

## リチウムイオン電池集電体用アルミニウム箔

本居 徹也\*, 田中 宏樹\*, 加藤 治\*

### Aluminum Foil for Lithium-ion Battery Current Collector

Tetsuya Motoi\*, Hiroki Tanaka\* and Osamu Katoh\*

#### 1. はじめに

リチウムイオン電池 (LIB: lithium-ion battery) は、携帯電話、ノートパソコンなど携帯機器向け、いわゆる民生用LIBとして普及してきたが、近年ではハイブリッド車 (HEV)、プラグイン・ハイブリッド車 (PHEV) や電気自動車 (EV) などの電動駆動車両に用いられる車載用LIBの採用も進んでいる。また東日本大震災における原子力発電所事故を契機に、定置用蓄電システムの需要も増加している。LIBはFig. 1に示すとおり、多くの構成材から成り立っており、その一つが集電体用アルミニウム箔である。集電体用アルミニウム箔は、正極活物質 ( $\text{LiCoO}_2$  など) を保持し、電流を正極活物質に供給する機能を担っている (Fig. 2)。民生LIB用集電体用アルミニウム箔に求められる技術的課題は比較的少なく、正極活物質の支持体としての基本的機能および放電率0.1~1 C程度の比較的小さい出力密度での電流供給機能が満足できれば、特別な特性を必要とされなかった。しかし車載用LIBまたは定置用LIB向け

では、従来にない多様な特性が求められるようになった。これはそれぞれのLIBに求められる特性が民生用に比べて多種多様であることに基づく。たとえば、車載用LIBでは、車種により求められる性能が異なり、HEVは加減速時に大きな電力のやり取りがなされるため、20~100 C程度の高出力特性が要求される。EVでは1回充電当たり走行距離が求められるため高容量特性が求められる。定置用LIBでも同様に、太陽発電、風力発電の出力変動防止用では、高出力タイプ、家庭用蓄電システムでは高容量タイプが求められる。また車載用LIB、定置用LIBどちらも民生用LIBに比べて、長寿命特性や高い安全性が求められる。我々はこれら多種多様な要求に対して、電池性能向上に寄与すべく、それぞれコンセプトが異なる集電体用アルミニウム箔を開発したので、それらの特性について紹介する。

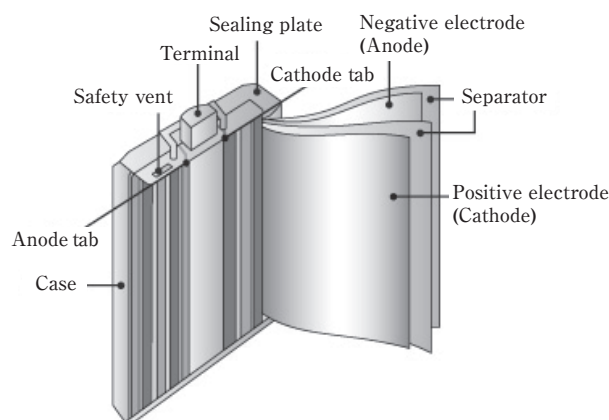


Fig. 1 Schematic schematic of a lithium-ion battery LIB cell.

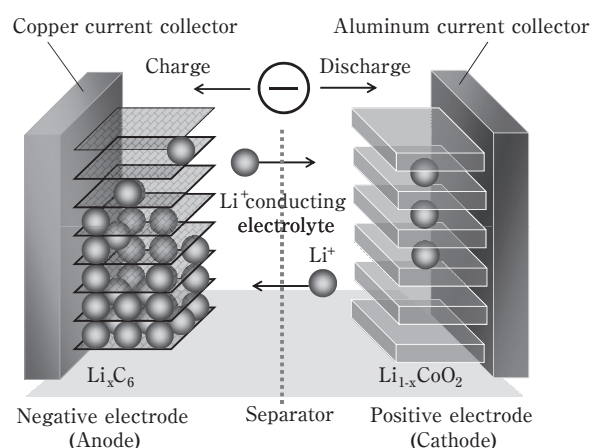


Fig. 2 Schematic showing of a LIB containing an intercalation cathode on an aluminum current collector, an electrolytic solution containing a lithium salt, and a graphite anode on a copper current collector.

