

Si系負極用集電体材料の開発 (Fe-Ni合金箔の脆化挙動調査と対策)

Development of Current Collector Materials for Si-Based Anode
(Investigation of Embrittlement Behavior and Countermeasures Related to Fe-Ni Alloy)

令和6年6月

東洋鋼鋅株式会社

Si系負極用集電体材料の開発 (Fe-Ni合金箔の脆化挙動調査と対策)

吉崎 悠真^{*1}・堀江 慎一郎^{*2}・松重 大輔^{*3}・池内 勇太^{*4}・妹尾 博^{*4}・向井 孝志^{*4}

Development of Current Collector Materials for Si-Based Anode (Investigation of Embrittlement Behavior and Countermeasures Related to Fe-Ni Alloy)

Yuma YOSHIZAKI, Shinichiro HORIE, Daisuke MATSUSHIGE,

Yuta IKEUCHI, Hiroshi SENOH, Takashi MUKAI

Synopsis : In recent years, the electrification of automobiles has been progressing worldwide, and there is an urgent need to improve the performance of rechargeable batteries. However, when high-capacity active materials such as Si-based materials are used, the volume change accompanying charging and discharging is large, and conventional copper foil has caused problems such as the breaking and wrinkling of the current collector.

Therefore, we focused on an Fe-Ni alloy foil obtained by the electrolytic method to make the current collector thinner and stronger. By adjusting the composition of Fe and Ni and adding Mn, we found that the foil could be used as a current collector for Si-based negative electrodes even when made thin.

Key Words : lithium ion battery ; current collector of Si-based anode ; Fe-Ni alloy ; electrolytic deposition process ; suppression heat embrittlement ; thin foil

1. 緒言

近年、環境規制を背景に、世界的に自動車の電動化 (EV, PHV, HV 等) が進展している。これに伴い、車載用電池の需要が高まっており、リチウムイオン二次電池 (LIB) の高容量化や次世代電池の開発が急務となっている。電池市場が拡大傾向となる中で、Si (シリコン) や SiO (酸化シリコン) などの Si 系活物質を使用して、現行 LIB の高容量化を進める動きや、固体電解質と組み合わせた全固体電池の開発が進んでいる¹⁾。電池の高容量化を図る手段として、①電極当たりの活物質比率を高めるために集電体を薄膜化すること、②高容量の活物質を導入すること等が知られている。例えば、高容量の活物質として、Si を用いた場合、現行の活物質である黒鉛と比較して、約 10 倍の容量が期待される¹⁾。しかし、充放電に伴う活物質の体積変化が大きく (300% 以上)、従来のポリフッ化ビニリデン (PVdF) 系やスチレンブタジエンゴム (SBR) 系などのバインダーでは結着力が不十分で、安定したサ

イクル特性が得られない。この対策として、アクリル系やポリイミド (PI) 系などの高強度且つ高結着性を有するバインダーの適用が検討されている²⁾。しかしそれでも、高目付電極である場合や、繰り返しの充放電を行うと、集電体にも大きな応力を生じさせるため、シワや亀裂、千切れなどが発生しやすい等の課題が残されている。例えば、Cu 箔上に、Si と PI バインダーからなる合材層を設けた負極では、Fig.1 に示されるように、充放電後にシワが発生

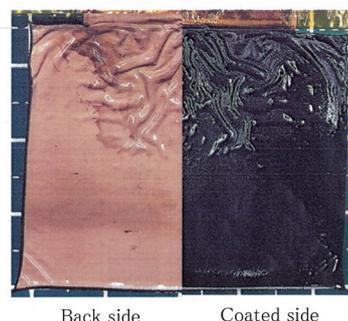


Fig.1 Appearance of copper foil (10 μ m) current collector after charge-discharge in a half cell made of 100%SiO and lithium metal.

* 1 技術研究所 金属機能材研究部 薄板材料グループ

* 2 技術研究所 金属機能材研究部 薄板材料グループ グループリーダー

* 3 生産技術部 めっき技術グループ グループリーダー

* 4 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門 電池システム研究グループ

することが確認される。そのため、集電体には充放電で破損されないほどの高い強度が求められ、強度の低いCu箔では薄膜化を困難にしていた。他方、電極製造時においては、集電体が薄くて十分な強度を有しないと、スラリーの塗工・乾燥工程中で電極が千切れたり、シワや亀裂の発生原因にもなる。そのため、集電体の薄膜化だけでなく、高強度化も同時に求められており、高強度な金属箔の開発が期待されている。

ところで、LIBの電極において集電体とは化学反応で発生する電子を集める部材であり、一般的に負極用にはCu箔が使用されている。Cu箔は電解箔と圧延箔に大別され、それぞれ長所と短所があるが、高エネルギー密度タイプのLIBにおいては、薄膜化に有利な電解箔が広く使用されている。また、FeやNiは、Cuと同様に電解法で製造することが可能である。

