

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7526800号
(P7526800)

(45)発行日 令和6年8月1日(2024.8.1)

(24)登録日 令和6年7月24日(2024.7.24)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 G	11/70	(2013.01)	H 0 1 G	11/70	
H 0 1 G	11/06	(2013.01)	H 0 1 G	11/06	
H 0 1 G	11/68	(2013.01)	H 0 1 G	11/68	
H 0 1 M	4/66	(2006.01)	H 0 1 M	4/66	A
H 0 1 M	10/0566	(2010.01)	H 0 1 M	10/0566	

請求項の数 13 (全27頁)

(21)出願番号 特願2022-545540(P2022-545540)
 (86)(22)出願日 令和3年7月20日(2021.7.20)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2021/027114
 (87)国際公開番号 WO2022/044624
 (87)国際公開日 令和4年3月3日(2022.3.3)
 審査請求日 令和5年2月21日(2023.2.21)
 (31)優先権主張番号 特願2020-141506(P2020-141506)
 (32)優先日 令和2年8月25日(2020.8.25)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74)代理人 100152984
 弁理士 伊東 秀明
 (74)代理人 100148080
 弁理士 三橋 史生
 (72)発明者 澤田 宏和
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地
 富士フイルム株式会社内
 審査官 木下 直哉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 集電体用アルミニウム部材、ならびに、リチウムイオンキャパシタ、電気二重層キャパシタ、半固体電池、固体電池、および、非水電解液を使用する二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウム基材および前記アルミニウム基材上の陽極酸化皮膜を有する集電体用アルミニウム部材であって、
 前記陽極酸化皮膜は、多数の微細孔を有し、
 前記アルミニウム基材の少なくとも一方の表面における、前記陽極酸化皮膜の被覆率が1～80%であり、
 前記陽極酸化皮膜が有する前記微細孔の数密度が600個/μm²以上であり、
 前記陽極酸化皮膜は、前記アルミニウム基材上に複数に分割された島状に存在する集電体用アルミニウム部材。

【請求項2】

アルミニウム基材および前記アルミニウム基材上の陽極酸化皮膜を有する集電体用アルミニウム部材であって、
 前記陽極酸化皮膜は、多数の微細孔を有し、
 前記アルミニウム基材の少なくとも一方の表面における、前記陽極酸化皮膜の被覆率が3～28%であり、
 前記陽極酸化皮膜が有する前記微細孔の数密度が600個/μm²以上である集電体用アルミニウム部材。

【請求項3】

前記微細孔の平均径が1nm～100nmである、請求項1または2に記載の集電体用

アルミニウム部材。

【請求項 4】

前記陽極酸化皮膜の厚みが $1\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の集電体用アルミニウム部材。

【請求項 5】

前記アルミニウム基材が、表面に粒状の金属間化合物を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の集電体用アルミニウム部材。

【請求項 6】

前記粒状の金属間化合物を前記アルミニウム基材の表面が、 $500\text{ 個} / \text{m}^2$ 以上有する、請求項 5 に記載の集電体用アルミニウム部材。

10

【請求項 7】

前記アルミニウム基材の厚さが、 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の集電体用アルミニウム部材。

【請求項 8】

前記集電体用アルミニウム部材が板状である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の集電体用アルミニウム部材。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の集電体用アルミニウム部材を有するリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の集電体用アルミニウム部材を有する電気二重層キャパシタ。

20

【請求項 11】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の集電体用アルミニウム部材を有する半固体電池。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の集電体用アルミニウム部材を有する固体電池。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の集電体用アルミニウム部材を有する、非水電解液を使用する二次電池。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、集電体用アルミニウム部材、ならびに、この集電体用アルミニウム部材を有するリチウムイオンキャパシタ、電気二重層キャパシタ、半固体電池、固体電池、および、非水電解液を使用する二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話等のポータブル機器、ハイブリッド自動車、および、電気自動車等の開発に伴い、その電源としての蓄電デバイス、特に、リチウムイオンキャパシタ、リチウムイオン二次電池、および、電気二重層キャパシタ等の需要が増大している。

40

【0003】

このような蓄電デバイスの正極および/または負極に用いられる電極用集電体（以下、単に「集電体」という。）としては、アルミニウム板を用いることができることが知られている。また、このアルミニウム板からなる集電体の表面に、電極材料として活物質や活性炭などを塗布し、正極または負極の電極として用いることができることも知られている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、厚み方向に複数の貫通孔を有するアルミニウム基材を有するアルミニウム板の製造方法であって、厚さ $5 \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム基材の表面に酸化膜形成処理を施し、酸化膜を形成する酸化膜形成工程と、酸化膜形成工程の後に、電

50

気化学的溶解処理を施し、貫通孔を形成する貫通孔形成工程を有する、アルミニウム板の製造方法が記載されている。

【0005】

特許文献2には、厚み方向に貫通する複数の貫通孔を有するアルミニウム板において、貫通孔の平均開口径が $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ であり、貫通孔の密度が $50\text{個}/\text{mm}^2 \sim 2000\text{個}/\text{mm}^2$ であり、隣接する貫通孔の孔間距離が $300\mu\text{m}$ 以下であるアルミニウム板が記載されている。

【0006】

特許文献3には、表面に平均ピット径： $0.05 \sim 0.10\mu\text{m}$ の範囲内のピットが平均密度： $100 \sim 500\text{個}/\mu\text{m}^2$ で形成されているリチウムイオン二次電池の集電体膜用アルミニウム箔が記載されている。

10

【0007】

特許文献4には、表面に厚さ $5 \sim 1000\text{nm}$ のバリア型の陽極酸化皮膜が形成されているリチウムイオン電池の集電体用アルミニウム箔が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】国際公開第2015/115531号

【文献】国際公開第2016/051976号

【文献】特開2000-113892号公報

【文献】特開2007-250376号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

集電体は、電極材料との密着性が高いこと、および、電極材料との接触抵抗が小さいことが望ましい。電極材料との密着性を向上させるため、特許文献1～3には、アルミニウム板を粗面化することが記載されている。しかしながら、十分な密着効果と接触抵抗の低減とを両立することは困難であった。また、粗面化処理のコストに対して十分な効果が得られず、実用化されることはほとんどなかった。

【0010】

また、特許文献4では、アルミニウム箔の表面に、微細なポアを有する陽極酸化皮膜を形成することで、密着性が向上することが記載されている。しかしながら、陽極酸化皮膜は導電性が劣るため、表面に陽極酸化皮膜を有すると電極材料との接触抵抗が大きくなってしまふという問題があった。

30

【0011】

そこで、本発明は、電極材料との密着性が高く、かつ、電極材料との接触抵抗が小さい集電体用アルミニウム部材、ならびに、リチウムイオンキャパシタ、電気二重層キャパシタ、半固体電池、固体電池、および、非水電解液を使用する二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0012】

本発明は、以下の構成によって課題を解決する。

【0013】

[1] アルミニウム基材およびアルミニウム基材上の陽極酸化皮膜を有する集電体用アルミニウム部材であって、

陽極酸化皮膜は、多数の微細孔を有し、

アルミニウム基材の少なくとも一方の表面における、陽極酸化皮膜の被覆率が $1 \sim 80\%$ であり、

陽極酸化皮膜が有する微細孔の数密度が $600\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以上である集電体用アルミニウム部材。

50

〔 2 〕 陽極酸化皮膜は、アルミニウム基材上に島状に存在する、〔 1 〕に記載の集電体用アルミニウム部材。

〔 3 〕 微細孔の平均径が1 nm ~ 1 0 0 nmである、〔 1 〕または〔 2 〕に記載の集電体用アルミニウム部材。

〔 4 〕 陽極酸化皮膜の厚みが1 nm ~ 3 0 nmである、〔 1 〕 ~ 〔 3 〕のいずれかに記載の集電体用アルミニウム部材。

〔 5 〕 アルミニウム基材が、表面に粒状の金属間化合物を有する、〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれかに記載の集電体用アルミニウム部材。

〔 6 〕 粒状の金属間化合物をアルミニウム基材の表面が、5 0 0 個 / m²以上有する、〔 5 〕に記載の集電体用アルミニウム部材。

10

〔 7 〕 アルミニウム基材の厚さが、5 μm ~ 1 0 0 μmである、〔 1 〕 ~ 〔 6 〕のいずれかに記載の集電体用アルミニウム部材。

〔 8 〕 集電体用アルミニウム部材が板状である、〔 1 〕 ~ 〔 7 〕のいずれかに記載の集電体用アルミニウム部材。

〔 9 〕 〔 1 〕 ~ 〔 8 〕のいずれかに記載の集電体用アルミニウム部材を有するリチウムイオンキャパシタ。

〔 1 0 〕 〔 1 〕 ~ 〔 8 〕のいずれかに記載の集電体用アルミニウム部材を有する電気二重層キャパシタ。

〔 1 1 〕 〔 1 〕 ~ 〔 8 〕のいずれかに記載の集電体用アルミニウム部材を有する半固体電池。

20

〔 1 2 〕 〔 1 〕 ~ 〔 8 〕のいずれかに記載の集電体用アルミニウム部材を有する固体電池。

〔 1 3 〕 〔 1 〕 ~ 〔 8 〕のいずれかに記載の集電体用アルミニウム部材を有する、非水電解液を使用する二次電池。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、電極材料との密着性が高く、かつ、電極材料との接触抵抗が小さい集電体用アルミニウム部材、ならびに、リチウムイオンキャパシタ、電気二重層キャパシタ、半固体電池、固体電池、および、非水電解液を使用する二次電池を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図 1】本発明の集電体用アルミニウム部材の一例を模式的に示す断面図である。

【図 2】図 1 に示す集電体用アルミニウム部材の上面図である。

【図 3】本発明の集電体用アルミニウム部材の他の一例を模式的に示す断面図である。

【図 4】本発明の集電体用アルミニウム部材の好適な製造方法の一例を説明するための模式的な断面図である。

【図 5】本発明の集電体用アルミニウム部材の好適な製造方法の一例を説明するための模式的な断面図である。

【図 6】本発明の集電体用アルミニウム部材の好適な製造方法の一例を説明するための模式的な断面図である。

40

【図 7】本発明の集電体用アルミニウム部材の好適な製造方法の他の一例を説明するための模式的な断面図である。

【図 8】本発明の集電体用アルミニウム部材の好適な製造方法の他の一例を説明するための模式的な断面図である。

【図 9】本発明の集電体用アルミニウム部材の好適な製造方法を実施する製造装置の一例を説明するための概念図である。

【図 1 0】実施例の集電体用アルミニウム部材の S E M 画像である。

【図 1 1】実施例の集電体用アルミニウム部材の S E M 画像の部分拡大図である。

【図 1 2】比較例の集電体用アルミニウム部材の S E M 画像の部分拡大図である。

50

【図 1 3】剥離強度の測定を行う測定装置を模式的に示す図である。

【図 1 4】抵抗の測定を行う装置を模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

【0017】

[集電体用アルミニウム部材]

