

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年10月31日(31.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/161726 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 21/00 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22F 1/04 (2006.01) H01G 11/66 (2013.01)
H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/061684
- (22) 国際出願日: 2013年4月19日(19.04.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-099042 2012年4月24日(24.04.2012) JP
- (71) 出願人: 古河スカイ株式会社(FURUKAWA-SKY ALUMINUM CORP.) [JP/JP]; 〒1018970 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 Tokyo (JP). 日本製箔株式会社(NIPPON FOIL MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 古谷 智彦(FURUTANI, Tomohiko); 〒5250042 滋賀県草津市山寺町笹谷61番8 日本製箔株式会社滋賀工場内 Shiga (JP). 山本 兼滋(YAMAMOTO, Kenji); 〒5250042 滋賀県草津市山寺町笹谷61番8 日本製箔株式会社滋賀工場内 Shiga (JP). 鈴木 寛(SUZUKI, Satoshi); 〒1018970 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 古河スカイ株式会社内 Tokyo (JP). 石 雅和(SEKI, Masakazu); 〒1018970 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 古河スカイ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: S K特許業務法人, 外(SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500034 東京都渋谷区代官山町14番24号 ワイエム代官山5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ALUMINUM ALLOY FOIL FOR ELECTRODE CURRENT COLLECTOR, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 電極集電体用アルミニウム合金箔、その製造方法及びリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: Provided are: an aluminum alloy foil for an electrode current collector, which can have high strength after the application of an active material thereonto and the subsequent drying of the resultant product in the production of a battery and has excellent heat resistance; a method for producing the aluminum alloy foil; and a lithium ion secondary battery. The present invention provides: an aluminum alloy foil for an electrode current collector, said aluminum alloy foil being characterized by containing 0.1 to 0.5 mass% ("mass%" is simply abbreviated to "%", hereinafter) of Fe, 0.01 to 0.5% of Si, 0.01 to 0.2% of Cu and 0.01 to 0.5% of Mn, with the remainder made up by Al and unavoidable impurities, and also characterized in that the tensile strength of the aluminum alloy foil becomes 210 MPa or more after heating the aluminum alloy foil that has been subjected to final rolling at 100°C for 24 hours, at 150°C for 3 hours or at 200°C for 15 minutes; a method for producing the aluminum alloy foil; and a lithium ion secondary battery.

(57) 要約: 電池製造時の活物質塗布・乾燥後の強度が高い耐熱性に優れた電極集電体用アルミニウム合金箔、その製造方法及びリチウムイオン二次電池を提供する。本発明によれば、Fe: 0.1~0.5mass% (以下、mass%を単に%と記す。)、Si: 0.01~0.5%、Cu: 0.01~0.2%、Mn: 0.01~0.5%を含有し、残部Al及び不可避免的不純物から成り、最終圧延後のアルミニウム合金箔に対して100°Cで24時間、150°Cで3時間、及び200°Cで15分のうちの何れの熱処理を行った後でも引張強さが210MPa以上であることを特徴とする電極集電体用アルミニウム合金箔、その製造方法及びリチウムイオン二次電池が提供される。



WO 2013/161726 A1

明 細 書

発明の名称：

電極集電体用アルミニウム合金箔、その製造方法及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池、電気二重層キャパシター、リチウムイオンキャパシター等に使用される電極集電体に関するものであり、特にリチウムイオン二次電池の正極又は負極用の電極用集電体に好適に使用されるアルミニウム合金箔、その製造方法及びリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子機器の電源にエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池が用いられている。

リチウムイオン二次電池の電極材は、正極材、セパレータおよび負極材で構成される。正極材には電気伝導性に優れ、二次電池の電気効率に影響せず、発熱が少ないという特徴を有するアルミニウム合金箔が集電体として使用されている。正極材は、集電体と活物質層とからなり、具体的には、アルミニウム合金箔の片面又は両面にリチウム含有金属酸化物、たとえば LiCoO_2 を主成分とする活物質（材料を含む、以下同じ）を塗布して乾燥させた活物質層を形成し、更にプレス機にて活物質層に圧縮加工を施す（以下、この工程をプレス加工と呼ぶ。）ことにより得ることができる。リチウムイオン二次電池はこのようにして製造された正極材に更にセパレータ、負極材を積層し、捲回し、所定の形状に成形を行った後、電解液と共にケースに収納されることによって得ることができる。

