



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201639975 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：105107803

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 14 日

(51)Int. Cl. : *C22C21/00 (2006.01)* *H01G11/68 (2013.01)*
H01M4/66 (2006.01)

(30)優先權：2015/03/31 日本 2015-074150
2015/07/31 日本 2015-152373
2015/12/02 日本 2015-236064
2016/02/08 日本 2016-021786

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：松浦睦 MATSUURA, ATSUSHI (JP)；小松寬 KOMATSU, HIROSHI (JP)；川口順
二 KAWAGUCHI, JUNJI (JP)；澤田宏和 SAWADA, HIROKAZU (JP)

(74)代理人：陳豐裕

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：4 共 40 頁

(54)名稱

鋁板和蓄電裝置用集電體

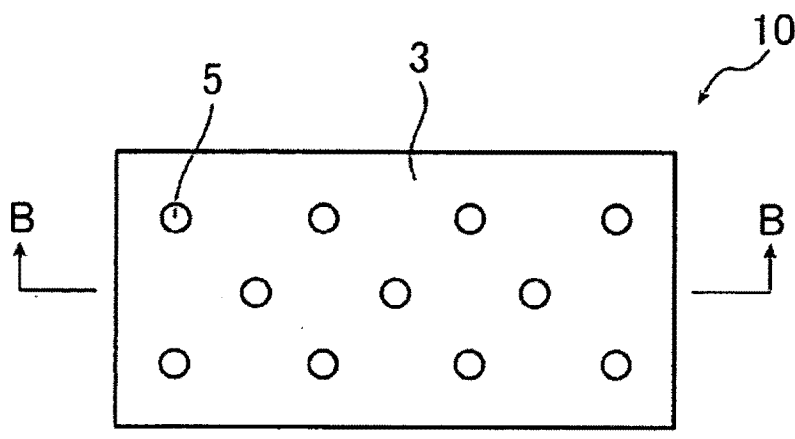
ALUMINUM PLATE AND CURRENT COLLECTOR FOR POWER STORAGE DEVICE

(57)摘要

本發明的課題在於提供工藝適應性和加工特性均優異的鋁板和使用其的蓄電裝置用集電體。本發明的鋁板是在厚度方向具有 2 個以上貫通孔的鋁板，其中，該鋁板的厚度為 40μm 以下，貫通孔的平均開口徑為 0.1μm ~ 100μm，基於貫通孔的平均開口率為 2%~30%，該鋁板的 Fe 含量為 0.03 質量%以上、且 Fe 含量相對於 Si 含量的比例為 1.0 以上。

The invention provides aluminum plate and current collector for power storage device, which using the aluminum plate with good adaptability and excellent processing characteristic. The aluminum plate comprises more than two through holes on the thickness direction. Of the aluminum plate, the thickness thereof is below 40μm, the average opening diameter of the through holes is 0.1μm ~ 100μm. On account of the average aperture rate of the through holes is 2%~30%, the Fe content of the aluminum plate is more than 0.03 mass percentages and the proportion of the Fe content is above 1.0 relative to the Si content.

指定代表圖：



符號簡單說明：

3 . . . 具有貫通孔的
鋁基材

5 . . . 貫通孔

10 . . . 鋁板

圖 1A



申請日: 105.3.14

IPC分類:

C22C 21/00 (2006.01)
H01G 11/68 (2013.01)
H01M 4/66 (2006.01)

201639975

【發明摘要】

【中文發明名稱】

鋁板和蓄電裝置用集電體

【英文發明名稱】

ALUMINUM PLATE AND CURRENT COLLECTOR FOR POWER STORAGE
DEVICE

【中文】

● 本發明的課題在於提供工藝適應性和加工特性均優異的鋁板和使用其的蓄電裝置用集電體。本發明的鋁板是在厚度方向具有2個以上貫通孔的鋁板，其中，該鋁板的厚度為 $40\mu\text{m}$ 以下，貫通孔的平均開口徑為 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ ，基於貫通孔的平均開口率為 $2\%\sim 30\%$ ，該鋁板的Fe含量為 0.03 質量%以上、且Fe含量相對於Si含量的比例為 1.0 以上。

【英文】

● The invention provides aluminum plate and current collector for power storage device, which using the aluminum plate with good adaptability and excellent processing characteristic. The aluminum plate comprises more than two through holes on the thickness direction. Of the aluminum plate, the thickness thereof is below $40\mu\text{m}$, the average opening diameter of the through holes is $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$. On account of the average aperture rate of the through holes is $2\%\sim 30\%$, the Fe content of the aluminum plate is more than 0.03 mass percentages and the proportion of the Fe content is above 1.0 relative to the Si content.

【指定代表圖】圖1A

【代表圖之符號簡單說明】

3 具有貫通孔的鋁基材

5 貫通孔

10 鋁板

【發明說明書】

【中文發明名稱】

鋁板和蓄電裝置用集電體

【英文發明名稱】

ALUMINUM PLATE AND CURRENT COLLECTOR FOR POWER STORAGE
DEVICE

【技術領域】

● 【0001】 本發明涉及鋁板和蓄電裝置用集電體。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著個人電腦、行動電話等可攜式裝置以及混合動力汽車、電動汽車等的開發，作為其電源的蓄電裝置(特別是鋰離子電容器、鋰離子二次電池、雙電層電容器)的需求增加。

【0003】 作為在這樣的蓄電裝置的正極或負極中使用的電極用集電體(下文中簡單稱為“集電體”)，鋁板的使用是眾所周知的。

● 【0004】 例如，在專利文獻1中記載了下述技術方案：“一種鋁貫通箔，其由Fe：5重量ppm～80重量ppm、Si：5重量ppm～100重量ppm、Cu：10重量ppm～100重量ppm以及餘量：Al和不可避雜質形成，該鋁貫通箔的特徵在於：(1)箔厚度為50 μ m以下、(2)具有2個以上的從箔表面貫通到背面為止的貫通孔、(3)鋁貫通箔中的垂直貫通孔佔有率c(%)和箔厚度t(μ m)的比例[c/t]為1.4以上。”([權利要求1])，另外記載了貫通孔的內徑為0.2 μ m～5 μ m([權利要求3])，進一步記載了在鋁貫通箔上塗布活性物質([0036])。

【0005】〔現有技術文獻〕

第1頁，共32頁(發明說明書)

【0006】〔專利文獻〕

【0007】專利文獻1：國際公開第2011/004777號

【發明內容】

【0008】〔發明所要解決的課題〕

【0009】本發明人對於專利文獻1等中記載的現有公知的鋁板進行了研究，結果清楚了，根據鋁的合金組成的不同，製造時會發生斷裂、褶皺、彎折等，工藝適應性可能變差；另外，根據貫通孔的尺寸和開口率的不同，所製作的鋁板的加工特性可能變差。

【0010】因此，本發明的課題在於提供工藝適應性和加工特性均優異的鋁板和使用其的蓄電裝置用集電體。

【0011】〔解決課題的手段〕

【0012】本發明人為了解決上述課題進行了深入研究，結果發現，貫通孔的平均開口徑和平均開口率以及Fe含量處於特定範圍內的鋁板的工藝適應性和加工特性均優異，從而完成了本發明。

【0013】即，本發明人發現通過下述構成能夠解決上述課題。

【0014】[1]一種鋁板，其是在厚度方向具有2個以上貫通孔的鋁板，其中，

【0015】該鋁板的厚度為 $40\mu\text{m}$ 以下，

【0016】貫通孔的平均開口徑為 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ ，

【0017】基於貫通孔的平均開口率為 $2\%\sim 30\%$ ，

【0018】該鋁板的Fe含量為 0.03% 質量%以上，並且Fe含量相對於Si含量的比例為 1.0 以上。

【0019】 [2]如[1]中所述的鋁板，其中，在該鋁板的至少一側表面具有平均開口徑為 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的未貫通的凹部，凹部的佔有率為0.5%以上。

【0020】 [3]如[1]或[2]中所述的鋁板，其中，鋁板表面的算術平均粗糙度 R_a 為 $0.2\mu\text{m}$ 以上。

【0021】 [4]如[1]～[3]中任一項所述的鋁板，其中，鋁板的形狀為長方形或正方形，

【0022】 在兩組相對的兩邊中，至少一組相對的兩邊的邊緣部的、基於貫通孔的平均開口率為0～5%。

【0023】 此處，所謂邊緣部是指自構成邊的鋁板端部起至距離為50mm的區域。

【0024】 [5]如[1]～[3]中任一項所述的鋁板，其中，鋁板的形狀為長條狀，在寬度方向相對的兩邊的邊緣部的、基於貫通孔的平均開口率為0～5%。

【0025】 此處，所謂邊緣部是指自構成邊的鋁板端部起至距離為50mm的區域。

【0026】 [6]如[1]～[3]中任一項所述的鋁板，其中，鋁板的形狀為卷狀，在卷的軸向相對的兩邊的邊緣部的、基於貫通孔的平均開口率為0～5%。

【0027】 此處，所謂邊緣部是指自構成邊的鋁板端部起至距離為50mm的區域。

【0028】 [7]一種蓄電裝置用集電體，其由在厚度方向具有2個以上貫通孔的鋁板形成，其中，鋁板為[1]～[6]中任一項所述的鋁板。

【0029】〔發明的效果〕

【0030】 如下文所說明，根據本發明，能夠提供工藝適應性和加工特性均優異的鋁板和使用其的蓄電裝置用集電體。

【圖式簡單說明】

【0031】圖1A為示出本發明鋁板的一例的示意性俯視圖。

【0032】圖1B為圖1A的B-B線截面圖。

【0033】圖2A為示出本發明鋁板的實施方式的一例(長方形狀)的示意性俯視圖。

【0034】圖2B為示出本發明鋁板的實施方式的另一例(卷狀)的示意性立體圖。

【0035】圖3A為用於說明本發明鋁板的優選製造方法的一例的示意性截面圖中的鋁基材的示意性截面圖。

【0036】圖3B為在用於說明本發明鋁板的優選製造方法的一例的示意性截面圖中示出對鋁基材實施覆膜形成處理、在表面形成氫氧化鋁覆膜的狀態的示意性截面圖。

【0037】圖3C為在用於說明本發明鋁板的優選製造方法的一例的示意性截面圖中示出在覆膜形成處理後實施電化學溶解處理、在鋁基材和氫氧化鋁覆膜形成貫通孔的狀態的示意性截面圖。

