超低抵抗値を有する電極用複合材料の開発

呂 明哲*・足高 善也**
多田 裕志*・井上 英俊*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 62, No. 3 (2012), 115-121

Development of super-low resistance electrodes of a capacitor

Akinori RO*, Zenya ASHITAKA**
Hiroshi TADA* and Hidetoshi INOUE*

Keywords: aluminum, carbon, composite, capacitor, electrode

1. はじめに

アルミニウム箔は、その優れた特徴を活かして食品医薬品包材、建築資材、電子部品等多くの用途に使用されてきた。

特に近年では家電製品、携帯機器のめまぐるしい発達に伴い、使用される電子部品は、より高性能および小型化が求められ、性能の向上に日進月歩で開発が進められている。中でも、パーソナルコンピュータ、液晶テレビ、LED照明機器などでは高性能はもちろんのこと、長寿命化が性能の一つとして求められてきている。その電気製品の寿命を決定する電子部品の1つとしてアルミニウム電解コンデンサが挙げられる。アルミニウム電解コンデンサに使われるアルミニウム箔は、酸を使った化学反応あるいは電気化学反応によりアルミニウム箔の表面を溶解し、箔の表面積を拡大するエッチング法が施されてきた。エッチング技術の向上に伴ってアルミニウム電解コンデンサの静電容量は向上してきたが、エッチング法では箔の厚さや引張強さの制約から表面積の拡大に限界があり、これ以上の表面積の拡大は難しくなっている。

当社では以前からアルミニウム箔の加熱処理技術を検討しており、アルミニウム箔を炭化水素雰囲気の中で高温加熱すると箔表面にアルミニウムカーバイド（以下 Al_4C_3 と記す）を主成分とする結晶化合物が発生することを発見した。この技術を応用することでアルミニウム箔の表面にカーボン粒子を固着した複合材料（商品名：トータルカーボ®）を開発することに成功した¹⁾。

一般的にアルミニウム箔の表面には、自然酸化皮膜が存在し、電池やコンデンサに使われる際にはその酸化物は電気抵抗を増加させてしまう。そこで古くから簡易的にアルミニウム箔の電気抵抗を下げるためにカーボン粒子を箔表面に固定する処方が施されている。その方法はカーボン粒子とその固定用に有機高分子いわゆる有機バインダを混ぜてコートする方法である。しかし、この方法では電気抵抗をある程度下げ

ることができるものの、カーボン粒子の固定力を高めるためにバインダの添加量を増やすと電気抵抗が高くなる。逆に、電気抵抗を下げるために添加量を少なくすると、有機バインダが温度の影響を受け劣化し、長期間使用するとカーボン粒子が剥離する心配がある。

これに対し当社の固定方法は、非常に高い接着力を示すと同時にカーボン粒子の固定に有機成分を含まないので、熱に対する安定性が高い。

一方、これまでアルミニウム電解コンデンサは、電解液を使ったものが主流であったが、導電性高分子材料を電解液の代替として用いた機能性固体高分子コンデンサが開発された。電解液を導電性高分子に変更したことで電気抵抗の低減、さらに固体になったことで電解液の蒸発がなくコンデンサの耐熱性および寿命が格段に向上した。

このようなコンデンサの進化に「トータルカーボ®」はマッチングし、機能性固体高分子コンデンサの陰極として使用すると優れた電気特性を引出すことから、採用されることとなった。

特に、パーソナルコンピュータの分野においては、ESR（等価直列抵抗）の低いコンデンサが求められ、「トータルカーボ®」を使ったコンデンサは、進化し続けるパーソナルコンピュータのCPU（中央処理装置）の周辺にはなくてはならない存在となってきた。この広がりにはパーソナルコンピュータの分野だけには留まらず、最近では液晶テレビやLED照明機器、自動車においてはカーナビゲーションシステムや電子制御部のような用途にまで広がってきている。