\* (株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター 第三部  
No. 3 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

## 2. 高強度・高延性1000系アルミニウム箔

LIBの容量を向上させるためには、正極活物質をできるだけ多く充填し、Li<sup>+</sup>イオンの挿入・脱離反応を多く発生させることが有効である。しかしながら正極活物質を増加させると正極材の総厚みが増加し、電池体積が増加してしまう。そこで集電体用アルミニウム箔の箔厚を薄くすると、電池体積を増加させることなく薄肉化分の活物質充填量増加が可能となるため、LIB高容量化の一手段として、集電体用箔には「薄肉化」が要求される。しかしながら単なる薄肉化では、単位幅あたりの強度(抗張力)が不足し、正極材塗工ラインにおいて、箔切れが生じるなどの問題が生じる。そのため薄肉化分の強度アップが必要となる。通常、高強度を要求される用途には、Mnを添加した3000系のアルミニウム合金箔が適用されてきた。しかしながらMn添加は強度とトレードオフの関係で導電性が低下し、集電体用箔としては好ましくない。そこで我々は導電性が良好な1000系合金をベースとし、高強度かつ高延性の集電体用アルミニウム箔を開発した。Fig. 3およびTable 1に1000系高強度・高延性開発箔の機械的特性および導電率を示す。従来、比較的強度を要求され

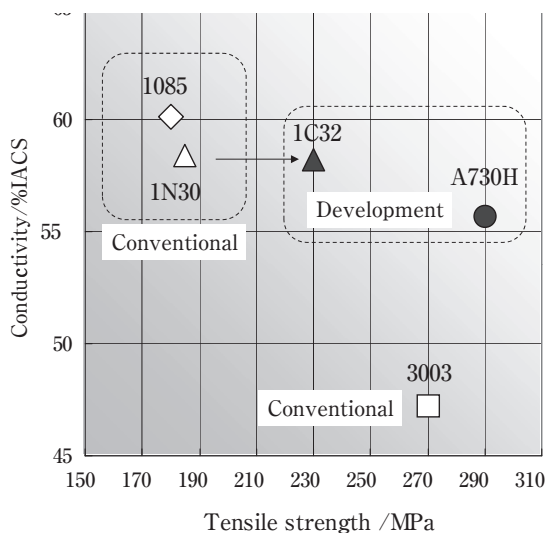


Fig. 3 Tensile strength and conductivity of the developed aluminum alloy foil for the LIB current collector.

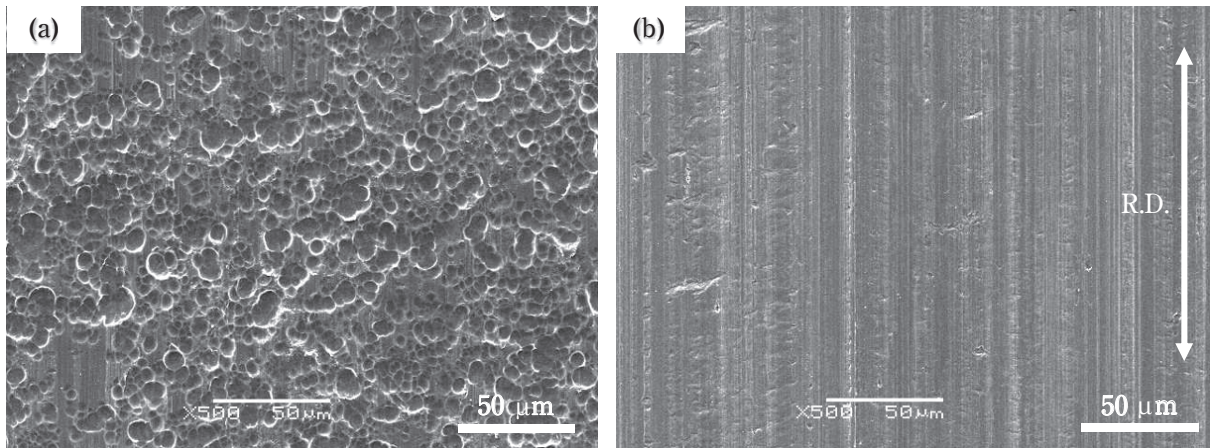
Table 1 Mechanical properties and conductivity of the aluminum alloy foils for the LIB current collector.

