

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-193233

(P2015-193233A)

(43) 公開日 平成27年11月5日(2015.11.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B32B 15/04 (2006.01)	B32B 15/04 B	4F100
B32B 3/30 (2006.01)	B32B 3/30	5E078
H01G 11/26 (2013.01)	H01G 11/26	
H01G 11/70 (2013.01)	H01G 11/70	
H01G 9/055 (2006.01)	H01G 9/04 346	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-43843 (P2015-43843)	(71) 出願人	399054321 東洋アルミニウム株式会社
(22) 出願日	平成27年3月5日 (2015.3.5)		大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号
(31) 優先権主張番号	特願2014-69891 (P2014-69891)	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(32) 優先日	平成26年3月28日 (2014.3.28)	(72) 発明者	乾 充貴 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	中山 邦彦 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内
		(72) 発明者	島山 裕康 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆アルミニウム材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】アルミニウム材、介在層及び被覆層を含む被覆アルミニウム材であって、シート状のアルミニウム材を積層して製造する場合や、アルミニウム材をロール状に巻いて帯状にして製造する場合であっても、アルミニウム材と被覆層とが十分に密着されている被覆アルミニウム材及びその製造方法を提供する。

【解決手段】アルミニウム材と、前記アルミニウム材の表面上に形成された被覆層と、前記アルミニウム材と前記被覆層との間に形成された、アルミニウム元素及び炭素元素を含む介在層とを備える被覆アルミニウム材であって、(1)前記介在層は、前記アルミニウム材の表面の少なくとも一部の領域に形成され、アルミニウムの炭化物を含み、(2)前記被覆アルミニウム材は、片面又は両面に凹凸部が形成されている、ことを特徴とする被覆アルミニウム材。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

アルミニウム材と、前記アルミニウム材の表面上に形成された被覆層と、前記アルミニウム材と前記被覆層との間に形成された、アルミニウム元素及び炭素元素を含む介在層とを備える被覆アルミニウム材であって、

(1) 前記介在層は、前記アルミニウム材の表面の少なくとも一部の領域に形成され、アルミニウムの炭化物を含み、

(2) 前記被覆アルミニウム材は、片面又は両面に凹凸部が形成されている、ことを特徴とする被覆アルミニウム材。

【請求項 2】

前記凹凸部は、当該凹凸部の谷から山の高さが $1\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 に記載の被覆アルミニウム材。

【請求項 3】

前記凹凸部の表面粗さ R_a は、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 に記載の被覆アルミニウム材。

【請求項 4】

前記凹凸部の形状は、ドット、梨地、格子、ストライプ、亀甲、布目、絹目、チリメン、波状又はクレープのいずれかである、請求項 1～3 のいずれかに記載の被覆アルミニウム材。

【請求項 5】

前記凹凸部の形状が、布目、ストライプ又はクレープである場合に、隣接する筋状の当該凹部どうしの距離が $1\mu\text{m}$ 以上 100mm 以下である、請求項 4 に記載の被覆アルミニウム材。

【請求項 6】

前記凹凸部の形状が、ドットである場合に、隣接するドット状の当該凹部どうしの距離が $1\mu\text{m}$ 以上 100mm 以下である、請求項 4 に記載の被覆アルミニウム材。

【請求項 7】

前記被覆層が炭素を含む層又は無機物を含む層である、請求項 1～6 のいずれかに記載の被覆アルミニウム材。

【請求項 8】

前記被覆アルミニウム材が電極構造体を構成するために用いられるものである、請求項 1～6 のいずれかに記載の被覆アルミニウム材。

【請求項 9】

前記電極構造体がキャパシタの集電体又は電極である、請求項 8 に記載の被覆アルミニウム材。

【請求項 10】

前記電極構造体が電池の集電体又は電極である、請求項 8 に記載の被覆アルミニウム材。

【請求項 11】

被覆アルミニウム材の製造方法であって、
アルミニウム材の表面に被覆層を形成する被覆層形成工程と、
被覆層形成アルミニウム材を炭化水素含有物質を含む空間に配置して加熱する加熱工程とを備え、

前記被覆層形成工程がアルミニウム材又は被覆層形成アルミニウム材の、片面又は両面に凹凸部を形成する凹凸部形成工程を含むものである、

被覆アルミニウム材の製造方法。

【請求項 12】

前記凹凸部形成工程が、エンボス加工により凹凸部の谷から山の高さが $1\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の凹凸部を形成するものである、請求項 11 に記載の被覆アルミニウム材の製造方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、被覆アルミニウム材及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電池、キャパシタ等の電極材料として、炭素含有層や誘電体層のような被覆層で被覆された被覆アルミニウムが使用されている。

【0003】

従来、被覆アルミニウムにおいて、アルミニウム材の表面に被覆層を形成し、このアルミニウム材と被覆層との密着性を高める目的で、アルミニウム材と被覆層との間にアルミニウムの炭化物を含む層を形成する技術が知られている。

【0004】

例えば、特許文献1には、アルミニウム材の表面に炭素含有層を形成させた後、これを炭化水素含有物質を含む空間で加熱することにより、アルミニウム材と炭素含有層との間にアルミニウムの炭化物を含む介在層を形成させる技術が開示されている。また、特許文献2には、アルミニウム材の表面に誘電体粒子を含む誘電体層を付着させた後、これを炭化水素含有物質を含む空間で加熱することにより、アルミニウム材と誘電体層との間にアルミニウムの炭化物を含む介在層を形成させる技術が開示されている。両技術の被覆アルミニウム材では、前記介在層によって、アルミニウム材と炭素含有層又は誘電体層との間の密着性が高められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2004/087984号パンフレット

【特許文献2】国際公開第2010/109783号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1記載の炭素被覆アルミニウム材を製造すると、炭素被覆アルミニウム材の一部において、アルミニウム材と炭素含有層との密着性が不足するという問題があった。例えば、基材として平滑なシート状のアルミニウム材を用い、複数のアルミニウム材を積層して熱処理を行うと、アルミニウム材の中央部付近において、アルミニウム材と炭素含有層との密着性が不十分であった。また、基材として平滑な帯状のアルミニウム材を用い、ロール状に巻かれた状態で熱処理を行うと、アルミニウム材の幅方向の中央部付近において、アルミニウム材と炭素含有層との密着性が不十分であった。また、特許文献2に記載の電極構造体を製造すると、同様にアルミニウム材と誘電体層と密着性が不十分であった。つまり、シート状のアルミニウム材を積層した場合や、アルミニウム材をロール状に巻いて帯状とした場合は、被覆アルミニウム材の一部、中央部付近において、アルミニウム材の表面に付着した誘電体層の密着性が不足するという問題があった。その結果、二次電池又はキャパシタの充放電特性、寿命等が低下するという問題があった。

【0007】

また、生産効率を向上させる目的で、アルミニウム材を広幅化することが考えられている。しかし、単純にアルミニウム材を広幅化するだけでは、上述のように、幅方向の中央部においてアルミニウム材と被覆層との密着性が悪く、コンデンサの組み立て工程等での被覆層が、アルミニウム材から剥がれてしまうことがあった。そして、アルミニウム材から被覆層が剥がれると、アルミニウム材の抵抗値が上昇し、所望する電気特性が得られないという問題があった。

【0008】

本発明は、アルミニウム材、介在層及び被覆層を含む被覆アルミニウム材であって、シート状のアルミニウム材を積層して製造する場合や、アルミニウム材をロール状に巻いて帯状にして製造する場合であっても、アルミニウム材と被覆層とが十分に密着されている被覆アルミニウム材及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討をした結果、アルミニウム材、アルミニウムの炭化物を含む介在層及び被覆層を備える該被覆アルミニウム材において、特に、前記被覆アルミニウム材は、片面又は両面に凹凸部が形成されている場合には、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0010】

即ち、本発明は、以下の被覆アルミニウム材及びその製造方法である。

【0011】

項1.

アルミニウム材と、前記アルミニウム材の表面上に形成された被覆層と、前記アルミニウム材と前記被覆層との間に形成された、アルミニウム元素及び炭素元素を含む介在層とを備える被覆アルミニウム材であって、

(1) 前記介在層は、前記アルミニウム材の表面の少なくとも一部の領域に形成され、アルミニウムの炭化物を含み、

(2) 前記被覆アルミニウム材は、片面又は両面に凹凸部が形成されている、ことを特徴とする被覆アルミニウム材。

20

【0012】

項2.

前記凹凸部は、当該凹凸部の谷から山の高さが $1\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下である、前記項1に記載の被覆アルミニウム材。

【0013】

項3.

前記凹凸部の表面粗さ R_a は、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である、前記項1に記載の被覆アルミニウム材。

【0014】

項4.