2. 「トータルカーボ®」

2.1 「トータルカーボ®」の製造工程

「トータルカーボ®」の製造工程を図1に示す。まず所定の厚みまで圧延したアルミニウム箔の上に、厚さ $1\mu m$ /片面になるように調整したカーボン粒子をコートし、炭化水素雰

* 東洋アルミニウム(株)コアテクノロジーセンター研究開発室 (〒581-0082 大阪府八尾市相生町4-8-1)。Research and Development Department, Core Technology Center, Toyo Aluminium K.K. (4-8-1 Aioi-cho, Yao-shi, Osaka 581-0082)。

** 東洋アルミニウム(株)新機能材技術部 (八尾市)。New Functional Material Technology Department, Toyo Aluminium K.K. (Yao-shi, Osaka)。

受付日：平成23年11月30日 受理日：平成23年12月27日

図1 「トーヤルカーボ®」の製造工程

図2 Al₄C₃の形成のメカニズム

図3 「トーヤルカーボ®」の断面観察

気の中で873K以上の温度で保持することでAl₄C₃が生成し、アルミニウム箔にカーボン粒子を固着することができる。

この固着するメカニズムを図2に示す。炭化水素を高温で加熱すると炭素と水素の結合が切れ、熱分解が起こる。このときにラジカル状態となった炭素がアルミニウム箔表面に形成された酸化皮膜の界面にあるアルミニウムと反応し、Al₄C₃の板状結晶を形成し、さらにウイスカの成長を促すものと考えられる。

完成した「トーヤルカーボ®」の断面を走査型電子顕微鏡（以下SEMと記す）で観察したものを図3に示す。写真からもわかるようにアルミニウム箔とカーボン粒子の界面部にAl₄C₃結晶化合物が存在することがわかる。また、アルミ

図4 炭素粒子を捉えているウイスカ

図5 アルミニウム箔表面に発生したAl₄C₃結晶化合物の分布状況（上：二次電子像，下：反射電子像）

ニウム箔表層から成長したAl₄C₃結晶化合物のウイスカがカーボン粒子を捉えているところを観察したSEM画像が図4である。箔表面に形成されるAl₄C₃結晶化合物はウイスカ状であるとは限らない。図5は、「トーヤルカーボ®」表面を二次電子像と反射電子像で観察した写真である。黒く球状に見えるのはカーボン粒子であり、その隙間部に白い粒子状のものが凝集しているように見えるのがAl₄C₃結晶化合物である。この結果からAl₄C₃結晶化合物の形態は、ウイスカ状だけではなくいろいろな形態で存在することがわかる。これは、アルミニウム箔圧延時に発生する箔の表面凹凸や箔表層

の酸化皮膜の欠陥、さらには箔表面に存在する圧延油由来の炭化物の存在などが Al_4C_3 結晶化合物の存在形態に大きく影響を及ぼすためと考えられる。

2.2 アルミニウム箔の影響

使用するアルミニウム箔の純度が Al_4C_3 の生成に影響を及ぼすことがわかっている²⁾。表1に示す純度の異なるアルミニウム箔を炭化水素の雰囲気の中で加熱し、箔表面に生成した Al_4C_3 結晶化合物の分布をSEMで観察したものを図6に示す。

表1 材質とアルミニウム純度の関係

	材質	アルミニウム純度 (%)
No. 1	1N99	99.99
No. 2	1N90	99.98
No. 3	1085	99.85
No. 4	1N30	99.30

1N30材では、アルミニウム箔表面に Al_4C_3 結晶化合物が部分的に偏在するのに対し、1085材では分布領域が広がっていることが確認できる。さらに1N90、1N99材ではアルミニウム箔表面を Al_4C_3 結晶化合物がほぼ覆い尽くす状態となっていることがわかる。