	Alloy	Mechanical properties			Conductivity (%IACS)
		TS (MPa)	YS (MPa)	El. (%)	
Development foil	A730H (1100)	290	250	4.0	56
	1C32 (1N30)	230	200	4.5	58
Conventional foil	1N30	185	165	4.5	58
	1085	180	165	5.0	60
	3003	270	240	3.0	47

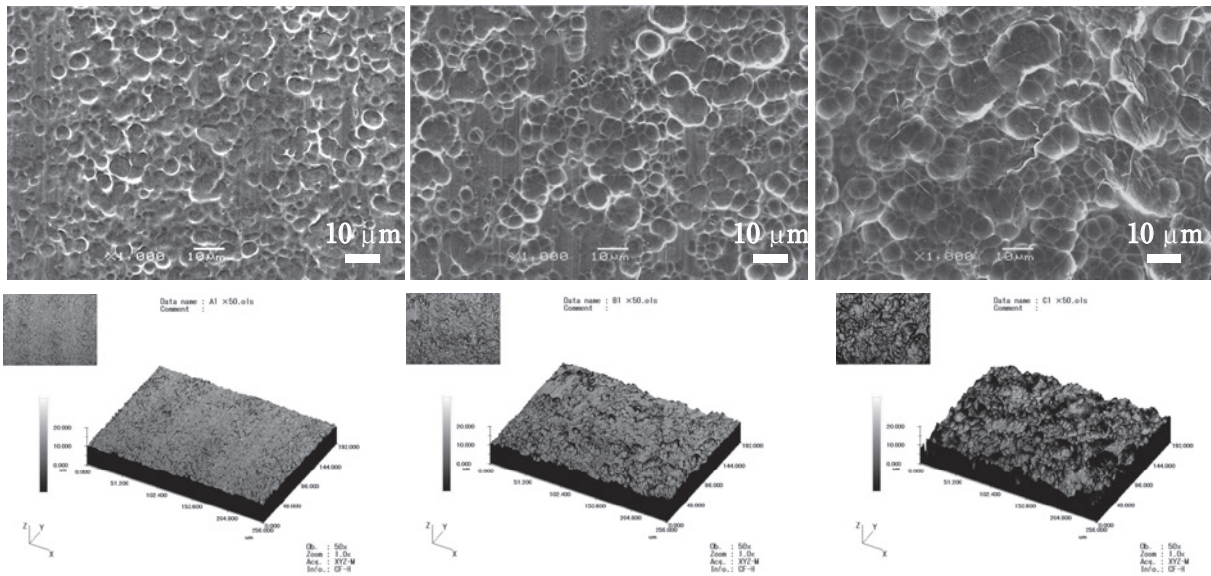
ないLIB集電体用箔には、1N30合金や1085合金箔が用いられてきた。これらの引張強さは、約180~185 MPa程度である。開発材1C32は、1N30合金規格成分のまま、プロセスの最適化により、引張強さを230 MPaにまで高強度化した高強度箔である。開発材A730Hは、1100合金規格成分をベースとし、高強度化製造条件を適用することで、1000系合金箔でありながら、3003合金箔の引張強さを凌駕する290 MPaの引張強さを達成した高強度箔である。また1000系合金をベースにしているため、3003合金箔よりも高い伸びを示し、電極の加工性にも優れている。これら高強度・高延性1000系アルミニウム箔は、高強度化による集電体用箔の薄肉化が可能であり、活物質充填量増加によるLIBの容量アップに貢献できる材料である。