本発明の集電体用アルミニウム部材は、

アルミニウム基板およびアルミニウム基板上の陽極酸化皮膜を有する集電体用アルミニウム部材であって、

陽極酸化皮膜は、多数の微細孔を有し、

アルミニウム基材の少なくとも一方の表面における、陽極酸化皮膜の被覆率が1～80%であり、

陽極酸化皮膜が有する微細孔の数密度が600個/ μm^2 以上である集電体用アルミニウム部材である。

【0018】

本発明の集電体用アルミニウム部材の構成について、図1および図2を用いて説明する。

【0019】

図1は、本発明の集電体用アルミニウム部材の好適な実施態様の一例を示す模式的な断面図である。図2は、図1に示す集電体用アルミニウム部材の上面図である。なお、図2は、後述する実施例における集電体用アルミニウム部材の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した画像において、アルミニウム基材と陽極酸化皮膜との輪郭線を描いた図である。

図1および図2に示すように、集電体用アルミニウム部材10は、アルミニウム基材1の両主面それぞれに島状に存在する陽極酸化皮膜(以下、島状の陽極酸化皮膜ともいう)14が形成されている。なお、主面とは、板状(シート状)の部材における最大面である。

【0020】

島状の陽極酸化皮膜14は、陽極酸化処理によって形成された、酸化アルミニウム(Al_2O_3)等のアルミニウム酸化物を含有するアルミニウム酸化皮膜である。

【0021】

本発明において、島状の陽極酸化皮膜14は、後述する図11に示す実施例のSEM(走査型電子顕微鏡)画像に示すように、多数の微細孔(ポア)を有している。この微細孔の数密度は600個/ μm^2 以上である。また、陽極酸化皮膜14は、アルミニウム基材1上に島状に存在している。ここで、島状に存在するとは、一様な層ではなく、図2に示すように無数に分割された不定形な構造をいう。陽極酸化皮膜の被覆率が高い場合は、陽極酸化皮膜が無い部分が無数に分割された不定形な構造となる。また、アルミニウム基材1の表面における、島状の陽極酸化皮膜14による被覆率は、1～80%である。

【0022】

本発明の集電体用アルミニウム部材は、集電体として用いられ、表面に活物質(電極材料)を塗布されて蓄電デバイスの正極または負極として用いられる。

【0023】

前述のとおり、集電体は、電極材料との密着性が高いこと、および、電極材料との接触抵抗が小さいことが望まれる。しかしながら、電極材料との密着性を向上させるため、アルミニウム基材の表面を粗面化しても、十分な密着効果が得られず、密着性と低抵抗とを両立することができなかった。

また、アルミニウム基材の表面に、微細なポアを有する陽極酸化皮膜を形成することで

10

20

30

40

50

、密着性を向上することが提案されているが、陽極酸化皮膜は導電性が劣るため、表面に陽極酸化皮膜を有すると電極材料との接触抵抗が大きくなってしまい、密着性と低抵抗とを両立することができなかった。

【0024】

これに対して、本発明の集電体用アルミニウム部材は、アルミニウム基材1上に陽極酸化皮膜14を島状に有する。アルミニウム基材1が、数密度が 600 個/ μm^2 以上の微細孔を有する陽極酸化皮膜14で覆われた部分では、電極材料との密着性を向上できる。一方、アルミニウム基材1が陽極酸化皮膜14で覆われていない部分では、電極材料との接触抵抗を小さくすることができる。アルミニウム基材1の表面における、島状の陽極酸化皮膜14による被覆率を $1\sim 80\%$ とすることで、電極材料との密着性と低抵抗とを両立

10

【0025】

ここで、電極材料との密着性および低抵抗の両立の観点から、アルミニウム基材1の表面における、島状の陽極酸化皮膜14による被覆率は、 $1\sim 65\%$ が好ましく、 $3\sim 50\%$ がより好ましく、 $3\sim 30\%$ がさらに好ましい。

【0026】

なお、アルミニウム基材1の表面における、島状の陽極酸化皮膜14による被覆率は、以下のようにして測定される。

集電体用アルミニウム部材の表面を、SEMを用いて 10000 倍で撮影し、画像解析ソフトで陽極酸化皮膜の部分とアルミニウム基材の部分とを二値化し、陽極酸化皮膜の面積率を求める。画像解析ソフトは一般的なものが使用でき、例えば、ImageJ、イメージファクトリーなどが使用できる。後述する図2は実施例で作製した集電体用アルミニウム部材のSEM写真であり、図2は、ImageJを使用して求めた輪郭線図である。

20

【0027】

なお、集電体用アルミニウム部材が貫通孔を有する場合には、貫通孔を除いた、アルミニウム基材の表面における陽極酸化皮膜の面積率を被覆率とする。

【0028】

また、電極材料との密着性の観点から、陽極酸化皮膜14が有する微細孔の数密度は $600\sim 1100$ 個/ μm^2 が好ましく、 $800\sim 1100$ 個/ μm^2 がより好ましく、 $900\sim 1100$ 個/ μm^2 がさらに好ましい。

30

【0029】

また、電極材料との密着性の観点から、陽極酸化皮膜14が有する微細孔の平均径は、 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ が好ましく、 $10\text{nm}\sim 30\text{nm}$ がより好ましく、 $20\text{nm}\sim 30\text{nm}$ がさらに好ましい。

【0030】

なお、陽極酸化皮膜14が有する微細孔の数密度および平均径は、以下のようにして測定される。

集電体用アルミニウム部材の表面を、SEMを用いて 50000 倍で撮影することで、微細孔の有無を判断できる。微細孔がある場合には、陽極酸化皮膜の面積内に、微細孔が何個あるかを画像解析ソフトで測定し、陽極酸化皮膜の単位面積あたりの個数、つまり陽極酸化皮膜の面積 $1\mu\text{m}^2$ あたりの微細孔の個数を求めることができる。また、平均径は、陽極酸化皮膜の面積内に存在する微細孔の径を測定して平均して求めることができる。

40

【0031】

また、電極材料との接触抵抗を低減する観点から、陽極酸化皮膜14の厚みは、 $1\text{nm}\sim 30\text{nm}$ が好ましく、 $5\text{nm}\sim 30\text{nm}$ がより好ましく、 $10\text{nm}\sim 30\text{nm}$ がさらに好ましい。

【0032】

なお、陽極酸化皮膜14の厚みは、以下のようにして測定される。

SEMで観察試料を 75 度傾斜させて取り付け可能な試料台を使い、集電体用アルミニウム部材の表面を 50000 倍で撮影した写真の、陽極酸化皮膜の部分とアルミニウム基

50

材の部分の境界から、陽極酸化皮膜の厚みを求めることができる。

【0033】

ここで、図1に示す例においては、陽極酸化皮膜14は、アルミニウム基材1の両主面に形成される構成としたが、これに限定はされず、一方の主面のみに形成される構成であってもよい。

【0034】

また、本発明の集電体用アルミニウム部材において、アルミニウム基材の、陽極酸化皮膜で覆われていない部分は、自然酸化皮膜で覆われていてもよい。自然酸化皮膜は、陽極酸化皮膜に比べて、電極材料との接触抵抗が小さい。そのため、アルミニウム基材の、陽極酸化皮膜で覆われていない部分が自然酸化皮膜で覆われた構成でも電極材料との密着性および低抵抗を両立することが可能である。

10

なお、自然酸化皮膜は、基本的に多数の微細孔を有さない。そのため、SEMを用いて微細孔の有無を観察することで、陽極酸化皮膜か自然酸化皮膜かを判断できる。

【0035】

また、電極材料との接触抵抗を低減する観点から、自然酸化皮膜の厚みは、10nm以下が好ましく、1nm~5nmがより好ましく、1nm~3nmがさらに好ましい。

【0036】

本発明の集電体用アルミニウム部材は、貫通孔を有していてもよい。

図3に本発明の集電体用アルミニウム部材の他の一例を模式的に示す断面図を示す。

図3に示す集電体用アルミニウム部材10bは、貫通孔5を有するアルミニウム基材3の両主面それぞれに島状に存在する陽極酸化皮膜14が形成されている。

20

【0037】

貫通孔5は、アルミニウム基材3ならびに陽極酸化皮膜14を厚さ方向に貫通する貫通孔である。

【0038】

集電体用アルミニウム部材が、厚み方向に貫通する複数の貫通孔を有することで、集電体として用いる場合に、リチウムイオンの移動を容易にすることができる。また、多数の貫通孔を有することで、活物質との密着性を向上することができる。

【0039】

貫通孔の平均開口径は、0.1 μ m以上100 μ m未満であることが好ましく、1 μ m超80 μ m以下がより好ましく、3 μ m超40 μ m以下がさらに好ましく、5 μ m以上30 μ m以下が特に好ましい。

30

貫通孔の平均開口径を上記範囲とすることで、集電体用アルミニウム部材に活物質等を塗布する際に抜け等が発生するのを防止でき、また、塗布した活物質との密着性を向上できる。また、集電体用アルミニウム部材が多数の貫通孔を有するものとした場合でも、十分な引張強度を有するものとすることができる。

【0040】

なお、貫通孔の平均開口径は、以下のようにして測定される。

集電体用アルミニウム部材の一方の面から、平行光を照射し、透過式の光学顕微鏡で貫通孔を倍率200倍で撮影する。得られたデータを画像解析ソフトで2値化し、貫通孔部の円相当径の平均値を平均開口径とする。

