

(技術資料)

# リチウムイオン電池正極用高強度・高延性アルミニウム箔

## High Strength and High Elongation Aluminum Foil for Cathode of Lithium-ion Battery



伊原健太郎<sup>\*1</sup> (博士(工学))  
Dr. Kentaro IHARA



星野晃三<sup>\*1</sup>  
Kozo HOSHINO



梅田秀俊<sup>\*2</sup> (博士(工学))  
Dr. Hidetoshi UMEDA

Aluminum alloy hard foils with high tensile strength and high elongation, which were 1000 series, 8000 series and 3000 series alloys, were developed in order to prevent aluminum foils from rupturing on the production line of cathodes for lithium-ion batteries. The elongation of the developed foils was improved by greatly raising the amount of strain of the cold working, as compared with conventional foils. The developed materials shows subdivided fine grain structures such as are formed by severe plastic deformation. According to the Hall-Petch relationship, the high strength of developed materials was achieved by this sort of subdivided fine grain structure. It is suggested that fine Al-Fe dispersoids contributed to the formation of subdivided grain structure in the developed materials in addition to a large equivalent strain of cold deformation.

まえばき = 携帯電話やノートパソコンなどのモバイルツール用電源としてリチウムイオン2次電池が使用され、今後もこの小型民生用電池の市場は拡大すると予想されている<sup>1)</sup>。

電池は図1のように正極材、セパレータおよび負極材で構成されており、その中の正極の集電体にアルミニウム箔が使用されている。一般的な正極材の製造工程では、厚さ20 $\mu$ m程度のアルミニウム箔にLiCoO<sub>2</sub>などの活物質を塗布、乾燥させて圧着する。この製造ラインでの張力や多重曲げによる箔破断防止のため高強度と高延性が必要である。また、電池の組み立てにおける圧縮成形時の破断防止のために高い延性が必要となる。さらに、電極としての基本特性として導電率の維持が要求される。このため正極集電体には、導電性、耐食性および加工性に優れるなどの理由で硬質アルミニウム合金箔が使用されている<sup>2)</sup>。

アルミニウム箔としては、純アルミニウム系(1000系)とAl-Mn合金系(3000系)などがある。1000系箔では引

張強さが172~220MPa、伸びが1.4~3%程度であるのに対し、Mnを添加した3000系合金箔では引張強さが270~280MPa、伸びは1.3~2%程度である<sup>2), 3)</sup>。近年、電池の高容量化を図るため、アルミニウム箔の薄肉化が求められている。このため、アルミニウム箔の強度と加工性の改善が必要になっており、高い引張強さを有しながら高い伸びと導電率を持つアルミニウム箔が必要になってきている。本稿では、こうしたニーズに応じて開発したアルミニウム箔の特徴を紹介する。

### 1. 電池正極用アルミニウム箔の特性

東洋アルミ千葉株式会社が開示している「リチウムイオン2次電池用アルミニウム合金箔の特徴と用途」ホームページ<sup>4)</sup>において紹介されている従来材と開発材の硬質箔の特性一覧を表1に示す。表中のKS11, KS12, KS81およびKS31は、当社と東洋アルミ千葉株式会社との共同開発材である。以下にそれらの特徴を概説する。

従来材の1085および1N30合金箔は伸びが4%程度と高いが、引張強さは200MPa未満と低い。また、従来材の3003合金箔では引張強さは250MPa程度と高いが、伸びは2%未満と低い。このように従来材には、伸びが高いと強度が低く、強度が高いと伸びが低くなるという問題があった。

こうした問題を解消するため、開発材では高強度化と高延性化の両立を図った。導電率が高い純アルミニウム系(Al-Fe系, 8000系を含む)では伸びを維持したままAl-Mn系(3000系)合金と同等の高強度化を達成し、3000系合金では高強度を有しながら高延性化を達成した<sup>5), 6)</sup>。

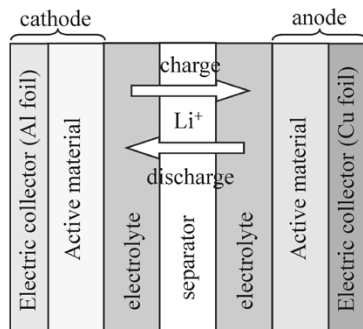


図1 リチウムイオン電池内部構造模式図  
Fig. 1 Internal structure of lithium-ion battery

<sup>\*1</sup> アルミ銅事業部門 真岡製造所 アルミ板研究部 <sup>\*2</sup> アルミ銅事業部門 真岡製造所 ディスク部, 兼) アルミ板研究部