[0003] リチウムイオン二次電池の正極材に使用されるアルミニウム合金箔には、捲回時に屈曲部で破断するなどの問題があるため、高い強度が要求されている。特に、活物質塗布後の乾燥工程では、 100°C ～ 200°C 程度の加熱処理を実施するため、この加熱でアルミニウムの強度が低下し、プレス加工時

に中伸びが発生し易くなるため、捲回時に捲きしわが発生し、活物質とアルミニウム合金箔との密着性の低下や、後工程のスリット時の破断が起こり易くなる。特に活物質とアルミニウム合金箔表面の密着性が低下すると、リチウムイオン二次電池として充放電の繰り返した場合、電池の使用中に剥離が進行し、電池の容量が低下するという問題がある。

[0004] 特許文献1には、電池電極集電体用で、素箔の引張強度が220～270 MPaのアルミニウム合金箔が提案されている。特許文献2には、電池電極集電体用で、素箔の引張強度が220 MPa以上のアルミニウム合金箔が提案されている。しかし、特許文献1と特許文献2は、共に加熱後の箔強度に関する記載はない。通常、リチウムイオン電池電極用箔は製造後、更に活物質層が形成されるが、この場合、活物質層を乾燥させるために熱処理が行われる。このため、リチウムイオン電池電極用箔の製造直後は引張強度が満足しても、上記熱処理により箔が影響を受けるため、電極に使用する際に引張強度が低下し、強度の上で問題が生じるが、特許文献1と特許文献2に開示されたアルミニウム合金箔はこの強度低下の問題の解決を図るものではない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-219865号公報

特許文献2：特開2012-21205号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、電池製造時の活物質塗布・乾燥後の強度が高く耐熱性に優れた電極集電体用アルミニウム合金箔、その製造方法及びリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、リチウムイオン二次電池の集電体に使用されるアルミニウム合金箔について検討したところ、成分を適切な範囲に規制し、その製造工程において、鋳塊の均質化処理と熱間圧延時の温度条件を最適化し、元素の固溶析出状態を制御することで、活物質塗布後の乾燥工程における熱処理後も高い強度を維持できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明によれば、Fe : 0.1 ~ 0.5 mass% (以下、mass%を単に%と記す。)、Si : 0.01 ~ 0.5%、Cu : 0.01 ~ 0.2%、Mn : 0.01 ~ 0.5%を含有し、残部Al及び不可避免的不純物から成り、最終圧延後のアルミニウム合金箔に対して100℃で24時間、150℃で3時間、及び200℃で15分のうちの何れの熱処理を行った後でも引張強さが210MPa以上であることを特徴とする電極集電体用アルミニウム合金箔が提供される。

[0008] 好ましくは、前記最終圧延後のアルミニウム合金箔は、引張強さが230MPa以上330MPa以下である。

[0009] 好ましくは、前記アルミニウム合金箔は、Fe : 0.2 ~ 0.48%、Si : 0.05 ~ 0.3%、Cu : 0.02 ~ 0.16%、Mn : 0.05 ~ 0.3%を含有する。

[0010] 好ましくは、前記アルミニウム合金箔は、導電率が45% IACS以上である。

[0011] 好ましくは、前記アルミニウム合金箔は、厚さが6 ~ 30 μm である。

[0012] また、本発明の別の観点によれば、Fe : 0.1 ~ 0.5%、Si : 0.01 ~ 0.5%、Cu : 0.01 ~ 0.2%、Mn : 0.01 ~ 0.5%を含有し、残部Al及び不可避免的不純物からなるアルミニウム鋳塊の均質化処理を570℃以上620℃以下で1 ~ 20時間行うことを特徴とする電極集電体用アルミニウム合金箔の製造方法が提供される。

[0013] 好ましくは、前記均質化処理後に開始温度が520℃以上、終了温度が330℃以下で熱間圧延を実施し、その後、複数の冷間圧延を実施し、前記冷間圧延の直前あるいは各冷間圧延の間において中間焼鈍を実施しない。

[0014] 好ましくは、前記熱間圧延時における350～500℃の温度域の所要時間を20分以内とする。

[0015] 好ましくは、前記アルミニウム鑄塊は、Fe：0.2～0.48%、Si：0.05～0.3%、Cu：0.02～0.16%、Mn：0.05～0.3%を含有する。

[0016] 好ましくは、前記均質化処理は、590℃以上、620℃以下で行われる。

[0017] また、本発明の別の観点によれば、上記記載の電極集電体用アルミニウム合金箔を電極として含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池も提供される。