前記凹凸部の形状は、ドット、梨地、格子、ストライプ、亀甲、布目、絹目、チリメン、波状又はクレープのいずれかである、前記項1～3のいずれかに記載の被覆アルミニウム材。

30

【0015】

項5.

前記凹凸部の形状が、布目、ストライプ又はクレープである場合に、隣接する筋状の当該凹部どうしの距離が $1\mu\text{m}$ 以上 100mm 以下である、前記項4に記載の被覆アルミニウム材。

【0016】

項6.

前記凹凸部の形状が、ドットである場合に、隣接するドット状の当該凹部どうしの距離が $1\mu\text{m}$ 以上 100mm 以下である、前記項4に記載の被覆アルミニウム材。

40

【0017】

項7.

前記被覆層が炭素を含む層又は無機物を含む層である、請求項1～6のいずれかに記載の被覆アルミニウム材。

【0018】

項8.

前記被覆アルミニウム材が電極構造体を構成するために用いられるものである、前記項

50

1～6のいずれかに記載の被覆アルミニウム材。

【0019】

項9.

前記電極構造体がキャパシタの集電体又は電極である、前記項8に記載の被覆アルミニウム材。

【0020】

項10. 前記電極構造体が電池の集電体又は電極である、前記項8に記載の被覆アルミニウム材。

【0021】

項11.

被覆アルミニウム材の製造方法であって、
アルミニウム材の表面に被覆層を形成する被覆層形成工程と、
被覆層形成アルミニウム材を炭化水素含有物質を含む空間に配置して加熱する加熱工程とを備え、

前記被覆層形成工程がアルミニウム材又は被覆層形成アルミニウム材の、片面又は両面に凹凸部を形成する凹凸部形成工程を含むものである、

被覆アルミニウム材の製造方法。

【0022】

項12.

前記凹凸部形成工程が、エンボス加工により凹凸部の谷から山の高さが1 μm 以上300 μm 以下の凹凸部を形成するものである、前記項11に記載の被覆アルミニウム材の製造方法。

【発明の効果】

【0023】

本発明の被覆アルミニウム材は、アルミニウム材、介在層及び被覆層を含む被覆アルミニウム材であって、シート状のアルミニウム材を積層して製造する場合や、アルミニウム材をロール状に巻いて帯状にして製造する場合であっても、アルミニウム材と被覆層とが十分に密着されている。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】この発明の一つの形態として、被覆アルミニウム材の断面構造を模式的に示す断面図である。

【図2】この発明の実施例1の試料の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)によって確認した写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0026】

本発明は、被覆アルミニウム材及びその製造方法に関する。本発明は、特に、各種キャパシタの電極や集電体、各種電池の集電体や電極等、更には、触媒材料、放熱材料、脱臭・清浄用材料に用いられる被覆アルミニウム材及びその製造方法に関する。特定的には、この発明は、リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、色素増感太陽電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサ、燃料電池、固体高分子燃料電池等に用いられる電極または電極の集電体の材料、又は光触媒材料、ガス分解触媒材料、各種電子機器の放熱材料、脱臭作用や空気清浄作用を有する材料としての被覆アルミニウム材及びそれらの製造方法に関する。

【0027】

本発明者により、平滑なシート状の被覆アルミニウム材を積層する場合や、被覆アルミニウム材をロール状に巻いて帯状とする場合に、アルミニウム材と被覆層との密着性が不足するのは、アルミニウム材と被覆層との間に形成される介在層が十分に生成していない

10

20

30

40

50

ことが原因の一つであることが見出された。

【0028】

本発明者らの知見によれば、アルミニウム材の表面に被覆層（例えば、炭素を含む層）を付着させた後、これを炭化水素含有物質を含む空間で加熱することにより、アルミニウム材のアルミニウム元素と炭化水素含有物質の炭素元素とが反応することによりアルミニウムと炭素を含む介在層が生成する。即ち、この介在層を生成させるためには、アルミニウム材と炭化水素含有物質とが十分に接触できることが必要であることがわかった。

【0029】

例えば、炭化水素含有物質としてガス状のものを使用する場合、平滑なシート状の被覆アルミニウム材を積層したり、平滑な帯状の被覆アルミニウム材をロール状に巻いたりして、複数の被覆アルミニウム材を積層させ、炭化水素含有物質を含む空間にこの被覆アルミニウム材を配置する。そして、炭化水素含有物質を含むガスが、個々の被覆アルミニウム材間の僅かな隙間を通り、被覆アルミニウム材の端部から中央部に向かって浸透していくことにより、介在層が形成される。

10

【0030】

この時、被覆アルミニウム材の端部付近では炭化水素含有物質を含むガスが浸透し易いが、被覆アルミニウム材の中央部付近では端部からの距離が離れるにつれて、炭化水素含有物質を含むガスが浸透し難くなる。その結果、上記炭化水素含有物質を含む空間での加熱工程では、炭化水素含有物質が、被覆アルミニウム材の表面の中央部付近まで、十分に接することができなくなる。そして、アルミニウム材と被覆層との間で、介在層の生成量が低下すると考えられた。

20

【0031】

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、以下の知見を得た。

【0032】

アルミニウム材、介在層及び被覆層を含む被覆アルミニウム材であって、被覆アルミニウム材が片面又は両面に凹凸部を有することにより、シート状のアルミニウム材を積層する場合や、アルミニウム材をロール状に巻いて帯状にする場合であっても、介在層が十分に生成される。つまり、被覆アルミニウム材が十分に炭化水素含有物質と接することが可能となり、介在層が被覆アルミニウム材の表面中央部付近においても十分に生成され、アルミニウム材と被覆層とが十分な密着性を備えることを見出した。

30

【0033】

被覆層形成アルミニウム材の片面又は両面に凹凸部を形成することにより、一度に大量の被覆アルミニウム材を製造するに際し、積層するアルミニウム材の間隔を近づけ、アルミニウム材を高密度で積層状に並べても、アルミニウム材間に適度な空間が生まれる。その結果、アルミニウム材、介在層及び被覆層を含む被覆アルミニウム材を効率よく製造することが可能である。被覆アルミニウム材では、アルミニウム材と被覆層との間に介在層が十分に生成されることから、アルミニウム材と被覆層とが良好に密着される。その結果、被覆アルミニウム材ではアルミニウム材と被覆層との間の抵抗値を低減させることができ、被覆アルミニウム材を用いて高い静電容量を有する電極構造体を製造することが可能である。

40

【0034】

(1) 被覆アルミニウム材

本発明の被覆アルミニウム材は、アルミニウム材と、前記アルミニウム材の表面上に形成された被覆層と、前記アルミニウム材と前記被覆層との間に形成された、アルミニウム元素及び炭素元素を含む介在層とを備える被覆アルミニウム材であって、(1)前記介在層は、前記アルミニウム材の表面の少なくとも一部の領域に形成され、アルミニウムの炭化物を含み、(2)前記被覆アルミニウム材は、片面又は両面に凹凸部が形成されている、ことを特徴とする。

【0035】

アルミニウム材と被覆層（例えば、カーボン粒子などのような炭素を含む層）とを固着

50

させる介在層は、高温下の加熱工程において、炭化水素含有物質とアルミニウムとを接触することで成長させることが可能である。生産性を考慮すると、通常、複数のシート状のアルミニウム材を積層した状態、又は帯状のアルミニウム材をロール状に巻いた状態で上記の処理を行う。しかし、積層することによりアルミニウム材の積層度合いが高くなると、アルミニウム材とアルミニウム材との間隔（隙間）が無くなる、あるいは非常に狭くなるため、アルミニウム材と炭化水素含有物質とが接触し難くなり、介在層が形成され難い傾向がある。また、積層するアルミニウム材の面積が大きくなると、アルミニウム材の中央部において、アルミニウム材と炭化水素含有物質とが接触し難くなる傾向がある。その結果、アルミニウム材と炭化水素含有物質を接着させる役割を持つ介在層が形成されない部分が生じ、被覆層が簡単に剥がれてしまう領域が生まれる傾向がある。

10

【0036】

本発明の被覆アルミニウム材は、片面又は両面に凹凸部が形成されていることにより、アルミニウム材と被覆層とが十分な密着性を備えることができる。これは、介在層を形成する加熱工程において、複数の被覆アルミニウム材を重ねた状態であっても、被覆アルミニウム材の中央部まで、十分に被覆アルミニウム材と炭化水素含有物質とが接することが可能となり、介在層中のアルミニウムの炭化物が被覆アルミニウム材の表面中央部付近においても十分に生成されるからである。

