

技術論文

蓄電素子容器用ラミネートステンレス鋼箔“ラミネライト®”の力学特性と加工性

Mechanical and Forming Properties of Laminated Stainless Steel Foil, “LAMINELIGHT™”, for Battery Packaging

茨木 雅 晴*
Masaharu IBARAGI能 勢 幸 一
Koichi NOSE海 野 裕 人
Hiroto UNNO藤 本 直 樹
Naoki FUJIMOTO福 田 将 大
Masahiro FUKUDA

抄 録

ラミネート材料によるソフトパックはヒートシール方式での封止や成形加工が容易であることから、Liイオン2次電池やキャパシタなどの蓄電素子用途の容器として広く普及しているが、強度が低いことが課題となる場合がある。これにラミネートステンレス鋼箔を用いることで、ソフトパックの良い特徴を保ちつつ強度などの力学特性を向上させることが可能であり、また通常のソフトパックでは困難なレーザー溶接によるバリア性の高い封止も可能であり、蓄電素子の性能向上が期待できる。

Abstract

Soft packagings made of laminated materials have been spread widely as packaging of lithium ion batteries because of good properties, for example, eases of heat-sealing and forming process. However, problems have been often caused by their weakness. Laminated stainless steel foil can improve the strength with good properties of soft packaging and also provide a high-barrier sealing by laser welding. It would contribute to improve performance and quality of batteries.

1. 緒 言

リチウムイオン2次電池やキャパシタ等の蓄電素子の容器の種類は大きく3つのタイプに分けられ、ラミネートパウチ(ソフトパック)、円筒缶、角型缶が広く使用されている。その中でもラミネートパウチのソフトパックは、金属基材を樹脂フィルムでラミネートしたものであり、ヒートシール方式での封止や成形加工が容易なために、薄型で大面積の電池容器に向いており、スマートフォンやタブレットの普及に伴って近年はその割合が増えている。

しかしながら、現在主にラミネートパウチに用いられている金属基材であるアルミニウムは水分バリアが目的であり、強度や剛性が低いことから、突き刺しや外力による変形などに弱く、容器としての力学特性には改善の余地が大いにある²⁾。

一方、鉄系材料であるステンレス鋼箔をラミネートパウチの金属基材に用いることで、ソフトパックの良さを保つ

たまま、高強度化させることができる^{3,4)}。高強度化ができれば、弱いソフトパックを守るために現在用いられている外装部品を簡略化もしくは省略することができ、蓄電素子のさらなる軽量化、低コスト化に貢献できる。また、近年、主にモバイル電子機器に用いられる蓄電素子容器用途ではラミネート部材に対する極薄化のニーズが強いが、薄くし過ぎると金属基材にピンホールが発生するリスクが高まってしまう。これについても、アルミニウムと比べステンレス鋼では圧延してもピンホールがでにくい特徴がある⁵⁾。また、特にリチウムイオン2次電池では発火による事故が後を絶たないが、ステンレス鋼に比べアルミニウムはかなり融点が低い(ステンレス鋼は約1500℃、アルミニウムは約660℃で熔融)高温に弱く、また活性な金属であるためテルミット反応による熱暴走のリスクがある。一方、ステンレス鋼ではこのような化学反応を伴う危険は考えづらい。

上述のように、ラミネート基材の金属箔にステンレス鋼

* 先端技術研究所 新材料・界面研究部 主幹研究員 Ph.D. 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

箔を用いることのメリットは多いが、当該用途にステンレス鋼箔を適用する場合、特に極薄の領域では高い作り込み技術が求められる。新日鉄住金マテリアルズ(株)(NSMAT)金属箔カンパニーでは、ステンレス鋼箔の製造、販売を行っており、原材料の調達から圧延加工まで新日鉄住金(株)グループ内で行い、一貫した生産・品質管理体制に強みがある。また優れた圧延技術により、非常に薄くとも高精度で厚みを制御しつつ、高い表面平坦度を実現している。このように極薄ステンレス鋼箔の製造において世界トップの技術を有していることから、ハードディスクドライブのサスペンション用途では圧倒的な世界シェアを誇っている。今後もデバイスの薄化に伴い搭載する電池部材の薄肉化が進められることが見込まれているが、NSMATのステンレス鋼箔はこのような観点から、ラミネートパウチの基材となる金属箔に最も適した材料であると言える。