## 3. 表面改質アルミニウム箔

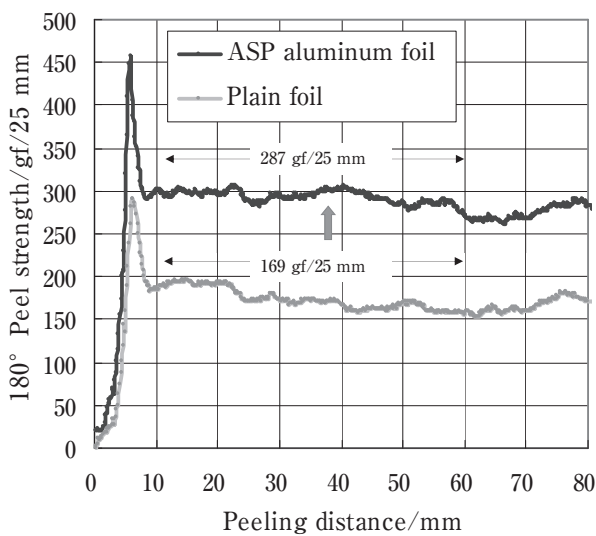
上述したように車載用LIBでは、民生用LIBに比べて、高出力特性、長寿命特性が求められる。集電体用箔と活物質間では充放電の際に電子のやり取りがなされるが、活物質と集電体界面の接触抵抗が高くと、充放電時に電圧が低下し、容量が低下する。そのため、高出力特性を得るには界面の接触抵抗をできるだけ下げることが必要である。接触抵抗を下げるためには、集電体用アルミニウム箔を電気化学的手法(電解エッチング)または化学的手法(ケミカルエッチング)などで粗面化することが有効であることが知られている。しかしながら、これら湿式プロセスは高コストであるため、我々は比較的lowコストで粗面化可能な機械的手法による粗面法を開発し、集電体用アルミニウム箔の表面加工に適用した。Fig. 4は開発した表面改質箔(advanced surface profile aluminum foil, ASP箔)の表面形態写真である。表面改質箔の表面は、直径5~10 μmのクレーターが多数形成された構造をしている。さらに、多種多様な正極材との適合性を考慮した表面粗さが異なるバリエーション化も可能である(Fig. 5)。表面改質箔と正極材の密着性は、Fig. 6に示したとおり、従来のプレーン箔を使用したときよりも



**Fig. 4** The surface profiles of aluminum alloy foils for the LIB current collector.  
 (a) Advanced Surface Profile Aluminum Foil (Developed)  
 (b) Plain Aluminum Foil (Conventional)



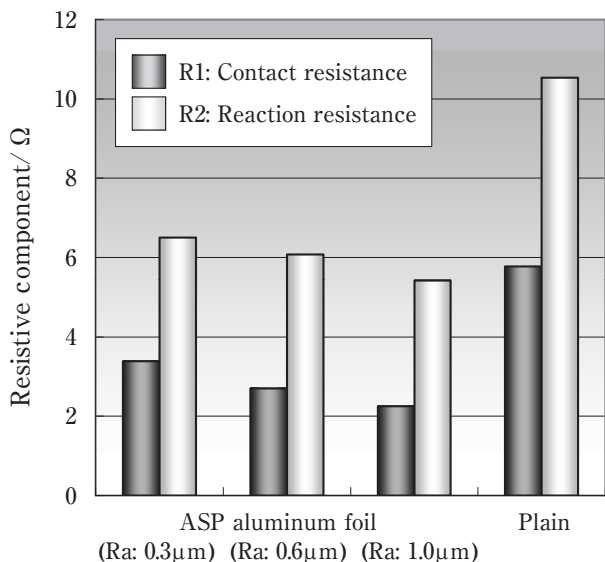
**Fig. 5** Repertory of the ASP aluminum foil.  
 (a) Ra: 0.3 μm, (b) Ra: 0.6 μm, (c) Ra: 1.2 μm



