

博 士 論 文

電析によるアルミニウム箔作製技術の開発と
リチウムイオン電池集電体への適用に関する研究

Studies on Development of Aluminum Foil Preparation by
Electrodeposition and Its Application to the Current-collector of
Lithium-ion Batteries

2014 年 3 月

岡本 篤志

山口大学大学院理工学研究科

目次

第1章 緒論	4
1.1 背景	4
1.2 リチウムイオン電池	11
1.2.1 動作原理とその特長	11
1.2.2 正極材料	13
1.2.3 負極材料	14
1.2.4 電解質	15
1.2.5 集電体	16
1.3 アルミニウムの電析	19
1.3.1 アルミニウムの電気化学的特性	19
1.3.2 有機溶媒系アルミニウム電解液	19
1.3.3 熔融塩系アルミニウム電解液	20
1.4 本研究の目的と意義	21
1.5 参考文献	23
第2章 ジメチルスルホンを溶媒としたアルミニウム電析用電解液の特性評価	25
Characteristics of Dimethyl Sulfone-based Electrolyte for Aluminum Electrodeposition	
2.1 序論	25
2.2 実験方法	26
2.2.1 Al 電解液の調製および Al 電析	26
2.2.2 示差走査熱量測定	26
2.2.3 電気化学特性評価	27
2.3 結果および考察	27
2.3.1 Al 電解液の物性	27
2.3.2 Al 電解液の電気化学特性	35
2.3.3 添加剤による Al 膜物性の改質	38

2.4	結論	40
2.5	参考文献	41
第3章	電析によるアルミニウム箔の作製とその物性評価 Preparation of Aluminum Foil by an Electrodeposition Method and Its Characterization	42
3.1	序論	42
3.2	実験方法	43
3.2.1	Al 箔の作製	43
3.2.2	Al 箔の組成分析	44
3.2.3	機械的特性の評価	44
3.2.4	結晶構造解析	44
3.3	結果および考察	45
3.3.1	電解 Al 箔の物性	45
3.3.2	電解 Al 箔の作製条件と不純物含有量	49
3.3.3	電解 Al 箔の機械的特性	50
3.3.4	電解 Al 箔の結晶配向性	58
3.4	結論	63
3.5	参考文献	64
第4章	電解アルミニウム箔のリチウムイオン電池正極集電体への適用 Application of electrodeposited Aluminum Foil to the Current Collector of Positive Electrode for Lithium-ion Batteries	65
4.1	序論	65
4.2	実験方法	66
4.2.1	電解 Al 箔の作製	66
4.2.2	Al 箔の組成分析および結晶構造解析	67
4.2.3	Al 箔の表面性状評価	67

4.2.4	Al 箔のアノード分極特性評価	68
4.2.5	X 線光電子分光分析	68
4.2.6	電極の作製および電池特性評価	68
4.3	結果および考察	70
4.3.1	電解 Al 箔の物性および表面性状	70
4.3.2	電解 Al 箔のアノード分極特性	73
4.3.3	4V 級 LIB 正極集電体用途における電解 Al 箔の特徴	79
4.3.4	3V 級 LIB 正極集電体用途における電解 Al 箔の特徴	87
4.4	結論	93
4.5	参考文献	94
第 5 章	リチウムイオン電池における正極集電体の最適化	96
	Optimization of the Positive Electrode for Lithium-ion Batteries	
5.1	序論	96
5.2	実験方法	97
5.2.1	Al 電解液の調製および Al 電析	97
5.2.2	複合 Al 箔の電気化学特性評価	98
5.2.3	電極の作製および電池特性評価	98
5.3	結果および考察	99
5.3.1	集電体用途に適した複合 Al 箔の設計と作製	99
5.3.2	複合 Al 箔による電池特性の改善	102
5.4	結論	108
第 6 章	総括	109
謝辞		112

第1章 緒論

1.1 背景

近年、エレクトロニクス技術の急速な進歩に伴い、機器の小型・軽量化、さらにはワイヤレス化、ポータブル化が進行している。実際、携帯電子端末や薄型のノートパソコン等が急速に普及し、オーディオ・ビジュアルの分野でも、デジタルビデオ・カメラや携帯型のヘッドホンステレオ等が広く普及した。これら電子機器の動力源として、電池やコンデンサーといった蓄電デバイスが不可欠であり、機器の普及に伴って、高性能化が強く求められるようになった。また最近では、小型・モバイル機器のみならず、車両や大型設備、定置用施設などにおいて、電子制御化・無人化・常時稼働が一般的となり、それら大型用途においても蓄電デバイスの搭載が進行し、ニーズが多様化している。これに伴って、蓄電デバイスに対する高性能化の要求は、ますます高まってきた。また、地球環境の観点で言えば環境問題の深刻化により、二酸化炭素（CO₂）排出量の削減が急務となっており、化石燃料からクリーンエネルギー、再生可能エネルギーへの代替が進行している。その中でも特に電気エネルギーへの代替が活発に推進されているが、その有効利用には、発生させたエネルギーを貯蔵するシステムの構築が必要であり、それに欠かせないツールとして蓄電デバイスが要求され、ニーズや需要は今後さらに高まっていくと予想されている^[1-3]。2011年の富士経済社の調べによると、電力貯蔵分野と動力分野（次世代自動車や輸送機器などの駆動用途）を合わせた大型用途における蓄電デバイスの市場は、2010年において約6500億円ほどであったが、2016年にはおよそ3倍超の2兆円以上にまで拡大する見通しと報告されている。Tble 1-1には、各種電池やキャパシタの市場規模および成長率を比較して示した。市場規模で見ると、2010年においては鉛蓄電池が主流であったが、2016年にはよりエネルギー密度の大きいリチウムイ

オン電池に置き換わっていくと予想されている。また、成長率で比較すると、リチウムイオン電池はもちろんであるが、キャパシタ市場の急速な拡大が予想されており、高出力が必要な機器における動力源の電気エネルギー化の進行が伺える。動力分野は、中国をはじめとする新興国のインフラ整備などにより、建設機械などの産業用車両の需要が大きく拡大する見込みであり、さらに、日米欧で2011年秋より段階的に開始された環境規制強化を背景に、産業用車両ではハイブリッド式やバッテリー式の開発が積極的に進んでいることから、この分野での市場規模拡大が急速かつ膨大な規模で進行することはほぼ間違いないと予想される。実際、フォークリフトではすでに5割近くにバッテリーが搭載されており（フルバッテリー・ハイブリッド含む）、今後建設機械への展開が予定されている^[4]。

エネルギー貯蔵のための蓄電デバイスには、様々な種類がある。Fig. 1-1には、現在用いられている各種蓄電デバイスの一例とその諸特性を比較して示した。

ニッケル水素（Ni-MH）電池は、正極に水酸化ニッケル、負極に水素吸蔵合金を使用した二次電池で、環境負荷が低く、使用上の安全性が高いうえ繰り返し使えることから、1990年代初頭に登場したノート型パソコンや携帯電話の電源として広く普及した。最近では、車両の発進や加速時にエンジンをアシストするための高出力特性と、寿命や安全性といった信頼性の両立が要求されるハイブリッドカーの駆動用電源として用いられるまでになった^[5]。

しかし最近のエレクトロニクス技術の急速な進展は、二次電池に対する性能要求をさらに過酷なものとし、エネルギー密度、急速充電特性、連続充電特性、重負荷放電特性など、すべての面でNi-MH電池を上回るものが求められるようになってきている。このような背景の下で登場したのがリチウムイオン二次電池（LIB）である。この電池の体積エネルギー密度はNi-MH二次電池の1.2~1.5倍、重量エネルギー密度はNi-MH二次電池の約2倍もあり、これによってLIBの市場はノート型パソコンを中心に1996年ころから急速に拡大した。現在においても、実用上最もエネルギー密度が高い蓄電デバイスはLIBであり、モバイル機器の小型・

高性能化の進展に大きく寄与している。また、現在では、モバイル用途のみならず、自動車の駆動用電源としても採用され電気自動車の実現に貢献した。この実績を背景に、大型の LIB の開発が加速して進められている^[6]。

LIB が従来の蓄電デバイスに比べて優れた特性を示すのは、詳細は後述するが、その蓄電メカニズムがリチウムイオンの電極活物質へのインターカレーションを利用した新しい原理に基づく二次電池だからである。そして、この電池が携帯電子機器のみならず、フォークリフトなどの産業機器用電源や電気自動車などの車載用電源としても注目されているのは、現在商品化されている二次電池の中で最もエネルギー密度が高だけでなく、自己放電が少ない、メモリー効果がない、サイクル寿命が長いなどの特長を持ち、これら大型用途における二次電池への要求を最もよく満たしたデバイスであることも要因である。LIB は当初、円筒型や角型形状のものが主流であったが、最近では用途に応じて、フィルムでパッケージングしたラミネート型のものや、複数の LIB セルを連結してモジュール化したものなども用いられるようになってきた。LIB の形状（セル）の一例を Fig. 1-2 にまとめて示す。

しかしその一方で、LIB はいくつかの欠点を有しているのも事実である。例えば、電気自動車の駆動源などの車載用途を想定すると、LIB を持ってしてもエネルギー密度はまだ十分ではなく、現在の車両性能を発揮し、長時間安定して駆動させるために、更なる LIB の高エネルギー密度化が望まれている。高いエネルギー密度が期待できるポスト LIB としてリチウム-空気電池などが検討されているが、現時点では二次電池としての寿命特性が全く不十分であり、2020 年以降の実用化が期待されている。そのため現時点では LIB の改良による高エネルギー密度化が現実的であり、高容量・高作動電圧の正極材、高容量負極材の適用が期待されている^[7,9]。具体的には、現状の容量エネルギー密度と出力密度はそれぞれ、約 200 Wh/L、約 1,000 W/kg 程度であるが、2020 年には 600 Wh/L、1,500 W/kg の能力が必要とされている（NEDO 2010 年ロードマップより）。

Table 1-1 Market trends of energy storage device for large scale.

		Year (billion¥)		Year on year (%)	
		2010	2016	'10/'09	'16/'10
Battery	LIB	97.5	1225.6	172.9	1,257.0
	Ni-MH	116.1	135.4	123.8	116.6
	Pb	397.0	624.0	106.0	157.2
	NAS	21.6	85.5	111.3	395.8
Capacitor	EDLC	7.5	27.4	115.4	365.3
	LiC	0.6	2.3	200.0	383.3
Total		640.3	2100.2	116.2	328.0

LIB; Lithium-ion battery

Ni-MH; Nickel-Metal Hydride battery

Pb; lead-acid battery

NAS; sodium - sulfur battery

EDLC; electric double layer capacitor

LiC; Lithium-ion capacitor

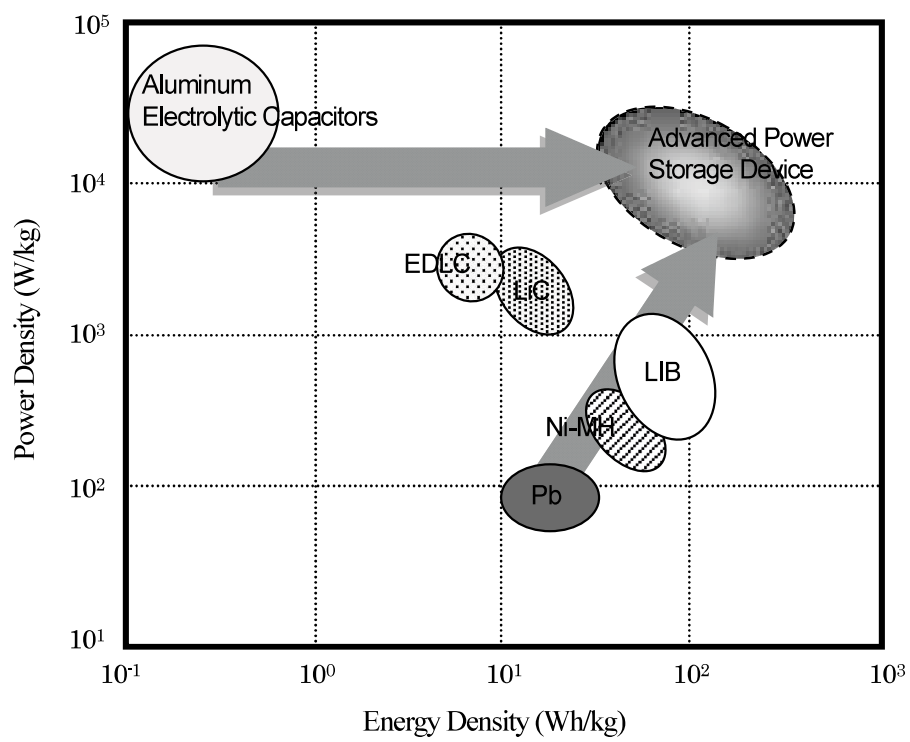


Fig. 1-1 Characteristic comparison of the power storage device.

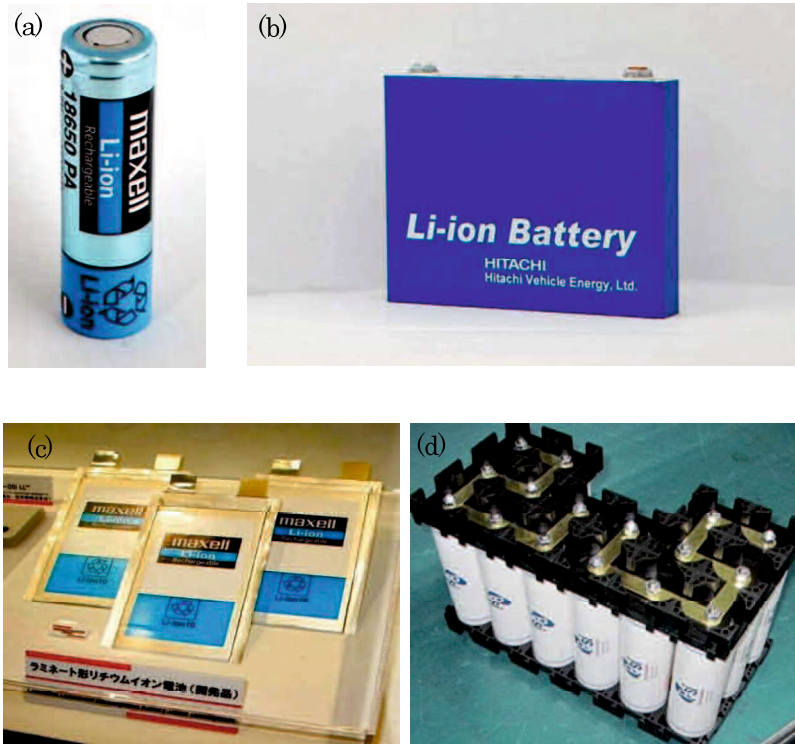


Fig. 1-2 Example of the LIB cells.

- (a) Cylinder type
- (b) Square type
- (c) Laminate type
- (d) Module type

また、LIBの安全性も大きな課題の一つとなっている。それは、上記のようなLIBの高エネルギー密度化を目指した結果、電極は薄厚化・高密度化が進み、LIBセルや電極部材への負荷が増大し、それまでは問題にならなかった小さな不具合が原因で、近年、発火事故が相次いで発生しているためである。LIB発火のメカニズムについては様々な研究が行われ、制御回路システムの問題やLIB内部に混入した異物起因によるものなど様々な報告があるが、主要因は熱による化学反応の爆発的進行によるものであり、それを如何にして制御するかが重要となっている。高温では負極と電解液の反応、電解液と正極の反応が同時に進行するため、その分解機構は複雑であり、複数の安全対策が必要とされている^[10]。

現在、これら課題の解決に向け様々な研究が活発になされており、活物質の微粒子化や新規高容量材料の適用、難燃性有機溶媒の使用や放熱性・高容量化に適した電池構造設計などが検討されている^[11]。

他方、二次電池と同様に電気化学的に蓄電できるが、蓄電メカニズム・入出力特性が全く異なるデバイスとして、キャパシタがある。これは、電極が化学反応を起こすのではなく、電解液中のイオンが電極に吸脱着することによって充放電するメカニズムであるため、長期にわたって繰り返し使用しても劣化が少なく長寿命であり、また、高速充放電が可能（高入出力）といった特長を有する。旧来のコンデンサーはこの部類に属し、エネルギー密度が小さいという課題があつて蓄電用途としては一般的でなかったが、近年では、電極材料に比表面積の大きな活性炭を用いることで、リチウムイオン電池には劣るものの、実用的なエネルギー密度を得ることができるようになり、大型用途でも注目を集めている^[12-13]。具体的には電気二重層キャパシタ（EDLC）がそれに該当し、電極活物質や電解液について多数の研究がなされてきた。それに伴って出力特性も飛躍的に向上し、最近では100 Wh/L近い容量密度を持つデバイスも報告されている。また最近では、EDLCの正極とLIBの負極を組み合わせたハイブリッドキャパシタが考案され、リチウムイオンキャパシタ（LIC）として実用化されてい

る。このデバイスは、キャパシタと二次電池の中間的な特性を有しており、まだ発展途中ではあるが、LIB よりも安全性が高く、電池並みの容量を有しながら高い出力特性を示すことから、急速に市場が拡大している。

1.2 リチウムイオン電池

1.2.1 動作原理とその特長

LIB における反応模式図を Fig. 1-3 に示した。LIB では、電解質中を移動する電荷キャリアはリチウムイオン (Li^+) であり、それが電極間を移動し、電極活物質の結晶格子内の隙間を出入りする際にエネルギーのやり取りが生じる。具体的には、電池を充電する場合、外部から電気エネルギーを印加すると正極の中から Li^+ が引き抜かれ、電解質中を移動して負極活物質の層間に挿入される。電池を放電すると、今度は逆に負極から Li^+ が脱離し正極活物質に挿入され、このとき外部に電気エネルギーが取り出せる。したがって電極には、 Li^+ が出入りできるような結晶構造をもった材料が用いられる。このように LIB では、従来の電池のように電極の消耗や析出などの大きな構造変化がなく、正極・負極ともに結晶格子の隙間に Li^+ が出入りするだけであり、なおかつそれが可逆的に進行し、それぞれの物質の基本構造が変わらないため長期にわたって安定であるため、蓄電デバイスとして長寿命であり、サイクル特性が良好でメモリー効果も少ないといった特性を示す⁶⁾。

また、LIB の特長の一つに、そのエネルギー密度の高さが挙げられる。これは、電荷キャリアとして用いている Li の酸化還元電位が $-3.045 \text{ V (vs. RHE)}$ と最も卑であること、そして、高電位範囲において安定な非水系の有機溶媒を電解液に用いていることに由来している。

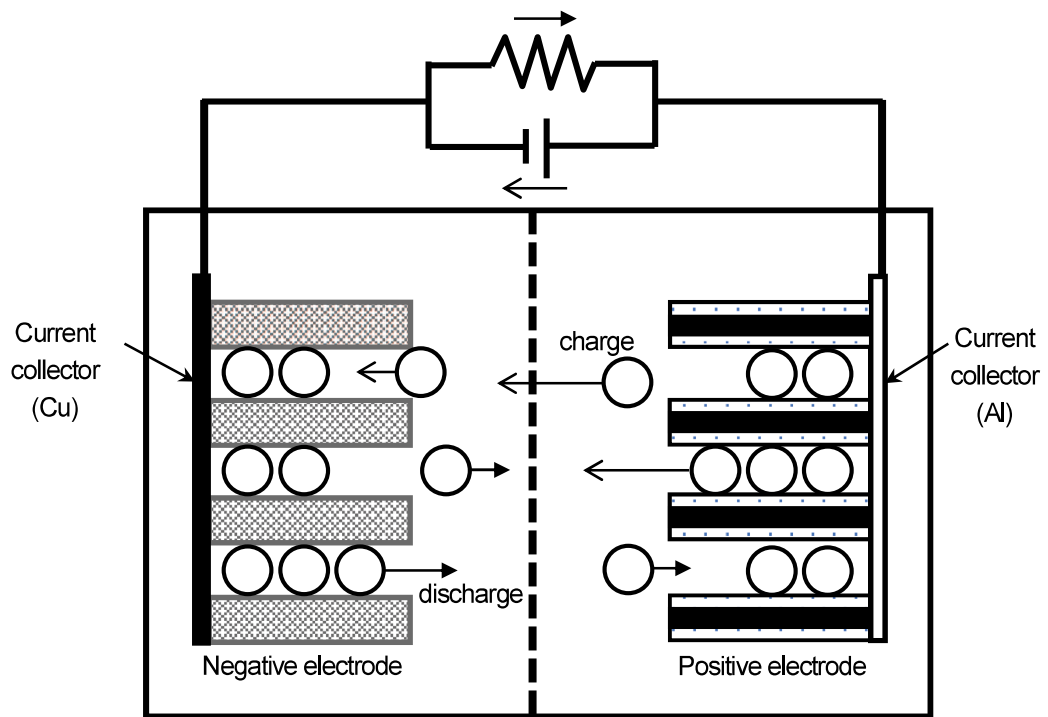


Fig. 1-3 Schematic diagram of LIB cell.

1.2.2 正極材料

電池のエネルギーは電圧と容量の積で決まるため、電圧が高く、容量が大きい材料を使用するほど高いエネルギー密度を持つ電池が構成できる。それゆえ同一の負極材料を使用する場合、正極の電圧が高いほど、また、容量が大きいほど高いエネルギー密度を持った電池を構築できる。

正極材料は3~4V級の層状構造をもったコバルト酸リチウム (LiCoO_2) やニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) などの4V級スピネル系材料、3~4V級の斜方晶マンガン酸リチウム (LiMnO_2) などがある^[14]。いずれも多方面から研究がなされているが、現在市販化されているLIBの正極は、安定性やコストを考慮して、用途に応じ LiCoO_2 やマンガン酸リチウム LiMn_2O_4 を主成分とするものが一般的に用いられている。 LiCoO_2 を例に挙げると、 CoO_2 単独層と Li 単独層が交互に配列した層状化合物であり、 Li が拡散できる二次元の経路を持つため、LIBにおいては Li^+ の挿入・脱離反応を可能としている。

$\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ の $x=0\sim 1$ の範囲で Li の挿入・脱離が可能とすると、理論容量は 274 mAh/g となるが、 $x=0.5$ 付近まで Li を引き抜くと結晶構造が六方晶と単斜晶の二相共存領域に変わり、以後 Li の挿入・脱離が可逆的でなくなる。また $x=1$ まで Li を引き抜くと電位は 4.8 V vs Li/Li^+ より貴となり、電解液の分解などの副反応が起こる。そのため実際には $x=0\sim 0.5$ 程度の範囲でしか利用できず、容量は $130\sim 150\text{ mAh/g}$ となっている。 LiCoO_2 は良好な酸化還元特性を示すことから、当初はほとんどのLIBに用いられていた。しかし価格が高いことやコバルトが稀少資源であることなどから、 LiMn_2O_4 などの代替材料も広く使われるようになった。

そして最近では、LIBの生産・使用量の増加や高エネルギー密度化のニーズを考慮して、資源豊富で価格の安い他の金属からなる正極（例えばリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) など）や、より高電位を示す正極材料の利用が積極的に検討されている^[15]。また、材料だけでなく、設計や製造の面でも工夫が検討されている。例えば、活物質の粒径を現在のミクロンオーダー

からナノオーダーまで微細化してLiの挿入・脱離反応を円滑に進行させたり、正極の活物質層の厚さを従来よりも厚層化させる試みがなされている。ただし、ナノオーダーの微粉末を均一に塗工したり、高密度に圧縮することは技術的な難点も多くあり、造粒などの製造プロセス技術の改善も必要とされている。また、厚層化すると応力増大によって後述する集電体との密着性が得にくくなるため、剥がれないよう高圧でプレス加工する技術が必要である。このように、高エネルギー密度化を目指した新規設計を採用するには、製造方法の技術革新も併せて進める必要があり、実施にあたっては高度な技術が要求される。

1.2.3 負極材料

リチウムイオン二次電池の負極材料には一般的に炭素材料が用いられている。炭素の構造の違いによってグラファイト系、ソフトカーボン系、ハードカーボン系の炭素材料がリチウムイオン二次電池の負極材料として実用化されており、それぞれ電池特性が異なる。

グラファイトは炭素で構成された平面が多数積み重なった層状構造を有しており、Li⁺が安定に挿入・脱離することや、サイクル寿命が長く安全性に優れていることなどの点からLIBの代表的な負極材料として使用されてきたが、近年の高容量化のニーズにより、グラファイト負極の容量利用率はすでにC₆Liの理論限界（372 mAh/g）にまで達する状況となっている。そのため、LIBのエネルギー密度を增強するため、グラファイトより大きな容量を持つ負極材料の開発が必要とされている。

負極の高容量化を目指して様々な種類の炭素材料が研究されているが、炭素系材料以外にもより高容量を得る負極材料として、スズ（Sn）系化合物やシリコン（Si）系化合物を用いたリチウム合金電極^{[16][17]}、あるいはリチウム金属自身を用いたリチウム金属電極^[18]などが研究されている。リチウム合金電極は不均一リチウム析出を起こしにくいこと、取り扱いの容易さが利点である。一方で、充電に伴う体積膨張が大きく、充放電を繰り返すと微細化しやすく、

このためにサイクル特性が乏しいことが最大の欠点である。リチウム金属電極は、一次電池ではすでに実用化されているが、二次電池においてもリチウム電池の負極として最も魅力的な物質である。しかし、リチウム金属のデンドライト状析出による低いサイクル特性や安全面の問題が、リチウム金属の二次電池への適用を妨げている。このように、これら金属系負極材料は炭素系負極材料よりも高容量である反面、充放電効率が低い、サイクル性能が劣るなどの欠点があり、未だ実用化されていない。また、各種負極材料の特長を活かして、炭素系材料と金属系材料を複合化する試みも行われている^[19]。

1.2.4 電解質

電解質はアノードとカソードの接触（短絡）を避けつつ、一方の電極から他方の電極へ Li^+ を輸送する役割を担う媒体である。そのため、幅広い電池使用環境下においてもイオン移動を円滑にかつ継続的に行える特性が要求される。実用電池では電解質の選択が電池性能に大きな影響を与えるとと言っても過言ではない。電解質に要求される性質をまとめると以下のようになる。

1. イオン伝導度が高い
2. 電池内で電極等に対する化学的・電気化学的安定性が高い
3. 使用可能な電位範囲が広い
4. 使用可能な温度領域が広い
5. 毒性がなく安全性が高い
6. 安価である

現在使用されている LIB の電解質には、溶媒として環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの混合溶媒、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) などを用いた有機溶媒電解液が広く用いられている。他にも、分子内に極性基を有する有機ポリマーにリチウム塩を溶解したポリマー固体電解質、結晶性あるいはガラス状態の酸化物や硫化物からなる Li^+ 伝導性のセラミックスなどの無機固体電解質、ポリマー電解質に有機溶媒成分を共存させたゲルポリマー電解質、室温以下の融点を示す対称性の低い有機カチオンからなる塩とリチウム塩を共融混合したイオン性液体など、種々のイオン性物質が LIB の電解質として検討されている^[20]。

1.2.5 集電体

集電体は、正負極の活物質で発生した電気エネルギーを外部へ伝達する導線の役割と、粉状の活物質を保持して電極の骨格となる役割の両方を担っている。したがって集電体には、電気の良導体で電気抵抗が小さいことのみならず、電解液中においても腐食せずに安定であること、すなわち、負極では充電による Li^+ の活物質層間への挿入反応時に Li と合金化しない、正極では充電時に大きく貴な電位に分極されても酸化（溶解）しないことが求められており、そのような必要特性を満たす材料として、負極の集電体には銅 (Cu) 箔、正極にはアルミニウム (Al) 箔が見出され、一般的に用いられている。これらはいずれも電気エネルギー容量に直接関与するわけではないので、LIB の高エネルギー密度化のために、セル内における体積占有率を極力小さくする必要があり、箔形状のものが一般的には用いられている。また、その製造方法としては、各金属のスラブを圧延して箔状とする圧延法が一般的であるが、負極集電体の Cu 箔では、用途や要求特性に応じて、電子部品のプリント配線板の分野で適用されていた電解法（電解還元，電析）による製造方法も用いられている（Fig. 1-4）。

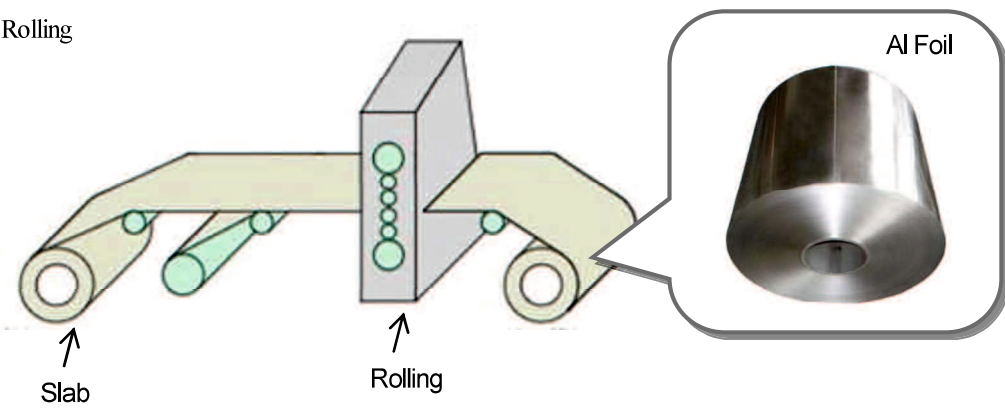
圧延法にて製造された Cu 箔はピンホールが少なく高純度で高い電気伝導性を有するが、

10 μm 以下の薄厚化が難しいといった課題がある。また、電解法で製造されたものは、純度の点では圧延 Cu 箔に劣るものの、結晶組織が細かく高強度で 10 μm 以下の薄箔化が容易であるといった特長を有し、生産性向上による低コスト化や LIB の高エネルギー密度化といった利点が得られることから、近年の LIB 負極集電体では広く用いられている。

一方、正極の集電体は、LIB を充電する際に高電位 (3.5 ~ 4.5 V vs. Li/Li⁺) に分極されるため、そのような高電位環境下でも酸化反応を起こすことのない電気化学的安定性を有する Al が用いられており^[21-26]、その製造方法は圧延法のみとなっている。Cu 箔のように電解法にて製造されていないのは、後述するように、Al の標準電極電位が水よりも卑であり

(-1.66 V vs. RHE) 非常に活性であるため水溶液からの電析は困難であり、電気化学的手法によって Al を析出させるには水を含まない電解液、すなわち有機溶媒を用いたものやイオン液体を用いたものなど非水系の Al 電解液を用いなければならないためである。そして、そのような非水系電解液を用いるだけでなく、処理雰囲気乾燥雰囲気にするなど、系全体を非水系としなければならない。そのような Al 電解液については古くから研究がなされており、電析可能な液組成について多数の報告があるが、いずれも原理上の可能性を示したものにすぎず、工業利用にあたっては安全面やコスト面、技術面に多くの課題があり、広く実用化されるまでには至っていない。

(a) Rolling



(b) Electrodeposition

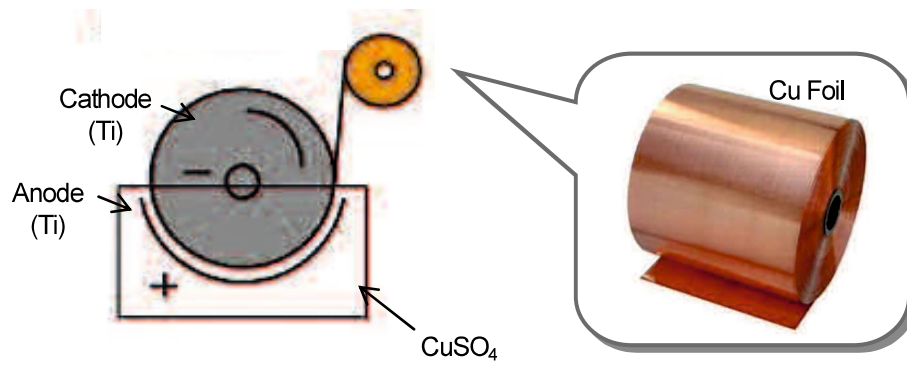


Fig. 1-4 manufacturing method of foils.

