

發明專利說明書 200423459

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93107909

※ 申請日期：93/03/24

※IPC 分類：H01M 4/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

(中文) 塗覆有碳之鋁材及其製造方法

(英文) Aluminum coated with carbon and method for manufacturing the same

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

(中文) 東洋鋁股份有限公司

(英文) Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha (東洋アルミニウム株式会社)

代表人：(中文/英文)

今須聖雄 / Masao IMASU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(中文) 日本國大阪府大阪市中心區久太郎町三丁目 6 番 8 號

(英文) 6-8, Kyutaro-machi 3-chome, Chuo-ku, Osaka 541-0056 Japan

國 籍：(中文) 日本 (英文) Japan

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 呂明哲 / Akinori RO

(2) 足高善也 / Zenya ASHITAKA

住居所地址：(中文/英文)

(1) 日本國大阪府大阪市中心區久太郎町三丁目 6 番 8 號 東洋アルミニウム株式
会社內

c/o Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha, 6-8, Kyutaro-machi 3-chome, Chuo-ku,
Osaka 541-0056 Japan

(2) 同(1) / (2) ditto (1)

國 籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於塗覆有碳之鋁材、採用塗覆有碳之鋁材的電極構造體、電容器及電池，暨塗覆有碳之鋁材之製造方法。特定而言，本發明係關於作為鋰電池、鋰離子電池、鋰離子聚合物電池、色素感光太陽電池、雙電荷層電容器(electric double layer capacitor)、電解電容器等中所使用之電極或電極集電體材料的塗覆有碳之鋁箔，作為燃料電池、固體高分子燃料電池等中所使用之電極或電極集電體材料的塗覆有碳之鋁板，以及該等之製造方法。

【先前技術】

用以將化學能直接轉換為電能的手段，例如有電池。因為電池係利用電化學變化來執行電荷放電或重複電荷充電與放電的作用，因而被使用為各種電氣電子機器的電源。此外，執行重複電荷充電與放電作用者，尚有電容器(condenser)，其被使用為各種電氣電子機器的電氣要件構件。

近年來，高能量效率的二次電池有如鋰離子電池、鋰離子聚合物電池等，該等被使用為行動電話、個人電腦、照相機等的電源。又，有將燃料電池使用為汽車電源的嘗試。相關太陽電池，在結晶系、非晶系及薄膜系太陽電池的新一代電池方面，已朝向低成本普及型之色素增感太陽電池的開發進行。

譬如在燃料電池方面，係將以碳材料構成之活性物質被

覆於由鋁板構成之集電體表面者，使用為負極材料。

在色素增感太陽電池方面，係將以碳材料等導電性材料被覆於薄膜基材表面者，使用為電極材料。

另一方面，在屬電化學電容器之一的雙電荷層電容器方面，係將以活性碳粉末構成的活性物質被覆於由鋁箔構成之集電體表面者，使用為極化電極(polarized electrode)。具體而言，藉由在活性碳粉末中添加黏結材與導電劑等，並進行混合而調製成漿狀，再塗佈於鋁箔表面上之後，在室溫中進行乾燥，經切斷為既定大小而製作極化電極。此外，亦有藉由將活性粉末與樹脂等混合物熱壓接於鋁箔之表面上而製造極化電極的情況。

習知之電解電容器係將由經蝕刻而擴大表面積的鋁箔所構成之導電體，使用為陰極材料，但是近年來則開發藉由使碳粉末附著於鋁箔表面上而擴大電極表面者。

作為該等電池或電容器(condenser)等之電極材料中所使用之塗覆有碳之鋁材之製造方法，有如日本專利特開2000-164466號公報中所揭示，在鋁集電體中設置碳中間膜或較貴於鋁的貴金屬中間膜，並在其上被覆碳等活性物質層之方法。此外，在國際公開公報第00/07253號中，揭示有一種集電體，係在鋰二次電池中，將作為集電體所用的鋁與銅集電體，利用酸性水溶液、鹼性水溶液或中性水溶液施行處理，並視情況形成導電性高分子皮膜，可藉以增大表面積，並提昇與活性物質層間的結合力，俾供製作具優越充放電特性鋰二次電池。

