

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-229891

(P2014-229891A)

(43) 公開日 平成26年12月8日(2014.12.8)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
H01G 11/66	(2013.01)	H01G 9/00	301F		4K057
H01M 4/66	(2006.01)	H01M 4/66	A		5E078
H01G 9/04	(2006.01)	H01G 9/04	304		5H017
C25F 3/04	(2006.01)	C25F 3/04	C		
C23F 1/00	(2006.01)	C25F 3/04	B		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-155746 (P2013-155746)	(71) 出願人	511126165
(22) 出願日	平成25年7月26日 (2013.7.26)		コリア ジェイシーシー カンパニー, リ
(31) 優先権主張番号	10-2013-0056458		ミテッド
(32) 優先日	平成25年5月20日 (2013.5.20)		大韓民国 363-922、チュンチョン
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ブク-グ、チョンウォン-グン、ブキーミ
			ョン、ヒュナン リ、57-1
		(74) 代理人	100082418
			弁理士 山口 朔生
		(72) 発明者	シン、ダルウー
			大韓民国、チュンチョンブク-ド、チョン
			ジュ-シティ、フンドク-グ、ブンピョン
			-ドン、ウソン2チャ アpartment、
			201-206

最終頁に続く

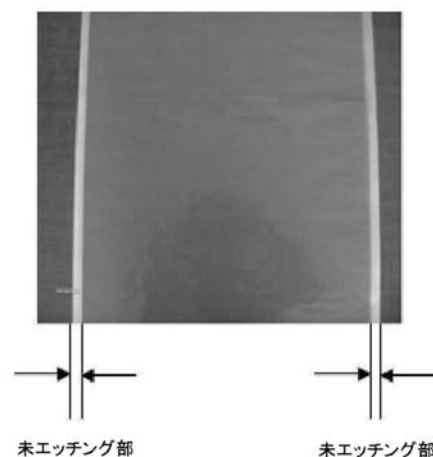
(54) 【発明の名称】 未エッチング部を持つ高出力用二次電池及び電気二重層用高純度集電体の表面コーティング方法

(57) 【要約】

【課題】二次電池及び電気二重層キャパシター用集電体の電解エッチング時に溶解されているアルミニウム濃度を調節して効率を向上させた方法

【解決手段】アルミニウム箔に塩素イオンを含んだ塩酸電解液で交流電流を印加してエッチングを実施するとき、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加して濃度を調節、周波数による電解エッチングを実施することにより、適当量の $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解量を調節してアルミニウムイオン及び塩素イオンの供給を円滑にし、静電容量を増加させるアルミニウム二次電池及び電気二重層キャパシター用集電体の表面コーティング方法を提供する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

純度が99.70~99.99%であり、不純物としてはCu:50ppm, Si:50ppm, Fe:500ppm以下に添加された10~110 μm の軟質箔を使用したとき25~75 の5~20%水酸化ナトリウムで30秒~3分間前処理した後、5%磷酸で30秒~3分間前処理実施し、その後、塩酸及び室酸で30秒~3分間前処理してエッチングピットが形成できる最適な表面状態を作るステップ;

純度が99.70~99.99%であり、0.050 μm のアルミニウム軟質箔25 の5%水酸化ナトリウムで30秒染みこませ、1次前処理、5%磷酸で1分間、2次前処理を行い、塩酸で1分間、室酸で30秒間の再前処理をして、エッチピットを形成させるステップ(S1);

3,000質量ppmに $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の濃度を調節して2Mの塩酸と0.05Mの硫酸を添加した電解液で電流密度0.1~10A/ cm^2 、周波数30Hz、電解液の温度60 を維持してエッチングするステップ(S2);

上記ステップ(S2)の後、間接給電方式で、対極のふたつの炭素板に2時間染みこませてアルミニウム箔に電源を供給するステップ(S3);

上記のステップ(S3)の後、エッチング箔を蒸留水で洗浄後、0.1N以下の室酸で洗浄してから、250 で15~30秒間、乾燥させるステップ(S4);

