



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201526367 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：103136402

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 22 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/46 (2006.01)**H01M10/058 (2010.01)**C25D1/04 (2006.01)*

(30)優先權：2013/10/25

日本

2013-221850

(71)申請人：U A C J 股份有限公司 (日本) UACJ CORPORATION (JP)

日本

U A C J 製箔股份有限公司 (日本) UACJ FOIL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：石雅和 SEKI, MASAKAZU (JP)；鈴木覺 SUZUKI, SATOSHI (JP)；古谷智彦
FURUTANI, TOMOHIKO (JP)

(74)代理人：葉信金

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

電極集電體用鋁合金箔及其製造方法

(57)摘要

提供一種具有高導電率，且乾燥步驟前後的強度大，可以以低成本進行製造的電極集電體用鋁合金箔。提供一種電極集電體用鋁合金箔，含有 Fe：1.0~2.0mass%，Si：0.01~0.2mass%，Cu：0.0001~0.2mass%，Ti：0.005~0.3mass%，剩餘部分由 Al 和不可避免的雜質構成，Fe 的固容量是 300ppm 以上，具有的圓相當徑為 0.1~1.0 μ m 的金屬間化合物為 1.0×10^5 個/mm² 以上。

201526367

發明摘要

※ 申請案號：103136402

※ 申請日：103.10.22

※IPC 分類：

H01M 4/46 (2006.01)

H01M 10/058 (2010.01)

C5D 1/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文) 電極集電體用鋁合金箔及其製造方法

【中文】

提供一種具有高導電率，且乾燥步驟前後的強度大，可以以低成本進行製造的電極集電體用鋁合金箔。提供一種電極集電體用鋁合金箔，含有 Fe:1.0~2.0mass%，Si:0.01~0.2 mass%，Cu:0.0001~0.2 mass%，Ti:0.005~0.3 mass%，剩餘部分由 Al 和不可避免的雜質構成，Fe 的固溶量是 300ppm 以上，具有的圓相當徑為 0.1~1.0 μm 的金屬間化合物為 1.0×10^5 個/ mm^2 以上。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】電極集電體用鋁合金箔及其製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明涉及二次電池，雙電層電容器，鋰離子電容器等中使用的鋁合金箔以及這些合金箔的製造方法。

【先前技術】

【0002】

在手機、筆記本電腦等可攜式電子產品的電源中，使用能量密度大的鋰離子二次電池。

【0003】

鋰離子二次電池的電極材由正極材、隔離部以及負極材構成。在正極材中，使用具有導電性好，不影響二次電池的電效率，發熱少這樣特徵的鋁合金箔作為支援體。例如專利文獻1中公開的方案是：含有Fe，Mn，Si，具有高拉伸強度和延展性的耐折彎性好的鋁合金硬質箔。

【0004】

在鋁合金箔表面塗布含有鋰的金屬氧化物，例如 LiCoO_2 為主要成分的活性物質。製造方法是，向厚 $20\mu\text{m}$ 左右的鋁合金箔兩面的每個面上塗布 $100\mu\text{m}$ 左右厚的活性物質，為了除去活性物質中的溶劑而進行乾燥的熱處理(以下僅稱其為乾燥步驟)。並且為了使活性物質的密度增大，以加壓機械

(Press machine) 進行壓縮加工(以下稱其為「以加壓機械進行壓縮加工」步驟)。這樣製造出的正極板與隔離部、負極板層疊後，捲繞，為了收納於殼體中而進行成形，之後收納於殼體中。

【0005】

鋰離子二次電池用鋁合金箔一般以半連續鑄造法進行製造。半連續鑄造法是，將熔融的鋁合金鑄造為鑄塊，以熱軋製及冷軋製製造出 0.2~0.6mm 左右的鋁合金板材(鋁箔)，之後以箔軋製得到 6~30 μm 左右的厚度。另外根據需要，通常在鑄塊的均質化處理和冷軋製的過程中，進行中間退火。例如在專利文獻 2 中公開了以半連續鑄造法製造出強度 160MPa 以上的鋰離子電池電極集電體用鋁合金箔。

【0006】

就連續鑄造法而言，將熔融的鋁合金進行連續地鑄造軋製，可以得到鋁合金板(以下，將以連續鑄造法製得的鋁合金板稱為鑄造板)。因此在連續鑄造法中，因為可以將半連續鑄造法的必需步驟即鑄塊的均質化處理以及熱軋製步驟省略，可以提高成品率及能源效率，降低製造成本。代表性的連續鑄造法有雙輥式連續鑄造法或雙帶(Belt)式連續鑄造法等。對於以連續鑄造法製得的鑄造板，一般情況下為了提高軋製性在冷軋製的步驟間進行熱處理。例如專利文獻 3 中公開了一種製造鋁合金鋁箔的製造方法：以連續鑄造法製得板厚 25mm 以下的鑄造板，進一步在進行了 30% 以上的冷軋製後，以 400℃ 以上的溫度進行加熱處理，之後進一步以 250~450℃ 進行中間退火。

【背景技術文獻】

【專利文獻】**【0007】**

【專利文獻 1】 日本專利 特開 2011-179062 號公報

【專利文獻 2】 日本專利 特開 2010-150637 號公報

【專利文獻 3】 日本專利 特開平 6-93397 號公報

【發明內容】**【發明要解決的課題】****【0008】**

然而，上述文獻記載的現有技術在以下幾點仍存在改善的餘地。

第一，近幾年針對用於鋰離子二次電池電極材中的鋁合金箔，要求具有高導電率。所謂導電率，是表示在物質中電傳導容易與否的物理性質，導電率越高表示電越容易通過。使用於汽車和電動工具等中的鋰離子二次電池，需要具有比日常生活中所用的手機或筆記本電腦等中的鋰離子二次電池更大的輸出特性。導電率低的情況下出現的問題是：大電流通過時電池的內部電阻增加，電池的輸出電壓降低。但是就專利文獻 1 中記載的鋁合金箔而言，添加的 Mn 大量地固溶於鋁合金中，所以雖然在塗布活性物質後進行假設為乾燥步驟的加熱後，具有高強度，但問題是得不到高導電率。