40

【0041】

また、貫通孔の平均開口率は、0.5%~30%であるのが好ましく、1%~30%がより好ましく、2%~20%がさらに好ましく、3%~10%が特に好ましい。

貫通孔の平均開口率を上記範囲とすることで、集電体用アルミニウム部材に活物質を塗布する際に抜け等が発生するのを防止でき、また、塗布した活物質との密着性を向上できる。また、集電体用アルミニウム部材が多数の貫通孔を有するものとした場合でも、十分な引張強度を有するものとすることができる。

【0042】

なお、貫通孔の平均開口率は、以下のようにして測定される。

50

集電体用アルミニウム部材の一方の面から、平行光を照射し、透過式の光学顕微鏡で貫通孔を倍率200倍で撮影する。得られたデータを画像解析ソフトで2値化し、開口部面積の総和/観察面積×100(%)として算出する。

【0043】

また、集電体用アルミニウム部材は、表面に粗面化を行ってもよい。粗面を有することにより、アルミニウム基材、陽極酸化皮膜部共に、表面積が増加し、活物質層と密着する面積が増加することで、密着性がより向上する。

【0044】

ここで、本発明において、アルミニウム基材は、その表面に、膜中に分散された粒状の金属間化合物を多数有することが好ましい。なお、以下の説明では、粒状の金属間化合物を単に「金属間化合物」ともいう。

10

陽極酸化皮膜は、アルミニウム基材に比べて絶縁性が高い。また、自然酸化皮膜は陽極酸化皮膜に比べ絶縁性は低いものの、アルミニウム金属単体に比べると抵抗が大きい。なお、以下の説明では、陽極酸化皮膜と自然酸化皮膜とをまとめて酸化膜ともいう。これに対して、アルミニウム基材が金属間化合物を有すると、その表面に形成される酸化膜にも金属間化合物が含有される。金属間化合物は、酸化膜において絶縁性を低下させる起点となることがわかった。絶縁性を低下させる起点となる金属間化合物を有することで、酸化膜の絶縁性を低下させて、酸化膜の接触抵抗を低下させることができる。

【0045】

酸化膜の金属間化合物はアルミニウムに対する酸素の元素比率O/Alが2以上4以下であることが好ましい。また、粒状の金属間化合物の数密度は500個/mm²以上であることが好ましい。

20

【0046】

ここで、本発明における金属間化合物とは、アルミニウム元素(Al)と、Fe、Si、Mn、Mg、Ti、B等から選択される少なくとも1種とを含む化合物である。具体的には、金属間化合物としては、Al₃Fe、Al₆Fe、AlFeSi、AlFeMnSi、Mg₂Si、TiB₂が挙げられる。このうち、Alを含む金属間化合物は、Alを含むので、表面にアルミニウムの酸化皮膜が形成される。そのため、Alを含む金属間化合物の表層は酸素元素(O)を含む。

【0047】

なお、本発明の集電体用アルミニウム部材は、金属間化合物表面の酸化膜が、元素比率O/Alが2以上4以下である酸化膜を有する粒状の金属間化合物を500個/mm²以上の密度で有していれば、最表層の酸化膜が元素比率O/Alが2以上4以下以外の粒状の金属間化合物を有していてもよい。すなわち、最表層の酸化膜が元素比率O/Alが2未満、あるいは4超の粒状の金属間化合物を有していてもよい。

30

【0048】

また、酸化膜が酸化アルミニウム(Al₂O₃)を主成分とし、水和物を含有しない場合は、酸化膜の金属間化合物以外の部分における元素比率O/Alは2未満であり、1.3~1.5程度である。

【0049】

集電体用アルミニウム部材の電気抵抗をより低くできる等の観点から、金属間化合物の表層の酸化膜の元素比率O/Alの平均値は、2以上4以下であるのが好ましく、2.5以上3.5以下であるのがさらに好ましい。

40

【0050】

なお、金属間化合物の最表層の元素比率O/Alは、以下のようにして測定する。

金属間化合物は、酸化膜の表面を高分解能走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)で観察した際に、酸化膜の金属間化合物以外の部分と区別して視認することができる。

したがって、まず、高分解能走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)を用いて酸化膜の表面を倍率5000倍で撮影し、得られたSEM写真において、

50

金属間化合物を少なくとも20個抽出する。

次に、抽出した金属間化合物の位置で、最表面から深さ方向に、電界放射型オージェ電子分光分析 (FE - AES) を用いて元素分析を行う。深さ方向の分析は、測定とスパッタリングによる表面削除を繰り返すことで行う。FE - AESによる深さ方向の元素分布の結果から、最表層における元素比率O / Alを求める。

【0051】

集電体用アルミニウム部材の電気抵抗をより低くできる等の観点から、粒状の金属間化合物の密度は、1000個/mm² ~ 300000個/mm²が好ましく、5000個/mm² ~ 200000個/mm²がより好ましい。

【0052】

なお、粒状の金属間化合物の密度は、以下のようにして測定する。

まず、高分解能走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて集電体用アルミニウム部材の表面を真上から倍率5000倍で撮影し、得られたSEM写真の1.2mm x 1.2mmの視野 (5箇所) について、粒状の金属間化合物を抽出する。

次に、FE - AESを用いた元素分析によって抽出した各金属間化合物の元素比率O / Alを求める。元素比率O / Alが2以上4以下の粒状の金属間化合物の数を計数して、視野内の粒状の金属間化合物の数と、視野の面積 (幾何学的面積) とから数密度を算出して、5箇所の視野の平均値を密度として算出する。

【0053】

ここで、粒状の金属間化合物の円相当直径は1μm以下とするのが好ましい。円相当直径が1μm以下の金属間化合物は、集電体用アルミニウム部材の表面に表出しやすい。小さい金属間化合物が集電体用アルミニウム部材の表面に表出すると、金属間化合物の体積に対する表面積が大きくなる。その結果、局所的に水分子が吸着しやすくなると考えられ、酸化された金属間化合物の元素比率O / Alが2以上になりやすい。

【0054】

なお、粒状の金属間化合物の円相当直径は、上述のようにして元素比率O / Alを測定した金属間化合物を少なくとも20個抽出し、画像解析ソフト等で金属間化合物の酸化膜表面における面積を求め、この面積から円相当直径を求めて、これらの平均値を円相当直径として算出する。

【0055】

最表層の酸化膜は、酸化アルミニウム (Al₂O₃) を70質量%以上含むことが好ましく、80質量% ~ 100質量%含むことがより好ましく、90質量% ~ 100質量%含むことがさらに好ましい。

酸化膜中の非水和物の酸化アルミニウム (Al₂O₃) の含有量を70質量%以上とすることで、酸化膜の密度を高くすることができるため、経時によって酸化膜が厚くなることを抑制できる。従って、酸化膜が厚くなって電気抵抗が増加することを抑制できる点で好ましい。

【0056】

なお、酸化膜中の酸化アルミニウム (Al₂O₃) の割合は、以下のように酸化膜の膜密度を測定して算出することができる。

酸化膜の膜密度は、株式会社神戸製鋼所製、高分解能RBS分析装置 HRBS500 (High Resolution Rutherford Backscattering Spectrometry; HR - RBS) を使用して測定する。エネルギー450keVのHe⁺イオンを試料面 (電極用アルミニウム部材の酸化膜の表面) の法線に対し62.5度で試料に入射させ、散乱されたHe⁺イオンを散乱角55度の位置で偏向磁場型エネルギー分析器により検出して面密度を得る。得られた面密度 (atoms/cm²) から質量面密度 (g/cm²) に換算し、この値と透過型電子顕微鏡 (TEM) により測定した膜厚から酸化膜の密度 (g/cm³) を算出する。

アルミニウムの酸化膜は、非水和物の酸化アルミニウム、及び水和物の酸化アルミニウム (1水和物と3水和物が存在) し、それぞれ密度が異なることから、水和物の密度を便

10

20

30

40

50

宜的に 1 水和物と 3 水和物の平均とし、非水和物の密度との加重平均が、上記で求めた密度と考え、そこから非水和物酸化アルミニウムの割合を求める。

【 0 0 5 7 】

集電体用アルミニウム部材の形状は、集電体として用いることができれば、特に制限はないが、板状であることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

< アルミニウム基材 >

集電体用アルミニウム部材の母材となるアルミニウム基材は、特に限定はされず、例えば、JIS規格H4000に記載されている合金番号1N30、3003、1085等の公知のアルミニウム基材を用いることができる。金属間化合物を多く含むアルミニウムを使用すると前述の電気抵抗低減の効果が期待できる。但し、本願はアルミニウム材に限定されない。なお、アルミニウム基材は、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板である。

10

【 0 0 5 9 】

[集電体用アルミニウム部材の製造方法]

次に、本発明の集電体用アルミニウム部材の製造方法について説明する。

本発明の集電体用アルミニウム部材を作製する集電体用アルミニウム部材の製造方法の一例は、

アルミニウム基材の表面に陽極酸化皮膜を形成する電解工程と、

陽極酸化皮膜を部分除去して陽極酸化皮膜を島状にする部分除去工程と、
を有する集電体用アルミニウム部材の製造方法である。

20

【 0 0 6 0 】

また、集電体用アルミニウム部材の製造方法は、アルミニウム基材および陽極酸化皮膜を貫通する貫通孔を形成する貫通孔形成工程を有していてもよい。

また、集電体用アルミニウム部材の製造方法は、アルミニウム基材の表面を粗面化する粗面化工程を有していてもよい。

貫通孔形成工程および/または粗面化工程は、陽極酸化皮膜を形成する電解工程と同時に実施してもよい。

【 0 0 6 1 】

また、部分除去工程の後には、集電体用アルミニウム部材の洗浄および乾燥を行う洗浄乾燥工程を実施するのが好ましい。

30

【 0 0 6 2 】

また、各工程終了後には水洗処理を行う水洗工程および乾燥処理を行う乾燥工程を有するのが好ましい。

【 0 0 6 3 】

以下、図1に示す集電体用アルミニウム部材、および、図3に示す貫通孔を有する集電体用アルミニウム部材を例にして、集電体用アルミニウム部材の製造方法の各工程を図4～図8を用いて説明し、集電体用アルミニウム部材の製造方法の各工程を説明した後に、各工程について詳述する。

【 0 0 6 4 】

図4～図6は、図1に示す集電体用アルミニウム部材の製造方法の好適な実施態様の一例を示す模式的な断面図である。

集電体用アルミニウム部材の製造方法の一例は、図4～図6に示すように、アルミニウム基材1の両方の主面に対して電解処理を施し、一様な陽極酸化皮膜2を形成する電解工程(図4および図5)と、電解工程の後に陽極酸化皮膜を部分除去して島状の陽極酸化皮膜14を形成する部分除去工程(図5および図6)と、を有する製造方法である。