そして上記のアルミニウム箔に電導性物質をコーティングするステップ(S5)で構成されており127 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上の静電容量を持つことを特徴とする、高純度集電体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池及び電気二重層キャパシター用集電体の両端部に未エッチング部を持つように、エッチングピットの大きさを調節する方法に関するものであり、より詳細にはアルミニウム箔に塩素イオンを含んだ電解液で交流電流を印加してエッチングを実施するとき $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加して濃度を調整してアルミニウムイオン及び塩素イオンの供給を円滑にし、20~70Hz周波数の範囲で電解エッチングを実施するにあたり、適切な周波数を印加することにより、アルミニウム箔の表面積を増加させ、二次電池及び電気二重層キャパシター用集電体に電導性物質をコーティングする方法を提供する。

【背景技術】

【0002】

今日、石油資源の狡猾、地球温暖化、産油国の情勢不安、世界的な油類需給の不均衡、油価の高沸などの問題により、エネルギー不足の問題が深刻化することが予測されている。一方、価格高沸による石油依存エネルギー社会体系の再検討と地球温暖化による省エネ対策が共感体を形成しつつある。このような現状で代替エネルギー開発分野の急成長に関する技術力は国力を象徴する目盛にもなっており、代替エネルギー開発は地球温暖化問題のみならず、産油国に対するエネルギー依存度を低めることも可能であり、エネルギー安保次元でもかなり重要なことである。

【0003】

したがって、石油に代わり二酸化炭素排出のない親環境清浄代替エネルギーである、太陽光、風力、水素、燃料電池などの新再生エネルギーの貯蔵装置として、また、石油消費の34%を占める自動車など運送部分での解決のためのハイブリッド車両用エネルギー貯蔵装置として、電気二重層キャパシターへの注目が急増している。

【0004】

電気二重層キャパシターは、蓄電容量が、既存の電解キャパシターに比べ、飛躍的に向上した製品で、容量の向上とともにエネルギー貯蔵装置として、最近脚光を浴びている製品である。電極と電解質の化学反応を利用していた二次電池とは違い、主に界面反応を使用した電荷蓄電原理を利用して、高い出力密度と充放電効率、無制限に近いサイクル特性を持っている。そして電流変化に安定的であるため、既存の二次電池と違い保護回路を省略することができるために、より単純な回路構成が可能である。また電極活物質として炭素材を使用して環境親化的な特性を持った次世代のエネルギー貯蔵装置と言える。

【 0 0 0 5 】

したがって、本開発技術は既存の電気二重層キャパシターの容量の限界を克服することのできるナノ金属酸化物に基づいたスーパーキャパシター用の集電体として使用が可能である。本技術に開発された集電体を使用すれば、現存技術であるリチウム二次電池の安全性に関する問題点の克服及び電気二重層キャパシターの新規市場開拓を成すことができる。

【 0 0 0 6 】

アルミニウム箔の電解エッチング方式は、大きく二種類に分類できる。まず、高電圧用キャパシターに多く使われる直流電解エッチング(direct current etching)方式がある。高純度のアルミニウムが(100)<001>の立方定在結晶集合組織を持った原箔にエッチングを実施すると、エッチングピット(etch pit)は<001>の方向ヘトンネルの形態を持ち成長する。高純度アルミニウムを塩素イオンを含む溶液の中でエッチングをする際、表面では局部腐食が起き、cubic形態のエッチピットが多数生成される。交流電流を利用したエッチング時、陽極半サイクル(anodic half cycle)の間はAlの溶解、陰極半サイクル(cathodic half cycle)の間は皮膜の形成が反復的に起き、したがって表面に多孔性の構造を形成する。つまり、1サイクルの交流電源が供給される場合は陽極のエリアではアルミニウム酸化反応が起きて腐食され、引き続き陰極のエリアでは陽極反応により生成された腐食部位に誘電体の特性を持つエッチフィルム(etch film)と呼ばれる水和皮膜が形成される。続いて陽極反応の場合、陰極反応に生成された水和皮膜の部位の中で弱い部分が破壊され、新しく腐食が進む。このような過程が繰り返されることにより、表面積が拡大される。

