

リチウムイオン電池用アルミニウム箔

Aluminum Foil for Lithium-Ion Battery

芦澤 公一
Koichi Ashizawa

山本 兼滋
Kenji Yamamoto

概要 リチウムイオン電池の正極集電体には正極活物質を保持し、電流を正極活物質に供給する役割があるが、その材料としてはアルミニウム箔が唯一無二であり他に代わる材料は存在しない。アルミニウム箔という身近な材料がリチウムイオン電池の構成材料に使用可能な理由について解説した。第1は、正極集電体としてアルミニウム箔を用いた場合にはリチウムイオンがドーピングしないことである。リチウムイオンがドーピングするとアルミニウム箔が脆化して集電体としての機能を果たさなくなる。アルミニウム自体はリチウムイオンがドーピングしやすい金属であるが、正極集電体として使用される電位領域ではドーピングしない。第2は耐食性が高いことである。これはアルミニウムの表面は強固な自然酸化皮膜に覆われているが、電池内で第1回目の充電時にアルミニウム箔表面にさらに耐食性が高いフッ化アルミニウムが形成されることにある。第3はアルミニウム箔表面に導電性があることである。導電性がある理由には表面欠陥説とトンネル効果説があるが、大電流が供給可能な特性を有する皮膜がアルミニウム箔表面に存在することにある。

Abstract: Aluminum foil is the one and only, irreplaceable material for the positive electrode collector of lithium-ion batteries, where it serves to retain positive electrode active materials and to supply electric current to the positive electrode materials. This article describes the reasons why this familiar material of aluminum foil can be used as a constituting material of lithium-ion batteries. Firstly, an aluminum foil is never doped with lithium ions when used as a positive electrode collector. If it were doped, it would become too brittle to function as a current collector. Although aluminum itself allows easy doping with lithium ions, it is never doped in the potential range in use as a positive electrode collector. Second, aluminum is corrosion-resistant. While the surface of aluminum is covered with a corrosion-resistant film of natural oxide, an aluminum fluoride of higher corrosion resistance is additionally formed during the time of the first battery charging. Third, the surface of an aluminum foil is electrically conductive. This means that, whether the electric conductivity is attributable to the theory of surface defect or to the theory of tunneling effect, there exists on the surface of an aluminum foil a film having characteristics capable of supplying a large electric current.

1. はじめに

1991年にソニーよりリチウムイオン電池(LIB)が発売されて以来、LIBは携帯電話、ノートパソコンなどの普及と共に需要が拡大している。LIBは多くの構成材料からなるが、その1つは正極集電体であり、正極活物質を保持し、電流を正極活物質に供給する機能を有す

る。実用LIBの正極集電体材料としてはアルミニウム箔が唯一無二であり、他に代わる材料は存在しない。アルミニウム箔をLIB用正極集電体として初めて採用したのはLIBの発明者である吉野彰博士である。同氏は正極にLiCoO₂、負極にカーボンを用いた二次電池というLIBの基本特許¹⁾を出願し、正極集電体材料に対してもリチウムイオン電池の集電体にアルミニウム箔を用いる

特許2.3)を出願している。さらに同氏はアルミニウム箔を採用した経緯について次のように述べている4)。「正極集電体として必要なことは、LIBの正極および負極の電極の厚みを150~200 μmにするために薄いことと、4 V以上の起電力に耐えられることであるが、材料として意外にもアルミニウム箔が使用できることを試行錯誤の上辿り着いた。アルミニウム箔を正極集電体に用いるという技術は重要で、アルミニウム箔が正極集電体に使えなかったらリチウムイオン二次電池は世の中に出てこれなかっただろう」。アルミニウム箔は日用品としても身近な材料であるが、LIBの構成材料の中でも大きい存在と言える。