40

【 0 0 6 5 】

図4～図5および図7～図8は、図3に示す集電体用アルミニウム部材の製造方法の好適な実施態様の一例を示す模式的な断面図である。

集電体用アルミニウム部材の製造方法の一例は、図4～図5および図7～図8に示すよ

50

うに、アルミニウム基材 1 の両方の主面に対して電解処理を施し、一様な陽極酸化皮膜 2 を形成する電解工程（図 4 および図 5）と、陽極酸化皮膜 2 およびアルミニウム基材 1 を貫通する貫通孔を形成する貫通孔形成工程（図 5 および図 7）と、陽極酸化皮膜を部分除去して島状の陽極酸化皮膜 1 4 を形成する部分除去工程（図 7 および図 8）と、を有する製造方法である。

【 0 0 6 6 】

〔電解工程〕

電解工程は、アルミニウム基材の表面に一様な陽極酸化皮膜を形成する工程である。

本発明において、陽極酸化皮膜が有する微細孔の数密度が $600 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以上である陽極酸化皮膜を形成するために、硝酸と硫酸とを含有する水溶液を用いて陽極酸化処理を行うことが好ましい。

10

【 0 0 6 7 】

陽極酸化処理の処理方法としては、硝酸と硫酸とを含有する水溶液を用いる以外は、従来公知の陽極酸化処理と同様の処理を施すことができる。陽極酸化処理としては、例えば、特開 2012-216513 号公報の [0 0 6 3] ~ [0 0 7 3] 段落に記載された条件や装置を適宜採用することができる。

【 0 0 6 8 】

本発明においては、陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液濃度 $0.2 \sim 80 \text{ 質量} \%$ 、液温 $5 \sim 70$ 、電流密度 $0.5 \sim 60 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、電圧 $1 \sim 100 \text{ V}$ 、電解時間 $1 \text{ 秒} \sim 20 \text{ 分}$ であるのが適当であり、所望の酸化膜量となるように調整される。

20

【 0 0 6 9 】

また、陽極酸化処理において、アルミニウム基材と対極との間に直流を印加してもよく、交流を印加してもよい。アルミニウム基材に直流を印加する場合においては、電流密度は、 $0.5 \sim 60 \text{ A} / \text{dm}^2$ であるのが好ましく、 $1 \sim 40 \text{ A} / \text{dm}^2$ であるのがより好ましい。連続的に陽極酸化処理を行う場合には、アルミニウム基材に、電解液を介して給電する液給電方式により行うのが好ましい。

【 0 0 7 0 】

〔貫通孔形成工程〕

貫通孔形成工程は、アルミニウム基材に貫通孔を形成する工程である。

30

貫通孔形成工程における貫通孔の形成方法には特に制限はなく、パンチング加工等の機械的な方法、あるいは、電解溶解処理等の電気化学的な方法が利用可能である。平均開口径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 未満の貫通孔を容易に形成できる点で、電解溶解処理による貫通孔の形成方法が好適である。

また、電解溶解処理による貫通孔の形成は、上記電解工程において、陽極酸化処理と同時あるいは順次に実施することができる。

【 0 0 7 1 】

<電解溶解処理>

電解溶解処理は特に限定されず、直流または交流を用い、酸性溶液を電解液に用いることができる。中でも、硝酸を主体とする電解液を用いるのが好ましく、これらの酸に加えて硫酸、リン酸、シュウ酸の少なくとも 1 以上の混酸を用いて電気化学的処理を行うのが更に好ましい。

40

【 0 0 7 2 】

本発明においては、電解液である酸性溶液としては、上記酸のほかに、米国特許第 4,671,859 号、同第 4,661,219 号、同第 4,618,405 号、同第 4,600,482 号、同第 4,566,960 号、同第 4,566,958 号、同第 4,566,959 号、同第 4,416,972 号、同第 4,374,710 号、同第 4,336,113 号、同第 4,184,932 号の各明細書等に記載されている電解液を用いることもできる。

【 0 0 7 3 】

50

酸性溶液の濃度は0.1～2.5質量%であるのが好ましく、0.2～2.0質量%であるのが特に好ましい。また、酸性溶液の液温は20～80であるのが好ましく、30～60であるのがより好ましい。

【0074】

また、上記酸を主体とする水溶液は、濃度1～100g/Lの酸の水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸イオンを有する硝酸化合物または塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の塩酸イオンを有する塩酸化合物、硫酸アルミニウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム等の硫酸イオンを有する硫酸化合物の少なくとも一つを1g/Lから飽和するまでの範囲で添加して使用することができる。

10

また、上記酸を主体とする水溶液には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属が溶解していてもよい。好ましくは、酸の濃度0.1～2質量%の水溶液にアルミニウムイオンが1～100g/Lとなるように、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等を添加した液を用いることが好ましい。

【0075】

電気化学的溶解処理には、主に直流電流が用いられるが、交流電流を使用する場合にはその交流電源波は特に限定されず、サイン波、矩形波、台形波、三角波等が用いられ、中でも、矩形波または台形波が好ましく、台形波が特に好ましい。

【0076】

(硝酸電解)

本発明においては、硝酸を主体とする電解液を用いた電気化学的溶解処理(以下、「硝酸溶解処理」とも略す。)により、容易に、平均開口径が0.1μm以上100μm未満であり、平均開口率が0.5%～30%となる貫通孔を形成することができる。

20

ここで、硝酸溶解処理は、貫通孔形成の溶解ポイントを制御しやすい理由から、直流電流を用い、平均電流密度を1A/dm²以上とし、かつ、電気量を50C/dm²以上とする条件で施す電解処理であるのが好ましい。なお、平均電流密度は100A/dm²以下であるのが好ましく、電気量は10000C/dm²以下であるのが好ましい。

また、硝酸電解における電解液の濃度や温度は特に限定されず、高濃度、例えば、硝酸濃度15～35質量%の硝酸電解液を用いて30～60で電解を行ったり、硝酸濃度0.7～2質量%の硝酸電解液を用いて高温、例えば、80以上で電解を行ったりすることができる。

30

また、上記硝酸電解液に濃度0.1～50質量%の硫酸、シュウ酸、リン酸の少なくとも一つを混ぜた電解液を用いて電解を行うことができる。

【0077】

(粗面化工程)

粗面化工程は、アルミニウム基材に対して電気化学的粗面化処理(以下、「電解粗面化処理」とも略す。)を施し、アルミニウム基材の表面ないし裏面を粗面化する工程である。

電解粗面化処理を施し、アルミニウム基材の表面を粗面化することにより、活物質を含む層との密着性が向上するとともに、表面積が増えることによって接触面積が増えるため、集電体用アルミニウム部材を用いた蓄電デバイスの容量維持率が高くなる。

40

上記電解粗面化処理としては、例えば、特開2012-216513号公報の[0041]～[0050]段落に記載された条件や装置を適宜採用することができる。

【0078】

<硝酸電解>

本発明においては、硝酸を主体とする電解液を用いた電気化学的粗面化処理(以下、「硝酸電解」とも略す。)により、容易に平均開口径0.5μm～100μmの凹部を面積率1%以上で形成することができる。

ここで、硝酸電解は、均一で密度の高い凹部形成が可能となる理由から、交流電流を用い、ピーク電流密度を30A/dm²以上とし、平均電流密度を13A/dm²以上とし、

50

かつ、電気量を 150 C/dm^2 以上とする条件で施す電解処理であるのが好ましい。なお、ピーク電流密度は 100 A/dm^2 以下であるのが好ましく、平均電流密度は 40 A/dm^2 以下であるのが好ましく、電気量は 400 C/dm^2 以下であるのが好ましい。

また、硝酸電解における電解液の濃度や温度は特に限定されず、高濃度、例えば、硝酸濃度 $15\sim 35$ 質量%の硝酸電解液を用いて $30\sim 60$ で電解を行ったり、硝酸濃度 $0.7\sim 2$ 質量%の硝酸電解液を用いて高温、例えば、 80 以上で電解を行ったりすることができる。

【0079】

<塩酸電解>

本発明においては、塩酸を主体とする電解液を用いた電気化学的粗面化処理（以下、「塩酸電解」とも略す。）によっても、平均開口径 $0.05\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ の凹部を面積率 1% 以上で形成することができる。

ここで、塩酸電解においては、均一で密度の高い凹部形成が可能となる理由から、交流電流を用い、ピーク電流密度を 30 A/dm^2 以上とし、平均電流密度を 13 A/dm^2 以上とし、かつ、電気量を 30 C/dm^2 以上とする条件で施す電解処理であるのが好ましい。なお、ピーク電流密度は 100 A/dm^2 以下であるのが好ましく、平均電流密度は 40 A/dm^2 以下であるのが好ましく、電気量は 400 C/dm^2 以下であるのが好ましい。

【0080】

〔部分除去工程〕

部分除去工程は、アルミニウム基材の表面に形成された陽極酸化皮膜を部分除去して陽極酸化皮膜の被覆率を $1\sim 80\%$ にする工程である。

陽極酸化皮膜を部分除去する方法としては特に制限はないが、アルカリ性水溶液を用いた化学的溶解処理（以下、「アルカリエッチング処理」ともいう）によって陽極酸化皮膜を部分除去する方法、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム基材を金属ロールに通過させた後、表面をブラシロールでこすこと（以下、「機械的部分除去処理」ともいう）によって陽極酸化皮膜を部分除去する方法、が例示される。

【0081】

<アルカリエッチング処理>

アルカリエッチング処理は、陽極酸化皮膜をアルカリ性水溶液に接触させることにより、陽極酸化皮膜を部分除去する処理である。

陽極酸化皮膜にアルカリ性水溶液を接触させると、アルカリ性水溶液が陽極酸化皮膜に浸み込んでアルミニウム金属を溶解することで、陽極酸化皮膜を部分的に剥離させることができる。また、陽極酸化皮膜自体も溶解することができる。これにより、島状の陽極酸化皮膜が形成される。また、アルカリエッチング処理は陽極酸化皮膜の微細孔を拡大することもできる。