ここでは、ラミネートステンレス鋼箔の優れた力学特性と加工性について述べる。力学特性では、ヤング率と強度が高いステンレス鋼箔をソフトパックとして用いることによるメリットを、加工性では、自由度の高い成形性とそれを実現するための金属組織制御、及び水分の浸入を極限まで低減させた溶接封止による画期的なラミネートパウチについて述べる。

2. 力学特性について

2.1 シミュレーション計算による内圧上昇時の容器の変形挙動解析

ステンレス鋼とアルミニウムのヤング率と引張り強度は、それぞれ約 200kN/mm^2 と約 70kN/mm^2 、 800MPa と 200MPa であり⁹⁾、ステンレス鋼の方がいずれも約3~4倍大きいことから、ラミネート基材の金属箔にステンレス鋼を用いることで、主に容器の強度向上や変形のしづらさといった優れた力学特性をソフトパックに付与することがで

き、蓄電素子の作動安定性や安全性の向上に貢献することが可能である⁴⁾。

ステンレス鋼箔及びアルミニウム箔の厚みを $50\mu\text{m}$ 、ヒートシール樹脂(ポリプロピレン:PP)の厚みを $60\mu\text{m}$ に設定し、縦×横×厚みが $35\text{mm}\times 45\text{mm}\times 5\text{mm}$ の形状で 10mm 幅のヒートシール樹脂により密閉された蓄電素子ケースをモデルとし、その内圧が 0.3kg/cm^2 上昇した際のケースの膨らみ及びヒートシール樹脂にかかる応力の分布について、Marc プログラムのFEM解析によるシミュレーション計算を行った⁴⁾。

図1に本計算のケースの初期形状を、図2に内圧が上昇した際のケースの膨らみと応力分布をそれぞれ示す。内圧が上昇した際のケースの膨らみ量はステンレス鋼箔が約 $+2.6\text{mm}$ 、アルミニウム箔では $+7.5\text{mm}$ であった。これは、ステンレス鋼とアルミニウムのヤング率が3倍程度異なることから、同じ圧力が加えられたときの変形量においてステンレス鋼の方が小さくなることは容易に理解できる。また内圧上昇時のヒートシール樹脂にかかる最大応力の大きさはステンレス鋼箔が 22.6N/mm^2 、アルミニウム箔が 56.5N/mm^2 であった。これは、膨らみの変形が大きいアルミニウム箔ではヒートシール部分が波状に変形しやすく、その部位での応力集中が顕著であるためと考えられる。

次に、より実際の蓄電素子の使用環境に近いケースの上下を拘束した条件、すなわち内圧が上昇しても電池ケースの上面底面が膨らまない条件で、内圧が 0.5kg/cm^2 上昇した際のヒートシール樹脂にかかる応力の分布をシミュレーション計算した結果を図3に示す⁴⁾。このときのヒートシール樹脂にかかる最大応力の大きさはステンレス鋼箔が 4.0N/mm^2 、アルミニウム箔が 6.5N/mm^2 であった。図2のように電池ケースが自由膨張する場合に比べて最大応力が小さいのは、ケースの上下が拘束されることで変形量が自由膨張と比べて著しく減少し、応力集中が起こりづらくなる

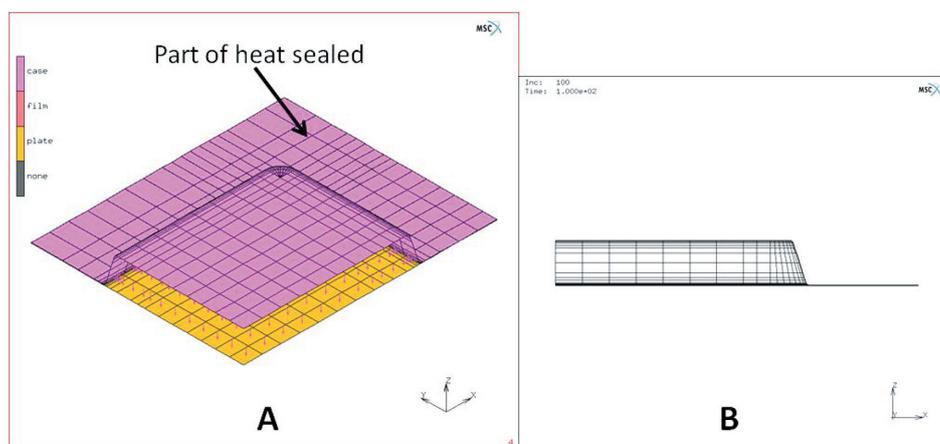


図1 シミュレーション計算に用いた電池ケースのモデル図
(A) モデルとしたケースの断面図, (B) 真横からケースを見た図

Model battery pack used for the deformation simulation

(A) Cross sectional view of the model battery pack divided into four. The edge of the pack is heat sealed, (B) Side view of the model pack