構成的電極構造體。

本發明者為解決先前技術的問題點，經深入研究的結果，發現依特定條件加熱鋁，便可獲得能達成上述目的之塗覆有碳的鋁材。根據發明者的此種見解，因而完成本發明。

依照本發明的塗覆有碳之鋁材，係具備有鋁以及形成於此鋁之表面上的含碳層，更含有形成於此鋁與含碳層之間、並含有鋁元素與碳元素的介質層。

在此塗覆有碳之鋁材中，在鋁與作為活性物質層的含碳層之間所形成的介質層，具有提高鋁與活性物質層間之密接性的作用。而且，含碳層具有擴大或增加鋁表面積的作用。所以，介質層具有提高增加鋁表面積之活性物質層的含碳層、與鋁層間之密接性的作用。藉此，可在塗覆有碳之鋁材中，達成活性物質層的密接性提昇與表面積的增加。

在本發明的塗覆有碳之鋁材中，最佳情況為含碳層於內部具有含鋁元素與碳元素的介質。

當含碳層偏薄之情況，僅利用上述介質層的存在，便可比習知技術進一步提昇鋁與活性物質層間的密接性。但是，當含碳層偏厚之情況，在含碳層內部有發生剝離的可能性。此情況下，藉由在含碳層內部形成含鋁元素與碳元素的介質，便可提高含碳層內的密接性，而可防止剝離。

上述介質最好為鋁元素與碳元素的化合物。此外，含碳層最好為鋁元素與碳元素的化合物。

在本發明的塗覆有碳之鋁材中，含碳層最好形成為從鋁

表面朝外側延伸的狀態。此情況下，含碳層可更有效地發揮擴大或增加鋁表面積的作用。

再者，在本發明的塗覆有碳之鋁材中，介質層最好構成形成於鋁表面之至少一部份區域上、且含有鋁之碳化物的第 1 表面部分。含碳層最好構成從第 1 表面部分朝外側延伸的第 2 表面部分。

此情況下，第 2 表面部分便產生增加鋁表面積的作用。此外，因為在鋁與第 2 表面部分之間形成含有鋁之碳化物的第 1 表面部分，所以此第 1 部分具有提高與使鋁表面積增加的第 2 表面部分間之密接性的作用。依此便可在塗覆有碳之鋁材中，更有效地達成活性物質層的密接性提昇與表面積增加之效果。

再者，含碳層最好進一步含有碳粒子，第 2 表面部分最好形成於第 1 表面部分與碳粒子之間且含有鋁之碳化物。此情況下，即便形成較厚含碳層，仍可確實地保持作為活性物質層的含碳層與鋁之間的密接性。

再者，含碳層除碳粒子之外，尚含有鋁粒子，最好更含有鋁粒子表面部分與鋁粒子外側部分；該鋁粒子表面部分係形成於鋁粒子表面至少一部份之區域上，且含有鋁之碳化物；該鋁粒子外側部分係從鋁粒子表面部分朝鋁粒子表面外側延伸而形成，且含有鋁之碳化物。此情況下，即便形成更厚的含碳層，仍可提高作為活性物質層之含碳層內的密接性，可防止剝離。

含碳層亦可取代碳粒子，改為含有鋁粒子，並進一步含

有鋁粒子表面部分與鋁粒子外側部分；其中該鋁粒子表面部分係形成於鋁粒子表面至少一部份區域上、且含有鋁之碳化物，而該鋁粒子外側部分係從鋁粒子表面部分朝鋁粒子表面外側延伸形成、且含有鋁之碳化物；第 2 表面部分係形成於第 1 表面部分與鋁粒子之間且含有鋁之碳化物。此情況下，活性物質層便可形成每單位投影面積之表面積較大的含碳層。