【 0 0 0 7 】

工業的には、上記のエッチングによる表面積の増加現象を利用してアルミニウム電解キャパシターの電極製造に利用されている。また、生成されるエッチピットの形態はエッチング液の構成および温度、電流密度および周波数などの科学的、電気的な条件などにより影響を受ける。しかし、上記の条件は相互に大きな影響を受けており、アルミニウムの表面的拡大を通じた高容量のアルミニウム電解キャパシターを製造することになる。

【 0 0 0 8 】

交流電解エッチングの場合に生成されるエッチングピットは直流電解エッチングに比べ、ピットが小さく、エッチングピットの密度も高いため、高静電容量の値を持つようになり、特に箔の中心部分に未エッチングのエリアを形成し、機械的強度を高めるという長所がある。誘電体の特性を持った酸化皮膜を形成する工程を化成工程といい、アルミニウム金属の腐食現象を利用して表面積を拡大する工程をエッチング工程という。交流電解エッチングに与える工程の変数は、電解液、電流密度、周波数、エッチング時間、そして添加剤によって大きな影響が見られる。本発明では $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加してエッチング箔の静電容量値およびエッチング表面積を増加させる。次の反応式はアルミニウム電解エッチングの際に起きる代表的な反応である。

Anode: In anodic cycle: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$

Cathode: In cathodic cycle: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$

$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(\text{etch film})$

またこれまではエッチング箔の耐久性と耐食性を増大させる必要性があった。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明は、高容量の二次電池および電気二重層キャパシター用陰極箔を製造するにあたり、初期に $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加し、初期に発生する周波数の波形を一定にし、波形の印加時に印加される振幅および波形の形態を維持して交流波形が一定になされることができるようにし、アルミニウムイオンおよび塩素イオンの濃度を調節して交流電解エッチングを実施、特定の周波数を考慮して加工の大きさおよび皮表面積を向上させ、高出力用電気二重層および二次電池の金属活物質が集電体に接着力を高めてエッチング箔である集電体に電導性物質をコーティングして耐食性および耐久性を増大させることにその目的がある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の目的を達成するために本発明では、アルミニウム箔に塩素イオンを含んだ電解液で交流電流を印加してエッチングを実施するとき、2~8M塩酸を主成分とする電解液で $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の濃度調節(0~40,000ppm)と0.05~2Mの硫酸を添加し、周波数による電解エッチングを実施することにより、アルミニウム箔の表面積を増加させ、静電容量を増加させる二次電池および電気二重層キャパシター用集電体に電導性物質をコーティングさせる方法を主要構成とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明により二次電池および電気二重層キャパシター用集電体の製造時に溶解する適切な量のアルミニウムイオン濃度を調節するために、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が添加された電解液を構成して、初期エッチングピットの密度向上と適当量のアルミニウム濃度を確認することにより、試行錯誤を減らしてアルミニウム箔の表面積を増加させて耐久性と耐食性を増大させ、高出力用二次電池および電気二重層キャパシター用集電体に電導性物質をコーティングする方法を提供する効果を持つ。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明による未エッチング部をもつ集電体の表面のイメージを図示した図面代用写真。

【図2】現在適用されている集電体と本発明による未エッチング部を持つ集電体の表面のイメージを比較図示した図面代用写真。

【図3】本発明による AlCl_3 が添加された電解液でエッチングした表面のイメージを図示した図面代用写真。

【図4】本発明によるエッチングした箔を切断したイメージを図示した図面代用写真。

【図5】本発明による AlCl_3 添加による周波数変化を図示した図面代用写真。

【図6】本発明による AlCl_3 添加による周波数別容量変化を図示した図面代用写真。

【発明を実施するための形態】

【0013】

交流電源を利用して電解エッチングを実施したアルミニウム電解キャパシター用集電体の製造時、塩素イオンはアルミニウム腐食の主要元素として溶液の中で塩素イオン及びその他のイオンは相互競争的にアルミニウム表面の浮動皮膜に吸着し、このとき塩素イオンはエッチピット部分から腐食を誘発する。

