



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105658826 B

(45)授权公告日 2018.04.13

(21)申请号 201480057809.6

(22)申请日 2014.10.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105658826 A

(43)申请公布日 2016.06.08

(30)优先权数据
2013-221850 2013.10.25 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.04.21

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/077946 2014.10.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/060300 JA 2015.04.30

(73)专利权人 株式会社UACJ
地址 日本东京都千代田区大手町一丁目7
番2号
专利权人 株式会社UACJ制箱

(72)发明人 石雅和 铃木觉 古谷智彦

(74)专利代理机构 深圳瑞天谨诚知识产权代理
有限公司 44340

代理人 温青玲

(51)Int.Cl.
G22C 21/00(2006.01)
B21B 3/00(2006.01)
G22F 1/04(2006.01)
H01G 11/68(2006.01)
H01M 4/66(2006.01)
G22F 1/00(2006.01)

(56)对比文件
W0 2013018165 A1,2013.02.07,权利要求
1,说明书第31-32,40-43段,表1-3No13.
JP 2011241410 A,2011.12.01,说明书第9-
10,14段.
W0 2013018165 A1,2013.02.07,权利要求
1,说明书第31-32,40-43段,表1-3No13.

审查员 张建升

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

电极集电体用铝合金箔及其制造方法

(57)摘要

提供一种具有高导电率,且干燥工序前后的强度大,可以以低成本进行制造的电极集电体用铝合金箔。提供一种电极集电体用铝合金箔,含有Fe:1.0~2.0mass%,Si:0.01~0.2mass%,Cu:0.0001~0.2mass%,Ti:0.005~0.3mass%,剩余部分由Al和不可避免的杂质组成,Fe的固溶量是300ppm以上,当量圆直径为0.1~1.0 μ m的金属间化合物以 1.0×10^5 个/ mm^2 以上存在。

1. 一种电极集电体用铝合金箔,其特征在于,所述铝合金箔由连续铸造方法制得,而且从连续铸造工序到冷轧制及箔轧制工序的工序之间不进行热处理,含有Fe:1.1~2.0mass%,Si:0.01~0.2mass%,Cu:0.0001~0.2mass%,Ti:0.005~0.3mass%,剩余部分由Al和不可避免的杂质组成,Fe的固溶量是300ppm以上,当量圆直径为0.1~1.0 μm 的金属间化合物以 1.0×10^5 个/ mm^2 以上存在。

2. 根据权利要求1中所述的电极集电体用铝合金箔,其特征在于,所述铝合金箔中,导电率是50% IACS以上;

最终冷轧制后的拉伸强度为220MPa以上;并且

将最终冷轧制后的热处理在200 $^{\circ}\text{C}$ 下进行15分钟的情况下,热处理后的拉伸强度也为220MPa以上。

3. 一种电极集电体,其特征在于,具备权利要求1或2所述的电极集电体用铝合金箔。

4. 一种电极结构体,其特征在于,具备:

权利要求3所述的电极集电体,和

形成于所述电极集电体上的活性物质层或电极材料层。

5. 一种电极集电体用铝合金箔的制造方法,其特征在于,

含有如下工序:

以连续铸造法制造铸造板的工序,所述铸造板的组成含有Fe:1.1~1.4mass%,Si:0.01~0.17mass%,Cu:0.0001~0.1mass%,Ti:0.005~0.01mass%,剩余部分由Al和不可避免的杂质组成;以及

对所述铸造板进行冷轧制以及箔轧制的工序;

从连续铸造工序到冷轧制以及箔轧制工序的工序之间,在不进行热处理的情况下得到铝合金箔。

电极集电体用铝合金箔及其制造方法

【技术领域】

[0001] 本发明涉及二次电池,双电层电容器,锂离子电容器等中使用的铝合金箔以及这些合金箔的制造方法。

【背景技术】

[0002] 在手机、笔记本电脑等便携式电子产品的电源中,使用能量密度大的锂离子二次电池。

[0003] 锂离子二次电池的电极材料由正极材、隔离部以及负极材组成。在正极材中,使用具有导电性好,不影响二次电池的电效率,发热少这样特征的铝合金箔作为支持体。例如专利文献1中公开的方案是:含有Fe,Mn,Si,具有高拉伸强度和延展性的耐折弯性好的铝合金硬质箔。

[0004] 在铝合金箔表面涂布含有锂的金属氧化物,例如 LiCoO_2 为主要成分的活性物质。制造方法是,向厚 $20\mu\text{m}$ 左右的铝合金箔两面的每个面上涂布 $100\mu\text{m}$ 左右厚的活性物质,为了除去活性物质中的溶剂而进行干燥的热处理(以下仅称其为干燥工序)。并且为了使活性物质的密度增大,以加压机械(Press machine)进行压缩加工(以下称其为「以加压机械进行压缩加工」工序)。这样制造出的正极板与隔离部、负极板层叠后,卷绕,为了收纳于壳体中而进行成形,之后收纳于壳体中。

[0005] 锂离子二次电池用铝合金箔一般以半连续铸造法进行制造。半连续铸造法是,将熔融的铝合金铸造为铸块,以热轧制及冷轧制制造出 $0.2\sim 0.6\text{mm}$ 左右的铝合金板材(铝箔),之后以箔轧制得到 $6\sim 30\mu\text{m}$ 左右的厚度。另外根据需要,通常在铸块的均质化处理和冷轧制的过程中,进行中间退火。例如在专利文献2中公开了以半连续铸造法制造出强度 160MPa 以上的锂离子二次电池电极集电体用铝合金箔。