【0038】圖3D為在用於說明本發明鋁板的優選製造方法的一例的示意性截面圖中示出在電化學溶解處理後除去氫氧化鋁覆膜之後的狀態的示意性截面圖。

【0039】圖3E為在用於說明本發明鋁板的優選製造方法的一例的示意性截面圖中示出除去氫氧化鋁覆膜後進一步實施電化學粗面化處理之後的狀態的示意性截面圖。

【0040】圖4A為用於說明本發明鋁板的優選製造方法的另一例的示意性截面圖中的鋁基材的示意性截面圖。

【0041】圖4B為在用於說明本發明鋁板的優選製造方法的另一例的示意性截面圖中示出對鋁基材實施覆膜形成處理、在表面和背面形成氫氧化鋁覆膜的狀態的示意性截面圖。

【0042】圖4C為在用於說明本發明鋁板的優選製造方法的另一例的示意性截面圖中示出在覆膜形成處理後實施電化學溶解處理、在鋁基材和氫氧化鋁覆膜形成貫通孔的狀態的示意性截面圖。

【0043】圖4D為在用於說明本發明鋁板的優選製造方法的另一例的示意性截面圖中示出在電化學溶解處理後除去氫氧化鋁覆膜之後的狀態的示意性面圖。

【0044】圖4E為在用於說明本發明鋁板的優選製造方法的另一例的示意性截面圖中示出除去氫氧化鋁覆膜後進一步實施電化學粗面化處理之後的狀態的示意性截面圖。

【實施方式】

【0045】以下詳細說明本發明。

【0046】下述記載的必要特徵的說明是基於本發明的代表性實施方式來進行的，但本發明並不限定於這種實施方式。

【0047】需要說明的是，在本說明書中，使用“～”所表示的數值範圍是指包含“～”前後記載的數值作為下限值和上限值的範圍。

【0048】[鋁板]

【0049】本發明的鋁板是在厚度方向具有2個以上貫通孔的鋁板，其中，鋁板的厚度為 $40\ \mu\text{m}$ 以下，貫通孔的平均開口徑為 $0.1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ ，基於貫通孔的平均開口率為 $2\%\sim 30\%$ ，鋁板的Fe含量為 0.03% 質量%以上，並且Fe含量相對於Si含量的比例(以下也稱為“含有比(Fe/Si)”)為 1.0 以上。

【0050】此處，鋁板的厚度是指使用接觸式測厚儀(數顯電子測微儀)對任意5點進行測定得到的厚度的平均值。

【0051】另外，貫通孔的平均開口徑如下計算出：使用高解析度掃描型電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope(SEM))，對於鋁板的表面從正上方以倍率100~10000倍進行拍攝，在所得到的SEM照片中，提取至少20個周圍連接成環狀的貫通孔，讀取其直徑作為開口徑，計算出它們的平均值，作為平均開口徑。

【0052】需要說明的是，關於倍率，可以酌情選擇上述範圍的倍率，從而得到能夠提取20個以上貫通孔的SEM照片。另外，開口徑測定貫通孔部分的端部間距離的最大值。即，由於貫通孔的開口部的形狀並不限定於大致圓形的形狀，因而在開口部的形狀不是圓形形狀的情況下，將貫通孔部分的端部間距離的最大值作為開口徑。從而，例如在2以上的貫通孔一體化而成的形狀的貫通孔的情況下，也可將其看作1個貫通孔，將貫通孔部分的端部間距離的最大值作為開口徑。

【0053】另外，基於貫通孔的平均開口率如下計算出：在鋁板的一面側設置平行光光學單元，使平行光透過，使用光學顯微鏡從鋁基材的另一面以倍率100倍對鋁基材的表面進行拍攝，獲得照片。對於所得到的照片的10cm×10cm範圍內的100mm×75mm的視野(5處)，由貫通孔的開口面積的合計和視野面積(幾何學面積)根據比例(開口面積/幾何學面積)進行計算，計算出各視野(5處)的平均值，將該平均值作為平均開口率。

【0054】在本發明中，通過使貫通孔的平均開口徑和平均開口率以及Fe含量和含有比(Fe/Si)處於上述範圍內，即使鋁板的厚度為40 μ m以下，工藝適應性和加工特性也均呈良好。

【0055】上述效果的詳細理由尚不明確，但本發明人推測如下。

第6頁，共32頁(發明說明書)

【0056】即，據信，通過使Fe含量和含有比(Fe/Si)處於上述範圍內，鋁板的斷裂強度和斷裂伸長率均提高，工藝適應性良好。這也可由比較例1和2中示出的結果推測出。

【0057】另外，據信，通過使貫通孔的平均開口徑和平均開口率處於上述範圍內，鋁板的斷裂強度和斷裂伸長率的平衡良好，加工適應性良好。這也可由比較例3～5中示出的結果推測出。

【0058】接下來，使用圖1和圖2說明本發明鋁板的整體構成，之後對各具體的構成進行說明。

【0059】圖1A和圖1B中示出的鋁板10是在厚度方向具有2個以上貫通孔5的鋁基材3。需要說明的是，在本說明書中，“鋁基材”是指在本發明鋁板的製作中使用的基材，“具有貫通孔的鋁基材”是指包含在本發明鋁板的概念中的基材。

【0060】另外，圖2A中示出的鋁板10示出了下述的實例：其為長方形狀，在兩組在寬度方向相對的兩邊中的至少一組相對的兩邊的邊緣部3a的、基於貫通孔的平均開口率為0%。

【0061】同樣地，圖2B中示出的鋁板10示出了下述的實例，其為卷狀，在卷的軸向(構成卷的長條狀鋁板的寬度方向)相對的兩邊的邊緣部3a的、基於貫通孔的平均開口率為0%。

【0062】[基材(鋁合金)]

【0063】作為本發明鋁板的基材(鋁合金)，只要是Fe含量為0.03質量%以上並且含有比(Fe/Si)為1.0以上的鋁合金就沒有特別限定，例如可以使用3000系(例如3003材等)、8000系(例如8021材等)等公知的鋁合金。

【0064】作為這樣的鋁合金，例如可以使用下述表1中示出的合金編號的鋁合金。

【0065】〔表1〕

表 1	Si	Fe	Cu
合金編號	(質量%)	(質量%)	(質量%)
1085	0.02	0.04	<0.01
1N30	0.11	0.45	0.02
8021	0.04	1.44	<0.01
3003	0.60	0.70	0.10

【0066】 在本發明中，從拉伸強度和伸長率的觀點出發， Fe含量優選為0.03質量%~3.00質量%、更優選為0.03質量%~2.0質量%。

【0067】 另外，從伸長率的觀點出發，含有比(Fe/Si)優選為1.0~100.0、更優選為2.0~50.0。需要說明的是，從伸長率的觀點出發，優選在壓延中或壓延終止後對鋁基材實施熱軟化。

【0068】 [貫通孔]

【0069】 如上所述，本發明的鋁板所具有的貫通孔中，貫通孔的平均開口徑為0.1 μm~100 μm，另外，基於貫通孔的平均開口率為2%~30%。

【0070】 此處，出於將本發明的鋁板作為集電體使用時與活性物質層的密合性良好的理由，貫通孔的平均開口徑優選為5 μm~50 μm、更優選為8 μm~30 μm。

【0071】 另外，出於將本發明的鋁板作為集電體使用時鋰的預摻雜性良好、還可得到良好的處理性的理由，基於貫通孔的平均開口率優選為2%~30%、更優選為4%~20%。

【0072】 在本發明中，在鋁板的形狀為長方形或正方形的情況下，出於工藝適應性更好的理由，優選在兩組相對的兩邊中，至少一組相對的兩邊的邊緣部的、基於貫通孔的平均開口率為0~5%。需要說明的是，前提是邊緣部的平均開口率為包括邊緣部的整體平均開口率(2%~30%)的具體值以下。

【0073】此處，所謂“邊緣部”是指距離構成邊的鋁板端部的距離(寬)為50mm的區域。

【0074】另外，“平均開口率為0%”表示在邊緣部沒有貫通孔。需要說明的是，如上所述，圖2A中示出的鋁板10為下述實例：在至少一組相對的兩邊的邊緣部3a的、基於貫通孔的平均開口率為0%。

【0075】進而，基於貫通孔的平均開口率為0~5%的邊緣部優選設置在兩組相對的兩邊中的在寬度方向(與鋁板的製造過程中的傳送方向垂直的方向)相對的兩邊的邊緣部。

【0076】另外，在本發明中，在鋁板的形狀為長條狀的情況下，出於工藝適應性更為良好的理由，優選在寬度方向相對的兩邊的邊緣部的、基於貫通孔的平均開口率為0~5%。

【0077】出於同樣的理由，在鋁板的形狀為卷狀的情況下，優選在卷的軸向(構成卷的長條狀鋁板的寬度方向)相對的兩邊的邊緣部的、基於貫通孔的平均開口率為0~5%。

【0078】在本發明中，出於將本發明的鋁板作為集電體使用時與活性物質層的密合性良好的理由，優選貫通孔中的開口徑為 $5\mu\text{m}$ 以下的貫通孔的比例為50%以下。

【0079】此處，開口徑為 $5\mu\text{m}$ 以下的貫通孔的比例如下計算出：利用與上述貫通孔的平均開口徑的測定相同的方法拍攝SEM照片，在所得到的SEM照片的 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 範圍內，在 $30\text{mm}\times 30\text{mm}$ 的視野(5處)中測定全部貫通孔的開口徑，計算出開口徑為 $5\mu\text{m}$ 以下的貫通孔的個數相對於所測定的全部貫通孔的個數的比例，將其作為上述比例。

【0080】另外，在本發明中，出於將本發明的鋁板作為集電體使用時與活性物質層的密合性良好的理由，開口徑超過 $30\mu\text{m}$ 的貫通孔的比例優選為

第9頁，共32頁(發明說明書)

