

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6260860号
(P6260860)

(45) 発行日 平成30年1月17日(2018.1.17)

(24) 登録日 平成29年12月22日(2017.12.22)

(51) Int.Cl. F 1
C 2 5 D 1/00 (2006.01) C 2 5 D 1/00 3 1 1

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2013-270733 (P2013-270733)	(73) 特許権者	000005083
(22) 出願日	平成25年12月27日(2013.12.27)		日立金属株式会社
(65) 公開番号	特開2015-124423 (P2015-124423A)		東京都港区港南一丁目2番70号
(43) 公開日	平成27年7月6日(2015.7.6)	(72) 発明者	松田 純一
審査請求日	平成28年11月11日(2016.11.11)		大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 日立金属株式会社開発センター材料開発室内
前置審査		(72) 発明者	岡本 篤志
			大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 日立金属株式会社開発センター材料開発室内
		審査官	坂本 薫昭
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電解アルミニウム箔、それを用いた電池用電極、及び蓄電デバイス、並びに電解アルミニウム箔の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

箔形成用めっき液に一部が浸漬した陰極ドラムと陽極板の間に電流を印加させ、前記陰極ドラムにアルミニウム電解膜を形成した後、剥離することで得られる基材剥離面と析出面とを有するアルミニウム箔の製造方法において、

前記アルミニウム電解膜を形成する際に、前記陰極ドラムの面粗さ R_a を $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下とすることにより前記基材剥離面の粗さ R_a を $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下の範囲とし、印加する電流を $0.25\text{A}/\text{dm}^2$ 以上 $20\text{A}/\text{dm}^2$ 以下の条件で行い、かつ、前記アルミニウム電解膜を $5\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下の厚さに形成することにより前記析出面の粗さ R_a を $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下の範囲とし、前記基材剥離面と前記析出面の粗さ R_a の差を $0.2\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とするアルミニウム箔の製造方法。

【請求項 2】

前記箔形成用めっき液は、少なくとも (1) ジアルキルスルホン、(2) アルミニウムハロゲン化物、および、(3) 含窒素化合物を含むものとすることを特徴とする請求項 1 に記載のアルミニウム箔の製造方法。

【請求項 3】

前記含窒素化合物は、ハロゲン化アンモニウム、第一アミンのハロゲン化水素塩、第二アミンのハロゲン化水素塩、第三アミンのハロゲン化水素塩、一般式： $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}\cdot\text{X}$ ($\text{R}^1\sim\text{R}^4$ は同一または異なるアルキル基、 X は第四アンモニウムカチオンに対

10

20

するカウンターアニオンを示す)で表される第四アンモニウム塩、含窒素芳香族化合物からなる群から選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求項2に記載のアルミニウム箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解法によって得た電解アルミニウム箔、それを用いた電池用電極、及び蓄電デバイス、並びに電解アルミニウム箔の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルミニウム箔は、蓄電デバイスの電極の一部材として用いられている。リチウムイオン二次電池(LIB)や電気二重層キャパシタ(EDLC)、リチウムイオンキャパシタ(LIC)などの蓄電デバイスの電極は有機電解液中に浸漬されて用いられる。例えば電極は、アルミニウム箔からなる集電体に LiMn_2O_4 (マンガン酸リチウム)、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム)や活性炭などの活物質を固着させた構造を有する。

【0003】

アルミニウム箔は圧延により製造されるものが一般的であるが、その厚さは $20\mu\text{m}$ より厚いものが殆どである。蓄電デバイスの電極としてアルミニウム箔を用いる場合、箔の厚さが薄いほど蓄電デバイスの高エネルギー密度化が図れるため、さらに薄いアルミニウム箔が求められるようになってきた。しかし圧延による製造方法では、上記の厚さが量産において薄くできる限界である。

【0004】

$20\mu\text{m}$ 以下の薄いアルミニウム箔を製造する方法として、アルミニウムイオンを含有した電解液からアルミニウムを電解還元により析出させる方法(電解法)によって電解アルミニウム箔を作製する方法が知られている。例えば、特許文献1に記載されるように、アルキルスルホンに少なくともアルミニウムハロゲン化物を溶解したアルミニウム電解液を介して陰極ドラムと陽極板を対向して配置し、両極間を電源に接続した電解アルミニウム箔製造装置がある。この装置に通電し、該陰極ドラムを回転させながら該陰極ドラムの周面に箔となるアルミニウム被膜を析出させ、直ちに剥離して電解アルミニウム箔を連続的に得る方法が知られている。

【0005】

また、金属箔を蓄電デバイスの集電体として用いる場合は面の粗さについて配慮すべきことが知られている。特許文献2は、集電体として用いるアルミニウム箔の面にアルミナ粒子を噴射させて面を粗化させる手段が記載されており、これによってアルミニウム箔に電極活物質を塗布加工した際に両者の密着性を従来よりも向上させることができ、その結果、接触抵抗の増大を抑制できることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2012-246561号公報

【特許文献2】特開平11-162470号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

蓄電デバイスに用いられる電解アルミニウム箔は、通常、電極側が平坦であり、析出側は粗面となる。そのままでは、表裏の電池特性が異なり、蓄電デバイスの放充電効率を安定しなくなるという問題があった。

