研究論文

電析法によるアルミニウム箔の作製とその物性評価

岡本 篤志^{a,b,*}, 森田 昌行^b, 吉本 信子^b^a 日立金属(株)(〒 618-0013 大阪府三島郡島本町江川 2-15-17)^b 山口大学 大学院理工学研究科(〒 755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1)

Preparation of Aluminum Foil by an Electrodeposition Method and Its Characterization

Atsushi OKAMOTO^{a,b,*}, Masayuki MORITA^b and Nobuko YOSHIMOTO^b^a Hitachi Metals, Ltd.(2-15-17, Egawa, Shimamoto-cho, Mishima-gun, Osaka 618-0013)^b Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University(2-16-1, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755-8611)

A novel method of manufacturing aluminum (Al) foil has been developed using electrodeposition in a sulfone-based organic electrolyte solution. The process produced excellent purity of Al higher than 99 wt% and reasonable thickness of greater than 8 μm . Moreover, the Al foil has good flexibility and high strength comparable to those of conventional Al foils produced using rolling methods. Results also show good mechanical strength at elevated temperatures. Characterization by XRD and SEM observation proved that the Al foil prepared using electrodeposition has specific orientation of the (111) crystal plane, which remained even after thermal treatment at temperatures as high as 300 $^{\circ}\text{C}$. These crystallographic characteristics are expected to be responsible for the good mechanical properties of this Al foil at elevated temperature, from which we can expect improved device performance in widely diverse applications.

Keywords : Electrodeposition, Aluminum Foil, Crystalline Orientation

1. 緒 言

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ほとんどない Al 箔は、伝熱性に優れ、気体等の遮蔽効果が高く、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)}。銅箔やニッケル箔などでは、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(電析、電解還元)法によって製造された電解銅箔や電解ニッケル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 の標準電極電位が水よりも卑である(−1.66 V vs. RHE)ことに起因しており、電解銅箔などのように水溶液からの電気化学的手法による析出が困難なためである。

Al を電気化学的手法で溶液中から析出させるには、上述のような理由から、有機溶媒を用いたものや熔融塩を用いたものなどの非水系電解液(Al 電解液)が必要不可欠であり、系中から水を完全に排除した乾燥雰囲気下で処理する必要がある。そのような条件下で Al を電析させることが可能な電解液組成については、これまでにさまざまな研究がなされ、有用な電解液組成について、すでにいくつかの研究例が報告されている^{3)~7)}。有機溶媒系ではトルエンやベンゼンを用いたものが知られており、イオン液体系ではエチルメチルイミダゾリウムに塩化アルミニウムを溶解させた電解液について、詳細な研究がなされてきた^{8)~12)}。しかし、これらの方法では、引火性の高い有機溶媒を用いる必要がある、使用する試薬が高価であるため一度に多量の電解液を調製することが困難である、電解液の特性上、水分が容易に混入しやすく処理雰囲気全体を密閉した乾燥雰囲気中で行う必要があるなど、取り扱いには高度なテクニックや工夫が必要であった。さらに、電解時に印加可能な電流密度も 20 mA cm^{-2} 以下と非常に低く生産性に乏しいといった問題もあり、安全面やコスト面、技術面で課題が多く、実用化に至った例はほとんどないのが現状である。そのような中、Legrand 等や Hirato 等によって報告されたジメチルスルホンに溶媒とする Al 電解液からの Al の電析技術^{13)~16)}は、これまで報告されてきた Al の電析方法に比べ安全性が高く、電流効率にも優れていることから、より実用的な Al 電析方法として注

* E-mail : atsushi_okamoto@hitachi-metals.co.jp

目されている。しかしながら、Alを電析させることができる一方で、箔として取り出すことは困難であった。従って、一般的な電解銅箔などと同じようにAl箔を電析によって得る方法については、未だ詳細な検討がなされていない。

我々は、これまで、このジメチルスルホンを溶媒に用いたAlの電析技術について検討を行い、硬度や純度などの点に特徴を有するAl膜(コーティング膜)の形成技術開発を行ってきた。現在では、高硬度のAl膜や高純度で可撓性に富むAl膜など、目的に応じてAl膜の特性を制御することが可能となっており、陽極酸化によってAl膜表面に酸化膜を形成させた高耐食性Al膜を作製することも可能となっている^{17)~19)}。本研究では、これまで開発してきたAl電析技術を応用し、基材上に形成させたAl膜を剥離してAl箔を得る、電解Al箔の作製方法を開発した。本報では、スルホン系のAl電解液からの電解Al箔の製造方法と、得られた電解Al箔の物性について報告する。

