



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104488118 B

(45)授权公告日 2016.12.14

(21)申请号 201380039312.7

(22)申请日 2013.09.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104488118 A

(43)申请公布日 2015.04.01

(30)优先权数据

2012-213364 2012.09.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.01.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/075811 2013.09.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/050846 JA 2014.04.03

(73)专利权人 东洋铝株式会社

地址 日本国大阪府大阪市中央区久太郎町
三丁目6番8号

(72)发明人 井上英俊 草井宽之 加藤久咏

铃木泰雄 渡边正则

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理

有限公司 11444

代理人 龚敏 王刚

(51)Int.Cl.

H01M 4/66(2006.01)

H01G 11/66(2006.01)

(56)对比文件

US 2009/0212238 A1, 2009.08.27,

JP 特开2006-52435 A, 2006.02.23,

JP 特开2012-169567 A, 2012.09.06,

US 2011/0111290 A1, 2011.05.12,

JP 特开2011-91019 A, 2011.05.06,

CN 102171869 A, 2011.08.31,

审查员 樊金鹏

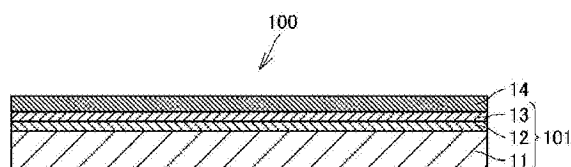
权利要求书1页 说明书14页 附图8页

(54)发明名称

导电构件、电极、二次电池、电容器以及导电
构件和电极的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种在作为构成二次电池、电容器等的电极的集电体等的材料所使用的导电构件中,能抑制电极活性物质层的剥离,且能使电极的电阻降低的导电构件,及具备该导电构件的电极、具备该电极的二次电池及电容器、以及该导电构件及电极的制造方法。导电构件(101)具备铝材(11),从铝材(11)的表面朝向内部形成的、含有硼及氮的至少任一者和铝的钝化层(12)、及在钝化层(12)的表面所形成的导电性类金刚石碳层(13)。电极(100)具备在导电构件(101)的导电性类金刚石碳层(13)的表面所形成的电极活性物质层(14)。



1. 一种导电构件(101), 其具备:

铝材(11),

从所述铝材(11)的表面朝向内部形成的、含有硼及氮的至少任一者和铝的钝化层(12), 以及

在所述钝化层(12)的表面形成的导电性类金刚石碳层(13),

所述钝化层(12)上硼原子或氮原子的浓度从铝材的表面朝向内部减少。

2. 根据权利要求1所述的导电构件(101), 其中,

所述钝化层(12)的厚度为5nm以上200nm以下。

3. 根据权利要求1所述的导电构件(101), 其中,

所述导电性类金刚石碳层(13)的厚度为10nm以上300nm以下。

4. 根据权利要求1所述的导电构件(101), 其中,

所述的导电构件为集电体。

5. 一种电极(100), 其具备:

如权利要求4所述的导电构件(101); 及

在所述导电构件(101)中的所述导电性类金刚石碳层(13)的表面形成的电极活性物质层(14)。

6. 一种电极(100), 其包含权利要求1所述的导电构件(101)。

7. 一种二次电池, 其具备如权利要求5所述的电极(100)。

8. 一种电容器, 其具备权利要求5所述的电极(100)。

9. 一种导电构件(101)的制造方法, 其包括以下工序:

钝化层形成工序: 在产生含有硼离子及氮离子的至少任一者的放电等离子体的空间, 在加热铝材(11)的状态下, 向铝材(11)的表面注入硼离子及氮离子的至少任一者, 从而从所述铝材(11)的表面朝向内部形成含有硼及氮的至少任一者和铝的钝化层(12), 以及

导电性类金刚石碳层形成工序: 在产生含有碳离子的放电等离子体的空间, 在加热所述铝材(11)的状态下, 在形成有所述钝化层(12)的所述铝材(11)的表面形成导电性类金刚石碳层(13)。

10. 根据权利要求9所述的导电构件(101)的制造方法, 其中,

所述钝化层形成工序包括: 将所述铝材(11)配置于所述空间, 在将硼化合物气体及氮化合物气体的至少任一者导入所述空间的状态下, 在所述铝材(11)的至少一面的表面附近产生放电等离子体, 通过向所述铝材(11)施加负的偏压, 从而从所述铝材(11)的表面朝向内部形成所述钝化层(12)。

11. 根据权利要求9所述的导电构件(101)的制造方法, 其中,

所述导电性类金刚石碳层形成工序包括: 将所述铝材(11)配置于所述空间, 在将碳化合物气体导入所述空间的状态下, 通过在所述铝材(11)的至少一面的表面附近产生放电等离子体, 向所述铝材(11)施加负的偏压, 从而在形成有所述钝化层(12)的所述铝材(11)的表面形成所述导电性类金刚石碳层(13)。

12. 一种电极(100)的制造方法, 其包括:

在由如权利要求9所述的制造方法得到的导电构件(101)中的所述导电性类金刚石碳层(13)的表面, 形成电极活性物质层(14)的工序。

导电构件、电极、二次电池、电容器以及导电构件和电极的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通常构成二次电池、电容器等的电极的集电体等的导电构件、具备该导电构件的电极、具备该电极的二次电池和电容器、以及该导电构件及电极的制造方法。特别是上述的二次电池为锂离子电池等的二次电池，电容器为锂离子电容器、双电层电容器、功能性固体电容器。

背景技术

[0002] 近年来，作为高效能的蓄电设备，锂离子电池、双电层电容器等一直以来作为移动电话、电脑、数码相机、汽车的电源被使用。锂离子二次电池中，作为正极材料使用例如在包含铝箔的集电体的表面涂覆包含锂金属氧化物盐、碳微粒、氟类粘合剂的活性物质而成的材料。在双电层电容器中，使用为了构成电极将包含碳的活性物质涂覆在作为集电体的铝箔上而成的材料。

[0003] 铝箔因其表面形成由氧化铝构成的钝化膜而难以受到电解液的影响。该钝化膜由于存在部分空穴（细微缺陷）而具有导电性。另外，铝箔为加工性优异，经济性良好的材料。基于这些情况，铝箔正作为双电层电容器或二次电池的正极和负极的集电体的基材被使用。

[0004] 然而，在使用含有包含 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 等的氟类阴离子的电解质的有机电解液的现有二次电池中，施加电压时，作为构成驱动用电解液的电解质阴离子所使用的 BF_4 、 PF_6 等的F成分，通过作为正极的集电体的铝及具有空穴的钝化膜而反应溶出铝。即，集电体腐蚀。由于集电体的腐蚀而存在电极活性物质层变得容易剥离的问题。

[0005] 作为双电层电容器的用途，涉及储能用途、电源用途这些多方面用途。在储能用途的情况下，因能量密度（Wh/L）较高，即，在集电体形成较厚的电极活性物质层（极化性电极层），从而需要使每单位体积的静电容量增大。另外，作为电源用途，需要使电源密度（W/cm²）增大。而且，双电层电容器的额定电压为从2.5V到3.5V的范围，因此在将双电层电容器用作电源用途的情况时，重要的是双电层电容器的内部电阻小，电力损失小。特别是，内部电阻大时，在以大电流进行放电时起因于内部电阻的IR-drop的值变大，电力损失变大。

[0006] 双电层电容器的内部电阻，由电解液的比电阻、电极活性物质层的固有电阻、集电体与电极活性物质层的接触电阻、集电体本身的电阻构成。在将铝箔作为集电体用于现有的双电层电容器的情况下，认为由在铝箔的表面所形成的氧化铝所构成的自然氧化膜（钝化膜）使集电体的电阻增大。另外，铝箔的表面通过由氧化铝构成的氧化膜（钝化膜）覆盖，从而使作为集电体的铝箔与在铝箔的表面所形成的电极活性物质层（涂覆材料）之间的接触电阻值也变大。其结果，存在作为双电层电容器的内部电阻的ESR（等效串联电阻）变高的问题。

[0007] 上述的接触电阻值变大时，作为集电体使用铝箔的二次电池及双电层电容器中，在充放电时容易产生热。因产生的热而使粘结电极活性物质的粘合剂劣化，从而降低电极

活性物质层与铝箔的表面的密合性。其结果,在二次电池和双电层电容器中,充放电时会出现电极活性物质层剥离的现象。这是影响二次电池及双电层电容器的寿命等的特性的问题。

[0008] 另外,上述的接触电阻值变大时,在双电层电容器中,以大电流进行放电时容量损失变大。因此,特别是电源用途的情况,通过增大包括接触电阻及集电体自身的电阻的内部电阻而产生容量损失。其结果,也会发生放电时间变短的问题。

[0009] 需要说明的是,在日本特开2008-10856号公报(以下,称为专利文献1)中,为了抑制正极的劣化且试图低电阻化,将正极的表背面通过氟化铝被覆。

[0010] 另外,在日本特开平11-162470号公报(专利文献2)中,为了提高与电极活性物质的密合性,将集电体用铝箔的表面粗糙化。

[0011] 在先技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2008-10856号公报

[0014] 专利文献2:日本特开平11-162470号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 然而,在专利文献1中,起因于由在上述的铝箔的表面形成的氧化铝构成的自然氧化膜的电阻值增大的问题还未解决。

[0017] 另外,在在专利文献2中,也不能完全地防止电极活性物质层的剥离。

[0018] 因此,本发明的目的在于提供一种在作为构成二次电池、电容器等的电极的集电体等的材料所使用的导电构件中,能抑制电极活性物质层的剥离,且能使电极的电阻降低的导电构件、具备该导电构件的电极、具备该电极的二次电池和电容器、以及该导电构件及电极的制造方法。