[0006] 就连续铸造法而言,将熔融的铝合金进行连续地铸造轧制,可以得到铝合金板(以下,将以连续铸造法制得的铝合金板称为铸造板)。因此在连续铸造法中,因为可以将半连续铸造法的必需工序即铸块的均质化处理以及热轧制工序省略,可以提高成品率及能源效率,降低制造成本。代表性的连续铸造法有双辊式连续铸造法或双带(Belt)式连续铸造法等。对于以连续铸造法制得的铸造板,一般情况下为了提高轧制性在冷轧制的工序间进行热处理。例如专利文献3中公开了一种制造铝合金箔的制造方法:以连续铸造法制得板厚 25mm 以下的铸造板,进一步在进行了 30% 以上的冷轧制后,以 400°C 以上的温度进行加热处理,之后进一步以 $250\sim 450^\circ\text{C}$ 进行中间退火。

[0007] 【背景技术文献】

[0008] 【专利文献】

[0009] 【专利文献1】日本专利特开2011-179062号公报

[0010] 【专利文献2】日本专利特开2010-150637号公报

[0011] 【专利文献3】日本专利特开平6-93397号公报

【发明内容】

[0012] **【发明要解决的课题】**

[0013] 然而,上述文献记载的现有技术有在以下几点仍存在改善的余地。

[0014] 第一,近几年针对用于锂离子二次电池电极材料中的铝合金箔,要求具有高导电率。所谓导电率,是表示在物质中电传导容易与否的物理性质,导电率越高表示电越容易通过。使用于汽车和电动工具等中的锂离子二次电池,需要具有比日常生活中所用的手机或笔记本电脑等中的锂离子二次电池更大的输出特性。导电率低的情况下出现的问题是:大电流通过时电池的内部电阻增加,电池的输出电压降低。但是就专利文献1中记载的铝合金箔而言,添加的Mn大量地固溶于铝合金中,所以虽然在涂布活性物质后进行假设为干燥工序的加热后,具有高强度,但问题是得不到高导电率。

[0015] 第二,在锂离子二次电池的正极材中使用的铝合金箔,出现由于活性物质糊涂布时的张力导致断裂产生,或卷绕时在弯曲部产生断裂等问题,所以要求具有高拉伸强度。并且在活性物质糊涂布后的干燥工序中,进行100℃~160℃的加热处理,近几年也有以高温200℃左右进行加热处理的。之后,为了增加活性物质密度进行加压(press)工序。一般和未经加工的板(raw sheet)相比,进行热处理之后的铝合金箔的强度低,不过在干燥工序后的加压工序中需要具有承受住压缩强度(Compressive strength)的强度,所以在干燥工序中需要高拉伸强度。

[0016] 可是专利文献2的铝合金箔,在进行了假设为干燥工序的加热处理后的强度低,在压缩加工后铝合金箔变得容易变形,活性物质和铝合金箔的密合性低或剪切(slit)时容易产生断裂,性能有待提高。并且从专利文献3的铝合金箔材得到的铝合金箔,因为进行了热处理,轧制性良好,不过因为过饱和固溶的各种元素析出,所以在进行了假设为干燥工序的加热处理后强度低,在压缩加工时铝合金箔变得容易变形,活性物质和铝合金箔的密合性低或剪切时容易产生断裂,性能有待提高。

[0017] 这样干燥工序后强度低的话,压缩加工时容易产生中央褶皱(center buckle, middlewaviness),在卷绕时产生卷绕褶皱,活性物质和铝合金箔的密合性降低,或剪切时容易产生断裂,可能出现上述这样的电池制造的致命问题。特别是活性物质糊和铝合金箔表面的密合性低的话,在充放电的反复使用中剥离逐渐产生,出现电池电容量下降的问题。

[0018] 综上所述,在锂离子二次电池的正极材中使用的铝合金箔中,为了实现电池的大容量而使厚度变薄,为了防止在活性物质糊涂布工序中的断裂而确保未经加工的板的强度,并且在加压工序为了防止褶皱而增加干燥工序后的强度,为了提高电池特性而确保高导电率,这些种种的需求为人们所期待。

[0019] 本发明鉴于上述情况,目的是提供一种电极集电体用铝合金箔,其具有高导电率,在干燥工序前后的强度高,可以以低成本进行制造。

[0020] **【为了解决课题的技术手段】**

[0021] 本发明提供一种电极集电体用铝合金箔,含有Fe:1.0~2.0mass% (以下仅以%表示),Si:0.01~0.2%,Cu:0.0001~0.2%,Ti:0.005~0.3%,剩余部分由Al和不可避免的杂质组成,Fe的固溶量是300ppm以上,当量圆直径为0.1~1.0μm的金属间化合物以 1.0×10^5 个/mm²以上存在。

[0022] 该铝合金箔具有高导电率,且干燥工序前后的强度高。因此,该铝合金箔压缩加工时也难以变形,可以防止活性物质等剥离或剪切时的断裂。其结果是该铝合金箔作为蓄电部件的电极结构体中的电极集电体,可以被合适的使用。

[0023] 另外本发明提供一种电极集电体用铝合金箔的制造方法,含有如下工序:以连续铸造法铸造出铸造板,该铸造板含有Fe:1.0~2.0mass%(以下仅以%表示)、Si:0.01~0.2%,Cu:0.0001~0.2%,Ti:0.005~0.3%,其余部分由Al和不可避免的杂质组成;以及对该铸造板不进行热处理,而进行冷轧制和箔轧制的工序。

[0024] 以该方法可以以低成本制造出具有高导电率,且干燥工序前后的强度高的电极集电体用铝合金箔。因此,由该方法得到的的铝合金箔压缩加工时也难变形,能防止活性物质等剥离或剪切时的断裂。其结果是由该方法得到的的铝合金箔,作为蓄电部件的电极结构体中使用的电极集电体是合适的。