このような背景から、高強度でありながら薄い集電体の実現を目指すべく、電解法で様々なFe-Ni合金箔を試作し、Si系負極の集電体として検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 電解箔の作製方法

サンプルとなる電解箔の製造方法は以下の通りである。まず、目標の厚みとなるように電流密度および通電時間を設定し、酸洗処理を施したTi製の支持体上にめっきを施した。次に支持体上に形成されためっき被膜層を全体的に剥離させ、これを電解箔サンプルとした。Fe-Ni合金箔のめっき浴としては、ニッケルイオン、鉄イオン、マンガンイオンの濃度を適正に調整し、応力緩和剤と錯化剤を所定量添加したものを使用した。

2.2 電池の作製および電池特性評価

Si系活物質としてSiO₂（酸化シリコン）を用いた負極を作製し、以下に示す方法で電池の性能評価を行った。負極は、SiO₂、アセチレンブラック（AB）、気相成長炭素繊維（VGCF）、ポリイミドバインダー（PI）を固形分の組成比が79:2:1:18wt%となるように混練したスラリーを電解箔サンプルに塗工し、ガラスチューブオープンで乾燥（真空雰囲気下300℃12時間）させて作製した。負極の単位面積あたりの可逆容量は3mAh/cm²とした。この負極を4×4cmにカットし、Niリード線（10cm×0.4cm×厚み0.1mm）を負極の一辺に溶接して試験極とした。電池には、作製した試験極と、対極として金属リチウム、セパレーターとしてポリオレフィン系微多孔膜（セルガード製、セルガード#2325）とガラスフィルター（アドバンテック製、GA-100）を重ね合わせたもの、電解液として1M LiPF₆/EC（エチレンカーボネート）:DEC（ジエチルカーボネート）=1:1 vol.にVC（ビニレンカーボネート）を1wt%添加したものをを用いた。電池の外装体として

はアルミラミネートを使用し、これをドライ環境下（露点約-70℃）で、真空密閉することで電池セルを作製した。充放電試験は30℃環境下で充放電試験を実施した。カットオフ電圧0.001～1.0V、0.1C率充放電を2サイクル実施後、0.5C率充放電を繰り返す条件で行った。また、SOC（充電率）として、0～100%（完全放電、満充電）と20～70%（容量規制）の2パターンを実施した。

2.3 試験電極の熱処理温度

塗工プロセスで電極を製造する場合、スラリーに含まれる有機溶媒や水を気化除去するために電極を乾燥することが好ましい。現行のLIBに広く使用される黒鉛負極では、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF）やスチレンブタジエンゴム（SBR）を用い、80～160℃程度で乾燥させることが一般的である。しかし、体積変化が大きいSi系活物質を用いた場合、初回の充電時に生じる大きな体積膨張に耐えられず、集電体から剥離することがある。そこで、結着力と機械強度に優れるポリイミドバインダーの適用が検討されているが、ポリイミドバインダーは脱水反応とイミド化反応のために200～400℃の高温熱処理を要する。そのため、乾燥工程後の電解箔の物性を評価するために、以下の熱処理を行った。真空雰囲気下での均熱温度は300℃/450℃/600℃、均熱時間は12hr、昇温速度は10℃/minとして熱処理を実施した。

2.4 電解箔に含まれる成分分析

2.4.1 鉄（Fe）およびニッケル（Ni）含有率の測定方法

電解箔を硝酸溶液（15%硝酸:30%塩酸=3:1）に溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）により、鉄とニッケルの含有量を測定した。含有率（wt%）は、鉄とニッケルそれぞれの含有量を電解箔全体の重量で除することで算出した。

2.4.2 マンガン（Mn）含有率の測定

電解箔を硝酸溶液に溶解させて、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）により、マンガンの含有量を測定し、電解箔の重量を基にしてマンガンの含有率（wt.ppm）を算出した。

2.5 引張特性評価

JIS Z 2241に準拠した引張試験により、機械的強度（引張強度）を測定した。測定条件は室温（20～25℃）で、引張速度を1mm/minに設定して実施した。試験片は5×100mmの短冊状に加工したものをを用いた。

また、ビデオ式非接触伸び計を用いて標点間の移動距離（変位）を測定し、下記の式から伸びを算出した。

$$(\text{標点間の移動距離 (変位)}) / (\text{原標点間距離}) \times 100$$

2.6 耐折性評価 (MIT 試験)