【0008】

よって、本発明では上記問題を解決し、連続的に製造することが可能で、かつ放充電効率を安定させることができる電解アルミニウム箔を提供する。また、それを用いた電池用

10

20

30

40

50

電極、並びに蓄電デバイスを提供することを目的とする。また、両面が同じ程度に粗化された電解アルミニウム箔を連続的に得るための製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、箔形成用めっき液に一部が浸漬した陰極ドラムと陽極板の間に電流を印加させ、前記陰極ドラムにアルミニウム電解膜を形成した後、剥離することで得られる基材剥離面と析出面とを有するアルミニウム箔の製造方法において、アルミニウム電解膜を形成する際に、陰極ドラムの面粗さ R_a を $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下とすることにより基材剥離面の粗さ R_a を $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下の範囲とし、印加する電流を $0.25\text{A}/\text{dm}^2$ 以上 $20\text{A}/\text{dm}^2$ 以下の条件で行い、かつ、アルミニウム電解膜を $5\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下の厚さに形成することにより析出面の粗さ R_a を $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下の範囲とし、基材剥離面と析出面の粗さ R_a の差を $0.2\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする。

10

用いる箔形成用めっき液は、少なくとも(1)ジアルキルスルホン、(2)アルミニウムハロゲン化物、および、(3)含窒素化合物を含むものとするのが好ましい。

用いる含窒素化合物は、ハロゲン化アンモニウム、第一アミンのハロゲン化水素塩、第二アミンのハロゲン化水素塩、第三アミンのハロゲン化水素塩、一般式： $R^1R^2R^3R^4N\cdot X$ ($R^1\sim R^4$ は同一または異なるアルキル基、 X は第四アンモニウムカチオンに対するカウンターアニオンを示す)で表される第四アンモニウム塩、含窒素芳香族化合物からなる群から選択される少なくとも1つとすることが好ましい。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、連続的に製造することが可能で、かつ両面が同じ程度に粗化された電解アルミニウム箔を提供できた。この電解アルミニウム箔を蓄電デバイスに用いることで、放充電効率が安定したものを提供することができる。また、この電解アルミニウム箔は、アルミナ粒子を噴射するブラスト処理やエッチング処理を必要としない簡易な工程で製造できるので、製造コストを抑えることができる。

また、薄く、かつ両面が同じ程度に粗化された電解アルミニウム箔を簡易に得るための製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

30

【0011】

【図1】陰極ドラムの面粗さ R_a と電解アルミニウム箔の裏面の粗さ R_a の関係を示す図である。

【図2】陰極ドラムの面粗さ R_a と電解アルミニウム箔の剥離応力の関係を示す図である。

【図3】エッチング後の陰極ドラムの表面観察写真($R_a = 0.33\mu\text{m}$)である。

【図4】電解アルミニウム箔の裏面の表面観察写真($R_a = 0.33\mu\text{m}$)である。

【図5】電解アルミニウム箔の表面の表面観察写真($R_a = 0.36\mu\text{m}$)である。

【図6】エッチング時間と陰極ドラムの面粗さ R_a の関係を示す図である。

【図7】電流密度と電解アルミニウム箔の表面の粗さ R_a の関係を示す図である。

40

【図8】電解アルミニウム箔の厚みと表面の粗さ R_a の関係を示す図である。

【図9】本発明の電解アルミニウム箔の断面写真である。

【図10】図9の部分模式図である。

【図11】本発明の製造方法で用いた電解アルミニウム箔製造装置の一例を示す概略図である。

【図12】図11の電解アルミニウム箔製造装置の断面の模式図である。

【図13】電解アルミニウム箔の適用製品(蓄電デバイス)の一例である。

【図14】図13の蓄電デバイスの断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

50

本発明者らは、上記の点に鑑みて鋭意検討を行った。

その結果、電解アルミニウム箔は、面粗さを大きくした基材（陰極ドラム）を用いると基材剥離面（以後、単に裏面とする）の粗さも大きくなる傾向はあるが、その粗さ R_a は $0.6\text{ }\mu\text{m}$ より大きくすることは製造上難しいことを知見した。

一方、陰極ドラムに接していない析出面（以後、単に表面とする）は電解膜が形成された時点で必ずある程度の粗さ R_a を有する。そのため、両面が同じ程度の粗さ R_a をもつ電解アルミニウム箔を従来と同じ簡易な製造工程で得るには、電解アルミニウム箔は、裏面の粗さ R_a に合わせて、表面の粗さ R_a を極力小さくするように製造すべきであることを知見した。

【0013】

上記の点を考慮して得られた本発明の電解アルミニウム箔は、両面の粗さ R_a が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲にある。

具体的には、後述するように、表面と裏面の粗さ R_a は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 単位で制御することができるので、両面の粗さ R_a の差が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の電解アルミニウム箔を得ることができる。