[0025] 另外,上述电极集电体用铝合金箔或其制造方法只是本发明的一种实施方式,本发明的电极集电体,电极结构体或它们的制造方法等也有同样的构成以及作用效果。

[0026] **【发明效果】**

[0027] 根据本发明可以以低成本制造出具有高导电率,且干燥工序前后的强度高电极集电体用铝合金箔。

【具体实施方式】

[0028] 以下对于本发明的实施方式进行详细地说明。另外对于同样的结构,为了避免重复,将适当地省略其说明。本说明书中所述的「A~B」,意思是「A以上B以下」。

[0029] <发明的过程> 本发明人等在针对锂离子二次电池等正极材等中使用的铝合金箔进行研究时发现,将铝合金的熔融态的组分限制在适当的范围内,以连续铸造法制造铸造板,此后在冷轧制及箔轧制工序的工序之间,不进行热处理而得到铝合金箔(称为未经加工(raw)的箔),具有高强度,且在涂布活性物质等后的干燥工序后,也可以维持高强度和高导电率。

[0030] 另外本发明人等发现,在该连续铸造法中金属熔液的冷却速度,比一般的半连续铸造法的快,添加于铝中的元素被强制地过饱和固溶,金属间化合物均一地结晶为微小的结晶。此时发现:以本发明的组成,固溶量,以及结晶物的大小、个数而得到的铝合金箔,作为集电体用铝合金箔来使用其性能是足够的。其结果是,本发明人等发现了:以连续铸造法制得的铝合金箔,比以半连续铸造法的强度高。

[0031] 之后本发明人等,即使对该连续铸造法制得的铸造板进行热轧制,或者在冷轧制及箔轧制时进行中间退火,以上述这样的形式进行热处理,虽然过饱和固溶的Fe部分析出而减少,但是由于微小结晶出来的金属间化合物产生的分散强化,得到的强度可以比用一般的半连续铸造法制得的铝合金箔的强度高。

[0032] 进一步,本发明人等在进行了该连续铸造法之后,只进行冷轧制及箔轧制而省略热处理的话,可以得到更高的未经加工的箔的强度,可以得到在干燥工序后具有更高强度的铝合金箔。并且本发明人等由于省略了针对以连续铸造法制得的铸造板所进行的热处理,可以得到制造时的成本低的集电体用铝合金箔。

[0033] 即,本发明人等完成本发明时的重要点是:(1)以连续铸造法制造含有Fe,Si,Cu,

Ti四种元素的铸造板(2)对于该铸造板不进行热处理,按照冷轧制和箔轧制的顺序进行处理,得到铝合金箔。特别重要的点是:规定作为铝合金组分的Fe的含有量为1.0~2.0%,以连续铸造法控制Fe的固溶量、以及金属间化合物的大小和个数,制造铝合金箔。

[0034] 根据本发明人的实验发现:以连续铸造法制造铸造板时,将添加的Fe量控制为最适合,此后对铸造板不进行热处理,而按照冷轧制和箔轧制的顺序进行处理,相比于以一般的制造方法即半连续铸造法制得的铝合金箔,可以增加固溶于铝合金中的Fe的量,且可以大量分散有利于提高强度的微小的金属化合物。另外特别需要说明的是,确认了如下事实:对于该铝合金箔即使进行100~200℃左右下的热处理,相对于热处理前具有同等或者更高的强度。这意味着通常使用电极集电体用铝合金箔制造电极时,以除去溶剂等为目的而进行100~200℃左右的干燥工序,由此铝合金箔的强度降低不大,这意味着本发明的铝合金箔作为电极集电体用铝合金箔,具有非常出色的特性。

[0035] <电极集电体用铝合金箔>

[0036] 本实施方式的电极集电体用铝合金箔,适用于二次电池,双电层电容器,锂离子电容器等中的电极材料。并且本实施方式的电极集电体用铝合金箔,特别适用于锂离子二次电池中的正极用极材料或负极用极材料。

[0037] 本实施方式提供一种电极集电体用铝合金箔,该铝合金箔具有所定的成分组成,Fe的固溶量是所定的值以上,金属间化合物的大小及个数满足所定的条件。该铝合金箔在干燥工序前后的强度高,导电率高。特别是,由于在活性物质涂布后的干燥工序后的强度高,该铝合金箔在压缩加工时也难变形,可以防止活性物质等剥离和剪切时的断裂。其结果是,该铝合金箔作为蓄电部件的电极结构体中的电极集电体来使用,是合适的。

[0038] (1)电极集电体用铝合金的组分组成

[0039] 本实施方式的电极集电体用铝合金箔含有Fe:1.0~2.0mass% (以下仅以%来表示),Si:0.01~0.2%,Cu:0.0001~0.2%,Ti:0.005~0.3%,剩余部分由Al和不可避免的杂质组成。

[0040] Fe是添加后提高强度的元素,添加量为1.0~2.0%。Fe添加量不到1.0%时,有利于提高强度的微小的Al-Fe系金属间化合物的数量减少,并且于以连续铸造法制得的铸造板中固溶的Fe量也减少,所以难以确保高强度。另一方面,如果Fe的添加量超过2.0%的话,连续铸造时粗大的Al-Fe系或者Al-Fe-Si系的金属间化合物容易析晶,产生轧制时的断裂或针孔(pinhole),这是不优选的。另外该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%中任选的2个值的范围内。

[0041] Si是添加后提高强度的元素,添加量为0.01~0.2%。Si的添加量不到0.01%,对于提高强度贡献不大。并且,通常使用的铝锭含有杂质Si,为了限制为不到0.01%而使用高纯度的锭,在成本方面实现起来困难。Si的添加量超过0.2%的话,连续铸造时使结晶出来的Al-Fe系金属间化合物的大小(size)为大而减少个数,有利于提高强度的微小Al-Fe系金属间化合物的个数少,因此强度下降。另外,该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个值的范围内。

[0042] Cu是添加后提高强度的元素,添加量为0.0001~0.2%。为了将Cu的添加量限制为不到0.0001%,使用高纯度的锭,在成本方面实现起来困难。另一方面,Cu的添加量超过

