 30A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 15A/dm <sup>2</sup> , 전기량 350C/dm <sup>2</sup>	-
실시예16	0.5Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 30℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 30A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 15A/dm <sup>2</sup> , 전기량 350C/dm <sup>2</sup>	-
실시예17	0.5Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 30℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 30A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 15A/dm <sup>2</sup> , 전기량 350C/dm <sup>2</sup>	-
실시예18	0.5Hz, 교류 전압, 질산 8.0g/l, Al 4.5g/l, 온도 60℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 80A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 36.2A/dm <sup>2</sup> , 전기량 100C/dm <sup>2</sup>	-
실시예19	60Hz, 교류 전압, 질산 9.2g/l, Al 4.5g/l, 온도 50℃, Tp 0.8ms, duty비 1:1, 사다리꼴 파형, 전류 밀도의 피크치 50A/dm <sup>2</sup> , 전류 밀도의 평균치 22.6A/dm <sup>2</sup> , 전기량 250C/dm <sup>2</sup>	-

[0261]

[0262] <집전체용 알루미늄 기재의 표면 형상의 측정>

[0263] 제작한 각 집전체용 알루미늄 기재의 표면의 표면 형상에 대해서, 조면화되어 있지 않은 부분의 면적률(%), 오목부의 평균 개구경 및 밀도, 및, 조면화된 표면의 산술 평균 거칠기 Ra를 측정했다. 결과를 하기 제2 표에 나타낸다.

[0264] (1) 조면화되어 있지 않은 부분의 면적률(%)

[0265] 고분해능 주사형 전자 현미경(SEM)[니혼덴키 가부시카가이샤제, JSM5500]을 사용하여 제작한 각 집전체용 알루미늄 기재의 표면을 바로 위에서 배율 750로 촬영했다. 또, 촬영한 SEM 화상 중, 비교예1에서 제작한 집전체용 알루미늄 기재의 표면의 SEM 화상을 도 8에 나타낸다.

[0266] 이어서, 얻어진 SEM 화상 상에 OHP 시트를 두고, 오목부가 형성되어 있지 않은 부분을 매직으로 칠했다.

[0267] 이어서, 촬영부 전체를 기재한 후에, 스캐너를 사용하여 OHP 시트의 화상을 도입하고, 이미지 팩토리(Ver.5.2)로 화상 해석을 행하여, 오목부가 형성되어 있지 않은 부분의 면적 S<sub>2</sub>와 촬영부 전체의 면적 S<sub>1</sub>을 구하고, 하기 식(1)으로부터 면적률을 산출했다.

[0268] 같은 촬영 및 산출을 임의의 10개소에서 행하고, 각 개소에서 산출한 면적률의 평균치를 산출했다.

[0269] 조면화되어 있지 않은 부분의 면적률=S<sub>2</sub>/S<sub>1</sub>×100(%) …(1)

[0270] (2) 오목부의 평균 개구경 및 밀도

[0271] 고분해능 주사형 전자 현미경(SEM)[니혼덴키 가부시카가이샤제, JSM5500]을 사용하여 제작한 각 집전체용 알루미늄 기재의 표면을 바로 위에서 배율 2000배로 촬영했다. 또, 촬영한 SEM 화상 중, 실시예1 및 비교예1에서 제작한 집전체용 알루미늄 기재의 표면의 SEM 화상을 각각 도 9 및 도 10에 나타낸다.

[0272] 얻어진 SEM 화상에 있어서, 주위가 환상으로 연결되어 있는 오목부를 적어도 50개 추출하고, 그 직경을 판독하

여 개구경으로 하여, 평균 개구경을 산출했다.