表 1 開発材と従来材の材料特性<sup>4)</sup>Table 1 Properties of developed and conventional materials<sup>4)</sup>

| Material               | Alloy | Alloy series                           | Electical conductivity (%IACS) | Tensile strength (MPa) | Elongation (%) |
|------------------------|-------|--|--------------------------------|------------------------|----------------|
| Developped materials   | KS11  | Commercial pure aluminum (1000 series) | 60                             | 224                    | 4.3            |
|                        | KS12  | Commercial pure aluminum (1000 series) | 60                             | 275                    | 4.5            |
|                        | KS81  | Al-Fe alloy (8000 series)              | 59                             | 274                    | 5.4            |
|                        | KS31  | Al-Mn alloy (3000 series)              | 47                             | 304                    | 3.1            |
| Conventional materials | 1085  | Commercial pure aluminum (1000 series) | 62                             | 177                    | 4.3            |
|                        | 1N30  | Commercial pure aluminum (1000 series) | 60                             | 160                    | 4.4            |
|                        | 3003  | Al-Mn alloy (3000 series)              | 47                             | 254                    | 1.7            |

(15 $\mu$ m厚箔の代表値)(typical properties of 15 $\mu$ m in thickness)

これまで、引張強さが250MPaを超える高強度の硬質箔で3%を超える高い伸びを得るのは難しいとされてきた中で、KS81材では引張強さ274MPa、伸び5.4%、またKS31材では引張強さ304MPa、伸び3.1%と、これらの開発材では優れた特性を有する。なお、開発材は現在、厚さ12 $\mu$ mの箔でも供給可能である。

次章より開発材の製造条件と材料組織における特徴を概説する。

## 2. 電池正極用アルミニウム箔の製造条件の特徴

従来材では、均質化処理に続く熱間圧延の後、板厚0.5mm前後で中間焼鈍して冷間圧延および箔圧延して製造されることが多かった。中間焼鈍後の冷間加工度が小さいこの工程で引張強さを増大させるには、合金元素添加による固溶強化あるいは加工硬化が必要であるが、この場合は伸びが低下する。

しかし、ある特定条件では、合金系によらず冷間加工度の増大に伴って箔の伸びが増大することが判明した<sup>5)</sup>。冷間加工度と伸びとの関係を図2に示す。ここでは、冷間加工開始板厚 $h_0$ と箔の厚さ $h$ を用いて、相当ひずみの概算値として $\ln(h_0/h)$ の値を用いて冷間加工度を評価した。相当ひずみが2程度から5程度にまで大きくなると、伸びが1%程度から5%程度にまで大きくなっている。この図の相当ひずみの変化は一般の冷間圧延率に換算すると85%から99%程度の変化に相当する。とくに相当ひずみが4程度以上から伸びは急激に大きくなっている。一般に強度と伸びは相反するが、図2の結果から、強加工の領域になると冷間加工度が大きいほど伸びが上がる特異な現象が起きることを見出した。

この知見を基に、KS11、KS31およびKS81材は、伸びを増大させる目的から冷間加工開始板厚をいずれも1mm以上と厚くし、冷間加工度を増大させて開発した。KS81材は、導電率が同程度の従来材1N30に比べて引張強さが約110MPa高く、KS31材は従来材3003に比べて引張強さが約50MPa高くなったと同時に、いずれも従来材より伸びが1%以上高くなった。このように、開発材では従来材より冷間加工度が大きいという特徴があり、これにより高強度を持ちながら伸びを向上させた。