【0082】

アルカリ性水溶液に用いられるアルカリとしては、例えば、苛性アルカリ、アルカリ金属塩が挙げられる。具体的には、苛性アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）、苛性カリが挙げられる。また、アルカリ金属塩としては、例えば、メタケイ酸ソーダ、ケイ酸ソーダ、メタケイ酸カリ、ケイ酸カリ等のアルカリ金属ケイ酸塩；炭酸ソーダ、炭酸カリ等のアルカリ金属炭酸塩；アルミン酸ソーダ、アルミン酸カリ等のアルカリ金属アルミン酸塩；グルコン酸ソーダ、グルコン酸カリ等のアルカリ金属アルドン酸塩；第二リン酸ソーダ、第二リン酸カリ、第三リン酸ソーダ、第三リン酸カリ等のアルカリ金属リン酸水素塩が挙げられる。中でも、エッチング速度が速い点および安価である点から、苛性アルカリの溶液、および、苛性アルカリとアルカリ金属アルミン酸塩との両者を含む溶液が好ましい。特に、水酸化ナトリウムの水溶液が好ましい。

【0083】

アルカリ性水溶液の濃度は、 $0.1\sim 50$ 質量%であるのが好ましく、 $0.2\sim 10$ 質量%であるのがより好ましい。アルカリ性水溶液中にアルミニウムイオンが溶解している場合には、アルミニウムイオンの濃度は、 $0.01\sim 10$ 質量%であるのが好ましく、 0

10

20

30

40

50

． 1 ～ 3 質量 % であるのがより好ましい。アルカリ溶液の温度は 1 0 ～ 9 0 であるのが好ましい。処理時間は 0 . 5 ～ 3 0 秒であるのが好ましい。

【 0 0 8 4 】

陽極酸化皮膜をアルカリ溶液に接触させる方法としては、例えば、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム基材をアルカリ溶液を入れた槽の中を通過させる方法、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム基材をアルカリ溶液を入れた槽の中に浸せきさせる方法、アルカリ溶液を陽極酸化皮膜の表面に噴きかける方法が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

< 機械的部分除去処理 >

機械的部分除去処理は、機械的に陽極酸化皮膜を部分除去する処理である。

機械的部分除去処理としては、例えば、陽極酸化皮膜を押圧して陽極酸化皮膜に亀裂を生じさせた後、亀裂を起点として、陽極酸化皮膜を部分的に除去する方法が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

陽極酸化皮膜を押圧する方法としては、ロール対の間に陽極酸化皮膜を有するアルミニウム基材を通過させる方法等が挙げられる。その際、複数のロール対を通過させてもよい。また、ロール対としては金属ロールが好ましい。

【 0 0 8 7 】

亀裂が生じた陽極酸化皮膜を部分的に除去する方法としては、回転するブラシロールで表面をこする方法等が挙げられる。

【 0 0 8 8 】

〔 洗浄乾燥工程 〕

洗浄乾燥工程は、陽極酸化皮膜を部分除去したアルミニウム基材の表面を洗浄し、乾燥する工程である。

洗浄乾燥工程においては、水洗、酸洗、水洗の順に洗浄を行うことが好ましい。また、洗浄が終わった後には乾燥工程を行う。

【 0 0 8 9 】

（ 水洗工程 ）

水洗には、純水、井水、水道水等を用いることができる。処理液の次工程への持ち込みを防ぐためにニップ装置を用いてもよい。

【 0 0 9 0 】

（ 酸洗工程 ）

酸洗には、硝酸、硫酸等を用いることができる。処理液の次工程への持ち込みを防ぐためにニップ装置を用いてもよい。硝酸、硫酸による酸洗は、酸洗後に形成される自然酸化皮膜を不動態化しやすいため好ましい。

【 0 0 9 1 】

（ 乾燥工程 ）

乾燥の方法には限定はなく、エアナイフ等により水分を吹き飛ばす方法、加熱による方法等の公知の乾燥方法が適宜利用可能である。また、複数の乾燥方法を行なってもよい。

【 0 0 9 2 】

このような製造方法を実施する製造装置の一例の模式図を図 9 に示す。

図 9 に示す製造装置 5 0 は、長尺なアルミニウム基材 1 を巻き回してなる基材ロール 7 0 から、アルミニウム基材 1 を送り出して、アルミニウム基材 1 を長手方向に搬送しつつ各工程を実施して集電体用アルミニウム部材を作製する製造装置である。すなわち、製造装置 5 0 は、ロールツーロール (R t o R) で各工程を実施して集電体用アルミニウム部材を作製する製造装置である。

【 0 0 9 3 】

製造装置 5 0 は、基材ロール 7 0 を装填される回転軸 5 2 と、電解工程を実施する電解工程部 5 6 と、部分除去工程を実施する部分除去工程部 5 8 と、洗浄乾燥工程を実施する洗浄乾燥工程部 6 0 と、各処理を施されて作製された集電体用アルミニウム部材 1 0 をロール 7 2 状に巻き取る巻取り軸 5 4 とを有する。電解工程部 5 6、部分除去工程部 5 8 お

10

20

30

40

50

よび洗浄乾燥工程部 60 は、アルミニウム基材 1 が回転軸 52 から巻取り軸 54 に搬送される経路上に配置される。

【0094】

製造装置 50 においては、基材ロール 70 からのアルミニウム基材 1 の送り出しと、巻取り軸 54 における集電体用アルミニウム部材 10 の巻き取りとを同期して行なって、長尺なアルミニウム基材 1 を所定の搬送経路で長手方向に搬送しつつ、各工程部において、アルミニウム基材 1 に上述した各処理を行なう。

【0095】

なお、電解工程部 56 の上流側または下流側に、貫通孔形成工程を行う貫通孔形成工程部、および/または、粗面化工程を行う粗面化工程部を有していてもよい。また、電解工程部 56 は、電解工程に加えて、貫通孔形成工程、および/または、粗面化工程を実施してもよい。

10

【0096】

また、製造装置 50 においては、長尺なアルミニウム基材 1 を用いて各工程を R t o R で実施するものとしたが、これに限定されず、枚葉状のアルミニウム基材 1 を用いて各工程を実施してもよい。また、各工程を別の装置で実施してもよい。

【0097】

[集電体]

上述のとおり、本発明の集電体用アルミニウム部材は、蓄電デバイス用集電体（以下、「集電体」ともいう）として利用可能である。

20

集電体は、島状の陽極酸化皮膜を有することにより、電極材料との密着向上と低抵抗を両立可能になるため、内部抵抗の削減に寄与するとともに、長期間、多くの回数の充放電を行った場合でも、電極材料（活物質）と集電体との部分的な剥離を抑制できる。

【0098】

<電極材料（活物質）>

活物質としては特に限定はなく、従来の蓄電デバイスにおいて用いられる公知の活物質が利用可能である。

具体的には、集電体用アルミニウム部材を正極の集電体として用いる場合の、活物質および活物質層に含有していてもよい導電材、結着剤、溶媒等については、特開 2012 - 216513 号公報の [0077] ~ [0088] 段落に記載された材料を適宜採用することができ、その内容は本明細書に参照として取り込まれる。

30

また、集電体用アルミニウム部材を負極の集電体として用いる場合の、活物質については、特開 2012 - 216513 号公報の [0089] 段落に記載された材料を適宜採用することができ、その内容は本明細書に参照として取り込まれる。

【0099】

[正極]

本発明の集電体用アルミニウム部材を集電体として用いた正極は、集電体用アルミニウム部材を正極に用いた正極集電体と、正極集電体の表面に形成される正極活物質を含む層（正極活物質層）とを有する正極である。

ここで、上記正極活物質や、上記正極活物質層に含有していてもよい導電材、結着剤、溶媒等については、特開 2012 - 216513 号公報の [0077] ~ [0088] 段落に記載された材料を適宜採用することができ、その内容は本明細書に参照として取り込まれる。

40

【0100】

[負極]

本発明の集電体用アルミニウム部材を集電体として用いた負極は、集電体用アルミニウム部材を負極に用いた負極集電体と、負極集電体の表面に形成される負極活物質を含む層とを有する負極である。

ここで、上記負極活物質については、特開 2012 - 216513 号公報の [0089] 段落に記載された材料を適宜採用することができ、その内容は本明細書に参照として取

50

り込まれる。

【0101】

〔蓄電デバイス〕

本発明の集電体用アルミニウム部材を集電体として利用する電極は、リチウムイオンバッテリー、リチウムイオンキャパシタ、電気二重層キャパシタ、半固体電池、固体電池、および、非水電解液を使用する二次電池等の蓄電デバイスの正極あるいは負極として用いることができる。

ここで、蓄電デバイス（特に、二次電池）の具体的な構成や適用される用途については、特開2012-216513号公報の〔0090〕～〔0123〕段落に記載された材料や用途を適宜採用することができ、その内容は本明細書に参照として取り込まれる。

10

【0102】

〔電気二重層キャパシタ〕

電気二重層キャパシタは、電気二重層を誘電体とした、対面電極のコンデンサ構造をしたキャパシタである。電気二重層は、固体と液体との間で自発的に生じ、充電によって、電子またはホールが互いに引き合って整列している状態である。電気二重層キャパシタの具体的な構成については、例えば、特開2020-064971号公報等に記載されている。

電気二重層キャパシタの正極および/または負極の集電体として本発明の集電体用アルミニウム部材を用いることができる。

【0103】

20

〔リチウムイオンキャパシタ〕

リチウムイオンキャパシタは、一般的な電気二重層キャパシタの原理を使いながら負極にリチウムイオンをドーブしたものである。リチウムイオンキャパシタの具体的な構成については、例えば、国際公開第2016/084704号等に記載されている。

リチウムイオンキャパシタの正極および/または負極の集電体として本発明の集電体用アルミニウム部材を用いることができる。

【0104】

〔固体電池〕

固体電池は、陽極と陰極間のイオンの伝導を固体の電解質が担う電池である。固体電池の具体的な構成については、例えば、特開2020-123538号公報等に記載されている。

30

固体電池の正極および/または負極の集電体として本発明の集電体用アルミニウム部材を用いることができる。

【0105】

〔半固体電池〕

半固体電池は、陽極と陰極間のイオンの伝導を半固体（ゲル状、粘土状）の電解質が担う電池である。半固体電池の具体的な構成については、米国特許第9484569号等に記載されている。