ためであると考えられる。ここで注目したいのは、ケースの上下が拘束されたとしても、内圧が上昇してケースの側

面が図4のように膨らんで材料に内部応力が発生してヒートシール部に歪みが発生するため、例えば、柔らかいソ

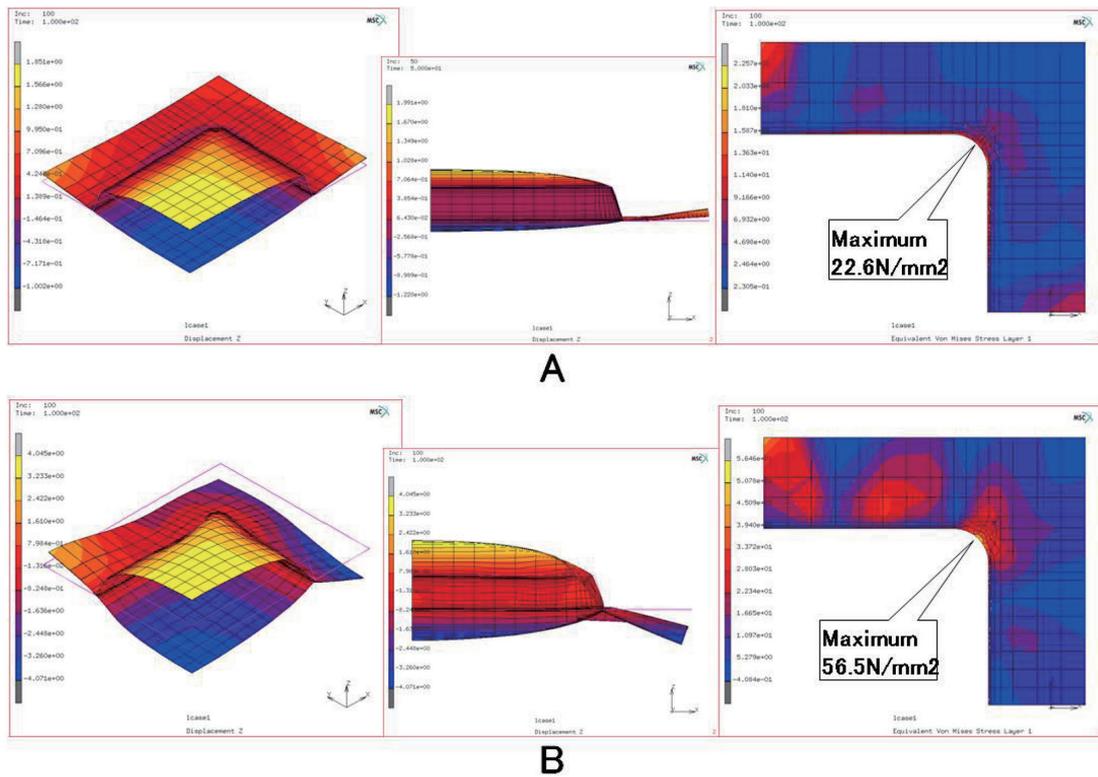


図2 電池ケースのモデルの変形状況とヒートシール樹脂にかかるミーゼス応力分布のプロファイルと最大値
(A) ステンレス鋼箔での計算結果, (B) アルミニウム箔での計算結果
Deformation of model battery packs and the von Mises stress profiles for heat sealing resin
(A) Stainless steel foil (50 μ m), (B) Aluminum foil (50 μ m)