電解箔の耐折曲げ強さをJIS P 8115:2001 に準拠して測定した。試験条件として、試験速度175cpm, 折り曲げ角度135°, 荷重0.1kgf とし、耐折曲げ強さ測定を行い、電解箔が破断するまでの回数を求めた。チャックの先端Rは0.38mm, 試験片のサイズは15×100mmとした。

3. 結果

3.1 Ni箔およびFe-Ni合金箔の充放電試験

Si系活物質を適用する際にも、負極集電体として使えるようにするために、薄くて高強度な材料の選定を行った。Fig.2に各材料の引張試験結果を示す。Cu箔に比べて、Ni箔やFe-Ni合金箔の方が高強度であることが分かり、Ni箔とFe-Ni合金箔(箔厚み4 μ m)を用いたSiO₂負極の充放電試験(100%SiO₂適用)を実施した。充放電試験後の集電体外観をFig.3に示す。より強度の高いFe-Ni合金箔の方が千切れ度合が小さかったが、Fe-Ni合金箔で検討を進めるため、詳細に千切れの原因を調査することとした。

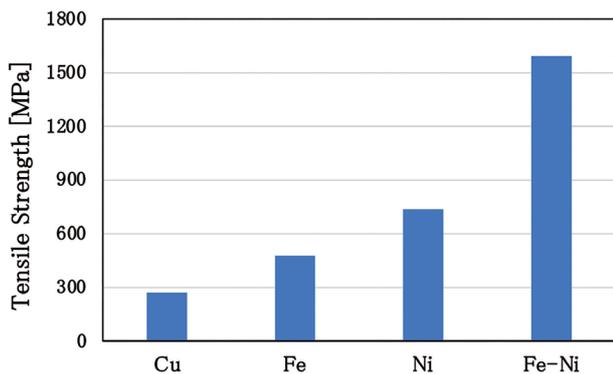


Fig.2 Results of tensile test.

3.2 Fe-Ni合金箔の千切れ原因調査

高強度な材料であるFe-Ni合金箔においても、薄膜化した場合には充放電後に千切れが生じることが観察された。この現象は、電池の製造工程における電極スラリーの乾燥工程が集電体に与える影響に起因していると考えた。そこで、熱による影響を調査した。

Fig.4の(A)に300°Cで、(B)に600°Cでそれぞれ1時間熱処理したFe-80%Ni合金箔の外観写真を示す。600°Cで熱処理した合金箔は脆くなっており、触れるだけで崩れるほどの状態になった。

Fig.5の(A)にCu箔の引張試験結果、(B)にFe-80%Ni合金箔の引張試験結果を示す。Cu箔では、熱処理の温度が高いほど引張強度は低下し、伸び率は増加しており、軟質化しているのに対して、Fe-Ni合金箔では300°C以上で著しい引張強度、伸び率の低下がみられた。上記の結果から、Fe-Ni合金箔は乾燥工程の加熱による脆化が原因で強度が著しく低下し、充放電による活物質の体積膨張収縮に耐えられなくなった結果、千切れた可能性が高いと考えられる。

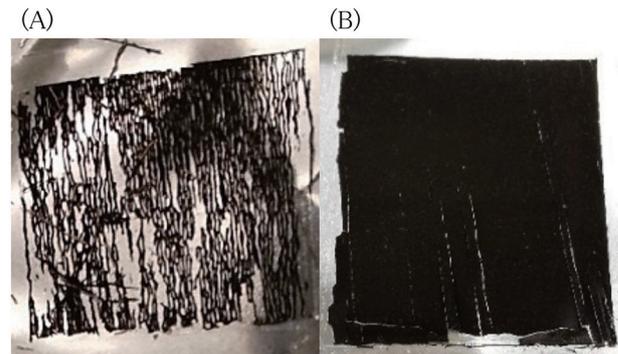


Fig.3 Appearance of (A) Nickel foil (4 μ m) and (B) Fe-Ni alloy foil (4 μ m) current collector after charge-discharge in a half cell made of 100%SiO₂ and lithium metal.

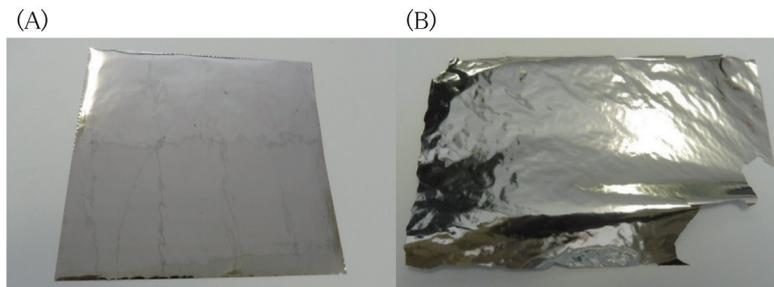


Fig.4 Fe-80%Ni alloy foil after heat treatment for 1 hour at (A) 300°C and (B) 600°C.