[0019] 用于解决课题的方案

[0020] 根据本发明的导电构件具备铝材;从铝材的表面朝向内部形成的、含有硼及氮的至少任一者和铝的钝化层;以及在钝化层的表面形成的导电性类金刚石碳层。

[0021] 在本发明的导电构件中,钝化层的厚度优选为5nm以上200nm以下。

[0022] 另外,在本发明的导电构件中,导电性类金刚石碳层的厚度优选为10nm以上300nm以下。

[0023] 本发明的导电构件可为集电体。

[0024] 根据本发明的一个方面的电极,具备上述导电构件及在导电构件中的导电性类金刚石碳层的表面所形成的电极活性物质层。

[0025] 根据本发明的另一个方面的电极包含上述导电构件。

[0026] 根据本发明的二次电池具备上述的任意的电极。

[0027] 根据本发明的电容器具备上述的任意的电极。

[0028] 根据本发明的导电构件的制造方法具备以下工序。

[0029] (A)钝化层形成工序:在使含有硼离子及氮离子的至少任一者的放电等离子体产生的空间,在加热铝材的状态下,向铝材的表面注入硼离子及氮离子的至少任一者,从而从

铝材的表面朝向内部形成含有硼及氮的至少任一者和铝的钝化层

[0030] (B)导电性类金刚石碳层形成工序:在使含有碳离子的放电等离子体产生的空间,在加热铝材的状态下,在形成有钝化层的铝材的表面形成导电性类金刚石碳层

[0031] 在本发明的导电构件的制造方法中,钝化层形成工序优选包括:将铝材配置于上述空间,在将硼化合物气体及氮化物气体的至少任一者导入上述空间的状态下,通过在铝材的至少一面的表面附近产生放电等离子体,且向铝材施加负的偏压,从而从铝材的表面朝向内部形成钝化层。

[0032] 另外,在本发明的导电构件的制造方法中,导电性类金刚石碳层形成工序优选包括:将铝材配置于上述的空间,在将碳化合物气体导入上述空间的状态下,通过在铝材的至少一面的表面附近产生放电等离子体,且向铝材施加负的偏压,从而在形成有钝化层的铝材的表面形成导电性类金刚石碳层。

[0033] 根据本发明的电极的制造方法,具备通过上述制造方法而得到的在导电构件中的导电性类金刚石碳层的表面形成电极活性物质层的工序。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明,在作为构成二次电池、电容器等的电极的集电体等的材料使用的导电构件中,可抑制电极活性物质层的剥离,且可使电极的电阻降低。

附图说明

[0036] 图1是表示根据本发明的导电构件的截面的示意性截面图。

[0037] 图2是表示基于由二次离子质谱分析法(SIMS)测定的铝材内的硼原子和/或氮原子的浓度分布,决定含有硼和/或氮的钝化层的厚度的方法的示意图。

[0038] 图3是表示用于制造本发明的导电构件的等离子体处理装置的示意性结构图。

[0039] 图4是表示对于本发明的实施例1中制造的导电构件而言,由二次离子质谱分析法(SIMS)所测定的铝材内的碳、硼及铝的各元素的从表面到深度方向的浓度分布的图。

[0040] 图5是通过场致发射型扫描型电子显微镜(FE-SEM)对本发明的实施例1中所制造的导电构件的横截面进行观察的照片。

[0041] 图6是表示本发明的实施例2中制造的双电层电容器示意性截面图。

[0042] 图7是表示对于本发明的实施例3中所制造的导电构件而言,由二次离子质谱分析法(SIMS)所测定的铝材内的碳、氮及铝的各元素的从表面到深度方向的浓度分布的图。

[0043] 图8是表示在本发明的实施例2、实施例4、比较例2及比较例4中所制造的双电层电容器中所测定的AC阻抗的图。

[0044] 图9是表示在本发明的实施例2、实施例4、比较例2及比较例4中所制造的双电层电容器中,作为测定的放电试验的结果的电压和时间的关系的图。

具体实施方式

[0045] 以下,对本发明的导电构件的实施方式进行说明。

[0046] 本发明的导电构件用于构成二次电池、电容器等的电极的集电体等。上述二次电池为锂离子电池等的二次电池。上述电容器为锂离子电容器、双电层电容器、功能性固体电容器等。功能性固体电容器中,本发明的导电构件用于集电体本身或电极本身。

[0047] 如图1所示,作为本发明的一个实施方式的导电构件101,具备铝材11、从铝材11的表面朝向内部形成,且含有硼及氮的至少任一者和铝的钝化层12、及在钝化层12的表面形成的导电性类金刚石碳层13。作为本发明的一个实施方式的电极100,具备导电构件101、及在导电构件101中的导电性类金刚石碳层13的表面形成的电极活性物质层14。

[0048] 铝材11没有特别限定,通常可使用以集电体用途使用的铝箔。铝材11的纯度越低,特别是铜、铁、或硅的含量越多,在作为锂离子二次电池和双电层电容器的集电体使用铝箔的情况时,因电解质所致在充放电时铝的腐蚀量越多,可能会出现电极的寿命降低,且电池特性大幅降低。因此,铝箔的纯度虽没有限定,但从上述理由考虑为99.0质量%以上,更优选为99.9质量%以上。

[0049] 铝材11的厚度没有限定,优选为10 μ m以上100 μ m以下。铝材11的厚度小于10 μ m的情况时,在铝箔的表面进行粗糙化的工序、或其它的制造工序中可能会发生铝箔的断裂或裂缝。在铝材11的厚度超过100 μ m的情况时,在特性上虽没有问题,但从体积和重量方面考虑,即,不仅是使装入电池时电池本身的尺寸变大的同时变重这样的问题更加显著,且从制造成本的点考虑也不利,即,因使用铝箔的量增加而材料费用变高,从这点考虑不宜。

[0050] 本发明的导电构件101的一个实施方式中,在铝材11的表面仅注入硼离子、仅注入氮离子、或注入硼离子和氮离子,从铝材11的表面朝向内部形成含有铝和硼、铝和氮、或铝、硼和氮的钝化层12。

[0051] 向铝材11的表面注入硼离子的情况时,推测并非是存在于铝材11的表面的全部的铝与硼结合,而是至少一部分的铝与硼结合而形成硼化铝。以下,本说明书中为了方便起见,将通过向铝材11的表面注入硼离子而形成的钝化层12称为硼化铝层。

[0052] 已知硼化铝的结晶形成如石墨那样的层结构,在其层间铝原子以插入后的结构,沿着与作为硼化铝的结晶面的六角形平面平行的轴,显示如金属那样的导电性。另外,虽然根据制法而定,但硼化铝层为不受浓硝酸、浓盐酸侵蚀的具有优异的耐腐蚀性的钝化膜。通过在铝材11的表面形成作为钝化层12的硼化铝层,从而抑制因电解液中的腐蚀而致的集电体的劣化,同时可显著降低与积层于钝化层12的表面的导电性类金刚石碳层13的接触电阻。另外,通过形成亲水性的导电性类金刚石碳层13,从而可改善与电极活性物质层14的粘接力,可抑制电极活性物质层14的剥离。

[0053] 作为钝化层12的硼化铝层,可通过在含有硼离子的放电等离子体中向铝材11施加负的偏压,向铝材11的表面注入硼离子而形成。

[0054] 例如,图2表示通过二次离子质谱分析法(SIMS)测定向铝材11施加20kV的负的脉冲电压而注入硼原子的铝材11的表面的浓度分布的结果的示意图。如图2所示,注入的硼原子的浓度从铝材11的表面朝向内部减少。即对于硼原子的浓度分布而言,形成倾斜分布。若离子注入时的铝材11的温度变高,则注入的硼向铝材11的内部深度扩散,因此与在常温下注入的情况相比,硼化铝层的厚度增加。认为在铝材11的最外表面形成接近于化学计量组成的硼化铝(AlB_2)层,在铝材11的内部生成偏离化学计量组成的硼化铝。因此,根据注入硼离子而定的硼化铝层的厚度是指,注入硼原子的浓度为铝材11的最外表面的浓度的1/2以上的区域。即,如图2所示,作为钝化层12的硼化铝层的厚度t是指,将铝材11的最外表面的硼原子的浓度设为 C_0 时,硼原子的浓度为 $C_0/2=C_1$ 时的深度 D_1 的位置与铝材11的最外表面的位置之间的距离。

[0055] 硼化铝层的厚度,可通过注入的离子的能量,即,向铝材11所施加的负的偏压及铝材11的温度来控制。另外,该厚度也可通过施加上述电压的时间来控制。硼化铝层的厚度优选为5nm以上200nm以下,更优选为10nm以上60nm以下。

[0056] 通常的氮化铝(AlN)在氮化物中对于氧化也是最稳定的材料,但为绝缘性材料。因此,通常的制法,例如在溅射法、CVD法中,虽可形成具有耐腐蚀性的氮化铝层,但难于形成同时具有耐腐蚀性及导电性的氮化铝层。在本发明的导电构件101中,作为钝化层12的氮化铝层,以与形成上述硼化铝层的相同的方式,可通过在含有氮离子的放电等离子体中向铝材11施加负的偏压,向铝材11的表面注入氮离子而形成。来自所注入的氮原子的铝材11的表面的浓度分布,以与图2所示的注入硼离子的情况基本相同的分布,注入的氮原子的浓度从铝材11的表面朝向内部减少。

[0057] 在通过注入氮离子形成氮化铝层中,通过调整注入氮离子的量,可使相对于铝元素的氮元素的比例比化学计量组成更小。通过将氮元素的比例调整至铝元素的50~70%,从而可形成作为电阻率为 $10\ \Omega \cdot \text{cm} \sim 1\text{k}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的低电阻的钝化层12的氮化铝层。以此方式,通过在铝材11的表面形成作为钝化层12的氮化铝层,从而可抑制由于在电解液中的腐蚀所致的集电体的劣化,同时可显著地降低与积层于钝化层12的表面的导电性类金刚石碳层13的接触电阻。因此,可抑制电极活性物质层14的剥离,并且可使电极100的电阻降低。

[0058] 氮化铝层的厚度优选为5nm以上200nm以下,更优选为10nm以上60nm以下。

[0059] 根据上述方法,通过形成由上述硼化铝层或氮化铝层构成的钝化层12,在后工序的导电性类金刚石碳层13的形成工序中,可抑制铝材11的表面的氧化所致的氧化被膜的生成,降低与积层于钝化层12的表面的导电性类金刚石碳层13的接触电阻。