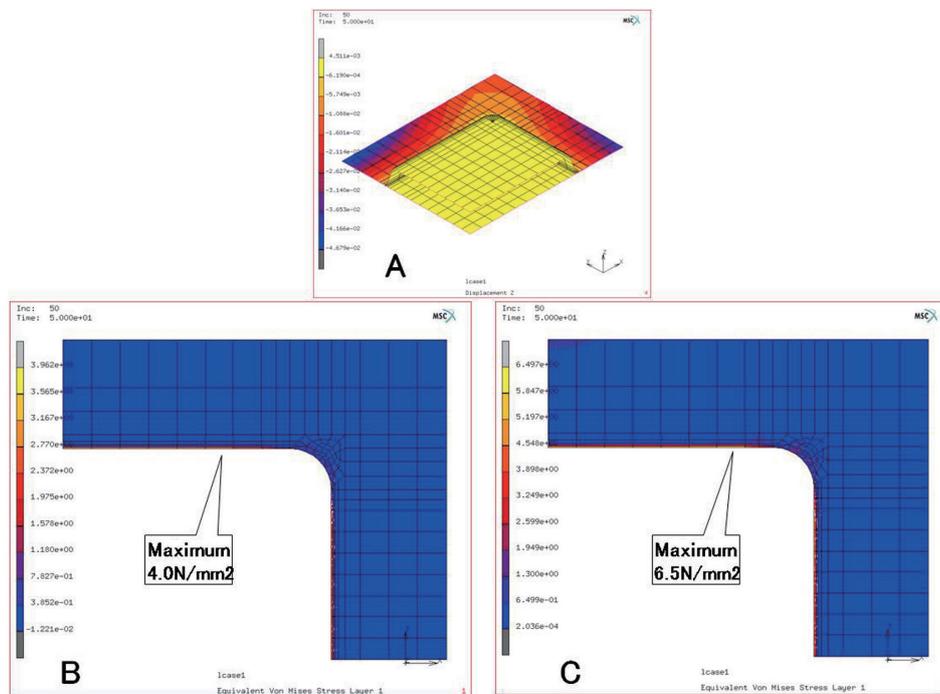


図3 上下拘束条件下でのシミュレーション計算におけるヒートシール樹脂にかかるミーゼス応力分布のプロファイルと最大値
(A) 上下拘束条件下での変形状況, (B) ステンレス鋼箔でのミーゼス応力分布, (C) アルミニウム箔でのミーゼス応力分布
von Mises stress profiles for heat sealing resin under a confinement of the top and the bottom sides
(A) Deformation of a model battery pack under the confinement, (B) von Mises stress profile for heat sealing resin of Stainless steel foil (50 μ m), (C) Aluminum foil (50 μ m)

フトパックの蓄電素子ケースを積層して強固な箱や外装材で覆って拘束した場合においても、ケースそのものの強度の低さを完全にはカバーできないという点である。

2.2 負圧下でのソフトパックの実際の膨張

表1の材料を用い、プレス成形にて縦×横×厚みが30mm×40mm×5mmの蓄電素子ケース形状に加工し、これと無加工な平板とを大気中で190℃、5mm幅でヒートシールして、それぞれの材料による密閉ケースを作製した。これらのケースを真空デシケーター内に入れてデシケーター内部を脱気し、ケース周囲の圧力が大気圧から低下、すな

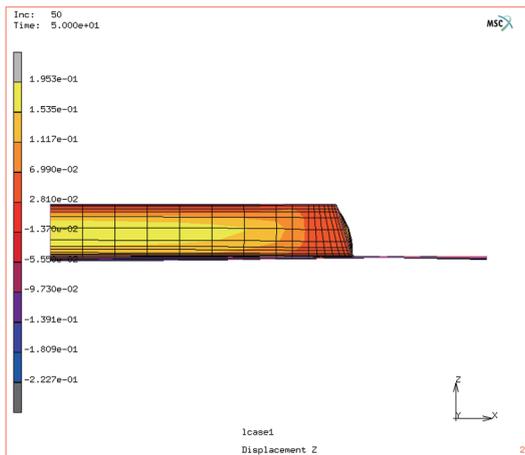


図4 上下拘束条件下でのシミュレーション計算において、Al箔の電池ケース側面が初期状態と比べて膨らんでいる様子

Deformation of the side wall of a pack of aluminum foil under a confinement of the top and the bottom sides
Side wall was swollen by high internal pressure compared with initial condition of the pack.