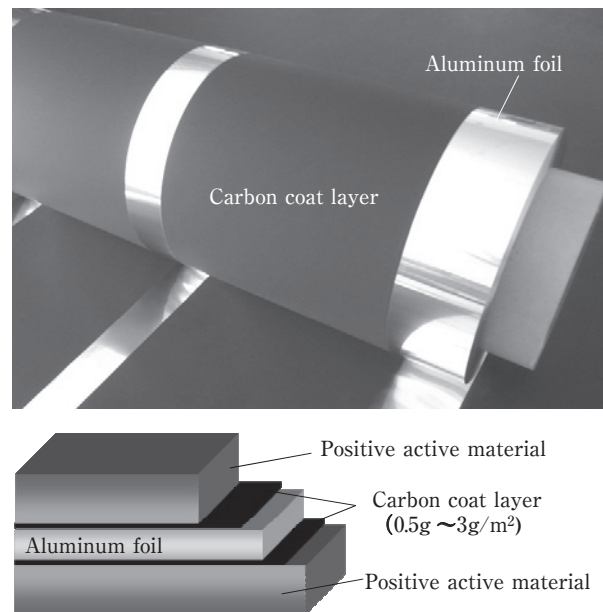
**Fig. 6** Adhesion improvement of anode materials by the ASP aluminum foil.

良好である。これにより、活物質等を集電体表面に結着させるために添加するPVDFなどのバインダー添加量を低減させることも可能となり、後述する接触抵抗低減効果と合わせて電池の内部抵抗低下が期待できる。

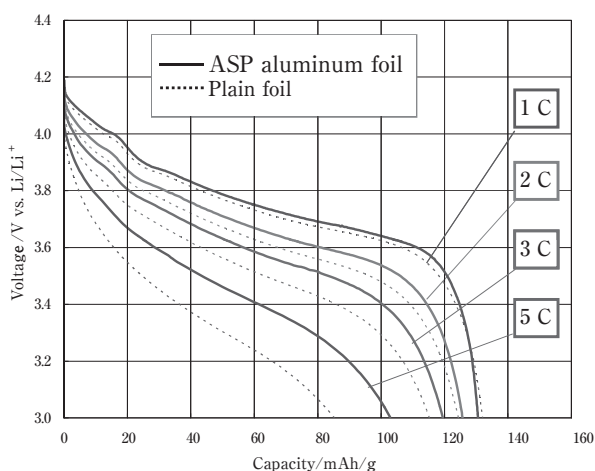
**Fig. 7**は電気化学インピーダンス法 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) により測定した抵抗成分の変化である。表面改質箔を集電体を使用することで、活物質と集電体界面の接触抵抗 ( $R_1$ ) が低減し、さらにリチウムイオンの挿入脱離反応に起因する電荷移動抵抗 ( $R_2$ ) も低下し、電池の内部抵抗低減により放電レート特性が向上する。**Fig. 8**は放電レート特性変化の一例である。表面改質箔を集電体を使用することで、プレーン箔よりも、比較的高い放電レート (5 C) において、内部抵抗による電圧降下が軽減し、電池容量が向上する。この特性は高出力LIBに適している。また



**Fig. 7** Resistance component measurement result by the electrochemical impedance spectroscopy, EIS.  
 R1: Contact resistance  
 R2: Charge transfer resistance due to an intercalation reaction of the lithium ion