[0060] 另外,在含有硼离子和氮离子的放电等离子体中通过向铝材11施加负的偏压,向铝材11的表面注入硼离子和氮离子,从而可从铝材11的表面朝向内部形成含有硼和氮的钝化层12。另外,通过向铝材11的表面注入氮离子后注入硼离子,从而可形成电阻率更低的钝化层12,可降低与积层于钝化层12的表面的导电性类金刚石碳层13的接触电阻。因此,可抑制电极活性物质层14的剥离,并且可使电极100的电阻更加降低。

[0061] 需要说明的是,在仅注入氮离子或注入硼离子和氮离子,从铝材11的表面朝向内部形成含有铝和氮、或铝、硼和氮的钝化层12的情况下,如图2所示,钝化层12的厚度 t 是指,将在铝材11的最外表面中氮原子的浓度或硼原子和氮原子的浓度设为 C_0 时,氮原子的浓度或硼原子和氮原子的浓度为 $C_0/2=C_1$ 时的深度 D_1 的位置,与铝材11的最外表面的位置之间距离。另外,钝化层12可含有硼、氮以外的其它的元素。作为其它的元素,可举出氧、氟。钝化层12中所含的其它的元素,不影响上述作用效果。

[0062] 导电性类金刚石碳层13的形成,将形成钝化层12后的铝材11加热至 $200 \sim 450^\circ\text{C}$ 的温度,并保持在甲烷气体、乙炔气体等的碳化氢类气体的放电等离子体中,通过向铝材11施加 $500\text{V} \sim 20\text{kV}$,优选为 $1\text{kV} \sim 15\text{kV}$ 的负的脉冲电压,从而可在铝材11的表面形成导电性类金刚石碳层13。即,在放电等离子体中生成的碳离子与自由基堆积于铝材11的表面。通过用碳离子冲击该堆积物从而形成类金刚石碳层。此时,将铝材11的温度保持在小于 200°C 而形成的通常的类金刚石碳层虽显示出非常高地电阻率,但通过将铝材11的温度设为 200°C 以上,从而可形成导电性很高地类金刚石碳层。导电性类金刚石碳层13的电阻率,很大程度上依赖于铝材11的温度,为了形成电阻率为 $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下的导电性类金刚石碳层13,铝材11的温

度优选为300℃以上。另外,将铝材11的温度设为300℃以上所形成的导电性类金刚石碳层13被确认为 sp^2 结合及 sp^3 结合的纳米结晶与无定形碳的混合物。它们的存在比率根据照射离子的能量及铝材11的温度而变化。推测导电性类金刚石碳层13是大小为10~50nm的柱状的碳、纳米墙(sp^2 结合)、纳米金刚石(sp^3 结合)、及无定形碳的混合物。

[0063] 在本发明的导电构件101中的导电性类金刚石碳层13的电阻率优选为 $1m\Omega \cdot cm$ 以上 $1000m\Omega \cdot cm$ 以下,更优选为 $1m\Omega \cdot cm$ 以上 $100m\Omega \cdot cm$ 以下。导电性类金刚石碳层13的厚度没有特别限定,优选为10nm以上300nm以下,更优选为10nm以上100nm以下。导电性类金刚石碳层13的厚度,可通过注入的离子的能量,即向铝材11施加负的偏压及铝材11的温度来控制。另外,该厚度也可通过施加上述电压的时间来控制。根据本发明,在作为通过从铝材11的表面朝向内部的离子注入法而形成的钝化层12的导电性的硼化铝层或氮化铝层的表面,直接使导电性类金刚石碳层13接合,可在降低两者的接触电阻的同时,制造以也具有钝化的导电性类金刚石碳层13所被覆的集电体等的导电构件101。因此,根据本发明,在作为构成二次电池、电容器等的电极的集电体等的材料使用的导电构件101中,可抑制电极活性物质层14的剥离,且可使电极100的电阻降低。需要说明的是,导电性类金刚石碳层13也可含有碳以外的其它元素。作为其它元素,可举出硼、铝、氮、氟、氧。在导电性类金刚石碳层13所含有的其它元素,不影响上述的作用效果。

[0064] 其次,电极活性物质层14作为电极活性物质,通过将活性碳粉末或钴酸锂($LiCoO_2$)、锰酸锂($LiMnO_2$)、高锰酸锂($LiMn_2O_4$)、氧化镍锂($LiNiO_2$)、镍钴酸锂($LiNi_xCo_{(1-x)}O_2$)等的锂过渡金属氧化物制成糊剂涂布于导电构件101的表面,即,涂布于导电性类金刚石碳层13的表面所形成。该糊剂可使用公知的技术制备。例如,将活性碳粉末与、根据需要作为导电助剂的导电性碳粉末、作为粘合剂的纤维素、氟类树脂等在水及有机溶剂中进行混炼而得到。在导电构件101的表面涂布的糊剂膜,通过适当地使其干燥加热而使粘合剂固化,固定而形成电极活性物质层14。

[0065] 为了形成上述的电极活性物质层14,而在导电构件101的表面涂布的糊剂的构成成分的详细说明如下所示。

[0066] 作为构成电极活性物质层14的电极活性物质的活性碳粉末的原料没有特别限定,例如可示例,植物类的木材、棕榈壳、化石燃料类的煤炭、石油重质油、或者将它们热分解后的煤炭、石油类沥青、石油焦炭等。活性碳粉末可将上述原料碳化后进行活化处理而得到。其活化法大致可分为气体活化法和化学药品活化法。然而,本发明中所使用的活性碳粉末的制法不限于上述方法。

[0067] 活性碳粉末的粒径没有特别限定,通常为 $1\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下即可,特别优选为 $2\mu m$ 以上 $6\mu m$ 以下。另外,活性碳粉末的形状没有特别限定,作为形状的种类,主要有粒状活性炭和纤维状活性炭。作为粒状活性炭可举出,破碎炭、颗粒炭、成型炭等,作为纤维状活性炭可举出,毛毡状、纤维状、布状、光纤状等。

[0068] 作为构成电极活性物质层14的电极活性物质的锂过渡金属氧化物也没有特别限定,例如可示例,钴酸锂($LiCoO_2$)、锰酸锂($LiMnO_2$)、高锰酸锂($LiMn_2O_4$)、氧化镍锂($LiNiO_2$)、镍钴酸锂($LiNi_xCo_{(1-x)}O_2$)等的锂过渡金属氧化物。

[0069] 上述电极活性物质的含量没有特别限定,优选为在糊剂中5质量%以上60质量%以下,更优选为15质量%以上50质量%以下即可。另外,电极活性物质可仅含有活性碳粉末

或锂过渡金属氧化物的任一者,也可含有两者。另外,在本发明中作为电极活性物质,不排除使用活性碳粉末及锂过渡金属氧化物以外的电极活性物质。

[0070] 导电助剂没有特别限定,可使用作为具有导电性的碳材料的碳黑、石墨。作为碳黑,例如可举出乙炔黑、科琴黑、热解炭黑等。作为石墨,例如可举出天然石墨、人造石墨等。作为导电助剂,从上述碳黑及石墨中,可1种单独使用,或也可2种以上并用。该导电助剂根据需要添加即可。导电助剂的含量没有特别限定,优选为在糊剂中0.5质量%以上40质量%以下,更优选为1.0质量%以上20质量%以下即可。

[0071] 粘合剂没有特别限定,例如可举出,氟类橡胶、二烯类橡胶、苯乙烯类橡胶、腈橡胶、丙烯酸橡胶、丁基橡胶、聚硫橡胶、氟类树脂、聚烯烃树脂、丙烯酸树脂、腈树脂、聚酯树脂等。粘合剂的含量没有特别限定,优选为在糊剂中0.5质量%以上50质量%以下,更优选为1.0质量%以上30质量%以下即可。

[0072] 作为溶剂没有特别限定,可使用水、有机溶剂。作为有机溶剂的例子可举出,N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、醇类等。溶剂的含量没有特别限定,在糊剂中10质量%以上90质量%以下,更优选为20质量%以上80质量%以下即可。

[0073] 关于糊剂的制造方法,具体的混合方法没有特别限定,例如可举出通过叶片式混合机、球磨机、珠磨机、自转/公转式搅拌机的混合等。

[0074] 根据本发明的一个的实施方式的导电构件101的制造方法,具备以下的工序。

[0075] (A)钝化层形成工序:在产生至少含有硼离子及氮离子的任一者的放电等离子体的空间,在加热铝材11的状态下,向铝材11的表面注入硼离子及氮离子的至少任一者,从而从铝材11的表面朝向内部形成含有硼及氮的至少任一者和铝的钝化层12

[0076] (B)导电性类金刚石碳层形成工序:在产生含有碳离子的放电等离子体的空间,在加热铝材11的状态下,在形成有钝化层12的铝材11的表面形成导电性类金刚石碳层13

[0077] 在本发明的导电构件101的制造方法中,钝化层形成工序优选含有,将铝材11配置于上述空间,在将硼化合物气体及氮化合物气体的至少任一者导入上述空间的状态下,通过在铝材11的至少一面的表面附近使放电等离子体产生,向铝材11施加负的偏压,从而从铝材11的表面朝向内部形成钝化层12。

[0078] 另外,在本发明的导电构件101的制造方法中,导电性类金刚石碳层形成工序优选含有,将铝材11配置于上述的空间,在将碳化合物气体导入上述的空间的状态下,通过在铝材11的至少一面的表面附近使放电等离子体产生,向铝材11施加负的偏压,从而在形成有钝化层12的铝材11的表面形成导电性类金刚石碳层13。