また、アルミニウム基材として1085材と1N90材を用いて、図1の「トーヤルカーボ®」の製造工程に従い、同じ製造条件の下でカーボン粒子を固定した。その試料をブロム-メタノール混合溶液に浸漬することで金属アルミニウムを完全に溶解させ、残ったカーボン粒子層および Al_4C_3 結晶化合物のレプリカを裏面側からSEM観察を行ったものが図7である。各材料ともに Al_4C_3 結晶化合物で覆い尽くされているが、1085材に比べ純度の高い1N90材の方が Al_4C_3 結晶化合物のサイズが大きいことがわかる。

さらに、 Al_4C_3 の生成量の違いを明確にするために定量分析を行った。化学定量分析は、 $50\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を使って製造した「トーヤルカーボ®」から所定の面積の試料を採取し、苛性ソーダに浸漬して完全に溶解させる。このと

図6 純度の異なる箔表面に形成した Al_4C_3 のSEM観察

図7 Al_4C_3 レプリカ裏面のSEM観察

表2 Al_4C_3 量の定量分析結果

	Al_4C_3 量 (mass%)
1N99材	0.8
1N90材	0.7
1085材	0.5

図8 塩酸剥離試験結果

きにアルミニウムから発生した水素ガスと Al_4C_3 から発生したメタンガスを収集し、ガスクロマトグラフィにて定量分析したガスの比率から重量比を算出したものが表2である。この結果からもアルミニウム純度が高いほど Al_4C_3 生成量が多くなっていることがわかる。これは、アルミニウム純度が低いとアルミニウム箔内に含まれる不純物が熱拡散により箔表面に集積し、この不純物の集積層が雰囲気中の炭素成分とアルミニウムとの化学反応を妨げ、その結果として Al_4C_3 の形成量が少なくなったためと考えられる。

また、 Al_4C_3 化合物の生成量とカーボン粒子の固定力の関係について調査した。純度の異なるアルミニウム箔を用いて先程と同様に作製した「トーヤルカーボ®」を、353Kに加熱した1M塩酸水溶液に浸漬し、アルミニウム箔からカーボン粒子が剥れるまでの時間を測定した。その結果を図8に示す。

アルミニウム箔の純度が高くなることでカーボン粒子が剥れる時間が長くなっていることから、 Al_4C_3 の生成量がカーボン粒子の固定力に影響していることがわかる。

3. 「トーヤルカーボ®」の電気化学特性

3.1 静電容量

「トーヤルカーボ®」は、アルミニウム箔の表面にカーボン粒子を固定することで表面積を拡大している。つまり、固定するカーボン粒子のサイズと量を変えることで静電容量をコントロールすることができる。

静電容量の出現を確認するために、カーボン粒子層の厚さを1~4 μm /片面に変化させた「トーヤルカーボ®」を作製し、その静電容量を測定した。なお、静電容量の測定は、LCRメータを用いて周波数を120Hzに設定し、150g/lアジピン酸アンモニウム水溶液中で対向法で測定した。各試料は測定面積が1cm $\times$ 5cmになるように旗型に打抜いて測定を行った。

図9は、カーボン粒子層の厚さと静電容量の関係を示したものである。図中に示した点線は、現在アルミニウム電解コンデンサの陰極に使用されている最高容量レベルのエッチド

図9 カーボン粒子層厚さと静電容量値との関係

図10 EDLCセル

箔の静電容量である。「トーヤルカーボ®」の静電容量は2 μm /片面ではほぼ最高容量のエッチド箔と同レベルになり、さらにカーボン粒子層厚さに正比例して増大することがわかる。

3.2 電気抵抗の測定

「トーヤルカーボ®」は、カーボン粒子の固定量で表面積が変化する。一方、表面抵抗値は表面積の影響を受けるので単純に材料としての抵抗値を評価することは難しい。

そこで、電気二重層コンデンサ（以下EDLCと記す）の集電体として用いることで基材としての抵抗値の比較を試みた。EDLCの電極となる集電体は、一般に用いられているエッチド箔と、比較のための1085材および「トーヤルカーボ®」を使用し、その上に活物質スラリーとして日立化成工業(株)製「ヒタゾルGA-1000」を片面に厚さ50 μm （溶媒を乾燥させた状態）となるように塗布したものを電極とした。なお、電極のサイズは $\phi 12\text{mm}$ としたものを2枚作製し、電極が接触しないようにセルロース系セパレータを挟んだ。