0.2%的话,加工可固化性变高,所以在箔轧制时容易产生断裂。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个值的范围内。

[0043] Ti是为了提高强度,以及作为晶粒细化剂而添加,添加量为0.005~0.2%。由于添加了Ti,使以连续铸造法制得的铸造板的结晶粒微小化,由此防止铸造板的破裂,可以提高箔轧制性。另外,添加的Ti因为固溶于铝合金中,有利于提高强度。Ti量不到0.005%时,微小化剂的功能难以表现,结晶粒粗大,因此在冷轧制或箔轧制中容易产生断裂。另一方面,Ti的量超过0.2%的话,连续铸造时粗大的金属间化合物容易形成,因此冷轧制或箔轧制中容易产生断裂。另外,该Ti的含量比例也可以在0.005,0.01,0.05,0.1,0.2%中任意2个值的范围内。

[0044] 另外,本材料中含有Cr,Ni,B,Zn,Mn,Mg,V,Zr等不可避免的杂质。这些不可避免的杂质优选为每种的含量分别为0.02%以下,而总量为0.15%以下。

[0045] (2) Fe固溶量

[0046] 本实施方式的电极集电体用铝合金箔中的Fe的固溶量为300ppm以上。为了得到300ppm以上的固溶量,需要将铝合金中Fe的添加量限制为1.0~2.0%,并且以冷却速度快的连续铸造法制造。铝合金中添加的Fe的量多的话,以连续铸造法制得的铸造板中固溶的Fe量也可以增加。在以连续铸造法制得的铸造板中,Fe过饱和地固溶,不进行热处理,而仅以冷轧制和箔轧制的顺序进行,至最终箔厚可以将Fe的固溶量维持于高水平。Fe的固溶量不到300ppm时,强度以及活性物质涂布后的干燥工序后之强度低,因此是不优选的。

[0047] Fe的固溶量的上限没有特别限定,在铝合金中添加的Fe量限定为1.0~2.0%的情况下,多为700ppm以下。

[0048] 另外该Fe的固溶量也可以在300,400,500,600,700ppm中任意一个值以上,也可以在任意2个值的范围内。

[0049] (3) 金属间化合物

[0050] 在本实施方式的电极集电体用铝合金箔表面上当量圆直径为0.1~1.0 μm 的金属间化合物以 1.0×10^5 个/ mm^2 以上存在。这些金属间化合物由Al-Fe系或者Al-Fe-Si系构成,连续铸造时均一地微小地结晶出来。这些微小的金属间化合物通过分散提高铝合金箔的强度,活性物质涂布后的干燥工序后的强度低下可以被抑制。

[0051] 当量圆直径不到0.1 μm 以及金属间化合物的个数不到 1.0×10^5 个/ mm^2 时,对于分散强化的贡献少,因此相当于干燥工序的热处理后的强度低很多。当量圆直径超过1.0 μm 的金属化合物,对于分散强化的强度贡献小,也可能成为针孔的产生的起源,因此优选为使其减少。

[0052] 就金属间化合物的个数而言,以扫描型电子显微镜(SEM)可以观察铝合金箔的表面。具体而言,对于铝合金箔表面进行电解研磨使其呈镜面状态,以1000倍30视野观察背散射电子图像(Backscattered electron image),以图像解析装置将金属间化合物的个数进行定量。此后,将各个金属间化合物的面积换算成按照正圆形计算出的直径定义为当量圆直径。

[0053] 金属间化合物的个数的上限没有特别限定,于铝合金中添加的Fe量限定为1.0~2.0%,当量圆直径不到0.1 μm 的金属间化合物多是 5.0×10^5 个/ mm^2 以下。另外,该金属间化合物的个数也可以是 1.0×10^5 个/ mm^2 , 1.2×10^5 个/ mm^2 , 1.3×10^5 个/ mm^2 , 1.4×10^5 个/ mm^2 ,

1.5×10^5 个/ mm^2 , 1.6×10^5 个/ mm^2 , 1.7×10^5 个/ mm^2 , 1.8×10^5 个/ mm^2 , 1.9×10^5 个/ mm^2 , 2.0×10^5 个/ mm^2 , 3.0×10^5 个/ mm^2 , 4.0×10^5 个/ mm^2 , 5.0×10^5 个/ mm^2 中任意的值以上,也可以在任意的2个值的范围内。

[0054] (4) 铝合金箔的箔厚

[0055] 本实施方式的电极集电体用铝合金箔的厚度(最终冷轧制后的厚度)优选为6~30 μm 。厚度不到6 μm 时,箔轧制中容易产生针孔,不优选。超过30 μm 的话,装于同样体积内的电极集电体的体积及重量增加,作为锂离子二次电池的电极集电体等使用时,可以涂布的活性物质的体积及重量减少。锂离子二次电池的情况下,导致电池电容的降低,不优选。另外该厚度也可以是在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 μm 中的任意2个值的范围内。

[0056] (5) 导电率

[0057] 本实施方式的电极集电体用铝合金箔的导电率优选为50% IACS以上。导电率特别指的是:于铝合金箔中被添加的各个元素的固溶状态。于锂离子二次电池中利用使用了本实施方式的铝合金箔的电极集电体的情况下,导电率不到50% IACS时,使用放电速率(rate)超过5C这样的高电流值时,电池电容低,不优选。另外,1C是指的是:将具有公称电容值电容的电池(cell),以1小时放电完毕的电流值。

[0058] (6) 干燥工序前的强度

[0059] 本实施方式的电极集电体用铝合金箔的干燥工序前的拉伸强度优选为220MPa以上。另外,干燥工序前的0.2%耐力(屈服强度,YS)高是所希望的,优选为200MPa以上。该干燥工序前的拉伸强度不到220MPa或该干燥工序前的0.2%耐力不到200MPa时强度不足,因此由于活性物质涂布时施加的张力,容易产生断裂或破裂。