[0079] 根据本发明的电极100的制造方法,具备在通过上述的制造方法而得到的导电构件101中的导电性类金刚石碳层13的表面形成电极活性物质层14的工序。

[0080] 具体而言,本发明的导电构件101的制造方法具备以下工序。

[0081] (i)向进行等离子体处理的空间,搬运铝材11的工序

[0082] (ii)加热铝材11的工序

[0083] (iii)在含有硼离子或/和氮离子的放电等离子体中向铝材11的表面注入硼离子或/和氮离子,而形成含有铝和硼或/和氮的钝化层12的工序

[0084] (iv)在含有碳离子的放电等离子体中,在铝材11的表面形成导电性类金刚石碳层13的工序

[0085] 以下,使用可进行上述(i)~(iv)工序的等离子体处理装置的例子,对本发明的导电构件101的制造方法进行说明。

[0086] 如图3所示,等离子体处理装置200具备真空容器20、真空排气设施22、操作气体导入设施23、等离子体发生设施(含有高频电源26、匹配器27及高频天线24)、偏压施加设施(以下,称为偏压电源)28。真空容器20包括等离子体处理室21,在等离子体处理室21内配置作为被加工材料25的铝材11。在等离子体处理装置200内,与被加工材料25的至少一面相对地配置高频天线24,高频天线24经由匹配器27与高频电源26连接。另外,被加工材料25经由引线29与偏压电源28连接。图3所示的等离子体处理装置,只为一个实施方式,用于制造本发明的导电构件101的装置,不限于图3所示的等离子体处理装置。

[0087] 虽然还根据处理的被加工材料25的面积而定,作为高频天线24,可配置成多个并联或串联地使用U字形的电感耦合型天线、阶梯型天线、或小型的U字形电感耦合型天线。也可使用容量耦合型天线,但在产生高密度等离子体上优选电感耦合型的高频天线。通过将高频天线24以相对于被加工材料25的两面的方式进行配置,从而可在作为被加工材料25的铝材11的两面同时形成作为钝化层12的硼化铝层和/或氮化铝层、或导电性类金刚石碳层13。

[0088] 首先,使用图3对于作为钝化层12的导电性硼化铝层的形成工序进行说明。搬运体系,例如,通过辊对辊方式将作为被加工材料25的铝材11搬运至等离子体处理室21内。等离子体处理室21预先通过真空排气设施22排气至 10^{-3} Pa以下的压力的高真空。通过与被加工材料25相对设置的被加工材料加热设施(未图示),通过将被加工材料25加热至预先规定的温度,例如加热至 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$,从而将气体从被加工材料25充分地排出。在等离子体处理中,因向被加工材料25施加负的脉冲电压,伴随着离子照射的热被施加到被加工材料25上。因此,通过放射温度计等测定被加工材料25的温度,并以该测定的温度为依据来控制被加工材料加热设施,优选将被加工材料25的温度保持在规定温度。

[0089] 其次,通过操作气体导入设施23,将不活泼气体例如氩气导入等离子体处理室21内,设定该气压为规定的压力,向高频天线24供给高频电力并激发放电等离子体。向作为被加工材料25的铝材11施加最大20kV的负的脉冲电压清洗铝材11的表面。

[0090] 此后,为了从铝材11的表面朝向内部形成作为钝化层12的硼化铝层,将 BF_3 、 BCl_3 、 B_2H_6 等的硼化合物气体导入等离子体处理室21内,调整该气压至 $0.1\sim 100\text{Pa}$,优选为 $0.3\sim 30\text{Pa}$ 。此时,可添加氢气、氩气等。通过添加这些气体可得到表面清洗的效果。高频电源26经由匹配器27向高频天线24供给高频电力使其产生放电等离子体。同时,通过偏压电源28经由引线29向作为被加工材料25的铝材11施加负的脉冲电压,从而向铝材11的表面注入硼离子。

[0091] 需要说明的是,作为高频电源26,优选使用 $10\sim 60\text{MHz}$,输出 $300\text{W}\sim 5\text{kW}$ 的高频电源。另外,作为高频电力可使用连续振动的高频电力、或重复频率为 $0.5\sim 10\text{kHz}$ 的间歇振动的高频电力。偏压电源,优选为可施加用于离子注入或被膜形成的输出电压为 $1\sim 20\text{kV}$,脉冲宽度 $1\sim 30\mu\text{s}$ 、重复频率 $0.5\sim 10\text{kHz}$ 的负的脉冲电压的偏压电源。

[0092] 另外,通过与高频电源的重复周期同步地施加负的脉冲电压,可注入高浓度的硼离子。例如,在使用以重复周期为 $500\mu\text{s}$ (2kHz)、振动持续时间 $100\mu\text{s}$ 的方式间歇地脉冲振动的 13.56MHz 的高频电力的情况下,从脉冲振动之后到 $50\mu\text{s}$ 以内通过施加作为偏压的负的脉

冲电压,可以高密度的离子电流的方式注入硼离子。另外,将上述条件适用于形成作为被膜的导电性类金刚石碳层13时,可以被膜形成速度为20nm/分钟成膜。

[0093] 作为钝化层12的氮化铝层的形成,通过导入作为原料气体的氮气(N₂)、氨气(NH₃)等的氮化物气体,从而可以与上述的硼化铝层的形成相同的离子注入条件下实施。氮原子的质量约等于硼原子,因此可认为氮离子的注入深度、氮化铝层的厚度也大致相等。上述硼化铝层及氮化铝层具备优异的耐化学药品性能,可用作具有导电性的钝化膜。

[0094] 其次,对于导电性类金刚石碳层13的形成进行说明。以与上述硼化铝层和氮化铝层的形成几乎相同的方式,可形成导电性类金刚石碳层13。在形成硼化铝层或/和氮化铝层后,接着将作为被加工材料25的铝材11的温度预先加热至200~450℃,将用于形成导电性类金刚石碳层13的原料气体导入等离子体处理室21内,并调整该气压至规定的气压。作为原料气体可使用选自甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、苯、甲苯及环己酮、氯苯等构成的烃类化合物的组中的至少1种作为主要成分的气体。气压为0.1~100Pa,优选为0.3~30Pa。另外,根据需要可添加氢气、氩气等。高频电源26经由匹配器27向高频天线24供给高频电力使放电等离子体产生,同时向作为被加工材料25的铝材11施加负的脉冲高电压而形成导电性类金刚石碳层13。

[0095] 根据以上的制造工序,可制造在铝材11的表面由离子注入而将包含硼化铝层或/和氮化铝层的导电性的钝化层12和导电性类金刚石碳层13积层的导电构件101。另外,通过向导电性类金刚石碳层13中掺入硼、氮的杂质原子,可使电阻率降低约1个位数。在导电性类金刚石碳层13的形成工序的最终阶段,通过添加含有氧和氮的气体,可形成防水角为30°以下的超亲水性的导电性类金刚石碳层13的表面,并可提高与电极活性物质层14的粘接力。

[0096] 通过在以上述方法得到的作为本发明的导电构件101的集电体的表面形成电极活性物质层14,从而可制造二次电池和电容器的电极。为了形成电极活性物质层14,将含有电极活性物质的糊剂涂布于作为导电构件101的集电体的表面。糊剂的构成成分及制造方法如上所述,以下,对糊剂的涂布和干燥的方法进行说明。

[0097] 向集电体涂布糊剂的方法没用特别限制,例如可以通过刮刀法、逆转辊法、气刀法、凹版辊法等将糊剂涂布。另外,作为涂布方法还可采取旋涂法、棒涂法、流涂法、浸涂法等。另外,作为其它的附着方法,可采用挤压法等的方法。

[0098] 向集电体涂布糊剂的涂布量也没用特别限制,干燥除去糊剂中所含的溶剂(或分散介质)后形成的电极活性物质层14的厚度,通常为5μm~1mm左右的量即可。特别是,在制造利用本发明的导电构件101的低电阻特性的电容器的情况时,电极活性物质层14的厚度优选为5~30μm左右。

[0099] 将糊剂涂布于集电体后,优选将糊剂中所含的溶剂成分干燥除去。干燥除去的方法没有特别限定,有自然干燥、通过热干燥等的方法。若考虑干燥效率时,适宜使用真空干燥炉的方法,干燥优选以60~200℃的温度且1~100kPa的低压下进行。

[0100] 如上述所示,通过在作为导电构件101的集电体的表面形成电极活性物质层14,从而可制造二次电池和电容器的电极100。

[0101] 作为二次电池没有特别限定,例如可举出锂离子电池等。作为电容器没有特别限定,例如可举出锂离子电容器、双电层电容器等。本发明的电极100也可适用于现有公知的

任何双电层电容器,例如,也可适用于硬币型、卷绕型、层叠型等的任一形态的双电层电容器。对于这样的双电层电容器,例如,可通过将电极片切割成所期望的大小、形状,在使隔膜介于两极之间的状态下进行积层或卷绕,插入容器后,注入电解液,利用封口板、气门填缝封口来制造。

[0102] 实施例

[0103] 根据以下的实施例,制作了作为本发明的导电构件101的集电体,本发明的电极100,以及具备电极100的双电层电容器。另外,为了进行比较,根据以下的比较例,以蚀刻铝箔准备集电体,制造电极,并制作了具备该电极的双电层电容器。

[0104] (实施例1)

[0105] 实施例1中,准备了铝的含量为99.9质量%,厚度为20 μ m的铝材11(JIS 1085)。将铝材11设置于在绝缘体的支撑座(未图示)所固定的铝制的框架(未图示)上,作为图3所示的被加工材料25,以与一对电感耦合型的高频天线24的大致中央部相对的方式进行安装。其次,通过排气将等离子体处理室21内形成为 10^{-3} Pa以下的压力的高真空。此后,通过将被加工材料25保持在240 $^{\circ}$ C的温度,而使气体从被加工材料25充分地排出。然后,将氩和氢的混合气体导入等离子体处理室21内,调整该气压至0.5Pa的压力,向高频天线24供给700W的高频电力使放电等离子体激励。在该放电等离子体激励状态下,通过向作为被加工材料25的铝材11施加波高值为12kV,重复频率为2kHz,脉冲宽度为5 μ s的负的脉冲电压,从而进行15分钟由离子轰击所致的表面清洗。

