

三次元連続気孔を有するアルミ金属多孔体 (アルミセルメット)

Aluminum-Celmet—Aluminum Porous Metal with Three-Dimensional Consecutive Pores

境田 英彰*
Hideaki Sakaida

後藤 健吾
Kengo Goto

木村 弘太郎
Koutaro Kimura

奥野 一樹
Kazuki Okuno

西村 淳一
Junichi Nishimura

細江 晃久
Akihisa Hosoe

富山住友電工(株)で量産しているセルメットは、三次元網目状の構造、最大98%まで可能な高い気孔率、高い比表面積といった特徴を有する材料である。これまで、ニッケル、及びニッケルクロム合金のセルメットを製造、販売してきたが、アルミニウムのセルメットが製造できればアルミニウムの特徴である軽量性や高熱伝導性、耐電圧性を活かし、種々の用途への適用が期待される。そこで従来困難とされてきたアルミニウムのめっき技術を開発し、さらに熱処理条件を最適化することでアルミセルメットの開発に成功した。開発したアルミセルメットの諸物性(形状、機械特性、電気特性など)、及びリチウムイオン電池の集電体に適用した際の効果について報告する。

Celmet is a material that has a high porosity and a large surface area. Sumitomo Electric Toyama Co., Ltd. has offered nickel and nickel-chromium alloy Celmets. There has been a demand for aluminum porous metal due to its advantages such as light weight, high thermal conductivity, and high voltage resistance. Therefore, we worked on the development of Aluminum-Celmet and succeeded in its production. This paper presents the physical properties, mechanical properties, and electric characteristics of the Aluminum-Celmet. We also report on the application of Aluminum-Celmet to a lithium ion battery.

キーワード：めっき、熔融塩電解、アルミニウム、多孔体、電池集電体

1. 緒 言

セルメットとは三次元網目状構造を有する金属多孔体であり、現在はニッケル、及びニッケルクロム合金製の製品を富山住友電工(株)にて量産している。体積に対し格段に高い表面積と最大98%まで可能な高い気孔率を有する特徴を活かし、ニッケル水素電池の正極集電体^{*1}、触媒担持体、電磁波シールド材、各種フィルター、燃料電池等に使用されている。セルメット製品品種のさらなる拡大を目指し、新しい材料としてアルミニウムのセルメット「アルミセルメット」の開発に取り組んだ。

ニッケルとアルミニウムの比較を表1に示す。アルミニウムはニッケルと比べ、比重が小さい、電気抵抗率が低い、熱伝導率が高いことが特徴である。また、リチウムイ

オン電池(LIB)などの非水電解液電池における高い作動電位においても溶解しないため、正極集電体としてアルミ箔が用いられている。このような特徴からアルミニウムの多孔体は、構造材の軽量化、放熱材料や電池の高性能化に寄与できると考えられ、これまで種々の開発が行われてきた。

しかしながら、例えば、石膏で型を作り溶湯を流し込み製造する鋳造法⁽¹⁾では長尺化困難、高コストという課題があり、アルミニウム粉末を原料とする焼結法⁽²⁾では低気孔率、低純度という課題があるため、工業製品としては広く流通していない。一方、量産中のニッケルのセルメットで採用しているプロセスであるめっき法が適用できれば、金属多孔体に求められる気孔率、延性などの特性を満し、長尺化できる可能性がある。そこで本報ではめっき法を用いたアルミニウム多孔体製造の新プロセスの内容とその特徴、及びLIBへの適用時の効果について述べる。

表1 ニッケルとアルミニウムの違い

	ニッケル	アルミニウム
比重	8.9 g/cm ³	2.7 g/cm ³
電気抵抗率	69.3 nΩ·m	28.2 nΩ·m
熱伝導率	90.9 W/(m·K)	237 W/(m·K)
融点	1455℃	660℃
酸化	高温で酸化 水素などで還元可	薄く緻密な酸化膜 水素で還元不可
非水電池耐久性	4.2V (Li/Li+) で溶解	4.5V (Li/Li+) で溶解なし

2. セルメットの製造方法と課題

セルメットの製造方法を図1に示す。まず、連続気泡を有するウレタン発泡体にカーボン塗料を塗布し、導電化処理を行った後、電気めっきにて所定量のニッケル層を形成する。その後、800℃に加熱しウレタン発泡体を熱分解除去する。この段階でニッケルが酸化するため、1000℃の