1%以上；另外，出於密合性良好、同時在形成活性物質層時的塗布性也良好的理由，開口徑超過 $30\mu\text{m}$ 的貫通孔的比例更優選為20%以上。

【0081】此處，“開口徑超過 $30\mu\text{m}$ 的貫通孔的比例”如下計算出：利用與上述貫通孔的平均開口徑的測定相同的方法拍攝SEM照片，在所得到的SEM照片的 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 的範圍內，在 $30\text{mm}\times 30\text{mm}$ 的視野(5處)中測定全部貫通孔的開口徑，計算出開口徑超過 $30\mu\text{m}$ 的貫通孔的個數相對於所測定的全部貫通孔的個數的比例，將其作為上述比例。

【0082】[厚度]

【0083】如上所述，本發明鋁板的厚度為 $40\mu\text{m}$ 以下。

【0084】在本發明中，從處理性、導電性、將本發明的鋁板作為集電體使用時的安裝厚度的觀點出發，鋁板的厚度優選為 $6\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 、更優選為 $8\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

【0085】[拉伸特性]

【0086】在本發明中，從處理性的觀點出發，鋁板的拉伸強度、斷裂伸長率、屈服強度優選為以下所示的值。

【0087】此處，拉伸強度、斷裂伸長率和屈服強度是指利用JIS Z 2241：2011中規定的“金屬材料引張試驗方法(金屬材料拉伸試驗方法)”中記載的方法測定得到的值。需要說明的是，這些測定中所用的試驗片形狀使用5號試驗片(JIS Z 2241：2011)，拉伸速度為 $2\text{mm}/\text{min}$ ，試驗機使用島津制AGS-H(5KN)。另外，屈服強度為利用殘餘變形法(オフセット法)測定的0.2%塑性變形的應力。

【0088】<拉伸強度>

【0089】本發明鋁板的拉伸強度優選為 $15\text{N/mm}^2 \sim 350\text{N/mm}^2$ 、更優選為 $30\text{N/mm}^2 \sim 270\text{N/mm}^2$ 。需要說明的是，作為單位寬度的強度，優選為 $3\text{N/mm}^2 \sim 30\text{N/cm}$ 、更優選為 $6\text{N/mm}^2 \sim 20\text{N/cm}$ 。

【0090】<斷裂伸長率>

【0091】本發明鋁板的斷裂伸長率優選為0.3%以上、更優選為0.3%~3.0%。

【0092】<屈服強度>

【0093】本發明鋁板的屈服強度優選為 5N/mm^2 以上、更優選為 $10\text{N/mm}^2 \sim 150\text{N/mm}^2$ 。

【0094】需要說明的是，在本發明中，在本發明鋁板的厚度為 $6\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 時，能夠滿足上述的拉伸強度、斷裂伸長率和屈服強度的各數值(上述的最寬的數值範圍)。

【0095】[凹部]

【0096】在本發明中，出於能夠製作與活性物質層或底塗層的接觸面積增加、密合性更為良好，輸出特性、迴圈特性、倍率特性等裝置特性良好的蓄電裝置的理由，優選在鋁板的至少一側表面以佔有率為0.5%以上的比例具有平均開口徑為 $0.1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的未貫通的凹部。需要說明的是，該凹部可通過在上述本發明的製造方法中實施任意的粗面化處理來形成。

【0097】此處，凹部的平均開口徑如下計算出：使用高解析度掃描型電子顯微鏡(SEM)，對於鋁基材的表面從正上方以倍率200倍~10000倍進行拍攝，在所得到的SEM照片中，提取至少20個周圍連接成環狀的凹凸結構的凹部(凹坑)(其中，凹部沒有20個時，提取全部凹部)，讀取其直徑作為開口徑，計算出它們的平均值，以該平均值作為平均開口徑。需要說明的是，開口徑測定的是凹部的開口部的端部間距離的最大值。即，由於開口部的形狀並不

限定於大致圓形的形狀，因而在開口部的形狀不是圓形形狀的情況下，將凹部的端部間距離的最大值作為開口徑。從而，例如在2個以上的凹部一體化而成的形狀的凹部的的情況下，也可將其看作1個凹部，將開口部的端部間距離的最大值作為開口徑。

【0098】 另外，凹部的佔有率如下計算出：與凹部的平均開口徑同樣，對於所得到的照片的10cm×10cm範圍內的100mm×75mm的視野(5處)，由具有上述開口徑的凹部的開口面積的合計和從視野面積(幾何學面積)減去貫通孔的開口面積所得到的表面的面積根據比例[凹部的開口面積/(幾何學面積-貫通孔的開口面積)]進行計算，計算出各視野(5處)的平均值，將該平均值作為佔有率。

【0099】 另外，凹部的平均開口徑優選為 $0.2\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 。

【0100】 同樣地，凹部的佔有率優選為30%~100%。

【0101】 另外，上述凹部的密度優選為 $2\text{個}/\text{mm}^2 \sim 1 \times 10^8\text{個}/\text{mm}^2$ 、更優選為 $2\text{個}/\text{mm}^2 \sim 1 \times 10^6\text{個}/\text{mm}^2$ 。

【0102】 此處，凹部的密度如下計算出：與凹部的平均開口徑同樣，對於所得到的照片的10cm×10cm範圍內的100mm×75mm的視野(5處)，計量出貫通孔的個數，換算成每1平方毫米(mm^2)的個數，計算出各視野(5處)的值的平均值，將該平均值作為凹部的密度。

【0103】 [算術平均粗糙度Ra]

【0104】 在本發明中，鋁板表面的算術平均粗糙度Ra優選為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上、更優選為 $0.2\ \mu\text{m} \sim 1.5\ \mu\text{m}$ 。

【0105】 通過使算術平均粗糙度Ra為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上，與活性物質層的密合性進一步提高，同時表面積增加，從而使接觸面積增加，因而使用通過本發

明的製造方法得到的鋁板(集電體)的蓄電裝置(特別是鋰離子二次電池、鋰離子電容器等)的容量維持率、輸出特性增高。

【0106】此處，算術平均粗糙度Ra是指，使用接觸式(觸針式)的表面粗糙度計(例如，(株)東京精密製造的SURFCOM 480A等)，利用觸針 $\phi 2 \mu\text{mR}$ 、截取波長0.8mm、測定速度0.3mm/S、測定長度3mm(ISO' 97標準)的條件對5處進行測定，將由各處測定出的算術平均粗糙度的平均值作為算術平均粗糙度Ra。

【0107】[比表面積 ΔS]

【0108】在本發明中，鋁板表面的比表面積 ΔS 優選為2%以上、更優選為5%~80%。

【0109】通過使比表面積 ΔS 為2%以上，由此與活性物質層或底塗層的接觸面積增加，能夠製作密合性更為良好，輸出特性、迴圈特性、倍率特性等良好的蓄電裝置。

【0110】此處，比表面積 ΔS 為如下求出的值：使用原子力顯微鏡，對於表面的 $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ 的範圍進行 512×128 點測定，由所得到的3維資料通過近似三點法得到實際面積 S_x ，由實際面積 S_x 和幾何學測定面積 S_0 通過下式(i)求出的值為比表面積 ΔS 。

【0111】 $\Delta S = (S_x - S_0) / S_0 \times 100(\%) \cdots (i)$

【0112】另外，在本發明中，為了求出比表面積 ΔS ，通過原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope：AFM)測定表面形狀，求出3維數據。測定例如可以在下述條件下進行。

【0113】即，將鋁板切取1cm見方的尺寸，置於壓電掃描器上的水準試樣臺上，使懸臂接近試樣表面，當懸臂到達原子間力發揮作用的區域時，在XY方向進行掃描，此時，利用Z方向的壓電的位移捕捉試樣的表面形狀(波結

第 13 頁，共 32 頁(發明說明書)

構)。壓電掃描器使用能夠對XY方向掃描 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、對Z方向掃描 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的儀器。懸臂使用共振頻率為 $120\text{kHz}\sim 150\text{kHz}$ 、彈性常數為 $12\text{N/m}\sim 20\text{N/m}$ 的懸臂(SI-DF20、NANOPROBE社製造)，利用DFM模式(Dynamic Force Mode)進行測定。另外，通過對求出的3維資料進行最小二乘近似來修正試樣的稍許傾斜並求出基準面。在測量時，對表面的 $25\text{ }\mu\text{m}\times 25\text{ }\mu\text{m}$ 的範圍進行 512×128 點測定。XY方向的解析度為 $1.9\text{ }\mu\text{m}$ 、Z方向的解析度為 1nm 、掃描速度為 $60\text{ }\mu\text{m/sec}$ 。

【0114】 使用按上述求出的3維資料($f(x,y)$)，提取相鄰的3點，求出由這3點形成的微小三角形的面積的總和，作為實際面積 S_x 。表面積差 ΔS 是由所得到的實際面積 S_x 和幾何學測定面積 S_0 通過上述式(i)求出的。

【0115】 [鋁板的製造方法]

【0116】 接著對本發明鋁板的製造方法進行說明。

【0117】 鋁板的製造方法是具有在厚度方向貫通的2個以上貫通孔的鋁板的製造方法，其中，該製造方法具有下述工序：在鋁基材的表面形成以氫氧化鋁為主成分的覆膜的覆膜形成工序；在覆膜形成工序之後進行貫通孔形成處理來形成貫通孔的貫通孔形成工序；以及在貫通孔形成工序之後除去氫氧化鋁覆膜的覆膜除去工序。

【0118】 接著使用圖3A～圖3E和圖4A～圖4E說明鋁板的製造方法的各工序，之後對各工序進行詳細說明。

【0119】 圖3A～圖3E和圖4A～圖4E為示出鋁板的製造方法的優選實施方式的一例的示意性截面圖。

【0120】 如圖3A～圖3E和圖4A～圖4E所示，鋁板的製造方法為具有下述工序的製造方法：對於鋁基材1的一側的主面(在圖4所示的方式中為兩側的主面)實施覆膜形成處理，形成氫氧化鋁覆膜2的覆膜形成工序(圖3A和圖3B、

第14頁，共32頁(發明說明書)