[0106] 接着,在将铝材11保持在260 $^{\circ}$ C的温度的状态下,将原料气体替换为三氟化硼和氢的混合气体(流量比率1:1),调整该气压至0.3Pa,将以重复频率为2kHz、振动持续时间为50 μ s的方式间歇地脉冲振动的13.56MHz的高频电力供给高频天线24使放电等离子体激励。在该放电等离子体激励的状态下,通过向铝材11与上述高频电力的脉冲振动同步地施加30分钟波高值为12kV、脉冲宽度为5 μ s的负的脉冲电压,从而形成了作为钝化层12的硼化铝层。

[0107] 图4是表示形成作为钝化层12的硼化铝层后,对于形成如下所述的导电性类金刚石碳层13的导电构件101而言,按照二次离子质谱分析法(SIMS)测定的铝材11内的碳(C)、硼(B)及铝(Al)的各元素的从表面到深度方向的浓度分布的图。碳浓度大致平坦的区域表示导电性类金刚石碳层,距离表面约80nm的深度的位置具有峰的浓度曲线表示硼元素的浓度分布。可认为从导电构件101的表面到硼元素浓度的峰的深度位置的距离为导电性类金刚石碳层的厚度。因此,硼元素浓度的峰的深度位置相当于铝材11的最外表面的位置。从图4中可知,根据图2所示的钝化层的厚度的决定方法,来决定作为钝化层12的硼化铝层的厚度t时,硼化铝层的厚度为约30nm。

[0108] 其次,以如下方式,在钝化层12的上面形成了导电性类金刚石碳层13。将铝材11保持在280 $^{\circ}$ C的温度,将作为原料气体的甲烷、乙炔及氮的混合气体(流量比率2:2:1.5)导入等离子体处理室21内,调整该气压至0.5Pa,将以重复频率为2kHz、振动持续时间为100 μ s间隔地脉冲振动的13.56MHz的高频电力供给高频天线24而使放电等离子体激励。在该放电等离子体激励的状态下,通过向铝材11与高频电力的脉冲振动同步地施加30分钟波高值为12kV、脉冲宽度为5 μ s的负的脉冲电压,从而形成了导电性类金刚石碳层13。以此方式,制作了作为本发明的导电构件101的集电体材料。

[0109] 图5是将得到的导电构件101的横截面通过场致发射扫描型电子显微镜(FE-SEM)

进行观察的照片。如图5所示,可观察含有钝化层12的铝材11(A1)的区域与导电性类金刚石碳层13(DLC)的区域。从照片测定的导电性类金刚石碳层13(DLC)的厚度,在图5的(A)所示的导电构件101的中央部为约60nm,在图5的(B)所示的导电构件101的端部为约100nm。

[0110] 另外,为了测定得到的导电性类金刚石碳层13的电阻率,在大小为5cm×2cm的玻璃基材上,以与上述导电性类金刚石碳层13相同的成膜条件形成了导电性类金刚石碳层。通过4端子法(Mitsubishi Chemical Analytech, Co., Ltd. 制、Loresta-GP)测定得到的导电性类金刚石碳层的电阻率的结果,电阻率为约80mΩ·cm。

[0111] 将得到的导电构件101浸渍于1%氢氟酸溶液中。其结果,即使经过15分钟后,也未观察到由导电构件101的腐蚀所致的气体产生。

[0112] 另外,以如下方式在作为得到的导电构件101的集电体的上面形成了电极活性物质层14。

[0113] 加入作为电极活性物质的磷酸铁锂86质量份、导电助剂7质量份、含有5质量%浓度的粘合剂的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液140质量份并混合。然后,还添加了178质量份的NMP从而制备了含有电极活性物质的糊剂。其次,通过在上述得到的导电构件101的导电性类金刚石碳层13的单面上涂布该糊剂,并使其干燥,从而形成电极活性物质层14,制作了厚度为45μm的电极100。

[0114] 将得到的电极100浸渍于1%氢氟酸溶液中。其结果,即使经过15分钟后,也未观察到由导电构件101的腐蚀所致的气体产生、及电极活性物质层14从导电构件101的剥离。

[0115] (实施例2)

[0116] 加入作为电极活性物质的活性碳粉末91.5质量份、导电助剂4.5质量份、含有20质量%浓度的粘合剂的水溶液23质量份,然后,添加调整至1.2质量%的增稠剂羧甲基纤维素水溶液150质量份并混合,为了调整浓度还添加蒸馏水210质量份,从而制备了含有电极活性物质的糊剂。其次,在以上述方式得到的实施例1的导电构件101的导电性类金刚石碳层13的单面上涂布该糊剂,通过使其干燥,从而形成电极活性物质层14,制作了厚度为45μm的电极100。

[0117] 将得到的电极100冲切成平面面积为8cm×2cm大小的矩形,除去一边的边缘至长3cm的区域的电极活性物质层14,从而制作了具有平面面积为10cm²的电极活性物质层14及平面面积为6cm²的端子部分的长方形的电极。

[0118] 隔着以厚度为30μm、平面面积为6cm×3cm的纤维素形成的隔膜,使得到的2张长方形的电极相对,以层叠膜中电极、隔膜、电极的顺序进行积层。然后,向隔膜注入包含1.5M的TEMA BF₄/PC的电解液1ml并进行热封,从而制作了双电层电容器的薄膜电容。

[0119] 具体而言,如图6所示,构成双电层电容器。一对电极的各电极包含作为导电构件101的集电体及在该集电体上所形成的电极活性物质层14。一对电极之间隔着隔膜16,存在电解液15。电解液15中存在阳离子(+)和阴离子(-)。

[0120] (实施例3)

[0121] 实施例3中,准备了铝的含量为99.9质量%、厚度为20μm的铝材11(JIS 1085)。将铝材11设置于在绝缘体的支撑座(未图示)上所固定的铝制的框架(未图示)上,作为图3所示的被加工材料25,以与一对电感耦合型的高频天线24的大致中央部相对的方式进行安装。其次,通过排气将等离子体处理室21内成为10⁻³Pa以下的压力的高真空。此后,通过将被

加工材料25保持在330~360℃的温度,从而将气体从被加工材料25充分地排出。然后,将氩和氢的混合气体导入等离子体处理室21内,调整该气压至0.5Pa的压力,向高频天线24供给700W的高频电力使放电等离子体激励。在该放电等离子体激励的状态下,通过向作为被加工材料25的铝材11施加波高值为8kV,重复频率为2kHz,脉冲宽度为5μs的负的脉冲电压,从而进行30分钟由离子轰击所致的表面清洗。

[0122] 接着,将铝材11保持在330~360℃的温度的状态下,将原料气体转换为氩、氢和氮的混合气体(流量比率2:3:3),调整该气压至0.3Pa,将以重复频率为2kHz、振动持续时间为50μs的方式间歇地脉冲振动的13.56MHz的高频电力供给高频天线24使放电等离子体激励。在该放电等离子体激励的状态下,通过向铝材11与上述高频电力的脉冲振动同步地施加30分钟波高值为8kV、脉冲宽度为5μs的负的脉冲电压,从而形成了作为钝化层12的氮化铝层。

[0123] 图7是表示在形成作为钝化层12的氮化铝层后,对于形成如下所述的导电性类金刚石碳层13的导电构件101而言,按照二次离子质谱分析法(SIMS)测定的铝材11内的碳(C)、氮(N)及铝(Al)的各元素的从表面到深度方向的浓度分布的图。碳浓度大致平坦的区域表示导电性类金刚石碳层,距离表面约20nm的深度的位置具有峰的浓度曲线表示氮元素的浓度分布。认为从导电构件101的表面到氮元素浓度的峰的深度位置的距离为导电性类金刚石碳层的厚度。因此,氮元素浓度的峰的深度位置相当于铝材11的最外表面的位置。从图7中可知,根据图2所示的钝化层的厚度的决定方法,而决定作为钝化层12的氮化铝层的厚度t时,氮化铝层的厚度为约7nm。

[0124] 其次,以如下方式,在钝化层12上形成了导电性类金刚石碳层13。将铝材11保持在330~360℃的温度,作为原料气体将甲烷、乙炔及氮的混合气体(流量比率2:2:1.5)导入等离子体处理室21内,调整该气压至0.5Pa,并将以重复频率为2kHz、振动持续时间为100μs进行间歇地脉冲振动的13.56MHz的高频电力供给高频天线24而使放电等离子体激励。在该放电等离子体激励的状态下,通过向铝材11与高频电力的脉冲振动同步地施加15分钟波高值为12kV、脉冲宽度为5μs的负的脉冲电压,从而形成了导电性类金刚石碳层13。以此方式,制作了作为本发明的导电构件101的集电体材料。

[0125] 另外,为了测定实施例3中所得到的导电性类金刚石碳层13的电阻率,在大小为5cm×2cm的玻璃基材上以与上述的导电性类金刚石碳层13相同的成膜条件形成了导电性类金刚石碳层。按照4端子法(Mitsubishi Chemical Analytech, Co., Ltd. 制、Loresta-GP)测定得到的导电性类金刚石碳层的电阻率的结果,电阻率约为40mΩ。

[0126] 另外,在作为得到的导电构件101的集电体上,与实施例1相同地形成了电极活性物质层14,并形成了厚度为45μm的电极100。

[0127] 将得到的电极100浸渍于1%氢氟酸溶液中。其结果,即使经过15分钟后,也未观察到由导电构件101的腐蚀所致气体的产生,及电极活性物质层14从导电构件101的剥离。

[0128] (实施例4)

[0129] 使用在实施例3中得到的导电构件101,与实施例2相同地制作了双电层电容器的薄膜电容。

[0130] (比较例1)

[0131] 将在实施例1中准备的铝的含量为99.9质量%、厚度为20μm的铝材11(JIS 1085)浸渍于1%氢氟酸溶液中。其结果,经过2分后产生由铝材的腐蚀所致的气体。

[0132] 另外,将在实施例1中准备的铝的含量为99.9质量%、厚度为20 μm 的铝材11(JIS 1085)单面上,与上述相同地形成了电极活性物质层,并制作了厚度为45 μm 的电极。