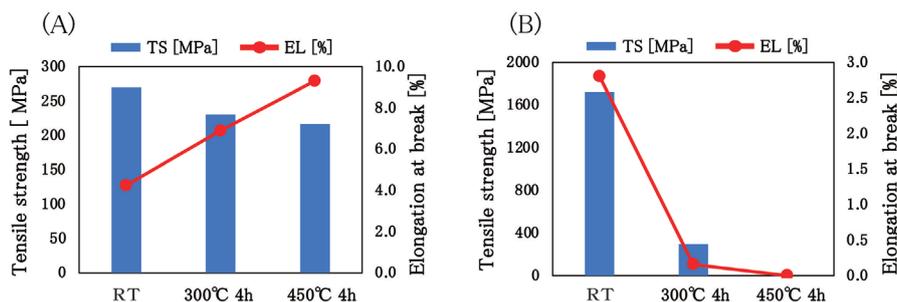


Fig.5 Results of tensile test of (A) Copper foil and (B) Fe-80%Ni alloy foil.

3.3 脆化の原因調査

脆化の原因を調査するため、熱処理したFe-Ni合金箔の断面をエネルギー分散型X線分光分析装置(EDS)で分析した。Fig.6に600℃で1時間熱処理した後のFe-60%Ni合金箔の断面をEDS分析したものを示す。熱処理後の合金箔では赤丸で記した箇所に硫黄(S)が検出されており、結晶粒界に沿って偏析していた。充放電後に合金箔が千切れてしまう原因として、熱処理で硫黄が結晶粒界に凝集・偏析することで粒界脆化したと推測される(硫黄脆化と呼ばれる)。硫黄はめっき皮膜の応力緩和剤であるサッカリンナトリウム(C₇H₄NNaO₃S)に由来した成分であり、この応力緩和剤は合金箔作製に必要不可欠な添加剤である。このため、箔中に硫黄が含まれた状態でも熱処理による脆化を抑制する方法が求められた。

3.4 脆化対策

硫黄脆化を抑制するため、マンガンを追加して硫化マンガンを形成し、粒界への偏析を防ぐことで脆化を抑制する技術が鉄鋼材料分野で広く知られている。そこで、脆化対策としてめっき浴に塩化マンガン4水和物(以下、塩化マンガン)を追加した箔を作製した。Table 1に塩化マンガンをめっき浴に添加した際のFe-Ni合金箔中のマンガン含有率を測定した結果を示す。塩化マンガンの添加量が多いほど箔中のマンガン含有率は増加した。また、ニッケル割合が80%の場合はマンガン含有率が著しく減少した。Fig.7にめっき浴に塩化マンガンを追加していないFe-60%Ni合金箔の充放電後の外観写真及び充放電サイクル特性、Fig.8にめっき浴に塩化マンガン

添加したFe-60%Ni合金箔の充放電後の外観写真及び充放電サイクル特性を示す。塩化マンガン未添加の合金箔は千切れており、わずか数サイクルの内に容量が0となった。塩化マンガン20g/L添加した合金箔は充放電後で千切れておらず、サイクル特性も良好な結果となっていた。マンガン添加により脆化が抑制された原因として、次の2つの要素が考えられる。1つ目の要素として、硫黄(S)との結合力が強いMnを追加することによりMnSを形成させ、Fe中に固溶するS量、すなわち粒界のS量を減少させる作用が働いていると推察される。2つ目の要素として、硫黄は粒界偏析エネルギーが低いため(表面偏析が安定)、粒界結合エネルギーが負になり、表面を作りやすい状態つまり粒界脆化作用を示す。一方、マンガンは粒界結合エネルギーが正になり、粒界強化作用を持つため、マンガンが粒界偏析することで粒界結合エネルギーを増加させるので、硫黄による粒界脆化を抑制していると推察される³⁾。

Fig.9にめっき浴に塩化マンガンを追加していないFe-80%Ni合金箔の充放電後の外観写真及び充放電サイクル特性を示す。Fig.10にめっき浴に塩化マンガン20g/L添加したFe-80%Ni合金箔の充放電後の外観写真及び充放電サイクル特性を示す。Fe-80%Ni合金箔については塩化マンガンが含まれていても千切れていた(目視判断としてFig.9の塩化マンガン未添加のものと比較するとわずかに緩和傾向あり)。ニッケル割合が多くなると千切れが大きくなっていることから、熱処理による脆化は硫黄だけでなく、鉄とニッケルの組成の影響もあると考えられる。