発明の効果

[0018] 本発明の電極集電体用アルミニウム合金箔は、活物質塗布・乾燥工程後の強度が高いために、プレス加工時に中伸びが発生せず、活物質の剥離やスリット時の破断を防止することができ、各種リチウムイオン電極、リチウムイオンキャパシタ等の電極集電体として好適に使用することができる。また、本発明の製造方法によれば、上記優れた電極集電体用アルミニウム合金箔を効率よく得ることができる。

発明を実施するための形態

[0019] <アルミニウム合金箔の組成>

本発明に係る電極集電体用アルミニウム合金箔の組成は、Fe：0.1～0.5%、Si：0.01～0.5%、Cu：0.01～0.2%、Mn：0.01～0.5%を含有し、残部Al及び不可避免的不純物からなる。

[0020] Siは、添加することで強度を向上させる元素であり、0.01～0.5%含有する。Si添加量が0.01%未満では、強度向上に寄与しない。また、通常使用するAl地金には不純物としてSiが含まれており、0.01%未満に規制するためには高純度の地金を使用することになるため、経済的に実現が困難である。一方、Si添加量が0.5%を超えると、強度が増大しすぎて、圧延性を低下させる。より好ましいSi添加量は、0.05～0

. 3%である。

[0021] Feは、添加することで強度を向上させる元素であり、0.1~0.5%含有する。Fe添加量が0.1%未満では、強度向上に寄与しない。一方、Fe添加量が0.5%を超えると、強度が増大しすぎて、圧延性を低下させる。より好ましいFe添加量は、0.2~0.48%である。

[0022] Cuは、添加することで、強度を向上させる元素であり、0.01~0.2%含有する。Cu添加量が0.01%未満では、強度向上に寄与しない。一方、Cu添加量が0.2%を超えると加工硬化性が高くなるために、圧延時での切れが発生し易くなる。より好ましいCuの添加量は0.02~0.16%である。

[0023] Mnは、添加することで、強度を向上させる元素であり、0.01~0.5%含有する。Mn添加量が0.01%未満では、強度向上に寄与しない。一方、Mn添加量が0.5%を超えると、強度が増大しすぎて、圧延性を低下させる。より好ましいMn添加量は0.05~0.3%である。

[0024] その他、本材料には、Cr、Ni、Zn、Mg、Ti、B、V、Zr等の不可避的不純物が含まれる。これら不可避的不純物は、個々に0.02%以下、総量としては0.15%以下であることが好ましい。

[0025] <最終冷間圧延後の引張強さ>

Fe、Si、Cu、Mnが微量に調整添加されているアルミニウム合金では、鋳塊の均質化処理と熱間圧延時の温度条件を最適化し、微量に添加された各元素を多く固溶させることで、転位の移動が抑制されて、より高強度を確保することができる。さらに、固容量が増加することで、加工硬化性も上がるために、冷間圧延と箔圧延（最終冷間圧延）時による強度増加量も大きくなり、アルミニウム合金箔の強度を増加させることができる。

最終冷間圧延後の引張強さは、230MPa以上330MPa以下であることが好ましい。引張強さが230MPa未満では強度が不足し、その後に施される活物質塗布時に加わる張力によって、切れや亀裂が発生し易くなる。また、中伸びなどの不具合も引き起こし、生産性に悪影響を及ぼすため、

好ましくない。一方、引張強さが330MPaを超えると強度が増大しすぎて、圧延時に切れが発生し易くなるため、好ましくない。

[0026] <熱処理後の強度>

ここでいう熱処理とは、本発明の集電体を用いた電極材の製造工程における熱処理のことで、活物質中の溶媒を除去する目的で活物質塗布後に行われる乾燥工程のことをいい、具体的には、100℃で24時間、150℃で3時間、及び200℃で15分のうちの何れの熱処理のことをいう。この乾燥工程では100～200℃程度の温度の熱処理が行われる。従来箔では、この熱処理により、アルミニウム合金箔は軟化して機械的特性が変化する場合があるため、熱処理後のアルミニウム合金箔の強度が重要となる。特に活物質を塗布して乾燥させる100～200℃の熱処理時には、アルミニウム合金箔は外部からの熱エネルギーにより、転位が活性化されて移動し易くなるため、回復過程で強度が低下すると考えられている。熱処理後の回復過程での強度低下を防ぐには、アルミニウム合金中の固溶元素や析出物によって、転位の移動を抑制することが有効である。本発明においては、Fe、Si、Cu、Mnが微量に調整添加されているアルミニウム合金では、固溶Feや固溶Mnによる効果が大い、つまり、鋳塊の均質化処理温度を制御することで、微量に添加されたFeやMnを多く固溶させ、熱間圧延時にはこれらの固溶したFeやMnをできるだけ析出させずに、高い固溶量を維持することで、熱処理後の強度低下を抑制し、100℃で24時間、150℃で3時間、及び200℃で15分のうちの何れの熱処理の後でも引張強さが210MPa以上となるように均質化処理条件及び熱間圧延条件を制御する。上記熱処理後の引張強さが210MPa未満では、プレス加工時にアルミニウム合金箔に中伸びが発生し易くなり、捲回時に捲きしわが発生し、活物質の剥離やスリット時の破断が起こり易くなるため、好ましくない。