水素ガス雰囲気下で還元処理を行って完成する。このように、めっきが可能な金属であればどの金属でも同様の方法でセルメットの形状を得ることができる。逆に、めっき不可能な金属では製造することができない。通常、めっきは水溶液で行われるが、**図2**のようにアルミニウムは酸化還元電位が低く、水の電気分解が優先して起こるため、めっきができない金属に分類される。

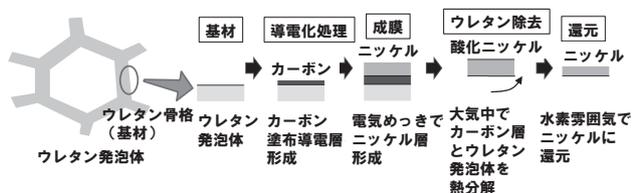


図1 セルメットの製造方法

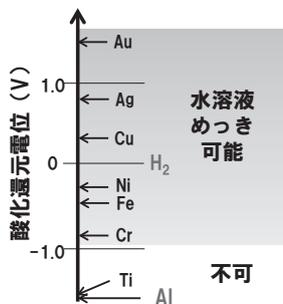


図2 各種金属の水溶液からのめっき可否

そこで水溶液めっき以外のアルミニウム被膜形成方法の開発が課題となる。また、アルミニウムの酸化膜は非常に安定であり還元処理ができないため、ニッケルの場合と異なり、アルミニウムの酸化を抑制しながらウレタン発泡体を除去する方法も課題となる。

3. アルミニウムめっき技術開発

先述の通り、アルミニウムは水溶液からめっきが不可能である。水溶液でのめっき以外のアルミニウム層の形成方法として、スパッタリング・蒸着といった「気相法」、アルミニウムの溶湯に基材を浸漬させる「熔融めっき法」が挙げられる。しかし、気相法では厚膜化が困難で、また、原理的に三次元構造体内部への形成ができない問題がある。また熔融めっき法では660℃以上のアルミニウムの溶湯に浸漬する際にウレタン発泡体が分解してしまう。そこで水を含まない液体からアルミニウムめっきをする手法を検討することとした。アルミニウムめっき浴として、**表2**のよ

うに塩化アルミニウム (AlCl₃) とアルカリ金属塩を混合した熔融塩⁽³⁾やジメチルスルホン浴 (DMSO₂-AlCl₃)⁽⁴⁾などの有機溶媒を用いた浴が提案されているが、いずれも使用温度が90℃以上と高いため、浴に浸すと基材であるウレタン発泡体に変形する。

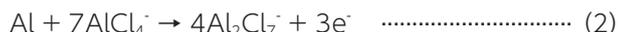
表2 アルミニウムめっき浴の特徴

分類	熔融塩	有機溶媒	イオン液体
構成物質	NaCl-KCl-AlCl ₃	DMSO ₂ -AlCl ₃	EMIC-AlCl ₃
めっき温度	200℃以上	90~180℃	室温~200℃
表面粗さ	粗い	添加剤にて調整可能	添加剤にて調整可能
不純物	Fe	Fe, S, Cl	Fe
粘度	高い	高い	低い (20cP @ 25℃)

EMIC 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド
DMSO₂ ジメチルスルホン

そこで熔融塩の中で、室温 (25℃付近) でも液体であるイオン液体^{*2}であればウレタン発泡体へめっきができる可能性があり、検討することとした。アルミニウムを含むイオン液体の中で、最も電気伝導率が高く、融点が低いといった特徴がある1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (EMIC) と AlCl₃ を 33 : 67 のモル比で混合したイオン液体⁽⁵⁾をアルミニウムめっき浴として選定した。

このめっき浴からは、**(1) 式**の反応によって、陰極でアルミニウムの析出が、**(2) 式**の反応によって陽極でアルミニウムの溶解が起こるため、めっき浴中の組成は一定に保たれる。



しかし、EMIC-AlCl₃イオン液体は**(3) 式**のように水との反応性が良く、大気中に存在する微量の水分とでさえ反応し、HClガスを発生するとともにAlCl₃の加水分解によるAl₂O₃を生成させる。