しかし、電極構成材の中でアルミニウム箔に対する技術的課題は少ないと従来考えられていた。実用的なLIBが開発されてから、パソコン用途や携帯電話用途などのいわゆる民生用LIBの開発では、電池容量(mAh)をより高めることに集中し、各電池メーカーでは、正極活物質および負極活物質共その容量を増大させるための開発競争がなされていた5)。正極集電体に対しては、正極電極活物質の支持体としての機能と、放電率0.1~1 C程度の比較的小さい出力密度で電極活物質に電流を供給する機能や、安定製造が可能な材料の基本特性が満足できれば良いと考えられ、電池製造上の問題がなければ特別な特性を要求されることはなかった。ところが、最近開発が進んでいる車載用LIBなど出力密度の大きいLIBにおいては従来にない特性が要求されるようになった6)。電池容量よりも高出力特性、高サイクル特性、低温性向上、安全性の改善など7)が開発目標として掲げられている。例えば車載用LIBでは放電率20~100 C程度の高出力密度が必要とされている。このため、正極集電体に対しては材料の導電率が高く、集電体と活物質の接触抵抗を小さくできるように密着性が良好な表面を有することが重要となっている。

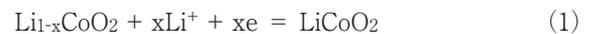
負極集電体には圧延銅箔や電解銅箔などの純銅が用いられるのに対し、正極集電体には通常厚さ15~30 μm程度のアルミニウム合金箔が使用されている。LIB用アルミニウム合金箔は通常97%以上がアルミニウムで、Fe, Si, Mnなどの微量添加元素が含まれているが、この微量添加元素の配合により、材料の電気特性、機械特性、温度特性などが異なるため、電池要求性能に応じたアルミニウム合金箔が必要とされている。

LIB用アルミニウム箔についての解説は単独ではこれまでほとんどされていないので、今回正極集電体用アルミニウム箔に的を絞って、アルミニウム箔がLIB用正極集電体として使用できる理由とLIB用アルミニウム合金箔について解説する。

2. 正極集電体におけるアルミニウム箔の役割

2.1 LIBの構成

図1にLIB構成の一例を示す。汎用LIBでは正極活物質にコバルト酸リチウムが、負極活物質にはカーボン(CLi_{6-n})が使用される。電解液にはLiPF₆やLiBF₄などの電解質と、EC, DEC, DMEなどを溶媒とした溶液が用いられ、PEやPPの微多孔膜からなるセパレータに含浸させている。正極集電体にはアルミニウム箔が、負極集電体には銅箔が用いられる。正極活物質は直径5~20 μm程度の粒子であり、微細な導電剤を混合した結着剤で粒子間を固定している。導電剤は正極集電体のアルミニウム箔にも接触していて、これにより電子伝導のネットワークが形成される8,9)。正極活物質自体は導電性が極めて小さいため、式(1)に示す正極反応は、LiCoO₂、導電剤および電解液の3相界面でのみ生じていると考えられている。



2.2 アルミニウム箔が正極集電体に使用される理由

アルミニウム箔はコストが安い材料であるが、正極集電体にアルミニウム箔が使用されるのには単にコストだけではなく、次のような理由がある。

- (1) 正極集電体として使用される電位領域ではリチウムイオンがアルミニウム箔にドーブしない。
- (2) 導電性が良好である。
- (3) 強固な自然酸化皮膜に覆われている(5~10 nm)。
- (4) 電池内でさらに耐食性の高い皮膜が形成される。
- (5) アルミニウム箔表面に導電性がある。
- (6) 入手しやすく、低コストである。
- (7) 加工性に優れる。

参考のため負極集電体に銅箔が使用される理由も示す。

- (1) リチウムイオンが銅箔にドーブしない。
- (2) 導電性が良好である。
- (3) 入手しやすく、低コストである。
- (4) 加工性に優れる。

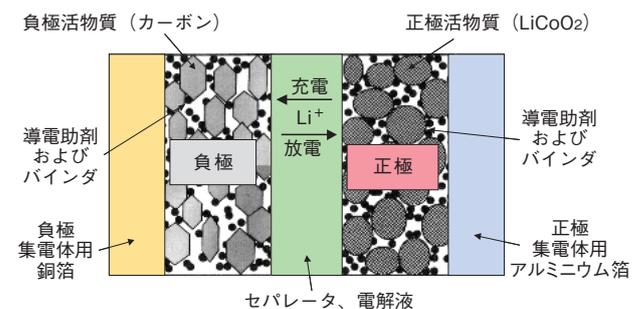


図1 LIBの構成
Fig.1 Structure of LIB.

