



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107849725 A

(43)申请公布日 2018.03.27

(21)申请号 201680043645.0

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限

(22)申请日 2016.07.27

公司 11127

(30)优先权数据

2015-150312 2015.07.30 JP

代理人 庞东成 张志楠

2016-087974 2016.04.26 JP

(51)Int.Cl.

C25F 3/14(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C22C 21/00(2006.01)

2018.01.25

C25D 11/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C25F 3/04(2006.01)

PCT/JP2016/072070 2016.07.27

H01G 11/70(2006.01)

W02017/018462 JA 2017.02.02

H01M 4/72(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

(71)申请人 富士胶片株式会社

权利要求书1页 说明书18页 附图4页

地址 日本东京都

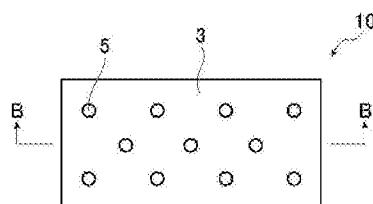
(72)发明人 小泽佑介 川口顺二 松浦睦

(54)发明名称

铝板及铝板的制造方法

(57)摘要

本发明的课题在于提供一种与活性物质的粘附性及涂布性高，且具有高强度的铝板及铝板的制造方法。本发明的铝板中，多个贯穿孔的平均开口直径为 $0.1 \mu\text{m}$ 以上且 $100 \mu\text{m}$ 以下，多个贯穿孔的平均开口率为2%以上且40%以下，多个贯穿孔中，开口直径为 $5 \mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例为40%以下，多个贯穿孔中，开口直径为 $40 \mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例为40%以下，多个贯穿孔中，贯穿孔的面积 S_1 与以贯穿孔的长轴为直径的圆的面积 S_0 的比率 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例为50%以上。



1. 一种铝板，该铝板具有沿厚度方向贯穿的多个贯穿孔，该铝板的特征在于，所述多个贯穿孔的平均开口直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下，所述多个贯穿孔的平均开口率为2%以上且40%以下，所述多个贯穿孔中，开口直径为 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例为40%以下，所述多个贯穿孔中，开口直径为 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例为40%以下，所述多个贯穿孔中，所述贯穿孔的面积 S_1 与以所述贯穿孔的长轴为直径的圆的面积 S_0 之比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例为50%以上。
2. 根据权利要求1所述的铝板，其中，所述多个贯穿孔中，所述贯穿孔的面积 S_1 与以所述贯穿孔的长轴为直径的圆的面积 S_0 之比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例为70%以上。
3. 根据权利要求1或2所述的铝板，其中，所述多个贯穿孔中，开口直径为 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例为30%以下。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的铝板，其中，所述多个贯穿孔中，开口直径为 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例为30%以下。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的铝板，其中，所述多个贯穿孔的平均开口直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的铝板，其中，所述多个贯穿孔中，开口直径为 $30\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例为30%以下。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的铝板，其厚度为 $5\sim 1000\mu\text{m}$ 。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的铝板，其中，所述多个贯穿孔的平均开口率为30%以下。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的铝板，其中，相邻的所述贯穿孔的孔间距离的最大值为 $300\mu\text{m}$ 以下。
10. 一种铝板的制造方法，该铝板在厚度方向上具有多个贯穿孔，该制造方法的特征在于，具有：
 - 覆膜形成工序，在铝基材的表面形成以氢氧化铝或氧化铝为主成分的覆膜；
 - 贯穿孔形成工序，在所述覆膜形成工序之后，实施电解溶解处理而形成所述贯穿孔；及
 - 覆膜去除工序，在所述贯穿孔形成工序之后，去除所述覆膜，所述覆膜形成工序中，利用酸进行电化学处理来形成所述覆膜，电化学处理中的电流密度为 $3\text{A}/\text{dm}^2\sim 60\text{A}/\text{dm}^2$ ，且形成的所述覆膜的厚度为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。
11. 根据权利要求10所述的铝板的制造方法，其中，所述覆膜为以氢氧化铝为主成分的覆膜。
12. 根据权利要求10或11所述的铝板的制造方法，其中，所述覆膜形成工序中，利用硝酸、盐酸、硫酸、磷酸、草酸或它们的两种以上的混合酸来进行电化学处理来形成所述覆膜。

铝板及铝板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种使用于蓄电装置用集流体等中的铝板及铝板的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着个人计算机、移动电话等便携式机器、或混合动力汽车、电动汽车等的开发,作为其电源的蓄电装置,尤其锂离子电容器、锂离子二次电池、电双层电容器的需求正在增大。

[0003] 作为这种蓄电装置的正极或负极所使用的电极用集流体(以下简称为“集流体”),已知使用铝板。并且,已知在由该铝板组成的集流体的表面涂布活性炭等活性物质来用作正极或负极电极。

[0004] 例如,专利文献1中记载有作为集流体而使用具有多个贯穿孔的金属箔,并且,作为其材质而记载有铝、铜等,且记载有该金属箔的一面或两面具有活性物质层的电极([权利要求1][0021])。

[0005] 并且,专利文献2中记载有作为集流体而使用铝贯穿箔,而且记载有对该铝贯穿箔涂布活性物质的内容([权利要求1][0036])。

[0006] 并且,专利文献3中记载有作为多孔性电极用芯材而使用网眼状的多孔体,并记载有对芯材填充活性物质的内容([摘要][发明内容])。

[0007] 使用这种集流体的蓄电装置中,装置的内阻越低显示越优异的输出特性,但若因长时间的使用等而集流体和活性物质被剥离则接触电阻增大,从而导致作为蓄电装置的输出特性恶化。因此,优选集流体与活性物质的粘附性高。

[0008] 在此,如专利文献3所示,作为贯穿孔的形成方法,已知有通过冲孔加工等机械加工而形成的形成方法。然而,通过冲孔加工等而形成的贯穿孔为直径为 $300\mu\text{m}$ 以上的大孔。若贯穿孔的直径大,则在所涂布的活性物质的表面形成与集流体的贯穿孔对应的凹凸,或者发生渗透,从而导致活性物质表面的均匀性受损而涂布性降低。

[0009] 因此,提出将贯穿孔形成为微细。

[0010] 例如,专利文献2中记载有通过将贯穿孔的内径设为 $0.2\sim5\mu\text{m}$ 的范围来防止所涂布的活性物质的渗透等([0032][0036])。

[0011] 以往技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2013-077734号公报

[0014] 专利文献2:国际公开第2011/004777号

[0015] 专利文献3:国际公开第2001/091212号

发明内容

[0016] 发明要解决的技术课题

[0017] 在此,根据本发明人等的研究,可知若贯穿孔的直径过小,则所涂布的活性物质不

易浸入贯穿孔内,因此能够确保充分的粘附性。

[0018] 能够通过适当控制贯穿孔的直径,且增大开口率来兼备集流体与活性物质的粘附性及涂布性。然而,若增大开口率,则集流体的强度会降低,因此产生因制造时所花费的张力等而断裂之忧,从而导致操作性或生产率变差。

[0019] 于是,本发明的目的在于提供一种与活性物质的粘附性及涂布性高,且具有高强度的铝板及铝板的制造方法。

[0020] 用于解决技术课题的手段

[0021] 本发明人等为了实现上述目的而进行深入研究的结果,发现能够通过提供如下铝板来解决上述课题,并完成了本发明:多个贯穿孔的平均开口直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,多个贯穿孔的平均开口率为2%以上且40%以下,多个贯穿孔中,开口直径为 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例为40%以下,多个贯穿孔中,开口直径为 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例为40%以下,多个贯穿孔中,贯穿孔的面积 S_1 与以贯穿孔的长轴为直径的圆的面积 S_0 之比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例为50%以上。

[0022] 即,发现能够通过以下结构来实现上述目的。

[0023] (1)一种铝板,该铝板具有沿厚度方向贯穿的多个贯穿孔,其中,

[0024] 多个贯穿孔的平均开口直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,

[0025] 多个贯穿孔的平均开口率为2%以上且40%以下,

[0026] 多个贯穿孔中,开口直径为 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例为40%以下,

[0027] 多个贯穿孔中,开口直径为 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例为40%以下,

[0028] 多个贯穿孔中,贯穿孔的面积 S_1 与以贯穿孔的长轴为直径的圆的面积 S_0 之比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例为50%以上。

[0029] (2)根据(1)所述的铝板,其中,

[0030] 多个贯穿孔中,贯穿孔的面积 S_1 与以贯穿孔的长轴为直径的圆的面积 S_0 之比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例为70%以上。

[0031] (3)根据(1)或(2)所述的铝板,其中,

[0032] 多个贯穿孔中,开口直径为 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例为30%以下。

[0033] (4)根据(1)至(3)中任一项所述的铝板,其中,

[0034] 多个贯穿孔中,开口直径为 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例为30%以下。

[0035] (5)根据(1)至(4)中任一项所述的铝板,其中,

[0036] 多个贯穿孔的平均开口直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。

[0037] (6)根据(1)至(5)中任一项所述的铝板,其中,

[0038] 多个贯穿孔中,开口直径为 $30\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例为30%以下。