**Fig. 9** Outward appearance of the carbon coat foil and the typical cross section.

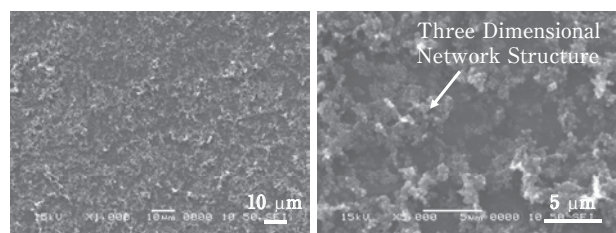


**Fig. 8** Discharge curves of the current collectors using "ASP aluminum foil" and "Plain foil".  
 Cathode : LiCoO<sub>2</sub>, Anode : Carbon,  
 Charge : CC/CV ; 4.2 V ; 0.5 C ; 0.05 C Cut-Off  
 Discharge : CC ; 3.0 V ; 1 C, 2 C, 3 C, 5 C

密着性の向上は界面の正極材剥がれを防止し、充放電サイクル特性の向上、つまり長寿命化にも貢献する。

#### 4. カーボンコートアルミニウム箔

カーボンコート箔は、予めアルミニウム箔表面にカーボン層をコートした集電体用アルミニウム箔である (Fig. 9)。活物質と集電体の間に3次元ネットワーク構造 (Fig. 10) を有する導電性カーボンコート層を設ける

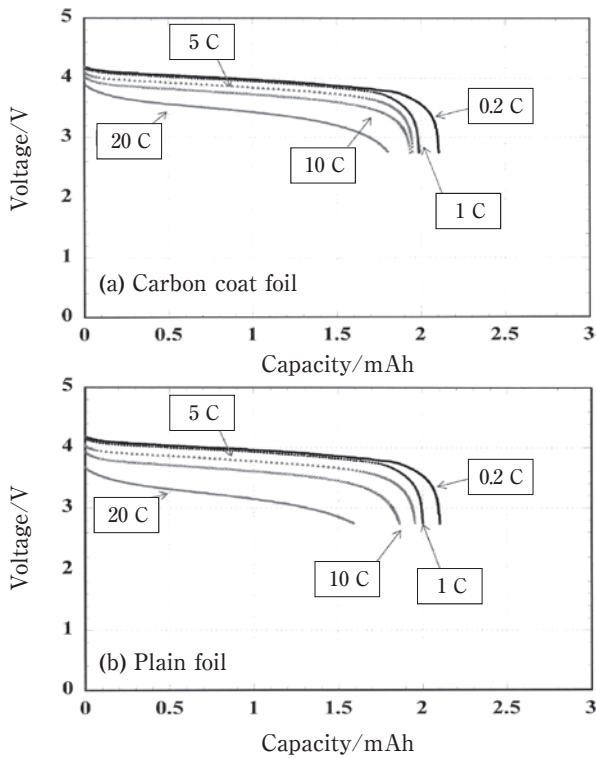


**Fig. 10** Surface profile of the carbon coat foil.

ことによって、アルミニウム箔と活物質間の界面抵抗、またその抵抗バラツキを低減することが可能となる。正極材にも通常、導電性カーボンが導電助剤として添加されているため、電極塗工後のプレスによって、カーボンと集電体用アルミニウム箔の接点が増加し、界面抵抗が低下するが、カーボンコート層があることにより、プレス無しでも良好な電気伝導性を得ることが可能である。これは長期間の使用で活物質と集電体用箔間の密着性が低下しても電氣的接続の信頼性を維持できることを示唆しており、長寿命化が期待できる。

**Fig. 11**に放電レート特性に及ぼすカーボンコート箔適用の効果を示す。カーボンコート箔を集電体に使用することで、内部抵抗による電圧降下が軽減し、10 C, 20 Cといった高レートにおいて、高い容量を得ることが可能となる。

またカーボンコート層に温度とともに抵抗値が増加する機能を付与することも可能である。この機能は過充電によりセルが高温化し、熱暴走 (thermal runaway) または発火を未然に防止することを目的とし