在本發明的塗覆有碳之鋁材中，含碳層之厚度最好相對於鋁箔之厚度，具有 0.1 以上、1000 以下的比率。

根據本發明之具有上述任一特徵的塗覆有碳之鋁材，係使用於構成電極構造體。電極構造體最好為電極或電極集電體中之任一者。

上述電極構造體係使用於構成電容器。藉此便可提高電容器之充放電特性、壽命等。電容器最好為電化學電容器或電解電容器中之任一者。

再者，上述電極構造體係使用於構成電池。藉此便可提高電池之充放電特性、壽命等。

依照本發明的塗覆有碳之鋁材製造方法，係包含有：將鋁配置於具有含煙物質之空間中的步驟；以及在將鋁配置於具有含煙物質之空間中的狀態下，施行加熱的步驟。

在本發明之製造方法中，不需如習知技術般，為確保密接性而設置中間膜、施行前處理，或者在塗佈後施行乾燥、壓接的一連串步驟。藉由在具有含煙物質的空間中配置鋁，並施行加熱的簡單步驟，不僅可於鋁表面被覆由含碳

層構成的活性物質層，且可在鋁與活性物質層之間，形成含有鋁元素與碳元素的介質層。藉此，便可提高鋁與作為活性物質層的含碳層間之密接性。

再者，依照本發明的鋁材之製造方法，亦可於在將鋁配置於具有含煙物質之空間中的狀態下施行加熱的步驟之後，更包含有將鋁予以冷卻並再加熱的步驟，即活化處理步驟。

此情況下，將鋁予以冷卻並再加熱的步驟，最好在 100℃ 以上且不滿 660℃ 的溫度範圍內實施。

在依照本發明的鋁材之製造方法中，將鋁配置於具有含煙物質之空間中的步驟，最好由含碳物質與鋁粉末所構成組群中至少選擇 1 種並使其附著於鋁表面上之後，再將鋁配置於具有含煙物質的空間中。

換句話說，在本發明之製造方法中，於配置鋁的步驟中，亦可在使含碳物質附著於鋁表面之後，再將鋁配置於具有含煙物質的空間中，亦可於使鋁粉末附著於鋁表面之後，再將鋁配置於具有含煙物質的空間中，或者亦可在使含碳物質與鋁粉末附著於鋁表面之後，再將鋁配置於具有含煙物質的空間中。

在形成較薄的含碳層之情況，僅將鋁配置於具有含煙物質的空間中並施行加熱，便可僅藉由上述介質層的存在，而較習知技術進一步提昇鋁箔與活性物質層間之密接性。但是，在形成較厚的含碳層之情況，為確實保持鋁與活性物質層間之密接性，最好在使含碳物質附著於鋁表面上之

後，再將鋁配置於具有含煙物質的空間中，並施行加熱。

在形成更厚之含碳層的情況，在含碳層內部有發生剝離的可能性。此情況下，藉由在鋁表面上附著含碳物質與鋁粉末之後，將鋁配置於具有含煙物質的空間中並施行加熱，再於含碳層內部形成含有鋁元素與碳元素的介質，便可提高含碳層內的密接性，可防止剝離。

再者，為形成每單位投影面積之表面積較大的活性物質層，最好在鋁表面上附著鋁粉末之後，再將鋁配置於具有含煙物質的空間中並施行加熱。或者亦可在將鋁表面予以粗面化之後，再配置於具有含煙物質的空間中並施行加熱。

再者，在本發明之製造方法中，在使由含碳物質與鋁粉末所構成組群中至少選擇之 1 種附著於鋁表面之情況，亦可使用黏結劑。黏結劑最好為在加熱時可燃燒的有機高分子系。

在本發明的製造方法中，加熱鋁的步驟，最好在 450°C 以上、不滿 660°C 的溫度範圍內實施。

再者，在本發明的製造方法中，在將鋁配置於具有含煙物質之空間的步驟中，最好將鋁配置於含有石蠟煙系碳氫化合物或甲烷的空間中。

如上述，若依照本發明之塗覆有碳之鋁材，便可較習知技術進一步提昇含碳層與鋁之間的密接性。此外，藉由採用本發明的塗覆有碳之鋁材構成電極構造體，可提高電池或電容器之充放電特性、壽命等。而且，若依照本發明的塗覆有碳之鋁材之製造方法，便可藉由將鋁配置於具有含

煙物質的空間中並施行加熱的簡單步驟，於鋁表面被覆由含碳層所構成之活性物質，同時可在鋁與活性物質層之間形成含有鋁元素與碳元素的介質層，而可較習知技術進一步提昇含碳層與鋁之間的密接性。