[0039] (7)根据(1)至(6)中任一项所述的铝板,其厚度为 $5\sim 1000\mu\text{m}$ 。

[0040] (8)根据(1)至(7)中任一项所述的铝板,其中,

[0041] 多个贯穿孔的平均开口率为30%以下。

[0042] (9)根据(1)至(8)中任一项所述的铝板,其中,

[0043] 相邻的贯穿孔的孔间距离的最大值为 $300\mu\text{m}$ 以下。

[0044] (10)一种铝板的制造方法,该铝板在厚度方向上具有多个贯穿孔,该制造方法具有:

- [0045] 覆膜形成工序，在铝基材的表面形成以氢氧化铝或氧化铝为主成分的覆膜；
- [0046] 贯穿孔形成工序，在覆膜形成工序之后，实施电解溶解处理而形成贯穿孔；及
- [0047] 覆膜去除工序，在贯穿孔形成工序之后，去除覆膜，
- [0048] 覆膜形成工序中，利用酸进行电化学处理来形成覆膜，电化学处理中的电流密度为 $3A/dm^2 \sim 60A/dm^2$ ，且形成的覆膜的厚度为 $0.05\mu m$ 以上且 $100\mu m$ 以下。
- [0049] (11) 根据(10)所述的铝板的制造方法，其中，
- [0050] 覆膜为以氢氧化铝为主成分的覆膜。
- [0051] (12) 根据(10)或(11)所述的铝板的制造方法，其中，
- [0052] 覆膜形成工序中，利用硝酸、盐酸、硫酸、磷酸、草酸或它们的两种以上的混合酸来进行电化学处理来形成覆膜。
- [0053] 发明效果
- [0054] 根据本发明，能够提供一种与活性物质的粘附性及涂布性高，且具有高强度的铝板及铝板的制造方法。

附图说明

- [0055] 图1A为概念性表示本发明的铝板一例的俯视图。
- [0056] 图1B为图1A的B-B线剖视图。
- [0057] 图1C为表示将图1A用作集流体的电极的概略剖视图。
- [0058] 图2为放大表示贯穿孔的概略俯视图。
- [0059] 图3为表示本发明的铝板的另一例的示意性剖视图。
- [0060] 图4A为铝基材的示意性剖视图。
- [0061] 图4B为表示对铝基材实施覆膜形成处理，而在表面形成有覆膜的状态的示意性剖视图。
- [0062] 图4C为表示在覆膜形成处理之后实施电化学溶解处理，而在铝基材及覆膜形成有贯穿孔的状态的示意性剖视图。
- [0063] 图4D为表示在电化学溶解处理之后去除覆膜之后的状态的示意性剖视图。
- [0064] 图4E为在去除覆膜之后，进一步实施电化学粗面化处理之后的状态的示意性剖视图。
- [0065] 图5A为铝基材的示意性剖视图。
- [0066] 图5B为表示对铝基材实施覆膜形成处理，而在表面及背面形成有覆膜的状态的示意性剖视图。
- [0067] 图5C为表示在覆膜形成处理之后实施电化学溶解处理，而在铝基材及覆膜形成有贯穿孔的状态的示意性剖视图。
- [0068] 图5D为表示在电化学溶解处理之后去除覆膜之后的状态的示意性剖视图。
- [0069] 图5E为表示在去除覆膜之后，进一步实施电化学粗面化处理之后的状态的示意性剖视图。

具体实施方式

- [0070] 以下，对本发明进行详细说明。

[0071] 以下所记载的构成要件的说明存在基于本发明的代表性实施方式而进行的情况，但本发明并不限于这种实施方式。

[0072] 另外，在本说明书中，使用“～”表示的数值范围是指包括“～”的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。

[0073] [铝板]

[0074] 本发明的铝板为具有沿厚度方向贯穿的多个贯穿孔的铝板，其特征在于，多个贯穿孔的平均开口直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下，多个贯穿孔的平均开口率为2%以上且40%以下，多个贯穿孔中，开口直径为 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例为40%以下，多个贯穿孔中，开口直径为 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例为40%以下，多个贯穿孔中，贯穿孔的面积 S_1 与以贯穿孔的长轴为直径的圆的面积 S_0 之比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例为50%以上。

[0075] 利用图1A～图1C对本发明的铝板的结构进行说明。

[0076] 图1A为表示本发明的铝板的优选的实施方式的一例的示意性俯视图，图1B为图1A的B-B线剖视图，图1C为表示将图1A所示的铝板10用作蓄电装置的集流体的电极的一例的示意性剖视图。

[0077] 如图1A及图1B所示，铝板10通过在铝基材3形成多个沿厚度方向贯穿的贯穿孔5而成。

[0078] 并且，图1C所示的电极30为在图1B所示的铝板10的两个主面层叠活性物质层32而成。如图所示，活性物质层32还填充在贯穿孔5中，且与形成于两面的活性物质层32成为一体。

[0079] 形成于铝基材3的多个贯穿孔5的平均开口直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下，平均开口率为2%以上且40%以下，开口直径为 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例为40%以下，开口直径为 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例为40%以下，贯穿孔的面积 S_1 与以贯穿孔的长轴为直径的圆的面积 S_0 之比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例为50%以上。

[0080] 通过减小贯穿孔的开口直径，涂布活性物质时，能够防止在所涂布的活性物质的表面形成与贯穿孔对应的凹凸，或者活性物质脱落而发生渗透，并能够提高活性物质表面的均匀性，且提高涂布性。另一方面，若增大贯穿孔的开口直径，则所涂布的活性物质容易浸入贯穿孔内，因此能够确保充分的粘附性。

[0081] 从而，从活性物质的涂布性、与活性物质的粘附性、拉伸强度等的观点考虑，贯穿孔的平均开口直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下，优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $70\mu\text{m}$ 以下，更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下，进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下，尤其优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。

[0082] 另外，关于贯穿孔的平均开口直径，从铝板的一面，使用高分辨率扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope (SEM))以将贯穿孔的整周反映出来的方式使铝板表面在倍率100～10000倍之间发生变化而对其进行拍摄，在所得到的SEM照片中，至少抽出20个周围连结成环状的贯穿孔，并读取该开口直径而将它们的平均值作为平均开口直径来进行计算。

[0083] 另外，关于开口直径，测定了贯穿孔部分的端部间距离的最大值。即，由于贯穿孔的开口部的形状并不限于大致圆形，因此在开口部的形状并非圆形时，将贯穿孔部分的端部间距离的最大值作为开口直径。从而，例如在为如两个以上的贯穿孔成为一体的形状的贯穿孔时，也将其视为一个贯穿孔，且将贯穿孔部分的端部间距离的最大值作为开口直

径。

[0084] 并且,开口直径为 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例越少,所涂布的活性物质越容易浸入贯穿孔内,从而能够确保充分的粘附性。

[0085] 从而,从粘附性的观点考虑,开口直径为 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例优选为40%以下,更优选为30%以下,最优选为20%以下。

[0086] 关于开口直径为 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例,使用高分辨率扫描型电子显微镜(SEM)以倍率1000~10000倍从正上方对铝板表面进行拍摄,在所得到的SEM照片的 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 的范围内的20个部位测定所有的贯穿孔的开口直径,从而计算出开口直径为 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的个数相对于所测定的所有贯穿孔的个数的比率。

[0087] 并且,开口直径为 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例越少,涂布活性物质时,越能够抑制在所涂布的活性物质的表面形成与贯穿孔对应的凹凸,并且能够抑制活性物质脱落而发生渗透,从而能够均匀涂布活性物质表面且能够提高涂布性。

[0088] 从而,从涂布性的观点考虑,开口直径为 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例为40%以下,优选为30%以下,更优选为20%以下。

[0089] 而且,更优选开口直径为 $30\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例为30%以下。

[0090] 关于开口直径为 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例,使用高分辨率扫描型电子显微镜(SEM)以倍率100倍从正上方对铝板表面进行拍摄,在所得到的SEM照片的 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 的范围内的20个部位测定所有的贯穿孔的开口直径,从而计算出开口直径为 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的个数相对于所测定的所有贯穿孔的个数的比率。

[0091] 并且,平均开口率越小,越能够确保基材的强度,能够抑制因制造时所花费的张力等而断裂,从而能够提高操作性和生产率。另一方面,平均开口率越大,浸入贯穿孔内的活性物质的量越变多,因此能够确保与活性物质的充分的粘附性。

[0092] 从而,从强度及粘附性的观点考虑,平均开口率为2%以上且40%以下,优选为2%以上且30%以下,更优选为4%以上且20%以下。

[0093] 关于贯穿孔的平均开口率,使用高分辨率扫描型电子显微镜(SEM)以倍率200倍从正上方对铝板表面进行拍摄,在所得到的SEM照片的 $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ 的视角(5个部位),用图像分析软件等进行二值化来对贯穿孔部分和非贯穿孔部分进行观察,根据贯穿孔的开口面积的合计和视角的面积(几何学面积)计算比率(开口面积/几何学面积),从而将各视角(5各部位)中的比率的平均值作为平均开口率而计算。