また、液中に酸素が混入すると生成したアルミニウムめっき被膜はすぐに酸化を起こし、めっき被膜の状態に悪影響を与える。そこで、めっきを行う雰囲気は、ドライな不活性ガスとする必要がある。**図3**にアルミニウムめっきの実験図を示す。

窒素ガスでパージし、露点-40℃以下に制御したグローブボックス内にて実験を行った。ガラスビーカーにアルミニウムめっき浴を投入し、陽極にはアルミニウムのメッシュ、陰極にはカーボンを塗布したウレタン発泡体を用い、スター

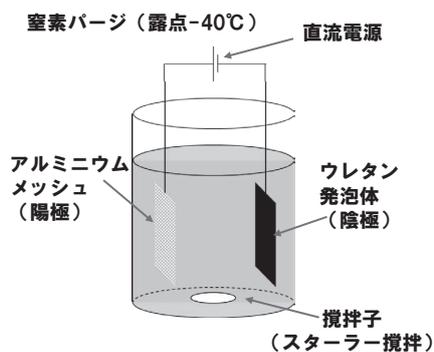


図3 アルミニウムめっきの実験図

ラーにて攪拌しながら電気めっきを行った。

その結果、アルミニウムをウレタン発泡体上にめっき被膜として形成することができた。このようにして得られためっき被膜のSEM^{*3}観察像を写真1に示す。

めっきはできたものの得られたサンプルは脆く、水洗、乾燥の操作中に崩れてしまった。その原因として、写真1で見られるように、めっき被膜が緻密な膜ではなく、粒が集合したような「岩肌状」であるためと考えた。そこで、水溶液系のめっきにて、めっき皮膜の緻密化を目的に利用されている添加剤の検討を行った。アルミニウム含有イオン液体への添加剤として報告されている物質を参考に、有機溶媒⁽⁶⁾、金属イオン⁽⁷⁾、有機材料⁽⁸⁾などの種々の物質を調査した。検討の結果、フェナントロリン^{*4}をアルミニウ

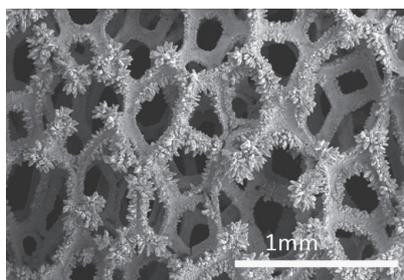


写真1 アルミニウムめっき被膜のSEM像

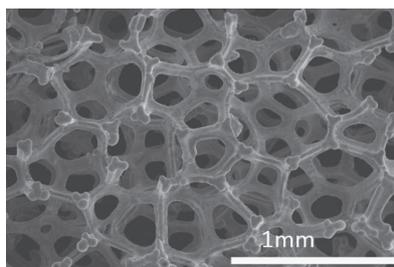


写真2 添加剤投入後のめっき被膜SEM像

ムめっき浴に少量添加することで写真2のようにウレタン発泡体上に平滑なめっきが得られ、崩れることなく形状を維持することができた。

4. ウレタン発泡体除去方法

セルメットを得るには、基材であるウレタン発泡体及び導電化処理に用いたカーボン塗料を熱分解により除去する必要がある。図4にウレタン発泡体、カーボン、アルミニウムの温度における状態の変化を示す。アルミニウムの融点は660℃であるため、これ以下の温度で処理しなければならない。一方、導電化に用いているカーボンが酸化して二酸化炭素として気化する温度は500℃以上である。よって酸素含有雰囲気や500～660℃の範囲で条件選定する必要がある。

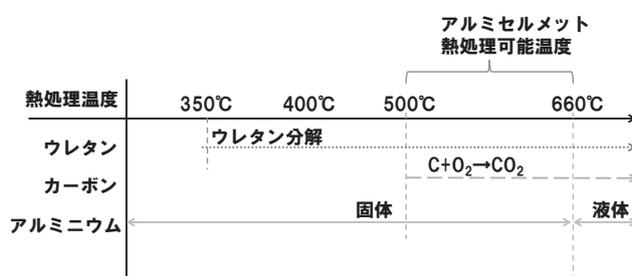


図4 アルミセルメット熱処理可能温度

さらなる条件の絞り込みに際し、アルミニウムの酸化抑制を考慮する必要がある。すなわち、アルミニウムの酸化膜の還元除去は熱力学的にきわめて困難であるため、できるだけ酸化膜が成長しない条件が求められる。