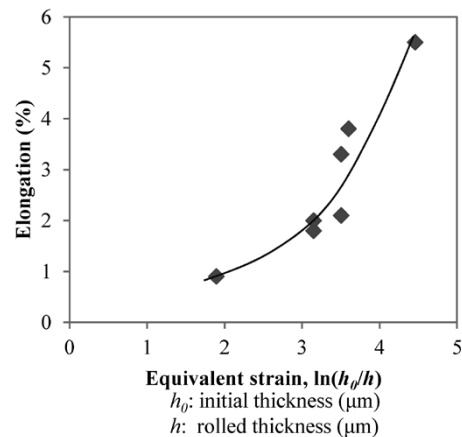


図 2 冷間加工の相当ひずみと伸びの関係

Fig. 2 Relationship between equivalent strain of cold deformation and elongation

## 3. 電池正極用アルミニウム箔の材料組織の特徴

### 3.1 箔の結晶方位分布

冷間加工度を増大させた開発材では、箔の材料組織が特徴あるものとなっている。材料組織観察では、走査電子顕微鏡 (scanning electron microscopy, 以下SEMという) で試料からの後方散乱電子回折 (electron backscatter diffraction, 以下EBSDという) による回折パターンを捕らえ、そのパターンから電子線照射部分の結晶方位を解析して得るSEM-EBSD法を用いた。SEM-EBSD法での結晶方位解析では、試料の観察面で電子線を走査させて各点の結晶方位をマッピングできる。図3は、従来材と開発材においてSEM-EBSD法で測定した結晶方位を逆極点図 (inverse pole figure, IPF) 表示したものである。観察面は平行断面で、箔厚全域で測定した。図の色は、箔の圧延面法線方向 (ND) の結晶方位を示し、図右下の標準ステレオ三角形内の色と対応する。いずれも厚さ15 $\mu$ mまで箔圧延したままの硬質箔である。従来材1N30と開発材KS81では結晶方位に対応する色が多少異なっているが、基本的には両者ともBrass方位 $\{011\} \langle 211 \rangle$ 、S方位 $\{123\} \langle 634 \rangle$ 、Cu方位 $\{112\} \langle 111 \rangle$ といった圧延集合組織が大部分を占める。いずれも厚さ方向の組織の変化は見られない。

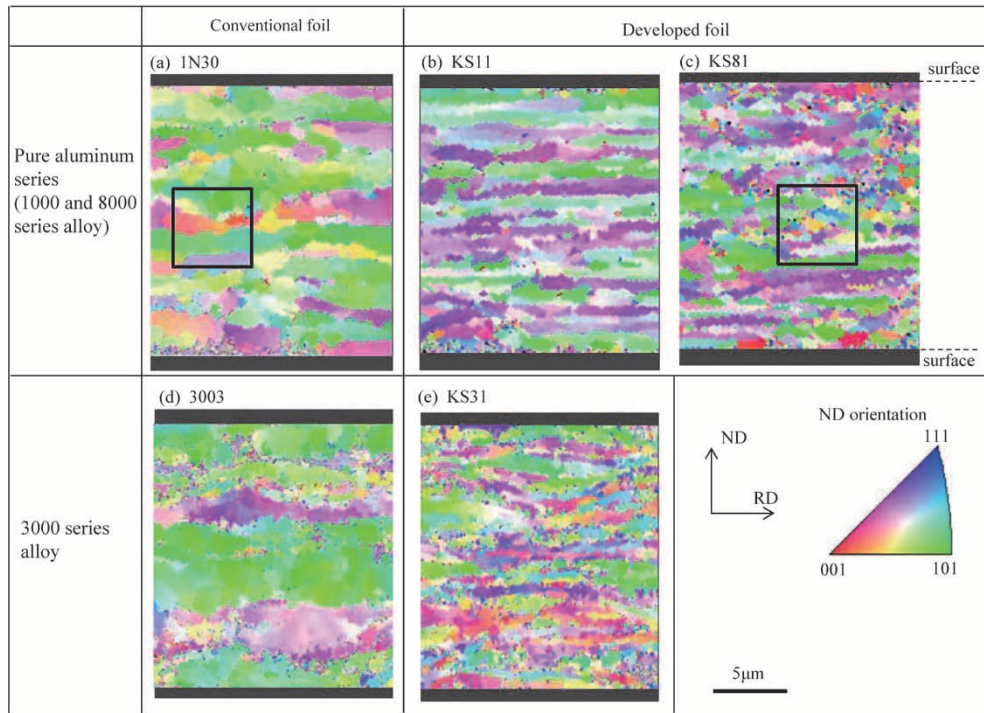


図3 従来材および開発材のSEM-EBSD観察結果（平行断面，厚さ15 $\mu\text{m}$ ）

(a) 従来材1N30, (b) 開発材KS11, (c) 開発材KS81, (d) 従来材3003, (e) 開発材KS31

Fig. 3 SEM-EBSD observations of conventional and developed materials (ND-RD cross-section, 15 $\mu\text{m}$  in thickness)