[0094] 并且,从强度的观点考虑,贯穿孔的面积 S_1 与以贯穿孔的长轴为直径的圆的面积 S_0 之比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例为50%以上。

[0095] 利用图2对该方面进行说明。

[0096] 图2为放大表示贯穿孔的一例的概略俯视图。

[0097] 关于贯穿孔,在形成贯穿孔的过程中,有时相邻的多个贯穿孔彼此连接而成为一个贯穿孔。因此,如图2中以实线表示,贯穿孔的形状并不限定于圆形,而有时成为细长的孔。图2所示的例为表示由两个贯穿孔连接而形成的一个贯穿孔的图,但还存在3个以上的贯穿孔连接的情况。

[0098] 如图2所示的形状的贯穿孔中,将以实线表示的贯穿孔的实际面积设为 S_1 。并且,将贯穿孔部分的端部之间的距离的最大值设为长轴 D_L ,且将以该长轴 D_L 为直径的真圆(在图

中以虚线表示的圆)的面积设为 S_0 。

[0099] 本发明中,该面积 S_1 与面积 S_0 之比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例为50%以上。

[0100] 另外,长轴 D_L 与上述开口直径相同。

[0101] 关于该面积比 S_1/S_0 ,越接近1,表示贯穿孔的形状越接近真圆,而越小,则表示贯穿孔的形状为越细长的形状。若贯穿孔的形状为细长的形状,则在贯穿孔中形成前端部,因此在该前端部产生应力集中,且成为断裂的起点,因此推断断裂强度会变得容易降低。

[0102] 从而,面积比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔、即接近真圆的形状的贯穿孔的比例越多强度越变高,从该观点的考虑,面积比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例为50%以上,优选为70%以上,更优选为90%以上。

[0103] 并且,根据本发明人等的研究,得知面积比 S_1/S_0 越变高,与活性物质的粘附性越高。粘附性提高的主要原因尚不明确,但推断如下:若贯穿孔为接近真圆的形状,则被施加应力时不易产生应力集中,且贯穿孔的形状的变形量变小,因此显现出了优异的粘附性。

[0104] 关于贯穿孔的面积比 S_1/S_0 ,使用高分辨率扫描型电子显微镜(SEM)以倍率100~10000倍从正上方对铝板表面进行拍摄,在所得到的SEM照片的10cm×10cm的范围内的20个部位对所有的贯穿孔测定贯穿孔的面积 S_1 及长轴的长度,且对所测定出的所有贯穿孔计算以所测定出的长轴的值为直径的真圆的面积 S_0 ,从而求出了贯穿孔的面积 S_1 与以长轴为直径的真圆的面积 S_0 之比 S_1/S_0 。

[0105] 并且,关于面积比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例,计算 S_1/S_0 比为0.1以上且1以下的贯穿孔的个数相对于所测定出的所有贯穿孔的个数的比例来求出。

[0106] 如此,在本发明的铝板中,通过分别将贯穿孔的平均开口直径、平均开口率、开口直径为5μm以下的贯穿孔的比例、开口直径为40μm以上的贯穿孔的比例及面积比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例设为规定范围,能够充分确保拉伸强度的同时确保与活性物质的粘附性及涂布性。

[0107] 在此,在本发明的铝板中,从提高预掺杂特性的观点考虑,优选相邻的贯穿孔的孔间距离的最大值为300μm以下,更优选为250μm以下,进一步优选为200μm以下,尤其优选为100μm以下。

[0108] 并且,孔间距离的平均值越大,则预掺杂特性越降低。

[0109] 从而,从上述预掺杂特性的观点考虑,孔间距离的平均值优选为150μm以下,更优选为80μm以下。

[0110] 若存在相邻的贯穿孔彼此的孔间距离大的区域,则在该区域附近锂离子变得不易到达,因此直到结束预掺杂为止的时间变长,且无法有效地进行预掺杂。即,若贯穿孔的分布中存在偏差,则锂离子的扩散性变差,且预掺杂特性变差。从而,通过将孔间距离的最大值及平均值设为上述范围,能够提高预掺杂特性。

[0111] 关于孔间距离,在铝板的一个面侧设置平行光光学单元,使平行光透射,并从铝板的另一面,使用光学显微镜以倍率100倍对铝板表面进行拍摄,从而得到照片。在所得到的照片的10cm×10cm的范围,对100mm×75mm的视角的10个部位,用图像分析软件等进行二值化之后,实施沃罗诺伊(Voronoi)处理而在贯穿孔间描绘边界线,从而得到图像。

[0112] 在此,沃罗诺伊处理是指,在平面上配置有多个点时,根据最接近哪一个点来将该

平面内划分为多个区域的处理,且划分区域的线成为边界线。即,该边界线为离两个最接近的点等距离的点的集合组成的线。并且,区域对应于各点而形成。

[0113] 另外,本发明中,将离两个贯穿孔的最接近的位置彼此等距离的线设为边界线。

[0114] 实施了沃罗诺伊处理的图像中,将与相邻的区域对应的贯穿孔彼此设为相邻的贯穿孔。

[0115] 关于相邻的两个贯穿孔,从各个端面描绘与边界线正交的线,将该线段的长度最短时的长度设为孔间距离。

[0116] 测定 $100\text{mm} \times 75\text{mm}$ 的视角中的所有的孔间距离。关于10个部位的视角,测定所有的孔间距离,将最大的值设为孔间距离的最大值,且将所测定的所有孔间距离的平均值设为平均孔间距离而计算。

[0117] 并且,预掺杂特性是指,在使用在铝板形成有活性物质层的电极的蓄电装置中,对锂离子进行预掺杂时,与预掺杂的效率有关的特性,锂离子的扩散性越良好,直到预掺杂结束为止的时间越变短,预掺杂的效率、即预掺杂特性越变高。

[0118] 并且,图1B所示的例中,设为了在铝基材3形成多个贯穿孔5而成的结构,但本发明并不限于此,可以具有由至少覆盖贯穿孔的内表面的金属电镀组成的金属层。

[0119] 图3为表示本发明的铝板的另一例的示意性剖视图。

[0120] 图3所示的铝板10为在具有贯穿孔的铝基材3的表面及背面以及贯穿孔5的内表面(内壁)具有由铝以外的金属或合金组成的第1金属层6及第2金属层7的形态。

[0121] 如此,通过在贯穿孔的内表面形成金属层,能够将贯穿孔的平均开口直径适当地调整为 $0.1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 左右的较小的范围。

[0122] 这种金属层能够通过后述金属涂覆工序来形成。

[0123] 另外,图示例中,作为在铝基材3的表面及背面以及贯穿孔5的内表面形成金属层的结构,但并不限于此,至少在贯穿孔5的内表面形成金属层即可。

[0124] <铝基材>

[0125] 上述铝基材并无特别限定,能够使用纯铝类(例如,1N30材、1085材等)、3000类(例如,3003材等)、8000类(例如,8021材等)等公知的铝基材。另外,铝基材也可含有铝以外的元素(例如,Si、Fe、Cu等),例如,可列举含有0.01~0.8质量%的Si、0.02~2.0质量%的Fe、0.3质量%以下的Cu的铝基材。

[0126] 并且,上述铝基材的厚度优选为 $5\sim 1000\mu\text{m}$,更优选为 $5\sim 200\mu\text{m}$,进一步优选为 $5\sim 50\mu\text{m}$,尤其优选为 $8\sim 30\mu\text{m}$ 。另外,上述铝基材的厚度($5\sim 1000\mu\text{m}$)为后述的覆膜形成处理前的铝基材的厚度。

[0127] 并且,上述铝基材中所含的金属间化合物的数量优选为 $1000\sim 1000000\text{个/mm}^2$,更优选为 $5000\sim 800000\text{个/mm}^2$,进一步优选为 $10000\sim 500000\text{个/mm}^2$ 。

[0128] 并且,上述铝基材的拉伸强度优选为 $100\sim 350\text{N/mm}^2$,更优选为 $140\sim 280\text{N/mm}^2$ 。

[0129] 并且,上述铝基材的延伸度优选为 $0.1\sim 5.0\%$,更优选为 $0.2\sim 3.5\%$ 。

[0130] 并且,上述铝基材的透气度优选小于 $5\text{sec}/100\text{ml}$ 。若透气度为上述范围,则将上述铝基材使用于电极时,可得到良好的预掺杂特性。铝基材的透气度能够通过基于依照JIS P 8117:2009的Gurley式透气度测定仪的透气度试验方法来测定。

[0131] 作为这种铝基材,例如,能够使用下述第1表所示的合金编号的铝材。

[0132] [表1]

第1表 合金编号	Si (质量%)	Fe (质量%)	Cu (质量%)	拉伸强度 (N/mm ²)	延伸率 (%)
	1085	0.02	0.04	<0.01	175
1N30	0.11	0.45	0.02	173	2.2
8021	0.04	1.44	<0.01	161	1.3
3003	0.60	0.70	0.10	265	2.0