2. 実験方法

2.1 Al箔の作製

10 mol のジメチルスルホン($(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$) [Aldrich] に、塩化アルミニウム(AlCl_3) [関東化学(株)] およびトリメチルアミン塩酸塩($(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$) [関東化学(株)] を、それぞれ 3 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(N_2)雰囲気下で行い、液温は95℃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[ニラコ(株)]、陰極に純度99.5 wt%のチタン(Ti)板[ニラコ(株)]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、その界面の密着性は弱いため、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Alを引き剥がすことでAl箔を得た。一連の工程で作製したAl箔を、以後、“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。

2.2 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 Z 2241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とした。

2.3 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(株); D8 ADVANCE]を用いた。X線は50 kV, 200 mAでCu/K α 1 ($=1.54056 \text{ \AA}$)を照射し、測定範囲は20°~100°とした。

3. 結果と考察

3.1 電解Al箔の物性

50 mA cm^{-2} 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像を図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(図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有しており、E-Alの表側が白色に見えるのはこの凹凸形状によって光が乱反射して見えるためである。一方、裏側はTi板の表面性状がそのまま転写されたため、光沢を有した外観であった。このことを利用すれば、E-Alの作製時に用いるTi板(陰極)の表面性状を制御することにより、E-Alの裏側と表側の表面性状を同一にすることも可能であると考えられる。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。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)の結果を図2に示す。E-Alでは150~250℃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、その内部に応力が蓄積されていることが知られている^{20)~21)}。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)

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

Fig. 2 The DSC curve of aluminum foil (a) E-Al, (b) R-Al (A1030)

にて観察し、それぞれの結晶組織を比較した。その結果を図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、下側が基盤接触面である。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、図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、図3-(a)に示すように、箔の面に垂直な方向に並んだ形態、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に成長している様子が確認された。このような結晶組織は、電析製法にて作製した金属箔(例えば電解銅箔など)に見られるものであり、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。

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。その結果を表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ほど含有量が低いことがわかった。特に15 mA cm⁻²の低い電流密度で作製した場合には、SやClの含有量が極端に多くなることが明らかとなった。これは、低電流密度で作製した場合、Alの析出速度が低下するため、Al箔の形成時にAl箔中へAl電解液成分が取り込まれたことによるものと考えられる。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

Fig. 3 Comparison of a crystal organization for aluminum foil
(a) E-Al, (b) R-Al (A1030)

Table 1 Impurities content of E-Al

	(wt%)			
	C	S	Cl	N
15 mA cm ⁻²	0.281	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.

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。

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。図4に30 mA cm⁻²および50 mA cm⁻²で作製したE-Alの300℃熱処理前後の応力-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伸びが小さく延性に乏しい特性を示したが、300℃で30 min熱処理を施したところ、伸びと強度がともに改善することがわかった。図3で示したように、E-Alは300℃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、この内部応力緩和によるものであると考えられる。すなわち、E-Alの作製直後では内部応力の影響によって低下していた延性や展性が、熱処理による応力緩和によって回復し、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、表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。その結果を図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%未満の一般的な純Al箔(純度99 wt%以上)であり、A3003はマンガン(Mn)を2 wt%程度含有している比較的高強度なAl箔である。それぞれの機械的特性を評価し、E-Alの特性(図4)

Fig. 4 Influence of heat treatment 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. 5 Influence of heat treatment on the tensile strength of R-Al
(a) A1030, (b) A3003

と比較した。その結果、E-Alでは熱処理によって強度が向上したのに対し、R-AlではA1030とA3003のどちらも強度が低下することが明らかとなった。

次に、300℃で30minの熱処理を施して応力緩和処理を施したE-Alと、市販のR-Al (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、ここでいう引張強度は、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30min加熱した後、室温まで冷却(空冷)してから行った。その結果を図6に示す。R-Alは、市販のままの状態では200MPa以上の引張強度を示していたが、各所定の温度で加熱処理を行うと、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-Alでは、加熱処理によって引張強度が変化するようなことはなく、400℃以上の温度で加熱すると強度は若干低下するが、それでも200MPa以上の強度を維持する特徴を有し

Fig. 6 Temperature dependence of strength intensity

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、E-AlおよびR-Al (Al合金番号：A3003)の断面の結晶組織を、加熱前後で観察した。その結果を図7に示す。R-AlのSEM像(図7(b)-1, (b)-2)において、Al箔中の白色の部分、添加元素のMnである。R-Alの結晶組織は、加熱前では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、加熱後には再結晶化によって結晶粒が成長し、組織形態が大きく変化している。一方、E-Alでは、加熱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(図7(a)-1, (a)-2)、300℃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。すなわち、E-Alにおいて、高温で加熱した後も強度が維持されていた要因は、熱によってE-Alの結晶組織が変化しない(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℃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(図7(a)-3)。図6において、400℃～500℃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。このE-Al内部の空孔発生要因については、引き続き検討中である。