上記の電解アルミニウムを蓄電デバイスに用いることで、蓄電デバイスの放充電効率を安定させることができる。

【0014】

次に、本発明の電解アルミニウム箔の製造方法について説明する。

本発明の電解アルミニウム箔の製造方法は、箔形成用めっき液に一部が浸漬した陰極ドラムと陽極板の間に電流を印加させ、前記陰極ドラムにアルミニウム電解膜を形成した後、剥離することで得られる電解アルミニウム箔の製造方法において、前記陰極ドラムの面粗さ R_a を $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下とし、かつ、前記アルミニウム電解膜を形成する際に、印加する電流を 0.25 A/dm^2 以上 2.0 A/dm^2 以下の条件で行い、両面の粗さ R_a を $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲とするものである。

【0015】

陰極ドラムの面粗さ R_a は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下とする。 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、裏面の粗さが表面の最小の粗さ（ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ）よりも小さくなってしまいうので、表面の粗さと同じ程度にすることができなくなる。一方、陰極ドラムの面粗さ R_a は $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下とする。陰極ドラムの面粗さ R_a が $0.6\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、図2に示すように、析出された電解アルミニウム電解膜がアンカー効果により陰極ドラムと密着し、後述の剥離応力が 10 MPa を超えて、陰極ドラムから剥離することが困難になる。

【0016】

電流密度は 0.25 A/dm^2 以上 2.0 A/dm^2 以下とする。 0.25 A/dm^2 未満になるとめっき膜の成膜効率が低下して連続的に製造することが困難になる。一方、 2.0 A/dm^2 を超えると表面の粗さ R_a が $0.6\text{ }\mu\text{m}$ を超えて粗くなってしまいう。図1に示すように、裏面の粗さ R_a は陰極ドラムの面粗さを粗くしても $0.6\text{ }\mu\text{m}$ を超える粗さにならず、表面の粗さ R_a が $0.6\text{ }\mu\text{m}$ を超えると裏面の粗さと同じ程度にすることができなくなる。詳細は実施例にて後述する。また、 2.0 A/dm^2 を超えると含窒素化合物の分解などが原因で安定なめっき処理が難しくなったり、電子過剰により被膜がアルミニウムの錯イオンの不足または電子過剰で生じる副反応生成物により黒ずむ現象が出やすい。

成膜効率から言えば、電流密度は、 1 A/dm^2 以上とすることが好ましく、 3 A/dm^2 以上がさらに好ましい。表面の粗さ R_a を $0.55\text{ }\mu\text{m}$ 以下に抑える場合は、 1.5 A/dm^2 以下が好ましく、 $0.50\text{ }\mu\text{m}$ 以下に抑える場合は、 1.0 A/dm^2 以下が好ましい。

【0017】

電解アルミニウム箔の厚さは特に限定されないが、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、アルミニウム電解膜を陰極ドラムから剥離する際に破れやすく、長尺の電解アルミニウム箔を作る際に問題となる可能性がある。上限は特に制限されないが、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。蓄電デバイスに用いる場合、薄肉化による蓄電デバイスの高エネルギー密度の向上効果において圧延箔に対して優位性がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

以下に、本発明におけるさらに好ましい点を述べる。

前記の電解アルミニウム箔は、少なくとも（１）ジアルキルスルホン、（２）アルミニウムハロゲン化物、および、（３）含窒素化合物を含む箔形成用めっき液から電析により得ることが可能である。圧延法では製造が非常に困難である厚みが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下のアルミニウム箔を、電解法によって容易に製造することができる。箔形成用めっき液は、例えば、以下に記述するものを用いることができる。厚さは $15\text{ }\mu$ 以下とすることも可能である。

【 0 0 1 9 】

箔形成用めっき液に含ませるジアルキルスルホンとしては、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、ジヘキシルスルホン、メチルエチルスルホンなどのアルキル基の炭素数が $1\sim 6$ のもの（直鎖状でも分岐状でもよい）を例示することができるが、良好な電気伝導性や入手の容易性などの観点からはジメチルスルホンを好適に採用することができる。

10

【 0 0 2 0 】

アルミニウムハロゲン化物としては、塩化アルミニウムや臭化アルミニウムなどを例示することができるが、アルミニウムの析出を阻害する要因となるめっき液に含まれる水分の量を可能な限り少なくするという観点から、用いるアルミニウムハロゲン化物は無水物であることが望ましい。

20

【 0 0 2 1 】

ジアルキルスルホン 10 mol に対し、アルミニウムハロゲン化物は $1.5\sim 6.0\text{ mol}$ が望ましく、 $2.0\sim 4.0\text{ mol}$ がより望ましい。アルミニウムハロゲン化物の配合量がジアルキルスルホン 10 mol に対し 1.5 mol を下回ると形成されるアルミニウム被膜に黒ずみが発生したり成膜効率が低下する恐れがある。一方、 6.0 mol を越えたとめっき液の液抵抗が高くなり、めっき液が発熱して分解する恐れがある。

【 0 0 2 2 】

含窒素化合物の添加量は、例えばジアルキルスルホン 10 mol に対して $0.001\sim 2.0\text{ mol}$ 添加することができる。ジアルキルスルホンが 0.001 mol 未満では箔に黒ずみが発生しやすい。一方、 2.0 mol 超では箔形成用めっき液中の水分量が増大して、アルミニウム箔の電析が難しくなる。含窒素化合物の添加量は、ジアルキルスルホン 10 mol に対して $0.005\sim 0.2\text{ mol}$ 添加することがより好ましい。