[0060] 就本实施方式的电极集电体用铝合金箔的干燥工序前的强度(拉伸强度或0.2%耐力)而言,如果以其他进行表示的话是最终冷轧制后的强度(拉伸强度或0.2%耐力)。仅以Fe, Si, Cu, Ti为主要添加元素的铝合金中,使各元素更多地固溶,且使连续铸造时结晶出的金属化合物均一微小地分散,抑制错位的移动,可以得到更高强度。并且在连续铸造法中,比半连续铸造轧制法的冷却速度快,所以被添加的各元素的固溶量变多,加工可固化也得到提高。其结果是,以冷轧制和箔轧制可以使铝合金箔的强度增大。另外,在本说明书中所谓「最终冷轧制后」的意思是最最终的冷轧制之后,即在进行使铝合金箔的物性变化的热处理之前的状态,「箔轧制」也是冷轧制的一种。

[0061] 另外,上述干燥工序前的拉伸强度的上限没有特别限定,不过多为400MPa。另外该干燥工序前的拉伸强度也可以是220,230,240,250,260,270,280,290,300,310,320,330,340,350,400MPa的其中任意的值以上,也可以在任意2个值的范围内。

[0062] 并且,上述干燥工序前的0.2%耐力的上限也没有特别限定,不过多为400MPa。另外该干燥工序前的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中任意的值以上,也可以在任意的2个值的范围内。

[0063] (7) 干燥工序后的强度

[0064] 本实施方式的电极集电体用铝合金箔可以合适地作为正极材来使用,该正极材的制造工序中,为了达到除去活性物质中的溶剂之目的,涂布活性物质糊后具有干燥工序,通常以100~200℃左右的温度进行热处理。

[0065] 一般来讲,该温度范围的热处理中,有时铝合金箔软化机械特性变化,所以热处理后的铝合金箔的机械特性是重要的。由于来自外部的热能,错位被活化变得容易移动,在恢复过程中强度下降。为了防止100~200℃的热处理时恢复过程的强度低下,以铝合金中的固溶元素或微小分散的金属间化合物,可以有效地抑制错位的移动。

[0066] 就本实施方式的电极集电体用铝合金箔的热处理后的强度(拉伸强度或0.2%耐力)而言,连续铸造时过饱和地固溶之Fe的量以及结晶出的微小金属间化合物带来的影响非常大。特别是连续铸造时的冷却速度越快,Fe过饱和地固溶,金属化合物微小地大量结晶,因此错位的移动被阻碍,从而可以维持热处理后的高强度。

[0067] 本实施方式的电极集电体用铝合金箔,如果将上述组成和Fe的固溶量、金属间化合物的大小、个数进行优化的话,就没有特别限制,制造具备铝合金箔、活性物质层的电极材料时的强度,优选为干燥工序后的拉伸强度为220MPa以上。形成活性物质层时的涂布时干燥工序是100~200℃,干燥工序的温度范围根据使用的活性物质糊等条件进行适宜地调整,在本实施方式中采用200℃下15分钟的条件,优化拉伸强度。并且上述干燥工序后的0.2%耐力大也是所期望的,优选为200MPa以上。因为上述干燥工序后的拉伸强度不到220MPa或上述干燥工序后的0.2%耐力不到200MPa时,干燥工序后的压缩加工时铝合金箔容易变形,加压后卷绕时容易产生褶皱或弯曲,有时性能不足够。

[0068] 另外本实施方式中,在实施的条件中更加细化,定义为低温长时间,中温中时间,高温短时间,即100℃下24小时,150℃下3小时,200℃下15分钟,进一步优选为以上任意一种进行热处理干燥工序后的拉伸强度均为220MPa以上。另外所期望的是,在进行了100℃下24小时,150℃下3小时,200℃下15分钟的任意一种热处理的情况下上述干燥工序后的0.2%耐力大,进一步优选为200MPa以上。这样,以低温长时间,中温中时间,高温短时间的任意一个进行热处理,干燥工序后的拉伸强度为220MPa以上或干燥工序后的0.2%耐力为200MPa以上,可以确实地防止加压工序过程中褶皱的产生。

[0069] 另外,对于上述干燥工序后的拉伸强度的上限没有特别限定,通常多为400MPa。另外,该干燥工序后的拉伸强度也可以是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个值的范围内。

[0070] 并且,上述干燥工序后的0.2%耐力的上限也没有特别不定,通常多为400MPa。另外该干燥工序后的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中任意的值以上,也可以在任意2个值的范围内。

[0071] <电极集电体用铝合金箔的制造方法>

[0072] 本实施方式的电极集电体用铝合金箔的制造方法包括:以连续铸造法制造上述组成的铸造板的工序,以及对该铸造板不进行热处理而进行冷轧制及箔轧制的工序。以该方法可以制造出具有高导电率,并且可以以低成本制造干燥工序前后的强度高的电极集电体用铝合金箔。因此由该方法得到的铝合金箔在压力加工时也难以变形,可以防止活性物质等剥离和剪切时的断裂。其结果是,由该方法得到的铝合金箔适合作为蓄电部件的电极结构体中使用的电极集电体被使用。

[0073] (1)连续铸造

[0074] 以连续铸造法制造上述组成的铸造板的工序包括:制造具有上述组成的铝合金的金属熔液的工序,以及由金属熔液连续铸造轧制,制造铸造板的工序。在代表性的连续铸造

法中,有双辊式连续铸造法或双带式连续铸造法等。就双辊连续铸造轧制法的如下方法:从耐火物制的熔液供给喷嘴向2个相对置的经水冷的辊之间供给铝合金熔液,连续地对薄板进行铸造轧制;在工业上使用3C法或Hunter法(Hunter method)等。双带式连续铸造法是:向上下相对的被水冷却地旋转带之间供应金属熔液,来自带(belt)面的冷却使金属熔液固化,连续地铸造轧制出薄板的制造方法。