1.3 アルミニウムの電析

1.3.1 アルミニウムの電気化学的特性

Alは身近な素材の一つであるが、その電気化学的特性はLiやマグネシウム(Mg)と同様に活性が高く、標準水素電極電位が水よりも卑である(-1.66V vs. RHE)のために、一般的な電気めっきのように水溶液から電気化学的手法により還元・析出(電析)させることが困難であることが知られている。その一方で、軽量で資源的にも豊富であり、電気・熱の伝導性に優れるなどの利点を有することから、有機溶媒などの非水系電解液を用いるなどしてAlを電気化学的手法で溶液中から析出させ、得られたAl膜を活用する方法について、様々な研究がなされてきた^[27-37]。Alが電析可能なAl電解液としては、大きく分けて有機溶媒を用いる溶媒系電解液と、溶媒を用いない熔融塩系電解液の2種類が見出されている。しかし、系中から水をほぼ完全に除去し、それを維持した状態で処理を行う必要があり、さらに各非水溶媒の特性の影響により設備が非常に大掛かりになるなどの問題があったため、研究レベルでは様々な検討がなされているものの、未だ実用化・事業化された例はない。

1.3.2 有機溶媒系アルミニウム電解液

アルミニウムが電析可能な電解液組成については古くから研究がされており、1960年代頃からトルエンやベンゼンなどの低沸点溶媒を用いたAl電解液についての報告がある。この電解液は粘性が低く高い電気伝導性を示し、一般的な電気めっき同様に高電流密度を印加することができるため、主にコーティング用のAl電解液として検討がなされてきた。しかし、環境負荷の高い有機溶媒を大量に使用したり、水素化リチウムアルミニウムなど非常に活性の高い試薬を塩として用いるうえ、そこに電気を印加するため静電火花等で容易に引火・爆発する等の安全上の問題があり、実用化には至っていない。

これら安全性を考慮した系として、Legrand等やHirato等は、植物から抽出される有機物で

あるジメチルスルホンを用いた Al の電析技術について報告している^[35-37]。これはジメチルスルホンを、その融点である 110°C に加温して溶媒とし、そこに溶質として塩化アルミニウム (AlCl₃) を溶解させて電解液としたもので、爆発の危険性がなく、毒性も低くて 110°C 程度の温和な条件で処理可能であることから、近年注目されている。これによって得られた Al 膜は優れた耐食性を示し、さらに耐磨耗性や潤滑性に優れた特性を示す合金膜や複合膜も形成可能である。したがって、Al の特性を活かした耐食性コーティングの用途のみならず、摺動部品の耐磨耗性コーティング用途としても利用が可能とされている。

1.3.3 溶融塩系アルミニウム電解液

有機溶媒系 Al 電解液では主成分として溶媒を用いているのに対し、それを必要としない、塩のみから構成される溶融塩系の Al 電解液も報告されている。広義の意味では、Al の製錬で用いられるような 1000°C 以上で行う高温溶融塩もこれにあたるが、ここでは 200°C 以下の温度域で用いるものについて述べる。例えば、塩化ナトリウム (NaCl) は単独ではその融点が 803°C であるが、これに AlCl₃ を添加すると融点が著しく低下しおよそ 150°C となることが古くから見出され、これを利用した Al 電析や Al 二次電池への応用などの様々な研究がなされてきた^[30]。一方で、近年では、エチルメチルイミダゾリウムクロリドと AlCl₃ を用いた常温溶融塩、すなわちイオン液体を用いた Al 電解液について、Koura や Ui らが詳細な研究を行い、析出した Al の特性のみならず、液の物性や反応機構についても報告している^[31-34]。イオン液体を用いた Al 電解液は、融点が -50°C 以下と低温のため室温において液状であり、なおかつ疎水性でもあることから、処理や管理・維持が容易であるといった特長を有し、現在でも実用化に向けた検討が様々な機関でなされている。

これら溶融塩系 Al 電解液は、取り扱いの面では安全性が比較的高く容易である一方で、印加できる電流密度が有機溶媒系の 10 分の 1 程度と低く長い処理時間を要し、一度に大量の液

調製を行うには多大なコストを要するなどの課題があり、実用化の妨げとなっている。

1.4 本研究の目的と意義

これまで述べてきたように、二次電池、特に LIB のニーズや高性能化への要求はますます高まってきている。しかしながら、LIB の基本原理は確立されており、利用可能な材料は調べ尽くされ、電池構造は既存の材料を使う上ではもはや限界近くまで高密度化されている状況にある。したがって、今後さらなる高性能化を目指すにあたっては、新規素材を引き続き探索することはもちろんであるが、各種電池部材の微細・微小化や形状最適化、LIB 内部抵抗低減などの高効率化が必要不可欠である。

活物質に関しては、粒径のナノスケール化が進行し、活物質一個あたりの電気抵抗を低減して、性能を最大限に引き出す試みがなされている。また、集電体やその他の周辺部材については、直接蓄電に関与する要素ではないことから、薄厚化や微小化によって、可能な限り占有体積を小さくする検討がなされている。そのような中、正極集電体である Al 箔については、厚さが負極集電体のおよそ 2 倍近くあり、これまで、その組成や作製方法については詳細な検討がなされてこなかった。それは、Al が軟質で加工し難いこと、前述したように圧延以外に現実的な作製方法がないこと、正極集電体は LIB 充電時に高電位に分極されるため使用できる素材が Al に限定されることなどが要因である。

一方で、ジメチルスルホン（DMSO）を溶媒に用いた Al 電析技術は、安全性の高さや液調製の容易さから、既存の Al 電析技術の中では最も実用的であり、膜状に析出した Al 膜を得られることは既報のとおりである。したがって、この技術を応用すれば、Al 箔の作製技術への展開も期待できる。

そこで本研究では、このジメチルスルホン系 Al 電解液を用い、電析による、すなわち電解法による新規な Al 箔（電解 Al 箔）の作製技術を開発し、電解 Al 箔の物性および特徴と LIB

集電体用途における適性を明らかにするとともに、LIB 特性改善に最適な正極集電体仕様について指針を示すことを目的とした。まずは、AI箔作製に用いる AI 電解液の基礎特性を評価し、最適な液組成と処理条件を明確にした。なぜならば、ジメチルスルホン系 AI 電解液からの AI 電析に関するこれまで報告例は、どれも電析した AI 膜の物性に関するものばかりで、電解液自身の諸特性については解明されていないからである。したがって、その後の評価に用いる AI 箔を電解法により安定して作製するには、電解液の諸特性解明が必要であると考えた。

そして、作製した AI 箔の物性を評価し、LIB 集電体としての適性について検討した。また、この検討を通じて、従来の圧延 AI 箔では認められなかった物性や特徴を電解 AI 箔が有することを明らかにした。

さらに、正極活物質と組み合わせて LIB 正極の特性を評価し、電解 AI 箔の LIB 集電体としての適性と、LIB の特性に及ぼす影響について検証した。検証は従来の圧延 AI 箔を用いた場合との比較により行い、電解 AI 箔の物理的特性と電気化学的特性の双方の視点から考察した。

以上のような研究を通じ、電解法による AI 箔の作製技術の開発と、それによる LIB 特性の改善ならびに LIB 特性改善における集電体の重要性と電解法の有用性について示した。

1.5 参考文献

1. 堀江英明, リチウムイオン電池 [基礎と応用] (2010)
2. 科学技術振興機構, 次々世代二次電池・蓄電デバイス技術 報告書 (2011)
3. 直井勝彦, 荻原信宏, 次世代電源事情 (2005)
4. 富士経済研究所, エネルギー・大型二次電池・材料の将来展望 2011 (2011)
5. 越智誠, 杉井裕政, 長江輝人, 北岡和洋, 前田礼造, 武江正夫, *Panasonic Technical Journal* **57**(4) (2012)
6. 特許庁, 特許出願技術動向調査報告書 リチウムイオン電池 (2010)
7. A. Ito, D. Li, Y. Ohara, Y. Sato, *J. Power Sources* **183** 344 (2008)
8. D. Mori, H. Sakaebe, M. Shikano, H. Kojitani, K. Tatsumi, Y. Inaguma, *J. Power Sources* **196** 6934 (2011)
9. B. Fuchsbichler, C. Stangl, H. Kren, F. Uhlig, S. Koller, *J. Power Sources* **196** 2889 (2011)
10. 東京消防庁, リチウムイオン電池を用いた蓄電池設備の普及に対応した火災予防対策等検討委員会報告書 (2011)
11. 産業技術総合研究所, *Today*, **8** (2009)
12. 田村秀雄, 大容量電気二重層キャパシタの最前線 (2002)
13. 直井勝彦, 西野敦, 森本剛, 電気化学キャパシタ小辞典 (2004)
14. 田村英雄, 森田昌行, 池田宏之助, 岩倉千秋, 松田好晴, 電子とイオンの機能化学シリーズ Vol.3, 次世代型リチウム二次電池 (2003)
15. 阿部一雄, 橋本聡司, 八田直樹, 稲葉俊和, 三井造船技報, **192**, 13 (2007)
16. N. Tamura, R. Ohshita, M. Fujimoto, S. Fujitani, M. Kamino, I. Yonezu, *J. Power Sources*, **107**, 48-55 (2002)
17. M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **149**(12), A1598-A1603 (2002)
18. R. Mogi, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **149**(4), A385-A390 (2002)
19. B. Veeraraghavan, A. Durairajan, B. Haran, B. Popov, R. Guidotti, *J. Electrochem. Soc.*, **149**(6), A675-A681 (2002)
20. R. Haggiwara, J. S. Lee, *Electrochemistry* **75**, 23 (2007)

-
21. C. Iwakura, Y. Fukumoto, H. Inoue, S. Ohashi, S. Kobayashi, H. Tada, M. Abe, *J. Power Sources*, **68**, 301 (1997).
 22. L. J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, *J. Power Sources*, **68**, 320 (1997).
 23. J. W. Braithwaite, A. Gonzales, G. Nagasubramanian, S. J. Lucero, D. E. Peebles, J. A. Ohlhausen, W. R. Cieslak, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 448 (1999).
 24. J. Kawakita, K. Kobayashi, *J. Power Sources*, **90**, 182 (2000).
 25. H. Yang, K. Kwon, T. M. Devine, J. W. Evans, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4399 (2000).
 26. K. Tachibana, Y. Sato, T. Nishina, T. Endo, K. Matsuki, S. Ono, *Electrochemistry*, **69**, 670 (2001).
 27. G. A. Gapuano, W. G. Davenport, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1688 (1971).
 28. G. A. Gapuano, R. Lafortune, C. Gobeil, *Plating*, **64**, 49 (1977).
 29. Yuguang Zhao, T. J. VanderNoot, *Electrochim. Acta*, **42**, 3 (1995).
 30. T. Tsuda, T. Nohira, Y. Ito, *Electrochim. Acta*, **47**, 2817 (2002).
 31. T. Yatsushiro, N. Koura, S. Nakano, K. Ui, K. Takeuchi, *Electrochemistry*, **74**, 233 (2006).
 32. N. Koura, H. Nagase, A. Sato, S. Kumakura, K. Takeuchi, K. Ui, C.K. Loong, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, D155 (2008).
 33. I. Shitanda, A. Sato, M. Itagaki, K. Watanabe, N. Koura, *Electrochim. Acta*, **54**, 5889 (2009).
 34. L. Qingfeng, H. A. Hjuler, R.W. Berg, N. J. Bjerrum, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2794 (1990).
 35. L. Legrand, M. Heintz, A. Tranchant, R. Messina, *Electrochim. Acta*, **40**, 1711 (1995).
 36. L. Legrand, M. Heintz, A. Tranchant, R. Messina, *Electrochim. Acta*, **41**, 2715 (1996).
 37. T. Hirato, J. Fransær, J. P. Celis, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 280 (2001).
 38. H. Hoshi, A. Okamoto, S. Ando, *Japan Patent*, No.4609777 (2009).
 39. A. Okamoto, H. Hoshi, S. Ando, *Japan Patent*, No.2009-153923 (2009).
 40. H. Hoshi, A. Okamoto, S. Ando, *Hitachi Metals Tech. Rev.*, **27**, 20 (2011).
 41. A. Okamoto, M. Morita, N. Yoshimoto, *Hyoumenggijutu*, **63**, 641 (2012).

第2章

ジメチルスルホンを溶媒としたアルミニウム電析用電解液の特性評価

2.1 序論

電気化学的手法によって金属を還元・析出させる、いわゆる電気めっき法は、古くから幅広い分野で行われてきており、現在では金 (Au)、銀 (Ag)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni) などがこの手法によって装飾・耐食・導電などの目的で利用されている^[1-3]。例えば電気Niめっき膜は耐食性に優れるうえ、組成に応じて延性・韌性を制御できることから、装飾品や機械の摺動部品などに利用されている。また、AuめっきやCuめっきは、その導電率の高さから、電子部品の配線や放熱板に利用され、近年における電子機器の高集積化に貢献している。ただ、これら一般的に行われているめっき処理では、いずれも水を溶媒に用いた水系のめっき液（電解液）を用いており、電気めっきによって還元・析出させることのできる金属種は特定のものに限られていた。しかし最近では、リチウム (Li) やマグネシウム (Mg)、ネオジウム (Nd) など、大気暴露や水との接触で容易に酸化してしまうような活性な金属の有する物性が注目され、これらの素材（キーマテリアル）としての工業利用について、活発に研究が進められている^[4-5]。

アルミニウム (Al) は身近な素材の一つであるが、その物性は前述したとおりであり、一般的なめっきのような水溶液からの電気化学的手法による還元・析出ができない。しかし、Alの有する種々の物性や低環境負荷特性は魅力的であるため、電気化学的手法によるAlの利用方法について、これまでに様々な研究がなされてきた^[6-8]。その中でもジメチルスルホン系Al電解液を用いたAl電析技術は、毒性が低く比較的温和な条件下で処理でき、一般的な電気めっき同様に大量の液調製が可能であるといった特長を有していることから、最も実用的であると考えられる。そこで本研究では、まず、このAl電解液を用い、電気めっきを応用した

電析による Al 箔作製技術の開発を目指した。そのためには、この Al 電解液の諸特性を明確にし、Al 箔の作製に好適な条件を見出す必要がある。そこで本章では、このジメチルスルホン系 Al 電解液について、液組成が液物性に及ぼす影響と、その電気化学特性について評価し、Al 箔作製に最適な組成・処理条件について検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 Al 電解液の調製および Al 電析

10 mol のジメチルスルホン (DMSO₂, 99.9%, Aldrich) に、塩化アルミニウム (AlCl₃, 98.0%, 関東化学) を所定量 (2.0~4.5 mol) 混合し、窒素 (N₂) 雰囲気下、110°C で加熱溶解して Al 電解液を調製した。Al 電析においては、アノード (陽極) に純度 99.0 wt% の Al 板 (Nilaco)、カソード (陰極) に純度 99.9 wt% の銅 (Cu) 板 (Nilaco) を用い、調製した Al 電解液を 110 °C に保持して十分に攪拌しながら、50 mA cm⁻² の電流密度で 60 C cm⁻² 通電し、定電流電解により Cu 板表面に Al を析出させた。なお、アノードおよびカソードは、それぞれ #1500 の研磨紙で表面を研磨した後、水で洗浄し、十分に乾燥させてから用いた。電解処理後は、Al 電解液から Cu 板を取り出し、流水で洗浄して温風にて乾燥させた。得られた Al の電析効率は(1)式にて算出し評価した。また、Al の純度は波長分散蛍光 X 線分析装置 (リガク ; RIX 2100) にて測定した。

$$\text{電析効率(\%)} = \frac{\text{析出したAl重量(g)}}{[\text{通電電流値(A)} \times \text{通電時間(s)} \div 3 \div 96500(\text{C})]} \times 100 \quad \text{----- (1)}$$

2.2.2 示差走査熱量測定 (DSC)

Al 電解液の融点測定には、示差走査熱量計 (Rigaku ; DSC 8230D) を用いた。測定試料を Al 製容器に 10 mg 採取し、N₂ 雰囲気下、走査速度 10°C/min、測定温度範囲 30~140°C で行っ

た。

2.2.3 電気化学特性評価

Al 電解液の電気化学特性は、試験極 (WE) に 1.5 cm^2 の Cu 板 (99.9%, Nilaco)、対極 (CE) に 15 cm^2 の Al 板 (99.0%, Nilaco)、参照極 (RE) には $\phi 1.5 \text{ mm}$ の銀線 (99.9%, Nilaco) を用い、これらを備えた 3 極式ビーカー型セルを用いてサイクリックボルタンメトリー (CV) およびリニアスイープボルタンメトリー (LSV) により評価した。測定は電気化学測定装置 (北斗電工 ; HZ-5000) を使用し、走査速度 25 mV s^{-1} 、開始電位 $-0.2 \text{ V (vs. Ag/Ag}^+)$ で行った。測定セルの組立て、および電気化学測定は、すべて N_2 雰囲気下で行った。

2.3 結果および考察

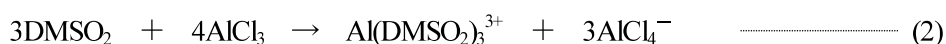
2.3.1 Al 電解液の物性

DMSO_2 10 mol に対して AlCl_3 を 2.0~4.5 mol の割合で溶解させた Al 電解液を調製し、室温で 24 時間保管した後の状態を観察した。その結果を Fig. 2-1 に示す。 AlCl_3 の溶解量が 3.0 mol に至るまでは、溶液は室温で白色固体状であったが (Fig. 2-1(a), (b))、3.5 mol になるとゲル状となり、3.8~4.2 mol では液状となることがわかった (Fig. 2-1(c), (c1), (d))。さらに溶解量を増加させると、再び室温で固体状になることがわかり (Fig. 2-1-(e))、 AlCl_3 の溶解量に応じて Al 電解液の融点が変わることが明らかとなった。

次に、 DMSO_2 および各種組成の Al 電解液の融点を評価するため DSC 測定を行った。なお、融点の特定は、各吸熱ピークの温度における試料の相状態の観察を併せて行うことで確認した。 DMSO_2 の DSC 曲線、および $\text{AlCl}_3=2.0, 3.0, 3.5, 3.8, 4.5 \text{ mol}$ を溶解させて調製した Al 電解液の DSC 曲線を Fig. 2-2 にまとめて示す。Fig. 2-2(a) から、 DMSO_2 の融点は 110°C であり、それ以上の温度域では徐々に吸熱して蒸発することがわかった。次に、 DMSO_2 に AlCl_3 を溶解

させた Al 電解液においては、AlCl₃ の溶解量の増大に伴って融点が低温側にシフトし (Fig. 2-2(b1), (b2), (b3))、3.8 mol の時には融点を示すピークが消失することを確認した (Fig. 2-2(b4))。これは、前述した AlCl₃ 量増加に伴う Al 電解液の相変化の結果と符合するものである。そして、AlCl₃ 量が 4.5 mol となると、再び融点が上昇することが明らかとなった (Fig. 2-2(b5))。

AlCl₃ は DMSO₂ と(2)式のように反応し、Al 電析に必要な Al カチオン錯体を生成することが Legrand 等によって報告されており、その化学量論比は DMSO₂ : AlCl₃ = 3.0 : 4.0 (=10 : 13) であることが知られている^[9-10]。


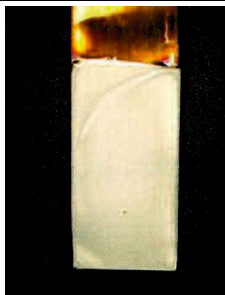


ここで、本検討で用いた Al 電解液のモル組成比は DMSO₂ : AlCl₃ = 10 : 2.0~4.5 であるから、DMSO₂ はいずれの組成においても AlCl₃ 量に対して過剰に存在した状態にあり、すなわち、DMSO₂ の中に Al(DMSO₂)₃³⁺ と AlCl₄⁻ の各イオンが溶存した状態にあると言える。したがって、上述の DMSO₂ : AlCl₃ = 10 : 3.8~4.2 における融点低下は、生成したイオン量が増えたことによって DMSO₂ 同士の分子間力 (ファンデルワールス力) が弱まったことによるものであり、AlCl₃ ≥ 4.5 mol において再び溶液の融点が上昇したのは、生成したイオン同士の分子間力 (イオン間相互作用) の増大によるものと考えられる。また、AlCl₃ 溶解量に応じて本 Al 電解液がこのような状態変化を生じることは、溶媒フリーな溶融塩やイオン液体とは異なり、DMSO₂ が溶媒として作用していることを示すものである。したがって、Fig. 2-2(b2)~(b5)において 120°C以上の温度域に見られる小さな熱量変化は、Al と錯体を形成せずに溶媒として作用している DMSO₂ の影響によるものと推察され、Fig. 2-2(a)で観察された DMSO₂ の 120°C以上の温度域における吸熱の影響によるものと考えられる。

さらに、DMSO₂ : AlCl₃ = 10 : 2.0, 3.8 のモル組成比の各 Al 電解液を用いて Al 電析を行った。その結果を Table 2-1 に示す。どちらの Al 電解液からも白色の Al 膜を形成させることが

できた。しかし、電析効率および析出した Al 膜の Al 純度を比較すると、 $\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 = 10 : 3.8$ の Al 電解液を用いた方が高効率・高純度であることが明らかとなった。電析効率向上と膜純度向上に関連性があることから、この結果は電解液中における Al 電析に関与する Al カチオン錯体量の差によるものと考えられる。すなわち、Al 電析は定電流電解にて行っているため、 $\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 = 10 : 3.8$ では電極への Al カチオン錯体の供給が円滑化し、電解液の分解など他の副反応が生じにくく、その結果、電析効率と純度が向上したと推察される。

Table. 2-1 Influence of aluminum electrolyte composition for electrodeposition.

$\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3$	10 : 2.0 (mol)	10 : 3.8 (mol)
Appearance		
Electrodeposition Efficiency	84 %	96 %
Al purity	97.43 wt%	98.91 wt%

また、Al 膜に含まれる不純物の種類に関しては Al 電解液組成比による差異は認められず、Hirato 等の報告の通り^[11-15]であり、Al 電解液成分 (DMSO₂, AlCl₃) 由来の炭素 (C)、硫黄 (S)、塩素 (Cl) が含有されていた。これら不純物について、GD-OES による分析を行った。その結果を Fig. 2-3 に示す。電析した Al 膜を表面から深さ方向に分析すると、C、S、Cl のいずれも膜内に均一に分布していることがわかった。表面ではわずかに含有量が多くなっているが、これはサンプリング時の洗浄不足等によって表面に生成したコンタミの影響によるものと考えられる。さらに、これら不純物の含有状態を確認するため、TEM による Al 粒子の観察を行った。その結果を Fig. 2-4 に示す。Al の粒界および粒内に C や S、Cl の析出や Al との合金層などは認められず、EDX による簡易組成分析においても組成差は認められなかった。これらの結果から、不純物は Al 内に固溶していると考えられる。

以上の結果から、DMSO₂ を溶媒に用いた Al 電解液においては、Al イオン濃度は可能な限り高いほうが好ましく、特に DMSO₂ : AlCl₃ = 3.8~4.2 のモル組成比では室温でも液状となることが明らかとなった。このことは、膜の Al 純度や電析効率の観点のみならず、操作上の観点からも有益な特性であることを意味している。すなわち、これまで DMSO₂ 系 Al 電解液では 80℃以下で固化する^[14-16]ことが、この電解液における工業利用上の問題点の一つであったが、組成比を最適化することによりその問題を解決でき、処理槽や配管内の保温不均一による局所的な Al 電解液の凝固発生を防ぎ、設備や操作の簡素化・簡便化を図ることが可能となることを示している。

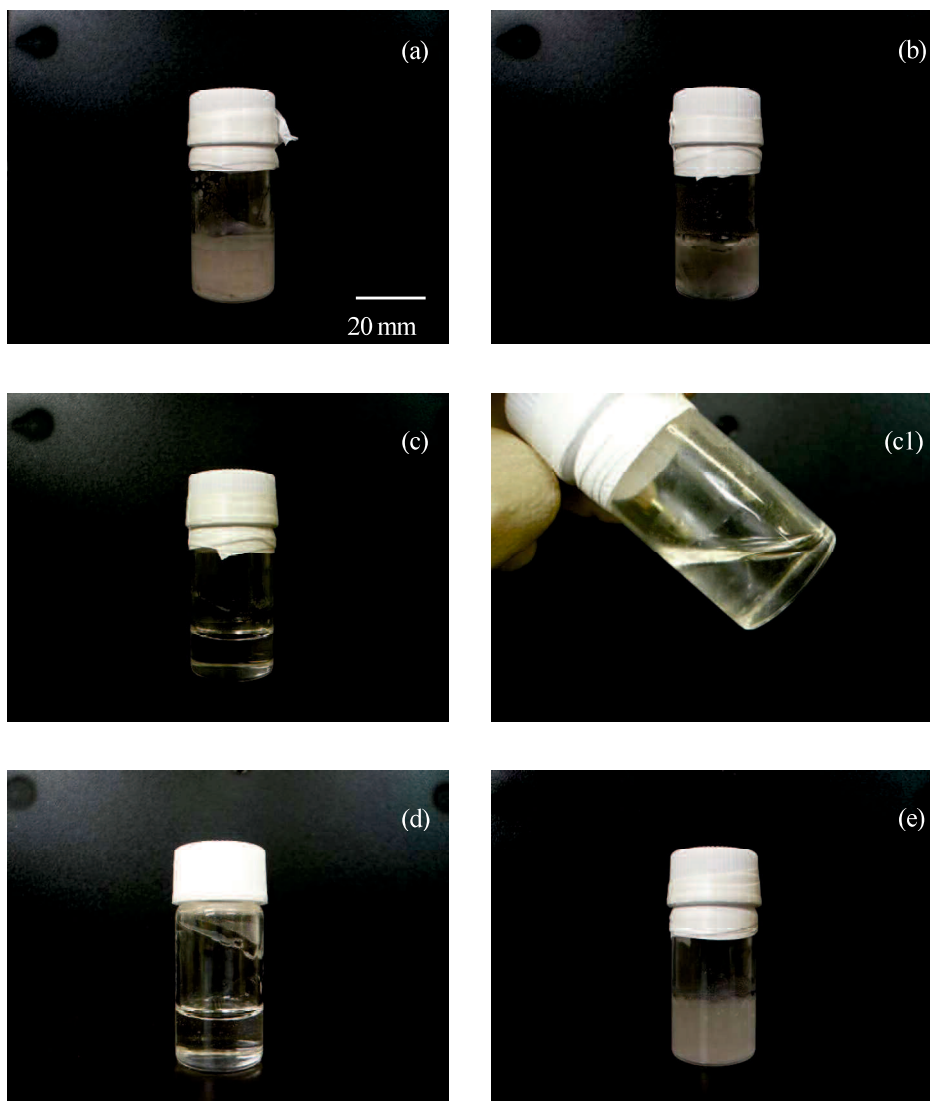


Fig. 2-1 Appearance of aluminum electrolyte at room temperature for $\text{DMSO}_2(\text{mol}):\text{AlCl}_3(\text{mol}) = 10:2.0$ (a), $10:3.0$ (b), $10:3.8$ (c)(c1), $10:4.2$ (d), $10:4.5$ (e).