【0009】

第二，在鋰離子二次電池的正極材中使用的鋁合金箔，出現由於活性物質糊塗布時的張力導致斷裂產生，或捲繞時在彎曲部產生斷裂等問題，所以要求具有高拉伸強度。並且在活性物質糊塗布後的乾燥步驟中，進行

100℃～160℃的加熱處理，近幾年也有以高溫 200℃左右進行加熱處理的。之後，為了增加活性物質密度進行加壓（press）步驟。一般和未經加工的板（raw sheet）相比，進行熱處理之後的鋁合金箔的強度低，不過在乾燥步驟後的加壓步驟中需要具有承受住壓縮強度（Compressive strength）的強度，所以在乾燥步驟中需要高抗拉強度。

【0010】

可是專利文獻 2 的鋁合金箔，在進行了假設為乾燥步驟的加熱處理後的強度低，在壓縮加工後鋁合金箔變得容易變形，活性物質和鋁合金箔的密合性低或剪切（slit）時容易產生斷裂，性能有待提高。並且從專利文獻 3 的鋁合金箔材得到的鋁合金箔，因為進行了熱處理，軋製性良好，不過因為過飽和固溶的各種元素析出，所以在進行了假設為乾燥步驟的加熱處理後強度低，在壓縮加工時鋁合金箔變得容易變形，活性物質和鋁合金箔的密合性低或剪切時容易產生斷裂，性能有待提高。

【0011】

這樣乾燥步驟後強度低的話，壓縮加工時容易產生中央褶皺（center buckle，middle waviness），在捲繞時產生捲繞褶皺，活性物質和鋁合金箔的密合性降低，或剪切時容易產生斷裂，可能出現上述這樣的電池製造的致命問題。特別是活性物質糊和鋁合金箔表面的密合性低的話，在充放電的反復使用中剝離逐漸產生，出現電池電容下降的問題。

【0012】

綜上所述，在鋰離子二次電池的正極材中使用的鋁合金箔中，為了實現電池的大容量而使厚度變薄，為了防止在活性物質糊塗布步驟中的斷裂

而確保未經加工的板的強度，並且在加壓步驟為了防止褶皺而增加乾燥步驟後的強度，為了提高電池特性而確保高導電率，這些種種的需求為人們所期待。

【0013】

本發明鑒於上述情況，目的是提供一種電極集電體用鋁合金箔，其具有高導電率，在乾燥步驟前後的強度高，可以以低成本進行製造。

【為了解決課題的技術手段】

【0014】

本發明提供一種電極集電體用鋁合金箔，含有 Fe:1.0~2.0mass%(以下僅以%表示)，Si:0.01~0.2%，Cu:0.0001~0.2%，Ti:0.005~0.3%，剩餘部分由 Al 和不可避免的雜質構成，Fe 的固容量是 300ppm 以上，具有的圓相當徑為 0.1~1.0 μm 的金屬間化合物為 1.0×10^5 個/ mm^2 以上。

【0015】

該鋁合金箔具有高導電率，且乾燥步驟前後的強度高。因此，該鋁合金箔壓縮加工時也難以變形，可以防止活性物質等剝離或剪切時的斷裂。其結果是該鋁合金箔作為蓄電部件的電極結構體中的電極集電體，可以被合適的使用。

【0016】

另外本發明提供一種電極集電體用鋁合金箔的製造方法，含有如下步驟：以連續鑄造法鑄造出鑄造板，該鑄造板含有 Fe:1.0~2.0mass%(以下僅以%表示)、Si:0.01~0.2%，Cu:0.0001~0.2%，Ti:0.005~0.3%，其餘部分由 Al 和不可避免的雜質構成；以及對於該鑄造板不進行熱處理，而進行冷軋

製以及箔軋製的步驟。

【0017】

以該方法可以以低成本製造出具有高導電率，且乾燥步驟前後的強度高的電極集電體用鋁合金箔。因此，由該方法得到的鋁合金箔壓縮加工時也難變形，能防止活性物質等剝離或剪切時的斷裂。其結果是由該方法得到的鋁合金箔，作為蓄電部件的電極結構體中使用的電極集電體是合適的。

【0018】

另外，上述電極集電體用鋁合金箔或其製造方法只是本發明的一種實施方式，本發明的電極集電體，電極結構體或它們的製造方法等也有同樣的構成以及作用效果。

【發明效果】

【0019】

根據本發明可以以低成本製造出具有高導電率，且乾燥步驟前後的強度高電極集電體用鋁合金箔。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0020】

以下對於本發明的實施方式進行詳細地說明。另外對於同樣的結構，為了避免重複，將適當地省略其說明。本說明書中所述的「A～B」，意思是

「A 以上 B 以下」。

【0021】

<發明的過程>

本發明人等在針對鋰離子二次電池等正極材等中使用的鋁合金箔進行研究時發現，將鋁合金的熔融態的成分限制在適當的範圍內，以連續鑄造法製造鑄造板，此後在冷軋製及箔軋製步驟的步驟之間，不進行熱處理而得到鋁合金箔（稱為未經加工(raw)的箔），具有高強度，且在塗布活性物質等後的乾燥步驟後，也可以維持高強度和高導電率。

【0022】

另外本發明人等發現，在該連續鑄造法中熔融金屬的冷卻速度，比一般的半連續鑄造法的快，添加於鋁中的元素被強制地過飽和固溶，金屬間化合物均一地結晶為微小的結晶。此時發現：以本發明的組成，固容量，以及結晶物的大小、個數而得到的鋁合金箔，作為集電體用鋁合金箔來使用其性能是足夠的。其結果是，本發明人等發現了：以連續鑄造法製得的鋁合金箔，比以半連續鑄造法的強度高。

【0023】

之後本發明人等，即使對該連續鑄造法製得的鑄造板進行熱軋製，或者在冷軋製及箔軋製時進行中間退火，以上述這樣的形式進行熱處理，雖然過飽和固溶的 Fe 部分析出而減少，但是由於微小結晶出來的金屬間化合物產生的分散強化，得到的強度可以比用一般的半連續鑄造法製得的鋁合金箔的強度高。