[0027] <導電率>

本発明の電極集電体用アルミニウム合金箔の導電率は、電極用として使用可能であれば特に制限されるものではないが、例えば、45% IACS以上

、特に50% IACS以上とすることが好ましい。導電率は溶質元素の固溶状態を調整し、所望の値にすることができる。本発明の電極集電体をリチウムイオン二次電池に用いる場合、導電率が低すぎると、放電レートが5Cを超えるような高い電流値で使用する際に、電池容量が低下するため、好ましくない。

[0028] <電極集電体用アルミニウム合金箔の製造方法>

本発明の電極集電体用アルミニウム合金箔は、一例では、以下の方法で製造することができる。

まず、上記組成を有するアルミニウム合金を半連続鋳造法や連続鋳造法により溶解鋳造して鋳塊を得る。次に、得られたアルミニウム合金鋳塊に対して、570～620℃で1～20時間の均質化処理を行う。均質化処理温度は、溶質元素を多く固溶させて、強度を確保する観点から、より好ましくは590℃以上、620℃以下がよい。

均質化処理温度が570℃未満あるいは1時間未満の保持時間では、Fe、Mn等の元素が十分に固溶せず、固溶量が不足し、強度が低下するので好ましくない。温度が620℃を超えると局部的に鋳塊が溶融したり鋳造時に混入した極僅かの水素ガスが表面に出て材料表面に膨れが生じ易くなったりするため好ましくない。また、均質化処理時間が20時間を超えると生産性やコストの観点から好ましくない。

[0029] 上記均質化処理を行った後、熱間圧延、冷間圧延及び箔圧延を実施し、集電体用のアルミニウム合金箔を得ることができる。熱間圧延は、均質化処理終了後に520℃以上で開始することが好ましい。熱間圧延の開始温度が520℃未満では、Fe、Mn等の元素の析出量が多くなり、強度を向上させるための固溶量確保が困難となる場合がある。特に、固溶したFeやMn量は、加熱後強度を維持するために大きな影響を与える可能性がある。本発明において、熱間圧延時の温度域について、公知の350～500℃の温度域では、Fe系化合物やMn系化合物が析出し易いために、この温度域の所要時間をできるだけ短くすることが必要である。特に、熱間圧延時における、

350～500℃の温度域の所要時間は、例えば1時間以内であり、20分以内が好ましい。

[0030] 熱間圧延の終了温度は、330℃以下にすることが好ましい。熱間圧延時の終了温度は、ライン速度を変化させて、加工発熱や冷却条件を調整することによって、決定することができる。熱間圧延されたアルミニウム板は、熱間圧延機の出側で巻き取られてコイル形状となる。熱間圧延時の終了温度を低下させることで、コイルの冷却時間を短縮することができ、FeやMnの析出を抑制することができる。熱間圧延終了時の温度が330℃を超えると、冷却中に、Fe系化合物やMn系化合物が析出し易くなり、FeとMnの固溶量が低下するために、最終冷間圧延後のアルミニウム合金箔の強度が低下する。

[0031] 熱間圧延終了後に行われる冷間圧延及び箔圧延（最終冷間圧延）は、その前後又は各圧延工程の途中で中間焼鈍を実施せずに行うものである。中間焼鈍を実施すると、中間焼鈍前の熱間圧延及び冷間圧延によって蓄積された歪みが開放され、均質化処理及び熱間圧延時に固溶させたFeやMnが析出してしまい、FeやMnの固溶量が低下するために、最終冷間圧延後のアルミニウム合金箔の強度が低下する場合がある。