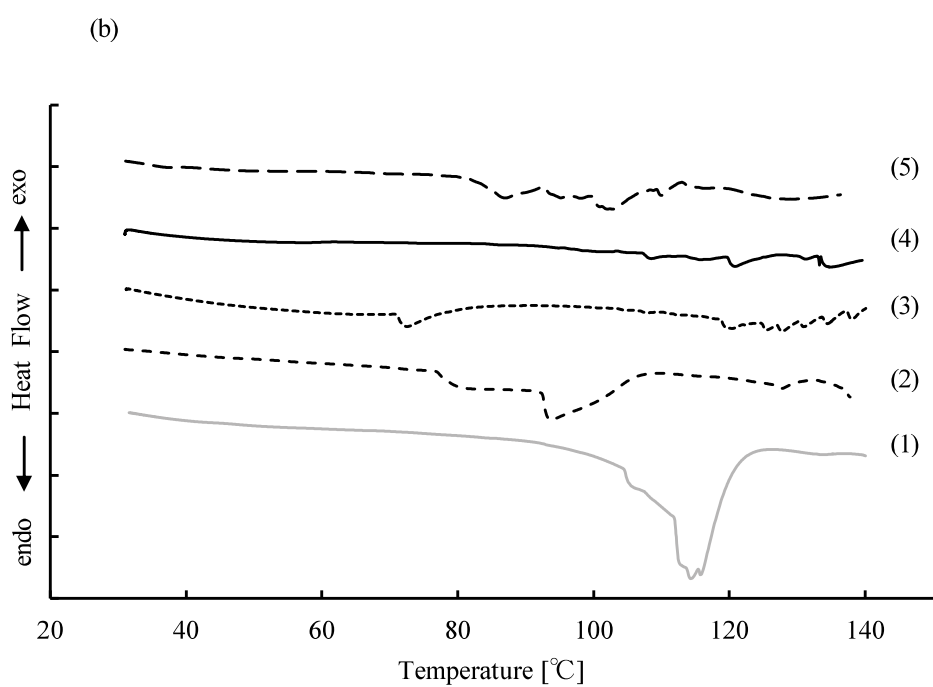
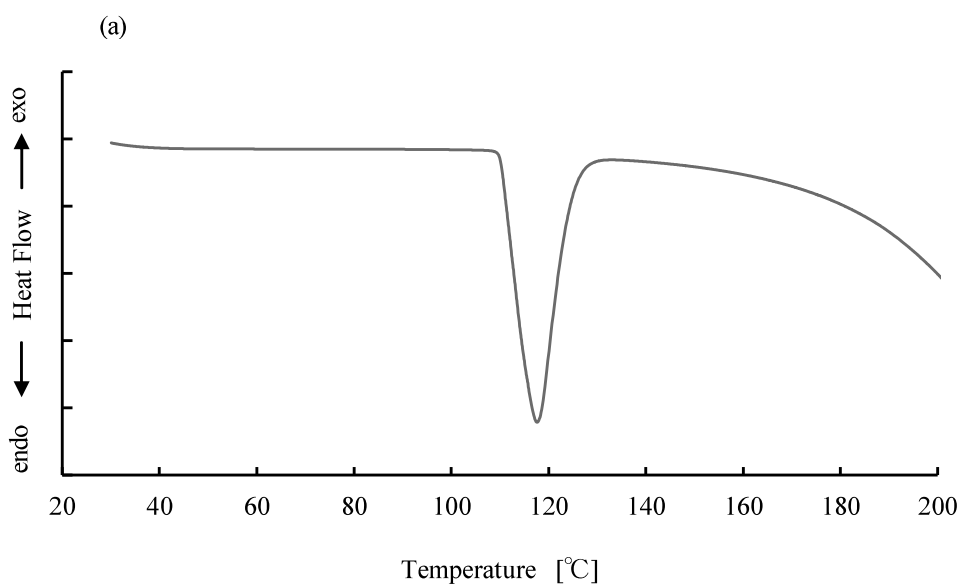


Fig. 2-2 DSC curves of DMSO₂ (a) and aluminum electrolyte (b) for DMSO₂(mol):AlCl₃(mol) = 10:2.0 (1), 10:3.0 (2), 10:3.5 (3), 10:3.8 (4), 10:4.5 (5).

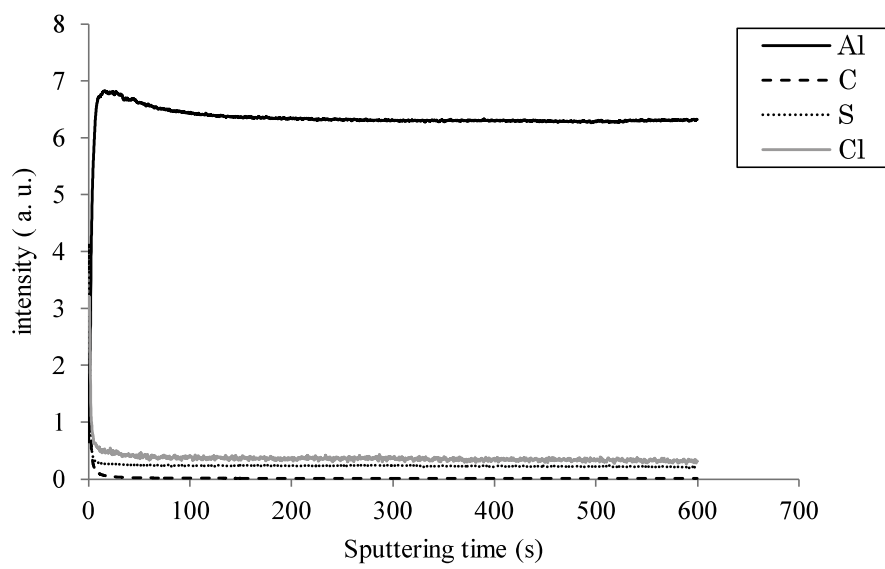
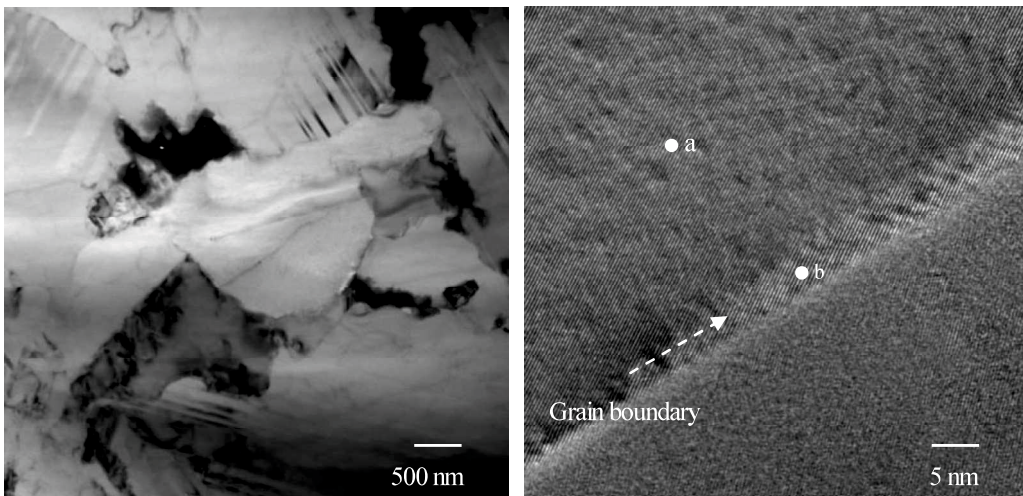


Fig. 2-3 GD-OES profile for aluminum foil.



	(wt%)		
	Al	S	Cl
a	99.7	0.2	0.1
b	99.8	0.1	0.1

Fig. 2-4 TEM image of a crystal organization for aluminum foil.

2.3.2 Al 電解液の電気化学特性

DMSO₂ : AlCl₃ = 10 : 3.8 の Al 電解液について、CV 測定によりその電気化学特性を評価した。その結果を Fig. 2-5 に示す。

およそ-1.5 V 以下と-1.3 V 以上に観察される還元挙動と酸化挙動は、それぞれ Al の析出・溶解反応を示している。本評価では電位を 20 サイクル走査させたが、いずれのサイクルにおいても同じ挙動を示し、本組成では Al の酸化還元反応に対して安定であることがわかった。

また、Al の還元反応の温度依存性を評価するため、90°C~140°Cの各温度で LSV 測定を行った。その結果を Fig. 2-6 に示す。いずれの温度においても、CV 測定結果同様に、およそ-1.5V 以下で Al の還元反応が起こり、温度による還元反応開始電位の変動は認められなかった。一方、還元電流の大きさは温度と相関性があり、Al 電解液の温度上昇に伴って増大することがわかった。Jiang 等によれば、DMSO₂系 Al 電解液の電気伝導度は温度上昇に伴って高くなると報告されていることから^[12]、この Al 電解液はワルデン則に従うことが予想され、本結果はそれに起因するものと推察される。また、本評価結果から、高電流密度にて電析を行うには、一般の水系電解液を用いる場合よりも大きく分極させる、あるいは液温を高くする必要があることもわかった。

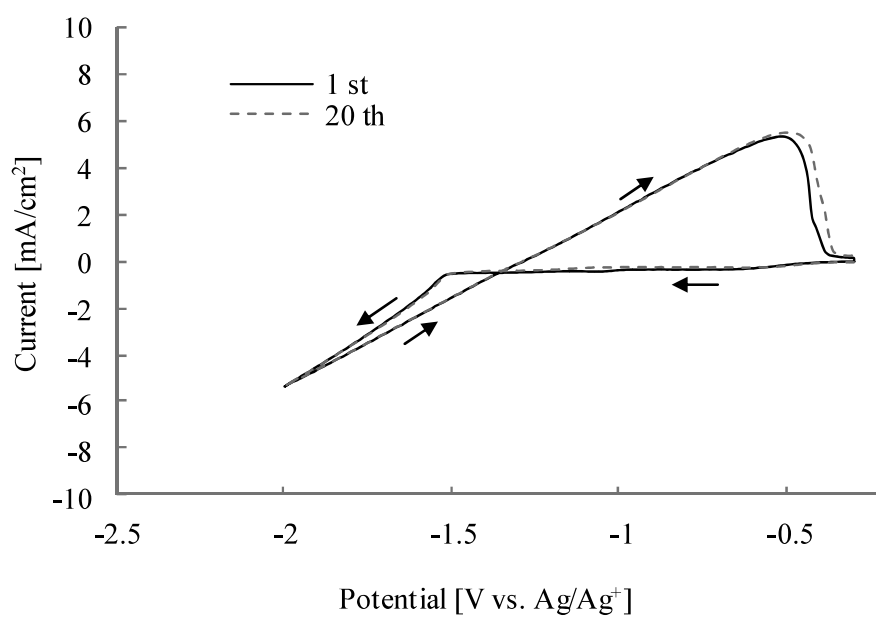


Fig. 2-5 Cyclic voltammograms of aluminum electrolyte (DMSO₂ : AlCl₃ = 10 : 3.8 (mol)) at 25 mV/s, WE=Cu, CE=Al, RE=Ag.

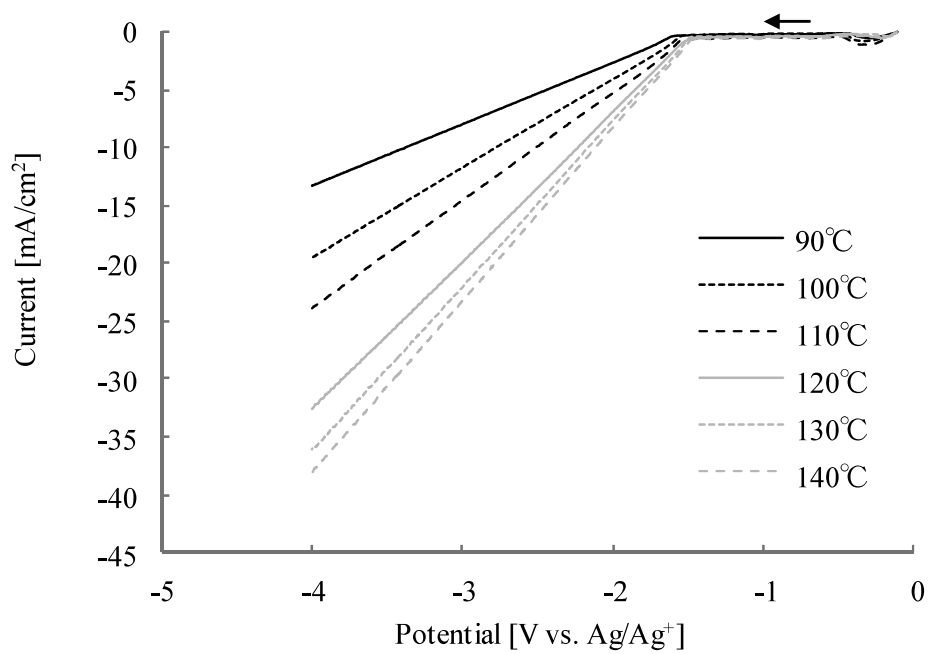


Fig. 2-6 Linear sweep voltammograms of aluminum electrolyte (DMSO₂ : AlCl₃ = 10 : 3.8 (mol)) at 25 mV/s, WE=Cu, CE=Al, RE=Ag.

2.3.3 添加剤による Al 膜物性の改質

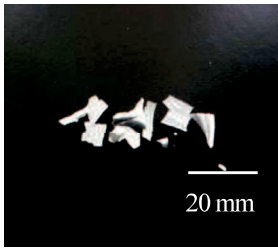
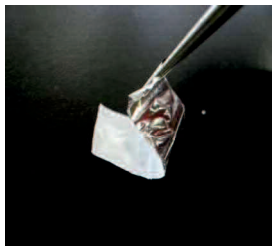
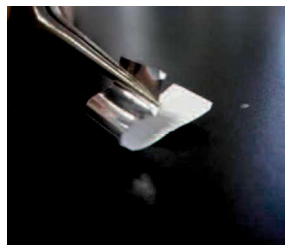
以前の研究において、ジメチルスルホンを溶媒に用いた Al 電解液については、トリメチルアミン塩酸塩 (TMAHCl) や塩化テトラメチルアンモニウム (TMAC)、フェナントロリンといった含窒素化合物が、ジメチルスルホン系 Al 電解液の特性や、電析させた Al 膜の物性に種々の影響を及ぼすことを見出し、添加剤として有用であることを報告している^[15]。例えば TMAHCl は Al 膜の純度を向上させる効果があり、その影響によって Al 膜の硬度や電気伝導性、反射率を制御することが可能である。また、類似の化合物である TMAC は、電解液の電気伝導性を向上させる効果があることを報告した。さらに、フェナントロリンは Al 膜の結晶粒を従来の数 μm オーダーから数十 nm オーダーへ微細化させる効果があり、それによって鏡のような光沢性のある外観の Al 膜を電析させることができる。これについては、Shiomi 等が塩化ジルコニウム (ZrCl_4) を用いても同様の効果が得られることを報告している^[16]。本研究では、電析による Al 箔の作製技術を開発すると同時に、その Al 箔を LIB の集電体として適用することが目標であるから、電析させた Al 膜の純度をより高くすることが望ましいと考え、TMAHCl の適用を検討した。モル組成比 $\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 = 10 : 3.0, 3.8$ の Al 電解液における、TMAHCl の有無による Al 膜単体の外観と、そのときの Al 純度を Table 2-2 にまとめて示す。

以前の報告同様、TMAHCl の添加によって、Al 電解液の組成によらず Al 膜の純度が向上したことを確認した。そしてさらに、本研究においては膜に可撓性 (flexibility) が発現したことを見出し、膜を自立した状態で取り出せることが明らかとなった。TMAHCl=0 mol で作製した Al 膜は、用いた Al 電解液の組成に関わらず、膜単体では非常に脆く、自立した膜として取り出すことは困難であった。しかし、TMAHCl を 0.01 mol 含んだ Al 電解液から作製したものは、折り曲げても割れることがなく、膜単体を取り出して箔を得ることができた。また、TMAHCl の添加によって、液組成に関わらず、純度が約 99 wt% 以上となることもわかった。

このように、TMAHCl を添加することによって、電解法により Al 箔を作製できることを見出した。

TMAHCl が Al 膜の物性に影響を及ぼすメカニズムについては現在も引き続き検討中であるが、Al 膜の純度が向上している結果から推察すると、Al が電析する電極の表面に作用して、電解液の分解反応を抑制するような電気二重層などの表面被膜形成に関与しているものと考えられる。なお、用いた TMAHCl の量は DMSO_2 や AlCl_3 に比べて微量であるため、添加による Al 電解液の相状態や電気化学特性への影響は認められなかった。

Table 2-2 Influence of additive for aluminum electrolyte.

$\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3$	10 : 3.0 (mol)	10 : 3.0 (mol)	10 : 3.8 (mol)
TMAHCl	0 mol	0.01 mol	0.01 mol
Al purity	98.24 wt%	99.41	99.30 wt%
Appearance			

2.4 結論

DMSO₂ と AlCl₃ からなる Al 電解液について特性評価を行ったところ、組成比によって相状態が変化することがわかった。これは、液中の Al カチオン錯体量によって、溶媒である DMSO₂ 間あるいはイオン種間の分子間力が変化するためと考えられる。そして、DMSO₂ : AlCl₃ = 10 : 3.8 (by mol) の組成では、融点が 30°C 以下であり、Al の酸化還元反応が安定で高効率に進行することが明らかとなった。このことは、Al の電析効率のみならず、実際の設備や操作の観点からも有益な特徴であり、本電解液がめっき等の工業利用において適した特性を有することが明らかとなった。さらに、Al 膜の高純度化を目的に TMAHCl の添加を検討したところ、Al 純度が向上するだけでなく、Al 膜に可撓性も付与され、Al 膜のみを単体で取り出すことが可能となることを見出した。可撓性は、膜を自立した箔として取り出す上で必要な物性であり、本研究においては TMAHCl が必要不可欠であることがわかった。

2.5 参考文献

1. T. Haga, K. Inoue and H. Watari, *Japan Society of Mechanical Engineers*, **25(209)**, 1653 (1982).
2. L. Lu, M. L. Sui and K. Lu, *Science*, **287(2)**, 1463 (2000).
3. Y. Kobayashi, J. Nagasawa, T. Sakaki and Y. Hirose, *Materials Science Research International*, **9(1)**, 94 (2003).
4. H. Yamamoto, Y. Masuno, H. Shirai and K. Koyama, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **57(1)**, 84 (2006).
5. Y. Idemoto, H. Sekine, K. Ui and N. Koura, *Electrochemistry*, **71(12)**, 1142 (2003).
6. R. C. Howie and D. W. Macmillan, *J. Applied Electrochemistry*, **2**, 217 (1972).
7. M. Yoshio, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **37(7)**, 367 (1986).
8. J. Uchida, H. Seto and A. Shibuya, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **46(12)**, 1167 (1995).
9. L. Legrand, M. Heintz, A. Tranchant, R. Messina, *Electrochim. Acta*, **40(11)**, 1711 (1995).
10. L. Legrand, A. Tranchant, R. Messina, *Electrochim. Acta*, **39(10)**, 1427 (1994).
11. T. Hirato, J. Fransaer, J. P. Celis, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 280 (2001).
12. T. Jiang, M.J. Chollier Brym, G. Dube, A. Lasia, G.M. Brisard, *Surface & Coatings Technology*, **201**, 6309 (2007)
13. H. Hoshi, A. Okamoto, S. Ando, *Japan Patent*, No.4609777 (2009).
14. A. Okamoto, H. Hoshi, S. Ando, *Japan Patent*, No.2009-153923 (2009).
15. H. Hoshi, A. Okamoto, S. Ando, *Hitachi Metals Tech. Rev.*, **27**, 20 (2011)
16. S. Shiomi, M. Miyake, T. Hirato, *J. Electrochem. Soc.*, **159(4)**, D225 (2012)

第3章

電析によるアルミニウム箔の作製とその物性評価

3.1 序論

Al は軽量で耐食性・加工性に優れており、様々な分野で広く用いられている材料の一つである。Al を素材とした製品には、圧延品や押出品、鋳造品や切削加工品など様々なものがあり、Al 箔は Al 材を圧延することによって製造された圧延品の一つである。薄く均一でピンホールのない Al 箔は、熱伝導性に優れ、気体等の遮蔽性が高く、軽量で取り扱いが容易であることから、食品や医療品のパッケージ素材、放熱シート、ケーブルの電磁シールドやアルミ電解コンデンサの電極などといった様々な用途に利用されている。さらに、Al の有する優れた耐食性・電気化学的安定性といった特徴を利用して、リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタの正極集電体としても使用されている。近年では、ハイブリッド自動車や電気自動車へのリチウムイオン電池の搭載の影響もあり、これらの用途における Al 箔のニーズは急速に拡大してきている。

Al 箔の製造方法としては、古くから Al の特性を活かした圧延製法が用いられており、現在では、低コストで安定した品質の Al 箔が製造・販売されている^[1-2]。銅 (Cu) 箔やニッケル (Ni) 箔などでは、その用途や特徴に応じて、圧延法で製造された圧延箔だけでなく、電気めっき (電解法) によって製造された電解 Cu 箔や電解 Ni 箔も製造されているのに対し、Al 箔の作製方法は、圧延製法のみである。これは、Al が電気化学的に卑な金属材料であり (-1.66V vs. RHE)、活性が非常に高く表面が酸化しやすいことに起因しており、電解 Cu 箔などのように電気化学的手法によって析出させるには、水をほぼ完全に排除した非水系とすることが必要不可欠で、そのような系の構築・維持が非常に困難なためである。

しかし、研究例としては、第 1 章でも述べたように多数の報告があり、有機溶媒を用いた

Al 電解液や熔融塩を用いたものなどが見出され、析出した Al 物性やその用途について、また一部の系では、その反応メカニズムの詳細について研究がなされてきた。そのような非水系 Al 電解液の一つであるジメチルスルホン（DMSO）を溶媒とした Al 電解液は、前章で述べたように電流効率に優れ、100°C程度の温度条件下で Al を電析させることが可能であり、報告されているものの中でも比較的に取り扱いが容易である。さらに、この電解液ではトリメチルアミン塩酸塩（TMAHCl）を添加剤として用いることで、可撓性（flexibility）を有した Al 膜が得られることを示した。したがって、この電解液を用いれば、電析によって形成させた Al 膜を基材から剥すことで Al 箔を得ることが可能であり、従来の圧延 Al 箔とは異なる物性を有した箔を作製できることが期待される。そこで本章では、このジメチルスルホン系 Al 電解液を用い、電解 Cu 箔の作製技術の応用、すなわち Ti や SUS などの密着性が得られない基材上に電気めっきによって膜を形成させ、それを剥ぎ取って箔を得るという手法の応用によって、電析による電解 Al 箔の作製技術の開発と、得られた電解 Al 箔の物性について評価を行った。

3.2 実験方法

3.2.1 Al 箔の作製

10 mol のジメチルスルホン（DMSO, 99.9 %, Aldrich）に、塩化アルミニウム（AlCl₃, 98.0 %, 関東化学）およびトリメチルアミン塩酸塩（(CH₃)₃N-HCl, 95.0 %, 関東化学）を、それぞれ 3.0 mol、0.01 mol 混合し、加温して溶解させて Al 電解液を調製した。Al 電解液の調製は、窒素（N₂）雰囲気下で行い、液温は 95 °C に保持した。Al 箔の作製は、調製した Al 電解液を十分に攪拌させながら、所定の電流密度で定電流電解することにより行った。電極は、陽極に純度 99.9 % の Al 板（Nilaco）、陰極に純度 99.5 wt% のチタン（Ti）板（Nilaco）を用いた。いずれの電極も、使用前に #1500 の研磨紙で表面を均一に研磨し、水洗して十分に乾燥させてから用いた。Ti 板表面に電解処理によって Al を析出させた後、Al 電解液から Ti 板を取り出し、

流水で洗浄した。析出した Al は Ti 板の表面に膜状に析出しているが、Ti 表面には緻密な酸化膜が形成されているため金属間結合が形成されにくく、Ti/Al の界面密着性は低いため、容易に剥離することができる。そのため、本実験では、水洗後にピンセットで析出した Al 膜を引き剥がすことが可能であり、それによって Al 箔を得た。

一連の工程で作製した Al 箔を、以後、“電解 Al 箔 (E-Al)” と呼ぶこととし、従来の Al 箔 (合金番号: A1030, A3003) を“圧延 Al 箔 (R-Al)” と呼ぶこととする。

3.2.2 Al 箔の組成分析

E-Al の組成は、ガス分析装置 (HORIBA; EMIA-820W) および波長分散蛍光 X 線分析装置 (リガク; RIX 2100) によって測定した。また、各成分の分布状態の確認には、透過型電子顕微鏡 (TEM, HITACHI; HF-2100) およびグロー放電発光分析装置 (GD-OES, HORIBA; GD-PROFILER2) を用いた。

3.2.3 機械的特性の評価

Al 箔の機械的特性の評価は、引張強度試験により行った。測定は JIS Z2241 に準じて行った。測定は E-Al と R-Al (いずれも厚さ 15 μm , サイズ 15 mm \times 80 mm) について行い、引張速度は 20 mm min⁻¹ とした。

3.2.4 結晶構造解析

Al 箔の結晶構造解析には X 線回折 (XRD) 分析装置 [ブルカー AXS; D8 ADVANCE] を用いた。X 線は 50 kV、200 mA で Cu/K α 1 (= 1.54056 Å) を照射し、測定範囲は 20° ~ 100° とした。

3.3 結果および考察

3.3.1 電解 Al 箔の物性

50 mA cm² の定電流密度で 30 min 直流電流を印加することによって得られた E-Al (箔厚 : 27 μm) の外観写真と表面 SEM 像を Fig. 3-1 に示す。E-Al 作製の際、Al が連続的に析出・成長していた側の面 (連続析出面, 表側) は白色であり、Ti 板と接触していた側の面 (基板接触面, 裏側) では光沢のある外観であった。E-Al の表側は、SEM 像 (Fig.3-1(b)) に示すように Al の結晶粒によって形成された微細な凹凸形状を表面に有しており、外観が白色であったのはこの凹凸形状によって光が乱反射したことによるものである。一方、裏側は Ti 板の表面性状がそのまま転写された形状となっており、光沢を有した外観であった。このことはすなわち、E-Al の作製時に用いる Ti 板 (陰極) の表面形状を制御することにより、E-Al の裏側と表側を同一形状にすることも可能であることを示している。なお、E-Al は一般的な Al 箔 (R-Al) 同様に優れた可撓性を示した。E-Al の作製に用いた陰極の Ti 板からの剥離も容易で、電解処理時間を短くすることにより、箔厚が 8 μm の E-Al を作製することも可能であった。

作製直後の E-Al と市販の R-Al (A1030) の示差走査熱量測定 (DSC) の結果を Fig. 3-2 に示す。E-Al では 150 ~ 250°C の温度範囲に発熱ピークが観察された。R-Al ではそのような発熱挙動が見られないことから、これは E-Al の作製時に箔内部に蓄積された応力の緩和に起因するピークと考えられる。一般的に、電析によって得られる箔や膜には、その結晶組織間に応力が蓄積されていることが知られている^[34]。この応力は、電析の過程で生じる結晶組織の粒成長や、電析前後における雰囲気温度差などが要因で発生するものであり、E-Al においても同様の要因による応力蓄積が生じているものと推察される。

さらに、E-Al と R-Al の断面を走査型イオン顕微鏡 (SIM) にて観察し、それぞれの結晶組織を比較した。その結果を Fig. 3-3 に示す。E-Al の断面 SIM 像において、Al の上側が連続析出面、下側が基板接触面である。R-Al は、Al のインゴットを熱間圧延や冷間圧延することに

よって作製されているため、その結晶組織は、Fig. 3-3(b)に示すように、箔の面に平行な方向に引き伸ばされた形態となっている。一方、E-Al では、Ti 板上に電気化学的に Al を析出させることによって作製しているため、その結晶組織は、Fig. 3-3(a)に示すように、箔の厚さ方向に対して並列に並んだ形態、すなわち柱状晶となっていることがわかった。そして E-Al の結晶粒径は、Al の電析初期に相当する基板接触面では小さく、連続析出面では大きくなっており、基板接触面から連続析出面に向かって末広がり成長している様子が確認された。このような結晶組織形態は、電解製法にて作製した金属箔（例えば電解 Cu 箔など）に見られる固有のものであり、圧延製法では得られない特徴である。

以上のように、基板に Ti 板を用いて Al 電解液中で電解処理を行うことにより、特徴的な Al 箔の作製が可能であることが明らかとなった。

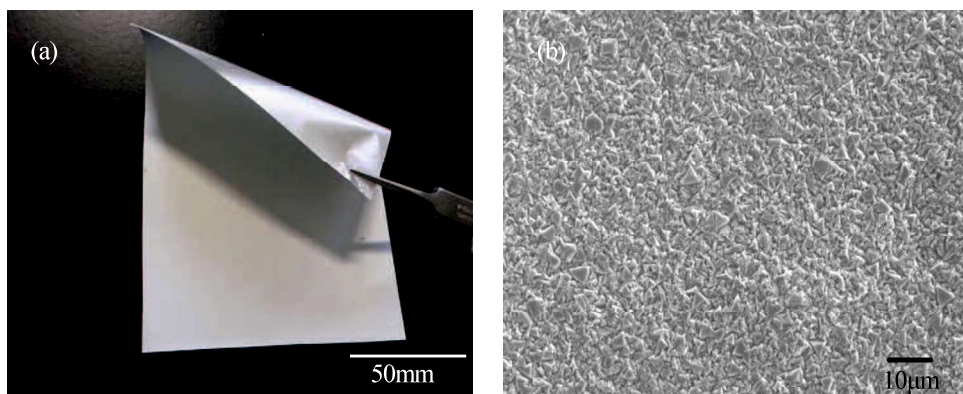


Fig. 3-1 Appearance of Al foil prepared by electrodeposition (E-Al) (a), and SEM image of E-Al surface (b).