【0014】

また、アルミニウムエッチング時にエッチングピット性及びピット深さに影響を与える要素の内のひとつがFe,Cu,Si,Mg,Znのような不純物である。一般的にアルミニウムをエッチングして表面積を増大させる場合に、過度なエッチングはアルミニウムコンデンサの製造の際に機械的な強度が低下して切れてしまう現象が発生する。つまり機械的な強度を増加するために微量の添加要素を添加する。また、初期エッチング密度を形成させるために添加要素を入れることもあるが、一般的に鉄(Fe)や銅(Cu)を添加して使用している。このような理由は、エッチング時、表面に電位差が生じるのであるが、電解エッチングのみならず化学的エッチングも起き、初期に生成されるエッチピット密度がかなり高くなるためである。しかしこのようなイオンはアルミニウム表面に吸着して存在することになり、結果的に二次電池及び電気二重層キャパシター製造時の漏れ電流及び抵抗増加の原因として知られている。

【0015】

エッチング時に発生する現象の内のひとつはエッチングがなされるときにアルミニウムイオンが溶解する現象である。このような現象は他の金属イオンとともにエッチングが何回も繰り返されて濃度が高くなり、電解液に高濃度のアルミニウムイオンが増加することになる。このような現象はエッチング時、局部的な腐食よりは表面の蝕刻を誘導するよう

10

20

30

40

50

になり、結果的に表面積の増加より、機械的な強度ばかり低下させる要因になる。

【0016】

しかし、初期エッチング電解液の濃度で交流電解エッチング時にアルミニウム及びその他金属が含まれない状態ではエッチピットの密度は低下するのである。すなわち、初期に塩素イオンを含んだ電解液で電解エッチングを実施した場合、ピットの形成が初期に多く成されず皮膜の除去とともに電氣的なエッチングが十分に成されないので、交流エッチング時、初期に波形が印加した形態を維持することができないという結果を引き出す。

【0017】

したがって初期アルミニウムのイオン濃度を調節して電解エッチングを実施して初期エッチング効率を増大させることが重要な技術であり、コスト削減にも大きな効果を期待することができ、本発明では2-8M塩酸を主成分とする電解液で $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の濃度調節(0-40,000ppm)を行いエッチング効率を向上させて表面積を拡大し、静電容量を高めることのできるエッチング方法を提供することである。

【0018】

上記構成による詳細説明は次の通り。

アルミニウム箔は純度が99.70-99.99%であり、不純物としては Cu :50ppm, Si :50ppm, Fe :500ppm以下に添加された10-110 μm の軟質箔を使用したとき25-75 $^\circ\text{C}$ の5-20%水酸化ナトリウムで30秒-3分間前処理した後、5%燐酸で30秒-3分間前処理実施する。その後、塩酸及び室酸で30秒-3分間前処理してエッチングピットが形成できる最適な表面状態を作るステップ

；
塩酸を含んだ電解液でエッチングを行うが、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を(0-40,000ppm)の濃度で調節して電解液の濃度は2-8Mの塩酸と0.05-2Mの硫酸を添加して最適な電解液を製造するステップ

；
製造した電解液を間接給電方式で利用する際、対極に使用しているふたつの炭素板に1-3時間染みこませて初期の漏洩電流を減らし、交流電源を供給して炭素板の交流波から誘導された電源がアルミニウム箔に十分に供給されるようにするステップ；

上記の電解エッチング時の電流密度は0.1-10A/ cm^2 で周波数は20Hz-70Hzにして使用し、電解液の温度は40-70 $^\circ\text{C}$ 、望ましくは電解エッチング時、周波数を20,30,40,50,60,70Hzを印加して、電解液の温度は40,50,60,70 $^\circ\text{C}$ の内を選択される、ある温度に設定して使用するステップ；