[0032] 本発明のアルミニウム合金箔の厚みは、用途に応じて適宜調整できるが、電極集電体用アルミニウム合金箔として用いる場合には、6～30 μm とすることができる。尚、必要に応じて重合圧延してもよい。厚みが6 μm 未満の場合、箔圧延中にピンホールが発生し易くなるために好ましくない上、箔圧延時の切れ発生と活物質塗布工程の切れが発生する。30 μm を超えると、同一体積に占める電極集電体自体の体積及び重量が増加しすぎ、活物質の体積及び重量が減少するため、特にリチウムイオン二次電池の集電体として用いた場合、電池容量の低下をまねくので好ましくない。

なお、本発明の集電体を電極構造体として用いる場合は、本発明の集電体の表面に更に電気抵抗値の低減と活物質の密着性向上を付与できるカーボンコートを実施してもよい。

実施例

[0033] 以下に、実施例により本発明を詳細に説明するが、以下に示す実施例は、例示に過ぎず、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

表1に示す組成のアルミニウム合金を半連続鋳造法により溶解鋳造し、厚さ500mmの鋳塊を作製した。次に、この鋳塊を面削後、表2に示す条件で均質化処理を行い、均質化処理後には熱間圧延を行い、厚さ3.0mmのアルミニウム板とした。さらに、中間焼鈍を実施せずに、複数の冷間圧延工程を繰り返し、アルミニウム合金箔を得た。

比較例についても、上記実施例と同様の製造工程にて製造した。ただし、No. 27~31においては、熱間圧延後に、冷間圧延により板厚1.6mmとした後、表2に記載の温度で中間焼鈍を行い、さらに冷間圧延を行い、表2に示す箔厚のアルミニウム合金箔を得た。なお、表2中の「CAL」は連続焼鈍による中間焼鈍を意味する。

[0034] [表1]

表1

	合金	化学成分 (mass%)				
		Si	Fe	Cu	Mn	Al及び不可避不純物
実施例	A	0.08	0.41	0.03	0.15	残部
	B	0.01	0.41	0.06	0.15	残部
	C	0.50	0.21	0.07	0.05	残部
	D	0.30	0.10	0.08	0.15	残部
	E	0.15	0.50	0.02	0.10	残部
	F	0.12	0.33	0.01	0.30	残部
	G	0.10	0.37	0.20	0.05	残部
	H	0.08	0.48	0.16	0.01	残部
	I	0.05	0.20	0.05	0.50	残部
比較例	J	0.07	0.36	0.14	0.80	残部
	K	0.09	0.40	0.05	0.001	残部
	L	0.13	0.41	0.30	0.15	残部
	M	0.11	0.48	0.001	0.10	残部
	N	0.08	1.00	0.15	0.30	残部
	O	0.09	0.05	0.03	0.15	残部
	P	0.80	0.39	0.11	0.15	残部

[0035]

[表2]

表2

サンプルNo.	合金	均質化処理		熱間圧延条件			中間焼鈍		箔厚 (μm)	
		温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(hr)	開始温度 ($^{\circ}\text{C}$)	終了温度 ($^{\circ}\text{C}$)	350-500 $^{\circ}\text{C}$ の 所要時間	温度($^{\circ}\text{C}$)	方法		
実施例	1	A	590	8	540	270	20	中間焼鈍無し	15	
	2	B	600	8	550	270	20	中間焼鈍無し	15	
	3	C	600	8	550	270	20	中間焼鈍無し	15	
	4	D	600	5	540	320	20	中間焼鈍無し	15	
	5	E	610	5	540	270	20	中間焼鈍無し	15	
	6	F	610	3	540	270	20	中間焼鈍無し	15	
	7	G	590	1	530	310	20	中間焼鈍無し	15	
	8	H	590	10	530	270	20	中間焼鈍無し	15	
	9	I	590	10	540	270	20	中間焼鈍無し	15	
	10	A	570	8	540	270	20	中間焼鈍無し	15	
	11	A	590	8	520	270	20	中間焼鈍無し	15	
	12	A	590	8	540	330	20	中間焼鈍無し	15	
	13	A	590	8	540	270	25	中間焼鈍無し	15	
	14	A	590	5	530	270	20	中間焼鈍無し	6	
	15	A	590	8	530	270	20	中間焼鈍無し	30	
比較例	16	J	590	5	550	260	20	中間焼鈍無し	15	
	17	K	600	7	550	260	20	中間焼鈍無し	15	
	18	L	600	8	540	280	20	中間焼鈍無し	15	
	19	M	600	8	540	270	20	中間焼鈍無し	15	
	20	N	610	2	530	250	20	中間焼鈍無し	15	
	21	O	610	10	530	250	20	中間焼鈍無し	15	
	22	P	590	8	540	260	20	中間焼鈍無し	15	
	23	A	500	8	540	270	20	中間焼鈍無し	15	
	24	A	590	0.5	540	270	20	中間焼鈍無し	15	
	25	A	590	8	400	270	7	中間焼鈍無し	15	
	26	A	590	8	540	350	20	中間焼鈍無し	15	
	27	A	620	8	540	270	20	450	CAL	15
	28	A	590	8	540	270	20	450	CAL	15
	29	A	550	8	540	270	20	450	CAL	15
	30	A	450	8	540	270	20	450	CAL	15
	31	A	400	8	540	270	20	450	CAL	15
	32	A	590	8	540	270	20	中間焼鈍無し	5	