[0134] <活性物质层>

[0135] 作为活性物质层并无特别限定,能够利用在以往的蓄电装置中使用的公知的活性物质层。

[0136] 具体而言,关于将铝板用作正极集流体时的活性物质及活性物质层中可以含有的导电材料、粘结剂、溶剂等,能够适当采用日本特开2012-216513号公报的[0077]段~[0088]段中所记载的材料,并将该内容作为参考编入本说明书中。

[0137] 并且,关于将铝板用作负极的集流体时的活性物质,能够适当采用日本特开2012-216513号公报的[0089]段中所记载的材料,并将该内容作为参考编入本说明书中。

[0138] [蓄电装置用集流体]

[0139] 如上述,本发明的铝板能够用作蓄电装置用集流体(以下,还简称为“集流体”)。

[0140] 铝板在厚度方向上具有多个贯穿孔,由此集流体例如在用于锂离子电容器时能够在短时间内进行锂的预掺杂,从而能够使锂更均匀地分散。并且,与活性物质层或活性炭的粘附性变良好,从而能够制作循环特性或输出特性、涂布适应性等生产率优异的蓄电装置。

[0141] 尤其,使用本发明的铝板的集流体与活性物质层的粘附性变得更良好,从而能够制作循环特性得到提高的蓄电装置。

[0142] [蓄电装置]

[0143] 将本发明的铝板用作集流体的电极能够用作蓄电装置的正极或负极。

[0144] 在此,关于蓄电装置(尤其,二次电池)的具体结构或应用用途,能够适当采用日本特开2012-216513号公报的[0090]段~[0123]段中所记载的材料或用途,并将其内容作为参考而编入本说明书中。

[0145] <正极>

[0146] 将本发明的铝板用作集流体的正极为具有将铝板使用于正极的正极集流体和包含形成于正极集流体的表面的正极活性物质的层(正极活性物质层)的正极。

[0147] 在此,关于上述正极活性物质或可以含有于上述正极活性物质层的导电材料、粘结剂、溶剂等,能够适当采用日本特开2012-216513号公报的[0077]段~[0088]段中所记载的材料,并将其内容作为参考而编入本说明书。

[0148] <负极>

[0149] 将本发明的铝板用作集流体的负极为具有将本发明的铝板使用于负极的负极集流体和包含形成于负极集流体的表面的负极活性物质的层的负极。

[0150] 在此,关于上述负极活性物质,能够适当采用日本特开2012-216513号公报的[0089]段中所记载的材料,并将其内容作为参考而编入本说明书。

[0151] 并且,图1C所示的例中,示出将本发明的铝板用作集流体的结构,本发明的铝板还

能够利用于其以外的用途。例如，能够适当地利用于耐热微粒过滤器、吸音材料等。

[0152] [铝板的制造方法]

[0153] 接着，对本发明的铝板的制造方法进行说明。

[0154] 本发明的铝板的制造方法为沿厚度方向具有多个贯穿孔的铝板的制造方法，该制造方法具有：

[0155] 覆膜形成工序，在铝基材的表面形成以氢氧化铝或氧化铝为主成分的覆膜；

[0156] 贯穿孔形成工序，在覆膜形成工序之后，实施电解溶解处理而形成贯穿孔；及

[0157] 覆膜去除工序，在贯穿孔形成工序之后，去除覆膜，

[0158] 覆膜形成工序中，利用酸进行电化学处理来形成覆膜，电化学处理中的电流密度为 $3A/dm^2 \sim 60A/dm^2$ ，且形成的覆膜的厚度为 $0.05\mu m$ 以上且 $100\mu m$ 以下。

[0159] 本发明中，具有覆膜形成工序、贯穿孔形成工序及覆膜去除工序，将在覆膜形成工序进行电化学处理时的电流密度设为 $3A/dm^2 \sim 60A/dm^2$ ，且在该覆膜形成工序形成的覆膜的厚度设为 $0.05\mu m \sim 100\mu m$ ，由此满足贯穿孔的平均开口直径为 $0.1\mu m$ 以上且 $100\mu m$ 以下，平均开口率为2%以上且40%以下，开口直径为 $5\mu m$ 以下的贯穿孔的比例为40%以下，开口直径为 $40\mu m$ 以上的贯穿孔的比例为40%以下，面积比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例50%以上，从而能够制造强度高，活性物质的涂布性及粘附性优异的铝板。

[0160] 接着，利用图4A～图4E及图5A～图5E对铝板的制造方法的各工序进行说明之后，对各工序进行详细说明。

[0161] 图4A～图4E及图5A～图5E为表示铝板的制造方法的优选实施方式的一例的示意性剖视图。

[0162] 如图4A～图4E及图5A～图5E所示，铝板的制造方法具有：覆膜形成工序(图4A及图4B, 图5A及图5B)，对铝基材1的一个主面(图5所示的方式中为两个主面)实施覆膜形成处理来形成以氢氧化铝或氧化铝为主成分的覆膜2；贯穿孔形成工序(图4B及图4C, 图5B及图5C)，在覆膜形成工序之后实施电解溶解处理来形成贯穿孔5，从而制作具备具有贯穿孔的铝基材3及具有贯穿孔的覆膜4的铝板；及覆膜去除工序(图4C及图4D, 图5C及图5D)，在贯穿孔形成工序之后，去除具有贯穿孔的覆膜4来制作由具有贯穿孔的铝基材3组成的铝板10。

[0163] 并且，铝板的制造方法中，优选具有粗面化处理工序(图4D及图4E, 图5D及图5E)，在覆膜去除工序之后，对具有贯穿孔的铝基材3实施电化学粗面化处理来制作将表面粗糙化的铝板10。

[0164] 用于形成贯穿孔的电解溶解处理中，施加电力时，以电流沿覆膜的厚度方向流动的点为起点而形成贯穿孔。此时，若覆膜的厚度薄，则产生较多的起点，因此形成多个贯穿孔，从而相邻的贯穿孔彼此连结而形成细长的形状的贯穿孔。即，若覆膜的厚度薄，则容易形成面积比 S_1/S_0 小于0.1的贯穿孔。

[0165] 从而，将覆膜形成工序中的电化学处理时的电流密度设为 $3A/dm^2 \sim 60A/dm^2$ ，将形成的覆膜的厚度设为 $0.05\mu m$ 以上且 $100\mu m$ 以下，由此能够控制贯穿孔的起点的数量，并抑制贯穿孔彼此连结而增加面积比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例。

[0166] 从能够增加面积比 S_1/S_0 为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例并能够提高强度的观点考虑，在覆膜形成工序中形成的覆膜的厚度优选为 $0.05\mu m \sim 10\mu m$ ，更优选为 $0.05\mu m \sim 5\mu m$ 。

[0167] (覆膜形成工序)

[0168] 本发明中,铝板的制造方法所具有的覆膜形成工序为对铝基材的表面实施覆膜形成处理来形成以氢氧化铝或氧化铝(二氧化铝)为主成分的覆膜的工序。

[0169] <覆膜形成处理>

[0170] 上述覆膜形成处理并无特别限定,例如能够实施与以往公知的氢氧化铝覆膜的形成处理或氧化铝覆膜的形成处理相同的处理。

[0171] 作为氢氧化铝覆膜的形成处理,例如能够适当采用日本特开2011-201123号公报的[0013]段~[0026]段中所记载的条件或装置。

[0172] 并且,作为氧化铝覆膜的形成处理,例如能够适当采用日本特开2012-216513号公报的[0063]段~[0073]段中所记载的条件或装置。

[0173] 本发明中,无论形成的覆膜为氢氧化铝覆膜及氧化铝覆膜中的任一个的情况下,覆膜形成处理的条件均通过使用的电解液而发生各种变化,因此无法一概确定,但通常电解液浓度1~80质量%、液温5~70℃、电流密度0.5~60A/dm²、电压1~100V、电解时间1秒钟~20分钟为适当,且以成为所希望的覆膜量的方式进行调整。

[0174] 本发明中,形成的覆膜为氢氧化铝覆膜的情况下,作为电解液,优选使用硝酸、盐酸、硫酸、磷酸、草酸或者这些酸的两种以上的混合酸进行电化学处理。

[0175] 在包含硝酸、盐酸的电解液中进行电化学处理的情况下,可以在铝基材与对电极之间施加直流,也可以施加交流。对铝基材施加直流的情况下,电流密度优选为3~60A/dm²,更优选为5~50A/dm²。连续进行电化学处理的情况下,优选通过经由电解液对铝基材供电的液供电方式进行。

[0176] 并且,形成的覆膜为氧化铝覆膜的情况下,优选在硫酸溶液中实施的阳极氧化处理。

[0177] 在含有硫酸的电解液中进行阳极氧化处理的情况下,可以在铝基材与对电极之间施加直流,也可以施加交流。对铝基材施加直流的情况下,电流密度优选为3~60A/dm²,进一步优选为5~40A/dm²。连续进行阳极氧化处理的情况下,优选通过经由电解液对铝基材供电的液供电方式进行。