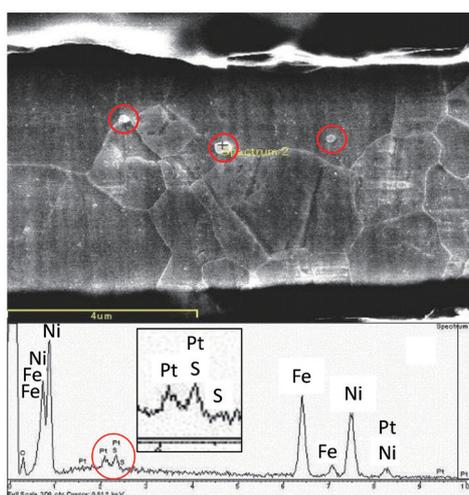


Fig.6 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analysis result of Fe-60%Ni alloy foil after heat treatment for 1 hour at 600°C.

Table 1 Amount of Mn contained in Fe-Ni alloy foil when MnCl₂ was added to the plating solution.

Sample	Amount of MnCl ₂ added [g/L]	Amount of Mn contained in foil [wt.ppm]
Fe-80%Ni	20	90
Fe-70%Ni	20	440
Fe-60%Ni	3	67
Fe-60%Ni	20	390

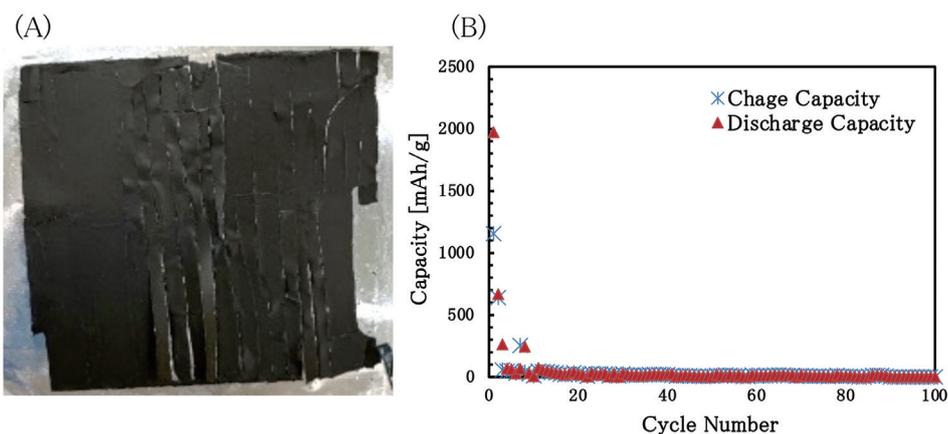


Fig.7 Charge-discharge results obtained from a half-cells made of 100%SiO and lithium-metal on Fe-60%Ni alloy foil ($6 \mu\text{m}$) .
(A) Current collector after test, (B) Cycling performance.

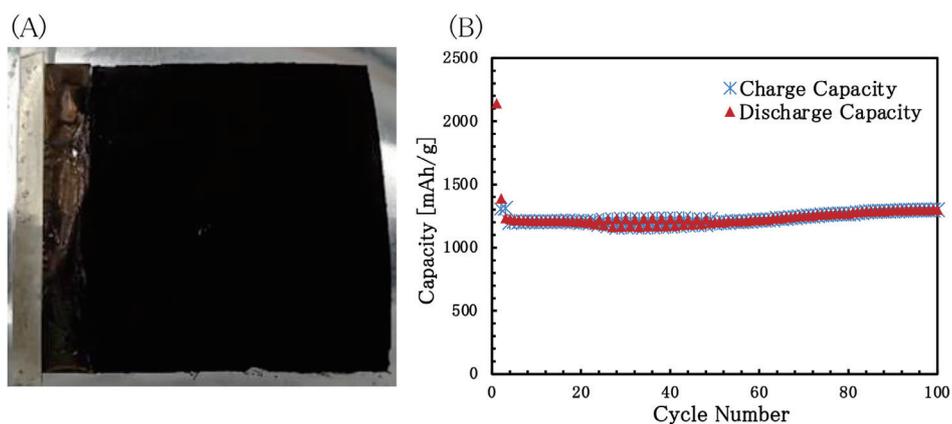


Fig.8 Charge-discharge results obtained from a half-cells made of 100%SiO and lithium-metal on Fe-60%Ni alloy foil ($6 \mu\text{m}$) with 20g/L of MnCl_2 added. (A) Current collector after test, (B) Cycling performance.