30

【 0 0 2 3 】

含窒素化合物は、ハロゲン化アンモニウム、第一アミンのハロゲン化水素塩、第二アミンのハロゲン化水素塩、第三アミンのハロゲン化水素塩、一般式： $R^1R^2R^3R^4N\cdot X$ （ $R^1\sim R^4$ は同一または異なるアルキル基、 X は第四アンモニウムカチオンに対するカウンターアニオンを示す）で表される第四アンモニウム塩、含窒素芳香族化合物からなる群から選択される少なくとも１つを用いることができる。これらの含窒素化合物は単独で用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。

【 0 0 2 4 】

含窒素化合物として採用することができるハロゲン化アンモニウムとしては、塩化アンモニウムや臭化アンモニウムなどを例示することができる。また、第一アミン～第三アミンとしては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、ヘキシルアミン、メチルエチルアミンなどのアルキル基の炭素数が $1\sim 6$ のもの（直鎖状でも分岐状でもよい）を例示することができる。ハロゲン化水素としては、塩化水素や臭化水素などを例示することができる。一般式： $R^1R^2R^3R^4N\cdot X$ （ $R^1\sim R^4$ は同一または異なるアルキル基、 X は第四アンモニウムカチオンに対するカウンターアニオンを示す）で表される第四アンモニウム塩における $R^1\sim R^4$ で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基などの炭素数が $1\sim 6$ のもの（直鎖状でも分岐状でもよい）を例示することができる。 X としては塩素イオンや臭素イオンや

40

50

ヨウ素イオンなどのハロゲンイオンの他、 BF_4^- や PF_6^- などのハロゲン化物イオンを例示することができる。具体的な化合物としては、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、四フッ化ホウ素テトラエチルアンモニウムなどを例示することができる。含窒素芳香族化合物としては、フェナントリンなどを例示することができる。好適な含窒素化合物としては、速い成膜速度で延性に富む高純度のアルミニウム箔の製造を容易にする点において第三アミンの塩酸塩、例えばトリメチルアミン塩酸塩を挙げることができる。

【0025】

箔形成用めっき液の温度は $60 \sim 150$ とすることができる。温度が 60 未満になると、炭素量が増大して引張強度が低下する傾向がある。その他にも、イオンの供給不足のため黒ずみが生じやすくなる傾向がある。一方、 150 を超えるとアルミニウムハロゲン化物とアルキルスルホンとによって形成される錯体の構造が時間とともに変化し、均質な箔が連続して得難くなる傾向がある。箔形成用めっき液の温度は、 80 以上 120 以下がより好ましく、 90 以上 115 以下がさらに好ましい。

【0026】

箔形成用めっき液の調製は、窒素ガスや不活性ガスの雰囲気下、これらの成分の混合物をジアルキルスルホンの融点まで加温し、アルミニウムハロゲン化物と含窒素化合物を溶融したジアルキルスルホンに溶解させることで行うことが望ましい。

電気めっき処理の環境は、箔形成用めっき液の劣化を防いでその寿命の延長を図る観点から、乾燥雰囲気にすることが望ましい。

【0027】

上記の箔形成用めっき液を用いることでアルミニウムの含有率が 98.0 mass \% 超の電解アルミニウム箔とすることができる。アルミニウムの含有率が大きくなると体積抵抗が小さくなるので、蓄電デバイス等に用いる場合、蓄電効率を低減できる。また、体積抵抗が小さくなるにつれ、放熱性も向上するので、放熱性が求められる部位に適用する場合も好適である。アルミニウムの含有率は 99.0 mass \% 以上とすることがさらに好ましい。

また、 98.0 mass \% 超であると、アルミニウム箔を電解法により製造する際、陰極上に形成されるアルミニウム膜が硬くなって延性が小さくなることを抑制でき、陰極からアルミニウム箔を引き剥がす際に割れてしまうという問題を回避しやすい。

【0028】

アルミニウム箔を形成するための基材（陰極ドラム）としては、ステンレス板、チタン板、アルミニウム板、ニッケル板、銅板などを例示することができる。なお、陽極板の材料としては、例えばアルミニウムを例示することができる。

【0029】

本発明において、電解アルミニウム箔の表面と裏面の粗さの測定は、超深度形状測定顕微鏡（KEYENCE：VK-8500）を用い、箔を平滑な板に両面テープを用いて貼り付け、測定値に箔のうねり成分が含まれないようにし、粗さ曲線から算術平均粗さ R_a で算出した。算術平均粗さ R_a は、JIS B0601 '2001を準拠して算出した。

また、陰極ドラムの面粗さも同様に算術平均粗さ R_a で算出した。

以後、粗さという場合には算術平均粗さ R_a を指すものとする。

【0030】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明は以下の記載に限定して解釈されるものではない。

（実施例1）

図11は、本実施形態に用いた電解アルミニウム箔製造装置を示す図であり、図12は図11の断面の模式図である。電解アルミニウム箔製造装置1（以下、装置1と略すことがある）は、蓋部1a、電解槽1b、陰極ドラム1c、陽極板1d、箔引出し口1f、加熱不活性ガスGを導入するガス供給口1g、天井部1k、直流電源（不図示）を備える。ガイドロール1e、ヒーター電源1h、ヒーター1i、電解液循環装置1j、攪拌流ガイ