これらの点を考慮して熱処理条件の最適化を行った結果、アルミニウム表面の過剰な酸化進行なく、ウレタン発泡体とカーボン塗料を熱分解除去することができた。製造したアルミセルメットは、写真3のように柔軟性があり、曲げることが可能であることを確認した。

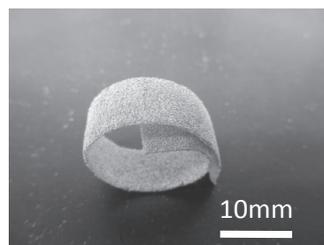


写真3 アルミセルメットの柔軟性

5. アルミセルメットの特徴

5-1 アルミセルメットの物性

表3に開発したアルミセルメットの諸物性を示す。破断強度、電気抵抗率の測定は20mm×70mmに切断した試験片により行った。破断強度は引張試験（チャック間距離30mm、引張速度1.0mm/min）を行い、応力-歪曲線から算出し、電気抵抗率は四端子法により測定を行った。尚、厚み、孔径はウレタン発泡体の製造条件より、目付量はめっき通電量により制御可能であり、用途に応じて材料設計が可能である。

表3 アルミセルメットの物性一例

厚み (mm)	平均孔径 (μm)	目付量 (g/m ²)	破断強度 (MPa)	電気抵抗率 (μΩ・m)
0.8	450	112	0.65	2.0
1	550	100	0.50	1.8
1	550	140	0.80	1.5
2	900	280	0.51	2.4

5-2 アルミセルメットの形状

厚み1mm、孔径550μm、目付量140g/m²のアルミセルメットの骨格表面及び断面のSEM観察を行った。

写真4に骨格表面の観察結果を示す。骨格全体に均一に

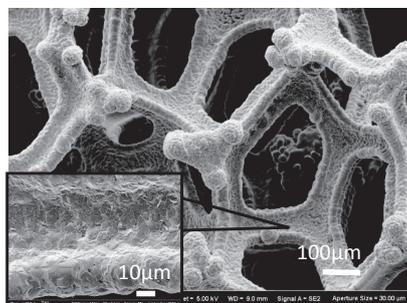


写真4 アルミセルメットの骨格

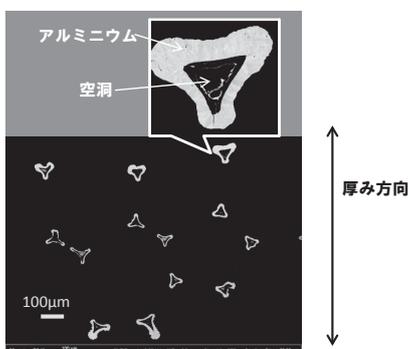


図5 アルミセルメットの断面図

めっきが付いていることを確認できた。また、凹凸が少ないことを確認できた。図5には断面像を示す。ウレタン発泡体の厚み方向中央部の骨格に関してめっきが付き回っていることを確認できた。

写真5には結晶組織観察の結果を示す。本観察は、図5の断面加工サンプルをさらにクロスセクションポリリッシャ(CP)^{*5}で加工し、低加速SEM（加速電圧5kV）にて行った。アルミセルメットの結晶組織は熱処理後にも関わらず微細であり柱状の組織であることが特徴である。



写真5 アルミセルメットの断面組織

また、ICP-MS^{*6}分析の結果、不純物としてFe、Si、Cr、Mn、Znが認められたが、アルミニウムの純度としては、99.9%以上を確認した。

6. アルミセルメットの応用

6-1 アルミセルメットの応用例

セルメットの持つ独特な構造に加え、アルミニウムが有する高熱伝導性、高導電性、軽量性という特徴から表4に示す用途への適用を検討している。この中からLIBの正極集電体への適用性について、以下に記載する。

表4 アルミセルメットの応用

特徴	用途
高熱伝導	・放熱フィン（エアコン、自動車） ・ヒートシンク（電子機器）
高導電性	・蓄電デバイス用集電体（LIB、キャパシタ）
電磁波遮断	・電磁波シールド
触媒担持体	・光触媒担持体 ・酸化触媒担持体
軽量化	・軽量構造材
フィルター	・各種フィルター材