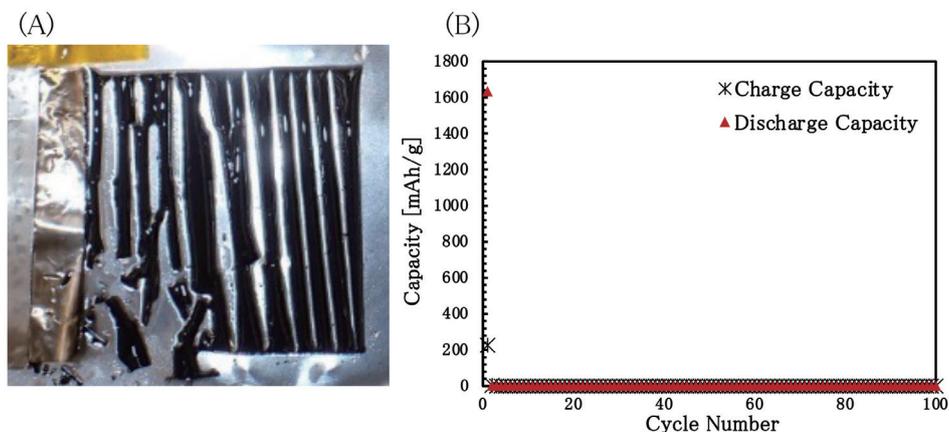


Fig.9 Charge-discharge results obtained from a half-cells made of 100%SiO and lithium-metal on Fe-80%Ni alloy foil ($6 \mu\text{m}$) .
(A) Current collector after test, (B) Cycling performance.

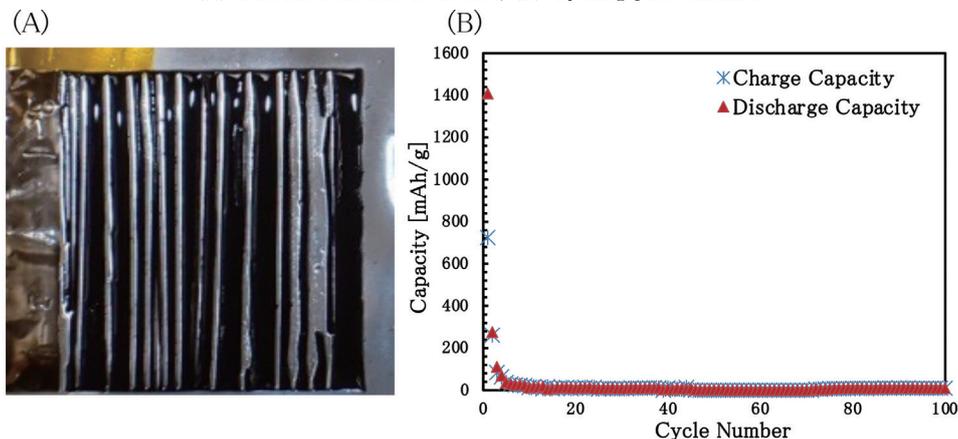


Fig.10 Charge-discharge results obtained from a half-cells made of 100%SiO and lithium-metal on Fe-80%Ni alloy foil ($6 \mu\text{m}$) with 20g/L of MnCl_2 added. (A) Current collector after test, (B) Cycling performance.

3.5 鉄, ニッケル組成の影響

Fig.11 に鉄, ニッケルの組成を変えた合金箔の引張試験結果を示す (塩化マンガンを無添加). Fe-80%Ni 合金箔は熱処理後, 引張強度と伸びが著しく低下した. これに対して, Fe-60%Ni 合金箔やFe-15%Ni 合金箔は熱処理による引張強度の低下は見られず, 伸びに関してはFe-80%Ni 合金箔に比べて低下が抑えられていた. Fe-15%Ni 合金箔については製箔時の残留応力が小さいため, 応力緩和剤であるサッカリンナトリウム添加は不要で, 熱処理による引張強度や伸びの低下が抑えられていたのは, 箔中に硫黄を含有していないためと思われる. 上記より, 熱処理によるFe-Ni 合金箔の脆化には鉄の含有率と箔中に共析した硫黄が影響していることが分かった.

Fig.12, Fig.13 に300°C, 12時間の条件で熱処理したFe-80%Ni 合金箔およびFe-60%Ni 合金箔のFIB 断面観察結果を示す. Fe-60%Ni 合金箔よりもFe-80%Ni 合金箔の方が熱処理後の結晶粒が大きいことが分かった. Fe-80%Ni 合金箔の方が脆化の影響が大きい理由としては, 結晶粒が大きいと粒界面積が小さくなり, 硫黄の粒界偏析による影響を受けやすくなったため, 粒界すべりが生じやすくなったからであると推察される.

3.6 電池評価

次に, めっき浴中への塩化マンガンの添加や鉄とニッケルの組成制御を行ったサンプルで電池評価を行った. Table 2 にSiO₂ を100% 適用した場合の電池評価 (半電池) の結果を示す. 評価基準として, サイクル特性が良好なものを「○」, サイクル特性が不安定なもの (集電体の一部に千切れやシワがあるもの) を「△」, サイクル特性が維持できていないもの (集電体に千切れやシワがあるもの) を「×」としている.