【0024】

進一步，本發明人等在進行了該連續鑄造法之後，只進行冷軋製及箔軋製而省略熱處理的話，可以得到更高的未經加工的箔的強度，可以得到在乾燥步驟後具有更高強度的鋁合金箔。並且本發明人等由於省略了針對以連續鑄造法製得的鑄造板所進行的熱處理，可以得到製造時的成本低的集電體用鋁合金箔。

【0025】

即，本發明人等完成本發明時的重要點是：(1)以連續鑄造法製造含有 Fe，Si，Cu，Ti 四種元素的鑄造板(2)對於該鑄造板不進行熱處理，按照冷軋製和箔軋製的順序進行處理，得到鋁合金箔。特別重要的點是：規定作為鋁合金成分的 Fe 的含有量為 1.0~2.0%，以連續鑄造法控制 Fe 的固溶量、以及金屬間化合物的大小和個數，製造鋁合金箔。

【0026】

根據本發明人的實驗發現：以連續鑄造法製造鑄造板時，將添加的 Fe 量控制為最適合，此後對鑄造板不進行熱處理，而按照冷軋製和箔軋製的順序進行處理，相比於以一般的製造方法即半連續鑄造法製得的鋁合金箔，可以增加固溶於鋁合金中的 Fe 的量，且可以大量分散有利於提高強度的微小的金屬化合物。另外特別需要說明的是，確認了如下事實：對於該鋁合金箔即使進行 100~200℃ 左右的熱處理，相對於熱處理前具有同等或者更高的強度。這意味著通常使用電極集電體用鋁合金箔製造電極時，以除去溶劑等為目的而進行 100~200℃ 左右的乾燥步驟，由此鋁合金箔的強度降低不大，這意味著本發明的鋁合金箔作為電極集電體用鋁合金箔，具有非常出色的特性。

【0027】

<電極集電體用鋁合金箔>

本實施方式的電極集電體用鋁合金箔，適用於二次電池，雙電層電容器，鋰離子電容器等中的電極材。並且本實施方式的電極集電體用鋁合金箔，特別適用於鋰離子二次電池中的正極用電極材或負極用電極材。

【0028】

本實施方式提供一種電極集電體用鋁合金箔，該鋁合金箔具有所定的成分組成，Fe 的固溶量是所定的值以上，金屬間化合物的大小及個數滿足所定的條件。該鋁合金箔在乾燥步驟前後的強度高，導電率高。特別是，由於在活性物質塗布後的乾燥步驟後的強度高，該鋁合金箔在壓縮加工時也難變形，可以防止活性物質等剝離和剪切時的斷裂。其結果是，該鋁合金箔作為蓄電部件的電極結構體中的電極集電體來使用，是合適的。

【0029】

(1)電極集電體用鋁合金的成分組成

本實施方式的電極集電體用鋁合金箔含有 Fe:1.0~2.0mass% (以下僅以%來表示)，Si:0.01~0.2%，Cu:0.0001~0.2%，Ti:0.005~0.3%，剩餘部分由Al和不可避免的雜質組成。

【0030】

Fe 是添加後提高強度的元素，添加量為 1.0~2.0%。Fe 添加量不到 1.0%時，有利於提高強度的微小的 Al-Fe 系金屬間化合物的數量減少，並且於以連續鑄造法製得的鑄造板中固溶的 Fe 量也減少，所以難以確保高強度。另一方面，如果 Fe 的添加量超過 2.0%的話，連續鑄造時粗大的 Al-Fe 系或

者 Al-Fe-Si 系的金屬間化合物容易析晶，產生軋製時的斷裂或針孔（pinhole），這是不優選的。另外該 Fe 的含量比例，也可以是在 1.0，1.1，1.2，1.3，1.4，1.5，1.6，1.7，1.8，1.9，2.0% 中任選的 2 個值的範圍內。

【0031】

Si 是添加後提高強度的元素，添加量為 0.01~0.2%。Si 的添加量不到 0.01%，對於提高強度貢獻不大。並且，通常使用的鋁錠含有雜質 Si，為了限制為不到 0.01% 而使用高純度的錠，在成本方面實現起來困難。Si 的添加量超過 0.2% 的話，連續鑄造時使結晶出來的 Al-Fe 系金屬間化合物的大小（size）為大而減少個數，有利於提高強度的微小 Al-Fe 系金屬間化合物的個數少，因此強度下降。另外，該 Si 的含量比例也可以在 0.01，0.02，0.03，0.04，0.05，0.06，0.07，0.08，0.09，0.10，0.11，0.12，0.13，0.14，0.15，0.16，0.17，0.18，0.19，0.2% 中任意 2 個值的範圍內。

【0032】

Cu 是添加後提高強度的元素，添加量為 0.0001~0.2%。為了將 Cu 的添加量限制為不到 0.0001%，使用高純度的錠，在成本方面實現起來困難。另一方面，Cu 的添加量超過 0.2% 的話，加工可固化性變高，所以在箔軋製時容易產生斷裂。另外，Cu 的含量比例也可以在 0.0001，0.0005，0.001，0.005，0.01，0.05，0.1，0.2% 中任意 2 個值的範圍內。

【0033】

Ti 是為了提高強度，以及作為晶粒細化劑而添加，添加量為 0.005~0.2%。由於添加了 Ti，使以連續鑄造法製得的鑄造板的結晶粒微小化，由此防止鑄造板的破裂，可以提高箔軋製性。另外，添加的 Ti 因為固溶於鋁合

金中，有利於提高強度。Ti 量不到 0.005%時，微小化劑的功能難以表現，結晶粒粗大，因此在冷軋製或箔軋製中容易產生斷裂。另一方面，Ti 的量超過 0.2%的話，連續鑄造時粗大的金屬間化合物容易形成，因此冷軋製或箔軋製中容易產生斷裂。另外，該 Ti 的含量比例也可以在 0.005，0.01，0.05，0.1，0.2%中任意 2 個值的範圍內。

【0034】

另外，本材料中含有 Cr，Ni，B，Zn，Mn，Mg，V，Zr 等不可避免的雜質。這些不可避免的雜質優選為每種的含量分別為 0.02%以下，而總量為 0.15%以下。