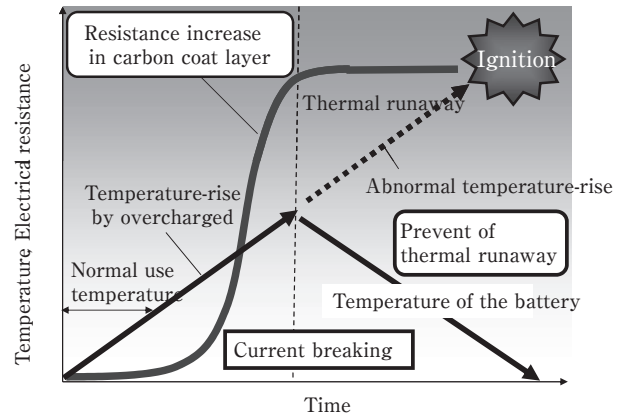


**Fig. 11** Discharge curves of the current collectors using “Carbon coat foil” and “Plain foil”.  
 Cathode :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Anode: Carbon,  
 Charge : CC/CV; 4.2 V - 0.2 CA  
 Discharge : CC; 2.75 V; 0.2 C, 1 C, 5 C, 10 C, 20 C

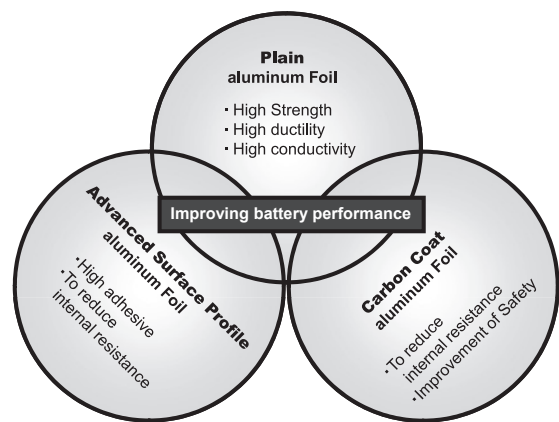
たものである。**Fig. 12**に示したように、セパレーターの融点以下の温度域でカーボンコート層の抵抗増加により、電流を遮断し、電池の異常温度上昇を止め、熱暴走を防止できる。リチウムイオン電池は他の二次電池（ニッケル水素電池、鉛蓄電池など）に比べて、エネルギー密度が非常に高いため、使用方法を間違えると上述したような熱暴走、火災や爆発を引き起こす。通常はBMU (battery management unit) によるシステム制御で安全性を担保するが、システム制御だけでなく、セパレーターや集電体等の各構成部材に、安全機能を持たせることで、より高い安全性を得ることが可能となる。

### 5. 各機能のコラボレーション

表面改質箔の表面粗面化は、機械的手法であり、電解エッチングやケミカルエッチングによる粗面化と異なり、元材の化学成分、組織に大きく影響されない。そのため高強度・高延性1000系箔、3000系合金箔、1000系従来箔いずれにも、同等なテクスチャーを加えることが可能である。このことは、薄肉化による活物質充填量アップと内部抵抗低減による容量アップが可



**Fig. 12** Conceptual diagram of the shut down function of the carbon coat layer.



**Fig. 13** Collaboration foil development for the battery performance improvement.

能であること示している。カーボンコート箔も同様に、プレーン箔の特徴とカーボンコート箔の機能を付与させることで、効果的に電池性能向上に貢献できる (**Fig. 13**)。

### お問い合わせ

(株)UACJ 製箔 電子材料部  
 〒103-0026  
 東京都中央区日本橋兜町6番5号  
 (KDX 日本橋兜町ビル)  
 TEL : 03-5641-1189 FAX : 03-6855-8601

UACJ Foil Corporation  
 Electronic Material Sales Department  
 KDX Nihonbashi Kabutocho Bldg., Nihonbashi  
 Kabutocho 6-5 Chuo-ku, Tokyo 103-0026, Japan  
 TEL: +81-3-5641-1189 FAX: +81-3-6855-8601



本居 徹也 (Tetsuya Motoi)  
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター  
第三部



田中 宏樹 (Hiroki Tanaka)  
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター  
第三部



加藤 治 (Osamu Katoh)  
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター  
第三部