半固体電池の正極および/または負極の集電体として本発明の集電体用アルミニウム部材を用いることができる。

40

【0106】

〔非水電解液を使用する二次電池〕

非水電解液を使用する二次電池は、陽極と陰極間の電解液として非水形の電解液を使用する二次電池である。非水電解液を使用する二次電池の具体的な構成については、特開2017-068978号公報等に記載されている。

非水電解液を使用する二次電池の正極および/または負極の集電体として本発明の集電体用アルミニウム部材を用いることができる。

【実施例】

【0107】

以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使

50

用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0108】

[集電体用アルミニウム部材の作製]

アルミニウム基材として厚み20 μ mの合金番号1085または1N30のアルミニウム基材を用いて、以下に示す電解処理ならびに部分除去処理または皮膜除去処理のいずれかを実施して集電体用アルミニウム部材である集電体A～集電体Sを作製した。集電体F～集電体Oが本発明の実施例に相当するものである。

【0109】

<電解処理A>

硝酸20g/l、硫酸20g/l含有の水溶液(液温50 $^{\circ}$ C)を用いて、アルミニウム基材を陽極として電解処理を施し、アルミニウム基材の表面に陽極酸化皮膜を形成した。なお、電解処理は直流電源で行った。また、電解処理の条件は、直流電流密度5A/dm²、直流電圧8V、印加時間30秒とした。この電解処理により形成される陽極酸化皮膜は直径1～30nmの微細孔を有する。

【0110】

<電解処理B>

塩酸10g/l含有の水溶液(液温35 $^{\circ}$ C)中で交流電解を行い、表面に粗面を形成した。水洗後、硝酸20g/l、硫酸20g/l含有の水溶液(液温50 $^{\circ}$ C)を用いて、アルミニウム基材を陽極として電解処理を施し、アルミニウム基材の表面に陽極酸化皮膜を形成した。なお、電解処理は直流電源で行った。また、電解処理の条件は、直流電流密度5A/dm²、直流電圧8V、印加時間120秒とした。この電解処理により形成される陽極酸化皮膜は直径1～30nmの微細孔を有する。

【0111】

<電解処理C>

硝酸20g/l、硫酸20g/l含有の水溶液(液温50 $^{\circ}$ C)を用いて、アルミニウム基材を陽極として電解処理を施し、アルミニウム基材の表面に陽極酸化皮膜を形成し、アルミニウム基材を貫通する貫通孔を形成した。なお、電解処理は直流電源で行った。また、電解処理の条件は、直流電流密度5A/dm²、直流電圧8V、印加時間120秒とした。この電解処理により形成される陽極酸化皮膜は直径1～30nmの微細孔を有する。

【0112】

<電解処理D>

硫酸170g/l、Alイオン濃度5%の溶液(液温50 $^{\circ}$ C)を用いて、アルミニウム基材を陽極として電解処理を施し、アルミニウム基材の表面に陽極酸化皮膜を形成した。なお、電解処理は直流電源で行った。また、電解処理の条件は、直流電流密度2.5A/dm²、直流電圧1.5V、印加時間16秒とした。

【0113】

<電解処理E>

硫酸170g/l、Alイオン濃度5%の溶液(液温50 $^{\circ}$ C)を用いて、アルミニウム基材を陽極として電解処理を施し、アルミニウム基材の表面に陽極酸化皮膜を形成した。なお、電解処理は直流電源で行った。また、電解処理の条件は、直流電流密度5A/dm²、直流電圧3V、印加時間27秒とした。なお、電解処理後、部分除去処理を行わない場合は、水洗および乾燥を行った。

【0114】

<電解処理F>

硫酸濃度30%の溶液(液温0 $^{\circ}$ C)を用いて、アルミニウム基材を陽極として電解処理を施し、アルミニウム基材の表面に陽極酸化皮膜を形成した。なお、電解処理は直流電源で行った。また、電解処理の条件は、直流電流密度3A/dm²、直流電圧50V、印加時間30分を2回とした。なお、電解処理後、水洗および乾燥を行った。

10

20

30

40

50

【0115】

<部分除去処理A>

NaOHを75g/l含有する水溶液(液温35)で表面を5秒間洗浄した。その後、水洗、酸洗および水洗を行って乾燥した。

【0116】

<部分除去処理B>

NaOHを75g/l含有する水溶液(液温35)で表面を10秒間洗浄した。その後、水洗、酸洗および水洗を行って乾燥した。

【0117】

<部分除去処理C>

NaOHを75g/l含有する水溶液(液温25)で表面を5秒間洗浄した。その後、水洗、酸洗および水洗を行って乾燥した。

【0118】

<部分除去処理D>

1組の金属ロール(ハードクロムメッキ仕上げ、直径50mm、通過速度10m/s)を通過させた後、表面を回転するブラシロールでこすって陽極酸化皮膜を部分除去した。その後、酸洗、水洗を行って乾燥した。

【0119】

<皮膜除去処理A>

30のリン酸に30分間浸漬して陽極酸化皮膜を除去した。その後、水洗および乾燥した。

【0120】

<皮膜除去処理B>

NaOH5%(50g/l), アルミニウムイオン濃度0.5%(5g/l)の溶液(液温35)中に3秒間浸漬して陽極酸化皮膜を除去した。その後、水洗および乾燥した。

【0121】

各集電体用アルミニウム部材の作製後、上述の方法で陽極酸化皮膜の被覆率、微細孔の数密度、平均径、および、陽極酸化皮膜の厚さを測定した。

各集電体用アルミニウム部材における処理、ならびに、陽極酸化皮膜の被覆率、厚さ、微細孔の数密度および平均径を表1に示す。

また、集電体FのSEM画像を図11に示し、集電体SのSEM画像を図12に示す。比較例である集電体Sの陽極酸化皮膜214は実施例である集電体Fの陽極酸化皮膜14に比べて微細孔が不均質であることがわかる。

【0122】

【表1】

表1

	アルミニウム基材		処理		陽極酸化皮膜				下塗り
	材質	厚み μm			厚み nm	被覆率 %	微細孔の数 密度 個/μm ²	微細孔の 平均径 nm	
集電体A	1085材硬質アルミ	20	無し	無し	-	0	-	-	無し
集電体B	1085材硬質アルミ	20	無し	無し	-	0	-	-	有り
集電体C	1085材硬質アルミ	20	電解処理A	無し	40	100	500	20	無し
集電体D	1085材硬質アルミ	20	電解処理B	無し	40	100	550	15	無し
集電体E	1085材硬質アルミ	20	電解処理C	無し	40	100	500	20	無し
集電体F	1085材硬質アルミ	20	電解処理A	部分除去処理A	15	17	1050	25	無し
集電体G	1085材硬質アルミ	20	電解処理A	部分除去処理B	5	6	900	29	無し
集電体H	1085材硬質アルミ	20	電解処理A	部分除去処理C	25	50	820	24	無し
集電体I	1085材硬質アルミ	20	電解処理A	部分除去処理D	30	78	600	20	無し
集電体J	1085材硬質アルミ	20	電解処理B	部分除去処理A	10	25	880	20	無し
集電体K	1085材硬質アルミ	20	電解処理B	部分除去処理D	30	62	650	16	無し
集電体L	1085材硬質アルミ	20	電解処理C	部分除去処理A	10	28	960	25	無し
集電体M	1N30材硬質アルミ	20	電解処理A	部分除去処理A	10	23	1030	26	無し
集電体N	1N30材硬質アルミ	20	電解処理B	部分除去処理A	10	3	920	27	無し
集電体O	1N30材硬質アルミ	20	電解処理C	部分除去処理A	10	33	780	26	無し
集電体P	1N30材硬質アルミ	20	無し	無し	0	0	-	-	無し
集電体Q	1085材硬質アルミ	20	電解処理F	皮膜除去処理A	0	0	-	-	無し
集電体R	1N30材硬質アルミ	20	電解処理D	皮膜除去処理B	350	100	420	42	無し
集電体S	1N30材硬質アルミ	20	電解処理E	皮膜除去処理B	50	28	500	37	無し

10

20

30

40

50

【 0 1 2 3 】

[実施例 1 ~ 1 0、比較例 1 ~ 9]

作製した集電体用アルミニウム部材（集電体 A ~ 集電体 S）に下記正極用スラリーを塗布して活物質層を形成し、密着性および抵抗を評価した。

【 0 1 2 4 】

< 正極用スラリーの作製 >

正極用スラリーとして下記材料を準備した。

- ・ 正極活物質：やし殻原料の粉末状活性炭（ Y P : (株)クラレ製）
8 8 質量%
- ・ バインダ：アクリル系樹脂（ A Z - 9 1 2 9 : 日本ゼオン（株）製）
3 質量%
- ・ 導電助剤:アセチレンブラック
（デンカブラック：電気化学工業（株）製）
1 5 質量%
- ・ 増粘剤：C M C（ダイセルファインケム(株)製）
1 質量%
- ・ 水
2 2 0 質量%

10

【 0 1 2 5 】

バインダ以外の材料と水を、自公転可変式攪拌機（マゼルスター：クラボウ（株）製）で攪拌した。次に、高速ホモジナイザーで攪拌した。最後にバインダーを添加し、再び自公転可変式攪拌機で攪拌し、正極用スラリーを得た。

【 0 1 2 6 】

< 正極用スラリーの塗布 >

正極用スラリーを集電体用アルミニウム部材の片面に、乾燥後の活性炭質量が $3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ になるように塗布した。塗布乾燥後にカレンダーロールを通すことで表面を平滑化した。以上により、集電体用アルミニウム部材の片面に活物質層を形成した。

20

【 0 1 2 7 】

なお、比較例 2 については、正極用スラリーを塗布する前に、以下のようにして導電性材料の下塗り層を形成した。

【 0 1 2 8 】

< 下塗り層の形成 >

黒鉛材料（バニーハイト：日本黒鉛工業（株）製）をアプリケーションで厚み $3 \mu\text{m}$ になるよう塗布を行い、乾燥温度 100 で 10 分間乾燥し、下塗り層を形成した。

30

【 0 1 2 9 】

[評価]