圖4A和圖4B)；在覆膜形成工序後實施電解溶解處理，形成貫通孔5，製作具有帶貫通孔的鋁基材3和帶貫通孔的氫氧化鋁覆膜4的鋁板的貫通孔形成工序(圖3B和圖3C、圖4B和圖4C)；以及在貫通孔形成工序之後除去帶貫通孔的氫氧化鋁覆膜4，製作由帶貫通孔的鋁基材3形成的鋁板10的覆膜除去工序(圖3C和圖3D、圖4C和圖4D)。

【0121】另外，鋁板的製造方法優選具有粗面化處理工序：在覆膜除去工序之後對帶貫通孔的鋁基材3實施電化學粗面化處理，製作將表面粗面化的鋁板10(圖3D和圖3E、圖4D和圖4E)。

【0122】[覆膜形成工序]

【0123】在本發明中，鋁板的製造方法所具有的覆膜形成工序是對鋁基材的表面實施覆膜形成處理，形成氫氧化鋁覆膜的工序。

【0124】<覆膜形成處理>

【0125】對於上述覆膜形成處理沒有特別限定，例如可實施與現有公知的氫氧化鋁覆膜的形成處理同樣的處理。

【0126】作為覆膜形成處理，例如可酌情採用日本特開2011-201123號公報的[0013]～[0026]段中記載的條件和裝置。

【0127】在本發明中，覆膜形成處理的條件根據所使用的電解液的不同而有各種變化，因而不能一概而論，但通常電解液濃度為1質量%～80質量%、液溫為5℃～70℃、電流密度為0.5A/dm²～60A/dm²、電壓為1V～100V、電解時間為1秒～20分鐘是適當的，可進行調整以達到所期望的覆膜量。

【0128】在本發明中，作為電解液，優選使用硝酸、鹽酸、硫酸、磷酸、草酸或者這些酸的2種以上的混酸進行電化學處理。

【0129】在包含硝酸、鹽酸的電解液中進行電化學處理的情況下，可以在鋁基材和反電極之間施加直流、也可以施加交流。在對鋁基材施加直流的

情況下，電流密度優選為 $1\text{A}/\text{dm}^2 \sim 60\text{A}/\text{dm}^2$ 、更優選為 $5\text{A}/\text{dm}^2 \sim 50\text{A}/\text{dm}^2$ 。在連續進行電化學處理的情況下，優選通過經由電解液對鋁基材供電的電解液供電方式來進行。

【0130】 在本發明中，通過覆膜形成處理形成的氫氧化鋁覆膜的量優選為 $0.05\text{g}/\text{m}^2 \sim 50\text{g}/\text{m}^2$ 、更優選為 $0.1\text{g}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 。

【0131】 [貫通孔形成工序]

【0132】 貫通孔形成工序為在覆膜形成工序之後實施電解溶解處理來形成貫通孔的工序。

【0133】 <電解溶解處理>

【0134】 對上述電解溶解處理沒有特別限定，可以使用直流或交流，在電解液中可以使用酸性溶液。其中，優選使用硝酸、鹽酸中的至少1種以上的酸進行電化學處理，更優選使用這些酸與硫酸、磷酸、草酸中的至少1種以上的混酸進行電化學處理。

【0135】 在本發明中，作為電解液的酸性溶液除了可使用上述酸以外，還可使用美國專利第4,671,859號、美國專利第4,661,219號、美國專利第4,618,405號、美國專利第4,600,482號、美國專利第4,566,960號、美國專利第4,566,958號、美國專利第4,566,959號、美國專利第4,416,972號、美國專利第4,374,710號、美國專利第4,336,113號、美國專利第4,184,932號的各說明書等中記載的電解液。

【0136】 酸性溶液的濃度優選為0.1質量%~2.5質量%、特別優選為0.2質量%~2.0質量%。另外，酸性溶液的液溫優選為 $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 、更優選為 $30^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 。

【0137】 另外，以上述酸為主體的水溶液可以在濃度為 $1\text{g}/\text{L} \sim 100\text{g}/\text{L}$ 的酸的水溶液中以 $1\text{g}/\text{L}$ 直到飽和的範圍添加硝酸鋁、硝酸鈉、硝酸銨等具有硝

酸根離子的硝酸化合物或氯化鋁、氯化鈉、氯化銨等具有鹽酸根離子的鹽酸化合物、硫酸鋁、硫酸鈉、硫酸銨等具有硫酸根離子的硫酸化合物中的至少一種來使用。

【0138】另外，也可以在以上述酸為主體的水溶液中溶解鐵、銅、錳、鎳、鈦、鎂、氧化矽等包含在鋁合金中的金屬。優選使用在酸的濃度為0.1質量%~2質量%的水溶液中按照使鋁離子達到1g/L~100g/L的方式添加氯化鋁、硝酸鋁、硫酸鋁等而得到的溶液。

【0139】在電化學溶解處理中主要使用直流電流，但在使用交流電流的情況下，對於該交流電源波沒有特別限定，可使用正弦波、矩形波、梯形波、三角波等，其中優選矩形波或梯形波，特別優選梯形波。

【0140】(硝酸電解)

【0141】在本發明中，通過使用以硝酸為主體的電解液進行電化學溶解處理(以下也簡稱為“硝酸溶解處理”)，能夠容易地形成平均開口徑為0.1 μm 以上且小於100 μm 、在內部呈最大徑Ra的貫通孔。

【0142】此處，出於容易控制貫通孔形成的溶解點的理由，硝酸溶解處理優選為在使用直流電流、平均電流密度為5A/dm²以上、且電量為50C/dm²以上的條件下實施的電解處理。需要說明的是，平均電流密度優選為100A/dm²以下、電量優選為10000C/dm²以下。

【0143】另外，對於硝酸電解中的電解液的濃度和溫度沒有特別限定，可以使用高濃度、例如硝酸濃度為15質量%~35質量%的硝酸電解液在30℃~60℃進行電解，或者可以使用硝酸濃度為0.7質量%~2質量%的硝酸電解液在高溫、例如在80℃以上進行電解。

【0144】另外，可以使用在上述硝酸電解液中混入了濃度為0.1質量%~50質量%的硫酸、草酸、磷酸中的至少1種而成的電解液進行電解。

第 17 頁，共 32 頁(發明說明書)

【0145】(鹽酸電解)

【0146】在本發明中，同時用以鹽酸為主體的電解液進行電化學溶解處理(以下也簡稱為“鹽酸溶解處理”)，也能夠容易地形成平均開口徑為 $1\mu\text{m}$ 以上且小於 $100\mu\text{m}$ 、在內部呈最大徑Ra的貫通孔。

【0147】此處，出於容易控制貫通孔形成的溶解點的理由，鹽酸溶解處理優選為在使用直流電流、平均電流密度為 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 以上、且電量為 $50\text{C}/\text{dm}^2$ 以上的條件下實施的電解處理。需要說明的是，平均電流密度優選為 $100\text{A}/\text{dm}^2$ 以下、電量優選為 $10000\text{C}/\text{dm}^2$ 以下。

【0148】另外，對於鹽酸電解中的電解液的濃度和溫度沒有特別限定，可以使用高濃度、例如鹽酸濃度為10質量%~35質量%的鹽酸電解液在 30°C ~ 60°C 進行電解，或者可以使用鹽酸濃度為0.7質量%~2質量%的鹽酸電解液在高溫、例如在 80°C 以上進行電解。

【0149】另外，可以使用在上述鹽酸電解液中混入了濃度為0.1質量%~50質量%的硫酸、草酸、磷酸中的至少1種而成的電解液進行電解。

【0150】[覆膜除去工序]

【0151】覆膜除去工序為進行化學溶解處理來除去氫氧化鋁覆膜的工序。

【0152】上述覆膜除去工序例如可以通過實施後述的酸蝕刻處理或鹼蝕刻處理來除去氫氧化鋁覆膜。

【0153】<酸蝕刻處理>

【0154】上述溶解處理為使用與鋁相比更優先溶解氫氧化鋁的溶液(以下稱為“氫氧化鋁溶解液”)使氫氧化鋁覆膜溶解的處理。

【0155】此處，作為氫氧化鋁溶解液，例如優選為含有選自由硝酸、鹽酸、硫酸、磷酸、草酸、鉻化合物、鋯系化合物、鈦系化合物、鋰鹽、銻鹽、

第 18 頁，共 32 頁(發明說明書)

鎂鹽、矽氟化鈉、氟化鋅、錳化合物、鉬化合物、鎂化合物、鋇化合物和鹵素單質組成的組中的至少一種的水溶液。

【0156】 具體地說，作為鉻化合物，可以舉出例如氧化鉻(III)、無水鉻(VI)酸等。

【0157】 作為鋇系化合物，可以舉出例如氟化鋇銨、氟化鋇、氯化鋇。

【0158】 作為鈦化合物，可以舉出例如氧化鈦、硫化鈦。

【0159】 作為鋰鹽，可以舉出例如氟化鋰、氯化鋰。

【0160】 作為銻鹽，可以舉出例如氟化銻、氯化銻。

【0161】 作為鎂鹽，可以舉出例如硫化鎂。

【0162】 作為錳化合物，可以舉出例如高錳酸鈉、高錳酸鈣。

【0163】 作為鉬化合物，可以舉出例如鉬酸鈉。

【0164】 作為鎂化合物，可以舉出例如氟化鎂五水合物。

【0165】 作為鋇化合物，可以舉出例如氧化鋇、乙酸鋇、碳酸鋇、氯酸鋇、氯化鋇、氟化鋇、碘化鋇、乳酸鋇、草酸鋇、高氯酸鋇、硒酸鋇、亞硒酸鋇、硬脂酸鋇、亞硫酸鋇、鈦酸鋇、氫氧化鋇、硝酸鋇、或者它們的水合物等。

【0166】 上述鋇化合物中，優選氧化鋇、乙酸鋇、碳酸鋇，特別優選氧化鋇。

【0167】 作為鹵素單質，可以舉出例如氯、氟、溴。

【0168】 其中，上述氫氧化鋁溶解液優選為含有酸的水溶液，作為酸，可以舉出硝酸、鹽酸、硫酸、磷酸、草酸等，也可以為2種以上的酸的混合物。其中，作為酸優選使用硝酸。

【0169】 作為酸濃度，優選為0.01mol/L以上、更優選為0.05mol/L以上、進一步優選為0.1mol/L以上。上限沒有特別限制，通常優選為10mol/L以下、更優選為5mol/L以下。