6-2 リチウムイオン電池への適用

金属の三次元網目状構造を有するセルメットを電池の

集電体に適用すると、その空孔内に活物質を保持可能であり、厚い電極であっても均一な集電が可能となり、高容量化が可能である。ニッケル水素電池ではニッケルセルメットが正極集電体に用いられ、高容量化に寄与している。一方、LIBの場合、電解液が非水系で正極に印加される電位が高いため、材質がニッケルだと電解液に溶出してしまうため使用できない。これに対しアルミニウムは表面に緻密な不動態が形成されており、電解液への溶出が起らないため、アルミ箔が好適に用いられている。そこで、アルミセルメットを用いれば、ニッケル水素電池同様にLIBの高容量化、サイクル特性向上が期待できる。そこでアルミセルメットのLIBへの適用性について表5に示す内容の確認を行った。また、アルミセルメットの耐電圧性について図6に示す。

表5 アルミセルメットのLIBへの適用性確認事項

確認項目	要求項目	検証方法
耐電圧性	3~4.5V (vs.Li+/Li) の電位範囲で溶出しない	電気化学測定にて溶出電位の有無を確認
正極放電容量	アルミ箔集電体の電極と同等容量	アルミセルメット適用LIBでの放電容量確認
高容量化可能	高活物質目付量でも活物質単位重量当たりの容量が一定	活物質目付量の異なるLIBでの放電容量確認

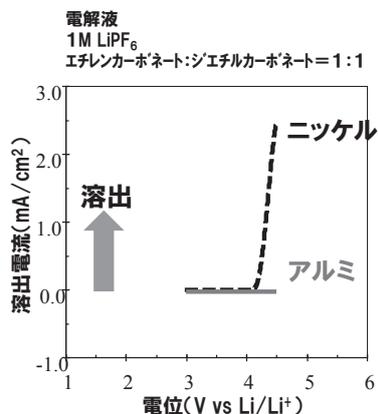


図6 アルミセルメット・ニッケルセルメットの耐電圧性

LIBにおいて正極に印加される電圧3~4.5V (vs.Li⁺/Li) の範囲でアルミセルメットは溶出電流が流れていないことから、LIBの正極集電体として使用できることが確認できた。

この結果を受け、アルミセルメットを適用したLIBの電池評価を図7のような構成のラミネートセルにて行った。電極サイズは5cm×5cmとした。

図8に得られたLIBの充放電カーブを示す。アルミセルメットを適用したLIBでの0.1Cの放電容量は123mAh/gであった。アルミ箔の放電容量が120mAh/gであること

から、アルミ箔を集電体を使用した時と遜色ない容量が得られることを確認した。

また、図9にはアルミセルメットを用いた電極の活物質目付量を変化させてLIBを作製し、0.1Cでの放電容量を活物質目付量に対してプロットした図を示す。基準線は、アルミ箔を用いた電極における放電容量120mAh/gを仮定した場合の活物質目付量に対する放電容量を示している。アルミセルメットを用いて活物質目付量を増やした時の放電容量は基準線上に乗っており、重量当たりの放電容量は目付量が多くなっても下がらないことがわかる。