【實施方式】

如圖 1 所示，依照作為本發明之一實施形態的塗覆有碳之鋁材的截面構造，在鋁材(鋁板或鋁箔)1 之表面上形成含碳層 2。在鋁 1 與含碳層 2 之間，形成含有鋁元素與碳元素的介質層 3。含碳層 2 係形成為從鋁 1 之表面延伸至外側的狀態。介質層 3 構形成於鋁 1 之表面至少一部份區域中、且含有鋁之碳化物的第 1 表面部分。含碳層 2 係包含形成從第 1 表面部分 3 以纖維狀或單絲狀之形態延伸至外側的第 2 表面部分 21。第 2 表面部分 21 係鋁元素與碳元素的化合物。

又，如圖 2 所示，作為本發明之另一實施形態的塗覆有碳之鋁材的截面構造，係具有與圖 1 所示之截面構造相同的構造，含碳層 2 進一步包含有多個碳粒子 22。第 2 表面部分 21 係從第 1 表面部分 3 以纖維狀或單絲狀之形態延伸至外側，並形成於第 1 表面部分 3 與碳粒子 22 之間，且含有鋁的碳化物。

再者，如圖 3 所示，作為本發明之另一實施形態的塗覆有碳之鋁材的截面構造，係具有與圖 1 所示之截面構造相同的構造，含碳層 2 進一步包含有多個鋁粒子 23。鋁粒子表面部分 24 係形成於鋁粒子 23 之表面至少一部份區域

上，且含有鋁之碳化物。鋁粒子外側部分 25 係形成從鋁粒子表面部分 24 以仙人掌狀之形態朝鋁粒子 23 表面之外側延伸的狀態，且含有鋁之碳化物。第 2 表面部分 21 係從第 1 表面部分 3 以纖維狀或單絲狀之形態延伸至外側，並形成於第 1 表面部分 3 與鋁粒子 23 之間，且含有鋁的碳化物。

如圖 4 所示，作為本發明之又一實施形態的塗覆有碳之鋁材的截面構造，係具有與圖 1 所示之截面構造相同的構造，含碳層 2 進一步包含有多個碳粒子 22 及鋁粒子 23。第 2 表面部分 21 係從第 1 表面部分 3 以纖維狀或單絲狀之形態延伸至外側，並形成於第 1 表面部分 3 與碳粒子 22 之間，且含有鋁的碳化物。此外，鋁粒子表面部分 24 係形成於鋁粒子 23 之表面至少一部分區域上，且含有鋁之碳化物。鋁粒子外側部分 25 係形成從鋁粒子表面部分 24 以仙人掌狀之狀態向鋁粒子 23 表面之外側延伸的狀態，且含有鋁之碳化物。

作為本發明之一實施形態，形成有含碳層的基材之鋁並無特別限制，可使用純鋁或鋁合金。此種鋁之鋁純度，依據「JIS H2111」中所記載之方法所測定之數值在 98 質量%以上為佳。本發明中所使用的鋁箔，其組成亦涵蓋在必要範圍內經添加如鉛(Pb)、矽(Si)、鐵(Fe)、銅(Cu)、錳(Mn)、鎂(Mg)、鉻(Cr)、鋅(Zn)、鈦(Ti)、釩(V)、鎳(Ga)、鎳(Ni)、及硼(B)等之中至少 1 種合金元素的鋁合金，或者經限制上述不可避免之雜質元素含有量的鋁。鋁厚度雖無特別限制，但是屬於箔的話，最好在 $5\mu\text{m}$ 以上、 $200\mu\text{m}$ 以下，

若屬於板的話，最好超過 $200\mu\text{m}$ ，但在 3mm 以下的範圍內。

上述鋁可使用依周知方法所製造者。例如調製具有上述既定組成的鋁或鋁合金熔液，再將由其鑄造而獲得之鑄塊適當地施行均質化處理。然後，利用對此鑄塊施行熱軋與冷軋，便可獲得鋁。另外，在上述冷軋步驟中，亦可於 150°C 以上且 400°C 以下範圍內施行中間退火處理。