【0035】

(2)Fe 固容量

本實施方式的電極集電體用鋁合金箔中的 Fe 的固容量為 300ppm 以上。為了得到 300ppm 以上的固容量，需要將鋁合金中 Fe 的添加量限制為 1.0~2.0%，並且以冷卻速度快的連續鑄造法製造。鋁合金中添加的 Fe 的量多的話，以連續鑄造法製得的鑄造板中固溶的 Fe 量也可以增加。在以連續鑄造法製得的鑄造板中，Fe 過飽和地固溶，不進行熱處理，而僅以冷軋製和箔軋製的順序進行，至最終箔厚可以將 Fe 的固容量維持於高水準。Fe 的固容量不到 300ppm 時，強度以及活性物質塗布後的乾燥步驟後之強度低，因此是不優選的。

【0036】

Fe 的固容量的上限沒有特別限定，在鋁合金中添加的 Fe 量限定為 1.0~2.0%的情況下，多為 700ppm 以下。

另外該 Fe 的固容量也可以在 300，400，500，600，700ppm 中任意一個值以上，也可以在任意 2 個值的範圍內。

【0037】

(3)金屬間化合物

在本實施方式的電極集電體用鋁合金箔表面上有圓相當徑為 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的金屬間化合物 1.0×10^5 個/ mm^2 以上。這些金屬間化合物由 Al-Fe 系或者 Al-Fe-Si 系構成，連續鑄造時均一地微小地結晶出來。這些微小的金屬間化合物通過分散提高鋁合金箔的強度，活性物質塗布後的乾燥步驟後的強度低下可以被抑制。

【0038】

圓相當徑不到 $0.1 \mu\text{m}$ 以及金屬間化合物的個數不到 1.0×10^5 個/ mm^2 時，對於分散強化的貢獻少，因此相當於乾燥步驟的熱處理後的強度低很多。圓相當徑超過 $1.0 \mu\text{m}$ 的金屬化合物，對於分散強化的強度貢獻小，也可能成為針孔的產生的起源，因此優選為使其減少。

【0039】

就金屬間化合物的個數而言，以掃描型電子顯微鏡(SEM)可以觀察鋁合金箔的表面。具體而言，對於鋁合金箔表面進行電解研磨使其呈鏡面狀態，以 1000 倍 30 視野觀察背散射電子圖像 (Backscattered electron image)，以圖像解析裝置將金屬間化合物的個數進行定量。此後，將各個金屬間化合物的面積換算成按照正圓形計算出的直徑定義為圓相當徑。

【0040】

金屬間化合物的個數的上限沒有特別限定，於鋁合金中添加的 Fe 量限

定為 1.0~2.0%，圓相當徑不到 $0.1\ \mu\text{m}$ 的金屬間化合物多是 5.0×10^5 個/ mm^2 以下。另外，該金屬間化合物的個數也可以是 1.0×10^5 個/ mm^2 ， 1.2×10^5 個/ mm^2 ， 1.3×10^5 個/ mm^2 ， 1.4×10^5 個/ mm^2 ， 1.5×10^5 個/ mm^2 ， 1.6×10^5 個/ mm^2 ， 1.7×10^5 個/ mm^2 ， 1.8×10^5 個/ mm^2 ， 1.9×10^5 個/ mm^2 ， 2.0×10^5 個/ mm^2 ， 3.0×10^5 個/ mm^2 ， 4.0×10^5 個/ mm^2 ， 5.0×10^5 個/ mm^2 中任意的值以上，也可以在任意的 2 個值的範圍內。

【0041】

(4)鋁合金箔的箔厚

本實施方式的電極集電體用鋁合金箔的厚度（最終冷軋製後的厚度）優選為 $6\sim 30\ \mu\text{m}$ 。厚度不到 $6\ \mu\text{m}$ 時，箔軋製中容易產生針孔，不優選。超過 $30\ \mu\text{m}$ 的話，裝於同樣體積內的電極集電體的體積及重量增加，作為鋰離子二次電池的電極集電體等使用時，可以塗布的活性物質的體積及重量減少。鋰離子二次電池的情況下，導致電池電容的降低，不優選。另外該厚度也可以是在 6，7，8，9，10，11，12，13，14，15，16，17，18，19，20，21，22，23，24，25，26，27，28，29， $30\ \mu\text{m}$ 中的任意 2 個值的範圍內。

【0042】

(5)導電率

本實施方式的電極集電體用鋁合金箔的導電率優選為 50%IACS 以上。導電率特別指的是：於鋁合金箔中被添加的各個元素的固溶狀態。於鋰離子二次電池中利用使用了本實施方式的鋁合金箔的電極集電體的情況下，導電率不到 50%IACS 時，使用放電速率 (rate) 超過 5C 這樣的高電流值時，電池電容低，不優選。另外，1C 是指的是：將具有公稱電容值電容的電池

(cell)，以 1 小時放電完畢的電流值。

【0043】

(6)乾燥步驟前的強度

本實施方式的電極集電體用鋁合金箔的乾燥步驟前的抗拉強度優選為 220MPa 以上。另外，乾燥步驟前的 0.2%耐力（屈服強度，YS）高是所希望的，優選為 200MPa 以上。該乾燥步驟前的抗拉強度不到 220MPa 或該乾燥步驟前的 0.2%耐力不到 200MPa 時強度不足，因此由於活性物質塗布時施加的張力，容易產生斷裂或破裂。

【0044】

就本實施方式的電極集電體用鋁合金箔的乾燥步驟前的強度（抗拉強度或 0.2%耐力）而言，如果以其他進行表示的話是最終冷軋製後的強度（抗拉強度或 0.2%耐力）。僅以 Fe，Si，Cu，Ti 為主要添加元素的鋁合金中，使各元素更多地固溶，且使連續鑄造時結晶出的金屬化合物均一微小地分散，抑制錯位的移動，可以得到更高強度。並且在連續鑄造法中，比半連續鑄造軋製法的冷卻速度快，所以被添加的各元素的固溶量變多，加工可固化也得到提高。其結果是，以冷軋製和箔軋製可以使鋁合金箔的強度增大。另外，在本說明書中所謂「最終冷軋製後」的意思是最終的冷軋製之後，即在進行使鋁合金箔的物性變化的熱處理之前的狀態，「箔軋製」也是冷軋製的一種。