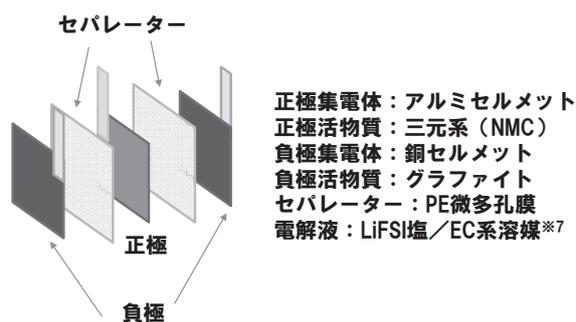


図7 評価用LIBの構成

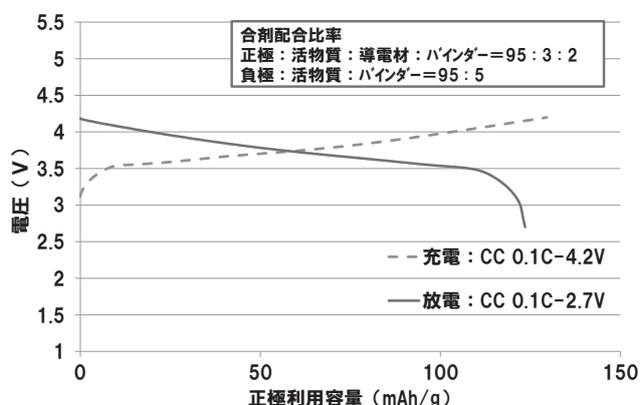


図8 充放電カーブ

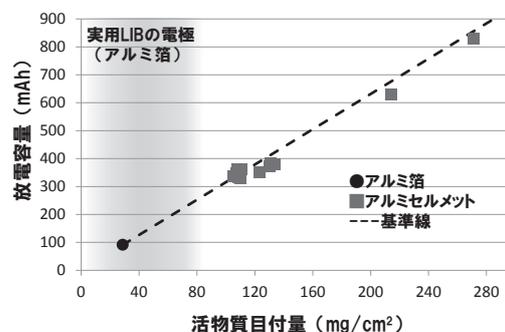


図9 活物質目付量と放電容量の関係

つまり、アルミセルメットを適用することで、アルミ箔と比べて活物質の目付量、すなわち単位面積当たりの活物質質量を増加できることを確認した。これにより、積層枚数を減らすことができるため、セパレータなどの発電に寄与しない部材を減らすことができ、電池の高容量化が可能となる。

7. 結 言

アルミセルメットはセルメットの特徴である三次元網目状構造に加え、アルミニウムの軽量性、高熱伝導性、耐電圧性を生かし、種々な用途への適用が期待される。そこで従来困難とされてきたアルミニウムのめっき技術を開発し、さらに熱処理条件を最適化することでアルミセルメットの製造に成功した。現在、種々の引き合いがあり、各方面でご評価いただいている。今後、量産化を見据えロールトゥロール^{*8}で処理できる技術の開発に注力していく。また、アルミセルメットの気孔率、孔径、厚みなどのラインナップを広げるべく技術開発を行っていく。

用語集

※1 集電体

電池において、電気を取り出すための材料のこと。一般に、リチウムイオン電池の正極集電体にはアルミ箔が、負極集電体には銅箔が用いられる。

※2 イオン液体

イオン結合からなる化合物(塩)で構成されており、常温で液体の物質のことを言う。

※3 SEM

走査型電子顕微鏡のこと。電子ビームを対象に照射し、二次電子等を検出することで観察する。

※4 フェナントロリン

窒素を含有する複素環化合物であり、主に鉄の滴定分析の指示薬として用いられる。

※5 クロスセクションポリッシャ(CP)

SEM観察などするための断面加工装置のこと。イオンビームにて断面を加工する。

※6 ICP-MS

誘導結合プラズマ質量分析計のこと。プラズマをイオン源として使用し、発生したイオンを質量分析部で検出する。

※7 LIFSル塩/EC系溶媒

リチウムビス(フルオロスルホニル)イミドを溶質としたエチレンカーボネート系有機溶媒の略。

※8 ロールトゥロール

ロール状に巻いたシート状の製品を連続的に処理することで効率よく生産する手法のこと。

- ・セルメット、アルミセルメットは住友電気工業(株)の登録商標です。
- ・クロスセクションポリッシャは日本電子(株)の登録商標です。

参 考 文 献

- (1) 中江秀雄、楊錦成、*鑄造工学*、74、12 (2002)
- (2) 三菱マテリアル(株)、国際公開番号 WO2010/116679 A1
- (3) B. Nayak, *J Appl. Electrochem.*, 7 (1977)
- (4) T. Hirato et al., *J Electrochem Soc.*, 148 (4) C280-C283 (2001)
- (5) 高橋節子、*電気化学*、59、14 (1991)
- (6) 高橋節子、*表面技術*、49、361 (1998)
- (7) T. Tsuda et al., *Electrochem. Acta*, 46, 1891 (2001)
- (8) 高橋節子、*表面技術*、55、6 (2004)

執 筆 者

境田 英彰* : エネルギー・電子材料研究所



後藤 健吾 : エネルギー・電子材料研究所



木村弘太郎 : 富山住友電工(株)



奥野 一樹 : エネルギー・電子材料研究所 主査



西村 淳一 : 富山住友電工(株) 課長



細江 晃久 : エネルギー・電子材料研究所
グループ長



*主執筆者