本發明的塗覆有碳之鋁材最適於使用在燃料電池的氣體電極材料、雙電荷層電容器的極化電極材料、電解電容器的陰極材料。

但是，習知技術中，鋰離子電池與鋰離子聚合物電池等鋰離子系二次電池的正極材料，係採用在作為集電體的鋁表面上形成活性物質層者，而負極材料則採用在作為集電體的銅箔表面上形成由含碳層構成之活性物質層者。本發明的塗覆有碳之鋁材乃因為在上述鋰離子系二次電池之正極材料中，提高了集電體表面上經施行塗佈加工之電極物質（金屬酸鋰、碳、黏結劑等之混合物）的密接性，因而亦可有效地使用為集電體材料。近年來，為達該等二次電池的輕量化，便於負極材料亦使用鋁作為集電體的嘗試。對應於此種嘗試，本發明的塗覆有碳之鋁材，最適用於鋰離子系二次電池的負極材料。

本發明塗覆有碳之鋁材的製造方法之一實施形態中，對所採用之含烴物質之種類並無特別限制。含烴物質之種類可舉例如：甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、異丁烷及戊烷等石蠟烴系碳氫化合物；乙烯、丙烯、丁烯及丁二烯等烯烴系

碳氫化合物，乙炔等乙炔系碳氫化合物等，或者該等碳氫化合物的衍生物。該等碳氫化合物中烴類，甲烷、乙烷、丙烷等石蠟烴系碳氫化合物，最好在加熱鋁箔的步驟中成為氣體狀。尤其以甲烷、乙烷及丙烷中之任一種烴為佳。烴為甲烷者特佳。

再者，含烴物質在本發明的製造方法中，亦可使用液體、氣體等之任何狀態。含烴物質僅要存在於鋁存在之空間內便可，亦可以任何方法導入於配置有鋁的空間中。例如當含烴物質為氣體狀之情況（甲烷、乙烷、丙烷等），僅要將含烴物質單獨或與惰性氣體一起填充於施行鋁加熱處理之密閉空間內便可。另外，當含烴物質為液體之情況，可將含烴物質單獨或與惰氣體一起填充成在此密閉空間內氣化的狀態。

在加熱鋁的步驟中，加熱環境的壓力並無特別限制，可在常壓、減壓或加壓下進行。而壓力的調整，則可在保持於某一定加熱溫度期間、到達某一定加熱溫度前的昇溫中、或者自某一定加熱溫度降溫中等任何時點實施。

配置著鋁的空間中所導入之含烴物質的重量比率並無特別限制，但是通常相對於鋁 100 重量份，依碳換算值計，最好在 0.1 重量份以上、50 重量份以下的範圍內，特別以設定在 0.5 重量份以上、30 重量份以下的範圍內為佳。

在加熱鋁的步驟中，加熱溫度僅要配合加熱對象物的鋁組成等進行適當設定的話便可，通常最好在 450℃ 以上、不滿 660℃ 之範圍內，尤以在 530℃ 以上、620℃ 以下之範

圍內實施為佳。其中，在本發明的製造方法中，並未排除在不滿 450°C 的溫度中加熱鋁之情況，而是僅要在至少超過 300°C 的溫度中加熱鋁便可。

加熱時間雖依加熱溫度等而異，一般在 1 小時以上、100 小時以下的範圍內。

加熱溫度達 400°C 以上之情況，最好將加熱環境中的氧濃度設定在 1.0 體積%以下。若加熱溫度在 400°C 以上，且加熱環境中之氧濃度超過 1.0 體積%的話，鋁表面的熱氧化被覆膜將增大，恐將增加鋁表面的界面電阻。

再者，亦可在加熱處理前將鋁表面予以粗面化。粗面化的方法並無特別的限制，可採用洗淨、蝕刻、噴沙等周知技術。

在本發明的製造方法中，於形成較厚含碳層之情況，便採取在鋁表面上附著含碳之物質、或含碳物質與鋁粉末之後，再將鋁配置於具有含煙物質之空間中並予以加熱的步驟。此情況下，鋁箔表面上所附著的含碳物質可採用如：活性碳纖維、活性碳織布、活性碳纖維氈、活性碳粉末、墨汁、碳黑或石墨等任一種。附著方法只要使用黏結劑、溶劑或水等，將經調製成漿狀、液體狀或固體狀等的上述含碳物質，利用塗佈、浸漬或熱壓接等方式而附著於鋁表面上便可。在使含碳物質附著於鋁表面上之後，亦可利用 20°C 以上、 300°C 以下之範圍內的溫度進行乾燥。