【0037】

被覆アルミニウム材では、前記凹凸部は、被覆アルミニウム材の片面又は両面に凹凸部が形成されていれば良い。

20

【0038】

被覆アルミニウム材に使用できるアルミニウム材（基材）としては、その組成の点で、特に限定されない。例えば、純アルミニウム又はアルミニウム合金の箔又は板を用いることができる。このようなアルミニウム材は、アルミニウム純度がJIS H 2111に記載された方法に準じて測定された値で98質量%以上のものが好ましい。

【0039】

アルミニウム材の組成として、鉛(Pb)、珪素(Si)、鉄(Fe)、銅(Cu)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、クロム(Cr)、亜鉛(Zn)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ガリウム(Ga)、ニッケル(Ni)及びホウ素(B)の少なくとも1種の合金元素を必要範囲内において添加したアルミニウム合金であってもよい。また、アルミニウム材には、上記に挙げた元素以外の不可避的不純物元素が含まれていてもよい。

30

【0040】

上記のアルミニウム材は、公知の方法によって製造されるものを使用することができる。例えば、上記の所定の組成を有するアルミニウムの溶湯を調製し、これを鑄造して得られた鑄塊を適切に均質化処理する。その後、この鑄塊に熱間圧延と冷間圧延を施すことにより、アルミニウム箔やアルミニウム板を得ることができる。尚、上記の冷間圧延工程の途中で、150～400程度の範囲内で中間焼鈍処理を施しても良い。

【0041】

アルミニウム材の厚みは、特に限定されない。アルミニウム箔を用いる場合は、一般的には5～200 μ m程度の範囲内とするのが好ましい。アルミニウム板を用いる場合は、200 μ mを越え、3mm程度以下の範囲内とすることが好ましい。

40

【0042】

被覆アルミニウム材に形成される凹凸部は、被覆層表面に形成されていることが好ましい。

【0043】

また、凹凸部は、被覆層表面に複数形成されていることが好ましい。

【0044】

凹凸部の形成方法は特に限定されないが、例えば、プレス加工、エンボス加工、エッチング加工、レーザー加工などが挙げられる。凹凸部形成のし易さから、エンボス加工で凹凸部を形成するのが好ましい。

50

【0045】

被覆アルミニウム材における凹凸部の谷から山の高さは特に限定されないが、当該凹凸部の谷から山の高さが $1\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0046】

凹凸部の谷から山の高さが、この範囲内であることにより、複数の被覆アルミニウム材が積層された状態であっても、被覆アルミニウム材間に適度な空間が生まれるので、炭化水素含有物質を、被覆アルミニウム材の中央部まで浸透させることが可能となる。その結果、被覆アルミニウム材と炭化水素含有物質とが十分に接することができ、アルミニウム材と被覆層との密着性を十分に確保するために必要な介在層を形成することができる。

【0047】

元々の基材から凸部分または凹部分の高さ（後述する図1における高さH）を凹凸部の谷から山の高さとする。

【0048】

尚、凹凸部の谷から山の高さの上限値は、介在層形成の観点からは特に限定されるものではない。凹凸部の谷から山の高さが大きくなれば、被覆アルミニウム材間に生じる隙間も大きくなるので、被覆アルミニウム材の中央部に介在層が形成されやすくなる。しかし、凹凸部の谷から山の高さが大きくなると得られる被覆アルミニウム材も全体として厚みが大きくなり、それを用いた電極構造体のサイズも大きくなることから、凹凸部の谷から山の高さの上限値は $300\mu\text{m}$ であることが好ましい。しかしながら、本発明の被覆アルミニウム材では、凹凸部の谷から山の高さが $300\mu\text{m}$ を超えることを除外するものではない。

【0049】

凹凸部の谷から山の高さが $1\mu\text{m}$ 未満であると、介在層を形成する加熱工程において、アルミニウム材が十分に炭化水素含有物質に接することができない傾向がある。その結果、介在層が十分に生成されず、被覆アルミニウム材の表面中央部付近において、アルミニウム材と被覆層とが十分な密着性を備えない傾向がある。

【0050】

上述の通り、被覆アルミニウム材では、凹凸部の谷から山の高さは $1\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0051】

凹凸部の谷から山の高さは、簡便な測定方法としては、JIS B7502に基づき、マイクロメーターを用いて測定することができる。具体的には、被覆アルミニウム材の凹凸部形成前後の厚みを測定し、「（凹凸部が形成された被覆アルミニウム材の厚み） - （凹凸部が形成される前の被覆アルミニウム材の厚み）」を「凹凸部の谷から山の高さ」として、算出することが可能である。

【0052】

上記の測定方法では最終的に得られた被覆アルミニウム材（即ち、既に凹凸部が形成された被覆アルミニウム材）からは高さを確認することは難しいため、別の測定方法としては、断面観察により確認する方法が採用できる。具体的には、凹凸部が形成された被覆アルミニウム材の垂直断面を切り出し、光学顕微鏡又は電子顕微鏡で断面観察を行い、凹凸部の谷から山の高さを測ることで高さとするのが可能である。

【0053】

本発明の被覆アルミニウム材では、前記凹凸部の凹凸を表面粗さ Ra (μm) により特定することもできる。この場合、表面粗さ Ra は、特に限定されるものではないが、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $4.5\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。この範囲内であることにより、複数の被覆アルミニウム材が積層された状態であっても、被覆アルミニウム材間に適度な空間が生まれるので、炭化水素含有物質を被覆アルミニウム材の中央部まで浸透させることが可能となる。その結果、被覆アルミニウム材と炭化水素含有物質とが十分に接することができ、アルミニウム材と被覆層との密着性を十分に確保するために必要な介在層を形成することができる。尚、表面粗さ Ra は、JIS B0601:1982の中心線平均粗さ Ra に従って表面粗さ計にて測定することができる。形成された凹凸部が周

10

20

30

40

50

期性を有する場合の測定長さは、凹凸部が10周期分以上含まれるようにして測定する。また、測定速度は0.3mm/秒以下とする。

【0054】

表面粗さRaは、介在層形成の観点からは特に限定されるものではない。表面粗さRaの値が大きくなれば、被覆アルミニウム材間に生じる隙間も大きくなるので、被覆アルミニウム材の中央部に介在層が形成され易くなる。しかし、表面粗さRaが大きくなると得られる被覆アルミニウム材も全体として厚みが大きくなり、それを用いた電極構造体のサイズも大きくなることから、表面粗さRaの上限値は10 μ mであることが好ましい。しかしながら、本発明の被覆アルミニウム材では、表面粗さRaが10 μ mを超えることを除外するものではない。表面粗さRaが0.3 μ m未満であると、介在層を形成する加熱工程において、アルミニウム材が十分に炭化水素含有物質に接することができない傾向がある。その結果、介在層が十分に生成されず、被覆アルミニウム材の表面中央部付近において、アルミニウム材と被覆層とが十分な密着性を備えない傾向がある。

10

【0055】

本発明の被覆アルミニウム材では、上記のRaに加えて、前記凹凸部の凹凸が、最大高さRmax (μ m) が1 μ m以上300 μ m以下であるのが好ましく、5 μ m以上60 μ m以下であるのがより好ましい。この場合、最大高さRmaxの値が大きくなれば、被覆アルミニウム材間に生じる隙間も大きくなるので、被覆アルミニウム材の中央部に介在層が形成されやすくなる。しかし、最大高さRmaxが大きくなると得られる被覆アルミニウム材も全体として厚みが大きくなり、それを用いた電極構造体のサイズも大きくなることから、最大高さRmaxの上限値は300 μ mであることが好ましい。しかしながら、本発明の被覆アルミニウム材では、最大高さRmaxが300 μ mを超えることを除外するものではない。最大高さRmaxが1 μ m未満であると、介在層を形成する加熱工程において、アルミニウム材が十分に炭化水素含有物質に接することができない傾向がある。その結果、介在層が十分に生成されず、被覆アルミニウム材の表面中央部付近において、アルミニウム材と被覆層とが十分な密着性を備えない傾向がある。

20

【0056】

凹凸部の形状は、本発明の効果を奏するものであれば特に限定されないが、例えば、平面視でドット、梨地、格子、ストライプ、亀甲、布目、絹目、チリメン、波状又はクレープ等の形状が挙げられる。

30

【0057】

本発明の被覆アルミニウム材では、凹凸部間の間隔は本発明の効果を奏するものであれば特に限定されないが、1 μ m以上100mm以下の範囲で形成されていることが好ましく、10 μ m以上10mm以下であるのがより好ましい。なお、本発明において凹凸部間の間隔とは、凹凸部の断面を観察した場合に凹部の中心から隣接する凹部の中心までの距離を意味する。