わちケースの内圧を外圧よりも大きくさせた際の容器の膨らみを目視にて観察した⁴⁾。この実験の様子を図5に示す。脱気前後でデシケーター内の圧力はほぼ0.1MPa程度低下していることがゲージから読み取れ、サンプルとともに設置した少量空気を入れて封止したポリ袋が膨らんでいることから、デシケーター内が確実に負圧になっていることが判る。

図5より、No.1は2~3mm程度膨らみ、No.2では膨らみや変形はほぼなく、No.3では変形が大きい上に膨らみ量も10mm以上という結果であった。このことから、ラミネートステンレス鋼箔で作製したケースの方がアルミラミネートフィルムのものよりも総じて膨らみが小さく、変形が少ないことが判る。この傾向は内圧が外圧より高い場合にステンレス鋼箔は変形が小さいというシミュレーション計算の結果とも一致する。

2.3 耐突き刺し性

厚みの異なるステンレス鋼箔(SUS304BA)とアルミニウム箔に、直径1mm、先端半径0.5mmの鉄製の針を垂直に当てて荷重をかけ、材料を貫通したときの荷重を突き刺し強さ(N)として測定(JIS Z 1707に準拠)した結果を図6に

表1 材料の種類と構成厚み
Components of samples: materials and thickness

No.	Metal foil (thickness: μm)	Inner film Heat seal resin (thickness: μm)	Outer film (thickness: μm)
1	Stainless steel (50)	PP (50)	PET (12)
2	Stainless steel (100)	PP (50)	PET (12)
3	Aluminum (40)	PP (40)	Nylon (25)

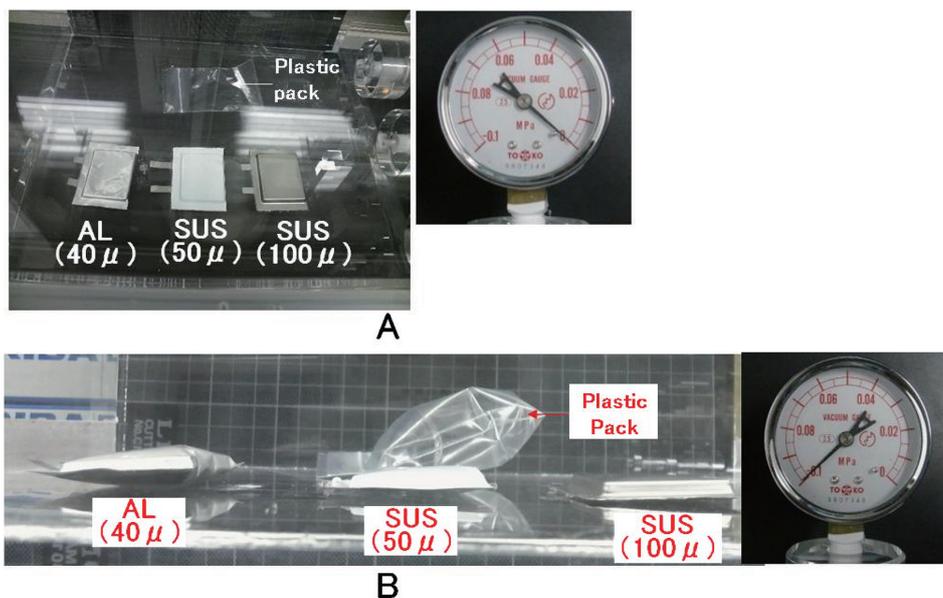


図5 真空デシケーター内の負圧下での電池ケース膨張の様子 左からAl箔(40 μm)、ステンレス鋼箔(50 μm と100 μm)
(A)脱気前、(B)脱気後

Swelling of packs under a vacuum condition Left to right: Aluminum foil (40 μm), Stainless steel foil (50 μm and 100 μm)
(A) Before vacuuming, (B) Under a vacuum condition

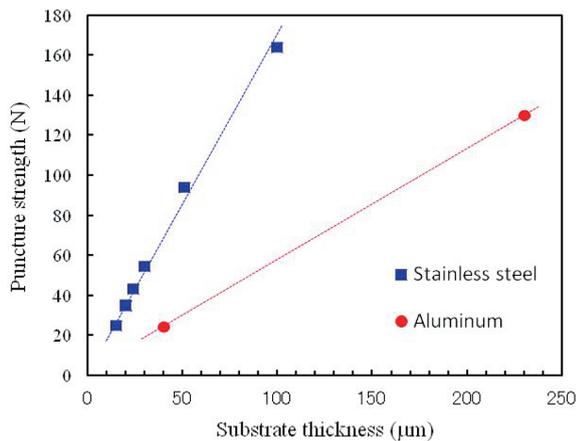


図6 ステンレス鋼箔とアルミニウムの耐突き刺し強さ
Puncture strength of stainless steel foil and aluminum

示す。金属箔の片面にはアウターフィルム（ステンレス鋼箔ではポリエチレンテレフタレート（PET）、アルミニウム箔ではナイロン）、反対面にポリプロピレンフィルム（PP）がラミネートされており、フィルム厚みはそれぞれ15～30 μm 程度である。ただし、厚みが235 μm のアルミニウムのプロットについては、両面にラミネートフィルムがなく、先端半径0.1mmの針で測定した厚み40 μm と235 μm のデータから外挿した参考数値である。