- [0273] 또한, 얻어진 SEM 화상에 있어서,  $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 의 영역(임의의 3영역) 내에 존재하는 개구경  $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 의 오목부(개구부에 있어서의 테두리가 환상으로 연결되어 있는 오목부에 한함)의 개수를 영역마다 측정하고, 그 평균치를 밀도(개/100  $\mu\text{m}^2$ )로서 산출한다.
- [0274] (3) 산술 평균 거칠기 Ra
- [0275] 제작한 각 집전체용 알루미늄 기재의 표면에 있어서의 산술 평균 거칠기 Ra는, 촉침식 거칠기계(sufcom575, 가부시키가이샤 도쿄세이미즈제)를 사용하여 하기 조건에서 2차원 거칠기 측정을 행하고, JIS B0601 : 2001에 규정되어 있는 Ra를 5회 측정하여, 그 평균치를 산출했다. 결과를 하기 제1 표에 나타낸다.
- [0276] (2차원 거칠기-측정 조건)
- [0277] · 컷오프치 : 0.8mm
- [0278] · 경사 보정 : FLAT-ML
- [0279] · 측정 길이 : 3mm
- [0280] · 종배율 : 10000배
- [0281] · 주사 속도 : 0.3mm/sec
- [0282] · 촉침 선단경 :  $2\mu\text{m}$
- [0283] <양극의 제작>
- [0284] 우선, 양극 활물질로서의 코발트산리튬( $\text{LiCoO}_2$ )[평균 입자경 : 하기 제2 표 참조] 200g과, 도전 조제로서의 아세틸렌 블랙 2g 및 흑연 10g을 미리 혼합하여, 혼합물을 얻었다.
- [0285] 이어서, 얻어진 혼합물 212g과, 결합제로서의 폴리불화비닐리덴(고형분 : 8%) 100g과, 용매로서의 N-메틸피롤리돈 20g을, 스리완 모터(회전수 : 1200rpm)를 사용하여 교반하고, 10분간 교반한 후에 교반욕 내의 벽에 부착한 슬러리를 떨어뜨려, 5분간 더 교반했다.
- [0286] 이어서, 얻어진 페이스트상의 혼합물을 메쉬(SUS100)로 여과함으로써, 양극 활물질층의 재료를 조제했다.
- [0287] 제작한 각 집전체용 알루미늄 기재의 표면에, 조제한 양극 활물질층의 재료를  $70\mu\text{m}$  두께로 도포하고,  $100^\circ\text{C}$ 의 온도 조건에서 30분간 건조시켜, 양극을 제작했다.
- [0288] <음극(1)의 제작>
- [0289] 음극 활물질로서의 흑연 450g과, 결합제로서의 폴리불화비닐리덴(고형분 : 8%) 50g과, 용매로서의 N-메틸피롤리돈 500g을 혼합하여 슬러리상으로 한 것을, 구리박으로 이루어지는 집전체의 편면에  $70\mu\text{m}$  두께로 도포하고,  $100^\circ\text{C}$ 의 온도 조건에서 30분간 건조시켜, 음극(1)을 제작했다.
- [0290] <전해액의 조제>
- [0291] 전해액으로서는, 에틸렌카보네이트(EC), 디메틸카보네이트(DMC), 메틸에틸카보네이트(MEC) 및 4-플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 및 탄산비닐렌(VC)을, 에틸렌카보네이트:디메틸카보네이트:메틸에틸카보네이트:4-플루오로에틸렌카보네이트:탄산비닐렌=23:65:6:3:3의 질량비로 혼합한 용매에, 전해질염으로서,  $\text{LiPF}_6$ 을 더 용해시킨 것을 사용했다.  $\text{LiPF}_6$ 을 질량 물 농도는, 1.5mol/kg이 되도록 용해시킨 것을 사용했다.
- [0292] <리튬 이차전지의 제조>
- [0293] 제작한 양극과, 미다공성 폴리프로필렌 필름( $25\mu\text{m}$  두께)으로 이루어지는 세퍼레이터와, 제작한 음극(1)을 이 순으로 적층하고나서 소용돌이상으로 다수회 권회시킨 후, 권회 끝 부분을 점착 테이프고 고정함에 의해, 권회 전극체를 형성했다.
- [0294] 이어서, 니켈 도금이 실시된 철제의 전지캔을 준비한 후, 권회 전극체를 한 쌍의 절연판으로 끼우고, 음극 리드를 전지캔에 용접함과 함께 양극 리드를 안전 밸브 기구에 용접하여, 그 권회 전극체를 전지캔의 내부에 수납했다.