【0058】

凹凸部間の間隔が1 μ m~100mmの範囲であることにより、表面に被覆層を形成させたアルミニウム材(被覆層形成アルミニウム材)を炭化水素含有物質を含む空間に配置して加熱する際(加熱工程)に、その材料に対して均一に熱処理を行うことが可能である。

40

【0059】

凹凸部間の間隔が100mmを超えると、被覆アルミニウム材が薄い箔状の場合、被覆アルミニウム材表面の凹凸部が形成されていない部分同士が接触し易くなる傾向があり、それによりアルミニウム箔とアルミニウム箔との間で十分な隙間が確保できない傾向がある。よって、前記加熱工程において、炭化水素含有物質が被覆アルミニウム材間の隙間から十分に浸透せず、アルミニウム材と被覆層との間に介在層が十分に形成されない傾向がある。その結果、アルミニウム材と被覆層との密着性が低下する傾向がある。

【0060】

凹凸部間の間隔が1 μ m未満であると、表面粗さRaが0.3 μ m以上となる凹凸部を形成することが困難となる。その結果、被覆アルミニウム材の表面中央部付近において、アルミニ

50

ウム材と被覆層とが十分な密着性を備えない傾向がある。

【0061】

凹凸部の形状が、布目、ストライプ又はクレープである場合には、凹凸部が筋状に形成されるが、隣接する筋状の凹凸部間の間隔が $1\mu\text{m}$ ~100mmであることが好ましい。

【0062】

凹凸部の形状が、ドットである場合には、隣接するドット状の凹凸部間の間隔が $1\mu\text{m}$ ~100mmであることが好ましい。

【0063】

また、エンボス加工により凹凸部を形成する場合、凹凸部のパターン形状（断面の凹凸形状）は、本発明の効果を奏するものであれば特に限定されないが、種々の形状を採用することができる。例えばドット、梨地、格子、ストライプ、亀甲、布目、絹目、チリメン、波状又はクレープ等の公知のパターンをいずれも採用することができる。

10

【0064】

被覆アルミニウム材では、被覆層はアルミニウム材の表面上に形成される。

【0065】

被覆アルミニウム材では、被覆層が炭素を含む層又は無機物を含む層であることが好ましい。被覆層はアルミニウム基材の片面又は両面に形成される。被覆アルミニウム材の被覆層は、アルミニウム材の表面積を拡大又は増大させる作用を有する。

【0066】

炭素を含む層とは、炭素を含むものであれば特に限定されない。例えば、後述する樹脂等の熱分解により生成する炭素前駆体、炭素単体、炭素等を含む化合物が挙げられる。また、それらの形態は特に限定されず、緻密な層であっても良く、粒子状、繊維状、ウイスキー状等の形状を取っていても良い。

20

【0067】

炭素前駆体としては、少なくとも炭素及び水素の元素を含むことが好ましい。炭素前駆体としては、更に、グラファイトに類する成分若しくはアモルファスカーボンに類する成分を含んでいるものが好ましい。

【0068】

炭素単体としては、活性炭素繊維、活性炭クロス、活性炭フェルト、活性炭粉末、カーボンブラック、グラファイト等が好ましく、炭素単体を含む物質として墨汁を用いることもできる。

30

【0069】

炭素を含む化合物としては、無機炭素化合物、炭化珪素等の炭素化合物等が好ましい。無機物を含む層とは、無機物を含むものであれば特に限定されない。例えば、金属単体、金属酸化物、金属窒化物等が挙げられる。無機物の形態は特に限定されず、緻密な層であっても良く、粒子状、繊維状、ウイスキー状等の形状を取っていても良い。

【0070】

金属単体、金属酸化物、金属窒化物等を構成する金属としては、特に限定されないが、例えば、マグネシウム、トリウム、カドミウム、タングステン、錫、鉄、銀、シリコン、タンタル、チタン、ハフニウム、アルミニウム、ジルコニウム、ニオブ、亜鉛、ビスマス、アンチモン、ニッケル、リチウム、マンガン、コバルトなどが例示できる。特に、本発明の被覆アルミニウム材を電極構造体として用いる場合、金属酸化物としては、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、酸化アルミ等であることがより好ましい。

40

【0071】

また、本発明の被覆アルミニウム材を二次電池の電極として用いる場合には、無機物を含む層の無機物としては、二次電池の電極を構成する活物質を用いることができる。例えば、二次電池がリチウムイオン電池である場合には、無機物としてリチウム含有金属酸化物を用いることが好ましい。リチウム含有金属酸化物の場合、例えば、一般式として、 Li_xMO_2 、 $\text{Li}_x\text{M}_2\text{O}_4$ 、 Li_xMAO_4 等を用いることができる。ここで、Mは1種類又は2種類以上の

50

遷移金属元素であり、Co、Ni、Mn、Fe等が例示できる。また、Aとしては、P、Si、S、V等
が例示できる。また、本発明においてリチウム含有金属酸化物を用いる場合、リチウム含
有金属酸化物は、加熱工程で組成又は結晶構造が変化しないものであれば良く、具体的
には LiMPO_4 、 LiM_2O_4 、 LiFePO_4 等が例示できる。この中でも、リチウム含有金属酸化物とし
ては、 LiFePO_4 が好ましい。

【0072】

被覆層の厚みは、特に限定されず、その用途に応じて適宜設定すればよいが、 $0.001\ \mu\text{m}$
以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、更には $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。

【0073】

アルミニウム材の表面の少なくとも一部の領域には、後述する介在層が形成される。そ
して、被覆層は、介在層の表面部分から外側に、繊維状、フィラメント状、ウイスキー状
、板状、壁状、塊状のような形態で延びる様に形成されたアルミニウムの炭化物を含んで
いてもよい。この場合、これらは、被覆層の表面積を増大させる作用があり、電極構造体
に用いた場合には、静電容量を高める作用をする。

10

【0074】

被覆アルミニウム材では、アルミニウム元素及び炭素元素を含む介在層がアルミニウム
材と被覆層との間に形成される。前記介在層は、前記アルミニウム材の表面の少なくと
も一部の領域に形成された、アルミニウムの炭化物を含む。

【0075】

介在層は、被覆層が表面に形成されたアルミニウム材を、炭化水素含有物質を含む雰
囲気中で熱処理を施すことにより得られる。

20

【0076】

介在層は、アルミニウム材と被覆層との密着性を高めると共に、アルミニウム材と被
覆層との間に形成されるアルミニウムと酸素を含む層の生成を抑制することができる。その
結果、被覆アルミニウム材を電極構造体に用いた場合には、アルミニウム材と被覆層との
間の抵抗値を低減させることができ、高い静電容量を有する電極構造体を製造することが
可能である。

【0077】

また、介在層は、結晶化したアルミニウムの炭化物を含むことが好ましい。結晶化した
アルミニウムの炭化物は、密着性を更に高める効果がある。

30

【0078】

本発明の被覆アルミニウム材は、その用途は限定されないが、例えば、電極構造体を構
成するために用いられることができる。被覆アルミニウム材を用いて電極構造体を構成す
ることにより、電池又はキャパシタの充放電特性、寿命等を高めることができる。

【0079】

前記電極構造体は、キャパシタの集電体又は電極を構成するために用いられることが
できる。電極構造体がキャパシタを構成することにより、キャパシタの充放電特性、寿命等
を高めることができる。前記キャパシタとしては、電気二重層キャパシタ、アルミニウム
電解コンデンサ、機能性固体コンデンサ等が例示される。

【0080】

前記電極構造体は、電池の集電体と電極を構成するために用いられることができる。こ
れにより、電池の内部抵抗（損失抵抗）を低下させることができ、また、電池の充放電特
性、寿命を高めることができる。電池としては、リチウムイオン電池等の二次電池が例示
される。

40

【0081】

本発明の被覆アルミニウム材は、被覆層を触媒として作用する層とした場合、例えば光
触媒作用やガスの分解作用を有する層を用いた場合には、触媒材料として用いることが
できる。例えば、被覆層として酸化チタンの粒子など光触媒作用を備える粒子を含む場合
には、アルミニウム材と被覆層が樹脂により固定されたものではなく、介在層によりアル
ミニウム材と被覆層が固定されている。樹脂で固定した場合には、被覆アルミニウム材自身

50

が持つ光触媒作用により樹脂が経時劣化して密着性が低下するが、本発明の被覆アルミニウム材の構成とした場合には、介在層が光触媒作用により経時劣化することが無いため、経時においてもアルミニウム材と被覆層との密着性が確保される、という利点がある。

【0082】

本発明の被覆アルミニウム材は、また、放熱用材料としても用いることができる。例えば、被覆層として、放熱性を備えた炭素を含む層とした場合には、各種電子機器の放熱用途として用いることができる。