【0170】 溶解處理通過使形成了氫氧化鋁覆膜的鋁基材與上述溶解液接觸來進行。進行接觸的方法沒有特別限定，可以舉出例如浸漬法、噴霧法。其中優選浸漬法。

【0171】 浸漬法是將形成有氫氧化鋁覆膜的鋁基材浸漬在上述溶解液中的處理。若在浸漬處理時進行攪拌，則可進行無不均勻的處理，因而是優選的。

【0172】 浸漬處理的時間優選為10分鐘以上，更優選為1小時以上，進一步優選為3小時以上、5小時以上。

【0173】 <鹼蝕刻處理>

【0174】 鹼蝕刻處理是通過使上述氫氧化鋁覆膜與鹼溶液接觸而使表層溶解的處理。

【0175】 作為鹼溶液中使用的鹼，可以舉出例如苛性鹼、鹼金屬鹽。具體地說，作為苛性鹼，例如可以舉出氫氧化鈉(苛性鈉)、苛性鉀。另外，作為鹼金屬鹽，可以舉出例如偏矽酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鉀、矽酸鉀等鹼金屬矽酸鹽；碳酸鈉、碳酸鉀等鹼金屬碳酸鹽；鋁酸鈉、鋁酸鉀等鹼金屬鋁酸鹽；葡萄糖酸鈉、葡萄糖酸鉀等鹼金屬糖醛酸鹽；磷酸氫鈉、磷酸氫鉀、磷酸二氫鈉、磷酸二氫鉀等鹼金屬磷酸氫鹽。其中，從蝕刻速度快的方面和低成本的方面出發，優選苛性鹼的溶液以及含有苛性鹼和鹼金屬鋁酸鹽這兩者的溶液。特別優選氫氧化鈉的水溶液。

【0176】 鹼溶液的濃度優選為0.1質量%~50質量%、更優選為0.2質量%~10質量%。在鹼溶液中溶解有鋁離子的情況下，鋁離子的濃度優選為0.01

第 20 頁，共 32 頁(發明說明書)

質量%~10質量%、更優選為0.1質量%~3質量%。鹼溶液的溫度優選為10℃~90℃。處理時間優選為1秒~120秒。

【0177】作為使氫氧化鋁覆膜與鹼溶液接觸的方法，例如可以舉出使形成有氫氧化鋁覆膜的鋁基材在加入了鹼溶液的槽中通過的方法、將形成了氫氧化鋁覆膜的鋁基材浸漬在加入了鹼溶液的槽中的方法、將鹼溶液噴灑至形成有氫氧化鋁覆膜的鋁基材的表面(氫氧化鋁覆膜)的方法。

【0178】[粗面化處理工序]

【0179】在本發明中，鋁板的製造方法可以具有的任意粗面化處理工序為對於除去氫氧化鋁覆膜後的鋁基材實施電化學粗面化處理(以下也簡稱為“電解粗面化處理”)，將鋁基材的表面或背面粗面化的工序。

【0180】如上所述，通過實施電解粗面化處理將鋁基材的表面粗面化，該表面與包含活性物質的層的密合性提高，同時表面積增加從而使接觸面積增加，因而使用所得到的鋁板(集電體)的蓄電裝置的容量維持率增高。

【0181】作為上述電解粗面化處理，例如可以酌情採用日本特開2012-216513號公報的[0041]~[0050]段中記載的條件和裝置。

【0182】在上述製造方法中，在形成氫氧化鋁覆膜後，在形成貫通孔時也形成凹部，但通過進一步實施粗面化處理，能夠密集地形成凹部。

【0183】另外，在上述實施方式中，為在形成貫通孔後進行粗面化處理的構成，但並不限定於此，也可以為在粗面化處理後形成貫通孔的構成。

【0184】<硝酸電解>

【0185】在本發明中，通過使用以硝酸為主體的電解液進行電化學粗面化處理(以下也簡稱為“硝酸電解”)，能夠容易地以10個/ $100\mu\text{m}^2$ 以上的密度形成平均開口徑為 $0.5\mu\text{m}$ ~ $3.0\mu\text{m}$ 的凹部。

【0186】此處，出於能夠均勻地形成高密度的凹部的理由，硝酸電解優選為在使用交流電流、峰電流密度為 30A/dm^2 以上、平均電流密度為 13A/dm^2 以上、且電量為 150C/dm^2 以上的條件下實施的電解處理。需要說明的是，峰電流密度優選為 100A/dm^2 以下、平均電流密度優選為 40A/dm^2 以下、電量優選為 400C/dm^2 以下。

【0187】另外，對硝酸電解中的電解液的濃度和溫度沒有特別限定，可以使用高濃度、例如硝酸濃度為15質量%～35質量%的硝酸電解液在 30°C ～ 60°C 進行電解，或者也可以使用硝酸濃度為0.7質量%～2質量%的硝酸電解液在高溫、例如在 80°C 以上進行電解。

【0188】<鹽酸電解>

【0189】在本發明中，通過使用以鹽酸為主體的電解液進行電化學粗面化處理(以下也簡稱為“鹽酸電解”)，也能夠以10個/ $100\mu\text{m}^2$ 以上的密度形成平均開口徑為 $0.5\mu\text{m}$ ～ $3.0\mu\text{m}$ 的凹部。

【0190】此處，出於能夠均勻地形成高密度的凹部的理由，鹽酸電解優選為在使用交流電流、峰電流密度為 30A/dm^2 以上、平均電流密度為 13A/dm^2 以上、且電量為 150C/dm^2 以上的條件下實施的電解處理。需要說明的是，峰電流密度優選為 100A/dm^2 以下、平均電流密度優選為 40A/dm^2 以下、電量優選為 400C/dm^2 以下。

【0191】[金屬覆蓋工序]

【0192】在本發明的鋁板的製造方法中，出於能夠將通過上述電解溶解處理形成的貫通孔的平均開口徑調整成 $0.1\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ 左右的小範圍的理由，優選在上述覆膜除去工序之後具有將至少包含貫通孔內壁的鋁基材的表面的一部分或全部利用鋁以外的金屬覆蓋的金屬覆蓋工序。

【0193】此處，“將至少包含貫通孔內壁的鋁基材的表面的一部分或全部利用鋁以外的金屬覆蓋”是指，在包含貫通孔內壁的鋁基材的全部表面之中，至少貫通孔內壁被覆蓋，內壁以外的表面可以不被覆蓋、也可以部分或全部被覆蓋。

【0194】[勃姆石處理]

【0195】在本發明的鋁板的製造方法中，出於能夠將通過上述電解溶解處理形成的貫通孔的平均開口徑在 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 左右的範圍內微小地調整的理由，優選在上述覆膜除去工序之後實施勃姆石處理。

【0196】此處，勃姆石處理中使用鋁與高溫的水或過熱水蒸氣發生反應生成假勃姆石結構的水合氧化覆膜的反應，例如可以通過將 $100^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 的水(例如純水、去離子水)調整成 $\text{pH}7\sim 12$ 並進行浸漬鋁基材來生成水合氧化覆膜。

【0197】[水洗處理]

【0198】在本發明中，優選在上述各處理工序終止後進行水洗。水洗可以使用純水、井水、自來水等。為了防止處理液被帶入到下面的工序中，可以使用壓榨(ニップ)裝置。

【0199】[蓄電裝置用集電體]

【0200】本發明的蓄電裝置用集電體(以下也簡稱為“本發明的集電體”)是由上述本發明的鋁板構成的蓄電裝置用的集電體。

【0201】本發明的集電體中，通過使鋁板在厚度方向具有2個以上的貫通孔，例如用於鋰離子電容器的情況下能夠在短時間內進行鋰的預摻雜，能夠將鋰更均勻地分散。另外，能夠製作出與活性物質層或活性炭的密合性良好、迴圈特性、輸出特性、塗布適應性等生產性優異的蓄電裝置。

【0202】特別是在本發明的集電體中，在鋁板的貫通孔的平均開口徑為 $8\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 時，鋰的預摻雜性能提高，同時能夠製作出與活性物質層的密合性更好、迴圈特性提高的蓄電裝置。

【0203】另外，將本發明集電體的表面利用傅裡葉變換紅外分光法進行測定時，有時在 $930\text{cm}^{-1}\sim 962\text{cm}^{-1}$ 觀測到峰，關於這一點，若考慮W. Vedder et al.: Trans. Faraday Soc., Vol.65 (1969) p561，則可認為其是起因於在空氣中生成的氧化覆膜的峰。

【0204】此處，利用傅裡葉變換紅外分光法進行的測定在下述條件下進行。首先，設定入射角為 75° ，使用偏振元件並通過反射法僅監測平行偏振光。接下來，設解析度為 $2\text{cm}^{-1}\sim 4\text{cm}^{-1}$ ，設積分次數為1000次。背景使用蒸鍍金鏡，由測定結果記錄峰位置。

【0205】[蓄電裝置]

【0206】本發明的蓄電裝置是具有正極、負極和電解液(電解質)的蓄電裝置，是在正極和負極的至少一者使用本發明的集電體的蓄電裝置。

【0207】此處，關於蓄電裝置(特別是二次電池)的具體構成和適用用途，可以適當地採用日本特開2012-216513號公報的[0090]～[0123]段中記載的材料和用途，將該內容以參考的形式納入到本說明書中。

【0208】另外，在本發明中，可能由於蓄電裝置的保存或運輸環境而在集電體表面生成氧化覆膜，關於這一點，從抑制氧化覆膜的生成本身或使所生成的氧化覆膜的膜厚盡可能薄的方面考慮、優選在低濕環境下保存。具體地說，優選在 25°C 溫度下的相對濕度為 $0\sim 20\%$ 的環境下保存。作為這樣的低濕環境的形成方法，例如可以舉出：在捆包蓄電裝置或集電體時一同包入矽膠等除濕劑的方法；將蓄電裝置或集電體利用聚乙烯覆蓋而產生減壓狀態(例如大致真空狀態)的方法；等等。需要說明的是，在 25°C 、相對濕度 8% 保存

第 24 頁，共 32 頁(發明說明書)