電解液は1.5MのTEMABF₄/PCを用い、図10に示すEDLCのセルを組んでACインピーダンスを測定することで基材としての抵抗を比較した。

測定は18mHzから20kHzまで連続的に周波数を変更しコール・コールプロットにて表示した。

その結果を図11に示す。電極の抵抗成分として表される円弧の直径は「トーヤルカーボ®」が最も小さく、電荷の移動がスムーズに行われていることがわかる。このことから、アルミニウム箔の表面には自然酸化皮膜が存在し、その皮膜が抵抗成分となって電極の内部抵抗となって現れるが、「トーヤルカーボ®」は炭化水素の雰囲気中で加熱されること

により、アルミニウム酸化皮膜の成長が抑制された状態で Al_4C_3 結晶化合物が形成されることで、導電性に優れた構造となっているものと考えられる³⁾。

また、同じEDLCセルを用いてコンデンサとしての充放電

図11 ACインピーダンス測定結果

特性を測定した結果を図12に示す。

充放電の測定条件は、5mAの定電流で1Vから2.5Vまで充電後に、10mAの定電流で2.5Vから1Vまで放電を行うことにより測定した。表3は、その放電時に電極の抵抗成分となって現れるIRドロップの値から電極の抵抗値を算出したものである。その測定結果も「トーヤルカーボ®」が最も電気抵抗が少なくなっていることがわかる。

このような内部抵抗の低い基材を電極に使うことで、コンデンサや電池のESR（等価直列抵抗）を下げる事が可能となり電気容量の減少を抑えられ、電気抵抗から生まれる発熱なども低減することが可能となる。

4. 「トーヤルカーボ®」の採用例

4.1 機能性固体高分子コンデンサ

「トーヤルカーボ®」は、電子伝導性に優れていることから電子部品の電極に適した材料であることがわかる。この特徴を活かして採用されている商品が、機能性固体高分子コン

表3 IRドロップから算出した抵抗値

基材	抵抗値 (Ω)
1085材	12.4
エッチド箔	3.9
トーヤルカーボ®	2.3

図12 各材料の充放電特性

図13 「トーヤルカーボ®」を使用した機能性固体高分子コンデンサと現行品との比較

図14 すべて機能性固体高分子コンデンサに置換わったPC用マザーボード

図15 「トーヤルチタン®」の断面写真

図16 「トーヤルチタン®」の静電容量測定結果

デンサである。従来このコンデンサの陰極にはアルミニウム電解コンデンサと同様にエッチド箔が採用されていたが、「トーヤルカーボ®」に置換えることでESRの低減および静電容量の増大が可能となった。実際に「トーヤルカーボ®」を採用したコンデンサの比較を図13に示す。「トーヤルカーボ®」を採用することでコンデンサの静電容量が向上し、使用する電極面積が少なくなる。その結果、体積で30%も小型化が可能となった。このようなコンデンサは、進化し続けるコンピュータのCPU周辺に最も多く採用されている。図14は、デスクトップ型パーソナルコンピュータのマザーボードに搭載されているアルミニウム電解コンデンサをすべて機能性固体高分子コンデンサに置換えたものである。このようにパーソナルコンピュータの高性能化・小型化・高寿命に貢献している。

また、今日では作動電圧の高い機能性固体高分子コンデンサも開発され、液晶テレビ、LED照明機器など、ますます採用が拡大している。

4.2 電気二重層コンデンサ (EDLC)

EDLCの歴史も古く、夜間に点灯する道路標識や道路鉄などの電源に太陽電池と組合せた製品として採用されてきた。また近年では、風力発電の平準化用あるいは自動車、電車などの運動エネルギーから生まれる回生エネルギーの蓄電デバイスとして採用され、さらに大型のものでは工場における瞬