【0083】

さらに、本発明の被覆アルミニウム材は、被覆層を活性炭などを含む層とした場合には、活性炭の吸着作用を利用した、脱臭作用や空気清浄作用を有する用途にも利用できる。

10

【0084】

(2) 被覆アルミニウム材の製造方法

本発明の被覆アルミニウム材の製造方法は、アルミニウム材の表面に被覆層を形成する被覆層形成工程と、被覆層形成アルミニウム材を炭化水素含有物質を含む空間に配置して加熱する加熱工程とを備え、前記被覆層形成工程が被覆層形成アルミニウム材の片面又は両面に凹凸部を形成する凹凸部形成工程を含む、ことを特徴とする。

【0085】

被覆アルミニウム材の製造方法では、被覆層形成工程が被覆層形成アルミニウム材の片面又は両面に凹凸部を形成する凹凸部形成工程を含むことにより、被覆層形成アルミニウム材の片面又は両面に凹凸部が形成される。

20

【0086】

被覆層形成工程の後に続く加熱工程では、片面又は両面に凹凸部を有する被覆層形成アルミニウム材を炭化水素含有物質を含む空間に配置して加熱する。

【0087】

これにより、シート状の被覆層形成アルミニウム材を積層して被覆アルミニウム材を製造した場合や、帯状の被覆層形成アルミニウム材をロール状に巻いて被覆アルミニウム材を製造した場合でも、アルミニウム材が十分に炭化水素含有物質と接することが可能となる。その結果、被覆アルミニウム材の表面中央部付近においても介在層が十分に生成され、アルミニウム材と被覆層とが十分な密着性を備えることができる。

【0088】

本発明の被覆アルミニウム材の製造方法では、アルミニウム材の表面に被覆層を形成する被覆層形成工程を含む。更に、前記被覆層形成工程は、アルミニウム材又は被覆層形成アルミニウム材の、片面又は両面に凹凸部を形成する凹凸部形成工程を含む。

30

【0089】

本発明の被覆アルミニウム材の製造方法では、凹凸部形成工程は被覆層形成工程中のいずれかの時点において行われれば良い。例えば、アルミニウム材に凹凸部を形成した後で被覆層を形成しても良く、若しくはアルミニウム材に被覆層を形成した後で凹凸部を形成しても良い。

【0090】

被覆層形成工程としては、少なくともアルミニウム材の表面に被覆層を形成する工程とアルミニウム材又は被覆層形成アルミニウム材の、片面又は両面に凹凸部を形成する凹凸部形成工程を含むものであれば特に限定されないが、例えば、(1)アルミニウム材の表面に凹凸部を形成した後、被覆層(炭素を含む層又は無機物を含む層)を形成する、(2)アルミニウム材の表面に被覆層を形成した後、凹凸部を形成する、又は、(3)アルミニウム材の表面に凹凸部を有する被覆層を形成する、の3つの形態が挙げられる。

40

【0091】

被覆層を形成する場合の方法は特に限定されない。例えば、後述するように、塗布、ディッピング又は熱圧着等によってアルミニウム材の表面上に付着させることができる。尚、上記(2)の場合、アルミニウム材に凹凸部があると、凹凸が無い場合に比べてアルミニウム材表面に均一に被覆層を付着させることが難しい傾向がある。この点で、アルミニウ

50

ム材の表面に被覆層を形成した後、凹凸部を形成することが好ましい。

【0092】

このようにして、被覆層形成アルミニウム材の片面又は両面が凹凸部を形成することにより、シート状の被覆層形成アルミニウム材を積層して製造した場合や、帯状の被覆層形成アルミニウム材をロール状に巻いて製造した場合でも、後述する加熱工程において、アルミニウム材が十分に炭化水素含有物質と接することが可能となる。その結果、被覆アルミニウム材の表面中央部付近においても介在層が十分に生成され、アルミニウム材と被覆層とが十分な密着性を備えることとなる。その結果、複数のシート状のアルミニウム箔を積層した状態でも、又は、ロール状に巻かれた帯状のアルミニウム材の状態でも、アルミニウム材と被覆層の間に十分な密着性を備える被覆アルミニウム材を製造することが可能になる。

10

【0093】

本発明の被覆アルミニウム材の製造方法では、被覆層形成工程において、アルミニウム材の表面に被覆層を付着させる方法として、バインダ、溶剤又は水等を用いて、スラリー状、液体状又は固体状等に上記の炭素又は無機物を混合したものを、塗布、ディッピング又は熱圧着等によってアルミニウム材の表面上に付着させることができる。なお、塗布の方法としては、特に限定されず、スピンコーティング法、バーコーティング法、フローコーティング法、スプレー法などが適宜採用される。アルミニウム材の表面上に被覆層を付着させた後、加熱工程の前に、20～300 程度の範囲内の温度で、乾燥させてもよい。

【0094】

本発明の被覆アルミニウム材の製造方法では、被覆層をアルミニウム材の表面に付着させるために、上記のように、バインダを用いてもよい。バインダとしては、カルボキシ変性ポリオレフィン樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩酢ビ共重合樹脂、ビニルアルコール樹脂、フッ化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂、ニトロセルロース樹脂、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の合成樹脂、ワックス又はタール、及びにかわ、ウルシ、松脂、ミツロウ等の天然樹脂又はワックスを好適に使用することができる。これらのバインダは、夫々分子量、樹脂種類により、加熱時に揮発するものと、熱分解により炭素前駆体として被覆中に残存するものがある。バインダは、水や有機溶剤等で希釈し、粘性を調整してもよい。

20

30

【0095】

被覆アルミニウム材の製造方法の凹凸部形成工程では、エンボス加工により形成され、凹凸部の谷から山の高さが1 μm 以上300 μm 以下であることが好ましい。凹凸部の谷から山の高さは、5 μm 以上60 μm 以下であることがより好ましい。凹凸部の谷から山の高さが、この範囲内であることにより、複数の被覆層形成アルミニウム材が積層された状態であっても、炭化水素含有物質を、被覆層形成アルミニウム材の中央部まで浸透させることが可能となる。その結果、被覆層形成アルミニウム材と炭化水素含有物質とが十分に接することができ、アルミニウム材と被覆層との密着性を十分に確保するために必要な介在層をアルミニウム材表面に均一に形成することができる。

【0096】

凹凸部の谷から山の高さの上限値は、介在層形成の観点からは特に限定されるものではない。この凹凸部の谷から山の高さが大きくなると最終的に得られた被覆アルミニウム材も全体として厚みが大きくなり、これを用いた電極構造体のサイズも大きくなることから、凹凸部の谷から山の高さの上限値は300 μm であることが好ましい。しかしながら、本発明の被覆アルミニウム材では、凹凸部の谷から山の高さが300 μm を超えることを除外するものではない。

40

【0097】

凹凸部の谷から山の高さが1 μm 未満であると、介在層を形成する加熱工程において、アルミニウム材が十分に炭化水素含有物質に接することができない傾向がある。その結果、介在層が十分に生成されず、被覆アルミニウム材の表面中央部付近において、アルミニウ

50

ム材と被覆層とが十分な密着性を備えない傾向がある。

【0098】

被覆層形成工程において、(1)アルミニウム材の表面に凹凸部を形成した後、被覆層を形成する、又は(2)アルミニウム材の表面に被覆層を形成した後、凹凸部を形成する場合、凹凸部形成工程の方法は特に限定されない。例えば、エンボス加工、プレス加工、レーザー加工、エッチング加工等の公知の技術を用いることができる。

【0099】

凹凸部形成の方法として、エンボス加工を実施する場合、凹凸部のパターン形状は特に限定されない。例えば、ドット、梨地、格子、ストライプ、亀甲、布目、絹目、チリメン、波状又はクレープ等の公知のパターンを採用することができる。

10

【0100】

例えば、被覆アルミニウム材をロール状で製造する場合、少なくとも一方にエンボス形状を有する2本のロール間にアルミニウム材を通過させることにより、ロール上の凹凸部のパターン形状を被覆層形成アルミニウム材(又はアルミニウム材)表面に転写することにより、被覆層形成アルミニウム材(又はアルミニウム材)表面に凹凸部を形成することができる。エンボス加工に用いるロールは、片面エンボス又は両面エンボスのいずれであっても良い。例えば、一方が凹凸部のパターン形状を有する金属製ロールであり、他方が凹凸部のパターン形状を有しない樹脂製ロール又はペーパーロールの組み合わせを好適に採用することにより、両面エンボスとすることも可能である。また、被覆アルミニウム材をシート状で製造する場合、エンボス加工は少なくとも片面に凹凸部のパターン形状を有する金型にシート状の被覆層形成アルミニウム材(又はアルミニウム材)で挟み込むことで形成することが可能である。