的情況下，所生成的氧化覆膜的厚度為4nm左右；在25℃、相對濕度70%保存的情況下，所生成的氧化覆膜的厚度為7.2nm。

【0209】 <正極>

【0210】 使用了本發明的集電體的正極為具有將本發明的集電體用於正極的正極集電體和在正極集電體的表面形成的包含正極活性物質的層(正極活性物質層)的正極。

【0211】 此處，關於上述正極活性物質和在上述正極活性物質層中可以含有的導電材料、接合劑、溶劑等，可以酌情採用日本特開2012-216513號公報的[0077]～[0088]段中記載的材料，將該內容以參考的形式納入到本說明書中。

【0212】 <負極>

【0213】 使用了本發明的集電體的負極為具有將本發明的集電體用於負極的負極集電體和在負極集電體的表面形成的包含負極活性物質的層的負極。

【0214】 此處，關於上述負極活性物質，可以酌情採用日本特開2012-216513號公報的[0089]段中記載的材料，將該內容以參考的形式納入到本說明書中。

【0215】 [實施例]

【0216】 以下基於實施例更詳細地說明本發明。只要不脫離本發明的宗旨，以下實施例中示出的材料、用量、比例、處理內容、處理過程等可以適當地變更。從而，本發明的範圍不應該被以下所示實施例限定地解釋。

【0217】 [實施例1]

【0218】 <集電體用鋁基材的製作>

【0219】 在平均厚度 $20\mu\text{m}$ 、寬 300mm 、長 1000m 的卷狀鋁基材的表面實施以下所示的處理，製作鋁板。

【0220】 關於鋁基材的製作，最初向99.99%鋁材金屬熔液中添加所期望的微量成分，進行各微量成分的濃度調整後，利用直冷鑄造(DC(Direct Chill) Casting)鑄造出厚度為 500mm 的坯板。

【0221】 接下來，將所得到的坯板的兩面進行 20mm 面銑削後，在 $500^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 實施熱處理。

【0222】 接下來實施熱壓延，壓延至厚度達到 3mm 為止。

【0223】 接下來，通過實施冷壓延製作鋁基材。

【0224】 (a1)氫氧化鋁覆膜形成處理(覆膜形成工序)

【0225】 使用保溫在 50°C 的電解液(硝酸濃度1%、硫酸濃度0.2%、鋁濃度0.5%)，將上述鋁基材作為陰極，在電量總和為 $1000\text{C}/\text{dm}^2$ 的條件下實施電解處理，在鋁基材上形成氫氧化鋁覆膜。需要說明的是，電解處理利用直流電源進行。另外，如下述表2所示，電流密度為 $50\text{A}/\text{dm}^2$ 、電量為 $1000\text{C}/\text{dm}^2$ 以上。

【0226】 在氫氧化鋁覆膜形成後，通過噴霧進行水洗。

【0227】 (b1)電解溶解處理(貫通孔形成工序)

【0228】 接下來，使用保溫在 50°C 的電解液(硝酸濃度1%、硫酸濃度0.2%、鋁濃度0.5%)，將鋁基材作為陽極，在電量總和為 $1000\text{C}/\text{dm}^2$ 的條件下實施電解處理，在鋁基材和氫氧化鋁覆膜上形成貫通孔。需要說明的是，電解處理利用直流電源進行。另外，如下述表2所示，電流密度為 $25\text{A}/\text{dm}^2$ 、電量為 $1000\text{C}/\text{dm}^2$ 以上。

【0229】 貫通孔形成後，通過噴霧進行水洗並進行乾燥。

【0230】 (c1)氫氧化鋁覆膜的除去處理(覆膜除去工序)

【0231】 接下來，將電解溶解處理後的鋁基材在氫氧化鈉濃度為5質量%、鋁離子濃度為0.5質量%的水溶液(液溫35℃)中浸漬30秒，之後在硝酸為1%、鋁離子濃度為0.5質量%的水溶液(液溫30℃)中浸漬20秒，從而溶解除去氫氧化鋁覆膜。

【0232】 其後，通過噴霧進行水洗、並進行乾燥，從而製作出具有貫通孔的鋁板。需要說明的是，將所製作的鋁板的厚度列於下述表2中。

【0233】 [實施例2～14和比較例1～5]

【0234】 將鋁基材中的Fe含量和含有比(Fe/Si)或者氫氧化鋁覆膜形成處理或電解溶解處理中的電流密度或電量變更為下述表2中示出的值，從而將所製作的鋁板的厚度、貫通孔的平均開口徑和平均開口率等變更為下述表2中示出的值，除此以外，通過與實施例1相同的方法製作鋁板。

【0235】 需要說明的是，由於所製作的鋁板中的Fe含量和含有比(Fe/Si)與製作中使用的鋁基材的Fe含量和含有比(Fe/Si)為相同值，因而在下述表2中省略。

【0236】 [實施例15～20]

【0237】 在上述電解溶解處理(b1)中，利用絕緣材料片材實施遮蓋以使得在鋁基材的與傳送方向(壓延方向)垂直的方向(寬度方向)相對的兩邊的邊緣部(距離端部的距離為50mm的區域)的貫通孔的平均開口率為下述表2中示出的值，除此以外，通過與實施例1相同的方法製作鋁板。

【0238】 [實施例21～24]

【0239】 將鋁基材中的Fe含量和含有比(Fe/Si)或者氫氧化鋁覆膜形成處理或電解溶解處理中的電量變更為下述表2中示出的值，從而將所製作的鋁板的貫通孔的平均開口徑和平均開口率等變更為下述表2中示出的值，除此以外，通過與實施例1相同的方法製作鋁板。

【0240】 需要說明的是，由於所製作的鋁板中的Fe含量和含有比(Fe/Si)與製作中使用的鋁基材的Fe含量和含有比(Fe/Si)為相同值，因而在下述表2中省略。

【0241】 將實施例1～24和比較例1～5中使用的各鋁基材的Fe含量和含有比(Fe/Si)列於下述表2中。

【0242】 另外，將對於各鋁基材實施的氫氧化鋁覆膜形成處理(覆膜形成工序)和電解溶解處理(貫通孔形成工序)的電流密度和電量的條件列於下述表2中。

【0243】 另外，對於實施例1～24和比較例1～5中製作的各鋁板的厚度、貫通孔的平均開口徑、基於貫通孔的平均開口率和邊緣部的平均開口率、凹部的平均開口徑和佔有率、以及拉伸強度(單位寬度的強度)和斷裂伸長率，將通過上述方法測定得到的值列於下述表2中。

【0244】 另外，使用(株)東京精密製造的SURFCOM 480A，利用如下示出的測定條件(ISO'97標準)對於實施例1～24和比較例1～5中製作的各鋁板表面的算術平均粗糙度Ra進行5處測定，計算出由各處測定的算術平均粗糙度的平均值。將測定結果列於下述表2中。

【0245】 <測定條件>

【0246】 ・ 觸針： $\phi 2\mu\text{mR}$

【0247】 ・ 截取波長：0.8mm

【0248】 ・ 測定速度：0.3mm/S

【0249】 ・ 測定長：3mm

【0250】 ・ 使用綜合分析軟體 AccTee

【0251】 <工藝適應性>

【0252】 使用所製作的各鋁板，製作出長度為1000m的卷狀樣品，使用送出裝置、塗布裝置和卷取裝置，以5m/min的速度進行處理試驗。

【0253】 其結果，關於斷裂的發生，確認有無斷裂，將無斷裂的情況評價為“A”、將有斷裂的情況評價為“B”。

【0254】 另外，關於褶皺・彎折的發生，確認有無褶皺・彎折，將無褶皺・彎折的情況評價為“AA”，將稍微發生了褶皺・彎折、但未產生斷裂等工藝異常的情況評價為“B”，將發生了褶皺・彎折、產生了斷裂等工藝異常的情況評價為“C”。

【0255】 <加工適應性>

【0256】 對於所製作的鋁板，按照鋁基材的傳送方向(壓延方向)為300mm、與傳送方向正交的方向為10mm切割成長條狀。

【0257】 將切割出的鋁板8片重疊，以內徑為約 $\phi 18\text{mm}$ 進行捲繞，將捲繞後的樣品利用重量5Kg壓制1分鐘，進一步壓制30秒，之後測定在平臺(定盤)上膨脹狀態的捲繞樣品的高度。

【0258】 將壓制後的高度為6mm以下的情況評價為“A”、將壓制後的高度大於6mm的情況評價為“B”。

【0259】 <裝置特性(密合性)>

【0260】 作為活性物質，將比表面積為 $1950\text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭粉末100質量份、乙炔黑10質量份、丙烯酸系粘結劑7質量份和羧甲基纖維素4質量份添加到水中進行分散，從而製備漿料。

【0261】 接著，利用模塗機將所製備的漿料按照厚度合計為 $200\ \mu\text{m}$ 塗布在形成了貫通孔的鋁板的兩面，在 120°C 乾燥30分鐘，在鋁板的表面形成活性物質層。

【0262】 活性物質層與鋁板的密合性通過剝離試驗方法進行測定。

第 29 頁，共 32 頁(發明說明書)

【0263】 具體地說，將在上述塗布性的評價中製作的形成了活性物質層的鋁板裁剪成寬度20mm，製作評價樣品。

【0264】 在SUS板的單面粘貼雙面膠帶(3M社製造雙面膠帶)，在雙面膠帶的單面粘貼評價樣品。在拉伸強度試驗機的一側夾頭固定SUS板的部分，在另一側夾頭固定彎折成180度的評價樣品的前端，進行180度剝離試驗。拉伸速度為100mm/min。

【0265】 通過目視評價剝離後的帶面和集電體用鋁板面。

【0266】 具體地說，將集電體用鋁板面殘留的活性物質層所占的面積率為99%以上的情況評價為AA，將集電體用鋁板面殘留的活性物質層所占的面積率為95%以上且小於99%的情況評價為A，將集電體用鋁板面殘留的活性物質層所占的面積率為90%以上且小於95%的情況評價為B。

【0267】 [表2]