ステンレス鋼、アルミニウムとも、厚みの増大とともに耐突き刺し強さは増大するが、その増加割合は大きく異なり、ステンレス鋼の方がアルミニウムよりも3～4倍は高い強度を有していることが判る。これは、強度に関わるヤング率やビッカース硬さといった力学特性において、ステンレス鋼がアルミニウムよりもそれぞれ概ね3倍かそれ以上高いことから、リーズナブルな結果であると言える。

3. 加工性について

3.1 プレス加工性

ラミネートステンレス鋼箔は図7に示すように、アルミラミネートフィルムと同様にプレス成形でき、様々な形状の蓄電素子ケースを作製可能である⁴⁾。ステンレス鋼をプレス成形する場合は加工油を材料表面に塗布することが多いが、ラミネートステンレス鋼箔では、フィルムが潤滑材的な役割も担っているため、何も被覆していないステンレス鋼箔に比べて成形深さが大きくなり、また、NSMATのステンレス鋼箔では、次項に示すような金属組織の制御を行っているため、極薄でも深い成形加工が可能である。

3.2 成形深さ向上のための金属組織制御

電池外装材用途では薄肉化へのニーズが強いが、通常、金属箔は薄くすればするほど破断しやすくなって加工が難しくなり、ピンホール発生も顕在化してくることから、厚み40 μm 以下の領域では電池外装材用途への適用が難しくなる。しかしながら、ラミネライトに使われるステ

ンレス鋼箔はピンホールの発生を抑え、かつ電池外装材用途での深い成形加工に耐えられるような組織制御がなされている⁵⁾。

特許文献⁷⁾によると、40 μm 以下の薄いステンレス鋼箔においては、厚み方向に結晶粒を3個以上有し、再結晶化率が90%以上で、最表層の窒素濃度が1%以下とすることで、深く成形できる優れた加工性がステンレス鋼箔に発現する。ステンレス鋼箔は、圧延後の加工硬化を解消するために、通常1000 $^{\circ}\text{C}$ 程度でアニール処理が施される。40 μm 以下の薄いステンレス鋼箔では、このアニール処理において結晶粒の粗大化が加速しやすいため、板厚方向の結晶粒の数が1～2個程度になることで、塑性変形能が低下してしまう。この課題を解決するには、圧延時に強圧下して結晶核生成サイトとなる転位を増やし、かつ結晶粒の粗大化が進行しない温度でアニールすることで、微細な再結晶粒を板厚方向に十分な数を並べることが有効である。

このような組織制御により、強靱なステンレス鋼箔を極薄化しても、柔らかいAl箔にも劣らない成形加工性を付与することができる。

3.3 溶接性

従来、パウチ型のソフトパック電池ケースに用いられるラミネート金属箔としては、主にアルミニウムが使用されてきた。これは、薄い金属箔に加工しやすいというアルミニウムの特徴とともに、パウチ型ケースが、食品包装用の樹脂パウチ袋体から発展した経緯とも関係していると考えられる。すなわち、食品包装パウチ袋では、内容物保護のためにガスバリア性を持たせるべく、アルミニウムがバリア層として蒸着されていた。これを、軽量かつ、ヒートシールにより簡易接合できる電池容器（包体）として適用する



図7 潤滑油なしプレス加工により成形されたラミネートステンレス鋼箔の電池ケース
Packs of laminated stainless steel foil formed by press processing without lubricants

場合、特に非水電解質を使用するリチウムイオン2次電池や電気二重層キャパシタなどにおいては、食品よりも格段に厳しいガスバリア性が求められるため、ガスバリア層の信頼性を向上させる必要がある。このため、ガスバリア層のアルミニウムを厚くした結果、アルミニウム蒸着膜からアルミニウム箔の適用に至ったという経緯が考えられる⁴⁾。