[0036] 製造した各々のアルミニウム合金箔について、引張強さ、導電率、100 $^{\circ}\text{C}$ で24時間の熱処理後の引張強さ、150 $^{\circ}\text{C}$ で3時間の熱処理後の引張強さ、200 $^{\circ}\text{C}$ で15分の熱処理後の引張強さを測定して評価した。結果を表3に示す。さらに、箔圧延時（最終冷間圧延時）の切れの発生の有無、を評価した。結果を表3に示す。

[0037] 次に各アルミニウム合金箔でリチウムイオン二次電池の正極材を製造した

。LiCoO₂を主体とする活物質に、バインダーとなるPVDFを加えて活物質ペーストとした。活物質ペーストを、幅30mmとした前記アルミニウム合金箔の両面に塗布し、100℃で24時間、150℃で3時間、200℃で15分の3条件にて熱処理を行い乾燥した後、ローラープレス機によりプレス加工を施し、活物質の密度を増加させ、正極材を製造した。活物質塗布工程における切れ発生の有無、活物質プレス工程におけるしわ発生の有無を評価した。結果を表4に示す。

[0038]

[表3]

表3

サンプルNo.	合金	最終圧延上り箔		箔圧延時の 切れ発生	100℃で24	150℃で3時	200℃で15	
		引張強さ (MPa)	導電率 (%IACS)		時間の加熱	間の加熱	分の加熱	
					引張強さ (MPa)	引張強さ (MPa)	引張強さ (MPa)	
実施例	1	A	252	55.8	○	258	261	227
	2	B	264	56.1	○	275	276	231
	3	C	296	55.4	○	301	283	233
	4	D	274	53.5	○	283	282	248
	5	E	263	57.6	○	269	264	227
	6	F	244	52.1	○	265	263	259
	7	G	322	57.6	○	312	295	251
	8	H	301	57.3	○	285	271	244
	9	I	281	50.3	○	299	306	300
	10	A	249	55.8	○	255	245	220
	11	A	248	56.0	○	259	255	230
	12	A	242	56.3	○	248	245	222
	13	A	244	56.1	○	247	243	220
	14	A	259	55.6	○	261	262	229
	15	A	248	56.1	○	253	254	223
比較例	16	J	334	44.7	×	347	355	351
	17	K	266	59.1	○	258	221	194
	18	L	356	54.0	×	350	344	303
	19	M	238	58.8	○	236	214	163
	20	N	333	47.8	×	353	352	347
	21	O	241	57.5	○	251	245	206
	22	P	341	44.2	×	347	342	311
	23	A	242	57.9	○	229	208	185
	24	A	237	58.2	○	232	207	181
	25	A	240	58.0	○	233	204	179
	26	A	245	57.8	○	226	209	188
	27	A	226	58.6	○	207	188	167
	28	A	228	58.3	○	204	194	174
	29	A	225	58.8	○	205	187	161
	30	A	216	59.3	○	199	186	155
	31	A	219	59.0	○	201	182	159
	32	A	260	55.7	×	263	265	228

[0039]

[表4]