表2 (之1)	鋁基材		氫氧化鋁 覆膜形成處理		電解溶解處理 (貫通孔形成工 序)		鋁板						拉伸特性		工藝適應 性		加工 適應 性	裝置 特性	
	Fe 含量 (質量 %)	含有 比 (Fe/Si)	電流密 度 (A/dm ²)	電量 (C/dm ²)	電流密 度 (A/dm ²)	電量 (C/dm ²)	厚度 (μm)	平均 開口 徑 (μm)	平均 開口 率(%)	邊緣部 平均開 口率(%)	凹部		算術 平均 粗糙 度 Ra (μm)	拉伸 強度 (N/cm ²)	斷裂 伸長 率 (%)	斷 裂	褶皺 彎折	彎曲 加工 性	密合 性
											平均開 口徑 (μm)	佔有 率 (%)							
實施例1	0.04	2.0	50	1000	25	1000	20	18	8	8	7	20	0.76	7	0.6	A	A	A	A
實施例2	0.03	1.5	50	1000	25	1000	20	18	8	8	6	18	0.73	6	0.5	A	A	A	A
實施例3	0.04	2.0	50	1000	25	1500	20	20	22	22	8	24	1.22	5	0.4	A	A	A	A
實施例4	0.04	2.0	50	1000	30	1200	15	15	10	10	6	22	1.13	5	0.4	A	A	A	A
實施例5	0.04	2.0	50	1000	30	1200	12	15	10	10	4	23	1.06	4	0.4	A	A	A	A
實施例6	0.04	2.0	25	500	30	2000	12	12	30	30	3	67	2.35	3	0.3	A	A	A	AA
實施例7	0.04	2.0	50	1500	20	1500	30	40	25	25	12	52	1.31	10	0.7	A	A	A	AA
實施例8	0.04	2.0	50	1500	10	1200	40	64	15	15	16	37	1.15	12	1.2	A	A	A	A
實施例9	0.04	2.0	20	500	40	800	40	5	3	3	5	12	0.62	28	1.4	A	A	A	A
實施例10	0.04	2.0	20	500	40	1200	20	5	7	7	6	18	0.89	7	0.6	A	A	A	A
實施例11	0.45	4.1	30	800	25	1200	20	17	11	11	2	20	0.92	8	0.8	A	A	A	A
實施例12	1.44	36.0	50	1000	30	1000	20	16	9	9	0.5	25	0.92	14	1.1	A	A	A	A
實施例13	0.70	1.1	50	1000	20	1500	20	27	21	21	1	41	1.22	11	0.6	A	A	A	AA
實施例14	0.04	2.0	25	500	25	700	20	15	3	3	4	6	0.87	7	0.6	A	A	A	A

【0268】〔表3〕

表 2 (之 2)	鋁基材		氫氧化鋁 覆膜形成處理		電解溶解處理 (貫通孔形成工 序)		鋁板							拉伸特性		工藝適應 性		加工 適應 性	裝置 特性
	Fe 含量 (質量 %)	含有 比 (Fe:Si)	電流密 度 (A/dm ²)	電量 (C/dm ²)	電流密 度 (A/dm ²)	電量 (C/dm ²)	厚度 (μm)	平均 開口 徑 (μm)	平均 開口 率 (%)	邊緣 部平 均開口 率 (%)	凹部		算術平 均粗糙 度 Ra (μm)	拉伸 強度 (N/c m)	斷裂 伸長 率 (%)	斷裂	褶皺 彎折	彎曲 加工 性	密合 性
											平均 開口 徑 (μm)	佔有 率 (%)							
實施例 15	0.04	2.0	50	1000	25	1000	20	18	8	0	7	20	0.76	7	0.6	A	AA	A	A
實施例 16	0.04	2.0	50	1000	25	1000	20	18	8	0	7	20	0.76	7	0.6	A	AA	A	A
實施例 17	0.04	2.0	50	1000	25	1000	20	18	8	0	7	20	0.76	7	0.6	A	AA	A	A
實施例 18	0.04	2.0	50	1000	25	1000	20	18	8	2	7	20	0.76	7	0.6	A	AA	A	A
實施例 19	0.04	2.0	50	1000	25	1000	20	18	8	2	7	20	0.76	7	0.6	A	AA	A	A
實施例 20	0.04	2.0	50	1000	25	1000	20	18	8	2	7	20	0.76	7	0.6	A	AA	A	A
實施例 21	0.04	2.0	50	1000	25	500	20	18	8	8	3	1.2	0.42	7	0.6	A	A	A	A
實施例 22	0.04	2.0	50	1000	25	300	20	18	8	8	2	0.5	0.22	7	0.6	A	A	A	A
實施例 23	0.03	1.5	50	2000	25	300	20	7	6	1	8	0.3	0.23	6	0.5	A	A	A	B
實施例 24	0.03	1.5	50	700	25	500	20	4	4	2	1	0.8	0.17	6	0.5	A	A	A	B
比較例 1	0.02	1.5	50	1000	25	1000	20	18	8	8	6	20	0.72	2	0.2	B	B	A	A
比較例 2	0.04	0.8	50	1000	25	1000	20	18	8	8	5	20	0.8	1	0.1	B	B	A	A
比較例 3	0.04	2.0	50	1000	5	2500	20	150	30	30	28	32	2.4	2	0.3	B	B	A	A
比較例 4	0.04	2.0	50	1000	15	2500	20	38	43	43	21	41	2.32	2	0.2	B	B	A	AA
比較例 5	0.04	2.0	10	500	50	1000	40	0.5	1	1	15	19	0.71	32	0.7	A	A	B	A

【0269】 如表2所示，可知在Fe的含量小於0.03質量%的比較例1和含有比(Fe/Si)小於1.0的比較例2中，拉伸特性均很差，均未能滿足工藝適應性。

【0270】 同樣可知，在平均開口徑大於100 μm的比較例3和平均開口率大於30%的比較例4中，拉伸特性均很差，均未能滿足工藝適應性。

【0271】 另外可知，在平均開口徑小於1 μm、平均開口率小於2%的比較例5中，加工特性差。

【0272】 另一方面可知，在貫通孔的平均開口徑為0.1 μm~100 μm、平均開口率為2%~30%、Fe的含量為0.03質量%以上、且含有比(Fe/Si)為1.0以上時，工藝適應性和加工特性良好(實施例1~24)。

【0273】 特別是由實施例1和實施例15~20的對比可知，邊緣部的平均開口率為0~5%時，工藝適應性變得更好。

【0274】 另外，由實施例2和實施例23的對比可知，平均開口徑為 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ 的未貫通的凹部的佔有率為0.5%以上時，裝置特性良好。

【0275】 另外，由實施例2和實施例24的對比可知，表面的算術平均粗糙度 R_a 為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上時，裝置特性良好。

【0276】〔工業實用性〕

【0277】 本發明的鋁板除了能夠用於蓄電裝置用集電體以外，還能夠用於耐熱篩檢程式、油回收篩檢程式、靜電篩檢程式、抗菌篩檢程式、液體改性篩檢程式、水電解篩檢程式、尾氣淨化篩檢程式、食品過濾篩檢程式、海洋生物過濾篩檢程式、灰塵篩檢程式、DNA篩檢程式、微粉分級篩檢程式、固液分離篩檢程式、脫臭篩檢程式、光催化劑負載體、氫發生催化劑載體、酶電極、貴金屬吸收材的載體、抗菌用載體、吸附劑、吸收劑、濾光器、遠紅外線截止濾波器、防音・吸音材、電磁波遮罩、直接型燃料電池的氣體擴散層・隔板、微生物保存容器氧供給口用網、建築用材料、照明用途、金屬調裝飾用途等。

【符號說明】

【0278】 1 鋁基材

【0279】 2 氫氧化鋁覆膜

【0280】 3 具有貫通孔的鋁基材

【0281】 3a 邊緣部

【0282】 4 具有貫通孔的氫氧化鋁覆膜

【0283】 5 貫通孔

【0284】 10 鋁板

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種鋁板，其是在厚度方向具有2個以上貫通孔的鋁板，其中：

該鋁板的厚度為 $40\mu\text{m}$ 以下；

上述貫通孔的平均開口徑為 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ ；

基於上述貫通孔的平均開口率為 $2\%\sim 30\%$ ；

該鋁板的Fe含量為 0.03% 質量%以上，並且Fe含量相對於Si含量的比例為 1.0 以上。

【第2項】如權利要求1所述的鋁板，其中，在該鋁板的至少一側表面具有平均開口徑為 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的未貫通的凹部，上述凹部的佔有率為 0.5% 以上。