【0045】

另外，上述乾燥步驟前的抗拉強度的上限沒有特別限定，不過多為 400MPa。另外該乾燥步驟前的抗拉強度也可以是 220，230，240，250，260，

270，280，290，300，310，320，330，340，350，400MPa 的其中任選的值以上，也可以在任意 2 個值的範圍內。

【0046】

並且，上述乾燥步驟前的 0.2%耐力的上限也沒有特別限定，不過多為 400MPa。另外該乾燥步驟前的 0.2%耐力也可以在 200，210，220，230，240，250，260，270，280，290，300，310，320，330，340，350，400MPa 中任選的值以上，也可以在任意的 2 個值的範圍內。

【0047】

(7)乾燥步驟後的強度

本實施方式的電極集電體用鋁合金箔可以合適地作為正極材來使用，該正極材的製造步驟中，為了達到除去活性物質中的溶劑之目的，塗布活性物質糊後具有乾燥步驟，通常以 100～200℃左右的溫度進行熱處理。

一般來講，該溫度範圍的熱處理中，有時鋁合金箔軟化機械特性變化，所以熱處理後的鋁合金箔的機械特性是重要的。由於來自外部的熱能，錯位被活化變得容易移動，在恢復過程中強度下降。為了防止 100～200℃的熱處理時恢復過程的強度低下，以鋁合金中的固溶元素或微小分散的金屬間化合物，可以有效地抑制錯位的移動。

【0048】

就本實施方式的電極集電體用鋁合金箔的熱處理後的強度（抗拉強度或 0.2%耐力）而言，連續鑄造時過飽和地固溶之 Fe 的量以及結晶出的微小金屬間化合物帶來的影響非常大。特別是連續鑄造時的冷卻速度越快，Fe 過飽和地固溶，金屬化合物微小地大量結晶，因此錯位的移動被阻礙，從

而可以維持熱處理後的高強度。

【0049】

本實施方式的電極集電體用鋁合金箔，如果將上述組成和 Fe 的固溶量、金屬間化合物的大小、個數進行優化的話，就沒有特別限制，製造具備鋁合金箔、活性物質層的電極材時的強度，優選為乾燥步驟後的抗拉強度為 220MPa 以上。形成活性物質層時的塗布時乾燥步驟是 100~200℃，乾燥步驟的溫度範圍根據使用的活性物質糊等條件進行適宜地調整，在本實施方式中採用 200℃下 15 分鐘的條件，優化抗拉強度。並且上述乾燥步驟後的 0.2%耐力大也是所期望的，優選為 200MPa 以上。因為上述乾燥步驟後的抗拉強度不到 220MPa 或上述乾燥步驟後的 0.2%耐力不到 200MPa 時，乾燥步驟後的壓縮加工時鋁合金箔容易變形，加壓後捲繞時容易產生褶皺或彎曲，有時性能不足夠。

【0050】

另外本實施方式中，在實施的條件中更加細化，定義為低溫長時間，中溫中時間，高溫短時間，即 100℃下 24 小時，150℃下 3 小時，200℃下 15 分鐘，進一步優選為以上述任意一種進行熱處理乾燥步驟後的抗拉強度均為 220MPa 以上。另外所期望的是，在進行了 100℃下 24 小時，150℃下 3 小時，200℃下 15 分鐘的任意一種熱處理的情況下上述乾燥步驟後的 0.2%耐力大，進一步優選為 200MPa 以上。這樣，以低溫長時間，中溫中時間，高溫短時間的任意一個進行熱處理，乾燥步驟後的抗拉強度為 220MPa 以上或乾燥步驟後的 0.2%耐力為 200MPa 以上，可以確實地防止加壓步驟過程中褶皺的產生。

【0051】

另外，對於上述乾燥步驟後的抗拉強度的上限沒有特別限定，通常多為 400MPa。另外，該乾燥步驟後的抗拉強度也可以是 220，230，240，250，260，270，280，290，300，310，320，330，340，350，400MPa 中任意的值以上，也可以在任意 2 個值的範圍內。

【0052】

並且，上述乾燥步驟後的 0.2%耐力的上限也沒有特別不定，通常多為 400MPa。另外該乾燥步驟後的 0.2%耐力也可以是 200，210，220，230，240，250，260，270，280，290，300，310，320，330，340，350，400MPa 中任選的值以上，也可以在任意 2 個值的範圍內。

【0053】

< 電極集電體用鋁合金箔的製造方法 >

本實施方式的電極集電體用鋁合金箔的製造方法包括：以連續鑄造法製造上述組成的鑄造板的步驟，以及於該鑄造板不進行熱處理而進行冷軋製及箔軋製的步驟。以該方法可以製造出具有高導電率，並且可以以低成本製造乾燥步驟前後的強度高的電極集電體用鋁合金箔。因此由該方法得到的鋁合金箔在壓力加工時也難以變形，可以防止活性物質等剝離和剪切時的斷裂。其結果是，由該方法得到的鋁合金箔適合作為蓄電部件的電極結構體中使用的電極集電體被使用。

【0054】

(1)連續鑄造

以連續鑄造法製造上述組成的鑄造板的步驟包括：製造具有上述組成

的鋁合金的熔融金屬的步驟，以及由熔融金屬連續鑄造軋製，製造鑄造板的步驟。在代表性的連續鑄造法中，有雙輥式連續鑄造法或雙帶式連續鑄造法等。就雙輥連續鑄造軋製法是：向從耐火物材料製的供給熔融金屬的噴嘴，向 2 個相對的被水冷卻的輥之間供給鋁熔融合金，連續的鑄造軋製出薄板的方法，在工業上使用 3C 法或 Hunter 法（Hunter method）等。雙帶式連續鑄造法是：向上下相對的被水冷卻地旋轉帶之間供應熔融金屬，來自帶（belt）面的冷卻使熔融金屬固化，連續地鑄造軋製出薄板的製造方法。