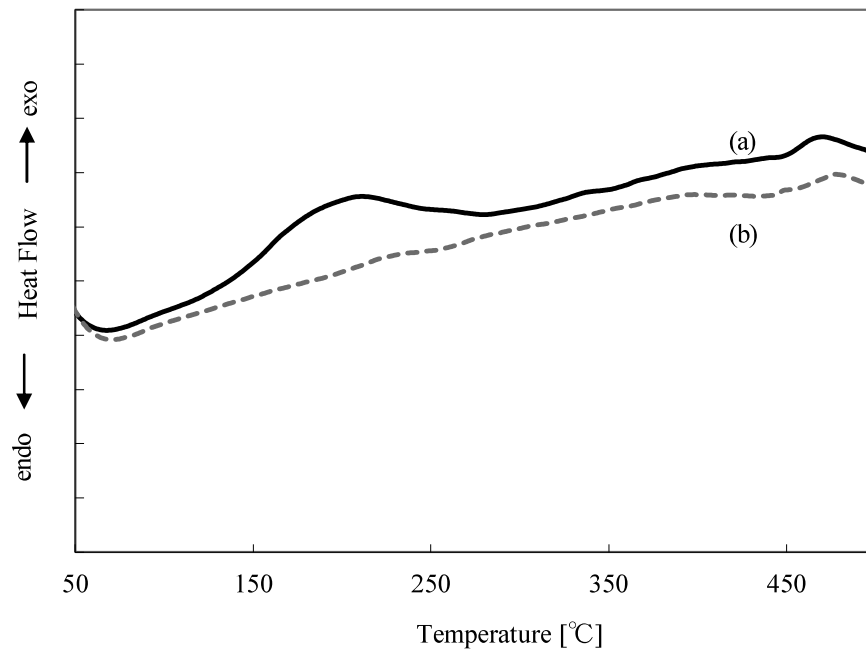


Fig. 3-2 The DSC curve of aluminum foil.

(a) E-Al

(b) R-Al (A1030)

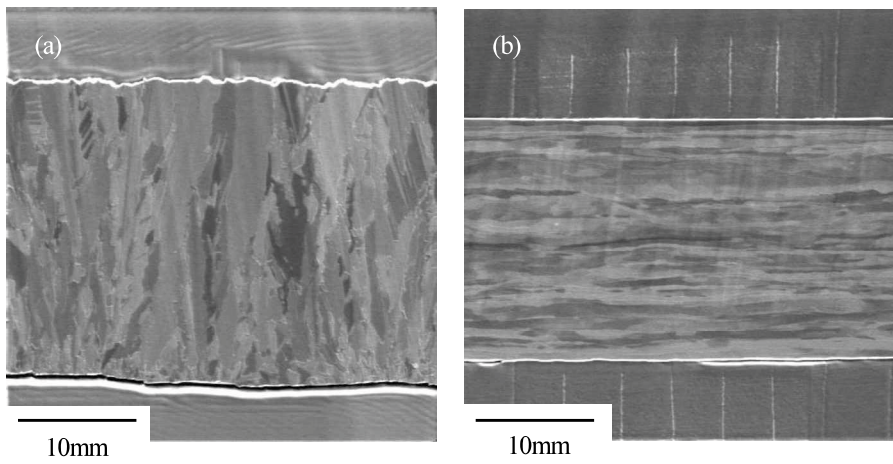


Fig. 3-3 Comparison of a crystal organization for aluminum foil.

(a) E-Al

(b) R-Al (A1030)

3.3.2 電解 Al 箔の作製条件と不純物含有量

E-Al 作製時の印加電流密度が E-Al の不純物含有量に及ぼす影響について調査した。E-Al に含まれる不純物としては、Al 電解液成分由来の C, S, Cl, N が考えられるため、15, 30, 50 mA cm⁻² の各印加電流密度で E-Al を作製し、E-Al 中に含まれる不純物 (C, S, Cl, N) 含有量を測定した。その結果を Table 1 に示す。

いずれの条件で作製した E-Al からも N は検出されなかった。また、その他の不純物については、高い印加電流密度で作製した E-Al ほど含有量が少ないことがわかった。特に 15 mA cm⁻² の低い電流密度で作製した場合には、Cl の含有量が極端に多くなることが明らかとなった。前述したように DMSO₂ 系 Al 電解液はイオン伝導度が低くワルデン則に従う物性を有することから、液虫の各イオン種の解離度や移動度は低いことが予想される。したがって、低電流密度印加の場合、Al の析出速度が遅いため対イオンや錯体の配位子を引き付けたまま還元反応に至ると考えられ、その結果、それら成分が不純物として箔に取り込まれたと推察される。これら不純物を除外した残部を Al の純度として評価すると、30 mA cm⁻² 以上の印加電流密度で作製した場合に不純物量の総和が 0.743 wt% となり、Al 純度が 99 wt% 以上の Al 箔が得られることがわかった。なお、O については、Al の表面に形成される自然酸化膜の影響により正確な定量分析が困難であることから、本検討では評価しなかった。

Table 3-1 Impurities content of E-Al.

	(wt%)			
	C	S	Cl	N
15 mA cm ⁻²	0.280	0.286	0.543	N.D.
30 mA cm ⁻²	0.250	0.266	0.227	N.D.
50 mA cm ⁻²	0.246	0.252	0.205	N.D.

3.3.3 電解 Al 箔の機械的特性

E-Alの機械的特性を、引張強度試験により評価した。Fig. 3-4に30 mA cm²および50 mA cm²で作製したE-Alの応力-歪線図を示す。作製直後のE-Alは、いずれの電流密度で作製した場合も強度と伸びがともに小さく、実際の測定においても値が安定しなかった。しかし、300°Cで30 min熱処理を施したところ、伸びと強度が共に改善し、安定した強度特性を示すようになることがわかった。Fig. 3-3で示したように、E-Alは300°C以下の温度で熱処理すると内部応力の緩和に起因すると思われる発熱挙動を示すことから、熱処理後に伸びと強度が改善した要因は、この内部応力緩和の影響によるものと考えられる。すなわち、E-Alの作製直後では内部応力が蓄積していたことによって延性や展性が低下していたが、熱処理による応力緩和によってそれが回復し、E-Al本来の機械的特性を示したと考えられる。また、E-Al作製の際の印加電流密度の影響を比較すると、高電流密度で作製した方が、熱処理後に高い引張強度特性を示すことがわかった。これについては、Table 3-1で示したように不純物の含有量が影響しているものと推察され、さらに前章のFig. 2-3、Fig. 2-4で示したようにC、S、ClがAl粒子内に固溶していることもまた関係していると考えられる。すなわち、これら不純物を含有したE-Alは一種のAl合金とみなすことができ、最適な不純物含有量の定量には至っていないが、C、S、Clの含有量が多いと脆く、少ないと軟質な特性を示すと予想され、その中間的な一定量を含有した本評価サンプルにおいては適度な強度を発現したものと考えられる。

比較のために、市販のR-Al(Al合金番号：A1030、A3003)の機械的特性を、E-Alと同様に測定・評価した。その結果をFig. 3-5に示す。従来品のR-Alは、その合金の種類によって特徴が異なり、A1030は鉄やシリコンの含有量が1 wt%未満の高純度が特徴のAl箔であり、A3003はマンガン(Mn)を2 wt%程度含有している高強度が特徴のAl箔である。熱処理前の引張強度を評価したところ、A1030が約220 MPa、A3003が約250 MPaであり、E-Alは両者の中間的な強度特性を有することがわかった。一方、熱処理後の各R-Alの引張強度を評価すると、

いずれの箔も E-AI より強度が大きく低下し、伸びは大きくなる（軟化する）ことがわかった。

このことから、E-AI の強度特性は、従来の箔とは異なり、熱に対して特異な性質を有していることがわかる。

次に、300°Cで 30 min の熱処理を施して応力緩和処理を施した E-AI と、市販の R-AI（Al 合金番号：A1030, A3003）の引張強度について、温度依存性の評価を行った。なお、ここで言う引張強度とは、引張強度試験における破断点の強度値とした。評価は、所定の温度で各 Al 箔を 30 min 加熱した後、室温まで冷却（空冷）してから行った。その結果を Fig. 3-6 に示す。R-AI は、A1030 と A3003 のどちらも、市販のままの状態では 200 MPa 以上の引張強度を示していたが、各所定の温度で熱処理を行うと、処理温度に比例して強度が大きく低下していくことがわかった。一方、E-AI では、400°C以上の温度で処理すると強度は若干低下しているが、R-AI のように熱処理によって引張強度が大きく低下するようなことはなく、200 MPa 以上の強度を維持しており、熱に対して安定な強度特性を有していることが明らかとなった。

これらの結果について考察するため、加熱前後の E-AI および R-AI（Al 合金番号：A3003）の断面の結晶組織を観察した。その結果を Fig. 3-7 に示す。R-AI の SEM 像 (Fig. 3-7(b)1, (b)2) において、Al 箔中の白色の部分は、強度向上を目的に添加されている成分の Mn である。R-AI の結晶組織は、熱処理前では圧延加工によって結晶粒が圧延方向に引き伸ばされた形態となっていたが、熱処理後には粒界に蓄積された加工歪の緩和、すなわち転位消失による再結晶化が生じ、それによって組織形態が大きく変化している。一方、E-AI では、熱処理前後において結晶組織の変化はほとんど起こっておらず (Fig. 3-7(a)1, (a)2) 、300°Cで加熱した後も当初の結晶組織形態が維持されていることがわかった。これは、R-AI の場合と異なり、E-AI が電析によって作製されているため、各結晶中に存在する格子欠陥が少ない、すなわち、転位点が少ないためであると考えられる。以上の結果から、E-AI において、高温で熱処理した後も初期の引張強度を維持していた要因は、熱による結晶組織変化がほとんど生じない（再結

晶化しない) ためであることが明らかとなった。

なお、E-Al を 500°C で加熱した場合、再結晶化はほとんど起こらないが、E-Al の内部に空孔が発生することがわかった (Fig. 3-7(a3))。Fig. 3-6 において、400°C ~ 500°C で加熱した後に E-Al の強度がわずかに低下した原因は、この内部に発生した空孔の影響によるものであると考えられる。これら空孔は、Al の融点が約 660°C であるので、試験時の加熱・冷却によって Al が部分的に溶融・再凝固したことによるものと推察される。

ところで、Fig. 3-3 に示したように結晶組織を比較すると、R-Al の組織が平面方向に押し潰された形態であるのに対して、E-Al は箔厚方向に並んだ柱状晶であった。一般的に粒界は機械的特性に乏しいため、E-Al は引張強度試験によって粒界破断が生じ低い強度特性を示すと予想される。しかし、実験の結果はその逆で、強度値ならびに応力-歪線図のどちらも R-Al と同様な結果を示した。このことについて考察するため、引っ張り試験後の各 Al 箔の破断部の観察を行った。その結果を Fig. 3-8 に示す。

E-Al、R-Al のどちらも、破断部は細く先細っており、伸びた後に破断したことがわかる (Fig. 3-8(a1), (b1))。これは、Fig. 3-4 および Fig. 3-5 で示した熱処理前の応力-歪線図の結果と合致している。さらに、E-Al の断面の結晶組織を観察すると、Fig. 3-3 で示したとおりの柱状組織を有しているが、破断部の結晶組織は変形していることがわかった (Fig. 3-8(a2), (b2))。そして、その破断部を拡大して観察すると、E-Al の破断部では結晶組織が引張応力に応じて塑性変形し、箔厚が薄くなって破断している様子が確認された (Fig. 3-8(a3), (b3))。これはすなわち、E-Al の破断モードが当初予想された粒界破断ではなく、R-Al と同様に塑性変形破断であることを示しており、柱状組織を有するにも関わらず優れた強度特性を示したのはそのためであることがわかった。E-Al がこのような破断モードとなるのは、Fig. 2-4 および Fig. 2-5 で示したように、E-Al に含まれる不純物が箔の粒界に偏析せずに粒内へ固溶し均一に分散していることに起因するものと考えられる。

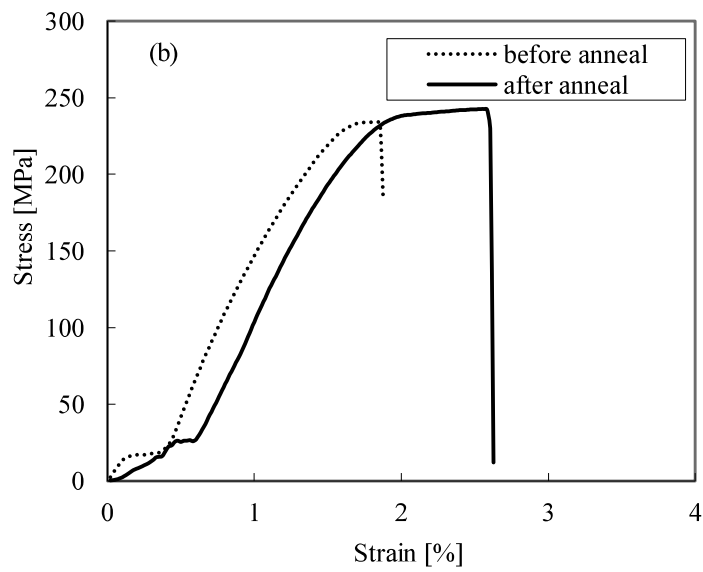
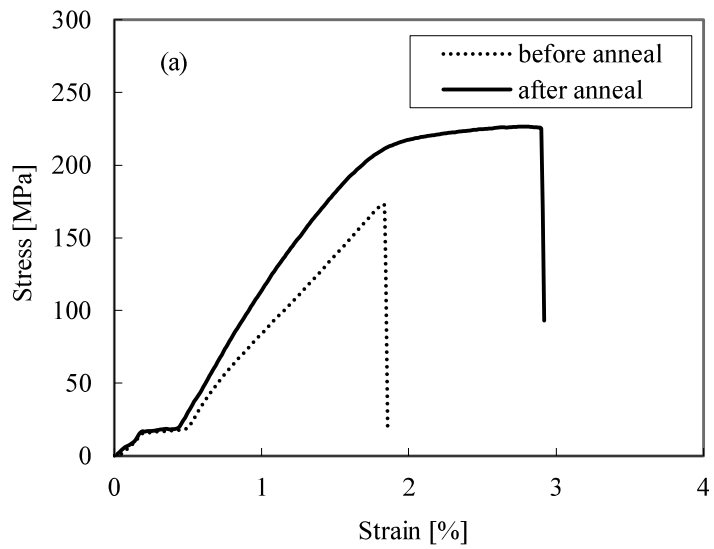


Fig. 3-4 Influence of annealing on the tensile strength of E-Al.

(a) E-Al produced by 30 mA cm^{-2}

(b) E-Al produced by 50 mA cm^{-2}

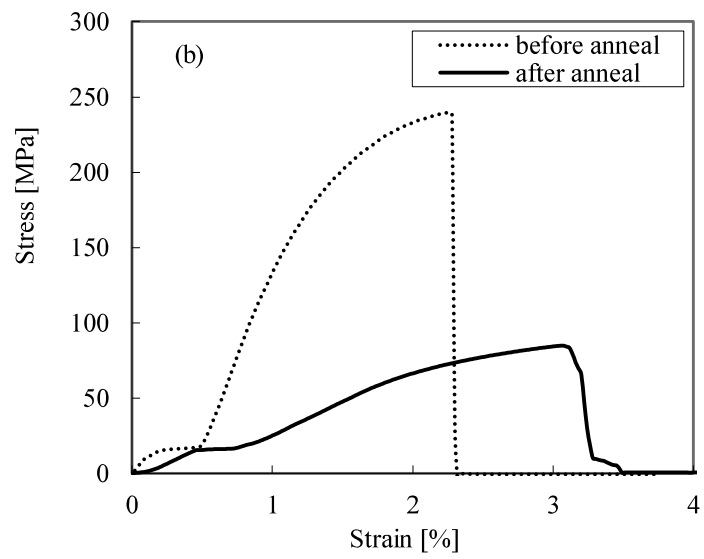
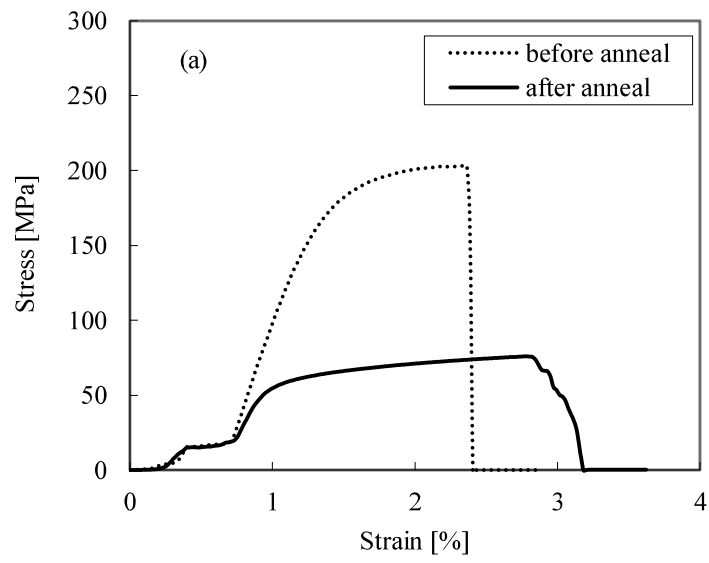


Fig. 3-5 Influence of annealing on the tensile strength of R-Al.

(a) A1030

(b) A3003

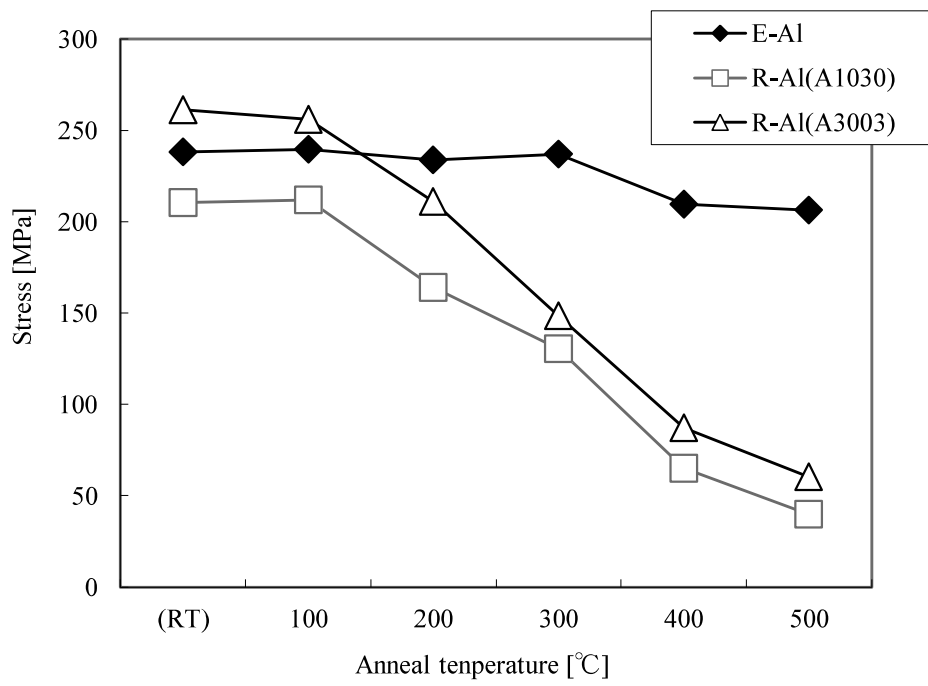


Fig. 3-6 Temperature dependence of strength intensity.

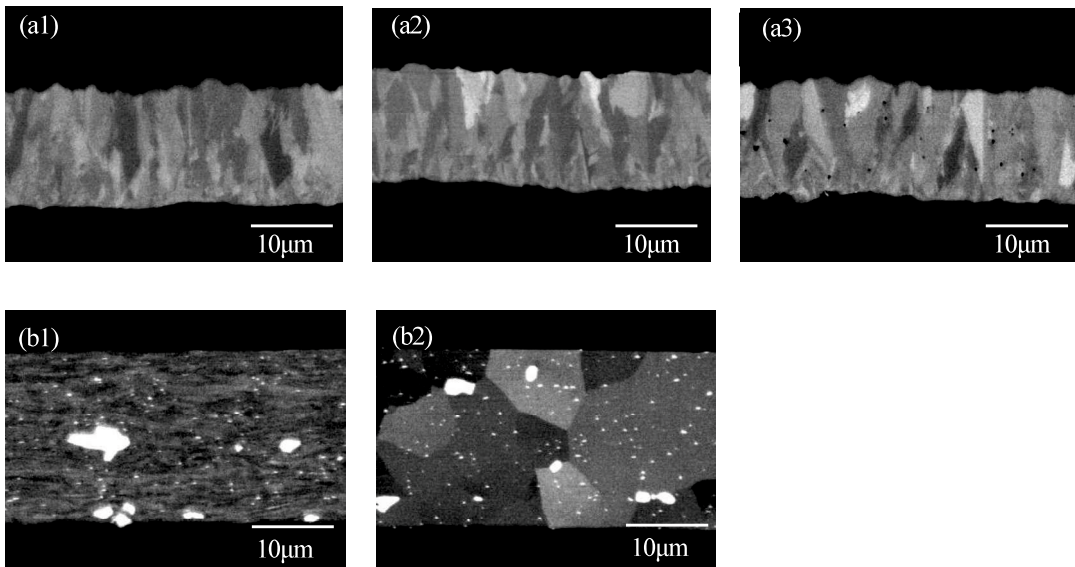


Fig. 3-7 Temperature dependence of crystal organization.

(a1) : E-Al before annealing

(a2) : E-Al after annealing of 300°C

(a3) : E-Al after annealing of 500°C

(b1) : R-Al (A3003) before annealing

(b2) : R-Al (A3003) after annealing of 300°C

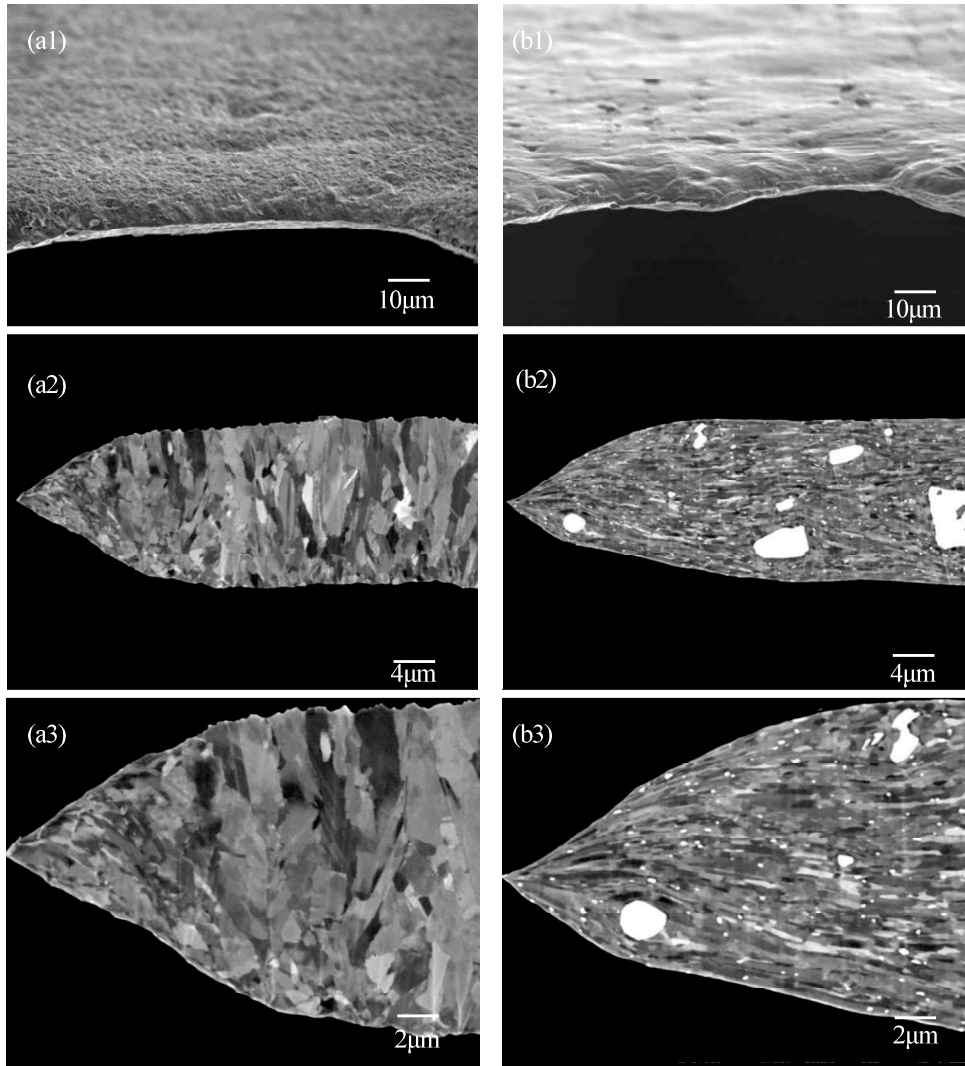


Fig. 3-8 SEM image of crystal organization after the tensile strength test for E-Al (a), R-Al(A3003) (b).

(a1), (b1) : Appearance of Al foil after fracture

(a2), (b2) : cross section after fracture

(a3), (b3) : cross section of crystal organization

3.3.4 電解 Al 箔の結晶配向性

E-Al および R-Al (Al 合金番号 : A3003) の結晶構造を X 線回折によって解析した。その結果を、Fig. 3-9 に示す。

各 Al 箔の回折パターンは、いずれも Al に帰属する結果が得られた。しかし、E-Al と R-Al では各回折ピークの強度比が異なり、R-Al では $2\theta = 65.13^\circ$ の(220)面の回折強度が最も強く現れたのに対し、E-Al では、 38.47° の(111)面の回折強度が強く現れた。E-Al で観察された(111)面の回折強度は、Al の回折パターン (JCPDS データ) と比べても顕著であることから、E-Al は(111)面に優先配向性を持った結晶構造を有していることがわかった。なお、E-Al については、その表側 (連続析出面) と裏側 (基盤接触面) について同様の解析を行ったが、いずれも同じ結果であった (Fig. 3-10)。

さらに、E-Al および R-Al (A3003) の結晶配向性の温度依存性について調査するため、各 Al 箔を 300°C で 30 min 熱処理した後の結晶構造について X 線回折により解析した。その結果を Fig. 3-11 に示す。E-Al では 300°C で熱処理した後も回折角と回折強度に目立った変化は認められず(111)面の優先配向性を維持していたが、R-Al では処理温度によって結晶の配向性が変化し、 300°C で熱処理した後には(200)面のピークも顕著になり、結晶構造が変化していることがわかった。この結果は、前章で示した Fig. 3-7 の結果と一致しており、E-Al の結晶組織が熱に対して安定であり、再結晶化などの組織変化が起こりにくいことを裏付けるものと考えられる。

次に、組成の異なる Al 電解液 x および y (x ;ジメチルスルホン+塩化アルミニウム, y ; トルエン+トリメチルアルミニウム,) を用いて電気めっきにより作製した Al 膜 (Al 膜(X), Al 膜(Y)) について、それぞれの結晶配向性を E-Al と比較した。その結果を Fig. 3-12 に示す。なお、Al 膜(X)は液組成 ;ジメチルスルホン : 塩化アルミニウム = 10 : 3 (by mol)、電解処理電流密度 ; 50 mA cm^{-2} 、電解液温度 ; 95°C 、電解処理時間 ; 10min で作製し、Al 膜(Y)は AlumiPlate,

Inc.より購入したものを用了。これら Al 膜は可撓性に乏しく、E-Al のように自立した箔として得ることができないため、良好な密着性が得られる銅板 (Cu) 上に析出させたコーティング膜の状態て測定を行った。

E-Al、Al 膜(X)、Al 膜(Y)は、作製に用いた Al 電解液の組成がそれぞれ異なるものの、いずれも電気化学的手法にて作製されたものである。X 線回折による解析の結果、Al 箔および各 Al 膜の回折パターンはどれも同じであったが、結晶配向性はそれぞれ異なることがわかった。すなわち、E-Al が(111)面に優先配向性を示すのは、 $\text{DMSO}_2 + \text{AlCl}_3 + \text{TMAHCl}$ からなる Al 電解液を用いて作製された E-Al 固有の特徴であることが明らかとなった。なお、それぞれの Al 組成を比較したところ、Al 純度は、E-Al : 99.3 wt%、Al 膜(X) : 97.5 wt%、Al 膜(Y) : 99.9 wt% であった。したがって、Al の純度と結晶配向性との間に相関性は認められなかった。

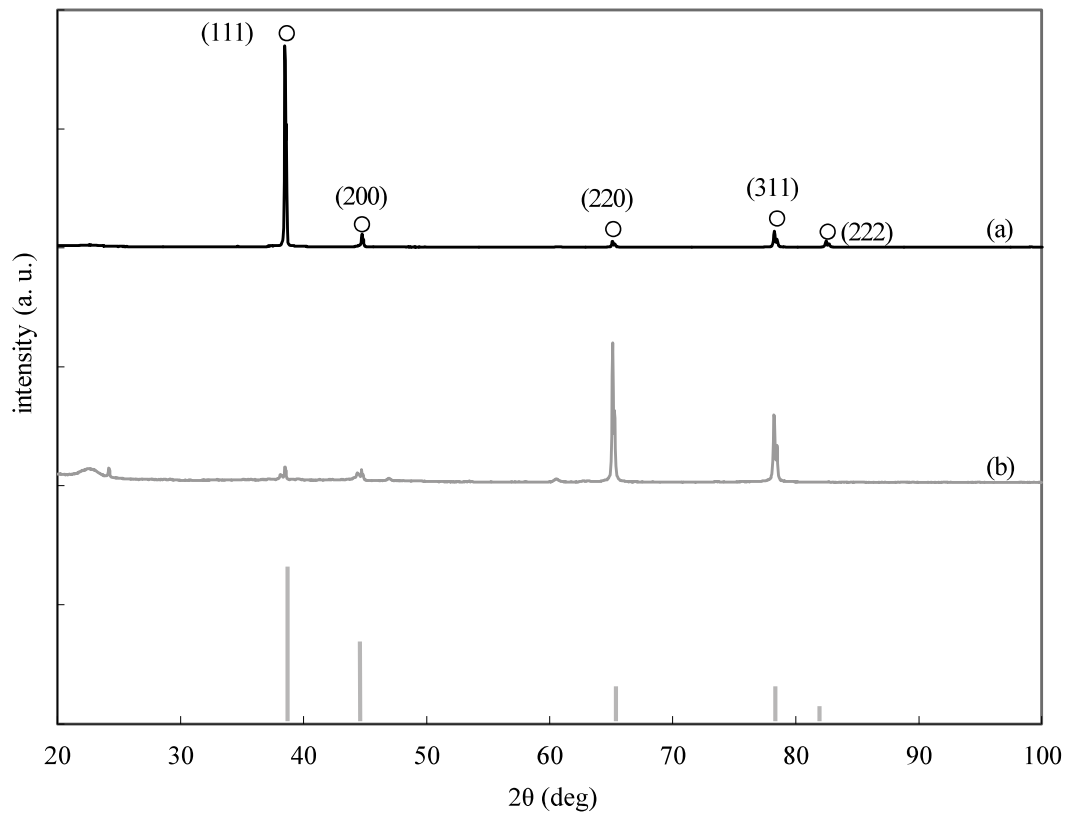


Fig. 3-9 X-Ray diffraction pattern of aluminum foil.