[0178] (贯穿孔形成工序)

[0179] 贯穿孔形成工序为在覆膜形成工序之后实施电解溶解处理来形成贯穿孔的工序。

[0180] <电解溶解处理>

[0181] 上述电解溶解处理并无特别限定,使用直流或交流,且能够将酸性溶液使用于电解液。其中,优选使用硝酸、盐酸中的至少一种以上的酸来进行电化学处理,进一步优选在这些酸的基础上添加使用硫酸、磷酸、草酸中的至少一种以上的酸来进行电化学处理。

[0182] 在本发明中,作为电解液的酸性溶液,除了使用上述酸以外,还能够使用美国专利第4,671,859号、美国专利第4,661,219号、美国专利第4,618,405号、美国专利第4,600,482号、美国专利第4,566,960号、美国专利第4,566,958号、美国专利第4,566,959号、美国专利第4,416,972号、美国专利第4,374,710号、美国专利第4,336,113号、美国专利第4,184,932号的各说明书等中所记载的电解液。

[0183] 酸性溶液的浓度优选为0.1~2.5质量%,尤其优选为0.2~2.0质量%。并且,酸性溶液的液温优选为20~80℃,更优选为30~60℃。

[0184] 并且,关于以上述酸为主体的水溶液,能够通过对浓度 $1\sim100\text{g/L}$ 的酸的水溶液以从 1g/L 直到饱和的范围添加硝酸铝、硝酸钠、硝酸铵等具有硝酸根离子的硝酸化合物或氯化铝、氯化钠、氯化铵等具有氯根离子的盐酸化合物、硫酸铝、硫酸钠、硫酸铵等具有硫酸根离子的硫酸化合物中的至少一个来使用。

[0185] 并且,以上述酸为主体的水溶液中可以溶解有铁、铜、锰、镍、钛、镁、二氧化硅等铝合金中所含有的金属。优选使用添加有氯化铝、硝酸铝、硫酸铝等的溶液,以使铝离子在酸的浓度 $0.1\sim2$ 质量%的水溶液中成为 $1\sim100\text{g/L}$ 。

[0186] 电化学溶解处理中主要使用直流电流,但在使用交流电流时其交流电源波并无特别限定,可使用正弦波、方形波、梯形波、三角波等,其中,优选为方形波或梯形波,尤其优选为梯形波。

[0187] (硝酸电解)

[0188] 本发明中,通过使用了以硝酸为主体的电解液的电化学溶解处理(以下,还简称为“硝酸溶解处理”),能够轻松地形成多个贯穿孔,该多个贯穿孔中,平均开口直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,平均开口率为 2% 以上且 40% 以下,开口直径为 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例为 40% 以下,开口直径为 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例为 40% 以下,面积比 S_1/S_0 为 0.1 以上且 1 以下的贯穿孔的比例为 50% 以上。

[0189] 在此,从容易控制贯穿孔形成的溶解点的理由考虑,硝酸溶解处理优选为利用直流电流,且在将平均电流密度设为 5A/dm^2 以上,并且将电量总和设为 50C/dm^2 以上的条件下实施的电解处理。另外,平均电流密度优选为 100A/dm^2 以下,电量总和优选为 10000C/dm^2 以下,更优选为 4000C/dm^2 以下。

[0190] 并且,硝酸电解中的电解液的浓度和温度并无特别限定,能够使用高浓度、例如硝酸浓度 $15\sim35$ 质量%的硝酸电解液在 $30\sim60^\circ\text{C}$ 下进行电解,或者使用硝酸浓度 $0.7\sim2$ 质量%的硝酸电解液在高温下、例如 80°C 以上进行电解。

[0191] 并且,能够对上述硝酸电解液使用浓度 $0.1\sim50$ 质量%的混合硫酸、草酸、磷酸中的至少一种而成的电解液进行电解。

[0192] (盐酸电解)

[0193] 本发明中,通过使用了以盐酸为主体的电解液的电化学溶解处理(以下,还简称为“盐酸溶解处理”),也能够轻松地形成多个贯穿孔,该多个贯穿孔中,平均开口直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,平均开口率为 2% 以上且 40% 以下,开口直径为 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例为 40% 以下,开口直径为 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例为 40% 以下,面积比 S_1/S_0 为 0.1 以上且 1 以下的贯穿孔的比例为 50% 以上。

[0194] 在此,从容易控制贯穿孔形成的溶解点的理由考虑,盐酸溶解处理优选为利用直流电流,且在将平均电流密度设为 5A/dm^2 以上,并且将电量总和设为 50C/dm^2 以上的条件下实施的电解处理。另外,平均电流密度优选为 100A/dm^2 以下,电量总和优选为 10000C/dm^2 以下,更优选为 4000C/dm^2 以下。

[0195] 并且,盐酸电解中的电解液的浓度或温度并无特别限定,能够使用高浓度、例如盐酸浓度 $10\sim35$ 质量%的盐酸电解液在 $30\sim60^\circ\text{C}$ 下进行电解,或者使用盐酸浓度为 $0.7\sim2$ 质量%的盐酸电解液在高温下,例如 80°C 以上进行电解。

[0196] 并且,能够对上述盐酸电解液使用浓度 $0.1\sim50$ 质量%的混合硫酸、草酸、磷酸中

的至少一种而成的电解液进行电解。

[0197] (覆膜去除工序)

[0198] 覆膜去除工序为进行化学的溶解处理而去除覆膜的工序。

[0199] 上述覆膜去除工序例如能够通过实施后述酸蚀刻处理或碱蚀刻处理而去除覆膜。

[0200] <酸蚀刻处理>

[0201] 上述溶解处理为,根据所形成的覆膜的种类,使用比铝更优先对氢氧化铝进行溶解的溶液(以下,称为“氢氧化铝溶解液”。)对氢氧化铝覆膜进行溶解的处理或使用比铝更优先对氧化铝进行溶解的溶液(以下,称为“氧化铝溶解液”。)对氧化铝覆膜进行溶解的处理。

[0202] 在此,作为氢氧化铝溶解液,例如优选含有选自包括硝酸、盐酸、硫酸、磷酸、草酸、铬化合物、锆类化合物、钛类化合物、锂盐、铈盐、镁盐、氟硅酸钠、氟化锌、锰化合物、钼化合物、镁化合物、钡化合物及卤素单体的组中的至少一种的水溶液。

[0203] 并且,作为氧化铝溶解液,例如优选含有选自包括铬化合物、硝酸、硫酸、磷酸、锆类化合物、钛类化合物、锂盐、铈盐、镁盐、氟硅酸钠、氟化锌、锰化合物、钼化合物、镁化合物、钡化合物及卤素单体所构成的组中的至少一种的水溶液。

[0204] 具体而言,作为铬化合物,例如可列举氧化铬(III)、铬酸酐(VI)等。

[0205] 作为锆类化合物,例如可列举氟化锆铵、氟化锆、氯化锆。

[0206] 作为钛类化合物,例如可列举氧化钛、硫化钛。

[0207] 作为锂盐,例如可列举氟化锂、氯化锂。

[0208] 作为铈盐,例如可列举氟化铈、氯化铈。

[0209] 作为镁盐,例如可列举硫化镁。

[0210] 作为锰化合物,例如可列举过锰酸钠、过锰酸钙。

[0211] 作为钼化合物,例如可列举钼酸钠。

[0212] 作为镁化合物,例如可列举氟化镁-五水合物。

[0213] 作为钡化合物,例如可列举氧化钡、乙酸钡、碳酸钡、氯酸钡、氯化钡、氟化钡、碘化钡、乳酸钡、草酸钡、过氯酸钡、硒酸钡、亚硒酸钡、硬脂酸钡、亚硫酸钡、钛酸钡、氢氧化钡、硝酸钡、或这些的水合物等。

[0214] 上述钡化合物中,优选为氧化钡、乙酸钡、碳酸钡,尤其优选为氧化钡。

[0215] 作为卤素单体,例如可列举氯、氟、溴。

[0216] 其中,上述氢氧化铝溶解液优选为含有酸的水溶液,作为酸,可列举硝酸、盐酸、硫酸、磷酸、草酸等,也可以是两种以上的酸的混合物。

[0217] 作为酸浓度,优选为0.01mol/L以上,更优选为0.05mol/L以上,进一步优选为0.1mol/L以上。并非另有上限,但通常优选为10mol/L以下,更优选为5mol/L以下。

[0218] 并且,作为上述氧化铝溶解液,优选为含有酸的水溶液,作为酸,可列举硫酸、磷酸、硝酸、盐酸等,也可以是两种以上的酸的混合物。

[0219] 作为酸浓度,优选为0.01mol/L以上,更优选为0.05mol/L以上,进一步优选为0.1mol/L以上。并非另有上限,但通常优选为10mol/L以下,更优选为5mol/L以下。