20

【0101】

被覆層形成工程において、(3)アルミニウム材の表面に凹凸部を有する被覆層を形成する場合の凹凸部を形成する方法も特に限定されない。例えば、印刷版に所望のパターンを形成して、アルミニウム材表面に形成される被覆層の厚みに高低差を生じさせることにより凹凸部を形成する方法や、アルミニウム材表面の全面に均一に被覆層を塗布し適宜乾燥した後、この被覆層形成アルミニウム材の所望の部分にのみ再度被覆層を塗布することでアルミニウム材表面に形成される被覆層の厚みに高低差を生じさせることにより凹凸部を形成する方法等が挙げられる。

30

【0102】

エンボス加工以外の凹凸部の形成方法として、プレス加工、レーザー加工、エッチング加工等の公知の技術を用いることができる。

【0103】

被覆アルミニウム材の製造方法において、凹凸部形成工程では、凹凸部は複数形成されるのが好ましい。また、凹凸の形状は特に限定されないが、線状(筋状)、格子状、斑点状等であることが好ましい。例えば、平面視でドット、梨地、格子、ストライプ、亀甲、布目、絹目、チリメン、波状又はクレープ等の形状が挙げられる。また、これらの凹凸の形状が複数組み合わせられた形状、これらの凹凸の形状がランダムに配置されている形状であっても良い。

40

【0104】

また、凹凸部は被覆層形成アルミニウム材(又はアルミニウム材)の必ずしも全面に形成されている必要はない。例えば、被覆層形成アルミニウム材(又はアルミニウム材)の中央部にのみ凹凸部が形成されていてもよいし、端部にのみ凹凸部が形成されていてもよい。

【0105】

被覆アルミニウム材の製造方法は、被覆層形成アルミニウム材を炭化水素含有物質を含む空間に配置して加熱する加熱工程を含む。

【0106】

被覆アルミニウム材の製造方法の加熱工程では、炭化水素含有物質を含む空間に被覆層

50

形成アルミニウム材を配置した状態で加熱する。この場合、加熱前に、被覆層形成アルミニウム材を、必要に応じて、20 以上300 以下の温度範囲で乾燥してもよい。

【0107】

加熱工程に用いられる炭化水素含有物質の種類は特に限定されない。炭化水素含有物質の種類としては、たとえば、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン及びペンタン等のパラフィン系炭化水素、エチレン、プロピレン、ブテン及びブタジエン等のオレフィン系炭化水素、アセチレン等のアセチレン系炭化水素等、又はこれらの炭化水素の誘導体が挙げられる。これらの炭化水素の中でも、メタン、エタン、プロパン等のパラフィン系炭化水素は、被覆層形成アルミニウム材を加熱する工程においてガス状になるので好ましい。更に好ましいのは、メタン、エタン及びプロパンのうち、いずれか一種の炭化水素である。最も好ましい炭化水素はメタンである。

10

【0108】

炭化水素含有物質は、液体、気体、固体等のいずれの状態でもよい。炭化水素含有物質は、被覆層形成アルミニウム材が存在する空間に存在するようにすれば良く、被覆層形成アルミニウム材を配置する空間にどのような方法で導入してもよい。例えば、炭化水素含有物質がガス状である場合（メタン、エタン、プロパン等）には、被覆層形成アルミニウム材の加熱処理が行なわれる密閉空間中に炭化水素含有物質を単独又は不活性ガスと共に充填すればよい。また、炭化水素含有物質が液体又は固体である場合には、その密閉空間中で加熱により気化するように炭化水素含有物質を単独または不活性ガスとともに充填してもよい。

20

【0109】

被覆層形成アルミニウム材を加熱する空間に導入される炭化水素含有物質の重量比率は、特に限定されない。通常、アルミニウム材100重量部に対して炭素換算値で0.1~50重量部程度の範囲の重量比が好ましく、0.5~30重量部程度の範囲の重量比がより好ましい。

【0110】

加熱工程では、加熱雰囲気中の圧力は特に限定されず、常圧、減圧または加圧下であっても良い。また、圧力の調整は、ある一定の加熱温度に保持している間、ある一定の加熱温度までの昇温中、または、ある一定の加熱温度から降温中のいずれの時点で行なってもよい。

【0111】

加熱温度は、加熱対象物であるアルミニウム材の組成等に応じて適宜設定すれば良い。通常、450 以上、660 以下の範囲内が好ましく、530 以上620 以下の範囲内で行なうことがより好ましい。加熱温度を450 以上とすることにより、アルミニウムと炭素を含む介在層中に結晶化したアルミニウムの炭化物を含有させることができる。但し、本発明の製造方法において、450 未満の温度で、当該混合物層が表面に形成されたアルミニウム材を加熱することを排除するものではなく、少なくとも300 を超える温度で加熱することが好ましい。また、加熱温度が660 を超えるとアルミニウム材が熔融するおそれがある。

30

【0112】

加熱時間は、加熱温度等にもよるが、通常、1時間以上100時間以下の範囲内であることが好ましい。

40

【0113】

加熱温度が400 以上になる場合は、加熱雰囲気中の酸素濃度を1.0体積%以下とすることが好ましい。加熱温度が400 以上で加熱雰囲気中の酸素濃度が1.0体積%を超えると、アルミニウム材の表面の熱酸化被膜が肥大し、アルミニウム材の表面抵抗値が増大するおそれがある。

【0114】

上記方法により、アルミニウム材と、前記アルミニウム材の表面上に形成された被覆層と、前記アルミニウム材と前記被覆層との間に形成された、アルミニウム元素及び炭素元素を含む介在層とを備える被覆アルミニウム材であって、(1)前記介在層は、前記アル

50

ミニウム材の表面の少なくとも一部の領域に形成され、アルミニウムの炭化物を含み、(2)前記被覆アルミニウム材は、片面又は両面に凹凸部が形成されている、被覆アルミニウム材を製造することが可能である。ただし、本発明の被覆アルミニウム材を製造するにあたっては、上記の方法に限定されるものではない。

【0115】

(3) 被覆アルミニウム材の態様

本発明の被覆アルミニウム材の具体的な態様について図面を参照しながら説明する。

【0116】

図1は、本発明の被覆アルミニウム材の好ましい一態様を示す図である。

【0117】

図1は、被覆アルミニウム材の断面構造を示す。アルミニウム材1の一例としてアルミニウム箔の表面上に被覆層2が形成されている。アルミニウム箔1と被覆層2との間には、介在層3が形成されている。介在層3は、アルミニウム箔1と被覆層2との間の密着性を高める作用をする。介在層3は、アルミニウム元素と炭素元素とを含む。

【0118】

被覆アルミニウム材では、少なくとも片方の表面は、凹凸部4を有している。これにより、複数枚のシート状の被覆層形成アルミニウム材を積層して製造した場合や、帯状の被覆層形成アルミニウム材をロール状に巻いて製造した場合でも、アルミニウム材が十分に炭化水素含有物質と接することが可能となる。その結果、被覆アルミニウム材の表面中央部付近においても、介在層3が十分に形成され、アルミニウム材1と被覆層2とが十分な密着性を備えることができる。

【0119】

被覆アルミニウム材の表面には、表面部分が、介在層3の表面部分から外側に、繊維状、フィラメント状、ウイスキー状、板状、壁状、塊状の形態で延びて、表面部分21を形成してもよい。これは、介在層3と被覆層との間に形成されるものであり、例えばアルミニウムの炭化物を含む。

【0120】

被覆アルミニウム材では、少なくとも片方の表面には凹凸部が形成されている。被覆層がアルミニウム基材の片面のみに形成されている被覆アルミニウム材では、凹凸部は、被覆層側の面に設けられていてもよいし、被覆層が設けられていない側のアルミニウム材表面のみに設けられていてもよいし、これらの両方に設けられていてもよい。被覆層がアルミニウム材両面に形成されている被覆アルミニウム材では、少なくとも片方の表面に凹凸部を有していれば良い。

【0121】

凹凸部4は、凹部41の谷から凸部42の山に所望の高さHとなるように形成されている。さらに、凹凸部4は、所望の間隔となるように隣接する凹凸部4と凹凸部4との間に間隔Tで形成されている。

【実施例】

【0122】

以下、実施例を挙げて本発明を説明する。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0123】

(1) 実施例及び比較例

実施例1

< 被覆層形成工程 >

厚みが20 μm で500mm四方のアルミニウム箔(JIS A1050 H-18)の両面に、カーボンブラック(三菱化学株式会社製#2400B)1重量部に対しイソプロピルアルコール(IPA)6重量部加えた塗工液を塗布した。次いで、これを温度100 $^{\circ}\text{C}$ で10分間乾燥処理することにより、炭素を含む被覆層を形成し、被覆層形成アルミニウム材を作製した。このときの塗工液は、乾燥後の被覆層厚みが片面1 μm となるように調整した。