【0055】

本實施方式中，可以以雙輥連續鑄造法以及雙帶式連續鑄造法中的任意一個，不限定為特定的製造方法。另外雙輥連續鑄造法因為比雙帶式鑄造法冷卻速度快，結晶出的金屬間化合物微小，所以可以得到更高性能的鋁合金箔。以下作為連續鑄造法的一個例子，說明雙輥連續鑄造法的製造方法。

【0056】

將含有上述組成範圍的 Fe，Si，Cu 的鋁合金熔化製成熔融金屬，送到保持爐中保持。此後，對於熔融金屬以脫氣槽進行公知的脫氣處理，以及通過篩檢程式以除去鑄造夾雜物後，在被水冷卻的輥部固化軋製。Ti 作為晶粒細化劑，以 Al-Ti 母合金，Al-Ti-B 母合金等形態被添加到熔融金屬中。另外作為上述母合金的添加方法，可以是例如向保持爐內以餅塊狀（Waffle Bulk）添加，在脫氣處理前後或通過篩檢程式前後以棒（rod）狀等添加。本實施方式中可以以上述任意一種添加方法均可以將連續鑄造後的鑄造板

的結晶粒細微化，所以可以防止鑄造板的板裂，提高冷軋製及箔軋製時的軋製性。

【0057】

雙輥連續鑄造法鑄造時的熔融金屬溫度優選為 680～800℃的範圍。熔融金屬的溫度是位於緊靠於供給熔融金屬的噴嘴的前方之頂側箱體（Headbox）的溫度。熔融金屬的溫度比 680℃低時，供給熔融金屬的噴嘴中形成金屬間化合物，它們混入到板狀鑄塊中，成為冷軋製時的板裂縫的原因。熔融金屬溫度超過 800℃的話，鑄造時在輥之間鋁熔融合金固化不充分，有時得不到正常的鑄造板。以連續鑄造法製造鑄造板的板厚，優選為 20mm 以下。板厚超過 20mm 的話，連續鑄造時的凝固速度變慢，結晶的金屬間化合物粗大，有利於分散強化的微小的金屬間化合物減少，是不優選的。

【0058】

(2)連續鑄造後的冷軋製及箔軋製

接著以上述連續鑄造法製得的鑄造板，按照冷軋製和箔軋製的順序進行，可以得到所希望的鋁合金箔。此時優選的是，冷軋製的各步驟之間不進行熱處理。進行熱處理的話，連續鑄造時過飽和地固溶的 Fe 的一部分析出，所以強度及乾燥步驟後的強度下降，不優選。另外，對於冷軋製及箔軋製的實施方法，沒有特別限定。與對於以半連續鑄造法或連續鑄造法製得的鑄造板進行熱處理之現有技術中的製造方法不同，在該製造方法中連續鑄造後僅進行冷軋製和箔軋製，可以大大降低製造成本。

【0059】

< 電極集電體以及電極結構體 >

本實施方式的電極集電體具備上述電極集電體用鋁合金箔。本實施方式的電極集電體的至少在一面上形成活性物質層或形成電極材層，由此可以得到本實施方式的電極結構體。就形成電極材層的蓄電部件用的電極結構體而言，使用該電極結構體、隔離部（separator）、非水電解質溶液製造非水電解質電池用（例如製造鋰離子二次電池用）的電極結構體（包含電池用部件）。在本實施方式的非水電解質電池用電極結構體及非水電解質電池電極集電體以外的部件，可以採用公知的非水電池用部件。

【0060】

在此，形成於本實施方式的電極結構體之活性物質層，用於非水電解質電池，這個方案也是可以的。例如，製造正極結構體時，於使用本實施方式的電極集電體用鋁合金箔的集電體塗布糊，並使糊乾燥，可以得到正極結構體，該糊是：使用 LiCoO_2 ， LiMnO_4 ， LiNiO_2 等作為活性物質，使用乙炔黑等炭黑作為導電材，將這些分散於粘合劑（Binder）PVDF 或水分散型 PTFE 中，製得糊。

【0061】

為負極的電極結構體時，於本實施方式的電極集電體用鋁合金箔塗布糊作為形成活性物質用的材料，並使糊乾燥，可以得到負極結構體，該糊是：使用活性物質例如黑鉛，石墨，中間相炭微珠等，將它們分散於 CMC(羧甲基纖維素)後，與粘合劑 SBR(苯乙烯丁二烯橡膠)混合而得到的糊。

【0062】

以上參照附圖對於本發明的實施方式進行了說明，不過這些僅是本發

明的示例，也可以採用上述以外的各種結構。

【實施方式】

【0063】

以下以實施方式進一步說明本發明，不過本發明不受其限定。

【0064】

<鋁合金箔的製造方法>

關於實施方式 1~10，將如表 1 所示組成的鋁熔融合金以雙輥連續鑄造法製得厚 8mm 的鑄造板。以連續鑄造製得的鑄造板，在中間的步驟中不進行熱處理，而進行冷軋製和箔軋製得到箔厚 15 μm 的鋁合金箔。

【0065】

關於比較例 11~16，也與實施例同樣地按照表 1 所示的條件，以雙輥連續鑄造法製得箔厚 15 μm 的鋁合金箔。在比較例 17 中，將連續鑄造後的 8mm 的鑄造板冷軋製到 3.0mm，以 450°C 進行 10 小時的中間退火。此後，按順序進行冷軋製和箔軋製，得到箔厚 15 μm 的鋁合金箔。

【0066】

關於比較例 19，20，以現有技術中的製造方法即半連續鑄造法鑄造厚 500mm 的鑄塊。此後，以 500°C 進行 1 小時的均質化處理後，進行熱軋製，製得厚 4mm 的鑄造板。此後進行冷軋製至 0.8mm，以分批裝料爐（Batch furnace）在 350°C 下進行 4 小時的中間退火。中間退火後，連續進行冷軋製和箔軋製，得到箔厚 15 μm 的鋁合金箔。