[0295] 이어서, 전지캔의 내부에, 감압 방식에 의해 조제한 전해액을 주입함으로써, 리튬 이차전지를 제조했다.

[0296] <사이클 특성>

[0297] 20℃의 상온조 내에 있어서 충방전을 반복하여, 1사이클째의 방전 용량에 대한 n사이클째의 방전 용량의 유지율이 80%를 밑돌때 까지의 회수(사이클수)를 측정했다.

[0298] 결과를 제2 표에 나타낸다.

[0299] <용량 유지율>

[0300] 제조한 각 리튬 이차전지에 대해서, 3.2mA/cm<sup>2</sup>의 전류에서 5시간(0.2C) 충전한 후의 5C에서의 방전 용량을 측정하고, 0.2C에서 측정된 방전 용량에 대한 용량 유지율(%)을 측정했다.

[0301] 결과를 제2 표에 나타낸다.

[0302] [표 3]

제2 표	조면화되어 있지 않은 부분 면적률(%)	오목부		산술 평균 거칠기 Ra (μm)	활물질 평균 입자경 (μm)	비율(오목부의 평균 개공경/활물질의 평균 입자경)	사이클 특성 (사이클수)	용량 유지율 (%)
		평균 개구경 (μm)	밀도 (개/100μm <sup>2</sup> )					
실시예1	0	1.0	55	0.25	15	0.07	1100	85
실시예2	0	1.0	50	0.27	15	0.07	1100	85
실시예3	0	1.0	67	0.23	15	0.07	900	80
실시예4	0	1.0	35	0.32	15	0.07	1300	90
실시예5	0	1.0	10	0.40	15	0.07	800	75
실시예6	5	1.0	46	0.27	15	0.07	1200	90
실시예7	16	1.0	41	0.27	15	0.07	1000	80
실시예8	20	1.0	36	0.27	15	0.07	700	70
비교예1	24	1.0	40	0.26	15	0.07	400	50
비교예2	64	1.0	27	0.24	15	0.07	200	40
비교예3	0	1.0	2	0.28	15	0.07	600	60
비교예4	0	1.0	7	0.28	15	0.07	600	60
실시예9	0	0.5	97	0.22	1	0.50	1200	90
실시예10	0	0.5	97	0.22	7	0.07	1000	80
실시예11	0	0.5	97	0.22	15	0.03	900	70
실시예12	0	1.0	50	0.27	1	1.00	1300	90
실시예13	0	1.0	50	0.27	13	0.08	1100	85
실시예14	0	1.0	50	0.27	20	0.05	900	75
실시예15	0	5.0	15	0.34	1	5.00	2500	90
실시예16	0	5.0	15	0.34	20	0.25	1300	90
실시예17	0	5.0	15	0.34	45	0.11	1100	80
실시예18	0	0.5	97	0.22	25	0.02	700	60
실시예19	0	1.0	50	0.27	45	0.02	700	60

[0303]