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。その結果を図8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。

さらに、E-AlおよびR-Al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℃で30min加熱した後の結晶構造について、同様にX線回折により解析した。その

Fig. 7 Temperature dependence of crystal organization

- (a)-1 : E-Al before the treatment
- (a)-2 : E-Al after the treatment of 300℃
- (a)-3 : E-Al after the treatment of 500℃
- (b)-1 : R-Al (A3003) before the treatment
- (b)-2 : R-Al (A3003) after the treatment of 300℃

Fig. 8 X-Ray diffraction pattern of aluminum foil
(a) E-Al, (b) R-Al (A3003)

結果、E-Al では 300 °C で熱処理した後も回折角と回折強度に大きな変化は認められず、熱処理後も (111) 面の優先配向性に変化がなかったが、R-Al では処理温度によって結晶の配向性に変化し、300 °C で熱処理した後は (200) 面の配向性が強い結晶構造に変化していることがわかった。この結果は、E-Al の結晶構造が熱に対して安定であり、再結晶化などの結晶組織変化が起こりにくいことを示していると考えられ、前述した図 7 の結果と一致している。

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) を用いて作製した Al 膜 (Al 膜 (X), Al 膜 (Y)) について、それぞれの Al 膜の結晶配向性を E-Al と比較した。その結果を図 9 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 ; 10 min で作製し、Al 膜 (Y) は AlumiPlate, Inc. より購入したものをを用いた。これら Al 膜は可撓性に乏しく、E-Al のように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で測定を行った。

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、ジメチルスルホン + 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。

4. 結 言

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。この手法を用いることにより、これまでの圧延製法では作製が困難であった、高純度かつ高配向性の Al 箔

Fig. 9 X-Ray diffraction pattern of aluminum foil and film
(a) E-Al, (X) Aluminum film "X", (Y) Aluminum film "Y"

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。

(Received June 13, 2012 ; Accepted August 9, 2012)

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) G. A. Gapuano, W. G. Davenport ; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1688 (1971).
- 4) G. A. Gapuano, W. G. Davenport ; *Plating*, **60**, 251 (1971).
- 5) G. A. Gapuano, R. Lafortune, C. Gobeil ; *Plating*, **64**, 49 (1977).
- 6) Yuguang Zhao, T. J. VanderNoot ; *Electrochim. Acta*, **42**, 3 (1995).
- 7) T. Tsuda, T. Nohira, Y. Ito ; *Electrochim. Acta*, **47**, 2817 (2002).
- 8) Y. Chrysosoulakis, J. C. Poignet, G. Manoli ; *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 857 (1987).
- 9) S. Takahashi, K. Akimoto, I. Saeki ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **40**, 548 (1989).
- 10) T. Yatsushiro, N. Koura, S. Nakano, K. Ui, K. Takeuchi ; *Electrochemistry*, **74**, (3), 233 (2006).
- 11) N. Koura, H. Nagase, A. Sato, S. Kumakura, K. Takeuchi, K. Ui, C.K. Loong ; *J. Electrochem. Soc.*, **155**, D155 (2008).
- 12) I. Shitanda, A. Sato, M. Itagaki, K. Watanabe, N. Koura ; *Electrochim. Acta*, **54**, 5889 (2009).
- 13) L. Qingfeng, H. A. Hjuler, R. W. Berg, N. J. Bjerrum ; *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2794 (1990).
- 14) L. Legrand, M. Heintz, A. Tranchant, R. Messina ; *Electrochim. Acta*, **40**, 1711 (1995).
- 15) L. Legrand, M. Heintz, A. Tranchant, R. Messina ; *Electrochim. Acta*, **41**, 2715 (1996).
- 16) T. Hirato, J. Fransaer, J. P. Celis ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 280 (2001).
- 17) H. Hoshi, A. Okamoto, S. Ando ; Japan Patent No.4609777 (2009).
- 18) A. Okamoto, H. Hoshi, S. Ando ; Japan Patent No.2009-153923 (2009).
- 19) H. Hoshi, A. Okamoto, S. Ando ; *Hitachi Metals Tech. Rev.*, **27**, 20 (2011).
- 20) H. Honma, K. Oyamada, I. Koiwa ; *Electrochemistry*, **74**, 2 (2006).
- 21) K. Oyamada, I. Koiwa, H. Honma ; *Electrochemistry*, **74**, 212 (2006).