集電体に対してより高負荷となるような条件SOC0-100% で充放電試験を実施した場合, 厚み6μm 以下では純鉄箔や, マンガンを含有しない箔は, いずれも千切れていた. また, ニッケル割合が80% 以上の箔ではマンガン含有するNo.2 (Fe-80%Ni-Mn) でも千切れていた. 一方, No.8 (Fe-60%Ni-Mn) は厚み6μm でも千切れやシワ, 亀裂はなく, サイクル特性も良好な結果となった. 前述したように, マンガン添加による硫黄脆化抑制効果による影響が大きいものと考えられる. また, 電池容量をSOC20-70% に規制した場合は, No.9 (Fe-60%Ni-Mn) の4μm でも上記のような問題は確認されなかったことから, 集電体としての使用が可能であると示唆される.

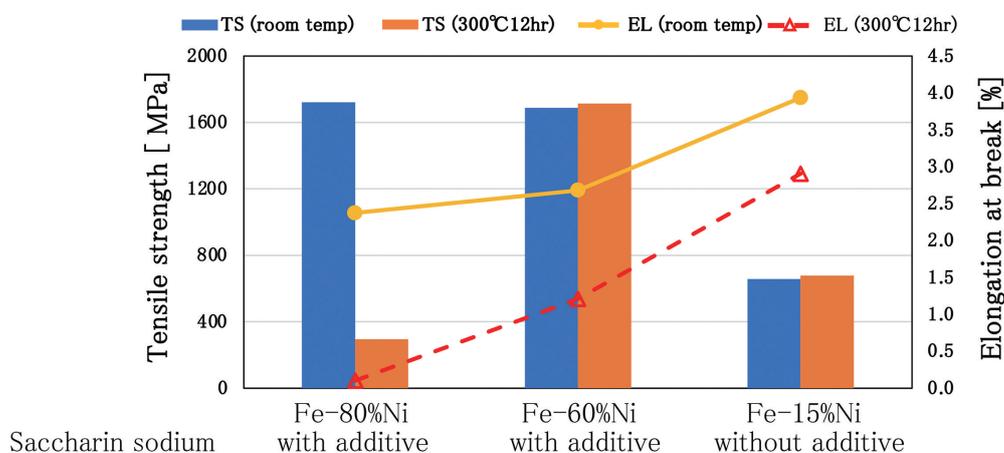


Fig.11 Results of tensile test of Fe-Ni alloy.

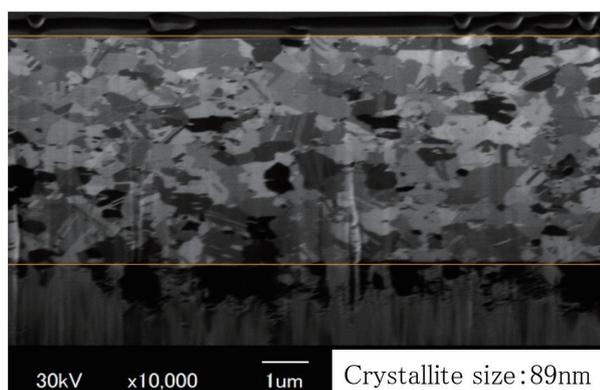


Fig.12 Cross-sectional view of Fe-80%Ni alloy after heat treatment for 12 hours at 300°C.

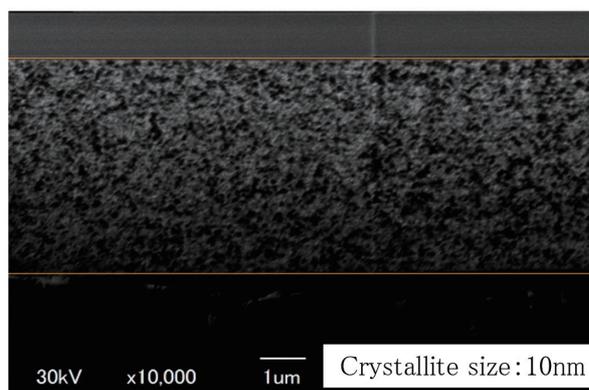


Fig.13 Cross-sectional view of Fe-60%Ni alloy after heat treatment for 12 hours at 300°C.

Table 2 Charge-discharge results obtained from a half-cells made of 100%SiO and lithium-metal.