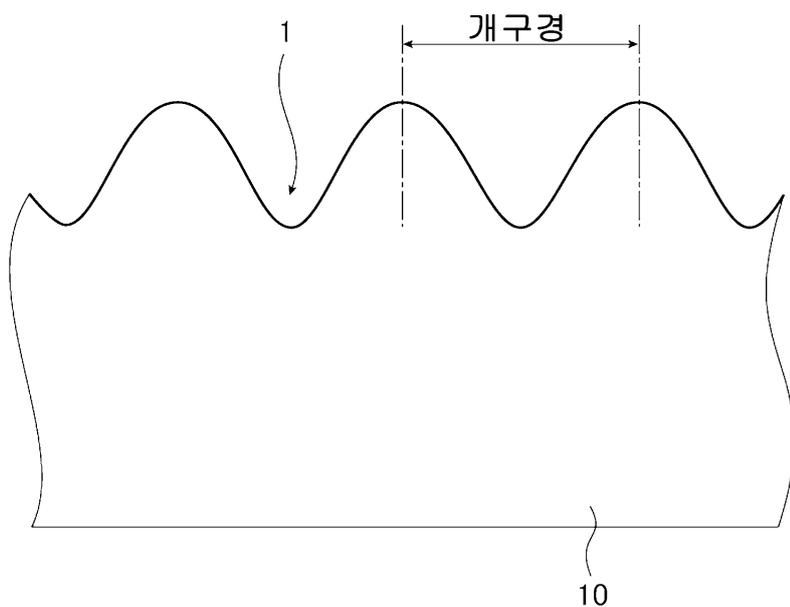
- [0304] 제1 표 및 제2 표에 나타내는 결과로부터, 조면화되어 있지 않은 부분의 면적률이 20%보다 많은 알루미늄 기재를 집전체로서 사용한 경우에는, 이차전지의 사이클 특성 및 용량 유지율이 뒤떨어짐을 알 수 있었다(비교예1 및 2).
- [0305] 또한, 질산 전해 및 염산 전해를 실시하고, 평균 개구경  $0.5\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ 의 오목부의 밀도가 10개/ $100\mu\text{m}^2$  미만인 되는 알루미늄 기재를 집전체로서 사용한 경우에는, 이차전지의 사이클 특성이 뒤떨어짐을 알 수 있었다(비교예 3 및 4).
- [0306] 이에 반해, 조면화되어 있지 않은 표면의 면적률이 20% 이하이며, 또한, 조면화된 표면이 평균 개구경  $0.5\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ 의 오목부를 10개/ $100\mu\text{m}^2$  이상의 밀도로 갖는 알루미늄 기재를 집전체로서 사용하고, 또한, 상기 오목부의 평균 개구경의 비율이 특정의 범위가 되는 평균 입자경을 갖는 활물질을 사용하면, 이차전지의 사이클 특성 및 용량 유지율이 모두 양호해짐을 알 수 있었다(실시예1~19).
- [0307] 특히, 실시예2, 12~14 및 19의 대비 결과나, 실시예9~11 및 18의 대비 결과로부터, 상기 오목부의 평균 개구경과, 활물질의 평균 입자경과의 비율(평균 개구경/평균 입자경)이 0.03 이상이면, 이차전지의 사이클 특성 및 용량 유지율이 보다 양호해짐을 알 수 있었다.
- [0308] 또한, 실시예15~17의 대비 결과로부터, 상기 비율(평균 개구경/평균 입자경)이 0.03 이상인 경우, 그 값이 높을수록, 이차전지의 사이클 특성 및 용량 유지율이 보다 양호해짐을 알 수 있었다.

**부호의 설명**

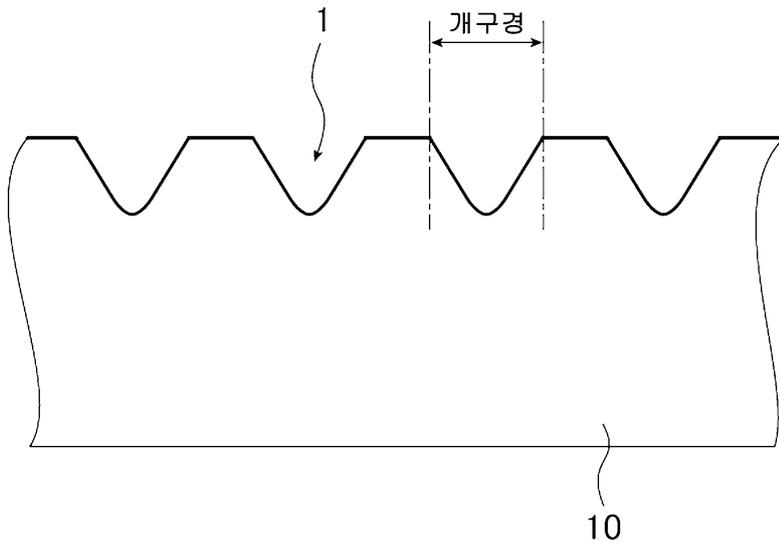
- [0309] 1...오목부, 10...알루미늄 기재, 11...알루미늄박, 12...라디얼 드럼 롤러, 13a, 13b...주극, 14...전해 처리액, 15...전해액 공급구, 16...슬릿, 17...전해액 통로, 18...보조 양극, 19a, 19b...사이리스트터, 20...교류 전원, 21...주전해조, 22...보조 양극조, 30...이차전지, 31...외장캡(케이스), 32...양극, 33...양극 집전체, 34...양극 물질층, 35...외장캡(봉구판(封口板)), 36...음극, 37...음극 집전체, 38...음극 활물질층, 39...세퍼레이터, 40...개스킷, 50...이차전지, 51...전지캔, 52, 53...절연판, 54...전지 덮개, 55...안전 밸브 기구, 55A...디스크판, 56...열감 저항 소자, 57...개스킷, 60...권회 전극체, 61...양극, 62...음극, 63...세퍼레이터, 64...센터 핀, 410...양극 산화 처리 장치, 412...급전조, 414...전해 처리조, 416...알루미늄박, 418, 426...전해액, 420...급전 전극, 422, 428...롤러, 424...넵 롤러, 430...전해 전극, 432...조벽, 434...직류 전원