< 密着性 >

活物質層を形成した集電体用アルミニウム部材について、集電体用アルミニウム部材と活物質層の密着性評価を目的に、剥離試験を実施した。

剥離試験は（株）イマダ製の剥離試験機を使用した。剥離試験は、デジタルフォースゲージ 1 6 2 を縦型試験台に取り付け、 90 度剥離試験用スライドテーブル 1 5 2 上の貼り付け台 1 5 4 に、活物質層側を上にして試料 S を両面テープ 1 5 6 で固定し、活物質層に張り付けた粘着テープ 1 5 8 を引きはがす際の荷重を測定する方法で行った。集電体用アルミニウム部材と活物質層との界面の密着性を評価するため、十分な粘着力を有する幅 25 mm の粘着テープを使用した。評価は、引きはがし中のデジタルフォースゲージ 1 6 2 で測定される荷重の平均値で行った。図 1 3 に剥離試験評価装置の模式図を示す。

40

【 0 1 3 0 】

< 抵抗 >

抵抗評価は、図 1 4 に示すように、活物質層 1 0 6 を形成した各集電体用アルミニウム部材 1 0 を、加圧式導電専用端子 1 0 2 および加圧式絶縁端子 1 0 4 で挟んで、抵抗測定機 1 0 0（日置株式会社製 H I O K I 3 5 4 1）で抵抗を 1 サンプル $N = 7$ で測定した。

初期抵抗評価は、評価前に、D R Y B O X で 24 時間以上保管してから評価を行った。

次に強制経時抵抗評価を行った。各集電体用アルミニウム部材を、温度 30 湿度 80

50

%環境で保管し、2週間後に前述の方法で電極用スラリーの塗布、乾燥を行い抵抗評価を行った。同様に温度30 湿度80%環境で4週間保管後の抵抗評価を行った。

結果を表2に示す。

【0131】

【表2】

表2

		密着性	抵抗		
		剥離強度 (N)	初期 (mΩ)	2週間後 (mΩ)	4週間後 (mΩ)
実施例1	集電体F	11	25	45	60
実施例2	集電体G	9	25	45	60
実施例3	集電体H	13	27	50	65
実施例4	集電体I	9	25	45	60
実施例5	集電体J	13	23	45	60
実施例6	集電体K	13	23	45	60
実施例7	集電体L	12	24	45	60
実施例8	集電体M	9	25	40	50
実施例9	集電体N	13	25	40	50
実施例10	集電体O	12	24	40	50
比較例1	集電体A	5	40	50	70
比較例2	集電体B	7	25	45	60
比較例3	集電体C	13	120	150	190
比較例4	集電体D	16	110	145	180
比較例5	集電体E	13	120	150	185
比較例6	集電体P	5	50	50	65
比較例7	集電体Q	7	40	55	70
比較例8	集電体R	15	150	180	190
比較例9	集電体S	7	45	56	70

10

20

【0132】

表2から本発明の実施例1~10は、比較例1~9に比べて高い密着性と低い抵抗とを両立できることがわかる。

【0133】

比較例1、2、6は表面処理を行っていないため、集電箔の表面が平滑で、活物質層との密着が弱く、剥離強度が小さい。比較例2はカーボン下塗りを行ったことで、活物質層との密着が若干改善しているが十分ではない。比較例7は表面に凹凸が形成されているが、密着を向上できるレベルにはなかった。比較例7は、特許文献3に準じる方法で作製したものであるが、この方法で作製した集電体用アルミニウム部材は表面に凹凸が形成されるが、密着性に関しては陽極酸化皮膜の微細孔の効果には及ばないことを示している。

30

【0134】

比較例3、4、5は表面全面に陽極酸化皮膜が残っている構成である。その表面にはマイクロポア構造があるため、密着性は、表面が平滑な集電箔に比べて優れるが、抵抗が非常に悪くなった。これは特許文献4が示す陽極酸化皮膜を設けた集電体用アルミニウム部材の抵抗が本発明の集電体用アルミニウム部材に及ばないことを意味する。

40

【0135】

比較例8は、SEM観察の結果、微細孔を持つ陽極酸化皮膜が全面に残っているため、剥離強度は高いが比較例3、4、5同様、抵抗が極端に悪い結果であった。比較例9はSEM観察の結果、微細孔を持たない陽極酸化皮膜が表面の約30%を覆っていた。微細孔を持たないため、密着性が低く、抵抗も劣ることが分かった。抵抗が劣る理由は自然酸化皮膜が厚いためと考えられる。

【0136】

本発明の実施例は、各電解処理で形成した表面の陽極酸化皮膜を部分的に除去したことで、アルミニウム基材が露出するため、抵抗を低くすることができる。これ

50

らは表面処理無しの比較例 1、6 に比べても抵抗が小さく良好である。これは表面処理無しのアルミニウム基材の表面にはアルミニウム基材の圧延工程で形成された自然酸化皮膜が存在するため、抵抗が大きくなるものと考えられるが、本発明の実施例では、陽極酸化皮膜を部分除去した後に露出するアルミニウム基材の表面に形成される自然酸化皮膜が非常に薄いため、抵抗を低くできると考えられる。

【0137】

実施例の抵抗は、一般的に活物質層と集電体用アルミニウム部材の間の抵抗を低減する目的で行われる導電性カーボンの下塗りを行った集電箔（比較例 2）と同等のレベルであった。

集電体用アルミニウム部材は高湿保管を行うことで、アルミニウム基材の最表面の自然酸化皮膜が成長し、抵抗が悪化する傾向があるが、本発明の実施例は比較例に比べ高湿保管による抵抗悪化は、同等からそれ以下に抑制できていた。

なお、実施例 7 および 10 は貫通孔を形成しているため、活物質層の一部が孔に入り込み、実施例 1 に対して密着性がやや向上していると考えられる。

【0138】

[実施例 11 ~ 16、比較例 10]

実施例 11 ~ 16 および比較例 10 は、活物質層として半固体電池の正極活物質を使ったものである。実施例 11 ~ 16 にはそれぞれ、集電体 F ~ 集電体 K を用い、比較例 10 には、集電体 A を用いた。

集電体用アルミニウム部材に下記正極用材料を塗布して活物質層を形成し、密着性および抵抗を評価した。

【0139】

< 正極用材料の作製 >

正極用材料として下記材料を準備した。

- ・ 正極活物質：コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ） 99 質量%
- ・ 導電助剤：アセチレンブラック
（デンカブラック：電気化学工業（株）製） 1 質量%

電解液としては、エチレンカーボネートに電解質塩 LiPF_6 を 1.5 mol/kg 添加した電解液を用いた。

【0140】

正極活物質と導電助剤とを混練し、電解液を加え、更に混練することで粘土状の正極用材料を用意した。

【0141】

< 正極用材料の塗布 >

正極用材料を集電体用アルミニウム部材の片面に塗布した。塗布は、長さ 150 mm、幅 70 mm に切った各集電体用アルミニウム部材の上に、長さ 75 mm、幅 50 mm の四角い開口を設けた厚さ 2 mm のステンレス板を載置し、このステンレス板の開口部に活物質を入れ、スキージを使用し、塗布厚が約 2 mm になるように行った。

【0142】

[評価]

< 密着性 >

正極用材料を塗布した集電体用アルミニウム部材を、直径 50 mm のステンレス製の丸棒に、活物質層が外側になるよう巻き付け、巻き戻し、活物質層と集電体用アルミニウム部材との剥離の状況を目視で観察した。

目視上、活物質層と集電体用アルミニウム部材の界面で剥離が起こらなかった場合を A、剥離が起こった場合を B と評価した。

結果を表 3 に示す。

【0143】

10

20

30

40

50

【表 3】

表3

		密着性
		剥離試験
実施例11	集電箔F	A
実施例12	集電箔G	A
実施例13	集電箔H	A
実施例14	集電箔I	A
実施例15	集電箔J	A
実施例16	集電箔K	A
比較例10	集電箔A	B

10

【0144】

表3の結果から、実施例は剥離が発生せず、密着性が高いことがわかる。

【0145】

[実施例17～19、比較例11]

実施例17～19および比較例11は、半固体電池のセルを作製したものである。実施例17～19には、正極として、実施例11～13で作製した正極を用い、比較例11には、正極として、比較例10で作製した正極を用いた。また、負極は以下のようにして作製した。

【0146】

20

<負極の作製>

負極用材料として下記材料を準備した。

・負極活物質：グラファイト

99質量%

・導電助剤：アセチレンブラック

(デンカブラック 電気化学工業(株)製)

1質量%

電解液としては、エチレンカーボネートに電解質塩 LiPF_6 を 1.5 mol/kg 添加した電解液を用いた。

【0147】

負極活物質と導電助剤とを混練し、電解液を加え、更に混練することで粘土状の負極用材料を用意した。

30

【0148】

負極用集電体として厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔(電解銅箔を使用)を準備し、この銅箔の片面にスキージで負極用材料を塗布し厚さ約 2 mm の活物質層を形成して負極を作製した。

【0149】

<半固体電池セルの作製>

タブを溶接したうえで正極と負極を組み合わせパウチに封入し、半固体電池のセルを作製した。

【0150】

[評価]

<内部抵抗増加率および容量維持率>

40

作製した半固体電池セルを用いて、 20°C で 1 mA の定電流で 4.2 V まで充電し、次に 3 V まで放電した。この充放電を 110 回繰り返し、 10 回目と 110 回目の時の容量と内部抵抗を記録し、 10 回目の容量と抵抗をそれぞれ 100% としたときの、 110 回目の内部抵抗増加率、容量維持率を評価した。

結果を表4に示す。

【0151】

50

【表 4】

表4

		内部抵抗 増加率	容量 維持率
実施例17	集電箔F	105%	90%
実施例18	集電箔G	105%	90%
実施例19	集電箔H	115%	90%
比較例11	集電箔A	130%	70%

【0152】

表4から、本発明の実施例は、比較例に比べて、同等以上の容量維持率と内部抵抗増加率であることがわかる。

10

以上より本発明の効果は明らかである。

【符号の説明】

【0153】

- 1 アルミニウム基材
- 2 陽極酸化皮膜
- 3 貫通孔を有するアルミニウム基材
- 4 貫通孔を有する陽極酸化皮膜
- 5 貫通孔
- 10、10b 集電体用アルミニウム部材
- 14 島状の陽極酸化皮膜
- 50 製造装置
- 52 回転軸
- 54 巻取り軸
- 56 電界工程部
- 58 部分除去工程部
- 60 洗浄乾燥工程部
- 70 基材ロール
- 72 ロール
- 100 抵抗測定器
- 102 加圧式導電専用端子
- 104 加圧式絶縁端子
- 106 活物質層
- 150 スライドレール
- 152 スライドテーブル
- 154 貼り付け台
- 156 両面テープ
- 158 粘着テープ
- 160 クランプ
- 162 デジタルフォースゲージ
- 164 引張装置
- 201 アルミニウム基材
- 214 陽極酸化皮膜
- S 評価用サンプル