[0075] 本实施方式中,可以以双辊连续铸造法以及双带式连续铸造法中的任意一个,不限定为特定的制造方法。另外双辊连续铸造法因为比双带式铸造法冷却速度快,结晶出的金属间化合物微小,所以可以得到更高性能的铝合金箔。以下作为连续铸造法的一个例子,说明双辊连续铸造法的制造方法。

[0076] 将含有上述组成范围的Fe, Si, Cu的铝合金熔液制成金属熔液,送到保持炉中保持。此后,对于金属熔液以脱气槽进行公知的脱气处理,以及通过过滤器以除去铸造夹杂物后,在经水冷的辊部凝固被轧制。Ti作为晶粒细化剂,以Al-Ti母合金, Al-Ti-B母合金等形态被添加到金属熔液中。另外作为上述母合金的添加方法,可以是例如向保持炉内以饼块状(Waffle Bulk)添加,在脱气处理前后或通过过滤器前后以棒(rod)状等添加。本实施方式中可以上述任意一种添加方法均可以将连续铸造后的铸造板的结晶粒细微化,所以可以防止铸造板的板裂,提高冷轧制及箔轧制时的轧制性。

[0077] 双辊连续铸造法铸造时的金属熔液温度优选为680~800℃的范围。金属熔液的温度是位于紧靠于熔液供给喷嘴的前方之顶侧箱体(Headbox)的温度。金属熔液的温度比680℃低时,熔液供给喷嘴中形成金属间化合物,它们混入到板状铸块中,成为冷轧制时的板裂缝的原因。金属熔液温度超过800℃的话,铸造时在辊之间铝合金熔液固化不充分,有时得不到正常的铸造板。以连续铸造法制造铸造板的板厚,优选为20mm以下。板厚超过20mm的话,连续铸造时的凝固速度变慢,结晶的金属间化合物粗大,有利于分散强化的微小的金属间化合物减少,是不优选的。

[0078] (2)连续铸造后的冷轧制及箔轧制

[0079] 接着以上述连续铸造法制得的铸造板,按照冷轧制和箔轧制的顺序进行,可以得到所希望的铝合金箔。此时优选的是,冷轧制的各工序之间不进行热处理。进行热处理的话,连续铸造时过饱和地固溶的Fe的一部分析出,所以强度及干燥工序后的强度下降,不优选。另外,对于冷轧制及箔轧制的实施方法,没有特别限定。与对于以半连续铸造法或连续铸造法制得的铸造板进行热处理之现有技术中的制造方法不同,在该制造方法中连续铸造后仅进行冷轧制和箔轧制,可以大大降低制造成本。

[0080] <电极集电体以及电极结构体>

[0081] 本实施方式的电极集电体具备上述电极集电体用铝合金箔。本实施方式的电极集电体的至少在一面上形成活性物质层或形成电极材料层,由此可以得到本实施方式的电极结构体。就形成电极材料层的蓄电部件用的电极结构体而言,使用该电极结构体、隔离部(separator)、非水电解质溶液制造非水电解质电池用(例如制造锂离子二次电池用)的电极结构体(包含电池用部件)。在本实施方式的非水电解质电池用电极结构体及非水电解质电池电极集电体以外的部件,可以采用公知的非水电池用部件。

[0082] 在此,形成于本实施方式的电极结构体之活性物质层,用于非水电解质电池,这个方案也是可以的。例如,制造正极结构体时,于使用本实施方式的电极集电体用铝合金箔的

集电体涂布糊,并使糊干燥,可以得到正极结构体,该糊是:使用 LiCoO_2 , LiMnO_4 , LiNiO_2 等作为活性物质,使用乙炔黑等炭黑作为导电材,将这些分散于粘合剂(Binder)PVDF或水分散型PTFE中,制得糊。

[0083] 为负极的电极结构体时,于本实施方式的电极集电体用铝合金箔涂布糊作为形成活性物质用的材料,并使糊干燥,可以得到负极结构体,该糊是:使用活性物质例如黑铅,石墨,中间相炭微珠等,将它们分散于CMC(羧甲基纤维素)后,与粘合剂SBR(苯乙烯丁二烯橡胶)混合而得到的糊。

[0084] 以上参照附图对于本发明的实施方式进行了说明,不过这些仅是本发明的示例,也可以采用上述以外的各种结构。

[0085] **【实施方式】**

[0086] 以下以实施方式进一步说明本发明,不过本发明不受其限定。

[0087] <铝合金箔的制造方法>

[0088] 关于实施方式1~10,将如表1所示组成的铝合金熔液以双辊连续铸造法制得厚8mm的铸造板。以连续铸造制得的铸造板,在中间的工序中不进行热处理,而进行冷轧制和箔轧制得到箔厚 $15\mu\text{m}$ 的铝合金箔。

[0089] 关于比较例11~16,也与实施例同样地按照表1所示的条件,以双辊连续铸造法制得箔厚 $15\mu\text{m}$ 的铝合金箔。在比较例17中,将连续铸造后的8mm的铸造板冷轧制到3.0mm,以 450°C 进行10小时的中间退火。此后,按顺序进行冷轧制和箔轧制,得到箔厚 $15\mu\text{m}$ 的铝合金箔。

[0090] 关于比较例19,20,以现有技术中的制造方法即半连续铸造法铸造厚500mm的铸块。此后,以 500°C 进行1小时的均质化处理后,进行热轧制,制得厚4mm的铸造板。此后进行冷轧制至0.8mm,以分批装料炉(Batch furnace)在 350°C 下进行4小时的中间退火。中间退火后,连续进行冷轧制和箔轧制,得到箔厚 $15\mu\text{m}$ 的铝合金箔。