**도면**

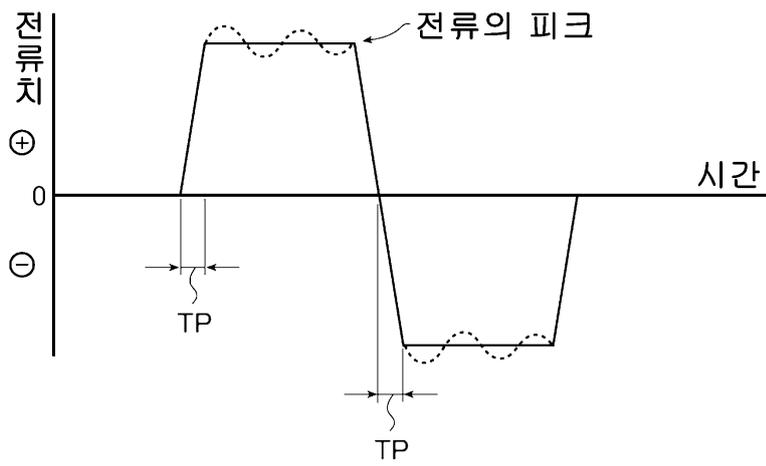
**도면1**



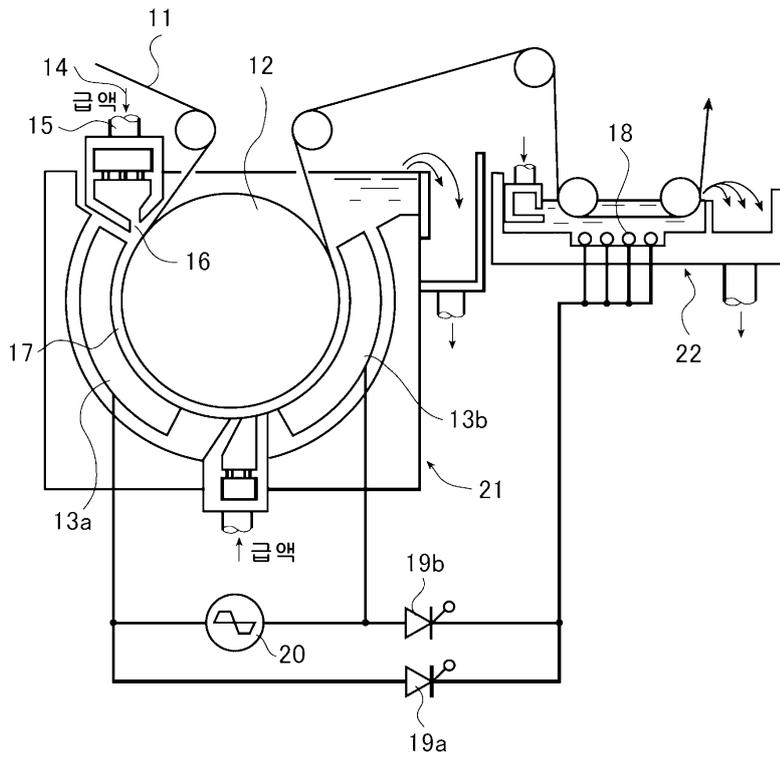
도면2



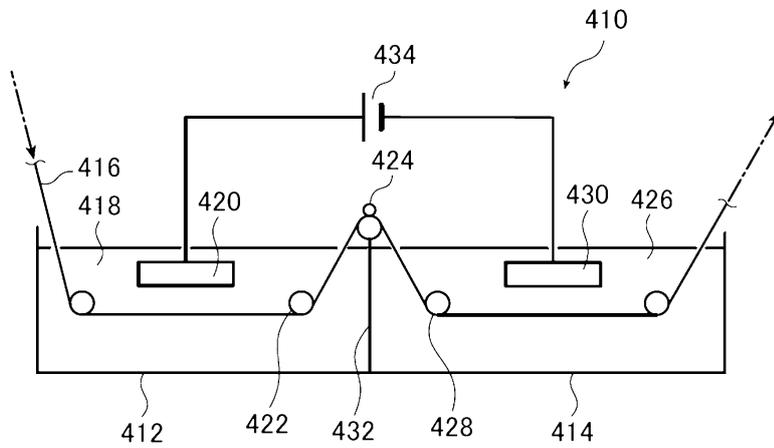