エッチングされた箔を蒸留水で洗浄した後、不純物を取り除くために0.1N以下の室酸で洗浄してから、再び蒸留水で洗浄、その後200-300 $^\circ\text{C}$ で10-60秒間、高温乾燥させ、エッチング後にも腐食の起きる経時現象を最小化する乾燥ステップ；

【0019】

乾燥したアルミニウム集電体の表面を電導性物質であるニッケルや錫で一定の厚さのコーティングをするステップを含み、集電体が電解液と反応して時間の経過につれての腐食を防ぐことが可能であり、エッチングされた集電体表面が電解液と直接反応することを防ぐことができるため、耐食性及び耐久性を増大させることができるようになる。

【0020】

以下、本発明による構成の実施例を通じて、より具体的に見ることにする。

【0021】

実施例1

純度99.99%の厚さ0.050mmの高純度アルミニウム箔を25 $^\circ\text{C}$ の5%水酸化ナトリウムで30秒間ひたし、1次前処理を実施した後、5%燐酸で1分間2時前処理を行った。そして塩酸で1分間前処理して、室酸で30秒間前処理し、エッチピットを形成させた。塩酸を含んだ電解液製造時、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を3,000質量ppmの濃度に調節して電解液の濃度は2Mの塩酸と0.5の硫酸を添加して電解液を製造し、電解液を間接給電方式を利用する際、対極に使用しているふたつの炭素板に2時間染みこませて交流電解エッチングを実施した。

【0022】

上記の電解エッチング時の電流密度は0.1-10A/ cm^2 で周波数は30Hzで使用し、電解液の

10

20

30

40

50

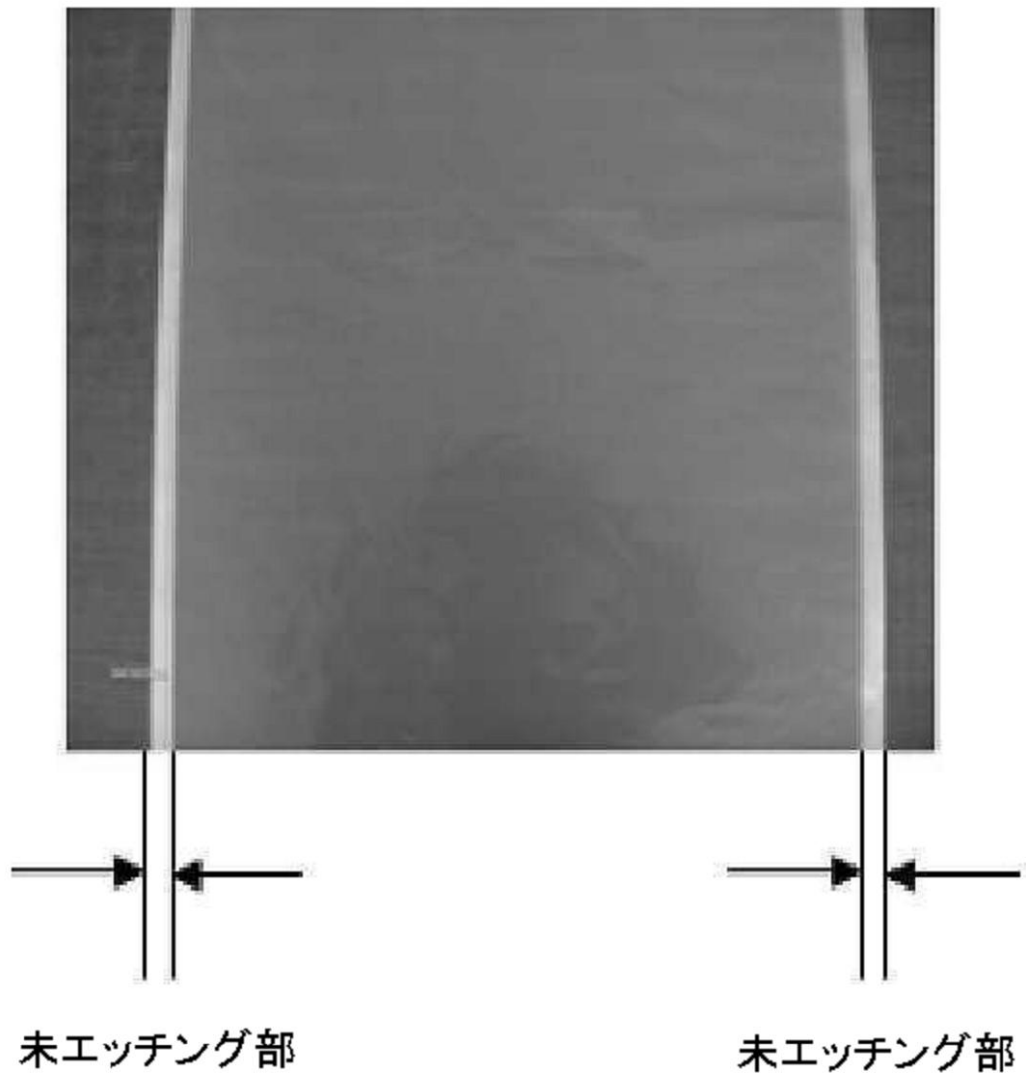
温度は60℃に保ち、エッチングされた箔を蒸留水で洗浄後、0.1N以下の室酸で洗浄してから、再び蒸留水で洗浄、その後250℃で15～30秒間、高温乾燥させた。上記の通りエッチングした箔の場合、 $127\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上の静電容量を持つ。上記の通りにしてエッチングされたアルミニウム箔の表面及び切断面を図3と図4に示した。