2.3 リチウムのドーブ現象

上述のように正極集電体として使用できる材料の条件で最も重要なことはリチウムイオンがドーブしないことである。もしもリチウムイオンが集電体にドーブするならば、集電体が脆化して電極活物質保持材としての機能を果たさなくなる。そこで次にリチウムのドーブ現象について説明する。

アルミニウムに対するリチウムイオンのドーブは式(2)に従って進行する。



ドーブ電位よりも卑であれば、左辺から右辺に進むカソード反応によりリチウムイオンがアルミニウムにドーブする。また、ドーブ電位よりも貴であれば右辺から左辺に進むアノード反応によりリチウムイオンの脱ドーブが生じる。従って、ドーブ現象が発生するかしないかについてはドーブ電位がポイントとなる。図2にBesenhard¹⁰⁾が行った式(2)におけるリチウムイオンのアルミニウムへのドーブ・脱ドーブにおけるサイクリックボルタモグラフを示す。これによれば、ドーブ電位は約0.1 V vs. Li/Li⁺であることが分かる。このドーブ電位については、充電電位0.4 V vs. Li/Li⁺、放電電位0.5 V vs. Li/Li⁺とする記述¹¹⁾もあるがいずれにせよドーブ電位は0 V vs. Li/Li⁺よりも少し貴な電位である。これに対し、コバルト酸リチウムを正極活物質とした場合の正極電位は約4 V vs. Li/Li⁺という高いレベルにあり、正極集電体のアルミニウム箔もこの高い電位に分極されている。この電位はドーブ電位よりもかなり貴であるため、

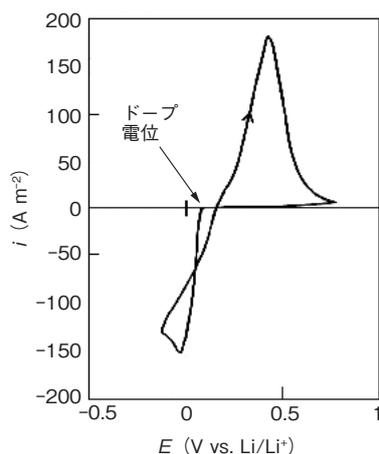


図2 アルミニウムへのリチウムイオンのドーピング反応におけるサイクリックボルタメトリーの結果¹⁰⁾
アルミニウム：99.9 wt%，走査速度：5 mVs⁻¹，
電解液：0.5 M LiI/PC

Fig.2 Cyclic voltammogram of lithium ion doping reaction on 99.9 wt% Al substrate in 0.5 M LiI / PC, v=5 mV s⁻¹ ¹⁰⁾.

アルミニウム箔へのリチウムイオンのドーブは発生することはない。この理由によりアルミニウム箔を正極集電体に使用できるわけである。

ところで、最近開発されたチタン酸リチウムを負極活物質にした電池^{12), 13)}には負極集電体としてアルミニウム箔が使用されている。チタン酸リチウムの電極電位は約1.5 V vs. Li/Li⁺であるため、上述の原理によりリチウムイオンのドーブは発生しない。また、電流密度の高い充電を行ってもアルミニウムへのドーブ電位あるいは金属リチウム析出電位までは通常分極することがないため、負極集電体にアルミニウム箔が使用可能である。

筆者らは、0 V vs. Li/Li⁺近傍の電位において種々の金属がリチウムイオンのドーブが生じやすいか否かを調べるため、Deyの方法¹⁴⁾を参考にして実験を行った。図3に実験に使用したセルを示す。実験方法は次のようにした。作用極として集電体の候補となる金属、および対極としてリチウム金属を使用した小型セルを作製した。電極面積各4.5 cm²、電解液組成 1 M LiClO₄ - (EC + DMC) (EC : DMC = 1 : 1)、液量35 cm³、液温25℃とした。両極を1.8 kΩの抵抗を介して接続し、両極間の端子電圧を測定した。回路を閉じてからの端子電圧はドーブ電流に比例するため、電圧変化の積算値から一定時間経過後のドーブ電流量を求めた。積算電流量がリチウムイオンのドーブ量に比例する。