[0133] 将得到的电极浸渍于1%氢氟酸溶液中。其结果观察到,经过2分钟后产生由铝材的腐蚀所致的气体,经过5分钟后电极活性物质层从铝材剥离。

[0134] (比较例2)

[0135] 作为集电体,除使用日本蓄电器工业株式会社制的蚀刻铝箔(型号50CK)以外,与实施例2相同地制作了厚度为45 μm 的电极。

[0136] 使用得到的电极,与实施例2相同地制作了双电层电容器的薄膜电容。

[0137] (比较例3)

[0138] 比较例3中,准备了铝的含量为99.9质量%、厚度为20 μm 的铝材11(JIS 1085)。将铝材11设置于在绝缘体的支撑座(未图示)所固定的铝制的框架(未图示)上,作为图3所示的被加工材料25,以与一对电感耦合型的高频天线24的大致中央部相对的方式进行安装。其次,通过排气将等离子体处理室21内形成为 10^{-3}Pa 以下的压力的高真空。此后,通过将加工材料25保持在330~360 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,从而使气体从被加工材料25充分地排出。然后,将氩和氢的混合气体导入等离子体处理室21内,调整该气压至0.5Pa的压力,向高频天线24供给700W的高频电力并使放电等离子体激励。在该放电等离子体激励状态下,通过向作为被加工材料25的铝材11施加波高值为8kV、重复频率为2kHz、脉冲宽度为5 μs 的负的脉冲电压,从而进行30分钟由离子轰击所致的表面清洗。

[0139] 接着,如下所述在铝材11上形成了导电性类金刚石碳层13。将铝材11保持在330~360 $^{\circ}\text{C}$ 的温度的状态下,将作为原料气体的甲烷、乙炔及氮的混合气体(流量比率2:2:1.5)导入等离子体处理室21内,调整该气压至0.5Pa,将以重复频率为2kHz、振动持续时间为100 μs 的方式间歇地脉冲振动的13.56MHz的高频电力供给高频天线24而使放电等离子体激励。在该放电等离子体激励状态下,通过向铝材11与高频电力的脉冲振动同步地施加10分钟波高值为12kV、脉冲宽度为5 μs 的负的脉冲电压,从而形成了导电性类金刚石碳层13。以此方式,在铝材11的表面制作了作为形成有导电性类金刚石碳层13的导电构件的集电体材料。其相当于从本发明的导电构件的构成中未形成钝化层12的构件。另外,在作为得到的导电构件的集电体上,与实施例1相同地形成了电极活性物质层14,并作了厚度为45 μm 的电极。

[0140] 将得到的电极浸渍于1%氢氟酸溶液中。其结果发现,经过5分钟后,产生由铝材的腐蚀所致的气体,经过10分钟后,电极活性物质层从铝材剥离。

[0141] (比较例4)

[0142] 使用在比较例3中得到的导电构件,与实施例2相同地制作了双电层电容器的薄膜电容。

[0143] 对所制作的实施例2、实施例4、比较例2及比较例4的双电层电容器的各薄膜电容,以10mV_{0-P}的施加电压测定了120mHz~20kHz的频率区域的AC阻抗。得到的结果如图8所示。从图8可知,相对于在比较例2的双电层电容器的薄膜电容中产生电极电阻成分的半圆,而在实施例2的双电层电容器的薄膜电容中未看到电极电阻成分的半圆。从这个结果可以说明,实施例2的双电层电容器的薄膜电容比较例2的双电层电容器的薄膜电容更加低电阻。另外,实施例4与比较例4相比,虽然都含有导电性类金刚石碳的层而低电阻,但在实施

例4中通过在作为钝化层12的导电性的氮化铝层的表面直接使导电性类金刚石碳层13接合,两者的接触电阻降低,因此电阻变得更低。

[0144] 另外,对所制作的实施例2、实施例4、比较例2及比较例4的双电层电容器的各薄膜电容,以1~2.5V的电压范围进行了充放电试验。设想电源用途,以50mA/cm²的电流密度进行放电。该结果如图9所示。从图9可知,实施例2、实施例4及比较例4的双电层电容器的薄膜电容的IR-drop与比较例2的双电层电容器的薄膜电容相比非常小。从这个结果可知,实施例2、实施例4及比较例4的双电层电容器的薄膜电容为低电阻。另外,从图9可知,实施例2的双电层电容器的薄膜电容的放电时间与比较例2的双电层电容器的薄膜电容相比变长。另外,从图9计算的实施例2、实施例4、比较例2及比较例4的各双电层电容器的电阻值的结果示于表1中。

[0145] [表1]

	电阻[Ω]
实施例2(B注入)	0.55
比较例2(蚀刻箔)	0.85
实施例4(N注入)	0.57
比较例4(未注入)	0.61

[0146] 可以知晓的是,本次公开的实施方式和实施例在各方面均为例示,并不具有限制性。本发明的范围,并非以上的实施方式和实施例,而是通过权利要求所示的范围为准,并含有和权利要求等同的意义以及在范围内的所有的修改和变形。

[0147] 产业上利用的可能性

[0148] 在作为构成二次电池、电容器等的电极的集电体等的材料所使用的导电构件中,可抑制电极活性物质的剥离,并可使电极的电阻降低。

[0149] [符号的说明]