10

20

30

40

50

ド 1 m、攪拌羽根 1 n を備える。

電解槽 1 b には箔形成用めっき液 L が入れられる。また、箔形成用めっき液 L から揮発した水分が蓋部 1 a に付着して液滴となり、この液滴が箔形成用めっき液 L 中に落ちると液組成が変わって均一な箔にならなくなる恐れがあるので、蓋部 1 a の内部には加熱不活性ガス G が供給される。

【 0 0 3 1 】

以下に装置 1 の動作を説明する。

まず、箔形成用めっき液に一部が浸漬した陰極ドラム 1 c と陽極板 1 d の間に電流を印加させる。このとき、陰極ドラム 1 c を回転させながら、陰極ドラム 1 c 上にアルミニウム電解膜 F を析出させる。通電中、電解液 L は攪拌羽根 1 n の回転により攪拌され、攪拌流ガイド 1 m により、陰極ドラム 1 c と陽極板 1 d との間に電解液 L の流れを発生させている。電解液 L に浸漬している陰極ドラム 1 c の表面でアルミニウム電解膜が形成される。

10

陰極ドラム 1 c を回転すると、形成されたアルミニウム電解膜が液面上に露出し、また、新たに浸漬した陰極ドラム 1 c の表面でアルミニウム電解膜が形成されるので、連続的に形成された電解膜を形成できる。

【 0 0 3 2 】

その後、アルミニウム電解膜を剥離する。液面上にせり上がってくるアルミニウム電解膜を陰極ドラム 1 c の表面から剥離する。これにより電解アルミニウム箔 F を得ることができる。

20

剥がした電解アルミニウム箔 F の端部を剥離ガイドロール 1 e に誘導し、装置 1 の側面に形成される蓋部 1 a と電解槽 1 b との隙間に形成された開閉可能な箔引出し口 1 f を開口し、装置 1 外部の方向に連続的に引出す。

【 0 0 3 3 】

箔形成用めっき液 L は、ジメチルスルホンと無水塩化アルミニウム、トリメチルアミン塩酸塩を m o l 比で 10 : 3.8 : 0.05 となるように建浴した。陽極板には純度 99% の Al 板を使用した。陰極ドラムは Ti 製のものをを用いた。

【 0 0 3 4 】

上記の条件で陰極ドラムにアルミニウム電解膜を析出させた後、そのアルミニウム電解膜を剥離させて電解アルミニウム箔を得た。

30

めっきの条件は、電解液 L の処理温度を 110 とし、電流密度を 5 A/dm² とした。陰極ドラムは、電解液 L に浸漬する時間が 25 分間となるように回転速度を調整した。得られた電解アルミニウム箔は、幅が 200 mm、長さが 400 mm となるようにした。

【 0 0 3 5 】

まず、電解アルミニウム箔の裏面の粗さを制御することを検討した。

陰極ドラムの表面をエッチング液により粗化した。エッチング液としてワールドメタル社製（商品名 T - 22）を用い、エッチング時間を 0 分、10 分、12 分、15 分、17 分、20 分とし、陰極ドラムの面粗さを変えた。エッチング時間と陰極ドラムの面粗さの関係を図 6 に示す。なおエッチング液は温度が 80 、及び 90 の 2 種類を用いた。

各面粗さとしたそれぞれの陰極ドラムを用い、上記の図 11、図 12 の電解アルミニウム箔製造装置により電解アルミニウム箔を製造した。

40

図 1 は、横軸が陰極ドラムの面粗さを示し、縦軸が電解アルミニウム箔の裏面の粗さを示すものである。

図 3 は陰極ドラムの周面（面粗さ 0.33 μm）の観察写真である。図 4 は電解アルミニウム箔の裏面（粗さ 0.33 μm）の観察写真である。陰極ドラムの面粗さが 0.35 μm 以下の範囲では、電解アルミニウム箔の裏面は陰極ドラムの表面性状がほぼそのまま転写されるため、ほぼ同じ粗さになる。しかし、陰極ドラムの面粗さを粗くしていても電解アルミニウム箔の裏面の粗さはさほど粗くならず、陰極ドラムの面粗さを 0.6 μm より粗くしても、裏面の粗さは 0.6 μm 以下の範囲になっている。

また、陰極ドラムの面粗さが 0.6 μm を超えた場合は、アルミニウム電解膜を剥離す

50

る際に破れてしまうことが多く、電解アルミニウム箔を連続的に得ることはできなかった。

【 0 0 3 6 】

次に電解アルミニウム箔の表面の粗さを制御することを検討した。図 7 はその結果を示す図である。

めっきの条件を、まずは電流密度を 2 A/dm^2 として、電解アルミニウム箔の表面の粗さを測定した。

電解液 L の処理温度は 110°C とした。陰極ドラムはエッチング時間が 0 分（面粗さ $0.08 \mu\text{m}$ ）のものを用了。

陰極ドラムの表面に $20 \mu\text{m}$ の厚さになるまでアルミニウム電解膜を形成し、その後、電解アルミニウム箔を剥離した。得られた電解アルミニウム箔の表面は粗さが $0.36 \mu\text{m}$ であった。