実験結果を図4に示す。232 h後の積算電流量は、アルミニウムが34.0 C・cm²であった。参考のため銅についても調べたが0.07 C・cm²であった。この結果より、0 V vs. Li/Li⁺近傍の電位ではアルミニウムは銅と比較して極めてリチウムイオンとドーブしやすい金属であることが確認できた。

このような方法でリチウムイオンとドーブしやすい金属を調べると、リチウムイオンがドーブしない代表的な金属として、Cu, Fe, Ni, SUSなどがあり、また、リチ

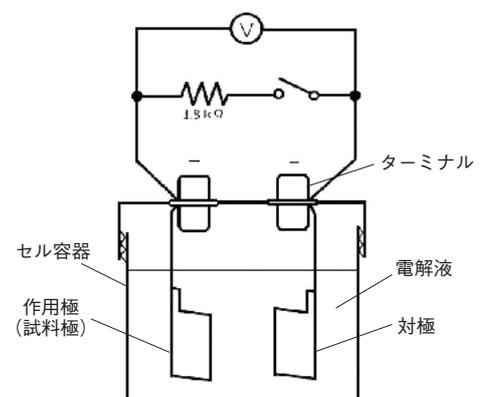


図3 ドーピング試験における実験用セルと回路
Fig.3 Cell and circuit in doping experiment.

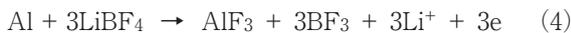
ウムイオンがドーブする代表的な金属として、Al, Ag, Zn, Snなど多数あることが判明した。

このようにドーブ電位が卑な領域ではアルミニウムはリチウムイオンのドーブが非常に起こりやすい金属である。そこで、リチウムイオンのアルミニウムに対するドーブ現象を負極活物質として生かすことも以前研究されていた¹⁵⁾。LiAlの容量密度は993 mAh・g⁻¹(アルミニウム重量当たり)であり、黒鉛系活物質LiC₆の372 mAh・g⁻¹の約3倍であるため、LiAlを負極活物質に利用すれば大容量電池を実現できると考えられた。しかし、充放電に伴う微粉化によるサイクル寿命低減により実用には至っていない。

なお、筆者らは種々の金属とドーブの有無についてリチウムとの二元系合金の状態図¹⁶⁾を用いて分類した。その結果、リチウムイオンとドーブする金属は固溶相や金属間化合物が存在し、リチウムイオンとドーブしない金属はリチウムと2相分離することが分かった。図5はAl-Liの状態図であるが、広い領域で金属間化合物が存在し、図6はCu-Liの状態図であるが、2相分離していることをそれぞれ示している。

2.4 アルミニウム箔表面の耐食性皮膜

アルミニウムは弁金属であり、表面に形成する酸化皮膜により耐食性がある。LIB内においては、アルミニウムが有機電解液中でアノード分極され、BF₄⁻やPF₆⁻などのフッ素を含む複アニオンと反応してバリア型の不導態皮膜を生成する¹⁷⁾。この不導態皮膜はAlF₃やこれと類似の化合物であり、水以外のほとんどの溶媒に不溶であり、極めて安定な性質を持つ¹⁸⁾。実際には、第1回目の充電時にアルミニウム箔表面で次の反応が起きていると考えられる。



これにより酸化アルミニウムよりも耐食性の高いフッ化アルミニウムが生成し、もともとある酸化アルミニウムとフッ化アルミニウムの混成物により正極集電体の完

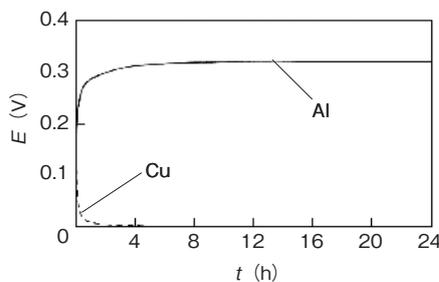


図4 リチウムイオンのドーブ量測定結果
Fig.4 Measurement results of doped quantity of lithium ions.