도면3



도면4

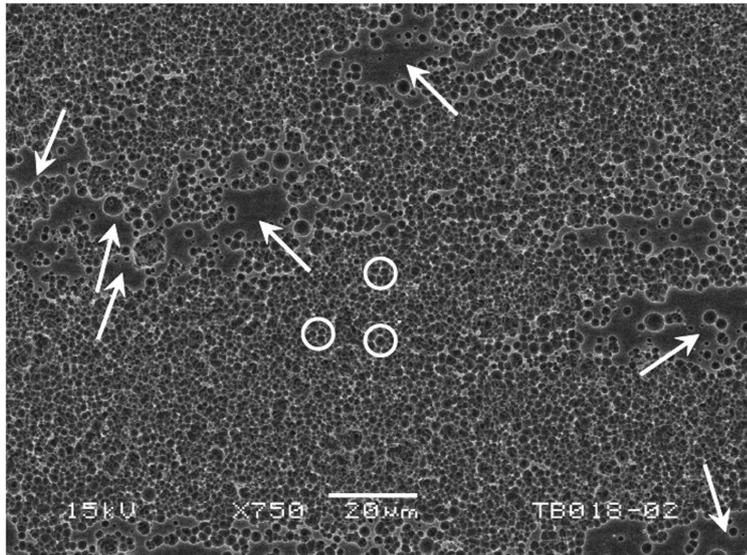


도면5

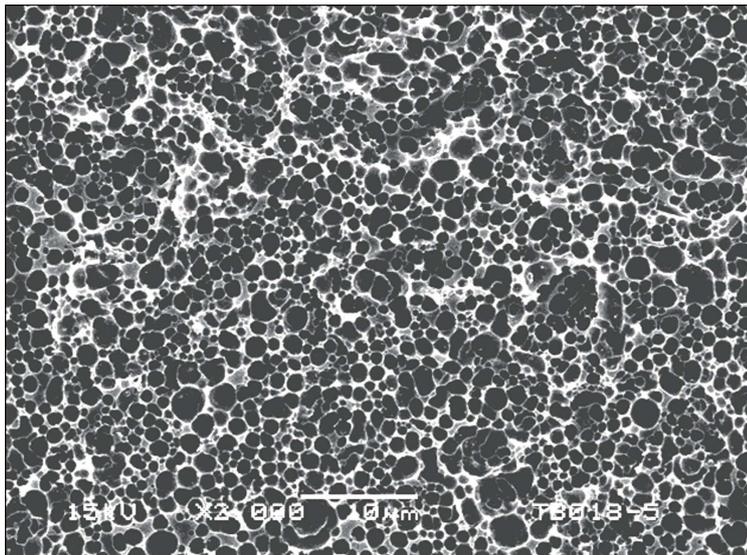




도면8



도면9



도면10