10

20

30

40

50

【0124】

<凹凸部形成工程>

この被覆層形成アルミニウム材に対し、エンボス加工時の加圧力を調整して、後述する凹凸部の谷から山の高さとなるように、エンボス加工を行った。凹凸部のパターン形状はドットであり、エンボスロールのドット型の深さは55～60 μm であり、凹凸部のパターン形状間の間隔は317.5 μm である。

【0125】

<加熱工程>

エンボス加工後の被覆層形成アルミニウム材を500枚重ねて接触させた状態で、メタンガス雰囲気中にて600の温度で10時間保持し、本発明の被覆アルミニウム材を得た。

10

【0126】

JIS B7502に基づいて、得られた被覆アルミニウム材について、マイクロメーターを用いて、凹凸部が形成された被覆アルミニウム材と凹凸部が形成される前の被覆層形成アルミニウム材の厚みを測定することで、下記計算式により被覆アルミニウム材に形成された凹凸部の谷から山の高さを算出した。

【0127】

$$\begin{aligned} \text{計算式：} & \left(\text{凹凸部が形成された被覆アルミニウム材の厚み} \right) \\ & - \left(\text{凹凸部が形成される前の被覆アルミニウム材の厚み} \right) \\ & = \left(\text{凹凸部の谷から山の高さ} \right) \end{aligned}$$

その結果を表1に示す。

20

【0128】

また、得られた本発明の被覆アルミニウム材の被覆層表面について、表面粗さ計により、JIS B0601：1982に従って、Ra（中心線平均粗さ）及びRmax（最大高さ）を測定した。その結果を表1に示す。

【0129】

得られた被覆アルミニウム材から試料を採取し、走査型電子顕微鏡を用いて試料の表面を観察した。被覆アルミニウム材の表面には、図2に示す様に、凹凸部が形成されていることが確認された。

【0130】

実施例2

30

<被覆層形成工程>

実施例1と同様にして、被覆層形成アルミニウム材を作製した。

【0131】

<凹凸部形成工程>

この被覆層形成アルミニウム材に対し、エンボス加工時の加圧力を実施例1から変えることで、後述する凹凸部の谷から山の高さとなるように調整して、エンボス加工を行った。凹凸部のパターン形状はドットであり、エンボスロールのドット型の深さは55～60 μm であり、凹凸部のパターン形状間の間隔は317.5 μm である。

【0132】

<加熱工程>

エンボス加工後の被覆層形成アルミニウム材を500枚重ねて接触させた状態で、実施例1と同様にして、加熱工程を行い、本発明の被覆アルミニウム材を得た。

40

【0133】

また、実施例1と同様にして、凹凸部の谷から山の高さを求めるとともに、得られた本発明の被覆アルミニウム材の被覆層表面について、Ra及びRmaxを測定した。その結果を表1に示す。

【0134】

実施例3

<被覆層形成工程>

実施例1と同様にして、被覆層形成アルミニウム材を作製した。

50

【0135】

<凹凸部形成工程>

この被覆層形成アルミニウム材に対して、エンボス加工時の加圧力を実施例1から変えることで、後述する凹凸部の谷から山の高さとなるように調整して、エンボス加工を行った。凹凸部のパターン形状はドットであり、エンボスロールのドット型の深さは55~60 μ mであり、凹凸部のパターン形状間の間隔は317.5 μ mである。

【0136】

<加熱工程>

エンボス加工後の被覆層形成アルミニウム材を500枚重ねて接触させた状態で、実施例1と同様にして、加熱工程を行い、本発明の被覆アルミニウム材を得た。

10

【0137】

また、実施例1と同様にして、凹凸部の谷から山の高さを求めるとともに、得られた本発明の被覆アルミニウム材の被覆層表面について、Ra及びRmaxを測定した。その結果を表1に示す。

【0138】

実施例4

<被覆層形成工程>

実施例1と同様にして、被覆層形成アルミニウム材を作製した。

【0139】

<凹凸部形成工程>

この被覆層形成アルミニウム材に対して、エンボス加工時の加圧力を実施例1から変えることで、後述する凹凸部の谷から山の高さとなるように調整して、エンボス加工を行った。凹凸部のパターン形状はドットであり、エンボスロールのドット型の深さは55~60 μ mであり、凹凸部のパターン形状間の間隔は317.5 μ mである。

20

【0140】

<加熱工程>

エンボス加工後の被覆層形成アルミニウム材を500枚重ねて接触させた状態で、実施例1と同様にして、加熱工程を行い、本発明の被覆アルミニウム材を得た。

【0141】

また、実施例1と同様にして、凹凸部の谷から山の高さを求めるとともに、得られた本発明の被覆アルミニウム材の被覆層表面について、Ra及びRmaxを測定した。その結果を表1に示す。

30

【0142】

実施例5

<被覆層形成工程>

実施例1と同様にして、被覆層形成アルミニウム材を作製した。

【0143】

<凹凸部形成工程>

この被覆層形成アルミニウム材に対して、エンボス加工時の凹凸部のパターン形状を実施例1~4のドットから梨地に変え、加圧力を後述する凹凸部の谷から山の高さとなるように調整して、エンボス加工を行った。凹凸部のパターン形状は梨地であり、エンボスロールの梨地型の深さは100~150 μ mであり、凹凸部のパターン形状間の間隔はランダムである。

40

【0144】

<加熱工程>

エンボス加工後の被覆層形成アルミニウム材を500枚重ねて接触させた状態で、実施例1と同様にして、加熱工程を行い、本発明の被覆アルミニウム材を得た。

【0145】

また、実施例1と同様にして、凹凸部の谷から山の高さを求めるとともに、得られた本発明の被覆アルミニウム材の被覆層表面について、Ra及びRmaxを測定した。その結果を表

50

1 に示す。

【0146】

実施例 6

<被覆層形成工程>

実施例 1 と同様にして、被覆層形成アルミニウム材を作製した。

【0147】

<凹凸部形成工程>

この被覆層形成アルミニウム材に対して、エンボス加工時の凹凸部のパターン形状を実施例 1 ~ 4 のドットからストライプに変え、加圧力を後述する凹凸部の谷から山の高さとなるように調整して、エンボス加工を行った。凹凸部のパターン形状はストライプであり、エンボスロールのストライプ型の深さは55~60 μmであり、凹凸部のパターン形状間の間隔は1mmである。

10

【0148】

<加熱工程>

エンボス加工後の被覆層形成アルミニウム材を500枚重ねて接触させた状態で、実施例 1 と同様にして、加熱工程を行い、本発明の被覆アルミニウム材を得た。

【0149】

また、実施例 1 と同様にして、凹凸部の谷から山の高さを求めるとともに、得られた本発明の被覆アルミニウム材の被覆層表面について、Ra及びRmaxを測定した。その結果を表 1 に示す。

20

【0150】

比較例 1

実施例 1 において、凹凸部形成工程を行わなかったことを除いては、実施例 1 と同様にして、被覆アルミニウム材を得た。

【0151】

また、実施例 1 と同様にして、JIS B7502に基づいて、得られた被覆アルミニウム材について、マイクロメーターを用いて、被覆アルミニウム材と加熱工程前の被覆層形成アルミニウム材の厚みを測定し、その差を算出した。さらに、得られた被覆アルミニウム材の被覆層表面について、Ra及びRmaxを測定した。その結果を表 1 に示す。

30

【0152】

(2)評価方法

密着性の評価

テーピング法によって密着性を評価した。各評価試料を幅10mm、長さ50mmの短冊状に切り出し、炭素含有層の表面に、幅15mm、長さ70mmの接着面を有する粘着テープ（住友スリーエム株式会社製、商品名「スコッチテープ」）を押し当てた後、粘着テープを引き剥がして、密着性を次の式に従って評価した。

【0153】

$$\text{密着性 (\%)} = \left\{ \frac{\text{引き剥がし後の炭素含有層の重量 (mg)}}{\text{引き剥がし前の炭素含有層の重量 (mg)}} \right\} \times 100$$

この式において、炭素含有層の剥離が全く認められない場合は当該値が100となる。結果を表 1 に示す。

40

【0154】

介在層の定量分析

介在層の形成量を、アルミニウム炭化物 (Al_4C_3) の定量分析によって評価した。

【0155】

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 で得られた500mm四方の被覆アルミニウム材から、サンプリング位置として、端部 (100mm × 100mm) 及び中央部 (100mm × 100mm) を切り取り、評価用サンプルとした。この評価用サンプルを20%水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、発生したメタンガスを捕集した。発生したメタンガスについて、フレームイオン化検出器付高感度ガスクロマトグラフを用いて定量分析した。定量されたメタンガス量をアルミニウム炭