(a) conventional material 1N30, (b) developed material KS11, (c) developed material KS81, (d) conventional material 3003, (e) developed material KS31

純アルミニウム系箔では，図3 (a) の1N30が従来の箔圧延組織である。色が異なる部分には旧結晶粒界と見られる角度差15°以上の大角粒界が存在し，それに囲まれた領域は圧延方向に伸びた一つの伸長粒である。その伸長粒の厚さは2~5 $\mu\text{m}$ 程度と厚い。図3 (a) の矩(く)形枠内の領域を拡大したものが図4 (a) である。黒色の実線で描いた旧粒界に挟まれた伸長粒内部には，例えば矢印で示した箇所のように同じ色でも色調が変化した領域が観察される。この部分の方位差は数度程度で，ここには亜結晶粒界が存在している。図3 (a) の1N30より冷間加工度を上げた図3 (b) のKS11では，伸長粒の厚さが1 $\mu\text{m}$ 程度かそれを下回るほどに薄くなり，圧延方向にも色が異なる小領域が一部で見られる。同じく従来材より冷間加工度を上げた図3 (c) のKS81では，圧延方向に結晶方位が大きく異なる小領域が箔厚全域でさらに多く形成されている。図3 (c) の矩形枠内の領域を拡大したものが図4 (b) である。黒色の実線は旧粒界と見られるものであるが，それに挟まれた領域内でも結晶方位が大きく異なる小領域が多く観察される。これらの小領域の間には角度差15°以上の大角粒界が存在しており，大角粒界で囲まれた微細な組織が形成されていることがわかる。1N30では旧粒界に挟まれた伸長粒内部に亜結晶粒界が多く存在しているのに対し，KS81材の全粒界の長さにも占める大角粒界の長さの割合は8割を超え，箔圧延したままの硬質箔でありながら再結晶組織での大角粒界の割合とほぼ同等になっている。

3000系合金においても，従来材より冷間加工度を上げた開発材では上述と同様な組織が観察された。図3 (d) の従来材3003では亜結晶粒界を多く含むと見られる厚い

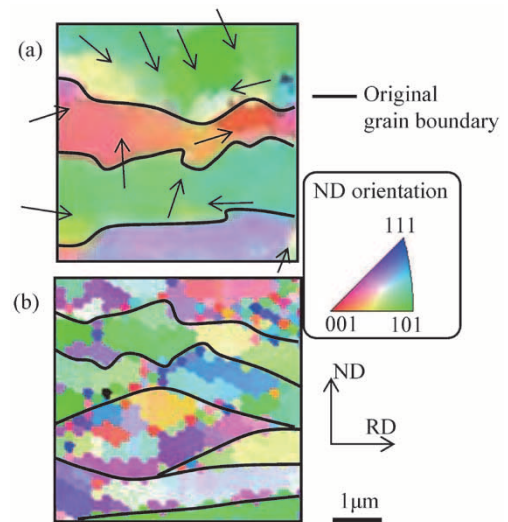


図4 IPFマップの拡大図

(a) 従来材1N30, (b) 開発材KS81

Fig. 4 Enlarged view of IPF maps

(a) conventional material 1N30, (b) developed material KS81

伸長粒からなる組織であるが，冷間加工度を上げた図3 (e) のKS31では，旧粒界に挟まれた伸長粒と見られる領域の厚みが薄くなり，圧延方向にも結晶方位が大きく異なる小領域が箔厚全域において観察される。

従来材と開発材とで組織が異なる原因は，主として冷間加工度の違いであると考えられる。前章で述べた相当ひずみと組織との対応を整理すると，従来材の相当ひずみは3程度であるのに対し，開発材の相当ひずみは比較的大きく4~5程度である。この開発材の相当ひずみの値は，grain subdivision機構<sup>7)</sup>（これにより形成された組織をここでは分断粒という）が発現するとされる値に