No.	Sample	Amount of MnCl ₂ added [g/L]	Amount of Mn contained in foil [wt.ppm]	Thickness [μm]	SOC0-100%		SOC20-70%	
					Cycling performance	Current collector after test	Cycling performance	Current collector after test
1	Fe-80%Ni	0	0	6	×	×	-	-
2	Fe-80%Ni	20	90	6	×	×	△	×
3	Fe-70%Ni	0	0	6	-	-	○	×
4	Fe-70%Ni	20	440	6	△	△	-	-
5	Fe-70%Ni	20	440	4	-	-	○	×
6	Fe-60%Ni	0	0	6	△	△	○	○
7	Fe-60%Ni	0	0	4	-	-	○	×
8	Fe-60%Ni	20	390	6	○	○	○	○
9	Fe-60%Ni	20	390	4	△	×	○	○
10	Fe100	0	0	6	×	×	○	△

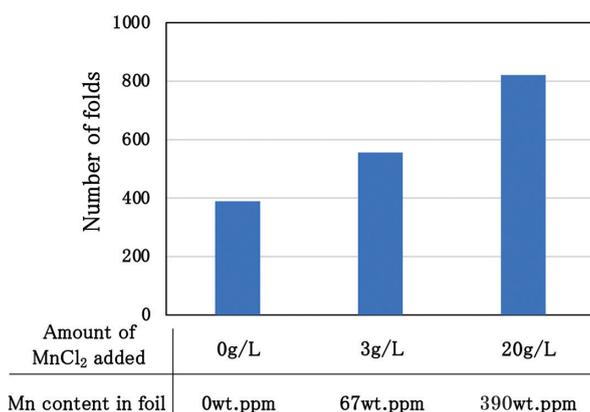


Fig.14 Results of MIT folding endurance test of Fe-60%Ni alloy before heat treatment.

3.7 MIT試験

マンガンを添加することで材料の強靱性が向上することが鋼材の分野では一般的に知られており、電解箔製造時や電池製造時に、箔の強靱性が求められる場合がある。紙、プラスチックフィルム、フレキシブルプリント配線基板等の薄物材料の耐久性を評価する手法に、一定荷重下で試料を繰り返し屈曲させるMIT試験があり、箔の強靱性を疑似的に評価した。

Fig.14に熱処理前のFe-60%Ni合金箔について、マンガン含有率別の耐折回数を示す。マンガン含有率が高くなるにつれて耐折回数は増加した。熱処理前に耐折性が向上した原因として、Fe-Ni合金のような金属間化合物は構成原子の原子半径の違いから、構造内に周期的な応力場を内包すると考えられるが、マンガン添加により、強く歪んだ空孔位置への配置が生じたり、鉄やニッケルとの置き換えが生じたりすることで、内包する応力場の緩和が促進されて結晶構造が安定化することが推察される。

4. 結言

リチウムイオン電池の高容量化を目的として、集電体の薄膜化や高容量活物質の導入が行われている。このため、集電体の強度を向上させることは重要である。そこで、Fe-Ni合金箔に注目したが、充放電後に千切れる場合があった。この千切れが起こる原因を調査し、次世代リチ

ウムイオン電池向けの高容量負極用集電体としての可能性を検討した結果を以下に示す。

i) SiOとポリイミドバインダーを用いた場合、スラリー塗工後に、200℃以上の熱処理が求められる場合がある。集電体としてFe-Ni合金箔を用いる場合で、300℃以上の熱処理を施すと合金箔中の硫黄や、鉄とニッケル比率によっては脆化が起き、箔の強度が著しく低下する(硫黄脆化)。

ii) 硫黄脆化を抑制するためには、めっき浴中へのマンガンの添加と、鉄とニッケルの組成制御が有効であった。特に、ニッケルの割合が50~60%の合金箔中にマンガンを含有させることで、SiO負極の集電体の厚さが6μmでも、SOC0-100%で使用することができた。また、SOC20-70%に制御する場合においては集電体の厚さを4μmにまで薄くしても、充放電で千切れることはなかった。

iii) マンガンを添加していないFe-Ni合金箔と比較したところ、マンガンを添加したものは耐折性が向上していた。マンガン添加による脆化抑制効果以外にも、副次効果として電解箔製造時や電池製造時のハンドリング性が向上することが期待される。

以上の知見より、体積変化が大きい活物質(SiO)を用いた負極用集電体として、高強度なFe-Ni合金箔が優れていることが示唆された。中でも、鉄とニッケルの組成を最

適化し, さらにマンガンを含有させることで, 電池作製時の乾燥工程の熱処理による集電体脆化を抑制できた. 今後, 薄膜集電体としての適用が期待される.

引用文献

- 1) 株式会社富士経済 : 2022 次世代電池関連技術・市場の全貌, (2022).
- 2) 森田晋也 : R&D 神戸製鋼技報, 71 (2021), No.1, 3-7.
- 3) 斉藤誠, 向井孝志 : 電気化学, 91 (2023), No.4, 392-396.