図17 「トーヤルチタン®」の耐水性評価

時電圧低下補償装置の電源としても採用されている。

特に、最近では小型携帯機器の発展とともに二次電池への負荷が大きくなっている。つまり、電子機器の機能が高まれば、使用する電気量の変動が大きくなるので二次電池の消耗が激しくなる。その平準化用としてもEDLCの需要が高まりつつある。EDLCの電極の基材として「トーヤルカーボ®」を採用することで低ESR化による発熱量の低減、静電容量の低下抑制や長寿命化などコンデンサとしての性能が大きく向上したと高い評価を得ていることから、用途の拡大に向けさらなる特性向上に取り組んでいる。

5. 今後の発展

「トーヤルカーボ®」は、有機バインダを使用せずカーボン粒子をアルミニウム箔に固定した商品である。したがって、固定する材料はカーボン粒子に限らず、その必要な特性に応じた材料を固定することができる。例えば、微細なチタニア粒子を固定し、表面積の拡大効果を活かした商品として「トーヤルチタン®」を開発した。図15にそのSEMによる断面写真を示す。この写真からもチタニアの微粒子がアルミニウム箔表面に積層されていることがわかる。この商品は、チタニアの安定性と粒子の緻密な積層によりこれまでにない大きな表面積を備えることができた電極である。これは、炭化水素の雰囲気中でチタニア粒子を加熱処理することで、その表層が還元され導体化したことでその特性が得られた。図16は、「トーヤルチタン®」の静電容量の測定結果である。静電容量がチタニア粒子層の厚さに正比例していることは「トーヤルカーボ®」と同様であるがその数値は桁違いに大きいことがわかる。

また、図17に示すように電極を沸騰水に浸漬し、その静電容量の変化を調査した。一般的にエッチド箔を沸騰水に浸漬した場合、水酸化皮膜を形成することで容量低下を引起し数分で静電容量が半減する。それに比べ「トーヤルチタン®」はアルミニウム箔表面を緻密に微粒子で覆っていることで水と反応を抑制していることがわかる。この電極を液系アルミニウム電解コンデンサの陰極として用いることで、経時安定性に優れ小型化されたコンデンサとして商品化されている。

また、4.2節で述べたEDLC電極への応用として、アルミニウム箔に直接活性炭を Al_4C_3 で固定した電極を開発中である。この電極も活性炭の固定に有機高分子を使っていないの

で、低ESRに加えて耐熱性に優れた電極であり、今後ユーザからの高い要求に応える電極として開発を進めている。

6. ま と め

アルミニウム箔を炭化水素の雰囲気中で873 K以上の温度に加熱することで、アルミニウム箔の表層部に Al_4C_3 を主成分とする板状の結晶およびウイスカが生成することを発見した。その結晶化合物の生成を利用してアルミニウム箔表面にカーボン粒子を固定することに成功した。

そのカーボン粒子を固定したアルミニウム箔は、低抵抗、表面積の拡大など非常に優れた電気特性を有しており、量産性においても安定した品質が認められ、今日も発展し続ける電子部品の電極として広く採用されるに至った。

当社が開発した技術は、アルミニウム箔への粒子の固定技術であり、固定する材料はその目的および用途に応じて自由

に設計することができると考えている。今後も求められる特性に応じて材料を見極め、電子部品に限らず世の中に貢献できる材料の開発を目指していきたい。

7. 謝 辞

「トーヤルカーボ®」の開発において、 Al_4C_3 結晶化合物の発見当時から製品開発、そして商品化に至るまで懇切丁寧にご指導を賜った京都大学名誉教授 村上陽太郎先生に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 呂 明哲, 足高善也: 軽金属 **60** (2010), 552–558.
- 2) 井上英俊: 電解蓄電器評論, **59** (2008).
- 3) 石川正司, 今井 寛, 井上英俊, 足高善也, 呂 明哲, 多田裕志: 電気化学会2006年春季大会講演概要集, (2006), 274.