【第3項】如權利要求1所述的鋁板，其中，該鋁板表面的算術平均粗糙度 R_a 為 $0.2\mu\text{m}$ 以上。

【第4項】如權利要求2所述的鋁板，其中，該鋁板表面的算術平均粗糙度 R_a 為 $0.2\mu\text{m}$ 以上。

【第5項】如權利要求1～4中任一項所述的鋁板，其中：

上述鋁板的形狀為長方形或正方形；

在兩組相對的兩邊中至少一組相對的兩邊的邊緣部、基於上述貫通孔的平均開口率為 $0\sim 5\%$ ；

此處，所謂邊緣部是指自構成邊的鋁板端部起至距離為 50mm 的區域。

【第6項】如權利要求1～4中任一項所述的鋁板，其中：

上述鋁板的形狀為長條狀；

在寬度方向相對的兩邊的邊緣部、基於上述貫通孔的平均開口率為0~5%；

此處，所謂邊緣部是指自構成邊的鋁板端部起至距離為50mm的區域。

【第7項】如權利要求1~4中任一項所述的鋁板，其中：

上述鋁板的形狀為卷狀；

在卷的軸向相對的兩邊的邊緣部、基於上述貫通孔的平均開口率為0~5%；

此處，所謂邊緣部是指自構成邊的鋁板端部起至距離為50mm的區域。

【第8項】一種蓄電裝置用集電體，其由在厚度方向具有2個以上貫通孔的鋁板形成，其中，上述鋁板為權利要求1~7中任一項所述的鋁板。

【發明圖式】

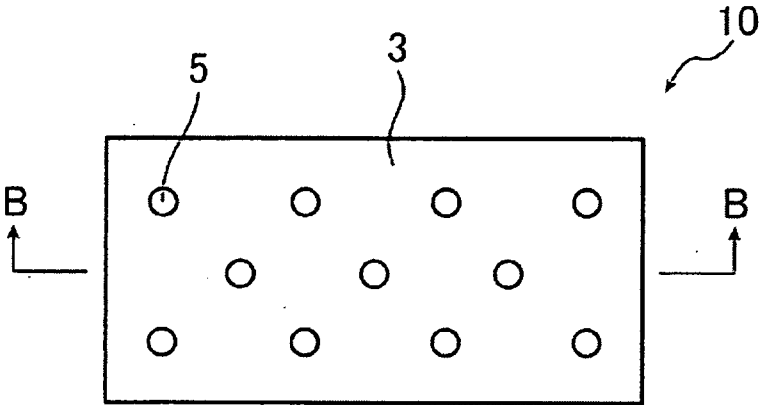


圖 1A

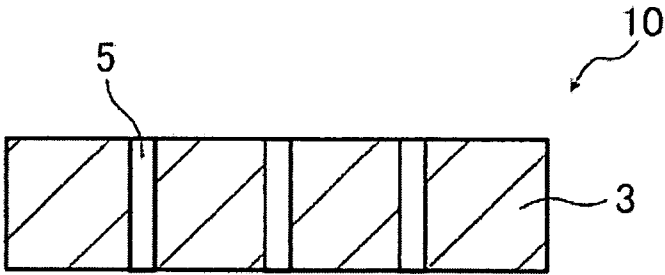


圖 1B

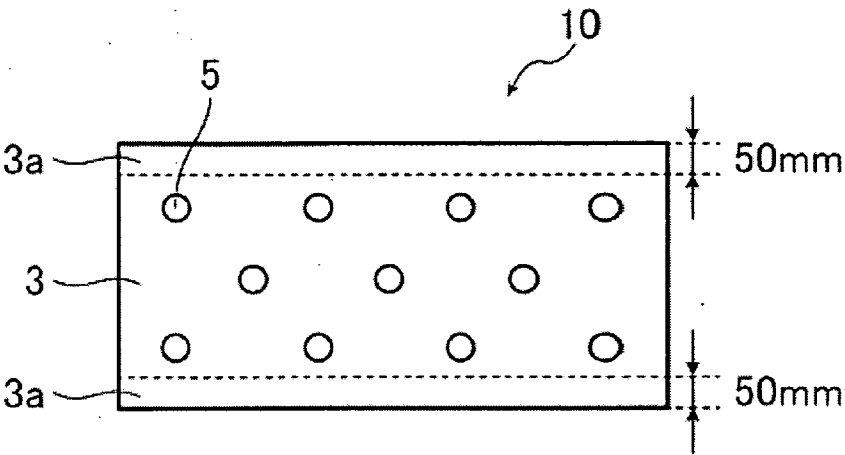


圖 2A

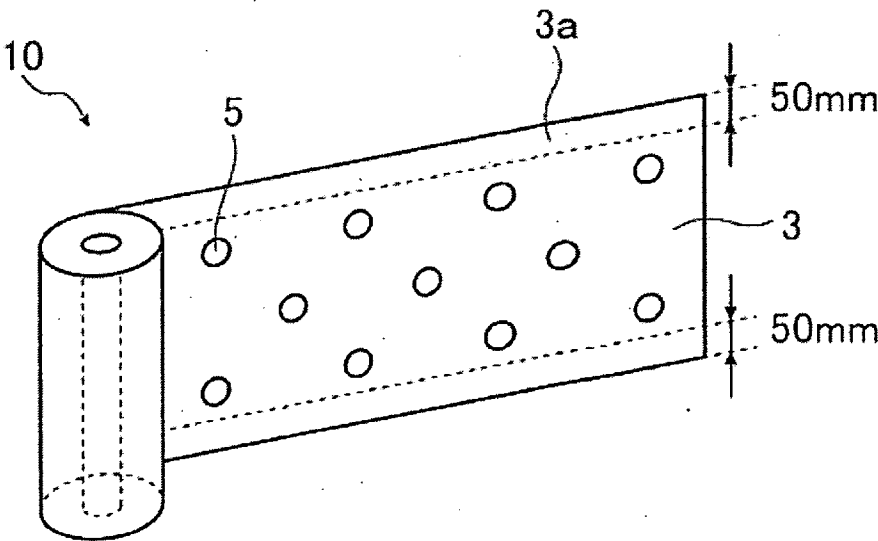


圖 2B

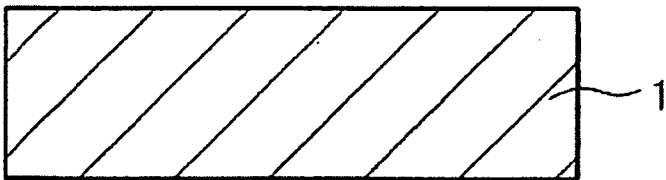


圖 3A

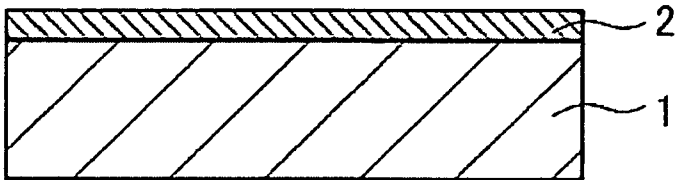


圖 3B

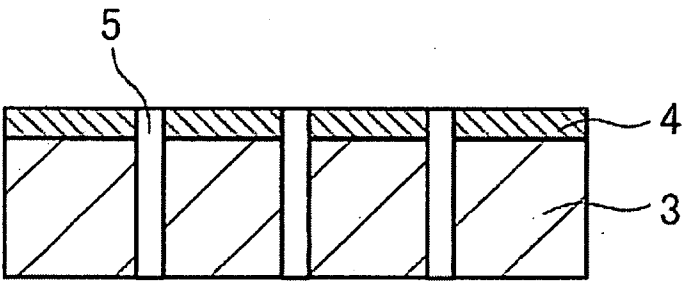


圖 3C

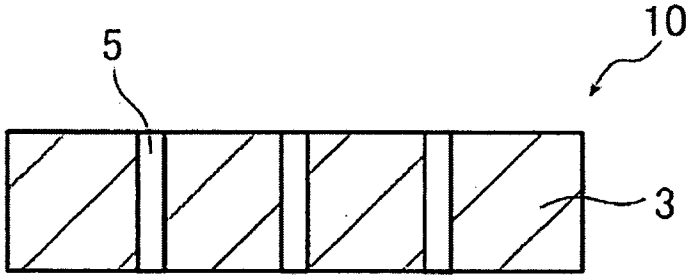


圖 3D

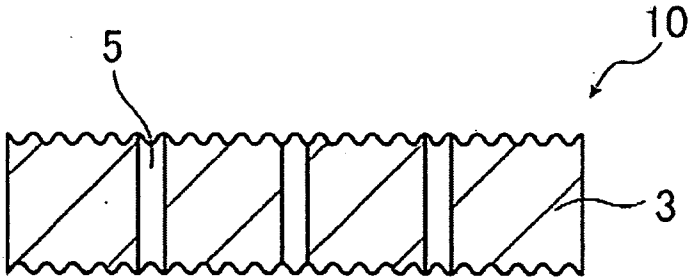


圖 3E

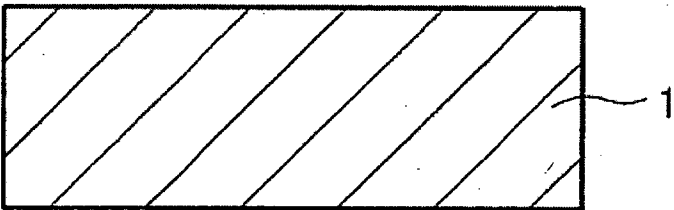


圖 4A

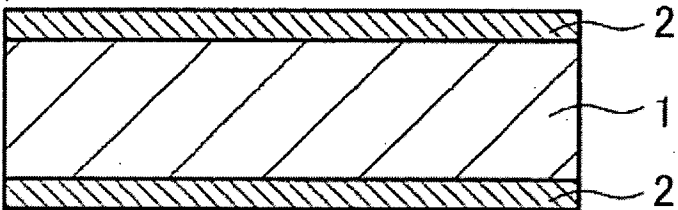


圖 4B

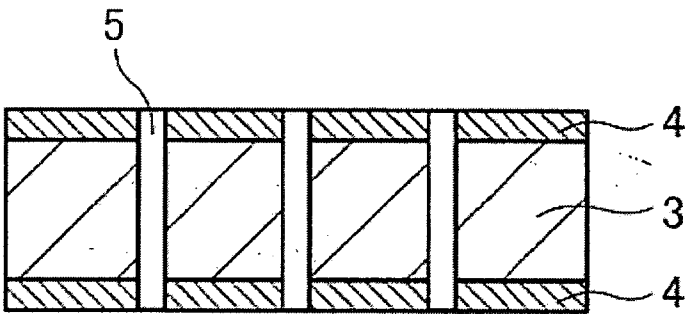


圖 4C

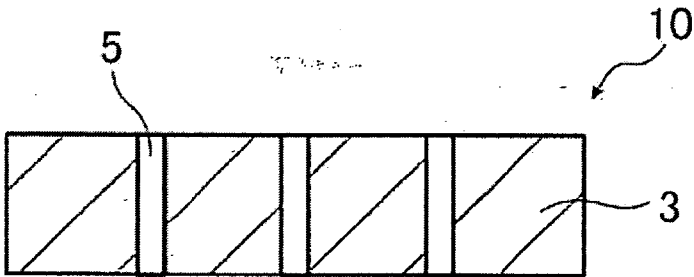


圖 4D

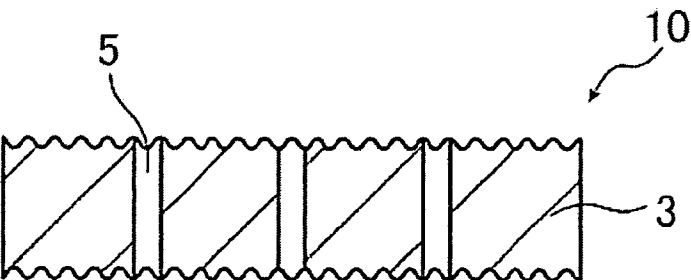


圖 4E