その後、電流密度を 5 A/dm^2 , 10 A/dm^2 , 15 A/dm^2 , 20 A/dm^2 として同様に製造したところ、電流密度を大きくするにつれ表面の粗さも $0.41 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$, $0.55 \mu\text{m}$, $0.59 \mu\text{m}$ と大きくなり、さらに電流密度を 25 A/dm^2 と高くした場合には粗さは $0.6 \mu\text{m}$ を超えて $0.64 \mu\text{m}$ となった。

【 0 0 3 7 】

図 5 は表面（粗さ $0.36 \mu\text{m}$ ）の観察写真である。裏面とほぼ同じ粗さを持ち、両面とも同等の粗さを持つ電解アルミニウム箔を、上記のように従来とほぼ同様の製造工程から得ることができた。

【 0 0 3 8 】

図 9 は本実施形態の電解法によって得たアルミニウム箔の断面写真である。図 10 はその模式図である。このアルミニウム箔は、箔の厚み方向に伸びるアルミニウムの結晶粒 a が多数観察され、圧延箔とは全く異なる組織形態であった。図中、b は箔の表面である。結晶粒 a の端部が表面に露出し、この露出した結晶粒 a の端部が凸状になるので表面に粗さができる。電流密度を高めると結晶粒 a が大きくなるため、それにより端部の凸が相似的に大きくなって粗さが大きくなると推定される。

【 0 0 3 9 】

（実施例 2）

得られる電解アルミニウム箔の厚さを変え、この厚さによる表面の粗さの変化を観察した。

実施例 1 に対して陰極ロールの回転速度を調整し、それ以外は実施例 1 と同様にして電解アルミニウム箔を製造した。

図 8 にその結果を示す。また、その具体的な数値は表 1 に示す。箔の厚さが $10 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲では、厚さが大きくなるほど表面の粗さも大きくなる傾向がある。一方、厚さが $10 \mu\text{m}$ 以下の範囲では表面の粗さは $0.2 \mu\text{m}$ 程度でほぼ一定となる。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

電解アルミニウム箔の厚み (μm)	表面の粗さ (μm)
5.0	0.18
8.3	0.19
9.0	0.22
10.1	0.21
11.0	0.29
11.7	0.30
12.9	0.37
15.5	0.43
19.2	0.49
24.3	0.55

【0041】

実施例 1 および 2 から考察すれば、陰極ドラムを備えた製造装置を用いて連続的に電解アルミニウム箔を製造する場合、表面と裏面の粗さを同じ程度にするには、表面の粗さは裏面の最大粗さの $0.6\mu\text{m}$ 以下になるよう電流密度や箔の厚さを制御する必要があり、一方、裏面の粗さは表面の最小粗さの $0.1\mu\text{m}$ 以上になるよう陰極ドラムの面粗さを制御する必要があることが確認された。

なお表面の粗さは、実施例 1 の図 7 の結果、及び表 1 から、電流密度や厚さにより $0.1\mu\text{m}$ 単位で十分に管理することができることがわかった。一方、裏面の粗さは、図 1 及び図 6 から、陰極ドラムのエッチング時間により $0.1\mu\text{m}$ 単位で十分に管理することができるとわかった。そのため、実施例 1 で示すように、表面と裏面の表面粗さの差を最大でも $0.2\mu\text{m}$ 以下、さらには $0.1\mu\text{m}$ 以下、さらには $0.05\mu\text{m}$ 以下に管理できる。

【0042】

(実施例 3)

本発明の電解アルミニウム箔を蓄電デバイス用の正極集電体として利用した電解アルミニウム箔の適用製品を作製した。

実施例 1 で得た電解アルミニウム箔(表面の粗さ $0.36\mu\text{m}$ 、裏面の粗さ $0.33\mu\text{m}$)を正極集電体として利用し、その表面に正極活物質を塗布したものを正極として、図 13 に示す蓄電デバイスを作製した。また、図 14 は図 13 の A - A 断面である。蓄電デバイス 100 は、筐体 10 の内部にフッ素化合物を含んだ有機電解液が充填され、その有機電解液中に電極ユニット 8 が浸漬された構成を有する。電極ユニット 8 は、薄い箔で帯状の正極 11、負極 12、セパレータ 3 を、正極 - セパレータ - 負極 - セパレータの順に重ねて積層体とし、この積層体を巻回した構造である。筐体 10 は金属材料からなり、その内側には絶縁層 4 が形成されている。また、筐体 10 には外部機器との接続端子となる正極端子 5 と負極端子 6 が形成され、正極端子 5 と電極ユニット 8 の正極が、負極端子 6 と電極ユニット 8 の負極が、それぞれ電氣的に接続されている。図 14 に示すように、正極 11 と負極 12 はセパレータ 3 によって物理的に隔離されているので両者は直接通電しない。しかしながら、セパレータ 3 は有機電解液 7 が透過しうる多孔質な材質からなり、

正極 1 1 と負極 1 2 は有機電解液 7 を介して電氣的に接続された状態である。

正極 1 1 は、電解アルミニウム箔を正極集電体とし、その表面に正極活物質として LiMn_2O_4 を塗布し、負極 1 2 は銅箔を負極集電体とし、その表面に負極活物質として黒鉛を塗布したものである。本発明の電解アルミニウム箔の裏面に正極活物質を塗布した正極と、表面に正極活物質を塗布した正極を作製した。表面、裏面とも活物質の塗布は作業性が良好であった。そして、蓄電デバイスの充電効率と放電効率を比較したが、どちらも同等の性能が得られた。