[0220] 溶解处理通过使形成有覆膜的铝基材与上述溶解液接触而进行。接触的方法并无特别限定,例如,可列举浸渍法、喷雾法。其中,优选浸渍法。

[0221] 浸渍法是使形成有覆膜的铝基材浸渍于上述溶解液中的处理。若在浸渍处理时进行搅拌，则可进行均匀的处理，因此优选。

[0222] 浸渍处理的时间优选为10分钟以上，更优选为1小时以上，进一步优选为3小时以上、5小时以上。

[0223] <碱蚀刻处理>

[0224] 碱蚀刻处理是通过使上述覆膜与碱性溶液接触而使表层溶解的处理。

[0225] 作为碱性溶液所使用的碱，例如可列举苛性碱、碱金属盐。具体而言，作为苛性碱，例如可列举氢氧化钠(苛性钠)、苛性钾。并且，作为碱金属盐，例如可列举偏硅酸钠、硅酸钠、偏硅酸钾、硅酸钾等碱金属硅酸盐；碳酸钠、碳酸钾等碱金属碳酸盐；铝酸钠、铝酸钾等碱金属铝酸盐；葡萄糖酸钠、葡萄糖酸钾等碱金属醛糖酸盐；磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸三钠、磷酸三钾等碱金属磷酸氢盐。其中，从蚀刻速度迅速的方面及为廉价的方面考虑，优选苛性碱的溶液、及含有苛性碱与碱金属铝酸盐两者溶液。尤其优选氢氧化钠的水溶液。

[0226] 碱性溶液的浓度优选为0.1～50质量%，更优选为0.2～10质量%。在碱性溶液中溶解有铝离子时，铝离子的浓度优选为0.01～10质量%，更优选为0.1～3质量%。碱性溶液的温度优选为10～90℃。处理时间优选为1～300秒钟。

[0227] 作为使覆膜与碱性溶液接触的方法，例如可列举使形成有覆膜的铝基材通过装有碱性溶液的电解槽中的方法、使形成有覆膜的铝基材浸渍于装有碱性溶液的电解槽中的方法、将碱性溶液喷淋于形成有覆膜的铝基材的表面(覆膜)的方法。

[0228] (粗面化处理工序)

[0229] 在本发明中，铝板的制造方法可具有的任意粗面化处理工序为对去除了覆膜的铝基材实施电化学粗面化处理(以下还简称为“电解粗面化处理”。)，对铝基材的表面至背面进行粗面化的工序。

[0230] 如前述，通过实施电解粗面化处理而将铝基材的表面粗面化，与包含活性物质的层的粘附性得以提高，并且因表面积增加而接触面积增加，因此使用了通过本发明的制造方法而得到的铝板(集流体)的蓄电装置容量保持率变高。

[0231] 作为上述电解粗面化处理，例如能够适当采用日本特开2012-216513号公报的[0041]段～[0050]段中所记载的条件或装置。

[0232] 并且，上述实施方式中，作为在形成贯穿孔之后进行粗面化处理的结构，并无特别限定，也可以设为在粗面化处理后形成贯穿孔的结构。

[0233] <硝酸电解>

[0234] 在本发明中，通过使用了以硝酸为主体的电解液的电化学粗面化处理(以下还简称为“硝酸电解”。)，能够轻松地以10个/ $100\mu\text{m}^2$ 以上的密度形成平均开口直径为 $0.5\mu\text{m}$ ～ $3.0\mu\text{m}$ 的凹部。

[0235] 在此，从能够形成均匀且密度高的凹部的理由考虑，硝酸电解优选为使用交流电流，在将峰值电流密度设为 $30\text{A}/\text{dm}^2$ 以上，将平均电流密度设为 $13\text{A}/\text{dm}^2$ 以上，并且将电量设为 $150\text{C}/\text{dm}^2$ 以上的条件下实施的电解处理。另外，峰值电流密度优选为 $100\text{A}/\text{dm}^2$ 以下，平均电流密度优选为 $40\text{A}/\text{dm}^2$ 以下，电量优选为 $400\text{C}/\text{dm}^2$ 以下。

[0236] 并且，硝酸电解中的电解液的浓度和温度并无特别限定，能够使用高浓度、例如硝酸浓度为15～35质量%的硝酸电解液来在30～60℃下进行电解，或者使用硝酸浓度为0.7

~2质量%的硝酸电解液在高温下、例如80℃以上进行电解。

[0237] <盐酸电解>

[0238] 在本发明中,通过使用以盐酸为主体的电解液的电化学粗面化处理(以下还简称为“盐酸电解”),也能够以10个/ $100\mu\text{m}^2$ 以上的密度形成平均开口直径为 $0.5\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ 的凹部。

[0239] 在此,在盐酸电解中,从能够形成均匀且密度高的凹部的理由考虑,优选为使用交流电流,在将峰值电流密度设为 $30\text{A}/\text{dm}^2$ 以上,将平均电流密度设为 $13\text{A}/\text{dm}^2$ 以上,并且将电量设为 $150\text{C}/\text{dm}^2$ 以上的条件下实施的电解处理。另外,峰值电流密度优选为 $100\text{A}/\text{dm}^2$ 以下,平均电流密度优选为 $40\text{A}/\text{dm}^2$ 以下,电量优选为 $400\text{C}/\text{dm}^2$ 以下。

[0240] (金属涂覆工序)

[0241] 在本发明中,从能够将上述通过电解溶解处理所形成的贯穿孔的平均开口直径调整为 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 左右的较小范围的理由考虑,铝板的制造方法优选具有如下金属涂覆工序:在上述覆膜去除工序后,以铝以外的金属涂覆至少包含贯穿孔内壁的铝基材的表面的一部分或全部。

[0242] 在此,所谓“以铝以外的金属涂覆至少包含贯穿孔内壁的铝基材的表面的一部分或全部”是指,包含贯穿孔内壁的铝基材的整个表面中,至少对贯穿孔的内壁加以涂覆,且除内壁以外的表面可以不进行涂覆,也可以对一部分或全部进行涂覆。

[0243] 以下,利用图3对金属涂覆工序进行说明。

[0244] 如前述,图3所示的铝板10是在具有贯穿孔的铝基材3的表面及背面以及贯穿孔的内壁具有包含铝以外的金属或合金的第1金属层6及第2金属层7的形态,且能够通过对图4D或图5D所示的铝基材实施例如后述的置换处理及电镀处理而制作。

[0245] <置换处理>

[0246] 上述置换处理是对至少包含贯穿孔内壁的铝基材的表面的一部分或全部进行锌或锌合金置换电镀的处理。

[0247] 作为置换电镀液,例如,可列举氢氧化钠120g/l、氧化锌20g/l、结晶性氯化铁2g/l、罗谢尔盐50g/l、硝酸钠1g/l的混合溶液等。

[0248] 并且,还可以使用市售的Zn或Zn合金电镀液,例如,能够使用OKUNOCHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD. 制造的Substar Zn-1、Zn-2、Zn-3、Zn-8、Zn-10、Zn-111、Zn-222、Zn-291等。

[0249] 铝基材在这种置换电镀液中的浸渍时间优选为15秒钟~40秒钟,浸渍优选为15秒钟~40秒钟。

[0250] <电镀处理>

[0251] 在通过上述置换处理,对铝基材的表面进行锌或锌合金置换电镀而形成锌覆膜时,优选实施如下电镀处理:例如在通过后述的无电解电镀将锌覆膜置换成镍后,通过后述的电解电镀使各种金属析出。

[0252] (无电解电镀处理)

[0253] 作为无电解电镀处理中使用的镀镍液,能够广泛使用市售品,例如可列举包含硫酸镍30g/l、次磷酸钠20g/l、柠檬酸铵50g/l的水溶液等。

[0254] 并且,作为镍合金电镀液,可列举磷化合物成为还原剂的Ni-P合金电镀液或硼化

合物成为还原剂的Ni-B电镀液等。

[0255] 在这种镀镍液或镍合金电镀液中的浸渍时间优选为15秒钟～10分钟，浸渍温度优选为30℃～90℃。

[0256] (电解电镀处理)

[0257] 作为电解电镀处理例如对Cu进行电镀时的电镀液，例如可列举在纯水中加入硫酸Cu60～110g/L、硫酸160～200g/L及盐酸0.1～0.15mL/L，进一步加入OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.制造的Top RUCHINA SF base WR 1.5～5.0mL/L、Top RUCHINA SF-B 0.5～2.0mL/L及Top RUCHINA SF leveler 3.0～10mL/L来作为添加剂而成的电镀液。

[0258] 在这种镀铜液中的浸渍时间取决于Cu膜的厚度，因此并无特别限定，例如，在贴合2μm的Cu膜时，优选在电流密度2A/dm²下浸渍约5分钟，浸渍温度优选为20℃～30℃。

[0259] (水洗处理)

[0260] 在本发明中，优选在上述各处理工序结束后进行水洗。水洗能够使用纯水、井水、自来水等。为了防止处理液被带入下一工序，还可以使用夹持装置。

[0261] 实施例

[0262] 以下，基于实施例进一步对本发明进行详细说明。以下的实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理步骤等只要不脱离本发明的主旨，则能够进行适当变更。从而，本发明的范围不应由以下所示的实施例限定性解释。