例えば、山下らは特許文献⁸⁾の中で、リチウムイオン電池本体、キャパシタ、電気二重層キャパシタ等の電気化学セル本体を密封収納する外装体、電池外装用包装材料として、“基材層と、表面に化成処理が施された金属箔層と、酸変性ポリオレフィン層と、熱接着性樹脂層とを、少なくとも順次積層して構成される電気化学セル用包装材料”との記述をしており、この金属箔層について、“金属箔層12は、外部からリチウムイオン電池の内部に水蒸気が浸入することを防止するための層”と記述され、金属箔層の主な目的は強度などではなく水蒸気バリア層であることが示されている。また別の特許文献⁹⁾では、ポリマー電池用包装材料として、“最外層／バリア層／中間層／最内層からなるポリマー電池用包装材料…”と記載して、さらに明らかに、金属箔層(アルミニウム箔層)がバリア層であることが明示されている。

しかしながら、ラミネートされた樹脂によりヒートシールした接合部は、樹脂のみで接合部が構成されているため、外環境から内部の電池セルまで、樹脂のみを透過するパスが存在し、金属層をバリア層として持つ他の部分や、溶接金属缶などの、金属で構成された接合部に匹敵するほどのガスバリア性は有していない⁴⁾。

これに対し、ラミネート金属箔を溶接して、樹脂による封止と金属による封止を適用することが試みられている。竹林ら¹⁰⁾は、“二重にシールすることにより、すなわち、内側のシール部で、重ね合わせられた熱融着性樹脂のフィルム層同士を熱溶着し、さらにその外側には熱融着性樹脂フィルム層を除去して金属箔表面を露出させ、金属箔同士を重ね合わせて溶接したシール部を設ける”構造により、金属溶接シールで、ガスバリア性を高めている。また、リユー¹¹⁾はさらに、“対面するラミネートシートと対称をなすように内側にテーパード連続的な傾斜面を形成し、熱融着による内側樹脂層の結合、溶接による金属層の結合、及び熱融着による外側樹脂層の結合時に、前記傾斜面を内側樹脂層方向に折り曲げて”，内面樹脂／金属／外面樹脂による三層の接合部も提示している。

しかし、ラミネート金属箔を溶接する場合、ラミネート樹脂は金属同士の接触の妨げとなって絶縁部位となるため、抵抗溶接や超音波溶接を用いるのであれば、溶接部において、ラミネート樹脂を除去する必要があるが工程が煩雑となる。またアーク溶接やレーザー溶接により外部から熱を与えて溶接する場合も、ラミネート樹脂の分解によるガス発生温度が金属の融点に比べて圧倒的に低いため、通

常、金属が溶融しているときにガスが発生し、溶融金属を吹き飛ばす、ガス発生起因の“爆飛”という現象が避けられない。そのため、前述の竹林やリユーらも前処理として、溶接部のラミネート樹脂を除去している。

これに対し、アルミニウム系金属に比べて鉄系金属の融点が高まるかに高温であること、及び比重が大きいこと、また、アルミニウムに比べて光の反射率や熱伝導度が低いステンレス鋼はレーザー溶接しやすい¹²⁾こと、などにより、ラミネートステンレス鋼箔においては、事前にラミネート樹脂を除去しなくても、金属溶接封止が可能な条件があるのではないかと考えられる⁴⁾。これは、融点が高く、樹脂からのガス発生温度との差が大きければ、ガスが溶融金属に与える影響が小さくできるし、また、金属の比重が大きいことも、ガスの影響を抑制できる方向に寄与すると期待されるからである。

ラミネートステンレス鋼箔としてNSMAT製のSUS304BAを使用した。厚さ100 μm のステンレス鋼箔に、50 μm 厚みのPPを内層ヒートシール樹脂として、12 μm 厚みのPETを外側フィルムとして使用したもの(以降、簡便のためLM100と示す)を用いた。一辺が100mm長さの正方形に切り出したLM100を、PP面を合わせて重ね、一片の端部の5mm幅でヒートシールし、端面ヒートシールサンプルを製造した。ヒートシールは、アルミニウム製のヒートシールバーを持つヒートシール機を用いて、設定温度190 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力0.5MPaで5秒保持後に空冷した。