壁な耐食性を形成する。また、ここで形成されるフッ化アルミニウムはTa, Nb, Ti, Zr, Hfなど他の弁金属のフッ化物の中で最も耐食性が大きい。このように、耐食性皮膜が形成するという点もアルミニウム箔が正極集電体として使用される理由である。

2.5 アルミニウム箔皮膜の導電性

高出力放電や高速充電時、正極集電体材料と正極活物質との電氣的接触抵抗は極力小さいことが望ましい。しかし、アルミニウム箔表面に存在する酸化物やフッ化物は絶縁性であり、集電体として使用できるのは不思議である。例えばAl₂O₃の比抵抗は287 Kの温度にて1×10¹⁴ Ω・m¹⁹⁾であるが、皮膜厚さ5 nm、電流密度10 A・m²で通電した場合の皮膜での電圧ドロップを計算すると、5×10⁶ Vとなり計算上集電体として使用できないはずである。しかし実際にはアルミニウム箔表面には良好な電気伝導性があり集電体として十分に使用できている。なぜアルミニウム箔表面に電気伝導性があるについては諸説あるが、次の2説が有力である。

(1) 表面欠陥説

絶縁性の集電体不導態皮膜に炭素粉末が接触すると集電体不導態皮膜の欠陥が活性化されて通電する。したがって、[集電体 | 導電助材]の接触抵抗(Ω m²)は集電

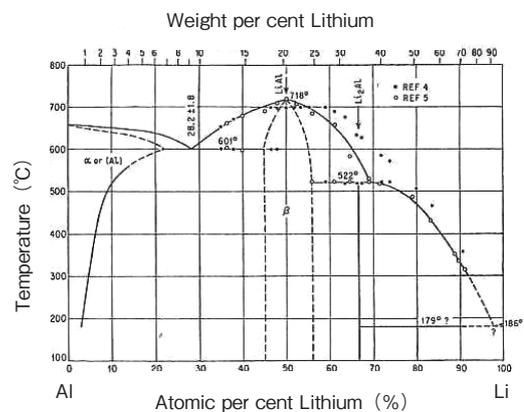


図5 Al-Li合金の状態図¹⁶⁾
Fig.5 Al-Li equilibrium diagram¹⁶⁾.

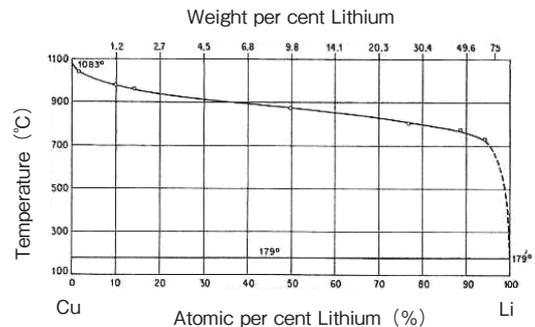


図6 Cu-Li合金の状態図¹⁶⁾
Fig.6 Cu-Li equilibrium diagram¹⁶⁾.

体不導態皮膜の表面欠陥濃度に依存する^{20), 21)}。

(2) トンネル効果説

トンネル効果とは、量子力学の分野で、エネルギー的に通常は超えることのできない領域を粒子が一定の確率で通り抜けてしまう現象のことであり、電気的絶縁体を挟んで電子伝導体が、10 nm 程度以下に接近すると良好な電子伝導が生じる²²⁾。アルミニウム箔の自然酸化被膜は5~10 nmであり、良好に電流が流れると説明できる。LIB内で形成されたフッ化アルミニウムも厚さ5~10 nmで絶縁性であり、同様にトンネル効果により導電体になると考えられる。

3. LIB用アルミニウム合金箔

LIB用アルミニウム箔には純アルミニウムだけでなくアルミニウム合金²³⁾が使われ、LIBの製造法や用途に適したアルミニウム箔が選択されている。主なアルミニウム合金の特徴と用途を表1に示す。LIB正極集電体用アルミニウム合金箔の材質(化学成分)として、当初アルミニウム純度の高い1000系(純アルミニウム系)の1085材や1N30材が使用されていた。その後1000系(純アルミニウム系)、3000系(Al-Mn合金系)²⁴⁾、5000系(Al-Mg合金系)、8000系(Al-Fe合金系)が使い分けられていたが、5000系は薄箔化が難しく現在はあまり使われていない。なお、純アルミニウム系のアルミニウム箔にも微量元素が添加されているので、以後全てアルミニウム合金箔と呼ぶこととする。