[0091] **【表1】**

[0092]

| | No. | 铸造方法 | 化学成分 (mass.%) | | | | | 连续铸造后的 热处理条件 | 箔厚 (μm) |
|-----|-----|------------------|---------------|------|--------|-------|-----------------|-----------------|-------------------------|
| | | | Si | Fe | Cu | Ti | Al 和 不可避免的杂质 | | |
| 实施例 | 1 | 双辊式 连续铸 造法 | 0.04 | 1.29 | 0.010 | 0.006 | 剩余 | 无 | 15 |
| | 2 | | 0.07 | 1.46 | 0.04 | 0.014 | 剩余 | 无 | 15 |
| | 3 | | 0.12 | 1.79 | 0.07 | 0.022 | 剩余 | 无 | 15 |
| | 4 | | 0.05 | 1.18 | 0.12 | 0.19 | 剩余 | 无 | 15 |
| | 5 | | 0.01 | 1.33 | 0.15 | 0.027 | 剩余 | 无 | 15 |
| | 6 | | 0.04 | 1.04 | 0.04 | 0.009 | 剩余 | 无 | 15 |
| | 7 | | 0.02 | 1.64 | 0.0002 | 0.032 | 剩余 | 无 | 15 |
| | 8 | | 0.19 | 1.55 | 0.03 | 0.066 | 剩余 | 无 | 15 |
| | 9 | | 0.14 | 1.98 | 0.08 | 0.041 | 剩余 | 无 | 15 |
| | 10 | | 0.12 | 1.24 | 0.19 | 0.11 | 剩余 | 无 | 15 |
| 比较例 | 11 | 双辊式 连续铸 造法 | 0.36 | 1.19 | 0.0015 | 0.015 | 剩余 | 无 | 15 |
| | 12 | | 0.04 | 0.69 | 0.0011 | 0.011 | 剩余 | 无 | 15 |
| | 13 | | 0.16 | 2.71 | 0.16 | 0.058 | 剩余 | 无 | 15 |
| | 14 | | 0.04 | 1.18 | 0.38 | 0.014 | 剩余 | 无 | 15 |
| | 15 | | 0.05 | 1.21 | 0.04 | 0.002 | 剩余 | 无 | 15 |
| | 16 | | 0.06 | 1.15 | 0.02 | 0.41 | 剩余 | 无 | 15 |
| | 17 | | 0.05 | 1.12 | 0.02 | 0.031 | 剩余 | 450°C × 10h | 15 |
| | 18 | | 半连续 | 0.04 | 1.06 | 0.03 | 0.016 | 剩余 | 均质化处理 500°C × 1h |
| | 19 | 铸造法 | 0.09 | 1.58 | 0.04 | 0.018 | 剩余 | 中间退火 350°C × 4h | 15 |

[0093] 接着,以各铝合金箔制造锂离子二次电池的正极材。于LiCoO₂为主要成分的活性物质添加粘合剂PVDF作为正极浆料(Positive electrode slurry)。将正极浆料涂布于宽30mm的上述铝合金箔之两面,以100°C下24小时,150°C下3小时,200°C下15分钟的3种条件进行热处理,干燥后,以辊压机进行压缩加工,使活性物质的密度增加。

[0094] 对于制得的各个铝合金箔的拉伸强度,0.2%耐力,导电率,金属间化合物的个数,箔轧制时断裂产生的次数,针孔个数,100°C下进行24小时热处理后的拉伸强度和0.2%耐力,150°C下进行3小时热处理后的拉伸强度和0.2%耐力,200°C下进行15分钟热处理后的拉伸强度和0.2%耐力,按照如下基准检测,进行评估。其结果如表2所示。并且对于各正极材料,以如下基准进行评估活性物质涂布工序中断裂产生的有无,活性物质剥离的有无。结果如表3所示。

[0095] <拉伸强度及0.2%耐力>

[0096] 以岛津制作所制造的内向(instron)型拉伸试验机AG-10kNX检测以轧制方向切出的铝合金箔的拉伸强度。

[0097] 测量条件是,试验片大小为10mm×100mm,夹头间距离是50mm,横头速度是10mm/分钟。另外,针对假设为干燥工序,进行100°C下24小时,150°C下3小时,200°C下15分钟的热处

理后的铝合金箔,以轧制方向切出,同上所述检测拉伸强度。并且由应力/应变曲线求得0.2%耐力。

[0098] <Fe固溶量>

[0099] 就Fe的固溶量而言,将铝合金箔1.0g和苯酚50mL在约200℃下加热分解,添加固化防止剂苯甲醇100mL后,将金属间化合物过滤分离,以ICP发光分析法检测滤液。

[0100] <导电率>

[0101] 就导电率而言,以四端子法测量电比阻抗值(specific electrical resistance value),换算为导电率。

[0102] <金属间化合物的个数>

[0103] 金属间化合物的个数以扫描型电子显微镜(SEM)检测铝合金箔表面而得。将铝合金箔的表面以电解研磨制成镜面状态后,以1000倍30视野观察背散射电子图像,以图像解析装置对金属间化合物的个数进行定量。