【0067】

【表 1】

表 1	No.	鑄造方法	化學成分 (mass. %)					連續鑄造後的熱處理條件	箔厚
			Si	Fe	Cu	Ti	Al 和不可避免的雜質		(μm)
實施例	1	雙輥式連續鑄造法	0.04	1.29	0.010	0.006	剩餘	無	15
	2		0.07	1.46	0.04	0.014	剩餘	無	15
	3		0.12	1.79	0.07	0.022	剩餘	無	15
	4		0.05	1.18	0.12	0.19	剩餘	無	15
	5		0.01	1.33	0.15	0.027	剩餘	無	15
	6		0.04	1.04	0.04	0.009	剩餘	無	15
	7		0.02	1.64	0.0002	0.032	剩餘	無	15
	8		0.19	1.55	0.03	0.066	剩餘	無	15
	9		0.14	1.98	0.08	0.041	剩餘	無	15
	10		0.12	1.24	0.19	0.11	剩餘	無	15
比較例	11	雙輥式連續鑄造法	0.36	1.19	0.0015	0.015	剩餘	無	15
	12		0.04	0.69	0.0011	0.011	剩餘	無	15
	13		0.16	2.71	0.16	0.058	剩餘	無	15
	14		0.04	1.18	0.38	0.014	剩餘	無	15
	15		0.05	1.21	0.04	0.002	剩餘	無	15
	16		0.06	1.15	0.02	0.41	剩餘	無	15
	17		0.05	1.12	0.02	0.031	剩餘	450°C × 10h	15
	18	半連續鑄造法	0.04	1.06	0.03	0.016	剩餘	均質化處理 500°C × 1h	15
	19		0.09	1.58	0.04	0.018	剩餘	中間退火 350°C × 4h	15

【0068】

接著，以各鋁合金箔製造鋰離子二次電池的正極材。於是 LiCoO_2 為主要成分的活性物質添加粘合劑 PVDF 作為正極漿料（Positive electrode slurry）。將正極漿料塗布於寬 30mm 的上述鋁合金箔之兩面，以 100°C 下 24 小時，150°C 下 3 小時，200°C 下 15 分鐘的 3 種條件進行熱處理，乾燥後，以輥壓機進行壓縮加工，使活性物質的密度增加。

【0069】

對於製得的各個鋁合金箔的抗拉強度，0.2%耐力，導電率，金屬間化合物的個數，箔軋製時斷裂產生的次數，針孔個數，100℃下進行 24 小時熱處理後的抗拉強度和 0.2%耐力，150℃下進行 3 小時熱處理後的抗拉強度和 0.2%耐力，200℃下進行 15 分鐘熱處理後的抗拉強度和 0.2%耐力，按照如下基準檢測，進行評估。其結果如表 2 所示。並且對於各正極材材料，以如下基準進行評估活性物質塗布步驟中斷裂產生的有無，活性物質剝離的有無。結果如表 3 所示。

【0070】

<抗拉強度及 0.2%耐力>

以島津製作所製造的內向（instron）型拉伸試驗機 AG-10kNX 檢測以軋製方向切出的鋁合金箔的抗拉強度。

測量條件是，試驗片大小為 10mm×100mm，夾頭間距離是 50mm，橫頭速度是 10mm/分鐘。另外，針對假設為乾燥步驟，進行 100℃下 24 小時，150℃下 3 小時，200℃下 15 分鐘的熱處理後的鋁合金箔，以軋製方向切出，同上所述檢測抗拉強度。並且由應力/應變曲線求得 0.2%耐力。

【0071】

<Fe 固容量>

就 Fe 的固容量而言，將鋁合金箔 1.0g 和苯酚 50mL 在約 200℃下加熱分解，添加固化防止劑苯甲醇 100mL 後，將金屬間化合物過濾分離，以 ICP 發光分析法檢測濾液。

【0072】

<導電率>

就導電率而言，以四端子法測量電比阻抗值（specific electrical resistance value），換算為導電率。

【0073】

<金屬間化合物的個數>

金屬間化合物的個數以掃描型電子顯微鏡(SEM)檢測鋁合金箔表面而得。將鋁合金箔的表面以電解研磨製成鏡面狀態後，以 1000 倍 30 視野觀察背散射電子圖像，以圖像解析裝置對金屬間化合物的個數進行定量。

此後，將各個金屬間化合物的面積按照正圓進行換算，得到的直徑定義為圓相當徑。

【0074】

<在活性物質塗布步驟中斷裂產生的有無>

對在活性物質塗布步驟中布塗的正極材上是否產生斷裂，以目測進行觀察。沒有產生斷裂的為合格，產生斷裂的為不合格。

【0075】

<活性物質剝離的有無>

對於活性物質剝離的有無，以目測進行觀察。不產生剝離時為合格，即使部分產生剝離也為不合格。

【0076】

【表 2】

鋁合金箔														
表 2	No.	未經加工的箔的強度		導電率 (%IACS)	Fe 固溶 量 (ppm)	金屬間化 合物個數 ($\times 10^5$ 個 /mm ²)	箔軋制 時斷裂 的產生	乾燥步驟的熱處理條件						
								100℃下 24 小時 的加熱		150℃下 3 小時 的加熱		200℃下 15 分鐘 的加熱		
		拉伸強度 (MPa)	0. 2%耐力 (MPa)					拉伸強度 (MPa)	0. 2%耐力 (MPa)	拉伸強度 (MPa)	0. 2%耐力 (MPa)			
實 施 例	1	249	208	54. 8	428	1. 2	無	261	218	264	222	259	223	
	2	276	233	53. 7	598	1. 4	無	297	254	295	253	299	251	
	3	297	255	52. 6	702	1. 6	無	312	271	319	280	317	276	
	4	265	233	55. 2	401	1. 1	無	281	242	283	245	286	247	
	5	288	243	54. 3	455	1. 3	無	302	254	297	251	299	253	
	6	242	200	55. 7	306	1. 0	無	248	207	246	205	244	204	
	7	281	240	53. 5	665	1. 5	無	287	247	285	248	284	243	
	8	295	245	54. 2	487	1. 0	無	301	250	303	252	305	255	
	9	335	296	50. 7	921	1. 8	無	351	312	358	317	356	314	
比 較 例	10	317	272	54. 1	459	1. 2	無	324	281	327	285	328	283	
	11	235	198	55. 9	234	0. 7	無	226	184	215	182	211	178	
	12	213	172	56. 8	211	0. 5	無	201	158	198	154	193	151	
	13	356	321	48. 2	1153	2. 1	有	339	306	332	303	325	292	
	14	315	274	53. 7	356	1. 1	有	292	255	288	249	284	245	
	15	238	199	54. 6	387	1. 1	有	237	196	239	198	241	203	
	16	254	223	54. 4	402	1. 2	有	258	226	259	228	262	227	
	17	215	179	58. 9	78	1. 4	無	195	156	191	152	187	146	
	18	176	143	59. 3	33	0. 3	無	152	133	145	121	134	112	
	19	198	162	58. 6	25	0. 4	無	163	140	156	131	142	121	