【 0 0 2 3 】

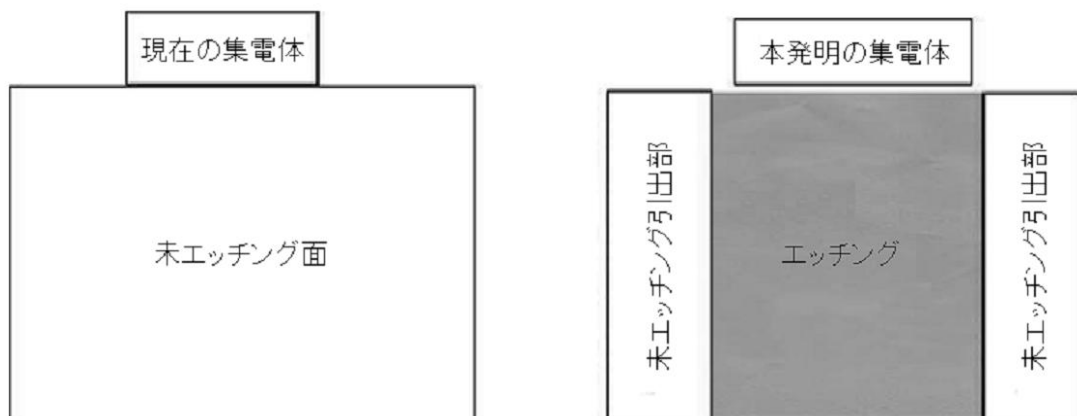
実施例2

上記の実施例1で実施した交流電解エッチング時に印加した波形の変化を調べるためにPotentiostat/Galvanostat装置を連結して波形の変化を観察した。交流電解エッチング時の周波数を20,30,40,50,60,70Hzに印加して $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を0ppm,3,000~4,000ppm,10,000~20,000ppm,30,000~40,000ppmの濃度に維持して、その変化を図5及び図6に示した。3,000~4,000ppmの波形がもっともすぐれているということが確認され、30Hzで $127\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上の静電容量を持つ。