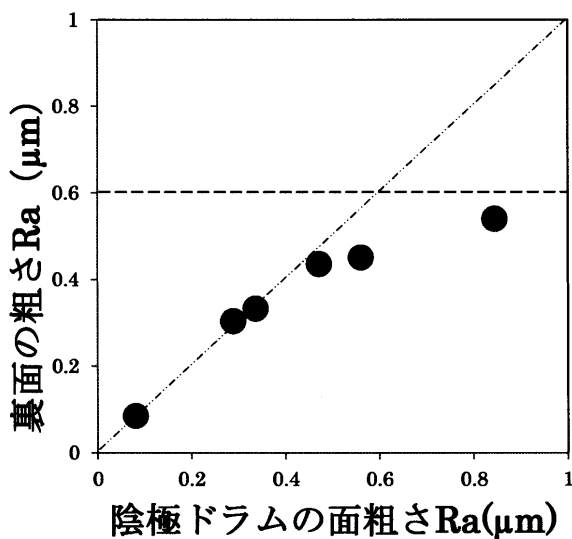
【符号の説明】

【 0 0 4 3 】

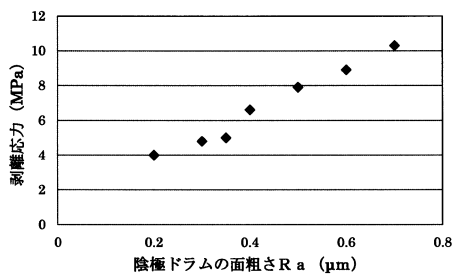
1 : 電解アルミニウム製造装置、1 a : 蓋部、1 b : 電解槽、1 c : 陰極ドラム、1 d : 陽極板、1 e : ガイドロール、1 f : 箔引出し口、1 g : ガス供給口、1 h : ヒーター電源、1 i : ヒーター、1 j : 電解液循環装置、1 k : 天井部、1 m : 攪拌流ガイド、1 n : 攪拌羽根、F : 電解アルミニウム箔、G : 加熱不活性ガス、L : 箔形成用めっき液、3 : セパレータ、4 : 絶縁層、5 : 正極端子、6 : 負極端子、7 : 有機電解液、8 : 電極ユニット、1 0 : 筐体、1 1 : 正極、1 2 : 負極、1 0 0 : 蓄電デバイス