(a) E-Al

(b) R-Al (A3003)

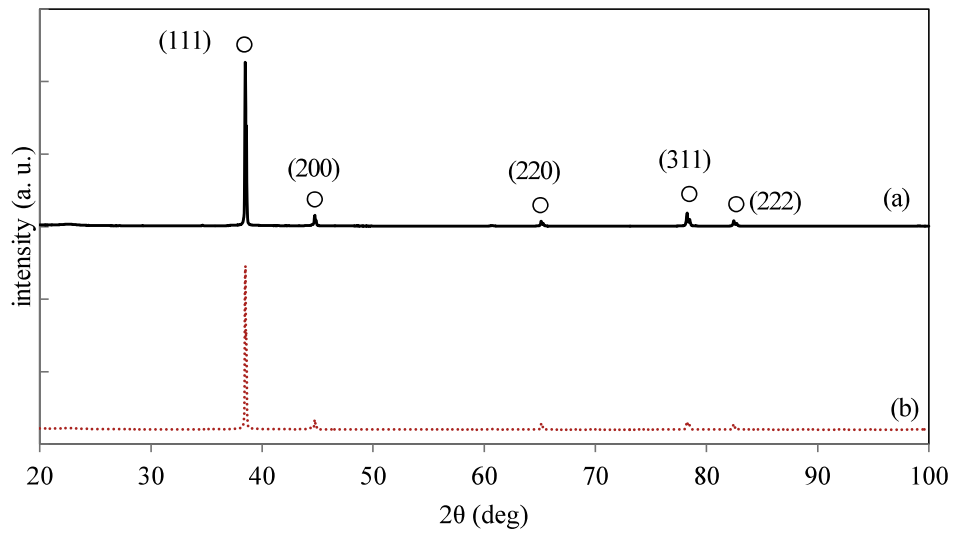


Fig. 3-10 X-Ray diffraction pattern of E-Al for front-side (a), back-side (b).

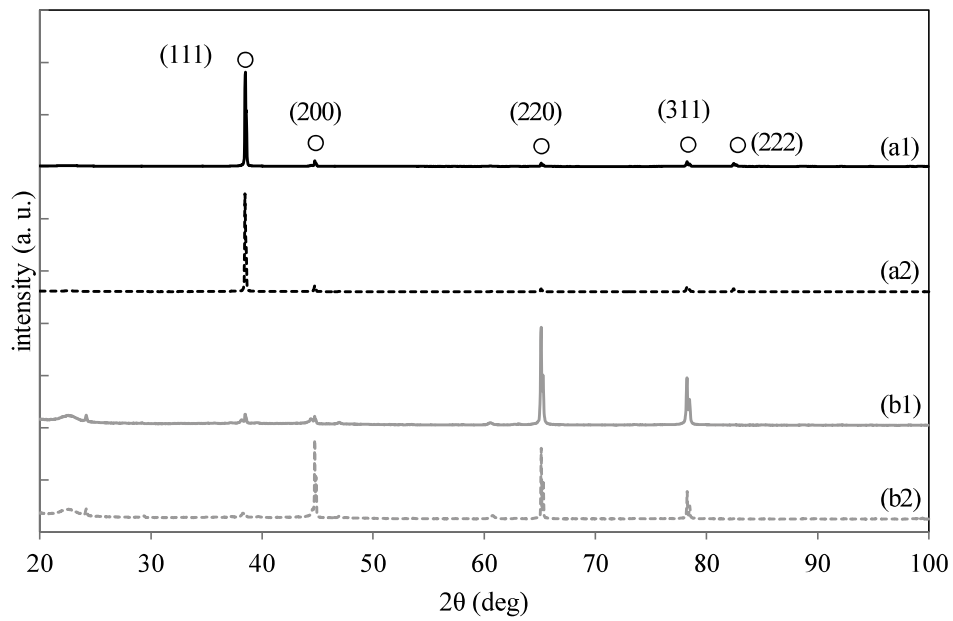


Fig. 3-11 X-Ray diffraction pattern of aluminum foil for E-Al before anneal(a1), E-Al after anneal (a2), R-Al(A3003) before anneal (b1), R-Al(A3003) after anneal (b2).

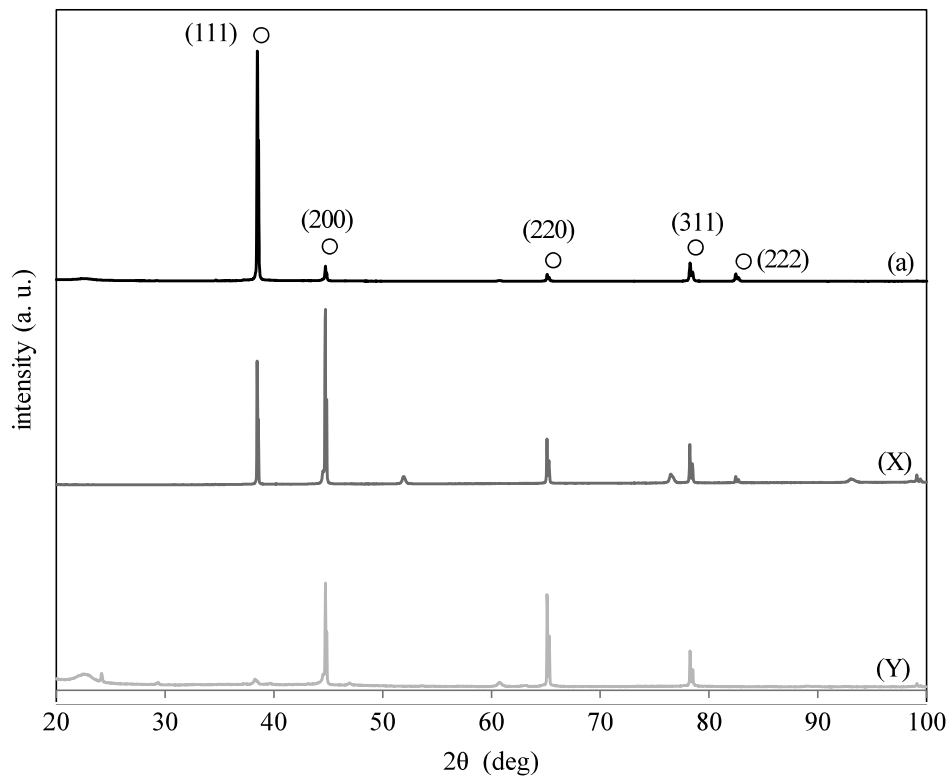


Fig. 3-12 X-Ray diffraction pattern of aluminum foil and film.

(a) E-Al

(X) Aluminum film "X"

(Y) Aluminum film "Y"

3.4 結論

ジメチルスルホンと塩化アルミニウム、トリメチルアミン塩酸塩からなる Al 電解液を用いて、電析により Al 箔を作製する技術を開発した。この手法を用いる事により、これまでの圧延製法では作製が困難な、高純度かつ高配向性の Al 箔を作製することが可能となった。本研究で作製した Al 箔は、従来の圧延法で作製した Al 箔に比べ、高い引張強度と伸びを示し、さらに引張強度の温度安定性に優れ、(111)面に優先配向した結晶構造を有していることが明らかとなった。

3.5 参考文献

1. H. P. Kneijnsberg, C. A. Verbraak, M. J. Ten Bouwhuis, *Materials Science and Engineering*, **72**, 171 (1985).
2. T. Haga, K. Inoue, H. Watari, *International Journal of Material Forming*, **3**, 403 (2010).
3. H. Honma, K. Oyamada, I. Koiwa, *Electrochemistry*, **74**, 2 (2006).
4. K. Oyamada, I. Koiwa, H. Honma, *Electrochemistry*, **74**, 212 (2006).

第4章

電解アルミニウム箔のリチウムイオン電池正極集電体への適用

4.1 序論

リチウムイオン電池 (LIB) や電気二重層キャパシタ (EDLC) およびそれらの電極を組み合わせたリチウムイオンキャパシタ (LIC) は、従来の蓄電池に比べて高い容量あるいは出力密度を持つことを特徴としている。また、それらは非水溶媒電解液を用いているために作動電圧が高く、長寿命さらには高効率などといった特徴も併せ持つことから、近年の新規用途やニーズに適した蓄電デバイスとして注目を集めている^[1]。これら蓄電デバイスの基本的な構造は、正極や負極の活物質と集電体、セパレーター、有機電解液から成っており、その構成要素の一つである集電体は、活物質の保持と電気エネルギー伝達の両方の役目を担う重要な電極構成材料の一つである。

LIB の正極集電体にはアルミニウム (Al)、負極集電体には銅 (Cu) が用いられ、デバイス内における体積占有率を極力小さくするため箔形状のものが用いられている。負極集電体の Cu 箔の製造方法は、用途や要求特性に応じて圧延法あるいは電解法 (電解還元, 電析) が用いられている。圧延法は古くから用いられてきた製箔方法の一つで、信頼性の高い箔が製造できることが特徴であり、ピンホールが少なく高純度で高電気伝導性を有する箔を作製できる。しかし、LIB 用途におけるニーズの一つである薄厚化に対しては、現状 15 μm 程度の厚さが製造限界となっており、さらなる薄厚化は対応が難しいといった課題がある。一方、電解法は、電子部品に用いられるプリント配線板用途の Cu 箔製造技術として近年普及した製箔方法である。電解 Cu 箔は、純度の点では圧延 Cu 箔に劣るものの、結晶組織が細かく高強度で薄厚化が容易であるといった特長を有し、生産性向上や LIB の高エネルギー密度化といった利点が得られることから、近年の LIB 負極集電体では広く用いられている。

正極の集電体は、LIB を充電する際に高電位 (3.5 ~ 4.5 V vs. Li/Li⁺) に分極されるため、そのような環境下でも酸化反応を起こすことのない電気化学的安定性を有する Al が用いられており^[2-7]、その製造方法は圧延法のみとなっている。これは、Al の標準電極電位が水素のそれよりも卑である (-1.66 V vs. RHE) ため、水溶液などプロトン性電解液からの電析が困難であり、電解 Cu 箔のように電気化学的手法によって Al を析出させるには水を含まない電解液、すなわち有機溶媒を用いたものやイオン液体を用いたもの^[8-18]など非水系のものを用いなければならぬためである。それゆえ、電解法による Al 箔の製造は安全面やコスト面、技術面に課題があり、広く実用化されるまでには至っていない。

前述したように、我々はジメチルスルホンを溶媒とする Al 電解液に着目し、Al の電析技術について検討を行い、その結果、高純度かつ高強度で、さらには熱に対する強度安定性が優れた Al 箔を電析法にて作製することを可能とした。そして、柱状の結晶組織や微細な凹凸形状を有し、炭素 (C) や硫黄 (S)、塩素 (Cl) といった圧延箔にはない成分を含有する新規な Al 材であることから、LIB 用正極集電体用途においては、電気化学特性の点において、従来とは異なる特性を示すことが予想される。そこで本章では、電解法により作製した Al 箔の LIB 用正極集電体への適用性について検討し、電解箔の物性が LIB の電気化学特性に及ぼす影響について評価した。

4.2 実験方法

4.2.1 電解 Al 箔の作製

10 mol のジメチルスルホン (DMSO₂, 99.9 %, Aldrich) に、塩化アルミニウム (AlCl₃, 98.0 %, 関東化学) およびトリメチルアミン塩酸塩 ((CH₃)₃N-HCl, 95.0 %, 和光純薬) を、それぞれ 3.0 mol、0.01 mol 混合し、加熱溶解して Al 電解液を調製した。110 °C に保持した Al 電解液を十分に攪拌しながら、アノード (陽極) に純度 99.0 wt% の Al 板 (Nilaco)、カソード (陰極)

に純度 99.0 wt% のチタン (Ti) 板 (Nilaco) を用い、 50 mA cm^{-2} の電流密度で 45 C cm^{-2} 通電し、定電流電解により Ti 板表面に Al を析出させた。なお、アノードおよびカソードは、それぞれ #1500 の研磨紙で表面を研磨した後、水洗、乾燥したものをを用いた。電解処理後は、Al 電解液から Ti 板を取り出し、流水で洗浄した。乾燥後、Ti 板の表面に析出した Al をピンセットで引き剥がすことで電解 Al 箔 (E-Al) を得た。なお、作製した E-Al の評価は、合金番号：A1030 の圧延 Al 箔 (R-Al) と比較して行った。

4.2.2 Al 箔の組成分析および結晶構造解析

E-Al の組成は、ガス分析装置 (HORIBA ; EMIA-820W) および波長分散蛍光 X 線分析装置 (リガク ; RIX 2100) によって測定した。含まれる酸素については、Al の表面に形成される自然酸化膜の影響により正確な定量分析が困難であることから、本検討では除外した。また、E-Al の結晶構造解析には X 線回折 (XRD) 分析装置 (ブルカー AXS(株); D8 ADVANCE) を用いた。X 線は 50 kV、200 mA で $\text{Cu/K}\alpha_1$ ($= 1.54056 \text{ \AA}$) を照射し、測定範囲は $20^\circ \sim 100^\circ$ とした。そして、得られた回折ピーク強度から以下の式により (111) 面の配高度を求めた。

$$(111)\text{面の配向度 (\%)} = \frac{(111)\text{ピーク強度} \times 100}{(111), (200), (220), (311), (400)\text{の各ピーク強度の総和}}$$

4.2.3 Al 箔の表面性状評価

E-Al および R-Al の表面性状について、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察と濡れ性比較により評価した。AFM 装置には Dimension 3100 + Nanoscope V (Veeco) 、カンチレバーにはシリコン (Si) 単結晶を用い、タッピングモードで $100 \mu\text{m}$ の領域を観察した。また、濡れ性評価は各

Al 箔表面に水滴を滴下し、その水滴と Al 箔の接触角を接触角計 (FACE ; CA-S150) にて計測・比較することにより評価した。計測は室温にて行い、E-Al、R-Al とともに水とアセトンでそれぞれ 5 min 超音波洗浄を行った後、十分に乾燥させたものを用いた。

4.2.4 Al 箔のアノード分極特性評価

E-Al および R-Al の LIB 電解液中におけるアノード分極特性は、試験極 (WE) に 0.5 cm^2 の各 Al 箔、対極 (CE) と参照極 (RE) にはそれぞれ 4.5 cm^2 、 0.1 cm^2 の Li 箔を備えた 3 極式ビーカー型セルを用いて、サイクリックボルタンメトリー (CV) により評価した。電解液には六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) をエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) の混合溶媒 (体積比 1 : 1) に溶解して $1 \text{ M (mol dm}^{-3})$ となるように調製したものを ($\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (1:1 by vol.), Battery Grade, キンダ化学) を用いた。測定は電気化学測定装置 (北斗電工 ; HZ-5000) を使用し、走査速度 10 mV s^{-1} 、走査電位範囲 $1 \sim 6 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ で行った。測定セルの組立て、および電気化学測定は、すべてアルゴン雰囲気下で行った。

4.2.5 X 線光電子分光分析 (XPS)

Al 箔の表面状態分析に XPS (島津製作所 ; ESCA-850) を用いた。線源には Mg K α 線 (8 kV, 30 mA) を用い、 $\phi 6 \text{ mm}$ の試料表面から放出された信号を検出した。試料表面のスパッタはアルゴンイオン (2.0 kV, 20mA) にて行い、約 3.6 nm min^{-1} (SiO_2 換算) のレートで行った。

4.2.6 電極の作製および電池特性評価

LIB 正極の特性評価では、4V 級および 3V 級の活物質との組合せについて検討した。4V 級活物質にはマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4 , 戸田工業, HPM-7051, 充電容量 : 106 mAh/g 設計, 2Li/Me=1.115, 平均粒径 : 5 μm) を使用した。導電助剤にはアセチレンブラック、バインダー

にはポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いた。正極活物質と導電補助剤に、予め *N*-メチルピロリドン (NMP) に溶解したバインダー溶液を、活物質 : 導電補助剤 : バインダーの質量比が 8 : 1 : 1 となるように加えてスラリーを調製した。調製したスラリーを E-AI および R-AI に塗布して、真空下、120°C で 24 時間乾燥した後、0.7 tcm² の圧力でプレスすることにより、厚さ約 50 μm の正極を作製した。一方、3V 級 LIB 正極の特性評価では、活物質にリン酸鉄リチウム (LiFePO₄, 充電容量 : 160 mAh/g 設計, 平均粒径 : <300 nm) を使用した。導電補助剤にはアセチレンブラック、バインダーにはポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いた。正極活物質と導電補助剤に、予め *N*-メチルピロリドン (NMP) に溶解したバインダー溶液を、活物質 : 導電補助剤 : バインダーの質量比が 9 : 0.3 : 0.7 となるように加えてスラリーを調製した。調製したスラリーを E-AI および R-AI に塗布して、真空下、120°C で 24 時間乾燥した後、0.7 tcm² の圧力でプレスすることにより、厚さ約 70 μm の正極を作製した。

作製した正極の電極特性は、CV 測定、交流インピーダンス測定、定電流充放電試験により評価した。CV 測定は、1 M LiPF₆/EC+DMC (1:1 by vol.) 電解液中で、WE に作製した正極、CE および RE に Li を使用した 3 極式セルを用いて、走査電位範囲 3.5 ~ 4.5 V (vs. Li/Li⁺)、0.1 mV s⁻¹ の走査速度で行った。交流インピーダンス測定は CV で 10 サイクル走査させた後に行い、測定には Electrochemical Interface (東陽テクニカ ; Solartron 1287) と Impedance / Gain-Phase Analyzer (東陽テクニカ ; 1260) を使用し、周波数範囲 200 Hz ~ 100 kHz, 印加電圧 10 mV で行った。定電流充放電試験には、充放電電池システム (ナガノ ; BTS-2003W) 、定電流充放電コントローラー (東洋システム ; TOSCAT-3100U) と PC を組み合わせて使用し、2 極式コイン (2032) 型セルを用いて行った。4V 級 LIB 正極の評価では 1 C 充放電レートの電流密度、3.0 ~ 4.5 V のカットオフ電圧で測定を行った。3V 級 LIB 正極の評価では充電を 0.3 C、放電を 0.5 ~ 3 C レートの電流密度、2.0 ~ 3.8 V のカットオフ電圧で測定を行った。

4.3 結果および考察

4.3.1 電解 Al 箔の物性および表面性状

4.2.1 項の方法にて、箔厚約 15 μm 、純度約 99.4% (箔中の C, S, Cl の含有量がそれぞれ 0.12 wt%, 0.11 wt%, 0.39 wt%) で、(111)面に高配向した ((111)の配向度 87%) E-Al を得た。また、作製時の電流効率 は 86 % であった。これは、Al 電析時に生じた電解液の分解反応によるもの、添加剤の作用によるもの、Al 電解液組成比が $\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 = 10 : 3.0$ であることによるものと考えられる。

作製した E-Al の外観とその表面の濡れ性、および AFM による表面観察像を、R-Al と比較して Fig. 4-1 および Fig. 4-2 に示す。R-Al (Fig. 4-1(b1)) は作製時に用いられる圧延ロールの面形状が転写された光沢のある外観であったが、E-Al (Fig. 4-1(a1)) は光沢のない白色の外観であった。また、各 Al 箔の表面の濡れ性を比較したところ、E-Al の接触角が 35° であったのに対し R-Al では 93° であり、E-Al の方が液滴の濡れ広がり良好で、濡れ性に優れた表面性状を有することがわかった (Fig. 4-1(a2))。

次に、AFM 観察にて表面形状を比較したところ (Fig. 4-2)、R-Al は平滑な表面であったのに対し、E-Al は Al の結晶粒による微細な凹凸形状を有する表面であることがわかった。両者の表面粗さ (R_a) を測定したところ、R-Al が $R_a = 0.08 \mu\text{m}$ であったのに対し、E-Al では $R_a = 0.31 \mu\text{m}$ であり、E-Al は R-Al に比べておよそ 4 倍の表面粗さであった。さらに、E-Al では表面の凹凸形状の影響により実表面積が R-Al の 114.4 % であることがわかった。このことから、E-Al を LIB 集電体に用いると、活物質との接触面積が大きくなり、さらに微細な凹凸形状によるアンカー効果との相乗作用によって、集電体と活物質との界面の接触抵抗が低減されることが期待される。

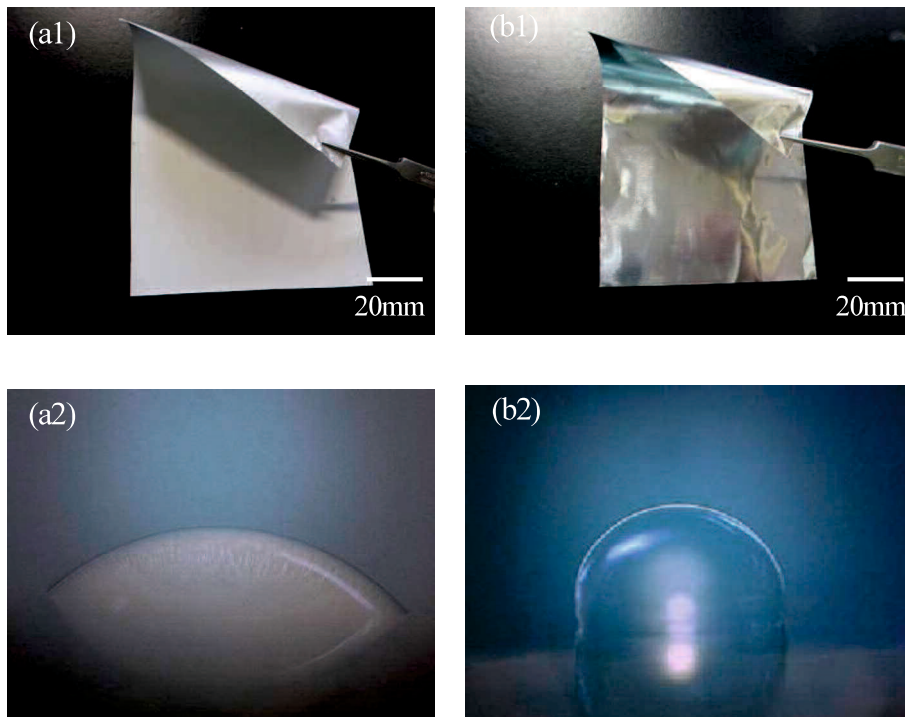
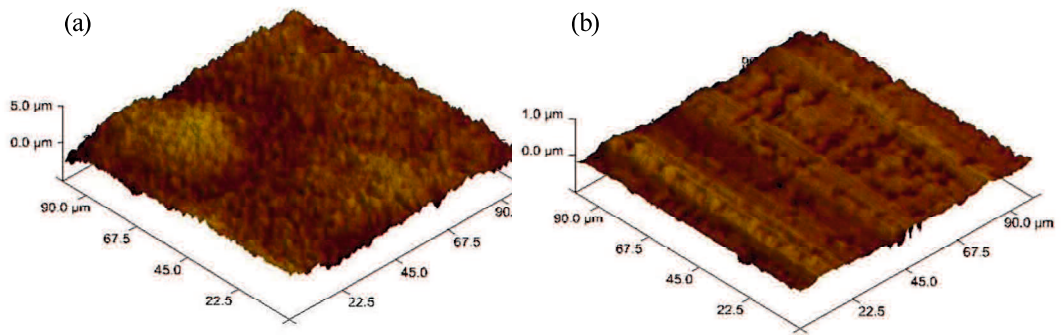


Fig. 4-1 Appearance and surface wettability of aluminum foil.

(a1), (a2) E-Al

(b1), (b2) R-Al



	E-Al	R-Al
Surface roughness [Ra]	0.31 μm	0.08 μm
Area ratio	114.4 %	100.4 %

Fig. 4-2 AFM images of E-Al (a), R-Al (b).