50

化物の重量に換算し、片面の面積あたりの重量 (mg/cm^2) を算出した。なお、アルミニウム材とアルミニウム炭化物は20%水酸化ナトリウム水溶液に溶解するが被覆層は溶解しないので、得られたメタンガス中に含まれる炭素元素の量からアルミニウム炭化物 (Al_4C_3) の重量に換算することができる。

【0156】

電気二重層キャパシタでの性能評価

< 電極の作製 >

実施例1～6及び比較例1で得られた500mm四方の被覆アルミニウム材から、サンプリングの位置として、端部 (50mm×10mm) 及び中央部 (50mm×10mm) を夫々切り取り、評価用ベースサンプルとした。

【0157】

先ず、活性炭 (クラレ株式会社YP-50F) 100重量部、アセチレンブラック (電気化学株式会社デンカブラック) 5重量部、1.2重量%に調整した増粘剤カルボキシメチルセルローズ (ダイセル化学株式会社1160) を固形分換算で2重量部を混合した。次いで、アクリル系エマルジョンを固形分換算で5重量部を混合した。次いで、更に蒸留水を添加し固形分濃度25重量%となるようにすることで、活性炭スラリーを作成した。

【0158】

そして、評価用ベースサンプル及び同様の大きさに切り取ったエッチド箔 (JCC製20CB、従来例) の片面に、アプリケーションを用いて、活性炭スラリーを塗工し、100℃で2分間乾燥して活性炭層を形成し、電気二重層キャパシタの電極としての評価用サンプルを作成した。なお、乾燥後の活性炭層の厚みは55 μm であった。

【0159】

< 電気二重層キャパシタのセル組み立て >

上記で作製した各評価用サンプルを、電気二重層キャパシタの電極として用いて、次の方法により、セルを組み立てた。

【0160】

電解液として、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートをプロピレンカーボネートに溶解し、電解質濃度が1.5mol/Lとなるように調整された電解液 (東洋合成社製、商品名「1.5M TEMA-BF4/PC」) を準備した。

【0161】

次に、評価用サンプルを8cm×1cmの長方形に切り出した。そして、切り出した評価用サンプルの8cmのうち一方の端部3cmは活性炭層及び被覆層を削り取り、5cm×1cmの長方形の電極とした (但し、従来例では被覆層が形成されていないので、活性炭層のみを削り取った)。尚、削り取った3cmの部分はタブとして使用した。この長方形の電極及び厚さ25 μm で6cm×2cmサイズの紙で出来たセパレータ (日本高度紙工業社製) を、7.5cm×7.5cmサイズのラミネートフィルム内に、電極、セパレータ及び電極の順序で積層した。

【0162】

次に、セパレータに前記電解液1mLを注入した後に、ラミネートフィルムを密封し、フィルムセルを作製した。

【0163】

次に、フィルムセルの上から金属板 (材質: ステンレス) を当てて、フィルムセル内の電極が動かないように圧力をかけて、その状態を維持することでフィルムセル型電気二重層キャパシタを作製した。

【0164】

上記のようにして、各評価用サンプルについて、それぞれフィルムセル型電気二重層キャパシタを作製し、次の方法により、静電容量及び内部抵抗を測定した。

【0165】

< 電気二重層キャパシタの性能評価 (静電容量及び内部抵抗) >

フィルムセル型電気二重層キャパシタを、50mAの定電流で2.5Vまで充電した。その後、更に10分間充電状態を維持した後、10mAの定電流で放電を行った。得られた充放電特性よ

10

20

30

40

50

り静電容量を求めた。また、フィルムセル型電気二重層キャパシタを、50mAの定電流で2.5Vまで10分間充電を行った後、500mAの定電流で放電を行った。得られた充放電特性により内部抵抗を求めた。

【0166】

表1に、エンボス有品とエンボス無し品との特性を比較した。

【0167】

【表1】

	凹凸部の谷から山の高さ		Ra (μm)	Rmax (μm)	介在層形成量 (mg/cm^2)		密着性(%)		静電容量 (mF/cm^2)	内部抵抗値 ($\text{m}\Omega$)
	(μm)	形状			中央部	端部	中央部	端部		
実施例1	23	ドット	4.41	23.6	0.002	0.002	96	96	110	2.09
実施例2	18	ドット	4.05	18.5	0.001	0.002	86	94	112	2.01
実施例3	13	ドット	3.4	13.8	0.001	0.002	82	92	108	2.05
実施例4	8	ドット	1.48	7.6	0.0005	0.002	73	91	110	2.00
実施例5	18	梨地	4.82	18.2	0.001	0.002	89	95	111	2.03
実施例6	18	ストライプ	5.11	18.7	0.001	0.002	91	93	109	2.04
比較例1	0	—	0.18	1.48	検出限界 以下	0.003	11	94	109	2.28
従来例	0	—	—	—	—	—	—	—	117	2.64

【0168】

10

20

30

40

50

表 1 の結果から、比較例 1 の被覆アルミニウム材は、中央部では、介在層であるアルミニウム炭化物がほとんど生成しなかった。

【 0 1 6 9 】

一方、実施例 1 ~ 6 の被覆アルミニウム材では、中央部では比較例 1 に比べて、介在層であるアルミニウム炭化物の生成量が増加した。これにより、被覆アルミニウム材の中央部においても、アルミニウム材と被覆層との密着性が高められていることがわかった。

【 0 1 7 0 】

表 1 の結果から、実施例 1 ~ 6 の被覆アルミニウム材は、静電容量は及び内部抵抗の値が、比較例 1 と比較して、同等の値を示すことがわかった。即ち、被覆アルミニウム材は、最外層の少なくとも片方の表面に凹凸部が形成されているものの、静電容量及び内部抵抗は、凹凸部が形成されていない比較例 1 と同等の値を示すことがわかった。

10

【 0 1 7 1 】

実施例 1 ~ 6 の被覆アルミニウム材は、静電容量及び内部抵抗にはほとんど影響せず、電極構造体として用いることが可能であるといえる。

【 0 1 7 2 】

本発明の被覆アルミニウム材は、アルミニウム材と、前記アルミニウム材の表面上に形成された被覆層と、前記アルミニウム材と前記被覆層との間に形成された、アルミニウム元素と炭素元素とを含む介在層とを備えており、前記介在層は、前記アルミニウム材の表面の少なくとも一部の領域に形成され、アルミニウムの炭化物を含み、前記被覆アルミニウム材は、片面又は両面に凹凸部を有することにより、シート状のアルミニウム材を積層する場合や、アルミニウム材をロール状に巻いて帯状にする場合であっても、アルミニウム材と被覆層とが十分に密着されている。

20

【 符号の説明 】

【 0 1 7 3 】

1 : アルミニウム材

2 : 被覆層

3 : 介在層

4 : 凹凸部

2 1 : 表面部分

4 1 : 凹部

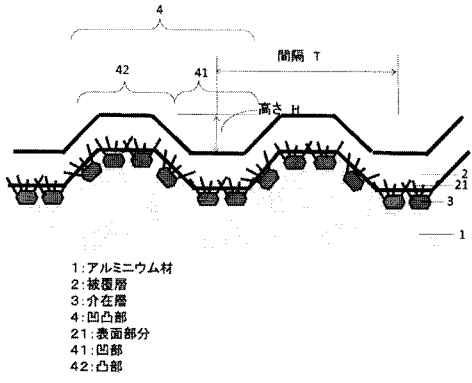
4 2 : 凸部

H : 高さ

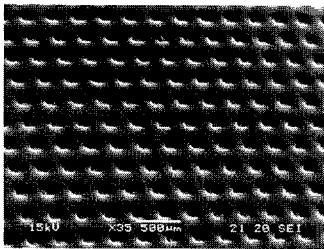
T : 間隔

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
<i>H 0 1 G 9/00 (2006.01)</i>	H 0 1 G	9/24	B	
<i>B 3 2 B 9/00 (2006.01)</i>	B 3 2 B	9/00	A	
<i>H 0 1 G 11/86 (2013.01)</i>	H 0 1 G	11/86		
<i>H 0 1 G 11/68 (2013.01)</i>	H 0 1 G	11/68		
<i>H 0 1 G 11/28 (2013.01)</i>	H 0 1 G	11/28		

Fターム(参考) 4F100 AA01C AA15B AA37C AB10A DD06 EH462 EJ393 EJ422 GB48 JK06
5E078 AA10 BA05 BA54 BA73 BB30 FA03 FA05 FA13 FA24 FA25