10

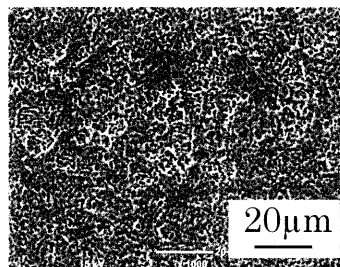
【 図 1 】



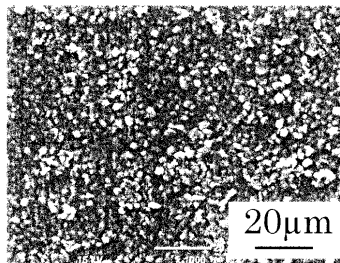
【 図 2 】



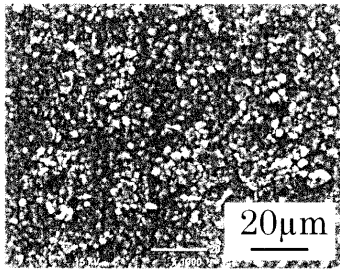
【 図 3 】



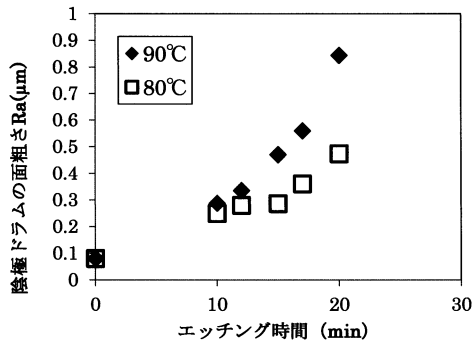
【 図 4 】



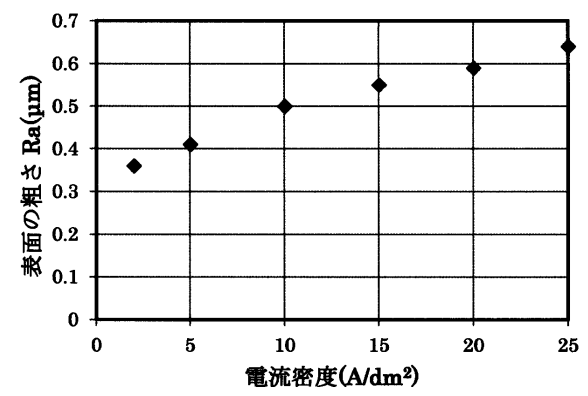
【図 5】



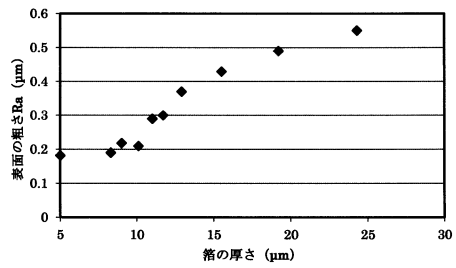
【図 6】



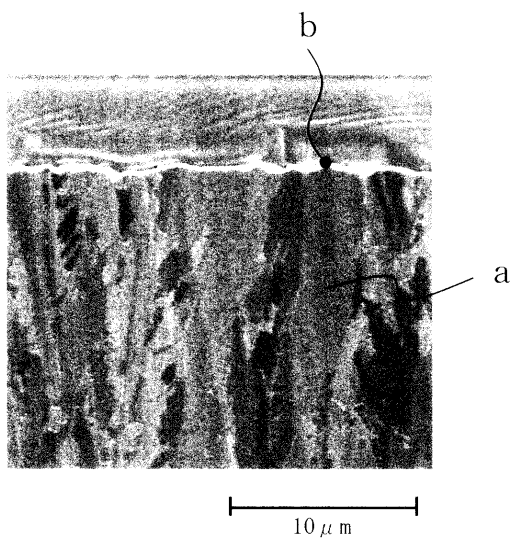
【図 7】



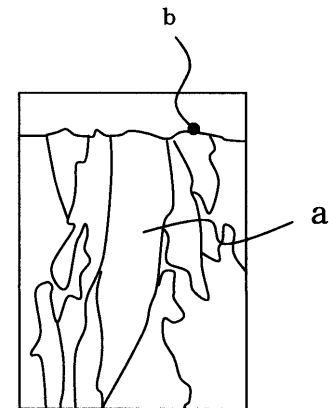
【図 8】



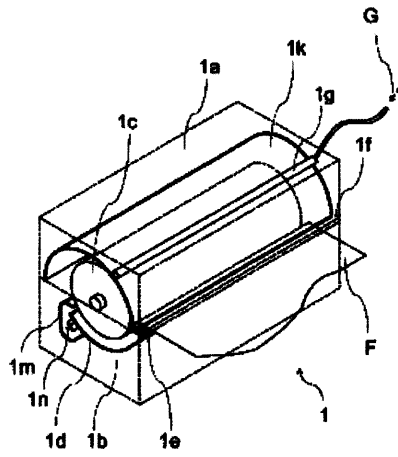
【図 9】



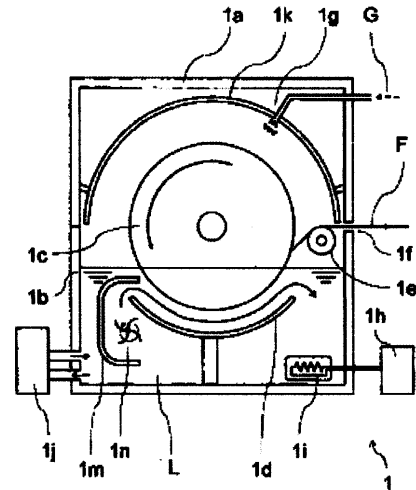
【図 10】



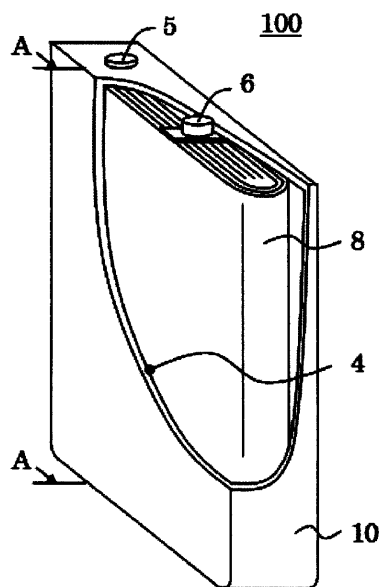
【図 1 1】



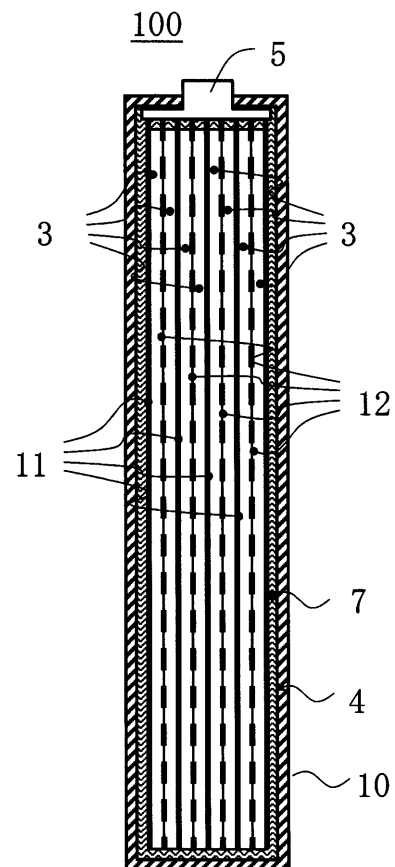
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2012/063920(WO,A1)

特開2012-246561(JP,A)

特開2010-018885(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C25D 1/00, 1/04

H01M 4/66, 4/70