上記アルミニウム合金箔の主要添加成分を図7に示す。横軸は添加元素第一成分、縦軸は第二成分をそれぞれ表す。この中で汎用材は1000系の1085と1N30、および3000系の3003である。車載用等高出力型LIBには高導電率の1085材が適するなど用途に応じたアルミニウム合金箔が選択されているが、得意先の要求に応じてアルミニウム合金箔の更なる改良が期待されている。

4. アルミニウム合金箔の機械的性質

電池製造の際、活物質塗工後のプレス工程や捲回工程ではアルミニウム合金箔に応力および張力がかかるた

め、アルミニウム合金箔の機械的特性が重要視される。そこで各アルミニウム合金箔の特性を十分に把握しておく必要がある。図8に主なアルミニウム合金箔の引張り強さと伸びを示す。

ここでアルミニウム合金箔の熱軟化特性を一例として述べる。電池出力特性を向上させるためにはアルミニウム合金箔の導電率を高めることが重要であり、材質的には純度の高いアルミニウム合金箔が優位である。通常活物質塗工後の乾燥工程においてアルミニウム合金箔は軟化するが、純度の高いアルミニウム合金箔ほど軟化しやすくなる。逆に軟化しにくいアルミニウム合金箔では添加元素の固溶促進により導電率が低下することがある。このように導電率と強度のバランスが良いアルミニウム合金箔を設計することが重要である。

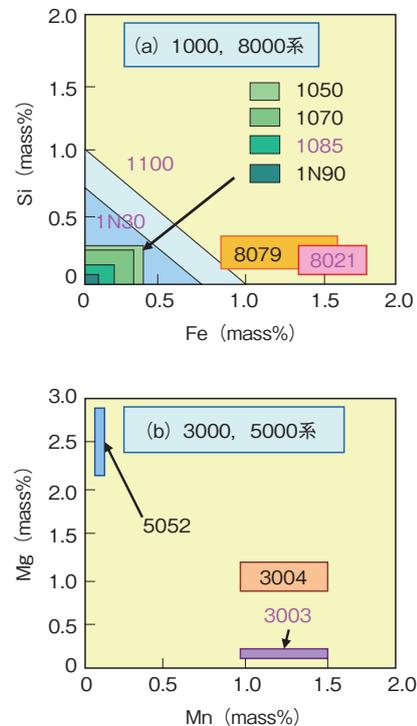


図7 アルミニウム合金箔の化学成分
(a) 1000系, 8000系, (b) 3000系, 5000系
(赤字がLIBに使われるアルミニウム合金)

Fig.7 Chemical compositions of aluminum alloy foils. a: 1000- and 8000-alloys; b: 3000- and 5000-alloys. The red figures show aluminum alloys used for LIB.

表1 リチウムイオン電池用アルミニウム合金箔の特徴と用途

Table 1 Characteristics and uses of aluminum alloy foils for lithium-ion batteries.

合金	合金系	純度または主要成分	導電率(%IACS)	特徴	用途
1085	純アルミニウム	99.85 %	61.5	高導電率	車載用
1N30	純アルミニウム	0.2 % Si + 0.5 % Fe	59.8	低コスト	汎用, 民生用
1100	純アルミニウム	0.3 % Si + 0.6 % Fe	59.5	高強度, 高延性	民生用(高生産性)
3003	Al-Mn	1.0 % Mn	48.5	高強度	民生用(高生産性)
8021	Al-Fe	1.5 % Fe	59.0	高強度	民生用(高生産性)

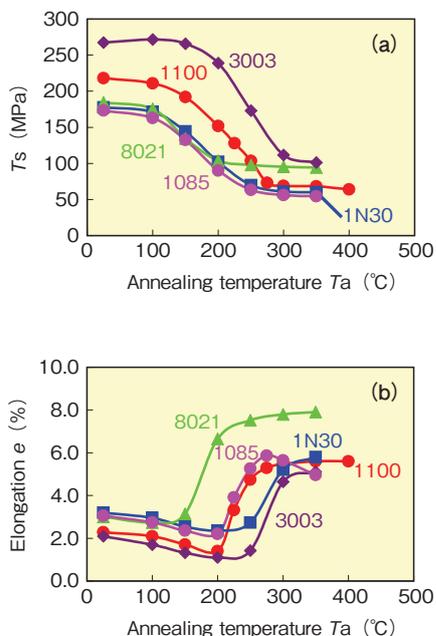


図8 アルミニウム合金箔の引張り強さ(a)と伸び(b)
加熱時間：各温度 3.6 ks
Fig.8 Tensile strength (a) and elongation (b) of
aluminum alloy foil. Annealing time: 3.6 ks.