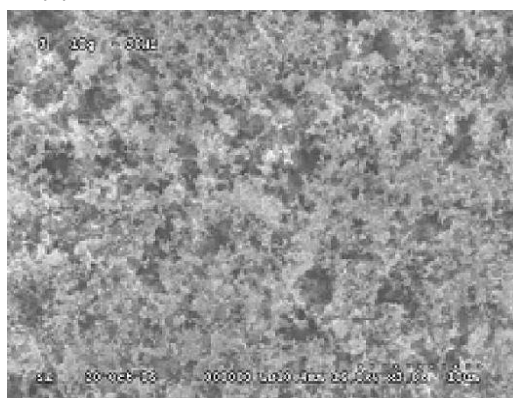
【図 1】



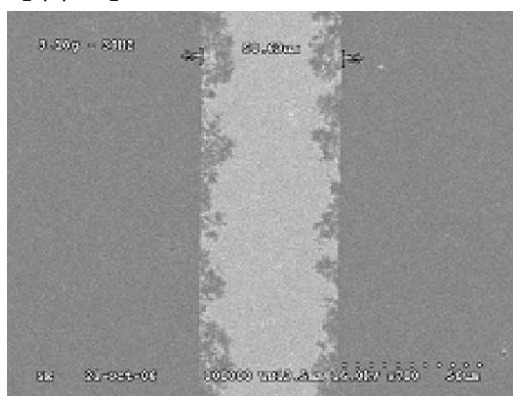
【図 2】



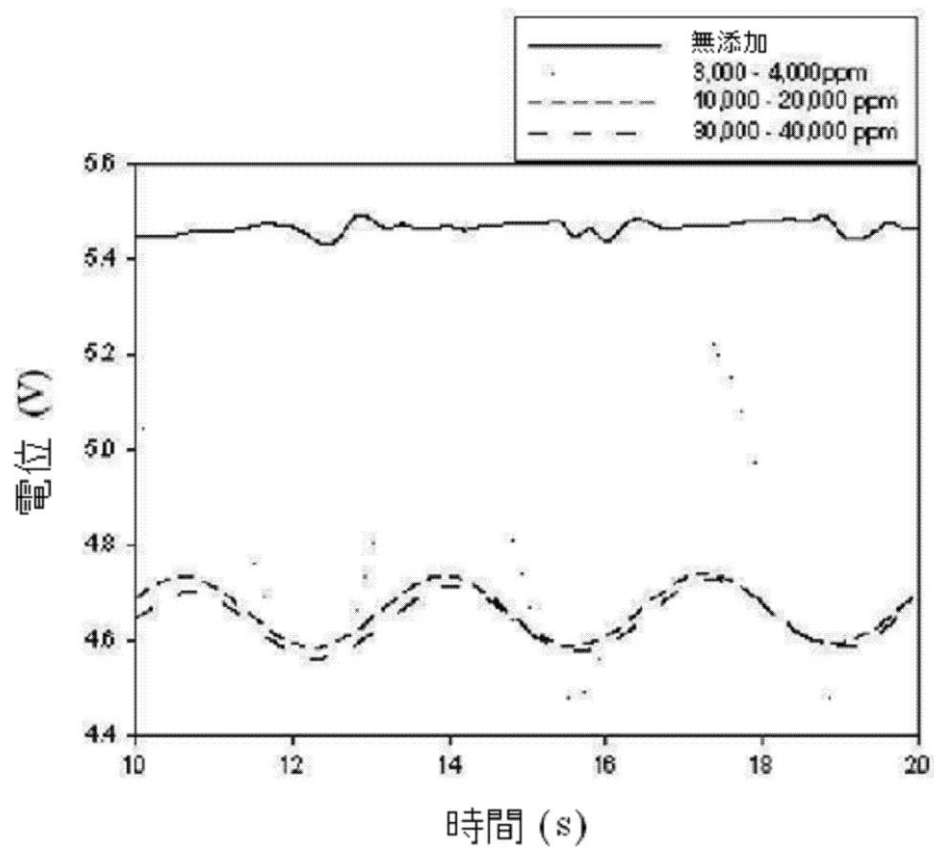
【 図 3 】



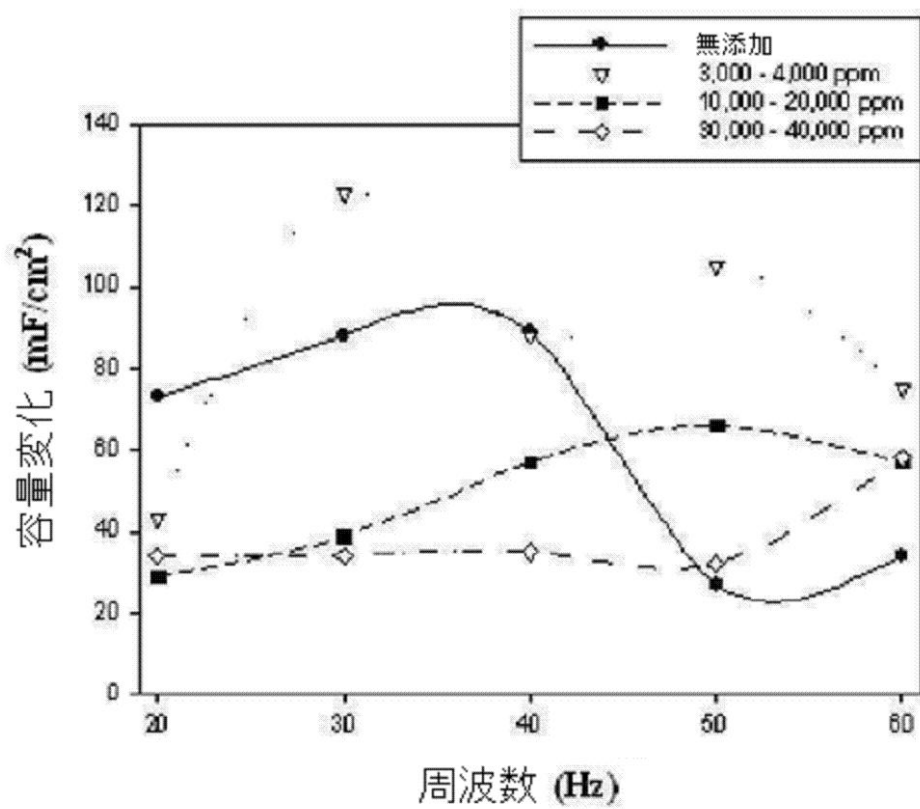
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 2 3 F 1/00 A

- (72)発明者 イ、ムンス
大韓民国、チュンチョンブク - ド、チョンジュ - シティ、フンドク - グ、ブンピョン - ドン、ジュ
ゴン アpartment、2 0 6 - 5 0 1
- (72)発明者 キム、ソンハン
大韓民国、チュンチョンブク - ド、チョンウォン - グン、オチャン - ウプ、カク - リ、コアルー
アpartment、3 0 9 - 4 0 4
- (72)発明者 カン、レ Chol
大韓民国、チュンチョンブク - ド、チョンジュ - シティ、フンドク - グ、ブンピョン - ドン、ブン
ピョン1ダンジ トゥランチェ アpartment、1 1 1 - 1 0 0 3
- (72)発明者 シン、ジンシク
大韓民国、チュンチョンブク - ド、チョンジュ - シティ、フンドク - グ、シンボン - ドン、1 7 7
ウーリムフィールユー、1 0 3 - 5 0 4
- (72)発明者 ハ、ジェハン
大韓民国、チュンチョンブク - ド、チョンジュ - シティ、サンダン - グ、ユンリャン - ドン、ヒョ
ソン2チャ アpartment、1 0 2 - 3 1 2

F ターム(参考) 4K057 WA05 WB05 WE02 WE04 WE08 WE22 WG01 WG02 WG03 WN01
5E078 AA07 AA08 FA05 FA13 FA24 FA25
5H017 AA00 AS02 BB08 BB16 CC01 DD01 DD05 EE05 HH01 HH03
HH06 HH08 HH09 HH10