表4

サンプルNo.	合金	活物質塗布 工程の切れ 発生	100℃で24時間 の加熱	150℃で3時間 の加熱	200℃で15分 の加熱	
			プレス工程の しわ発生	プレス工程の しわ発生	プレス工程の しわ発生	
実施例	1	A	無し	無し	無し	
	2	B	無し	無し	無し	
	3	C	無し	無し	無し	
	4	D	無し	無し	無し	
	5	E	無し	無し	無し	
	6	F	無し	無し	無し	
	7	G	無し	無し	無し	
	8	H	無し	無し	無し	
	9	I	無し	無し	無し	
	10	A	無し	無し	無し	
	11	A	無し	無し	無し	
	12	A	無し	無し	無し	
	13	A	無し	無し	無し	
	14	A	無し	無し	無し	
	15	A	無し	無し	無し	
比較例	16	J	無し	無し	無し	
	17	K	無し	無し	有り	
	18	L	無し	無し	無し	
	19	M	無し	無し	有り	
	20	N	無し	無し	無し	
	21	O	無し	無し	有り	
	22	P	無し	無し	無し	
	23	A	無し	無し	有り	有り
	24	A	無し	無し	有り	有り
	25	A	無し	無し	有り	有り
	26	A	無し	無し	有り	有り
	27	A	有り	有り	有り	有り
	28	A	有り	有り	有り	有り
	29	A	有り	有り	有り	有り
	30	A	有り	有り	有り	有り
	31	A	有り	有り	有り	有り
	32	A	有り	無し	無し	無し

[0040] <引張強さ>

圧延方向に切り出したアルミニウム合金箔の引張強さを、島津製作所製インストロン型引っ張り試験機AG-10kNXを使用して測定した。測定条件は、試験片サイズを10mm×100mm、チャック間距離50mm、クロスヘッド速度10mm/分とした。また、乾燥工程を想定し、100℃で24時間、150℃で3時間、200℃で15分の熱処理を行った後のアル

ミニウム合金箔についても、圧延方向に切り出し、上記と同じく引張強さを測定した。熱処理前の引張強さは、230MPa以上330MPa以下を合格とし、230MPa未満及び330MPaを超えた場合を不合格とした。100℃で24時間、150℃で3時間、200℃で15分の熱処理を行った後の引張強さは、210MPa以上を合格とし、210MPa未満を不合格とした。

[0041] <導電率>

導電率は、四端子法にて電気比抵抗値を測定し、導電率に換算して求めた。

[0042] <圧延性>

表2のそれぞれの厚さまで破断なく圧延できたものを合格とし、圧延中に破断または圧延できなかったものを不合格とした。

[0043] <活物質塗布工程における切れ発生の有無>

活物質塗布工程において塗布した正極材に、切れが発生したか否かを目視で観察した。切れが発生しなかった場合を合格とし、発生した場合を不合格とした。

[0044] <プレス工程におけるしわ発生の有無>

プレス工程において正極材に、しわが発生したか否かを目視で観察した。しわが発生しなかった場合を合格とし、発生した場合を不合格とした。

[0045] 実施例1～15では、活物質塗布工程における切れ発生や活物質剥離の有無もなく、導電率も高く、良好な評価結果を得られた。

[0046] 比較例16では、強度が増大しすぎて、箔圧延時に切れが発生した。

比較例17では、200℃で15分の熱処理を行った後の強度が不足し、プレス工程でしわが発生した。

比較例18では、加工硬化性が高くなりすぎて、箔圧延時に切れが発生した。

比較例19では、200℃で15分の熱処理を行った後の強度が不足し、プレス工程でしわが発生した。

比較例 20 では、強度が増大しすぎて、箔圧延時に切れが発生した。比較例 21 では、Fe 量が少ないために、200℃で15分の熱処理を行った後の強度が不足し、プレス工程でしわが発生した。

比較例 22 では、強度が増大しすぎて、箔圧延時に切れが発生した。比較例 23 では、150℃で3時間、200℃で15分の熱処理を行った後の強度が不足し、プレス工程でしわが発生した。

比較例 24 では、150℃で3時間、200℃で15分の熱処理を行った後の強度が不足し、プレス工程でしわが発生した。

比較例 25 では、150℃で3時間、200℃で15分の熱処理を行った後の強度が不足し、プレス工程でしわが発生した。

比較例 26 では、150℃で3時間、200℃で15分の熱処理を行った後の強度が不足し、プレス工程でしわが発生した。

比較例 27、28 では、強度及び100℃で24時間、150℃で3時間、200℃で15分の熱処理を行った後の強度が不足し、活物質塗布工程における切れとプレス工程でしわが発生した。

比較例 29、30、31 では、強度及び100℃で24時間、150℃で3時間、200℃で15分の熱処理を行った後の強度が不足し、活物質塗布工程における切れとプレス工程でしわが発生した。