[0263] [实施例1]

[0264] <集流体用铝板的制作>

[0265] 对平均厚度20μm、大小200mm×300mm的铝基材(JIS H-4160、合金编号:1085-H、铝纯度:99.85%)的表面实施以下所示的处理来制作了集流体用铝板。

[0266] (a1) 氢氧化铝覆膜形成处理(覆膜形成工序)

[0267] 使用保温在50℃的电解液(硝酸浓度1%、硫酸浓度0.2%、铝浓度0.5%)，将上述铝基材作为阴极实施电解处理，从而在铝基材形成了氢氧化铝覆膜。另外，电解处理通过直流电源而进行。将直流电流密度设为33A/dm²，并施加了30秒钟。

[0268] 氢氧化铝覆膜形成后，通过喷射进行了水洗。

[0269] 利用SEM对通过聚焦离子束(FIB)切削加工切出的截面进行观察而测定了氢氧化铝覆膜的厚度，其结果为1.5μm。

[0270] (b1) 电解溶解处理(贯穿孔形成工序)

[0271] 接着，使用保温在50℃的电解液(硝酸浓度1%、硫酸浓度0.2%、铝浓度0.5%)，将铝基材作为阳极，在将电流密度设为25A/dm²，电量总和为800C/dm²的条件下实施电解处理，从而在铝基材及氢氧化铝覆膜形成了贯穿孔。另外，电解处理通过直流电源而进行。

[0272] 贯穿孔的形成后，通过喷射进行水洗，并进行干燥。

[0273] (c1) 氢氧化铝覆膜的去除处理(覆膜去除工序)

[0274] 接着，将电解溶解处理后的铝基材在氢氧化钠浓度5质量%、铝离子浓度0.5质量%的水溶液(液温35℃)中浸渍30秒钟之后，在硫酸浓度30%、铝离子浓度0.5质量%的水溶液(液温50℃)中浸渍20秒钟，由此对氢氧化铝覆膜进行溶解，并去除。

[0275] 然后，通过喷射进行水洗，并进行干燥，由此制作了具有贯穿孔的铝板。

[0276] <贯穿孔的测定>

[0277] 通过以下方法测定了所制作的铝板的贯穿孔的平均开口直径、平均开口率、 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例、 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例及 S_1/S_0 比为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例。

[0278] (平均开口直径)

[0279] 关于贯穿孔的平均开口直径,使用高分辨率扫描型电子显微镜(SEM)从正上方以将贯穿孔的整周反映出来的方式使铝板表面在倍率 $100\sim 10000$ 倍之间发生变化而对其进行拍摄,在所得到的SEM照片中,至少抽出20个周围连接成环状的贯穿孔,并读取该开口直径而将它们的平均值作为平均开口直径来进行计算而求出。

[0280] 另外,关于开口直径,测定了贯穿孔部分的端部间距离的最大值。即,由于贯穿孔的开口部的形状并不限于大致圆形,因此在开口部的形状并非圆形时,将贯穿孔部分的端部间距离的最大值作为开口直径。从而,例如在为如两个以上的贯穿孔成为一体的形状的贯穿孔时,也将其视为一个贯穿孔,且将贯穿孔部分的端部间距离的最大值作为开口直径。

[0281] (平均开口率)

[0282] 关于贯穿孔的平均开口率,使用高分辨率扫描型电子显微镜(SEM)以倍率200倍从正上方对铝板表面进行拍摄,在所得到的SEM照片的 $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ 的视角(5个部位),用图像分析软件等进行二值化来对贯穿孔部分和非贯穿孔部分进行观察,根据贯穿孔的开口面积的合计和视角的面积(几何学面积)计算比率(开口面积/几何学面积),从而将各视角(5各部位)中的比率的平均值作为平均开口率而计算。

[0283] ($5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例)

[0284] 关于开口直径为 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的比例,使用高分辨率扫描型电子显微镜(SEM)以倍率1000倍从正上方对铝板表面进行拍摄,在所得到的SEM照片的 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 的范围内的 $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ 的视角的5个部位测定所有的贯穿孔的开口直径,从而计算出了开口直径为 $5\mu\text{m}$ 以下的贯穿孔的个数相对于所测定的所有贯穿孔的个数的比率。

[0285] ($40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例)

[0286] 关于开口直径为 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的比例,使用高分辨率扫描型电子显微镜(SEM)以倍率100倍从正上方对铝板表面进行拍摄,在所得到的SEM照片的 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 的范围内的 $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ 的视角的5个部位测定所有的贯穿孔的开口直径,从而计算出了开口直径为 $40\mu\text{m}$ 以上的贯穿孔的个数相对于所测定的所有贯穿孔的个数的比率。

[0287] (S_1/S_0 比为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例)

[0288] 使用高分辨率扫描型电子显微镜(SEM)以倍率100倍从正上方对铝板表面进行拍摄,在所得到的SEM照片的 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 的范围内的 $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ 的视角的5个部位,对所有的贯穿孔测定了贯穿孔的面积 S_1 及长轴的长度。

[0289] 对所测定的所有贯穿孔,计算将所测定的长轴的值为直径的真圆的面积 S_0 ,从而求出了将贯穿孔的面积 S_1 和以长轴为直径的真圆的面积 S_0 之比 S_1/S_0 。

[0290] 计算出了对所测定的所有贯穿孔的个数的 S_1/S_0 比成为0.1以上且1以下的贯穿孔的个数的比例。

[0291] [实施例2~11、比较例1~3]

[0292] 如下述表2所示那样对铝基材的种类、上述(a1)所示的电解处理中的直流电流密

度、上述(b1)所示的电解溶解处理中的硝酸浓度及电量总和进行变更,除此以外,以与实施例1相同的方式制作铝基材,并进行了贯穿孔的测定。

[0293] [评价]

[0294] <断裂强度>

[0295] 进行所制作的铝板的拉伸试验,并测定了断裂强度。

[0296] 具体而言,冲切成JIS Z2241:2011中所记载的5号试验片的形状来制作样品,将样品设置于拉伸强度试验机的夹具,并以2mm/min的拉伸速度测定了断裂强度。

[0297] <涂布性>

[0298] 在所制作的铝板的两个面形成活性物质层,并通过在活性物质层的表面有无凹凸来评价了涂布性。

[0299] 首先,作为活性物质,将比表面积为1950m²/g的活性炭粉末100质量份、乙炔黑10质量份、丙烯酸类粘合剂7质量份及羧甲基纤维素4质量份添加到水中而进行分散,由此制备了浆料。

[0300] 接着,通过模涂机以合计成为200μm的厚度的方式将所制备的浆料涂覆于形成有贯穿孔的铝板的两面,在120℃下干燥30分钟而在铝板表面形成了活性物质层。

[0301] 用肉眼评价是否可在所形成的活性物质层的表面观察到凹凸,将没有直径40μm以上的凹凸的情况设为A,将观察到直径40~70μm的凹凸的情况设为B,将观察到直径70~100μm的凹凸的情况设为C,将观察到大于100μm的凹凸的情况设为D。

[0302] <粘附性>

[0303] 通过剥离试验方法测定了活性物质层与铝板的粘附性。

[0304] 具体而言,将在上述涂布性的评价中制作的形成有活性物质层的铝板剪切成宽度20mm而制作了评价用样品。对SUS板的一面贴合双面胶带(3M Company制双面胶带),且对双面胶带的一面贴合了评价用样品。在拉伸强度试验机的其中一个夹具固定SUS板的部分,且在另一个夹具固定弯曲成180度的评价用样品的前端来进行180度剥离试验。将拉伸速度设为100mm/min。

[0305] 用肉眼评价了剥离后的胶带面和集流体用铝板面。具体而言,残存在集流体用铝板面的活性物质层所占据的面积率为99%以上的铝板评价为A,将残存在集流体用铝板面的活性物质层所占的面积率为95%以上且小于99%的铝板评价为B,将残存在集流体用铝板面的活性物质层所占据的面积率为90%以上且小于95%的铝板评价为C,将残存在集流体用铝板面的活性物质层所占据的面积率小于90%的铝板评价为D。

[0306] 将评价结果示于表2。

[0307] 另外,在表2中的铝基材的种类的项目中,1N30表示JIS H-4160、合金编号:1N30-H、铝纯度:99.30%的铝材,3003表示JIS H-4160、合金编号:3003-H、铝纯度:96.00%以上的铝材,8021表示JIS H-4160、合金编号:8021-H、铝纯度:97.50%以上的铝材。

[0308] [表2]

[0309]