相当する。開発材では、冷間加工によって大きな相当ひずみが付与され、大角粒界での細分化が進行し、分断粒が多く形成されたと推定する。

このように開発材では、従来材より冷間加工度を上げたため、箔の厚さ全域において大角粒界で囲まれた微細な分断粒と考えられる組織が形成された。結晶粒径が小さいほど降伏応力または各ひずみでの変形応力が增大するというホール・ペッチの関係に従って、微細な分断粒の形成は開発材の高強度化に寄与していると考えられる。

### 3.2 分散粒子

高強度・高延性化した開発材KS81において、同じく冷間加工度を上げて開発したKS11よりも微細な分断粒がさらに多く箔厚全域で形成されている理由については次のように考えている。すなわち、8000系合金であるKS81材はFe添加量をKS11より多くしており、そのため内部にAl-Fe系分散粒子が密に分布している。図5に箔の断面の中心層付近のSEMの反射電子組成像を示す。図5(a)はKS81材、図5(b)はKS11材である。このSEM

像でも図5(a)のKS81材の方が分断粒と見られる微細な組織が多く観察されるが、図中のとくに白く見えるのがAl-Fe系分散粒子である。図5(a)のKS81材のAl-Fe系分散粒子の分布密度は図5(b)のKS11材に比べて非常に高い。他合金の圧延材で分散粒子を用いた結晶粒微細化の例<sup>8)</sup>にあるように、KS81材の分断粒形成には、冷間圧延開始時からの相当ひずみの増大に加えて、密に分布したAl-Fe系分散粒子が付加的に寄与している可能性がある。同じようにKS31材でも、Al-Mn系分散粒子が分断粒形成に付加的に寄与している可能性があると考えている。

**むすび**＝リチウムイオン電池正極用アルミニウム箔として1000系、3000系および8000系合金硬質箔を開発した。この中で8000系合金のKS81は、純アルミニウムに匹敵する高い導電率を有し、270MPa以上の引張強さと5%を超える大きな伸びを併せ持つ箔である。また、3000系合金のKS31は、約300MPaと高い引張強さを持ちながら3%を超える大きな伸びを持つ箔である。

このように開発材では、電極として必要な特性である高い導電率を維持すると同時に、正極材さらには電池の製造過程で必要となる強度と延性をともに増大させた。今後さらに、電池正極用アルミニウム硬質箔の高強度化・高延性化を進めていく。

### 参考文献

- 1) 2011電池関連市場実態総調査. 富士経済. 2010, p.257.
- 2) 2008最新電池技術大全. 株式会社電子ジャーナル. 2008, p.243-244.
- 3) Furukawa-Sky Review. 2009, No.5, p.1-6.
- 4) 東洋アルミ千葉(株). リチウムイオン2次電池正極終極体用アルミニウム箔.  
http://www.toyalchiba.co.jp/product/industrial/lithium.html  
(参照 2015-03-12)
- 5) 特許第5532424号.
- 6) 特許第5639398号.
- 7) 辻 伸泰. 軽金属. 2012, Vol.62, No.11, p.392-397.
- 8) A. Gholinia et al. Acta materialia. 2002, Vol.50, p.4461-4476.

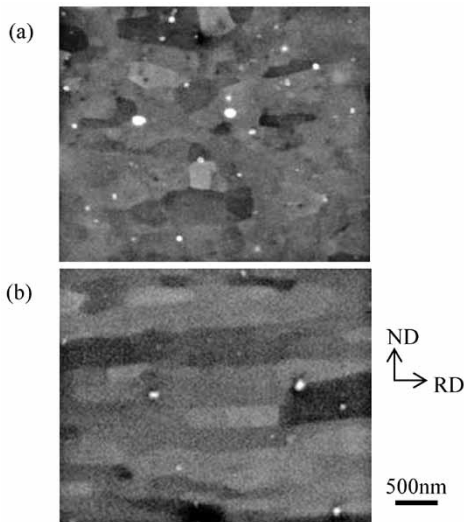


図5 SEMの反射電子組成像  
(a) KS81, (b) KS11

Fig. 5 Compositional SEM images in backscattered electron mode  
(a) KS81, (b) KS11