4.3.2 電解 Al 箔のアノード分極特性

E-Al および R-Al の 1 M LiPF₆/EC+DMC 中でのアノード分極特性を CV により評価した。その結果を Fig. 4-3 に示す。E-Al では、1 サイクル目のアノード方向走査時に 4.5 V (vs. Li/Li⁺) から酸化電流が観測された。これに対して、R-Al の場合は 3.6 V (vs. Li/Li⁺) から酸化電流が流れ始めることがわかった。そして、いずれの場合も、2 サイクル目以降では酸化電流は観察されず、安定した挙動を示した。

このような LiPF₆/EC+DMC 中における Al 箔のアノード分極特性については、これまでもいくつかの研究例が報告されている^[25,26]。それによると、LiPF₆/EC+DMC 中において、Al は約 3.5 V (vs. Li/Li⁺) 以上の電位で酸化反応を起こし、電解液中のアニオンと反応して、AlF₃ を主成分とする絶縁性の不動態被膜が Al の表面に形成されると言われている。この不動態被膜が保護膜の役目を果たすため、Al 箔は LIB 中において高電位が印加されても溶解せずに安定に存在することができる。このようなことから、本研究において、1 サイクル目に観察された酸化電流は Al と電解液との反応によるものであり、Al 箔表面への不動態被膜の形成を示すものであると考えられる。そして、2 サイクル目以降においては、その不動態被膜の影響によって Al の酸化反応が起こらず、安定した挙動を示したものと思われる。

Al 箔表面に形成した不動態被膜を確認するため、CV 測定前後において各 Al 箔の表層を XPS により分析した。まず、XPS による定性分析の結果を Fig. 4-4 および Fig. 4-5 に示す。CV 測定前の E-Al、R-Al の最表層を比較すると、両者に差は認められず、同じ表面状態であることがわかる (Fig. 4-4)。E-Al には不純物として Cl や S がわずかに含有されているが、最表層には自然酸化膜が形成されているため、本分析では検出されなかったと考えられる。次に、CV 測定後の各 Al 箔の最表層を比較すると、フッ素 (F) に帰属するスペクトルが確認された (Fig. 4-5)。また、E-Al においては、僅かであるが Cl のスペクトルも確認された。これは、CV 測定で高電位に分極されたことによって、表面の酸化膜が除去されたためと考えられる。

検出されたフッ素の結合状態と、そのフッ化物層厚さを確認するため、CV測定後の各Al箔のAl_{2p}のXPSスペクトルについて、さらに詳細な解析を行った。その結果をFig. 4-6に示す。E-AlとR-AlのいずれにおいてもAl (72.8 eV)とAlF₃ (76.4 eV)に帰属するスペクトルが確認され、表層にAlF₃の不動態被膜が形成されていることを確認した。また、スパッタにより深さ方向について分析した結果、R-Alでは1層目から7層目までAlF₃ (76.4 eV)のスペクトルが検出されており (Fig. 4-6(b))、E-Alよりも被膜が厚く形成されていることがわかった。これは、CV測定の1サイクル目の挙動において、R-Alの方が低電位で酸化反応が始まり、結果としてE-Alよりも多くの酸化電流が流れたことと合致している。

以上の結果から、LiPF₆/EC+DMC溶液中において、E-AlはR-Alと同様に電気化学的安定性を有し、LIBの正極集電体として有用であるうえ、アノード分極の際のAlF₃被膜形成電位 (酸化開始電位)がR-Alよりも貴であることが明らかとなった。また、E-Alの酸化開始電位が約4.5 V (vs. Li/Li⁺)と高電位であった要因については、CV測定前のE-AlとR-Alそれぞれの最表層組成が同じであったことから、表面物性差異によるものではなく、バルク組成の影響、すなわちE-Alにのみ含有されているC、S、Clの影響によるものと考えられる。

ところで、高電位分極によってAl表面に形成される不動態被膜は絶縁性であり、LIBにおいて電極内部抵抗の一因となり、充放電効率の低下やセルの発熱を招く要因の一つとなることが知られている^[27]。したがって、E-Alにおいて、その酸化開始電位が従来よりも高電位であるということは、現在用いられているLIB正極活物質の一般的な作動電位領域 (約3.5~4.3V (vs. Li/Li⁺))において、そのような不動態被膜の形成反応が起こりにくく、形成したとしてもその膜厚がR-Alよりも薄く表面抵抗が小さいことが予想され、結果として、E-AlをLIBの正極集電体に用いることで電極抵抗の低減と、それに伴う電極反応の高効率化や発熱の抑制等の効果が期待されると考えられる。

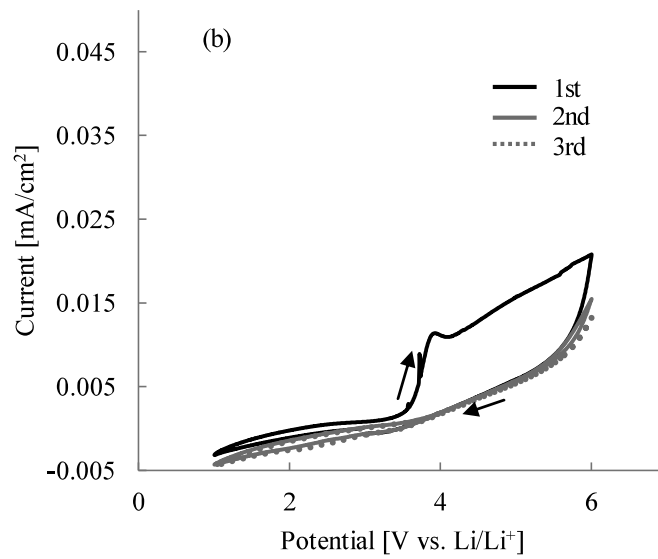
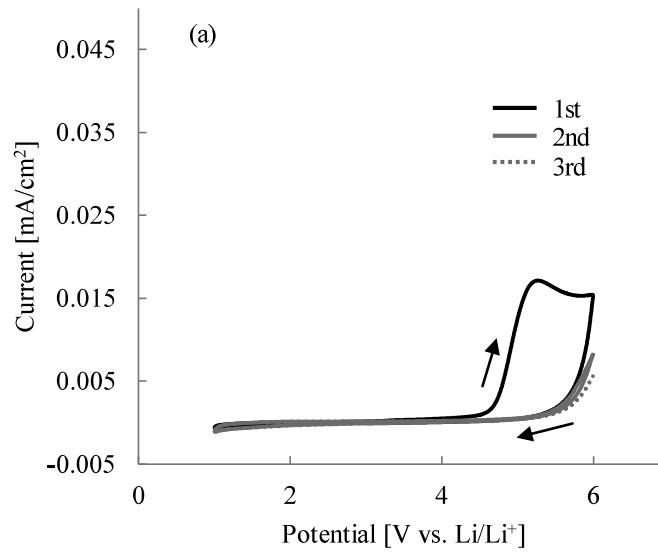


Fig. 4-3 Cyclic voltammograms of E-Al (a) and R-Al (b) in 1.0 M LiPF₆/EC-DMC (1:1 by vol.).

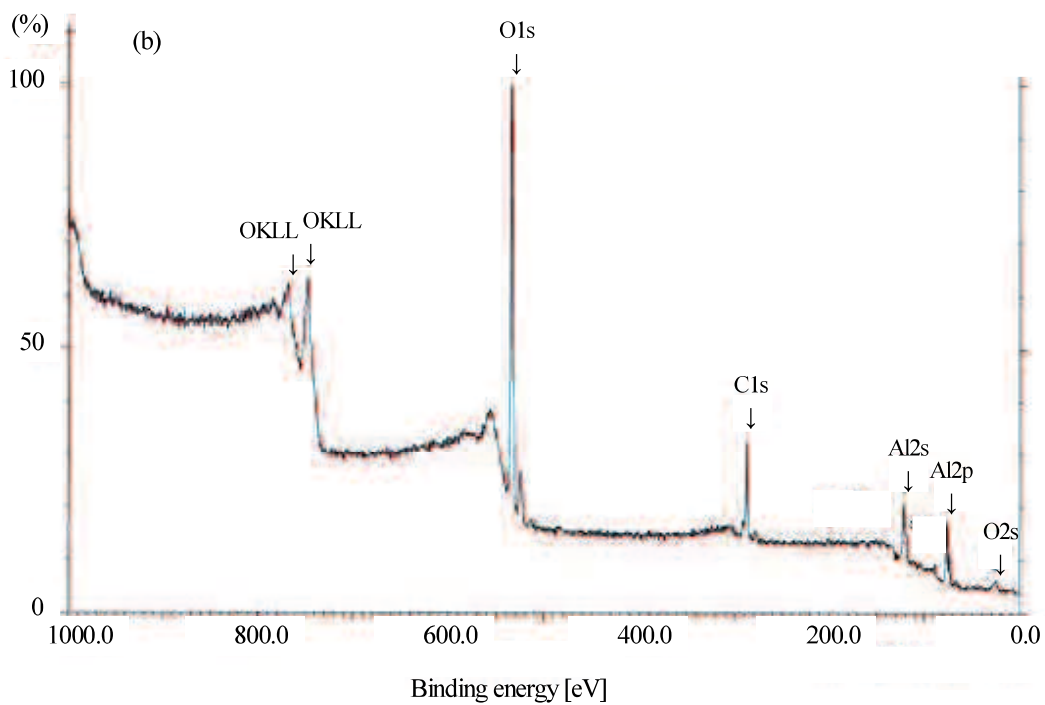
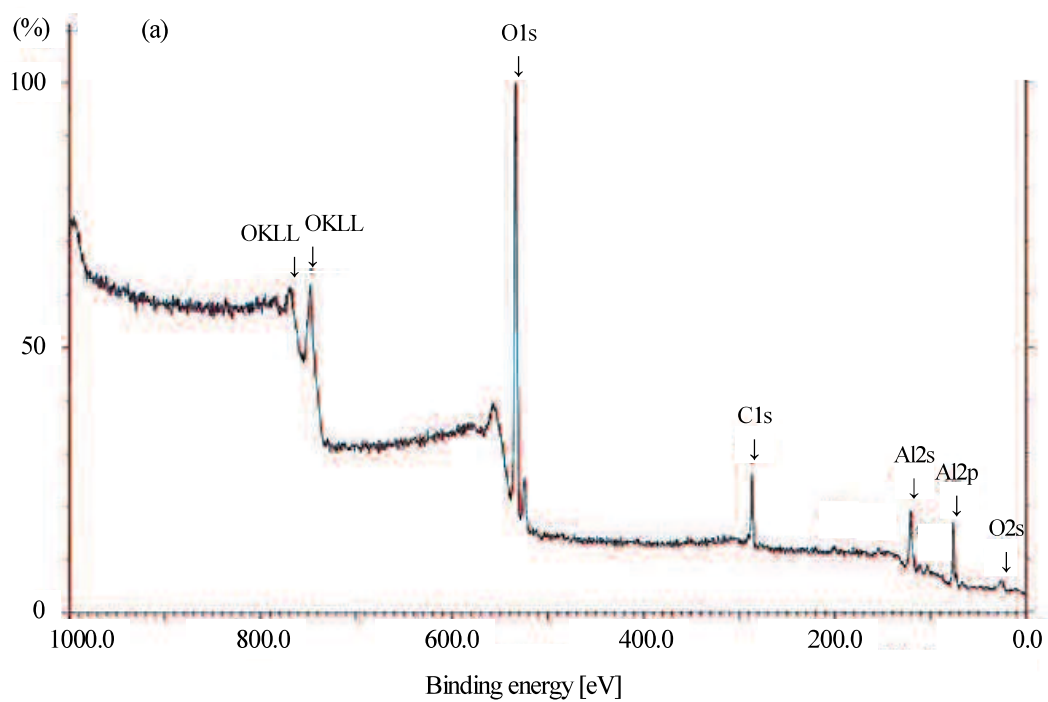


Fig. 4-4 XPS survey spectra of E-Al (a) and R-Al (b) before CV.

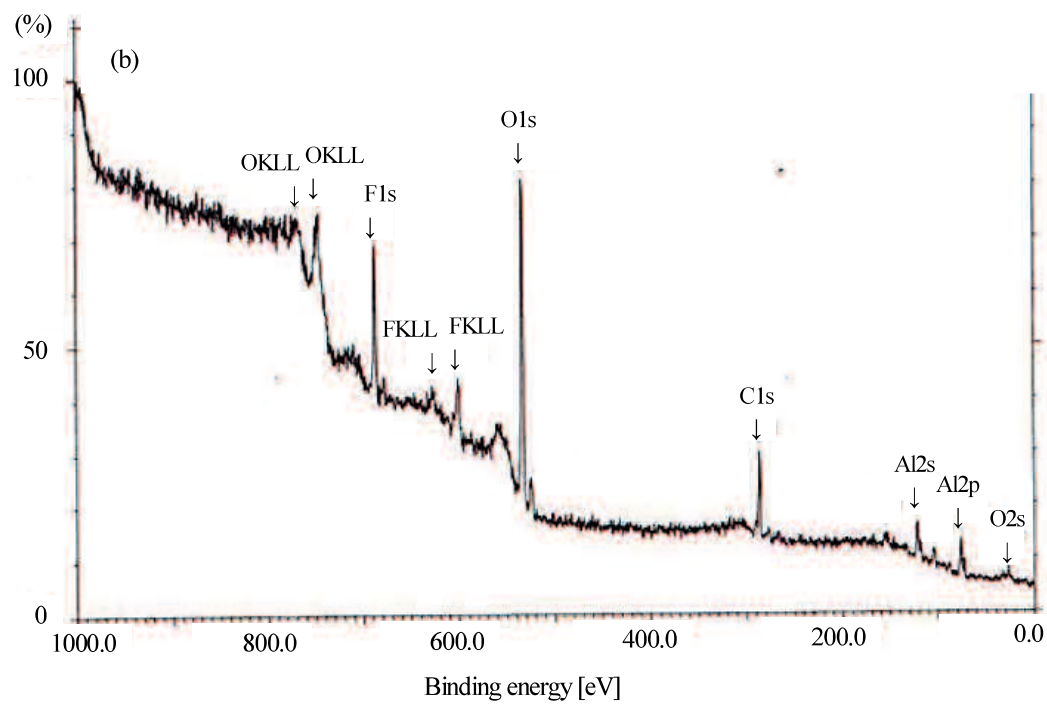
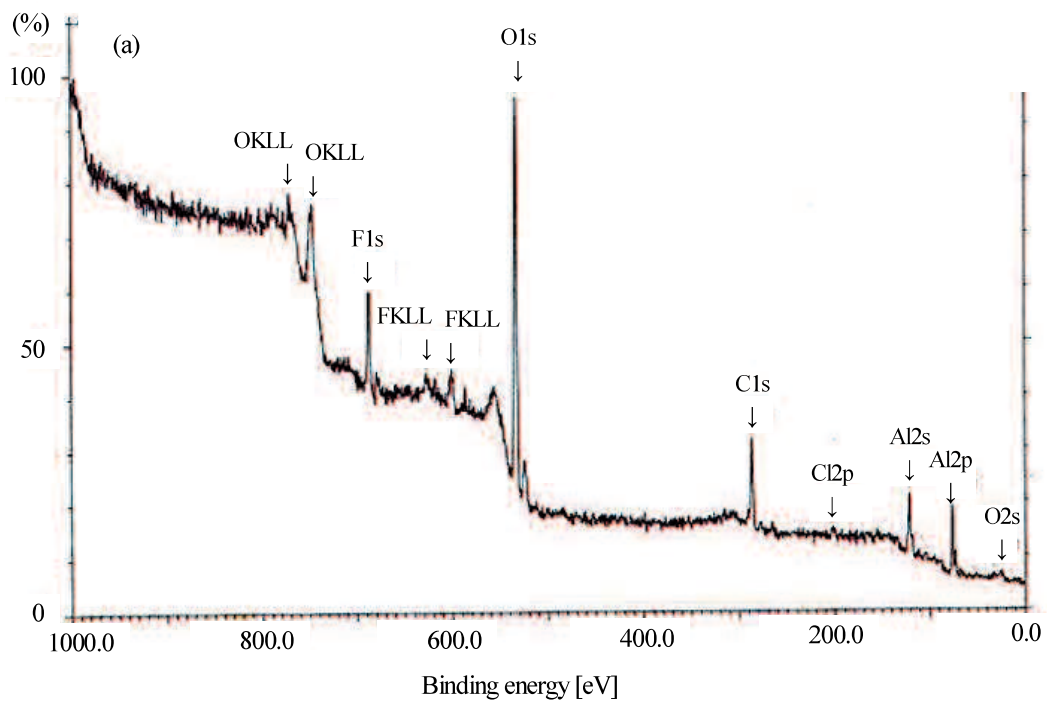


Fig. 4-5 XPS survey spectra of E-Al (a) and R-Al (b) after CV in 1.0 M $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (1:1 by vol.).

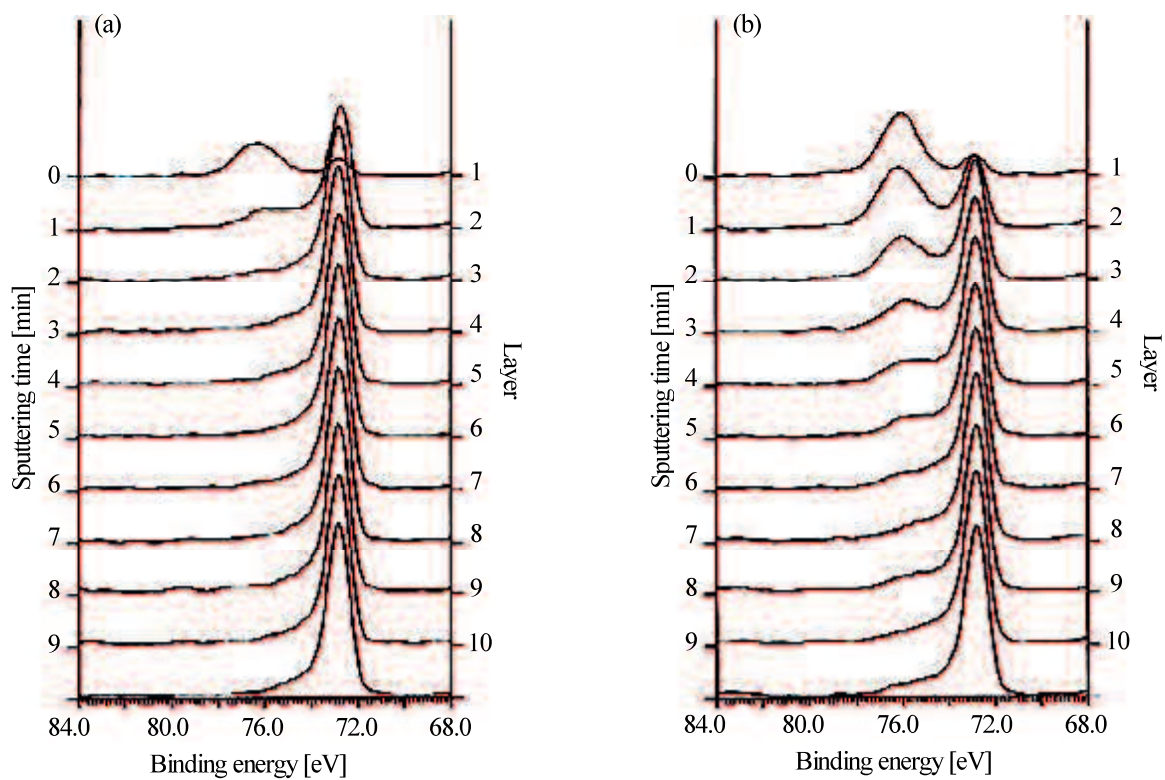


Fig. 4-6 Al_{2p} XPS spectra of E-Al (a) and R-Al (b) after CV in 1.0 M LiPF₆/EC-DMC (1:1 by vol.).

4.3.3 4V 級 LIB 正極集電体用途における電解 Al 箔の特徴

箔厚 15 μm の E-Al を集電体に用いて、4V 級スピネル系活物質の LiMn_2O_4 と組み合わせた LIB 正極 (E-Al 集電体正極) を作製した。ここで箔厚を 15 μm としたのは、厚さによる正極特性への影響を低減するためである。作製した正極の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、従来の正極集電体である R-Al を用いた場合 (R-Al 集電体正極) と比較した。各正極の破断面の SEM 像を Fig. 4-7 に示す。

E-Al を集電体に用いた場合 (Fig. 4-7(a2))、活物質と集電体が密着し接触抵抗が小さい様子が確認されたが、R-Al を集電体に用いた場合では、活物質と R-Al との界面が剥離している部分が数箇所を確認され、密着性が不十分で接触抵抗が大きい様子が観察された (Fig. 4-7(b2))。これは、Fig. 4-1 および Fig. 4-2 で示した各 Al 箔の表面性状の影響によるものと考えられる。すなわち、活物質スラリーを集電体に塗布する正極作製の工程において、E-Al では表面の濡れ性が良好であるためスラリーを均一に塗布することが容易であったが、R-Al では表面の撥水性が高いために塗布したスラリーが均一に濡れ広がらず、活物質との密着性が不十分な界面が部分的に形成されてしまったものと推察される。また、活物質スラリー塗布後の乾燥工程では、溶媒成分の蒸発によって活物質層が収縮する。そのとき、E-Al では表面にある微細な凹凸形状の影響によって活物質との接触界面にアンカー効果が働き、収縮応力が加わっても界面で剥離することはなかったが、一方の R-Al では表面が平滑なために活物質との密着性が弱く、収縮応力に耐えきれずに部分的に剥離が生じたものと考えられる。

次に、これら正極を用いて 3 極式セルを作製し、CV による正極応答特性を比較することで E-Al の集電体特性を評価した。その結果を Fig. 4-8 に示す。 LiMn_2O_4 は、4.0~4.3 V (vs. Li/Li^+) 付近で充放電反応を起こす正極活物質であり、Li イオンの脱離および挿入反応が 2 段階で起こるため、CV 測定においてはその反応が 2 つの酸化および還元ピークとして現れる。E-Al 集電体正極、R-Al 集電体正極それぞれの CV 挙動は、どちらも 2 つの酸化ピーク・還元ピーク

クを示し、それぞれの電極において Li イオンの脱離・挿入反応が円滑に起こっていることが確認された。すなわち、E-AI は従来の R-AI と同様に良好な集電体特性を示すことがわかり、LIB 集電体として有用であることが明らかとなった。

次に、CV で 10 サイクル走査させた後に交流インピーダンス測定を行い、正極抵抗の評価を行った。測定結果のナイキストプロットを Fig. 4-9 に示す。E-AI 集電体正極では、R-AI 集電体正極に比べ、円弧形状の抵抗成分 (E-AI, R-AI いずれの場合も頂点周波数 ; 792 Hz) が小さかった。この円弧は一般的に電荷移動抵抗を示すことが知られており、LIB のように電極が集電体と活物質の合材からなる場合は、集電体と活物質の接触界面の影響により円弧の大きさが変化することが、Yao 等や Wu 等、Lee 等によって報告されている^[28-30]。したがって、本評価結果についても同様に考察することができ、円弧形状の差異は E-AI 集電体正極と R-AI 集電体正極のそれぞれにおける、集電体と活物質との接触界面状態の相違、すなわち、Fig. 4-3 ~ Fig. 4-7 で示した集電体表面の絶縁性被膜厚さの違いや接触抵抗 (界面密着性) の違いによるものと考えられ、E-AI を用いた場合には、これらの影響によって界面抵抗が R-AI の場合よりも低減されたために、円弧挙動が小さかったものと推察される。なお、インピーダンス挙動に差異が認められたにも関わらず、Fig. 4-8 では E-AI 集電体正極と R-AI 集電体正極の各電極反応に相違が認められなかった。これは、CV 測定の走査速度が 0.1 mV s^{-1} と低速であり、Li イオンの脱離/挿入反応がゆっくりと進行する条件であったため、これら正極インピーダンスの影響が顕在化しなかったものと考えられる。

さらに、それぞれの正極を用いて 1C のレートにて充放電試験を行った。各正極の充放電挙動を Fig. 4-10 に、2nd サイクルの放電容量に対する 10th, 50th, 100th, 200th サイクル後の放電容量の維持率を Fig. 4-11 にそれぞれ示す。E-AI 集電体正極は安定した充放電挙動を示し、試験繰り返しによる容量劣化の割合はサイクル毎に一定であることがわかった。これに対し、R-AI 集電体正極では 50 サイクルまでの間に容量が大きく低下していることがわかった。前者

は劣化割合が一定であることから、電解液や正極の分解等、測定セル内で定常的に生じる劣化現象に起因するものであることを示していると考えられる。一方、後者は、充放電初期に生じる現象、すなわち、前述した集電体表面への不動体被膜形成による表面抵抗増大や、集電体／活物質界面の密着性の影響による接触抵抗の増大によるものであることを示していると考えられる。またこのことは、放電容量維持率の評価結果についても同様に考察することができ、Fig. 4-11 において R-Al 集電体正極の放電容量維持率の低下割合が大きくなったのはそのためであると考えられる。

以上の結果から、 LiMn_2O_4 を活物質に用いた LIB において、E-Al は R-Al 同様に正極集電体として有用であり、さらにその特異な表面安定性および表面形状は、LIB 正極として最適な集電体／活物質の界面形成に優位に作用することが明らかとなった。これによって、電極起因による容量劣化が少なく、R-Al を用いる場合よりも良好な充放電特性を得ることが可能となる。また、これらの結果および知見は、LIB 正極特性の改善において、集電体／活物質の界面の最適化が重要であり、それには特に集電体の表面性状が大きな影響を及ぼすことを示唆するものである。

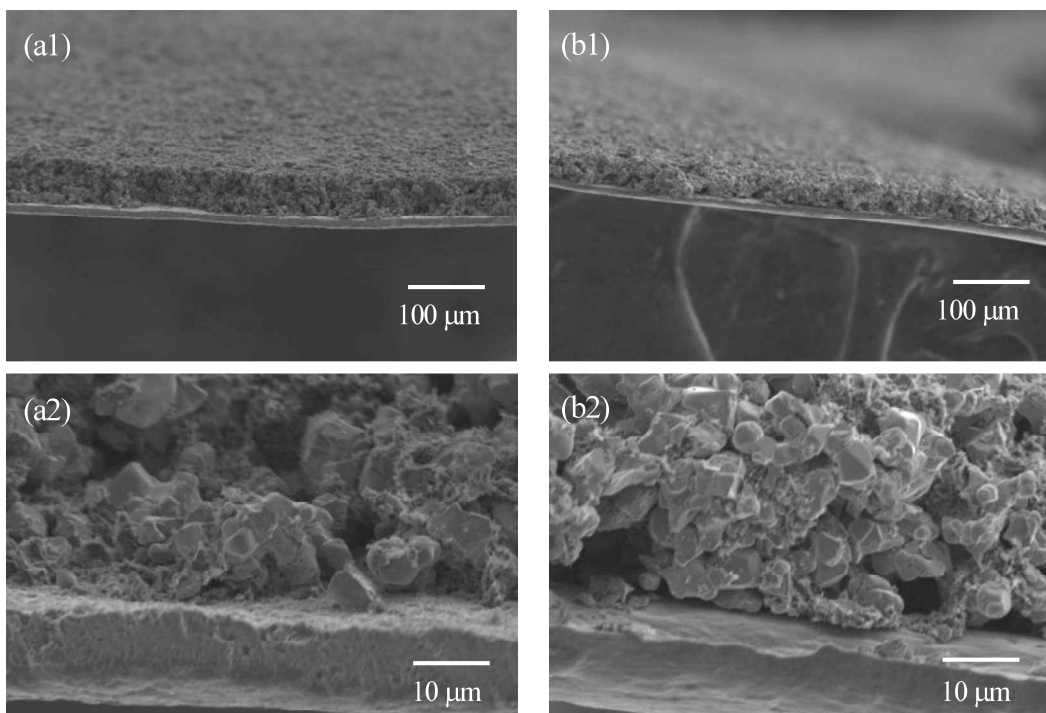


Fig. 4-7 SEM images of cross section of positive electrode used E-Al (a1), (a2) and R-Al (b1), (b2).

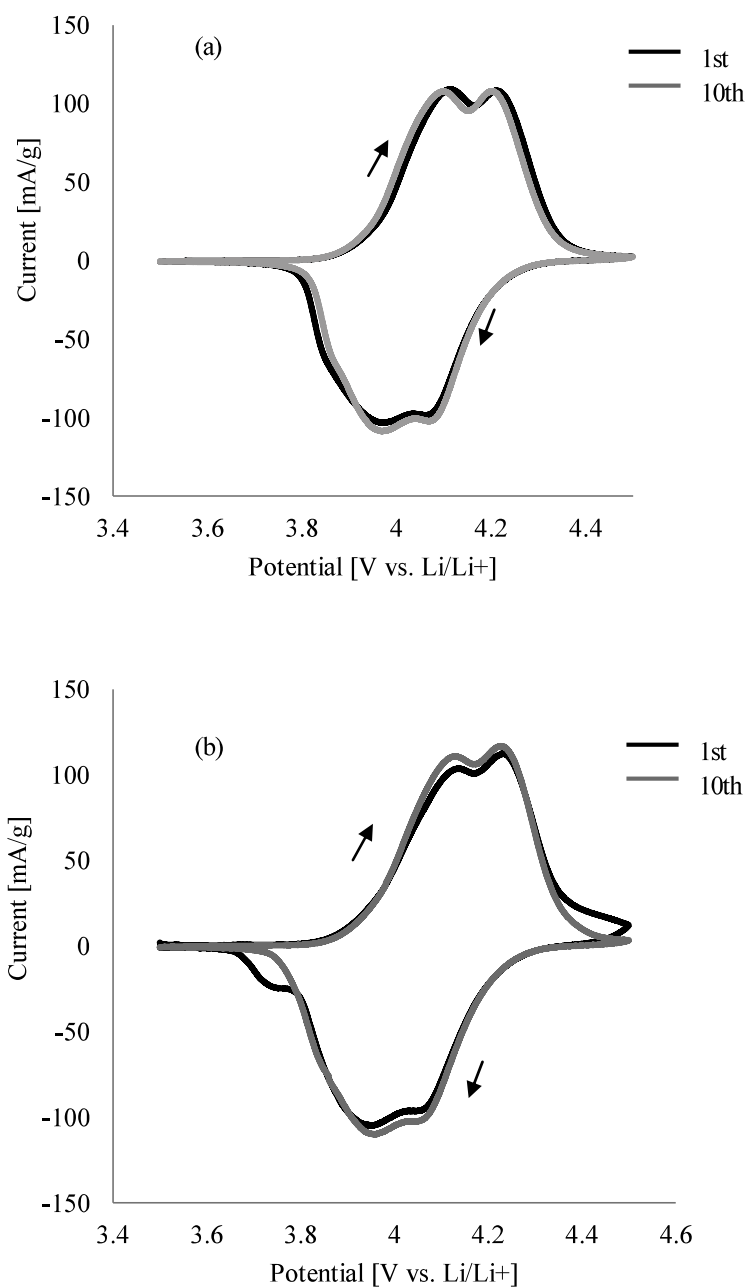


Fig. 4-8 Cyclic voltammograms of LiMn_2O_4 in $1.0 \text{ M LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (1:1 by vol.).
 (a) $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{E-Al}$, (b) $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{R-Al}$

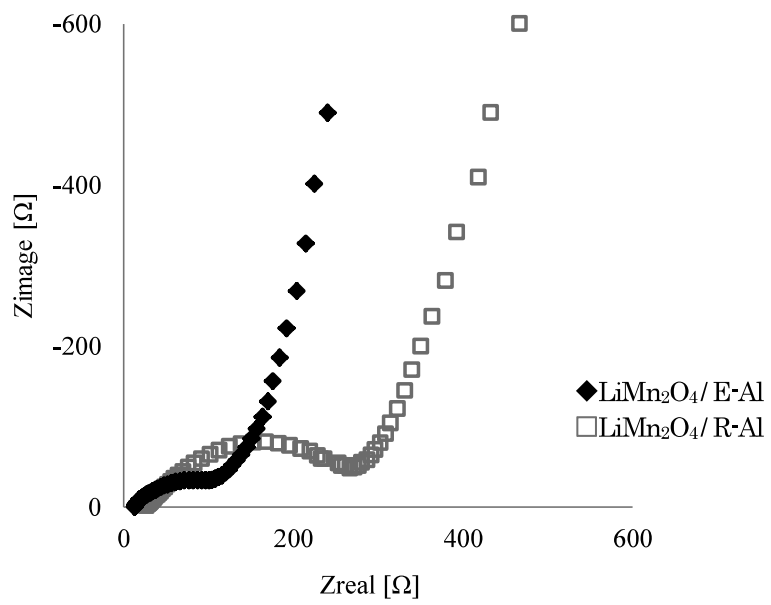


Fig. 4-9 Comparison of the impedance spectra of LiMn_2O_4 electrode.