[0150] 11:铝材、12:钝化层、13:导电性类金刚石碳层、14:电极活性物质层、15:电解液、16:隔膜、100:电极、101:导电构件。

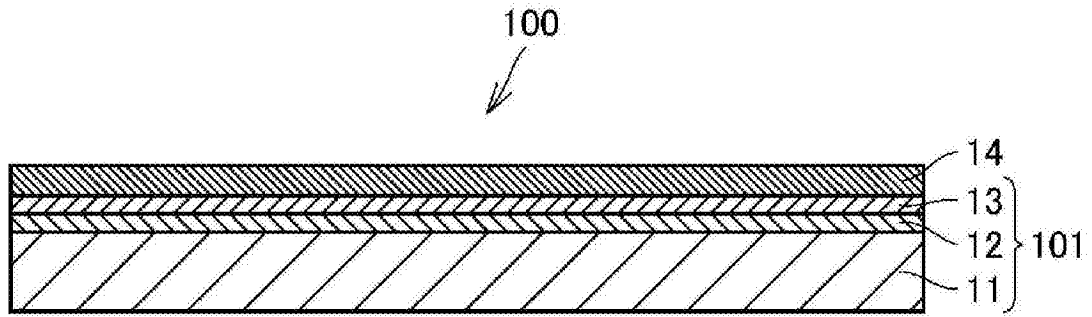


图1

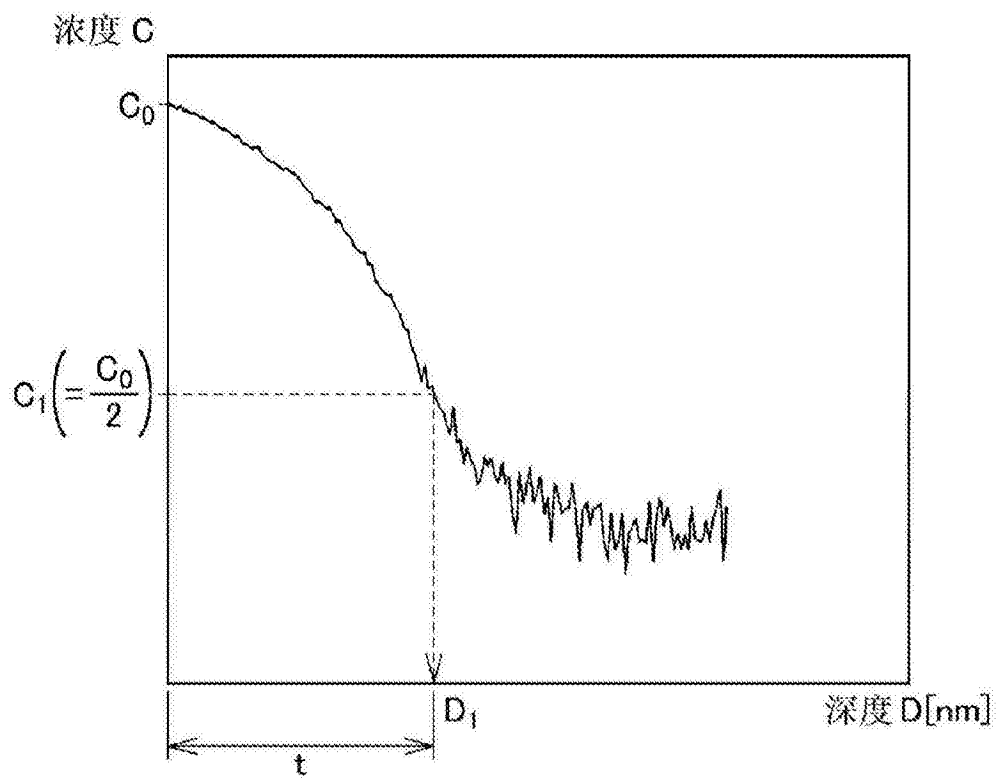


图2

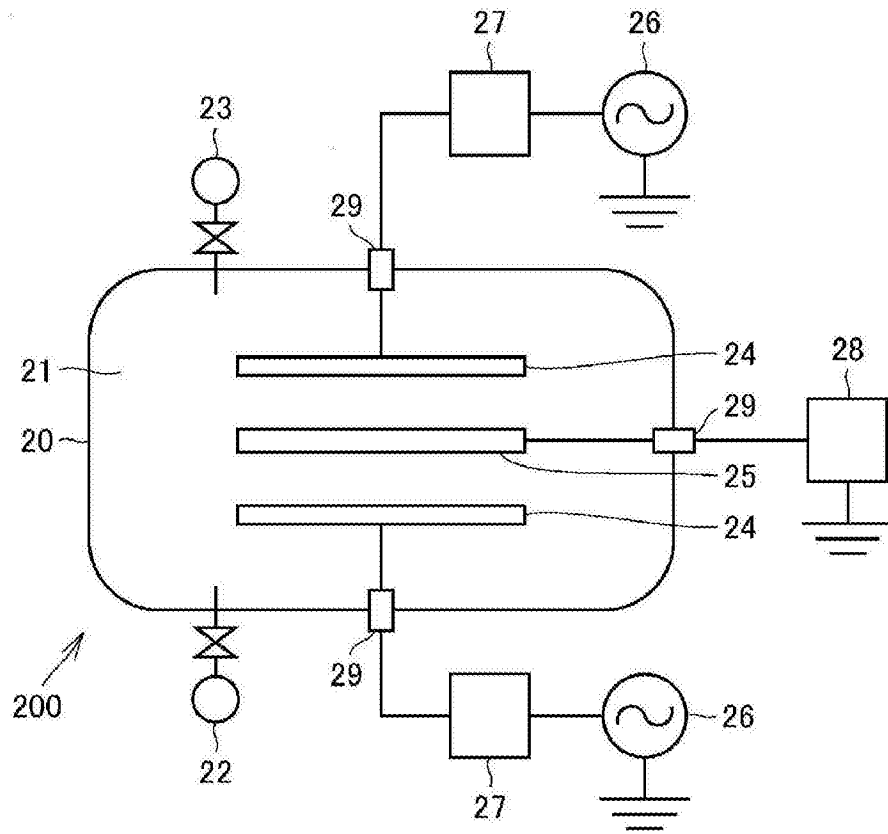


图3

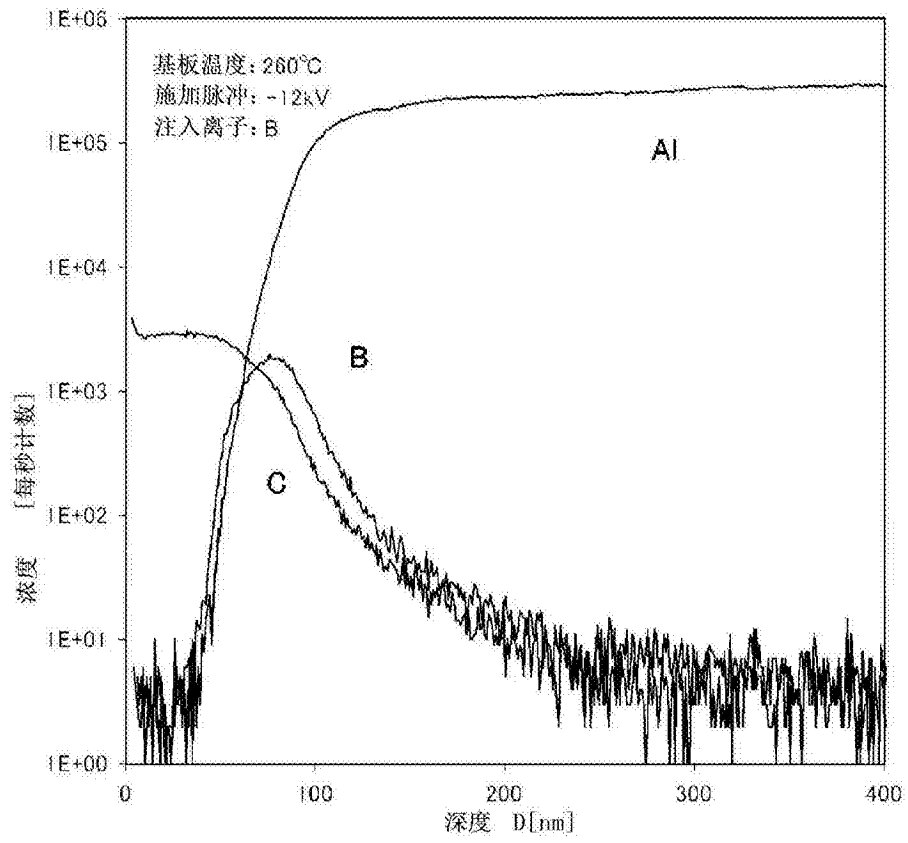
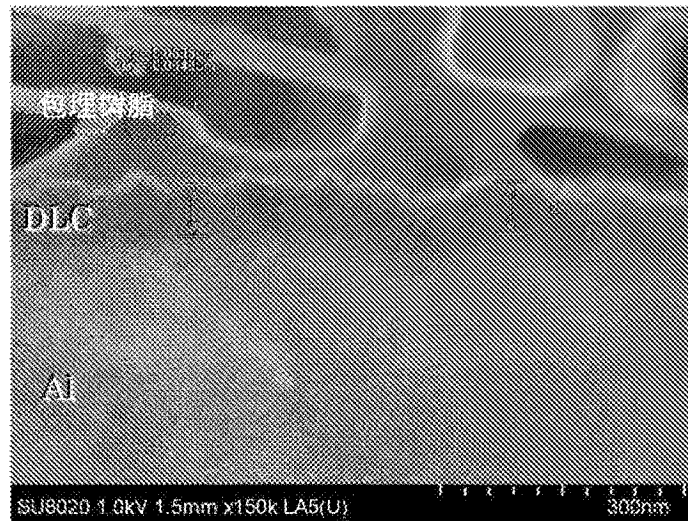