20

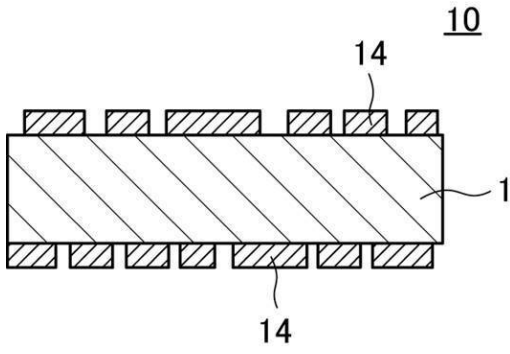
30

40

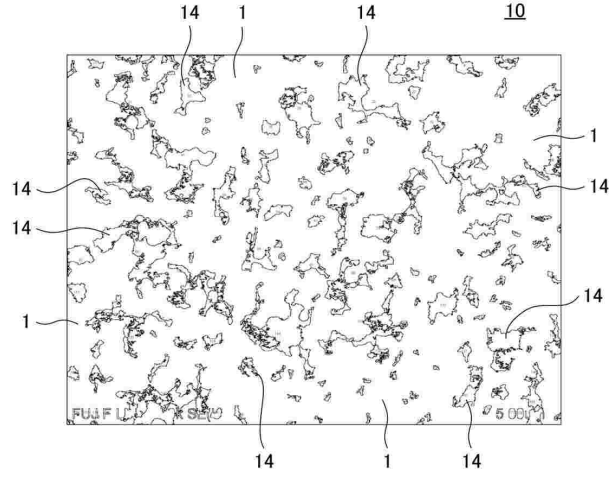
50

【図面】

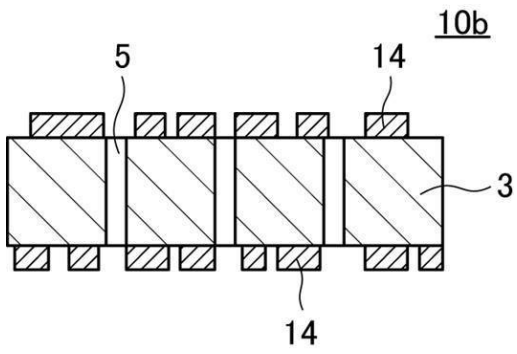
【図 1】



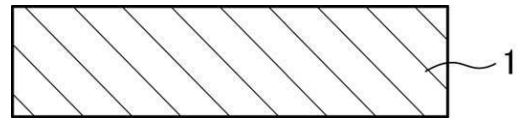
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

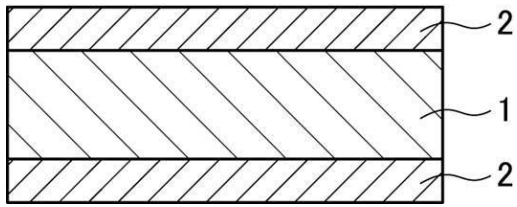
20

30

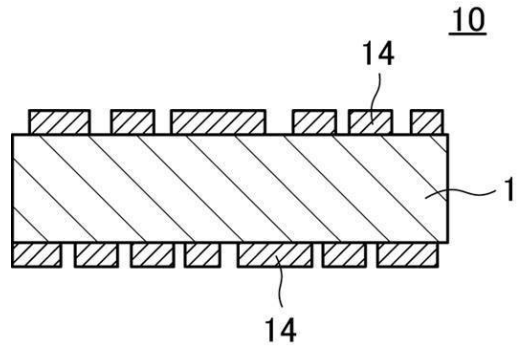
40

50

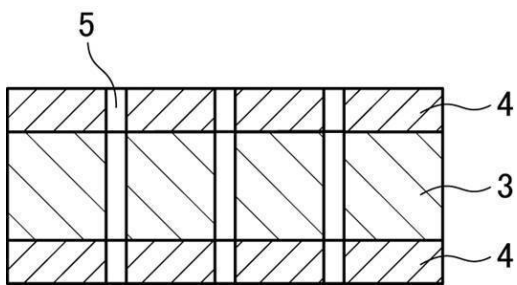
【 図 5 】



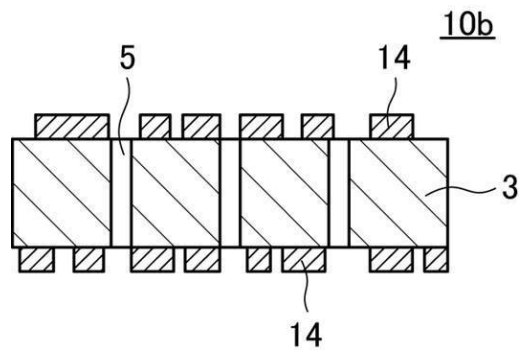
【 図 6 】



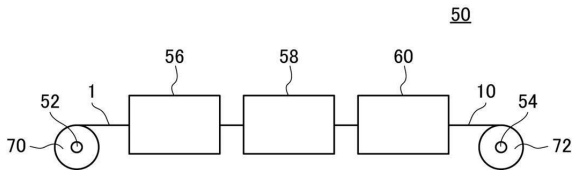
【 図 7 】



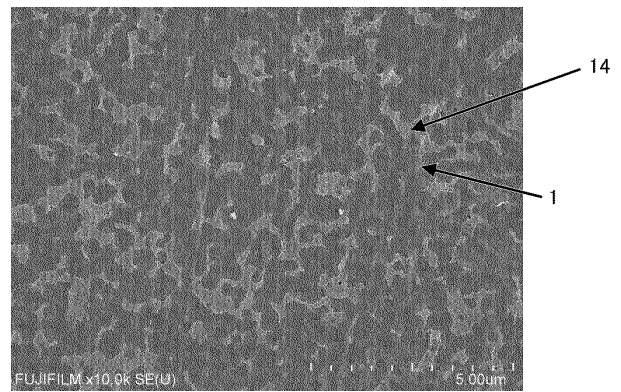
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



10

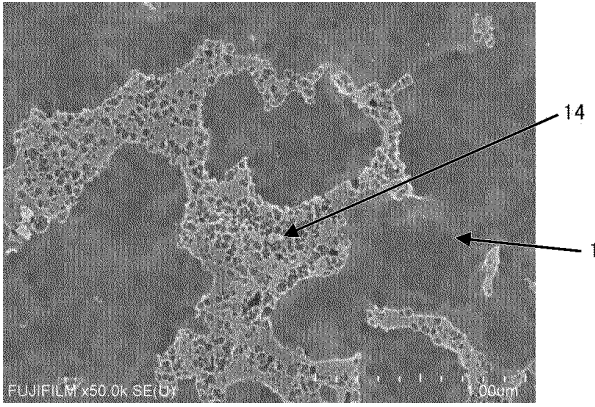
20

30

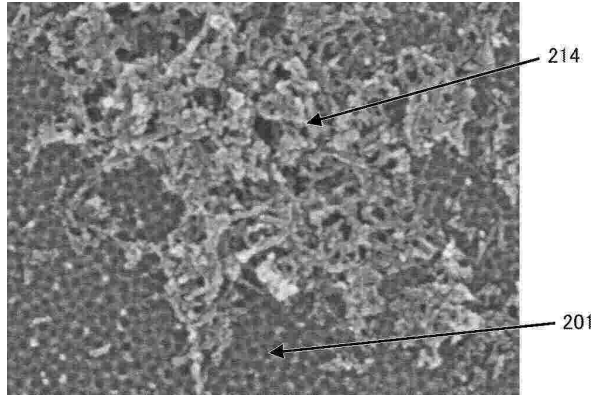
40

50

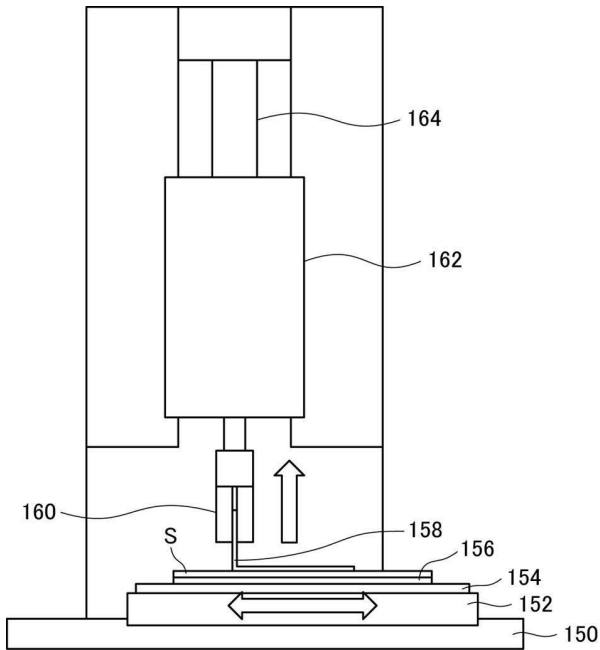
【図 1 1】



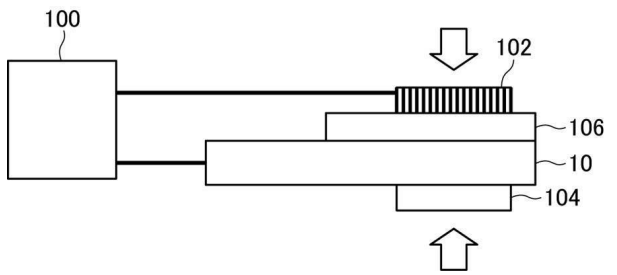
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2012-216513(JP,A)
特開2001-160396(JP,A)
国際公開第2019/016034(WO,A1)
国際公開第2015/115531(WO,A1)
特開2010-100919(JP,A)
特開2015-053240(JP,A)
特開2018-200784(JP,A)
特開2017-220467(JP,A)
特開2019-153542(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01G 11/66 - 11/70
H01G 11/06
H01M 4/66
H01M 10/0566