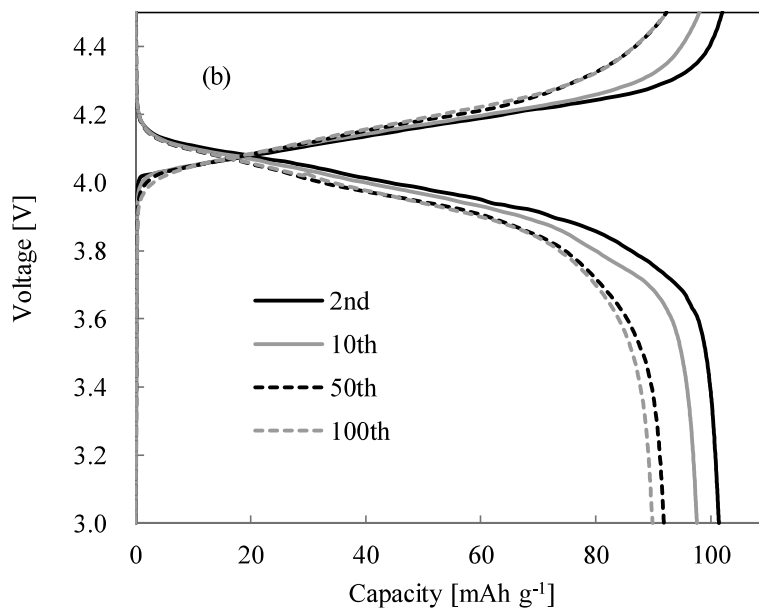
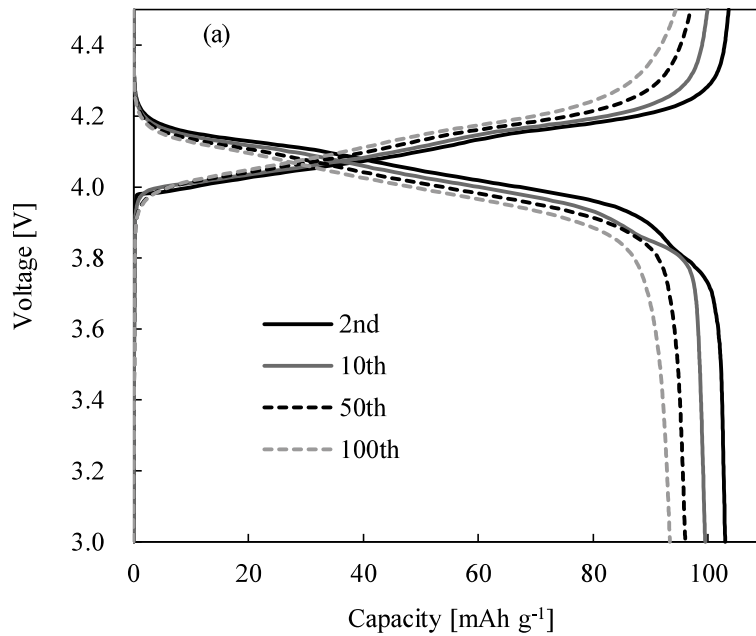


Fig. 4-10 Charge-discharge profile of LiMn_2O_4 in 1.0 M $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (1:1 by vol.).
 (a) $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{E-Al}$, (b) $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{R-Al}$

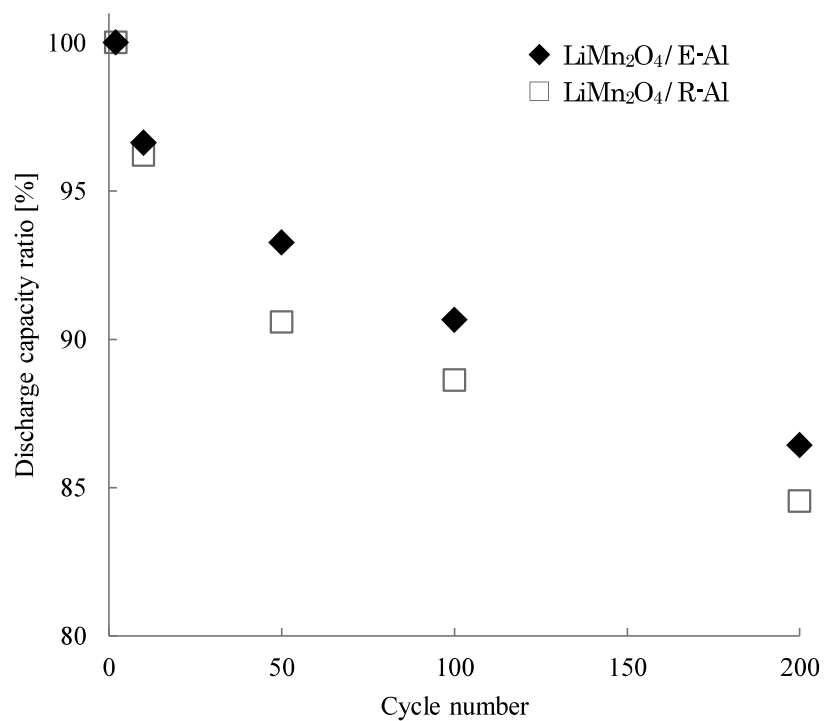


Fig. 4-11 Variations in the normalized discharge capacity (C_n/C₂) with cycle number in 1.0 M LiPF₆/EC-DMC (1:1 by vol.).
C_n: Discharge capacity at n cycle,
C₂: Discharge capacity at 2nd cycle

4.3.4 3V 級 LIB 正極集電体用途における電解 Al 箔の特徴

これまでの検討結果から、LIB の正極特性改善には、正極集電体である Al 箔の表面性状制御が有効であると考えられる。特に E-Al は、表面の電気化学的安定性が高い（酸化開始電位 $\geq 4.5 \text{ V}(\text{Li}/\text{Li}^+)$ ）ゆえ絶縁性の不動態膜が形成されにくい（低表面抵抗）、微細な凹凸形状と大きな比表面積により正極活物質との密着性に優れる（低接触抵抗）といった LIB 正極集電体として好適な表面性状を有することが明らかとなった。そこで、それらの影響をより明確にするため、 LiMn_2O_4 よりも微粉末で 3V 級活物質である LiFePO_4 を用いて、レート特性による評価を行った。

4.3.3 項で用いた LiMn_2O_4 は、比較的高い作動電圧を有し民生用途を中心に使用されている活物質である。第 1 章でも述べたように、高エネルギー密度化のニーズに合わせて正極の高電位化が検討されているが、その一方で、車載用途に関しては、安全性や信頼性が最も重要であるため、作動電圧や容量は LiMn_2O_4 に劣るが、それら要求を満たし、より安価で安定な LiFePO_4 の適用が検討されている。また、 LiFePO_4 は LiMn_2O_4 よりも粒径が細かいため集電体との密着性を得にくいこと、作動電位領域が $3.5 \text{ V}(\text{vs. Li}/\text{Li}^+)$ 程度であることから、本評価目的に最適な活物質と判断した。

評価には、R-Al の他に、活物質との密着性の影響度を検討するため、R-Al を 0.01M の塩酸でエッチング処理した箔 (etched_R-Al) も用いた。各 Al 箔の厚さは、E-Al と R-Al が $15 \mu\text{m}$ 、etched_R-Al が $29 \mu\text{m}$ である。各 Al 箔の外観と、 LiFePO_4 を塗布して作製した正極の断面 SEM 像を Fig. 4-12 に示す。E-Al と etched_R-Al の表面粗さ Ra はほぼ同じであったが、etched_R-Al は凹形状が比較的大きい様子が確認された。また、作製した正極の断面を比較すると、etched_R-Al を用いたものでは箔の凹部まで活物質が隙間なく充填され、活物質と Al 箔の密着性が良好な様子が確認された。

次に、作製した正極を用いて充放電試験を行った。評価は LiFePO_4 が利用される分野の一

つである車載用途を想定し、放電レート ; 0.3 C ~ 3 C としたレート特性評価にて行い、放電容量ならびに放電開始直後の電圧降下 (IR ドロップ) を比較した。各 Al 箔を用いて作製した正極の放電曲線を Fig. 4-13 に示す。いずれの Al 箔を用いた場合でも、0.3 C のレートで充放電した場合、およそ 3.4 V (vs. Li/Li⁺) に安定した放電プラトーが観察され、集電体による特性差異は認められなかった。しかし、放電レートが高くなると、用いた Al 箔の種類によって IR ドロップの大きさや放電容量に差異が認められた。平滑な表面性状を有する R-Al を用いた電極では 1C 放電挙動に対する 3 C 放電挙動の IR ドロップがおよそ 0.5 V (vs. Li/Li⁺) であったのに対し、粗い表面性状を有する E-Al や etched_R-Al を用いた場合ではおよそ 0.3 V (vs. Li/Li⁺) 以下であった。また、放電容量については、R-Al を用いた電極では、2 C 以上の充放電レートになると容量が 110 Ah/kg 以下となる低下するのに対し、E-Al や etched_R-Al を用いた場合では、比較的高速な 3 C の充放電レートでも 120 Ah/kg 以上の容量を維持することがわかった。

本評価においても 4.3.3 項と同様に、各正極で異なっているのは集電体のみであるから、このような IR ドロップや放電容量低下は、それぞれの電極が有する内部抵抗、すなわち集電体 / 活物質の界面抵抗に起因するものと推察される。界面抵抗は、前述したように、Al 箔表面の導電性に起因する表面抵抗と、Al 箔と活物質との物理的な接触に起因する接触抵抗の 2 つから成る。そのうち本評価結果においては、用いている活物質の粒径がナノスケールと微細であるため、特に後者による影響が大きいと考えられる。したがって、Fig. 4-12 に示したように、E-Al や etched_R-Al は表面粗さが大きく、微細な LiFePO₄ 正極活物質との密着性が良好で接触面積が大きいため、R-Al を用いた場合と比較して良好な結果が得られたと考えられる。なお、E-Al と etched_R-Al の IR ドロップを比較すると、etched_R-Al を用いたほうが IR ドロップはさらに小さくなっているが、これは E-Al の箔厚が 15 μm であるのに対して etched_R-Al の箔厚は 29 μm と厚いため、箔自身の電気伝導性の影響によるものと推察される。

ところで、Fig. 4-3 では、E-Al の酸化開始電位が R-Al (酸化開始電位 : 3.5 V (vs. Li/Li⁺)) よ

りも貴な 4.5 V (vs. Li/Li⁺)であることを示した。このことを考慮すると、本評価で用いた活物質は 3V 級であるため、Fig. 4-13 の評価電位範囲では、E-Al の表面には不動態膜が形成していないことが推察される。そこで、レート特性試験後に各電極を取り出し、その破断面を TEM にて観察し確認した。その結果を Fig. 4-14 に示す。ここで、R-Al を集電体に用いた電極では、集電体と活物質層の密着性が弱く、観察用サンプルを準備する際に活物質層が剥離してしまったため、Al 箔上に保護膜を形成させてから観察した。

Fig. 4-14(b)および(c)に示したように、R-Al および etched_R-Al の表層には、厚さが 8 ~ 25 nm のフッ化物の不動態膜が全面に均一に形成されていることがわかった。それに対し、E-Al (Fig. 4-14(a)) では、そのような不動態膜の形成がほとんど認められず、一部に 5 nm 以下の薄いフッ化物層が確認されただけであった。これは Fig. 4-4~Fig. 4-6 の結果と同様である。したがって、LiFePO₄ 正極において、E-Al は不動態膜が形成されないため表面抵抗が小さく、そのこともまた Fig. 4-12 で示した充放電特性に影響を及ぼしていることが示唆された。このことは特に、一定の充放電レートにおけるサイクル特性に顕著に影響すると予想され、サイクルによる容量劣化の低減や充放電効率改善に寄与するものと考えられる。

このように、3V 級の活物質を用いたレート特性の評価においては、集電体/活物質の界面抵抗、特に接触抵抗が特性に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。これは集電体の表面性状に起因するものであり、E-Al はエッチングした R-Al と同等の性能を有する。そして、現在進行している正極活物質の微細化に対して、E-Al はそれに合致した有用な集電体材料と成りうることがわかった。さらに、3V 級活物質との組み合わせにおいては、E-Al 表面には不動態膜が形成されないため表面抵抗が低くなり、集電体として用いた場合に LIB のサイクル特性改善に寄与することが期待される。

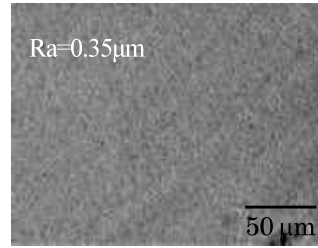
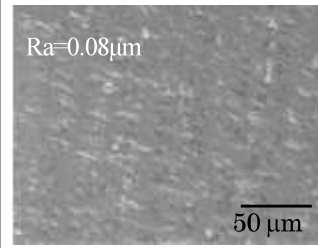
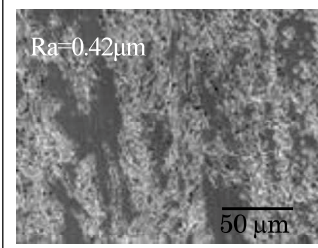
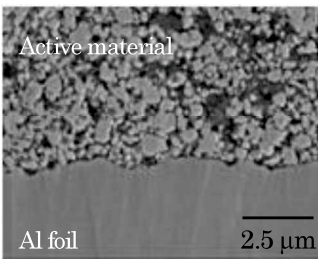
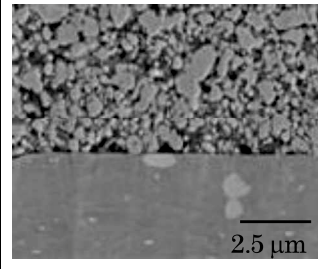
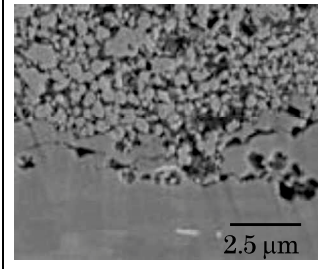
	E-Al	R-Al	etched_R-Al
Al foil surface	 <p>Ra=0.35µm 50 µm</p>	 <p>Ra=0.08µm 50 µm</p>	 <p>Ra=0.42µm 50 µm</p>
Cross section image of electrode	 <p>Active material Al foil 2.5 µm</p>	 <p>2.5 µm</p>	 <p>2.5 µm</p>

Fig. 4-12 SEM image of Al foil surface and cross section for LiFePO_4 electrode.

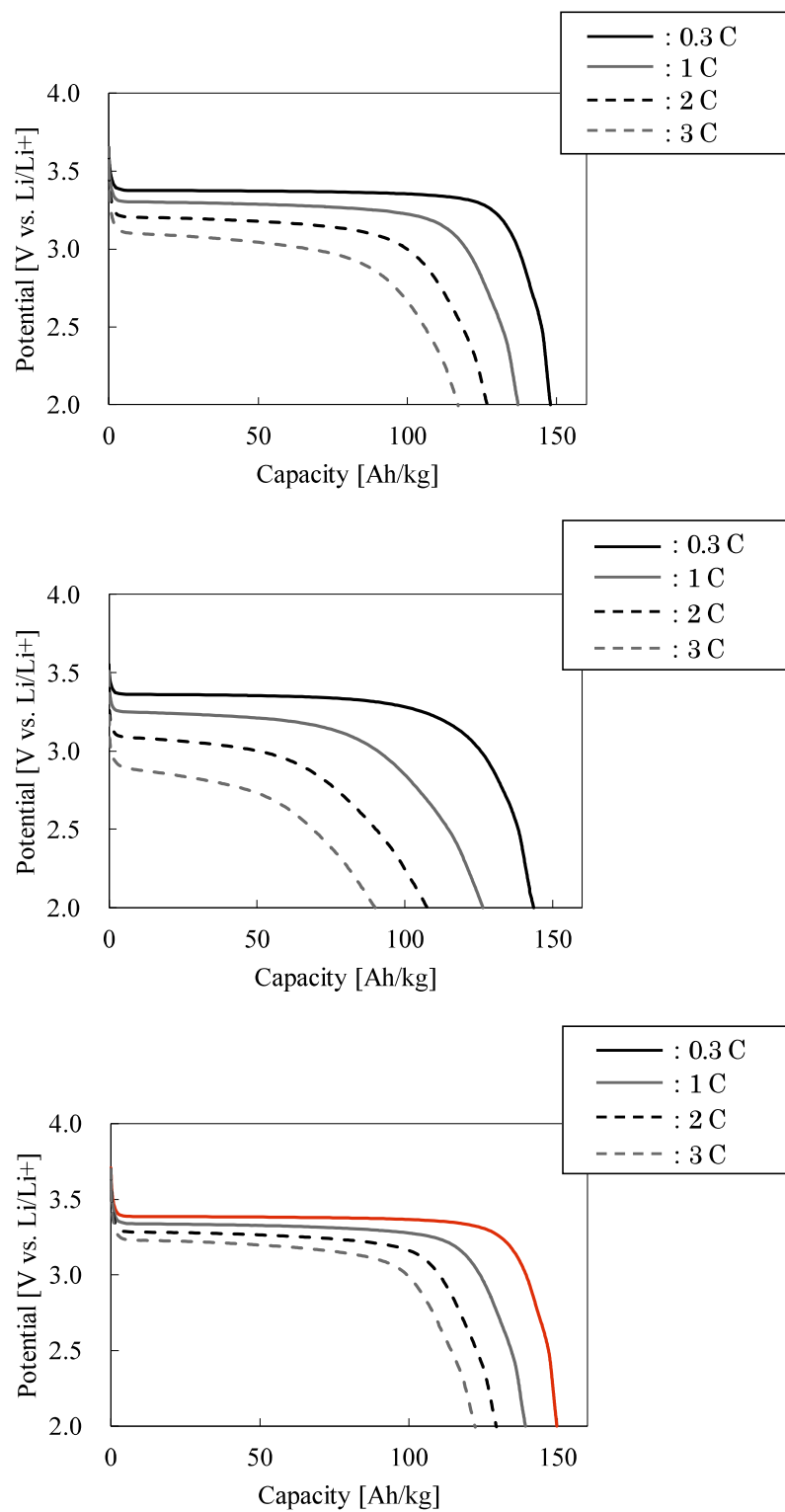


Fig. 4-13 Discharge rate characteristics for Al foil of E-Al (a), R-Al (b) and etched_R-Al (c).

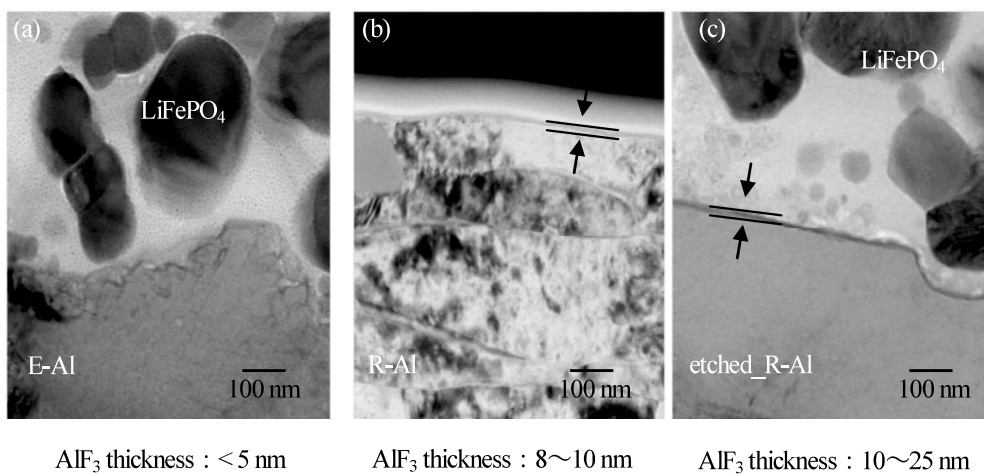


Fig. 4-14 TEM images of LiFePO_4 electrodes.

4.4 結論

ジメチルスルホン系 Al 電解液から電析によって作製した E-Al について、LIB 用正極集電体としての適性を評価した。、Al 箔表面に形成される絶縁性の不動態被膜について、その形成反応が R-Al では 3.6 V (vs. Li/Li⁺) で起こるのに対し E-Al では 4.5 V (vs. Li/Li⁺) であり、LIB 作動電位領域では E-Al 表面に被膜が形成されにくい（低表面抵抗）ことがわかった。また、E-Al の表面は、微細な凹凸形状と優れた濡れ性を有しており、これらが集電体用途においては優位に作用し、活物質との良好な接触界面形成（低接触抵抗）に寄与することがわかった。これら E-Al の特徴は、LIB 集電体用途において、集電体/活物質の界面抵抗に影響を及ぼし、その結果、初期サイクルの容量劣化が小さく、1 C における放電容量維持率が R-Al を用いた場合よりも良好であり、優れたレート特性を示すなど、好適に作用することが明らかとなった。

4.5 参考文献

1. P. Arora, R. E. White, M. Doyle, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3647 (1998).
2. C. Iwakura, Y. Fukumoto, H. Inoue, S. Ohashi, S. Kobayashi, H. Tada, M. Abe, *J. Power Sources*, **68**, 301 (1997).
3. L. J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, *J. Power Sources*, **68**, 320 (1997).
4. J. W. Braithwaite, A. Gonzales, G. Nagasubramanian, S. J. Lucero, D. E. Peebles, J. A. Ohlhausen, W. R. Cieslak, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 448 (1999).
5. J. Kawakita, K. Kobayashi, *J. Power Sources*, **90**, 182 (2000).
6. H. Yang, K. Kwon, T. M. Devine, J. W. Evans, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4399 (2000).
7. K. Tachibana, Y. Sato, T. Nishina, T. Endo, K. Matsuki, S. Ono, *Electrochemistry*, **69**, 670 (2001).
8. G. A. Gapuano, W. G. Davenport, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1688 (1971).
9. G. A. Gapuano, R. Lafortune, C. Gobeil, *Plating*, **64**, 49 (1977).
10. Yuguang Zhao, T. J. VanderNoot, *Electrochim. Acta*, **42**, 3 (1995).
11. T. Tsuda, T. Nohira, Y. Ito, *Electrochim. Acta*, **47**, 2817 (2002).
12. T. Yatsushiro, N. Koura, S. Nakano, K. Ui, K. Takeuchi, *Electrochemistry*, **74**, 233 (2006).
13. N. Koura, H. Nagase, A. Sato, S. Kumakura, K. Takeuchi, K. Ui, C.K. Loong, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, D155 (2008).
14. I. Shitanda, A. Sato, M. Itagaki, K. Watanabe, N. Koura, *Electrochim. Acta*, **54**, 5889 (2009).
15. L. Qingfeng, H. A. Hjuler, R.W. Berg, N. J. Bjerrum, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2794 (1990).
16. L. Legrand, M. Heintz, A. Tranchant, R. Messina, *Electrochim. Acta*, **40**, 1711 (1995).
17. L. Legrand, M. Heintz, A. Tranchant, R. Messina, *Electrochim. Acta*, **41**, 2715 (1996).
18. T. Hirato, J. Fransaer, J. P. Celis, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 280 (2001).
19. M. Morita, T. Shibata, N. Yoshimoto, M. Ishikawa, *J. Power Sources* **173**, 784 (2007).
20. J. Kawakita, K. Kobayashi, *J. Power Sources* **90**, 182 (2000).
21. K. Tachibana, T. Tomonori, C. Kanno, T. Endo, T. Ogata, T. Simizu, S. Kohara, and T. Nishina,

-
- Electrochemistry*, **71**, 1226 (2003).
22. G. Lee, J. H. Ryu, S. M. Oh, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **13**, 157 (2010).
23. H. Wu, H. Wub, E. Lee, N. Wu, *Electrochemistry*, **12**, 488 (2010).
24. M. Yao, K. Okuno, T. Iwaki, M. Kato, S. Tanase, K. Emura, T. Sakai, *J. Power Sources* **173**, 545 (2007).

第5章

リチウムイオン電池における正極集電体の最適化

5.1 序論

これまで述べてきたように、ジメチルスルホン系 Al 電解液を用いて作製した電解 Al 箔 (E-Al) は高純度かつ高強度であり、従来の圧延 Al 箔 (R-Al) である高純度品の A1031 材と高強度品の A3003 材の両方の特性を有することが明らかとなった。そして、それら物性は、リチウムイオン電池 (LIB) の正極集電体用途において好適に作用し、R-Al を用いた場合よりも優れた LIB 特性を得られることがわかった。E-Al の表面性状は、LIB 正極の電極インピーダンス低減に寄与し、充放電効率の改善やレート特性の向上といった効果をもたらす。また、E-Al の強度特性は、LIB の生産性向上や正極の高密度化を可能とし、最近の LIB に要求される低コスト化や高エネルギー密度化といったニーズに適うものである。さらに、これまでの検討によれば、E-Al の使用によって LIB の特性改善が認められたのは、正極における集電体と活物質との界面形態が良好であったため、これはすなわち、正極の特性改善において、その界面最適化が重要であることを示唆するものである。

一方で、E-Al と R-Al の製法を比較すると、E-Al は電解法にて作製するため、圧延法にて作製する R-Al に比べて、その表面形態や表面特性の制御が容易である。また、Al は軟質で酸化しやすい材料であるため、圧延にて薄箔や表面制御した箔 (一般的な光沢箔以外の箔) を作製しようとした場合、圧延ロールに製品が張り付いてしまう、表面に厚い酸化膜が形成されやすいといった問題が生じるが、電解法では表面性状はもちろん、組成や形状の制御が容易に可能であり、目的に応じて従来にはない新規な Al 箔を作製することができる。このことは、電解法の製法上の大きな利点の一つと言える。

そこで本章では、これまでの知見を踏まえ、LIB 集電体用途に好適な表面形態を有する E-Al

の作製を検討し、LIB 特性の改善効果について検証した。前述したように LIB 特性改善には、集電体/活物質の界面抵抗低減が有効であり、それは接触抵抗と Al 箔の表面抵抗から成る。そして、E-Al の接触抵抗の有効性については 4.3.4 項で示した。そこで本章では、E-Al の表面抵抗に着目し、その表面導電性向上について検討した。具体的には、E-Al の表面にそのような機能性を付与することを目的に、導電性の炭素を分散担持させることを検討した。炭素には LIB の導電助剤として用いられるアセチレンブラックと、カーボンナノファイバーの 2 種類について検討した。

5.2 実験方法

5.2.1 Al 電解液の調製および Al 電析

10 mol のジメチルスルホン (DMSO_2 , 99.9 %, Aldrich) に、塩化アルミニウム (AlCl_3 , 98.0 %, 関東化学) およびトリメチルアミン塩酸塩 ($(\text{CH}_3)_3\text{N-HCl}$, 95.0 %, 関東化学) を、それぞれ 3.0 mol、0.01 mol 混合し、加温して溶解させて Al 電解液を調製した。調製後、Al 電解液にアセチレンブラック (AB, 電化工業) あるいはカーボンナノファイバー (CNF, 昭和電工) を 1 wt% 混合した。Al 電解液の調製は、窒素 (N_2) 雰囲気下で行い、液温は 95 °C に保持した。

Al 箔の作製は、調製した Al 電解液を十分に攪拌させながら、 50 mA cm^{-1} の電流密度で定電流電解することにより行った。電極は、陽極に純度 99.9 % の Al 板 (Nilaco)、陰極に純度 99.5 wt% のチタン (Ti) 板 (Nilaco) を用いた。いずれの電極も、使用前に #1500 の研磨紙で表面を均一に研磨し、水洗して十分に乾燥させてから用いた。電解処理後は、Al 電解液から Ti 板を取り出し、流水で洗浄した。乾燥後、Ti 板の表面に析出した Al をピンセットで引き剥がすことで Al 箔を得た。一連の工程で作製した Al 箔を、以後、“複合 Al 箔 (C-Al)” と呼ぶこととし、アセチレンブラックを混合した Al 電解液から作製したものを C-Al (AB)、カーボンナノファイバーを混合した Al 電解液から作製したものを C-Al (CNF) と表記する。

5.2.2 複合 Al 箔の電気化学特性評価

複合 Al 箔の LIB 電解液中におけるアノード分極特性は、試験極 (WE) に 0.5 cm^2 の複合 Al 箔、対極 (CE) と参照極 (RE) にはそれぞれ 4.5 cm^2 、 0.1 cm^2 の Li 箔を備えた 3 極式ビーカー型セルを用いて、サイクリックボルタンメトリー (CV) により評価した。電解液には六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) をエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) の混合溶媒 (体積比 1:1) に溶解して $1 \text{ M (mol dm}^{-3})$ となるように調製したもの ($\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (1:1 by vol.), Battery Grade, キンダ化学) を用いた。測定は電気化学測定装置 (北斗電工; HZ-5000) を使用し、走査速度 10 mV s^{-1} 、走査電位範囲 $1 \sim 6 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ で行った。測定セルの組立て、および電気化学測定は、すべてアルゴン雰囲気下で行った。