图4

(A)中央部



(B)边缘部

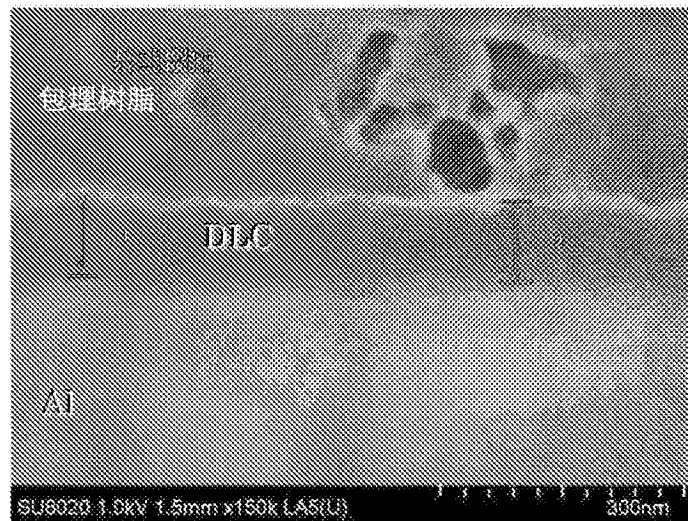


图5

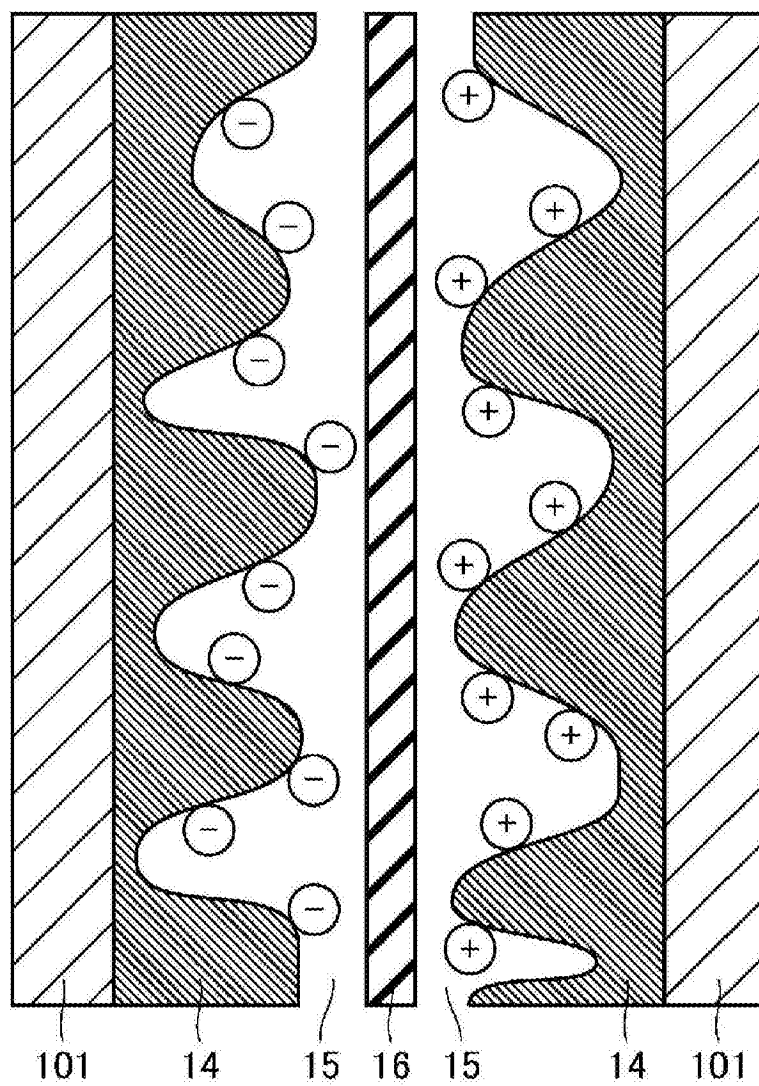


图6

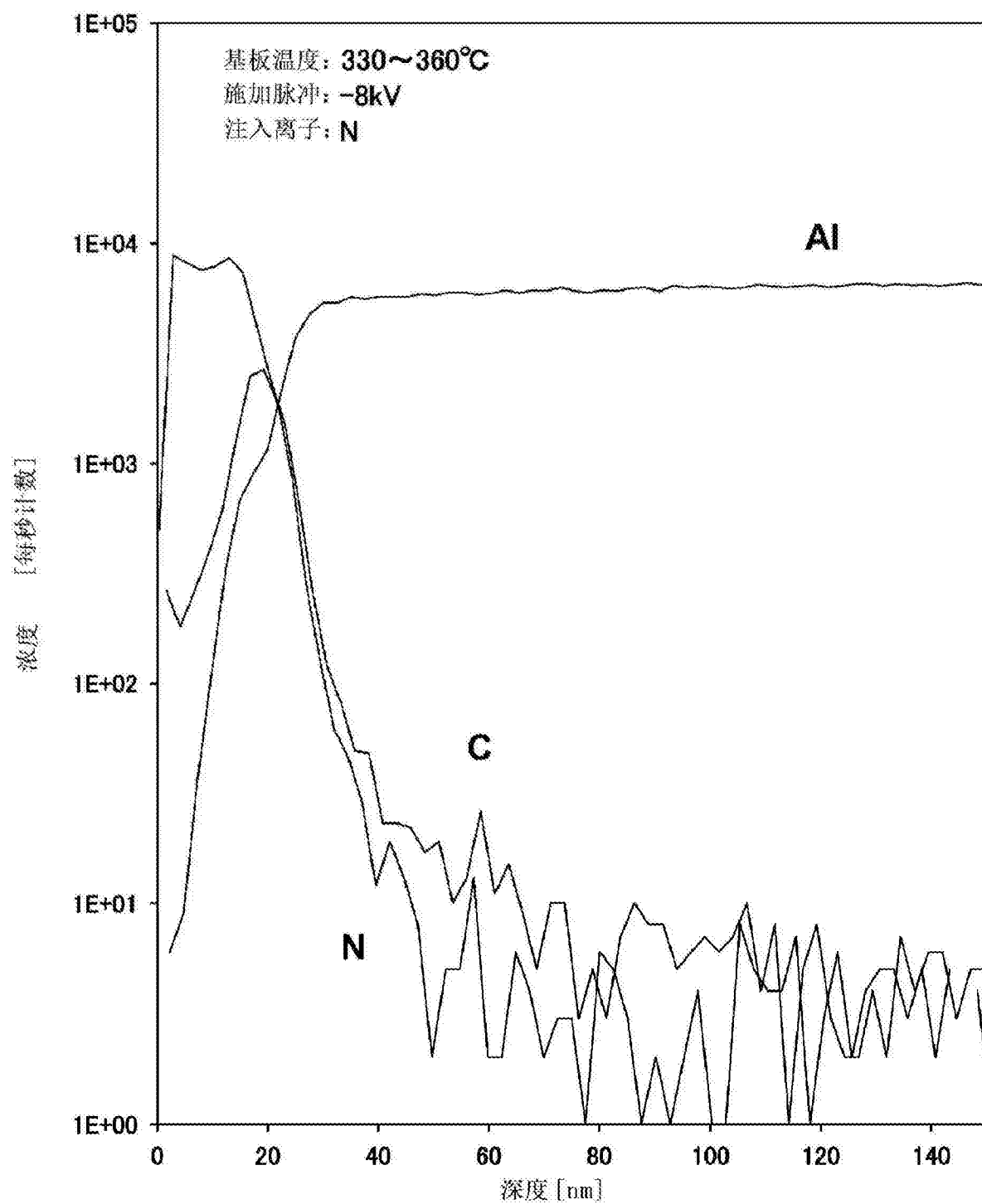


图7

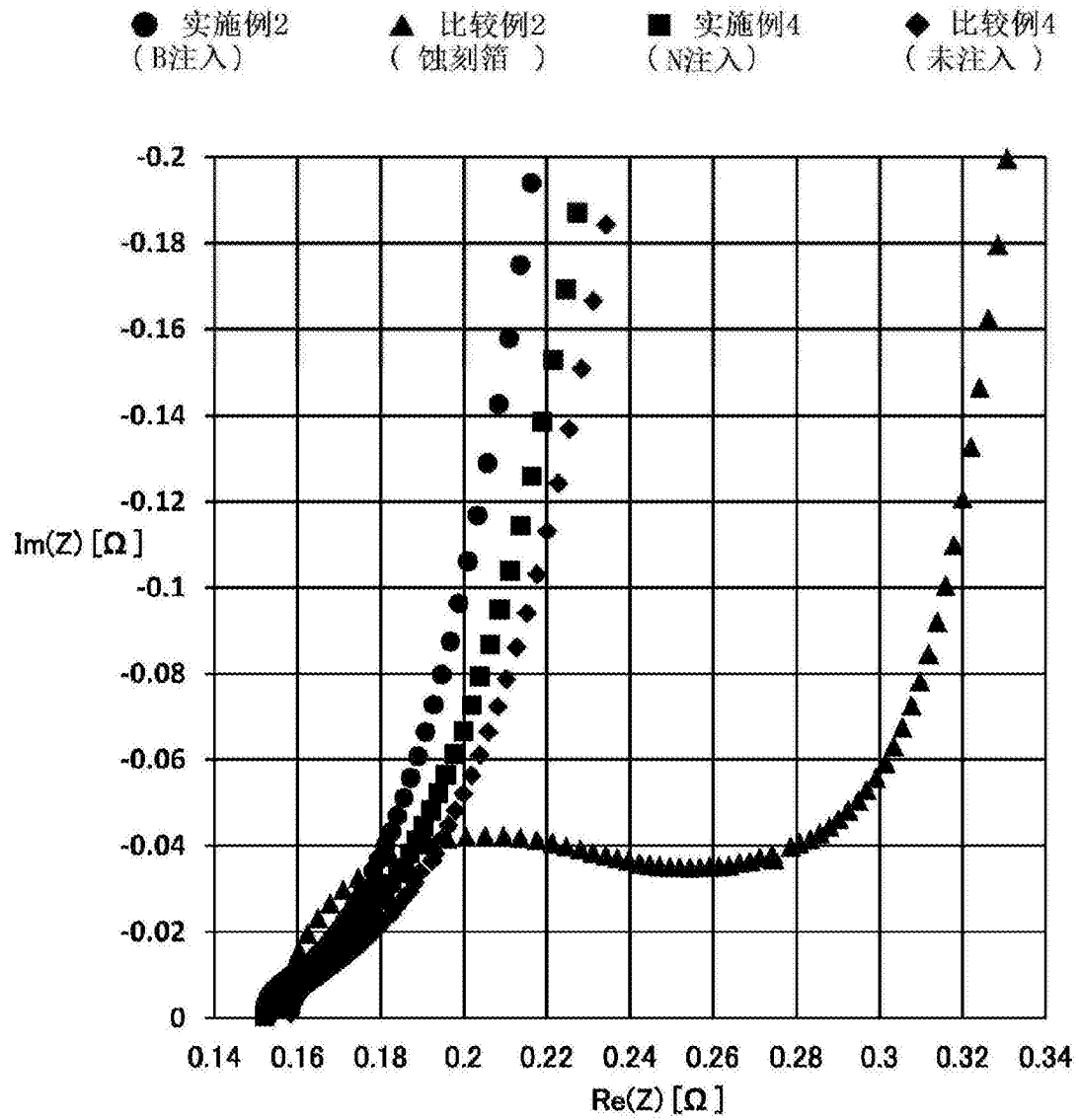


图8

● 实施例2 (B注入) ▲ 比较例2 (蚀刻箔) ■ 实施例4 (N注入) ◆ 比较例4 (未注入)

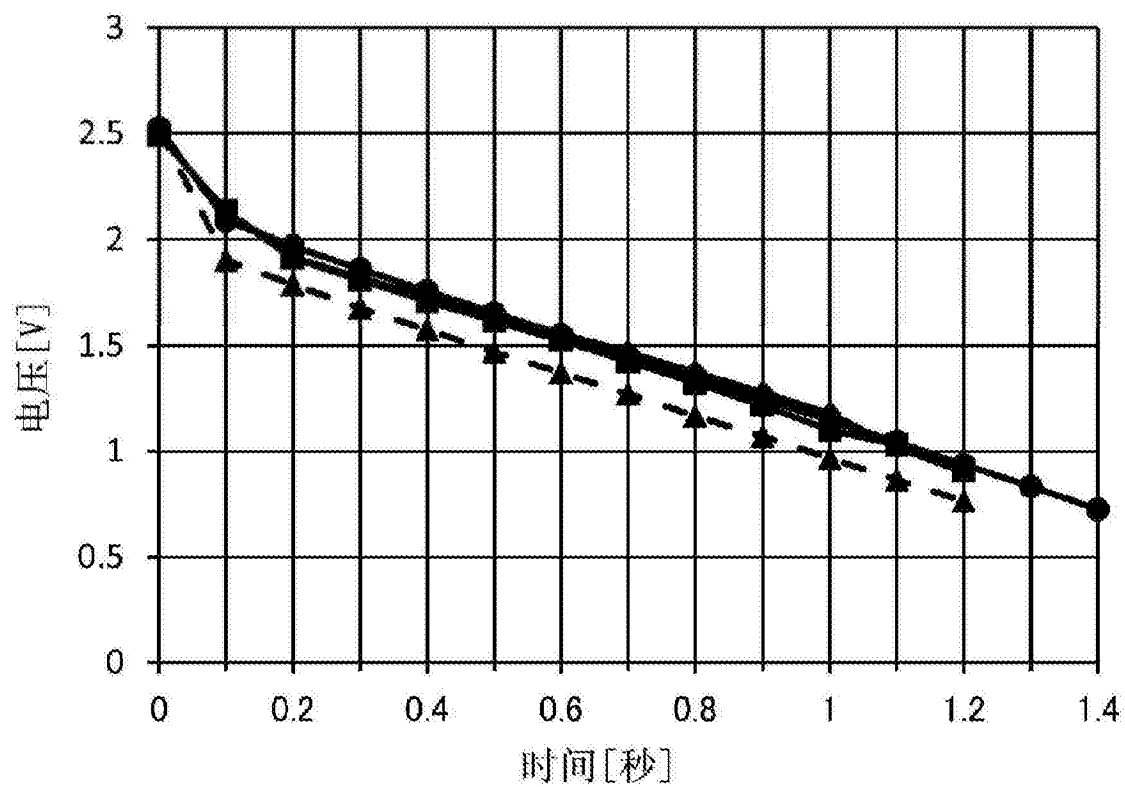


图9