[0104] 此后,将各个金属间化合物的面积按照正圆进行换算,得到的直径定义为当量圆直径。

[0105] <在活性物质涂布工序中断裂产生的有无>

[0106] 对在活性物质涂布工序中布涂的正极材上是否产生断裂,以目测进行观察。没有产生断裂的为合格,产生断裂的为不合格。

[0107] <活性物质剥离的有无>

[0108] 对于活性物质剥离的有无,以目测进行观察。不产生剥离时为合格,即使部分产生剥离也为不合格。

[0109] 【表2】

[0110]

| 铝合金箔 | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|---------------|-----------------|----------------|---------------------|---|-------------------|--------------------|-----------------|-------------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----|
| No. | 未经加工的箔的强度 | | 导电率 (%IACS) | Fe 固溶 量 (ppm) | 金属间化 合物个数 ($\times 10^6$ 个 /mm ²) | 箔轧制 时断裂 的产生 | 干燥工序的热处理条件 | | | | | | |
| | | | | | | | 100°C下 24小时 的加热 | | 150°C下 3小时 的加热 | | 200°C下 15分钟 的加热 | | |
| | 拉伸强度 (MPa) | 0.2%耐力 (MPa) | | | | | 拉伸强度 (MPa) | 0.2%耐力 (MPa) | 拉伸强度 (MPa) | 0.2%耐力 (MPa) | 拉伸强度 (MPa) | 0.2%耐力 (MPa) | |
| 实 施 例 | 1 | 249 | 208 | 54.8 | 428 | 1.2 | 无 | 261 | 218 | 264 | 222 | 259 | 223 |
| | 2 | 276 | 233 | 53.7 | 598 | 1.4 | 无 | 297 | 254 | 295 | 253 | 299 | 251 |
| | 3 | 297 | 255 | 52.6 | 702 | 1.6 | 无 | 312 | 271 | 319 | 280 | 317 | 276 |
| | 4 | 265 | 233 | 55.2 | 401 | 1.1 | 无 | 281 | 242 | 283 | 245 | 286 | 247 |
| | 5 | 288 | 243 | 54.3 | 455 | 1.3 | 无 | 302 | 254 | 297 | 251 | 299 | 253 |
| | 6 | 242 | 200 | 55.7 | 306 | 1.0 | 无 | 248 | 207 | 246 | 205 | 244 | 204 |
| | 7 | 281 | 240 | 53.5 | 665 | 1.5 | 无 | 287 | 247 | 285 | 248 | 284 | 243 |
| | 8 | 295 | 245 | 54.2 | 487 | 1.0 | 无 | 301 | 250 | 303 | 252 | 305 | 255 |
| | 9 | 335 | 296 | 50.7 | 921 | 1.8 | 无 | 351 | 312 | 358 | 317 | 356 | 314 |
| | 10 | 317 | 272 | 54.1 | 459 | 1.2 | 无 | 324 | 281 | 327 | 285 | 328 | 283 |
| 比 较 例 | 11 | 235 | 198 | 55.9 | 234 | 0.7 | 无 | 226 | 184 | 215 | 182 | 211 | 178 |
| | 12 | 213 | 172 | 56.3 | 211 | 0.5 | 无 | 201 | 158 | 198 | 154 | 193 | 151 |
| | 13 | 356 | 321 | 48.2 | 1159 | 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 | 无 | 195 | 156 | 191 | 152 | 187 | 146 |
| | 18 | 176 | 143 | 59.3 | 33 | 0.3 | 无 | 152 | 133 | 145 | 121 | 134 | 112 |
| | 19 | 198 | 162 | 58.6 | 25 | 0.4 | 无 | 163 | 140 | 156 | 131 | 142 | 121 |

[0111] 【表3】

| | | 正极材料 | | | | | | |
|--------|-----|----------------|-----------|----------------|-----------|----------------|-----------|---|
| | | 干燥工序的热处理条件 | | | | | | |
| | | 100℃下 24 小时的加热 | | 150℃下 3 小时的加热 | | 200℃下 15 分钟的加热 | | |
| No. | | 涂布活性物质工序的断裂的产生 | 活性物质剥离的有无 | 涂布活性物质工序的断裂的产生 | 活性物质剥离的有无 | 涂布活性物质工序的断裂的产生 | 活性物质剥离的有无 | |
| [0112] | 实施例 | 1 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| | 2 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| | 3 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| | 4 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| | 5 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| | 6 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| | 7 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| | 8 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| | 9 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| | 10 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| 比较例 | 11 | 无 | 无 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 |
| | 12 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 |
| | 13 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| | 14 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| | 15 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| | 16 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| | 17 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 |
| | 18 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 |
| | 19 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 |

[0113] <结果的考察>

[0114] 从上述实验结果可知如下结论。

[0115] 在实施例1~10中,在活性物质涂布工序中没有断裂的产生或活性物质的剥离,导电率高,得到良好的评估结果。

[0116] 在比较例11中,Si的量多,因此微小的金属间化合物的数量少,所以进行150℃下3小时,200℃下15分钟的热处理之后的强度不够,在活性物质涂布工序中的断裂和活性物质的剥离产生了。

[0117] 在比较例12中,Fe的量少,因此干燥工序前的强度以及进行100℃下24小时,150℃下3小时,200℃下15分钟的干燥工序之后的强度不够,在活性物质涂布工序中的断裂和活性物质的剥离产生了。

[0118] 在比较例13中,Fe的量多,因此针孔也大量产生,箔轧制时的断裂发生了。

[0119] 在比较例14中,Cu的量多,因此加工可固化性过高,箔轧制时的断裂产生了。

[0120] 在比较例15中,添加的Ti的量少,因此铸造板的结晶粒粗大,在冷轧制中发生了板断裂。

[0121] 在比较例16中,添加的Ti的量多,因此粗大的金属间化合物大量形成,在冷轧制中发生了板断裂。

[0122] 在比较例17中,对于连续铸造后的铸造板进行了热处理,因此过饱和地固溶的Fe大量析出,强度以及进行100℃下24小时,150℃下3小时,200℃下15分钟的干燥工序后的强度不够,在活性物质涂布工序中的断裂和活性物质的剥离产生了。

[0123] 在比较例18,19中,因为以半连续铸造法进行制造,Fe的固溶量少,因此未经加工的箔的强度以及进行了100℃下24小时,150℃下3小时,200℃下15分钟的干燥工序之后的强度不够,在活性物质涂布工序中的断裂和活性物质的剥离产生了。

[0124] 以上基于实施例对本发明进行了说明。该实施例只是示例,可以有各种变形例,这些变形例也属于本发明的范围,这是本领域技术人员理解的。