比較例 32 では、箔圧延時に切れが発生した。

請求の範囲

- [請求項1] Fe : 0.1 ~ 0.5 mass % (以下、mass %を単に%と記す。)、Si : 0.01 ~ 0.5 %、Cu : 0.01 ~ 0.2 %、Mn : 0.01 ~ 0.5 %を含有し、残部Al及び不可避免的不純物からなり、最終圧延後のアルミニウム合金箔に対して100℃で24時間、150℃で3時間、及び200℃で15分のうちの何れの熱処理を行った後でも引張強さが210MPa以上であることを特徴とする電極集電体用アルミニウム合金箔。
- [請求項2] 前記最終圧延後のアルミニウム合金箔は、引張強さが230MPa以上330MPa以下である、請求項1に記載の電極集電体用アルミニウム合金箔。
- [請求項3] Fe : 0.2 ~ 0.48 %、Si : 0.05 ~ 0.3 %、Cu : 0.02 ~ 0.16 %、Mn : 0.05 ~ 0.3 %を含有する請求項1又は2に記載の電極集電体用アルミニウム合金箔。
- [請求項4] 導電率が45% IACS以上である、請求項1 ~ 3の何れか1つに記載の電極集電体用アルミニウム合金箔。
- [請求項5] 厚さが6 ~ 30 μm である、請求項1 ~ 4の何れか1つに記載の電極集電体用アルミニウム合金箔。
- [請求項6] Fe : 0.1 ~ 0.5 %、Si : 0.01 ~ 0.5 %、Cu : 0.01 ~ 0.2 %、Mn : 0.01 ~ 0.5 %を含有し、残部Al及び不可避免的不純物からなるアルミニウム鋳塊の均質化処理を570℃以上620℃以下で1 ~ 20時間行うことを特徴とする電極集電体用アルミニウム合金箔の製造方法。
- [請求項7] 前記均質化処理後に開始温度が520℃以上、終了温度が330℃以下で熱間圧延を実施し、その後、複数の冷間圧延を実施し、前記冷間圧延の直前あるいは各冷間圧延の間において中間焼鈍を実施しないことを特徴とする請求項6に記載の電極集電体用アルミニウム合金箔の製造方法。

- [請求項8] 前記熱間圧延時における350～500℃の温度域の所要時間を20分以内とする請求項6又は7に記載の電極集電体用アルミニウム合金箔の製造方法。
- [請求項9] 前記アルミニウム鋳塊は、Fe：0.2～0.48%、Si：0.05～0.3%、Cu：0.02～0.16%、Mn：0.05～0.3%を含有する請求項6～8の何れか1つに記載の電極集電体用アルミニウム合金箔の製造方法。
- [請求項10] 前記均質化処理は、590℃以上、620℃以下で行われる請求項6～9の何れか1つに記載の電極集電体用アルミニウム合金箔の製造方法。
- [請求項11] 請求項1～5の何れか1つに記載の電極集電体用アルミニウム合金箔を集電体として含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/061684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C21/00(2006.01)i, C22F1/04(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, C22F1/00
(2006.01)n, H01G11/66(2013.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C21/00, C22F1/04, H01M4/66, C22F1/00, H01G11/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-74433 A (Nippon Foil Mfg. Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), claims; example 6 (Family: none)	6, 8, 10 1-5, 7, 9, 11
A	JP 2011-26656 A (Nippon Foil Mfg. Co., Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2007-138234 A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), entire text (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 June, 2013 (17.06.13)

Date of mailing of the international search report
02 July, 2013 (02.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/061684

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2013/018162 A1 (Furukawa-Sky Aluminum Corp.), 07 February 2013 (07.02.2013), paragraphs [0016] to [0021], [0030] to [0034], [0037] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C22C21/00(2006.01)i, C22F1/04(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, H01G11/66(2013.01)n

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C22C21/00, C22F1/04, H01M4/66, C22F1/00, H01G11/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2011-74433 A (日本製箔株式会社) 2011.04.14, 特許請求の範囲、 実施例6 (ファミリーなし)	6, 8, 10 1-5, 7, 9, 11
A	JP 2011-26656 A (日本製箔株式会社) 2011.02.10, 全文 (ファミリー なし)	1-11
A	JP 2007-138234 A (三菱アルミニウム株式会社) 2007.06.07, 全文 (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 17.06.2013	国際調査報告の発送日 02.07.2013
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤代 佳	4 K	3 8 3 7
	電話番号 03-3581-1101 内線 3435		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	WO 2013/018162 A1 (古河スカイ株式会社) 2013.02.07, [0016]-[0021]、[0030]-[0034]、[0037] (ファミリーなし)	1-11