ヒートシールした端面に対して、対向する方向からレーザーを照射して端面を押し溶接した。レーザーは、光源として(株)日鐵テクノリサーチのISL-1000Fを使用し、純アルゴンガスをシールガスに用い、180Wの出力で走査速度2m毎分で照射した。レーザー光は溶接部で0.5mm径となるように集光した。これらの条件の下で、溶接は全長にわたって健全で、美しいビードを形成することができた⁴⁾。溶接後のサンプルを切断して、断面観察した一例が、**図8**である。ビード断面は該円状で、内面樹脂のPPは溶接部から1mm程、ガス化して消失していたが、それより内側で残存していた。外面側も溶接部及び溶接部から1mm程度は樹脂が蒸発し、金属が露出している。

このようにラミネートステンレス鋼箔では、前処理なしのラミネート金属箔でヒートシール後レーザー溶接により健全な溶接ビードを形成する条件が存在することが確認された。これにより、樹脂によるヒートシール部位より格段に水分バリア性が高い封止ができ、またヒートシール幅を減らしてさらなる電池ケースのサイズダウンが可能となると考えられる。

4. 結 言

電池などの蓄電素子容器用ラミネートステンレス鋼箔“ラミネライト®”の優れた力学特性と加工性について述べ

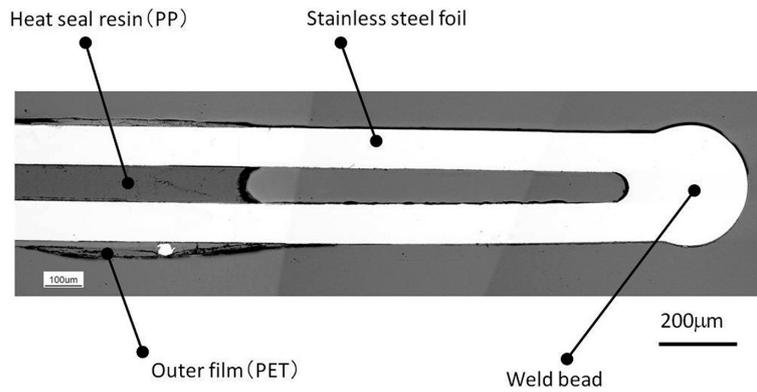


図8 ラミネートステンレス鋼箔をヒートシールした後、レーザー溶接した封止部端の断面写真
(SUS箔：100 μ m, PP：50 μ m, PET：12 μ m)
Cross sectional microscope image of the end of the laser welding sealed part

た。ラミネートステンレス鋼箔は、従来から使用されてきたアルミラミネートフィルムにはない高い強度を有し、突き刺しや疵付き、外力による変形に対しても強く、ニーズが強い極薄領域においてもピンホールができにくく、かつ深い成形加工が可能であり、レーザー溶接により端部をほぼ完全に封止して水分の浸入をソフトパックとしては極限まで抑えることができるなど、特にLiイオン2次電池、電気二重層キャパシタの容器として優れた特性を兼ね備えている。この優れた特性は、日進月歩で技術が進歩して次々と新しい機種が世に送り出される電子機器の高い要求にも対応できるものと考えている。

参考文献

1) 電池関連市場実態総調査 2008 下巻, 富士経済, 2008, p. 83,

110, 150

- 2) 矢田静邦：リチウムイオン電池・キャパシタの実践評価技術続. 2009, p. 238
- 3) 新日鉄技報. (383), 22 (2005)
- 4) 蓄電素子容器用ラミネートステンレス鋼箔の力学特性と加工性. 技術情報協会, 2013, p. 350-356
- 5) 的場大祐：コンバーテック. (494), 58-60 (2014)
- 6) 幡野佐一：工業材料便覧. 1981, p. 600-601
- 7) 日本国特許第 6005293 号
- 8) 特開 2010-086744 号公報
- 9) 特開 2000-340187 号公報
- 10) 特開 2000-223090 号公報
- 11) 特開 2008-021634 号公報
- 12) 例えば 片山聖二：溶接学会誌. 78, 2, 124 (2009)



茨木雅晴 Masaharu IBARAGI
先端技術研究所 新材料・界面研究部
主幹研究員 Ph.D.
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



藤本直樹 Naoki FUJIMOTO
新日鉄住金マテリアルズ(株)
金属箔カンパニー マネジャー



能勢幸一 Koichi NOSE
鉄鋼研究所 水素・エネルギー材料研究部
主幹研究員



福田将大 Masahiro FUKUDA
新日鉄住金マテリアルズ(株)
金属箔カンパニー



海野裕人 Hiroto UNNO
新日鉄住金マテリアルズ(株)
金属箔カンパニー マネジャー 博士(工学)