5.2.3 電極の作製および電池特性評価

LIB 正極の特性評価では、活物質にマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4 , 戸田工業, HPM-7051, 充電容量: 106 mAh/g 設計, $2\text{Li/Me}=1.115$, 平均粒径: $5 \mu\text{m}$) を使用した。導電助剤にはアセチレンブラック、バインダーにはポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いた。正極活物質と導電補助剤に、予め *N*-メチルピロリドン (NMP) に溶解したバインダー溶液を、活物質: 導電補助剤: バインダーの質量比が $8:1:1$ となるように加えてスラリーを調製した。調製したスラリーを複合 Al 箔に塗布して、真空下、 120°C で 24 時間乾燥した後、 0.7 t cm^{-2} の圧力でプレスすることにより、厚さ約 $50 \mu\text{m}$ の正極を作製した。作製した正極の電極特性は、交流インピーダンス測定、定電流充放電試験により評価した。交流インピーダンス測定は、 $1 \text{ M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (1:1 by vol.) 電解液中で、WE に作製した正極、CE および RE に Li を使用した 3 極式セルを用いて、測定には Electrochemical Interface (東陽テクニカ; Solartron 1287) と Impedance / Gain-Phase Analyzer (東陽テクニカ; 1260) を使用し、周波数範囲 $200 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ 、印加電圧 10 mV で行った。定電流充放電試験には、充放電電池システム (ナガノ; BTS-2003W)、

定電流充放電コントローラー(東洋システム;TOSCAT-3100U)とPCを組み合わせて使用し、2極式コイン(2032)型セルを用いて行った。測定は1C充放電レートの電流密度、3.0~4.5Vのカットオフ電圧で行った。

5.3 結果および考察

5.3.1 集電体用途に適した複合AI箔の設計と作製

集電体の表面導電性を向上させるには、表面に導電性材料を分散担持させ、AIの表面に形成される酸化膜や AlF_3 など絶縁被膜の影響を低減することが有効と考えた。ABあるいはCNFを混合したAI電解液を用いて作製したC-AIの表面および断面のSEM像をFig. 5-1に示す。混合したABやCNFはAI箔の表面に分散担持されており、箔の内部から表面に渡って取り込まれていることが確認された。

次に、C-AIのLIB電解液中(1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$)における電気化学的特性を評価するため、CV測定による評価を行った。その結果をFig. 5-2に示す。C-AI(AB)およびC-AI(CNF)のいずれも、酸化開始電位は約5.0V(vs. Li/Li^+)とE-AIよりもさらに高電位であることがわかった。ただし、1サイクル目の酸化電流はFig. 4-3に比べて大きく、また、2サイクル目以降においても酸化電流が観察された。C-AIでは、表面に導電性のカーボンが露出していること、酸化電流が約5.0V(vs. Li/Li^+)以上の高電位で発生していることから、これらのCV挙動は分散担持させたカーボンの表面で電解液の分解反応が生じたことによるものと推察される。また、約3.0V(vs. Li/Li^+)以下の電位領域においては、2サイクル目以降に還元電流も観察されたが、この還元電流は、サイクル毎に増大していることから、前記した高電位における電解液分解の影響によるものと推察される。

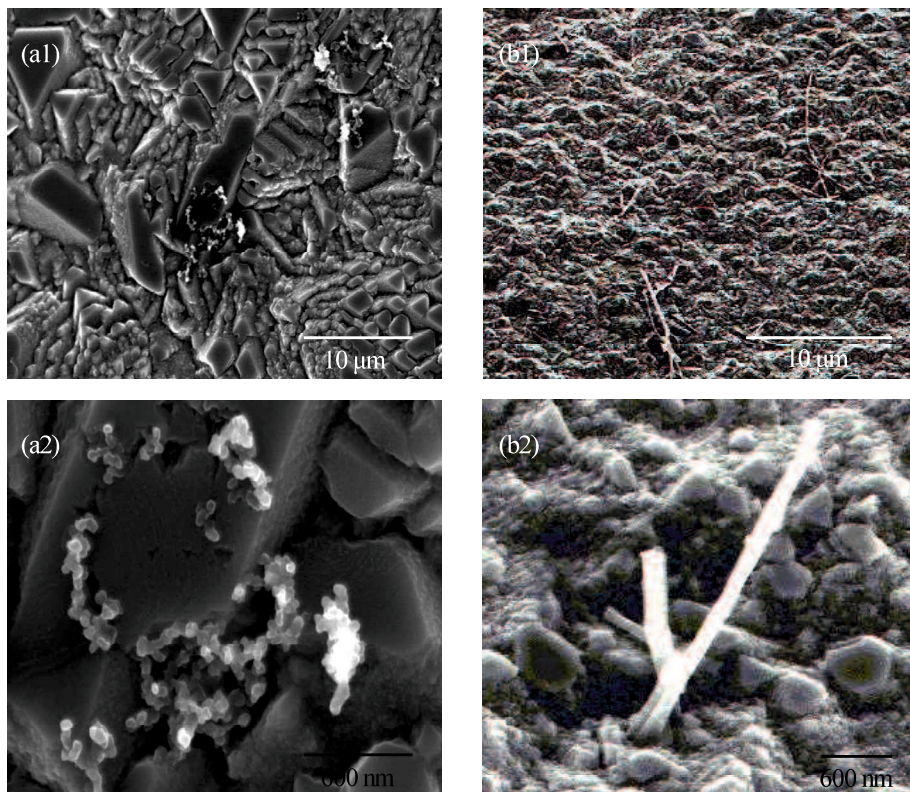


Fig. 5-1 SEM image of C-Al surface for C-Al(AB) (a1), (a2) and C-Al(CNF) (b1), (b2).

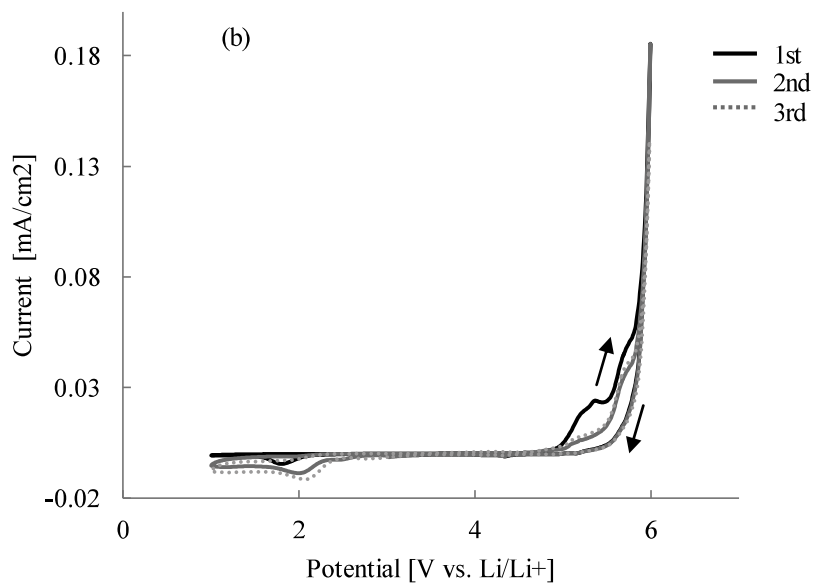
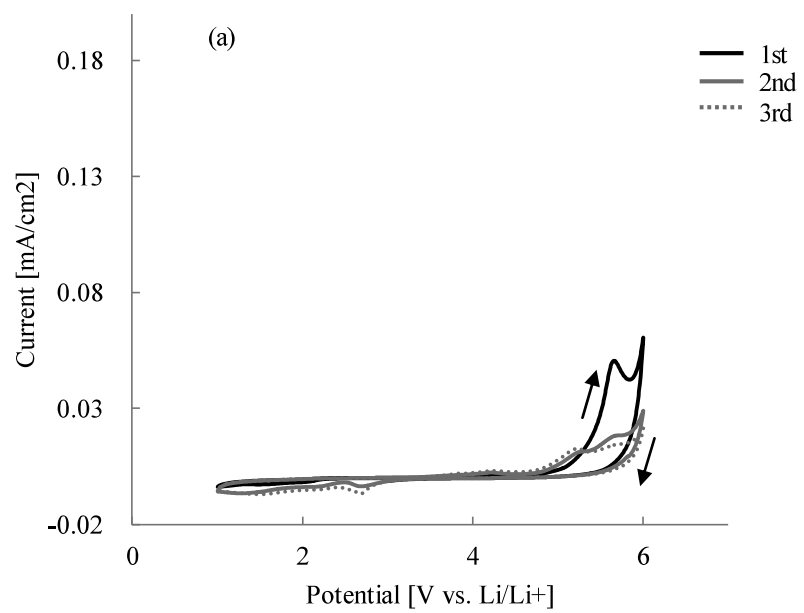


Fig. 5-2 Cyclic voltammograms of C-Al in 1.0 M LiPF₆/EC-DMC (1:1 by vol.).
(a) C-Al(AB), (b) C-Al(CNF)

5.3.2 複合 Al 箔による電池特性の改善

C-Al (AB)およびC-Al (CNF)を正極集電体に用いた LIB 正極を作製し、E-Al、R-Al を用いた LIB 正極と、3 極式セル作製直後の電極インピーダンスを比較した。その結果を Fig.5-3 に示す。高周波数側に見られる円弧状の挙動は、4 章の場合と同様に正極のインピーダンスを示している。各正極の円弧挙動について比較すると、正極インピーダンスは、R-Al > E-Al > C-Al (AB) > C-Al (CNF)の順に低いことがわかった。R-Al > E-Al の要因については4 章で述べたとおりであり、E-Al > C-Al (AB) > C-Al (CNF)の結果については Al 箔の表面に導電性の良好なカーボンが分散担持されているため、その露出したカーボンが導電経路となり、Al 箔と活物質間の電子授受が円滑に進行したことによるものと考えられる。

次に、C-Al が電池特性に及ぼす影響を確認するため、定電流充放電試験を行った。Fig 5-4 および Fig. 5-5 に、C-Al (AB) 集電体正極およびC-Al (CNF)集電体正極それぞれの充放電試験結果を示した。いずれの Al 箔を用いた場合においても安定した充放電挙動が確認され、Al 箔表面へ分散担持したカーボンの充放電特性への悪影響は認められなかった。さらに、それぞれの正極のサイクル特性について評価するため、2nd サイクルの放電容量に対する 10th, 50th, 100th, 200th サイクル後の放電容量の維持率を、E-Al および R-Al を用いた場合と比較して Fig. 5-6 に示した。その結果、C-Al を用いた正極の充放電効率、E-Al を用いた場合よりもさらに向上しており、優れたサイクル特性を示すことが明らかとなった。これは、Fig. 5-3 で示した正極インピーダンスの評価結果と合致していることから、これまでの考察同様、集電体／活物質の界面抵抗、特にここでは界面抵抗成分の一つである Al 箔の表面抵抗が低減されたことによるものと考えられる。そしてこれら結果から、集電体／活物質の界面抵抗のうち、接触抵抗だけでなく Al 箔の表面抵抗もまた、LIB 特性改善において重要な要因となることが明らかとなった。

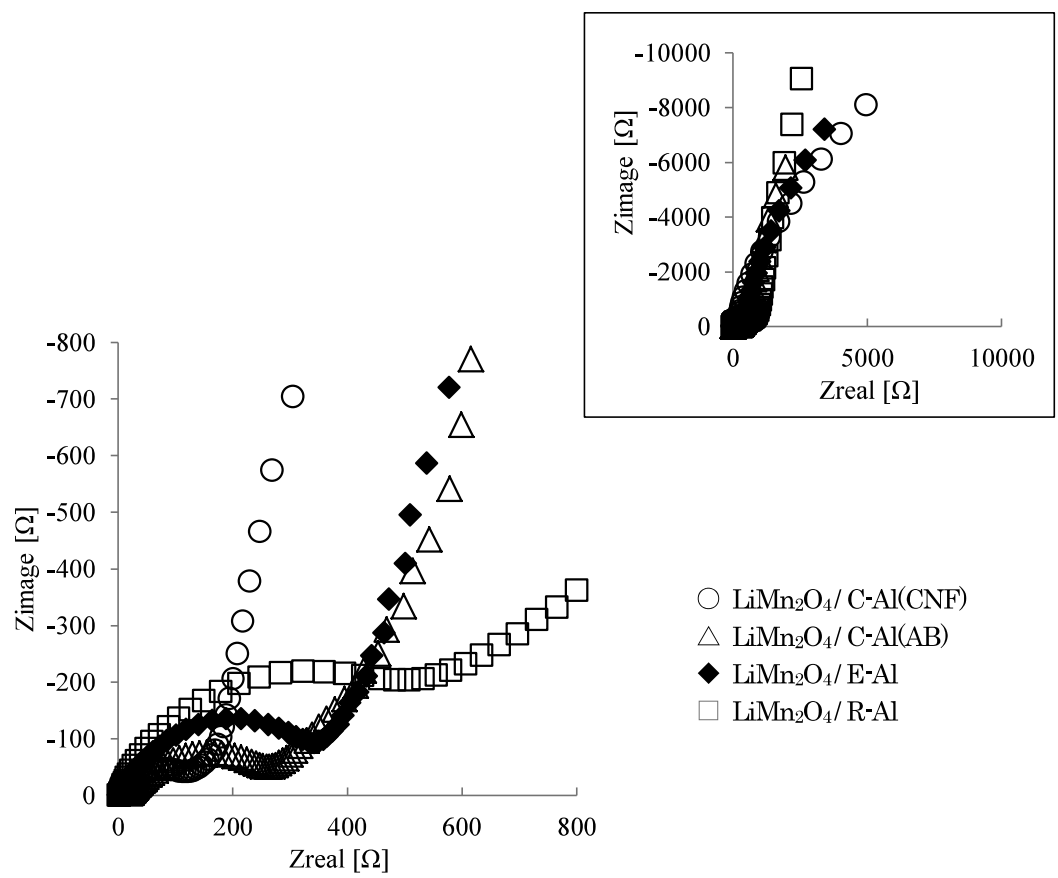


Fig. 5-3 Comparison of the impedance spectra of LiMn_2O_4 electrode.

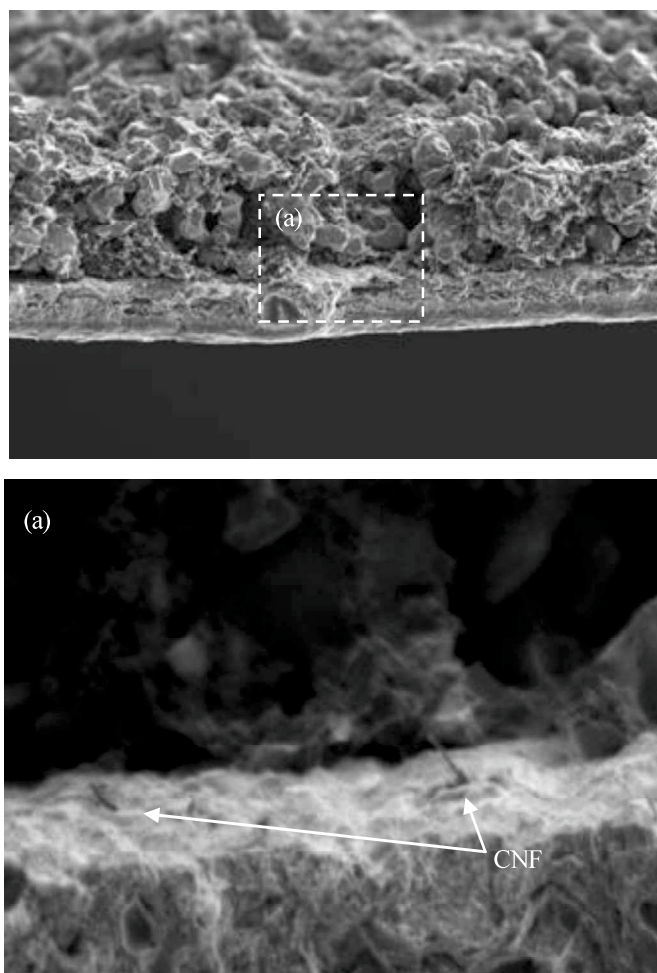


Fig. 5-4 SEM images of cross section of positive electrode used C-Al(CNF).

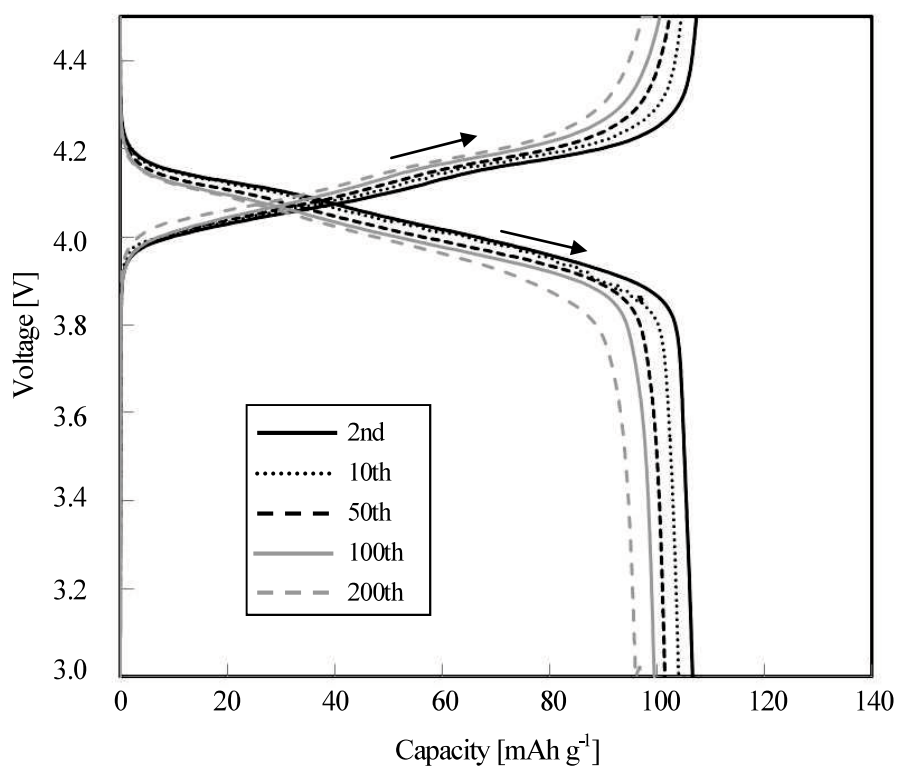


Fig. 5-5 Charge-discharge profile of $\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{C-Al(AB)}$
in $1.0 \text{ M LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (1:1 by vol.).

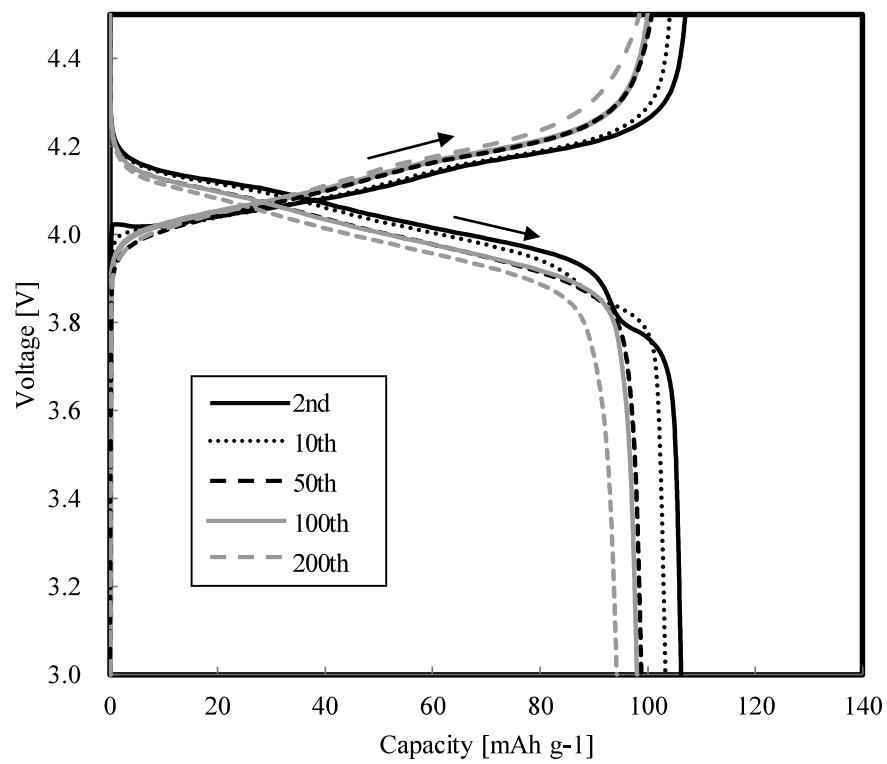


Fig. 5-6 Charge-discharge profile of LiMn₂O₄ / C-Al(CNF)
in 1.0 M LiPF₆/EC-DMC (1:1 by vol.).

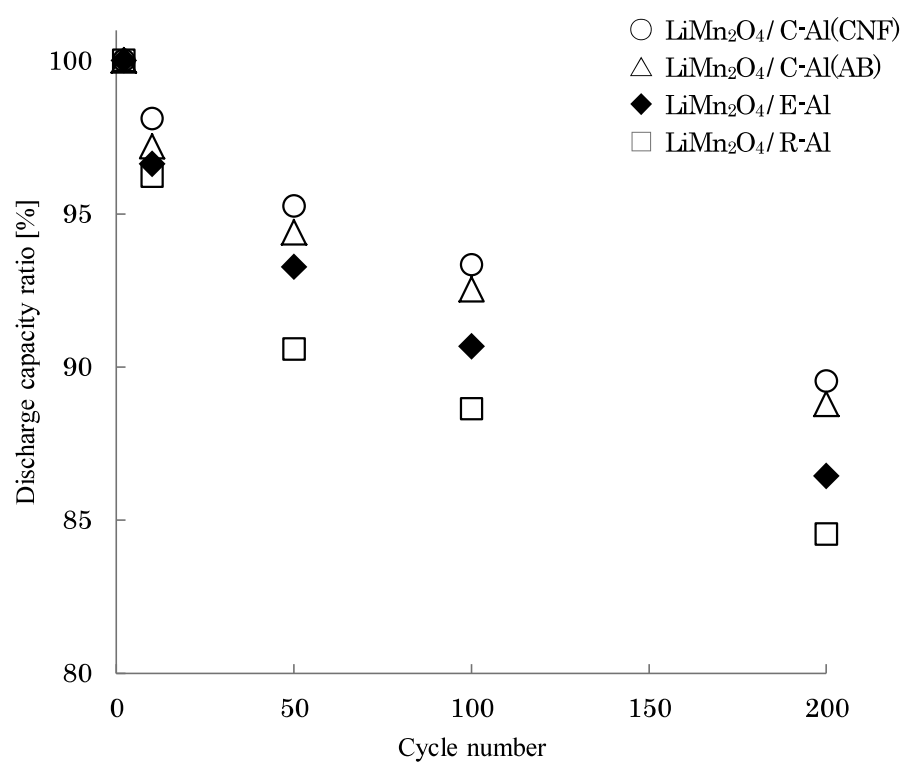


Fig. 5-7 Variations in the normalized discharge capacity (C_n/C₂) with cycle number in 1.0 M LiPF₆/EC-DMC (1:1 by vol.).

C_n: Discharge capacity at n cycle,

C₂: Discharge capacity at 2nd cycle

5.4 結論

電解法という製法上の利点を応用し、LIB 集電体として最適な表面形状を有する新規な AI 箔 (C-AI) を作製した。それは、E-AI 同様に微細な凹凸形状と、電導性に優れたカーボンを表面に有するものである。これを LIB の正極集電体として用いることにより、R-AI はもちろん、E-AI を用いた場合よりも LIB の充放電効率とサイクル特性を改善することが可能であることがわかった。これは、C-AI の表面性状の影響によって、集電体/活物質の界面抵抗が低減されたためである。これらの検討結果は、LIB 正極の特性改善において、AI 箔の表面性状の最適化が重要であることを示すものであり、そのような AI 箔の作製方法として、電解法が有用であることが明らかとなった。

第6章 総括

本研究では、LIBの特性改善を目指して、電析による新規なAl箔（E-Al）の作製技術を開発し、LIB正極集電体への適用について検討した。E-Alの作製には、安全性が高く液調製が容易で実用的なジメチルスルホン（DMSO）を溶媒としたAl電解液を用い、圧延にて作製したAl箔（R-Al）と、物性や電気化学特性を比較した。さらに、活物質と組み合わせてLIB正極としての評価を行うことにより、E-Alを用いることによるLIB特性改善効果について検証し、LIBにおける集電体の重要性について示した。これら研究を通じて得られた知見は以下のとおりである。

（1）E-Alの作製技術の開発

ジメチルスルホン（DMSO）、塩化アルミニウム（ AlCl_3 ）、トリメチルアミン塩酸塩からなるAl電解液を用いることにより、純度が99 wt%以上のAl膜を電析によって作製することが可能となった。このAl膜は可撓性を有しているため、電解銅箔の作製要領を応用することで、E-Alの作製が可能であった。また、 $\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 = 10 : 3.8 \sim 4.2$ では、Al電解液の融点が低く常温でも液状であるため、取扱いおよび工業利用の観点からも有用である。

（2）E-Alの物理的特性の明確化

E-Alの表面は、作製方法の都合上、結晶粒による微細な凹凸形状を有し、表面の濡れ性はR-Alよりも良好であることがわかった。このことは、正極集電体用途において、正極活物質の均一塗布を可能とし、さらにアンカー効果による良好な密着性の確保に寄与するものである。さらに、最近研究が進められている水系バインダー・スラリーの利用や、 LiFePO_4 のようなナノサイズの活物質の厚層形成において有利に作用することが期待される。

またE-Alは、1000番系R-Alと同等の高純度組成（ ≥ 99 wt%）を有し、3000番系R-Al

同等の引張強度特性を示すことがわかった。すなわち、E-AI は 1000 番系と 3000 番系の両特性を有する新規な材料であることが明らかとなった。さらに強度特性に関しては、500°C に加熱した後も 200MPa 以上の強度を維持する特長を有し、熱に対して安定であることがわかった。これは、実際（量産）の LIB 正極製造工程において、乾燥処理時に強度低下が生じにくいことを意味しており、LIB の生産性の観点において有利な特性である。

(3) E-AI の電気化学的特性の明確化

E-AI の LIB 電解液中における表面耐食性は R-AI よりも良好で、LIB 作動電位領域において AlF_3 の絶縁性不動態膜が形成されにくく、低表面抵抗であることがわかった。これは、E-AI に固溶している不純物 (C, S, Cl) の影響によるものと考えられる。さらに、表面形状の影響により活物質との密着性に優れ、集電体と活物質との接触抵抗を低減することが可能であることもわかった。これらの特性は、いずれも集電体/活物質の界面抵抗の低減に寄与するものであり、その結果、正極抵抗が低減され、LIB のサイクル特性や充放電特性が改善されることが明らかとなった。これらは、LIB 特性改善において集電体と活物質との界面設計が必要であることを意味しており、集電体の最適化が重要であることを示すものである。

(4) LIB 特性改善における集電体の重要性と電解製法の有用性の提唱

E-AI の製法上の利点、すなわち、組成や表面形態を R-AI よりも自由に制御できる電解法の利点を利用して、活物質と良好な界面が形成できるような LIB 正極集電体用 AI 箔を設計し、表面にアセチレンブラックあるいはカーボンナノファイバーを分散担持させた複合 AI 箔 (C-AI(AB)、C-AI(CNF)) を開発した。これらを LIB 正極集電体として用いることにより、正極抵抗は E-AI を用いた場合よりもさらに低減することができ、それに伴って充放電特性も向上することが確認された。これら結果は、設計指針通りに界面抵抗を低減できたことに

よるものであり、充放電効率やサイクル特性、すなわち正極反応の円滑化に果たす集電体の表面性状の役割が大きいことを示しており、さらにそのような Al 箔の作製方法として電解法が有用であることを示すものである。

以上のように、LIB 特性改善において、集電体／活物質の界面設計が重要であり、それには Al 箔の表面性状が深く関与していることがわかった。そして電解法は、従来よりも薄い Al 箔を作製することによる LIB の高エネルギー密度化への寄与だけでなく、活物質との良好な界面形成による LIB の特性改善へも貢献するものであり、生産性と材料特性の両観点において有用な技術である。

謝辞

本研究の遂行および論文執筆にあたり、丁寧なご指導、適切なお助言を賜りました、山口大学大学院理工学研究科 物質工学系 森田昌行教授、吉本信子准教授に、心から感謝申し上げます。また、山口大学大学院理工学研究科 物質工学系 今村速夫教授ならびに中山雅晴教授、同大学院医学系研究科 応用分子生命科学系 堤宏守教授には、副査としてご指導頂くとともに、考察や論文執筆において貴重なお助言を賜り感謝を申し上げます。なお、各種評価や解析の実施にあたっては、山口大学工学部 分子反応化学研究室 丹羽直敏氏、佐川洋行氏、片山拓哉氏をはじめ、同研究室各位のご協力に支えられました。この場を借りてお礼を申し上げます。

また、会社業務と並行しての研究遂行にご理解を賜りご支援を頂きました、日立金属株式会社 開発センター 材料開発室 藤井重男室長ならびに同社関係各位に深く感謝しております。

最後に、目標・夢の実現という私の我儘に対して、理解を示し快く支援をしてくれた家族、そして両親に、心から感謝の意を表して謝辞と致します。