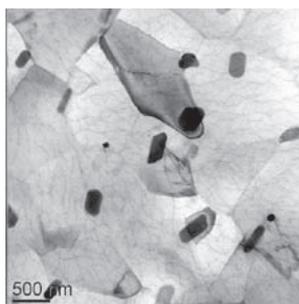


図9 TEM観察による3003アルミニウム合金箔の組織
Fig.9 TEM micrograph of 3003 aluminum alloy foil.

図9にアルミニウム合金箔の金属組織の一例を示す。ここで示したアルミニウム合金箔は3003合金で、サブグレインとAl-Mn化合物の析出が見られるが、Mnの固溶・析出状態は材料の導電率および強度に関与している。

5. おわりに

冒頭に「LIB正極集電体材料としてはアルミニウム箔に代わる材料は存在しない」と述べたが、その理由がお分かりいただけたのではないだろうか。その理由を知ると、アルミニウム箔は長い間LIBの出現を待ち続けたような錯覚を覚える。現在は産業構造が大きく変換している時期であり、環境に適応したハイブリッド車や電気自動車は今後成長が大きいと見込まれる。搭載されるLIBに使用されるアルミニウム箔の需要も今後ますます増大することが期待されている。

参考文献

- 旭化成, 特許第02668678号, 1986年出願.
- 旭化成, 特許第02128922号, 1984年出願.
- 吉野 彰: リチウムイオン電池物語, シーエムシー, (2004), 131.
- 吉野 彰: 二次電池材料の開発, シーエムシー, (2003), 10.
- 風間智秀: 次世代電池2007/2008, 日経BP社, (2007), 10.
- 小久見善八: リチウム二次電池, オーム社, (2008), 192.
- 日経エレクトロニクス No.966, 日経BP社, (2007), 93.
- 矢田静邦: リチウムイオン電池・キャパシタの実践評価技術, 技術情報協会, (2006), 41.
- K. Tachibana, T Suzuki, C. Kanno, T. Endo, T. Ogawa, T. Shimizu, S. Kohara and T. Nishina: *Electrochemistry*, **71** (2003), 1226.
- J. O. Besenhard: *J. Electroanal. Chem.*, **94** (1978), 77.
- 小久見善八, 豊口吉徳: 最新二次電池材料の技術, シーエムシー, (1997), 91.
- 湯本博幸: カーエレクトロニクスのすべて2008, 日経BP社, (2008), 46.
- 高見則雄, 小杉伸一郎, 本多啓三: *東芝レビュー*, **63** (2008), 54.
- A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971), 1547.
- 吉野 彰: 二次電池材料の開発, シーエムシー, (2003), 124.
- M. Hansen, K. Anderko: *Construction of Binary Alloys* Second Edition, McGraw-Hill Book Co., (1958), 104, 539.
- リチウム二次電池部材の高容量・高出力化と安全性向上, 技術情報協会, (2008), 261.
- 立花和宏, 佐藤幸裕, 仁科辰夫, 遠藤孝志, 松木健三, 小野幸子: *Electrochemistry*, **69** (2001), 670.
- 最新酸化物便覧-物理的・化学的性質-第2改訂増補版 日本語版, モスクワ<冶金>出版所-日ソ著作権センター, (1978), 208.
- リチウム二次電池部材の高容量・高出力化と安全性向上, 技術情報協会, (2008), 262.
- 仁科辰夫: *FBテクニカルニュース* No.64, (2008), 3.
- 例えば 阿部正紀: *電子物性概論*, 培風館, (1990), 123.
- アルミニウムハンドブック (第7版), 日本アルミニウム協会, (2007), 26, 230.
- アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会編, (1991), 217, 340.



芦澤 公一 (Koichi Ashizawa)
日本製箔(株) 研究開発部



山本 兼滋 (Kenji Yamamoto)
日本製箔(株) 研究開発部