种类	制作条件					贯穿孔					评价			
	铝基材		覆膜形成处理		硝酸 浓度 wt%	电量 C/dm ²	平均开 口直径 μm	平均开 口率 %	5 μm以下 的贯穿孔 的比例 %	40 μm以 上的贯穿 孔的比例 %	S ₁ /S ₀ 比为0.1 ~1的贯穿孔 的比例 %	断裂强度 N/cm	涂布性	粘合性
	厚度 μm	直流电 流密度 A/dm ²	覆膜 厚度 μm											
实施例1	1085	20	33	1.5	1	800	20	5	31	11	95	18	A	C
实施例2	1085	20	41	2.5	1	800	28	5	18	25	95	18	B	B
实施例3	1085	20	50	3.5	1	800	35	5	10	35	95	18	B	B
实施例4	1085	20	33	1.3	1	1000	25	7	20	20	95	15	B	B
实施例5	1085	20	33	1.5	1	2500	35	35	8	40	95	10	C	A
实施例6	1085	20	21	0.8	50	800	25	5	20	20	75	13	B	C
实施例7	1085	20	9	0.2	50	800	35	5	10	32	55	11	B	C
实施例8	1085	20	33	1.5	1	1200	26	12	15	30	95	13	B	B
实施例9	1N30	20	33	1.4	1	2500	35	35	8	40	95	10	C	A
实施例10	3003	20	33	1.3	1	2500	35	35	8	40	95	11	C	A
实施例11	8021	20	33	1.2	1	2500	35	35	8	40	95	11	C	A
比较例1	1085	20	33	1.2	1	400	6	1	65	3	95	20	B	D
比较例2	1085	20	33	1.4	1	5000	120	45	0	95	95	8	D	A
比较例3	1085	20	2	0.03	100	800	40	5	7	40	45	7	D	D

[0310] 从表2所示的结果,可知与比较例相比,贯穿孔的平均开口直径为0.1μm以上且100μm以下,贯穿孔的平均开口率为2%以上且40%以下,开口直径为5μm以下的贯穿孔的比例为40%以下,开口直径为40μm以上的贯穿孔的比例为40%以下,贯穿孔的面积S₁与以贯穿孔的长轴为直径的圆的面积S₀之比S₁/S₀为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例为50%以上的本发明的铝板能够提高断裂强度、涂布性及粘附性。

[0311] 并且,从实施例2、6、7的对比等可知,S₁/S₀比为0.1以上且1以下的贯穿孔的比例越大断裂强度越变高,优选为70%以上,更优选为90%以上。

[0312] 并且,从实施例2、4、5、8等的对比可知,平均开口率越小断裂强度越变高,优选为30%以下。

[0313] 并且,从实施例1~5等的对比可知,开口直径为5μm以下的贯穿孔的比例越少粘附性越高,优选为30%以下,并且开口直径为40μm以上的贯穿孔的比例越少涂布性越高,优选为30%以下。

[0314] 通过以上说明明确了本发明的效果。

[0315] 符号说明

[0316] 1-铝基材、2-氢氧化铝覆膜、3-具有贯穿孔的铝基材、4-具有贯穿孔的氢氧化铝覆膜、5-贯穿孔、6-第1金属层、7-第2金属层、10-铝板、30-电极、32-活性物质层。

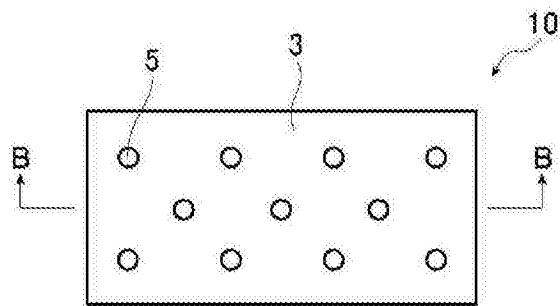


图1A

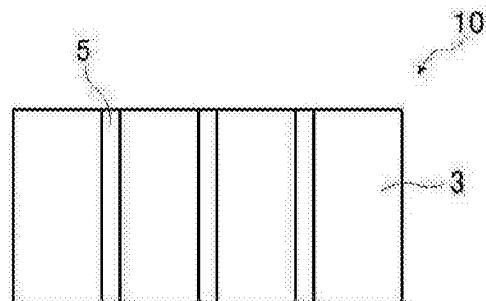


图1B

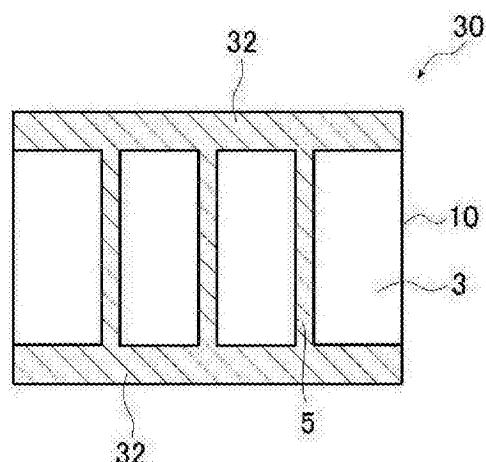


图1C

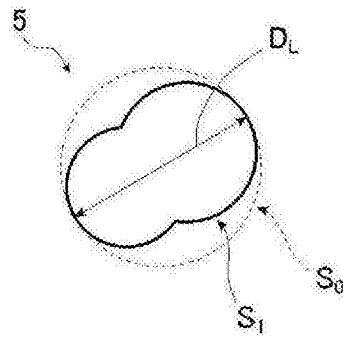


图2

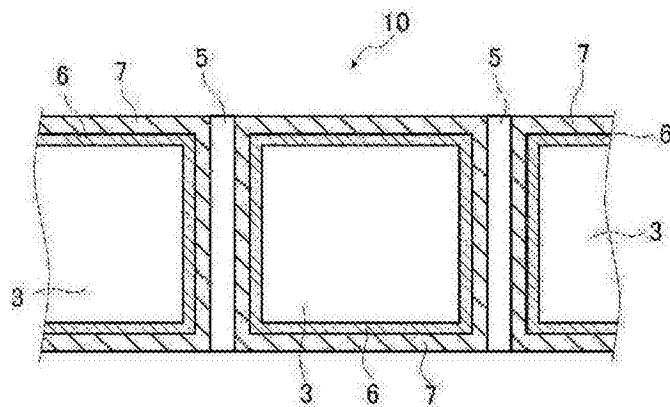


图3



图4A

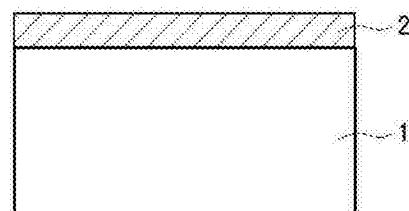


图4B

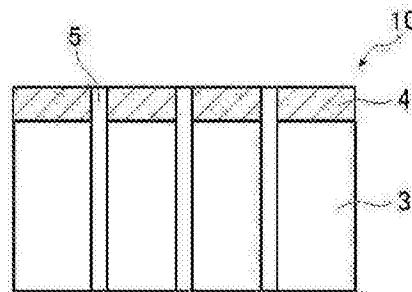


图4C

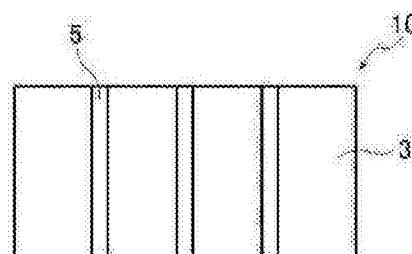


图4D

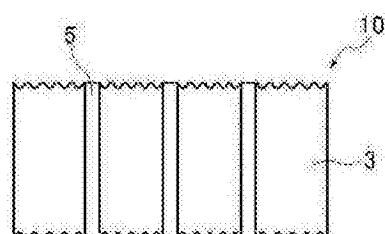


图4E

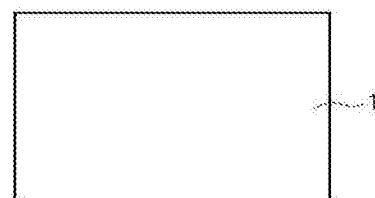


图5A

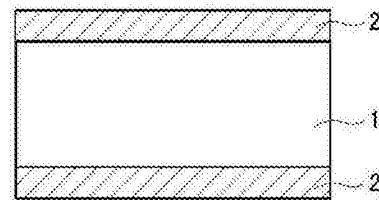


图5B

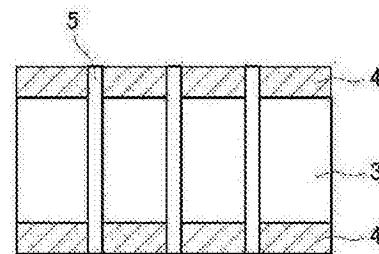


图5C

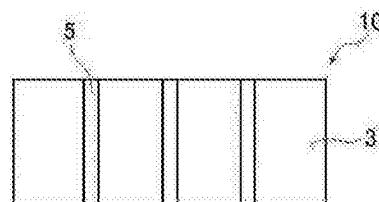


图5D

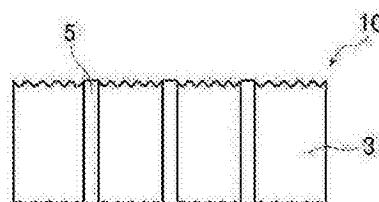


图5E