【0077】

【表 3】

正極材							
表 3	No.	乾燥步驟的熱處理條件					
		100℃下 24 小時 的加熱		150℃下 3 小時 的加熱		200℃下 15 分鐘 的加熱	
		塗佈活性 物質步驟 的斷裂的 產生	活性物質 剝離的 有無	塗佈活性 物質步驟 的斷裂的 產生	活性物質 剝離的 有無	塗佈活性 物質步驟 的斷裂的 產生	活性物質 剝離的 有無
實施例	1	無	無	無	無	無	無
	2	無	無	無	無	無	無
	3	無	無	無	無	無	無
	4	無	無	無	無	無	無
	5	無	無	無	無	無	無
	6	無	無	無	無	無	無
	7	無	無	無	無	無	無
	8	無	無	無	無	無	無
	9	無	無	無	無	無	無
	10	無	無	無	無	無	無
比較例	11	無	無	有	有	有	有
	12	有	有	有	有	有	有
	13	無	無	無	無	無	無
	14	無	無	無	無	無	無
	15	無	無	無	無	無	無
	16	無	無	無	無	無	無
	17	有	有	有	有	有	有
	18	有	有	有	有	有	有
	19	有	有	有	有	有	有

【0078】

<結果的考察>

從上述實驗結果可知如下結論。

在實施例 1~10 中，在活性物質塗布步驟中沒有斷裂的產生或活性物質的剝離，導電率高，得到良好的評估結果。

【0079】

在比較例 11 中，Si 的量多，因此微小的金屬間化合物的數量少，所以進行 150℃下 3 小時，200℃下 15 分鐘的熱處理之後的強度不夠，在活性物質塗布步驟中的斷裂和活性物質的剝離產生了。

【0080】

在比較例 12 中，Fe 的量少，因此乾燥步驟前的強度以及進行 100℃下 24 小時，150℃下 3 小時，200℃下 15 分鐘的乾燥步驟之後的強度不夠，在活性物質塗布步驟中的斷裂和活性物質的剝離產生了。

【0081】

在比較例 13 中，Fe 的量多，因此針孔也大量產生，箔軋製時的斷裂發生了。

【0082】

在比較例 14 中，Cu 的量多，因此加工可固化性過高，箔軋製時的斷裂產生了。

【0083】

在比較例 15 中，添加的 Ti 的量少，因此鑄造板的結晶粒粗大，在冷軋製中發生了板斷裂。

【0084】

在比較例 16 中，添加的 Ti 的量多，因此粗大的金屬間化合物大量形成，在冷軋製中發生了板斷裂。

【0085】

在比較例 17 中，對於連續鑄造後的鑄造板進行了熱處理，因此過飽和

地固溶的 Fe 大量析出，強度以及進行 100℃ 下 24 小時，150℃ 下 3 小時，200℃ 下 15 分鐘的乾燥步驟後的強度不夠，在活性物質塗布步驟中的斷裂和活性物質的剝離產生了。

【0086】

在比較例 18，19 中，因為以半連續鑄造法進行製造，Fe 的固溶量少，因此未經加工的箔的強度以及進行了 100℃ 下 24 小時，150℃ 下 3 小時，200℃ 下 15 分鐘的乾燥步驟之後的強度不夠，在活性物質塗布步驟中的斷裂和活性物質的剝離產生了。

【0087】

以上基於實施例對本發明進行了說明。該實施例只是示例，可以有各種變形例，這些變形例也屬於本發明的範圍，這是本領域技術人員理解的。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

【序列表】(請換頁單獨記載)

申請專利範圍

1. 一種電極集電體用鋁合金箔，含有 Fe:1.0~2.0mass%，Si:0.01~0.2 mass%，Cu:0.0001~0.2 mass%，Ti:0.005~0.3 mass%，剩餘部分由 Al 和不可避免的雜質構成，Fe 的固容量是 300ppm 以上，具有的圓相當徑為 0.1~1.0 μm 的金屬間化合物為 1.0×10^5 個/ mm^2 以上。

2. 根據請求項 1 中所述的電極集電體用鋁合金箔，該鋁合金箔中，
導電率是 50%IACS 以上；

最終冷軋製後的抗拉強度是 220MPa 以上；並且

在 200℃ 下進行了 15 分鐘的最終冷軋製後的熱處理的情況下，熱處理後的抗拉強度是 220MPa 以上。

3. 一種電極集電體，具備請求項 1 或 2 中所述的電極集電體用鋁合金箔。

4. 一種電極結構體，具備：

如請求項 3 中所述的電極集電體，和

形成於所述電極集電體上的活性物質層或電極材層。

5. 一種電極集電體用鋁合金箔的製造方法，

含有如下步驟：

以連續鑄造法製造鑄造板的步驟，所述鑄造板含有 Fe:1.0~2.0mass%，Si:0.01~0.2 mass%，Cu:0.0001~0.2 mass%，Ti:0.005~0.3 mass%，剩餘部分由 Al 和不可避免的雜質構成；和

對於所述鑄造板進行冷軋製以及箔軋製的步驟；

從連續鑄造步驟開始到冷軋製以及箔軋製步驟的步驟之間，不進行熱處理，得到鋁合金箔。