在本發明的製造方法中，因為形成更厚的含碳層，因此在使含碳物質與鋁粉末附著於鋁表面之情況，相對於上述

含碳物質 100 重量份，最好以 0.01 重量份以上、10000 重量份以下之範圍內的重量比率添加鋁粉末。

(實施例)

依照以下實施例 1~23 與習知例 1~3，製作塗覆有碳之鋁材。另外，為與實施例進行比較，亦製作塗覆有碳之鋁材的參考例。

(實施例 1~5)

在厚度 $10\ \mu\text{m}$ 之鋁硬質箔 (JIS A1050-H18) 的雙面上塗佈含碳物質，經由在溫度 30°C 中施行乾燥處理 3 小時而附著。鋁箔的標稱純度 (nominal purity) 為 99.55 質量%，組成的質量分析值為矽 2250ppm、鐵 3800ppm。含碳物質的組成係相對於碳黑 (三菱化學股份有限公司製 #2400B) 1 重量份，添加異丙醇 (IPA) 6 重量份、1,1,1 三氯乙烷 3 重量份。含碳物質的附著係設定為乾燥後之厚度為單面 $4\ \mu\text{m}$ 之狀態。

然後，將經附著含碳物質的鋁箔，在表 1 所示環境與溫度的條件下加熱 12 小時。

(實施例 6)

在厚度 $10\ \mu\text{m}$ 之鋁硬質箔 (JIS A1050-H18) 的雙面上塗佈含碳物質，經由在溫度 100°C 中施行乾燥處理 10 分鐘而附著。鋁箔的標稱純度為 99.55 質量%，組成的質量分析值為矽 2250ppm、鐵 3800ppm。含碳物質的組成係相對於碳黑 (三菱化學股份有限公司製 #2400B) 1 重量份，添加聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 1 重量份。含碳物質的附著係設定為乾燥

後之厚度為單面 $180\ \mu\text{m}$ 之狀態。

然後，將經附著含碳物質的鋁箔，在表 1 所示環境與溫度的條件下加熱 12 小時。

(實施例 7)

如同實施例 6，在鋁硬質箔的雙面上附著含碳物質。其後，對經附著含碳物質的鋁箔採用壓延輥施加約 20% 的壓力，使含碳物質壓接於鋁箔表面上。將壓接後的鋁箔在表 1 所示環境與溫度的條件下，加熱 12 小時。

(實施例 8)

在厚度 $10\ \mu\text{m}$ 之鋁硬質箔 (JIS A3003-H18) 的雙面上塗佈含碳物質，經由在溫度 100°C 中施行乾燥處理 10 分鐘而附著。鋁箔組成的質量分析值為矽 0.57 質量%、鐵 0.62 質量%、銅 0.1 質量%、錳 1.1 質量%。含碳物質的組成係相對於碳黑 (三菱化學股份有限公司製 #2400B) 1 重量份，添加聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 1 重量份。含碳物質的附著係設定為經乾燥後之厚度為單面 3mm 之狀態。

然後，將經附著含碳物質的鋁箔，採用壓延輥施加約 30% 的壓力，使含碳物質壓接於鋁箔表面上。將壓接後的鋁箔在表 1 所示環境與溫度的條件下加熱 12 小時。

(實施例 9~12)

在厚度 $10\ \mu\text{m}$ 之鋁硬質箔 (JIS A3003-H18) 的雙面上塗佈含碳物質，經由在溫度 100°C 中施行乾燥處理 10 分鐘而附著。鋁箔組成的質量分析值為矽 0.57 質量%、鐵 0.62 質量%、銅 0.1 質量%、錳 1.1 質量%。含碳物質的組成係相對於

碳黑(三菱化學股份有限公司製 #2400B)100 重量份，添加聚對苯二甲酸乙二酯(PET)100 重量份，並添加表 1 所示重量份的鋁粉末。含碳物質的附著係設定為乾燥後之厚度為單面 3mm 之狀態。

然後，將經附著含碳物質的鋁箔，採用壓延輥施加約 30% 的壓力，使含碳物質壓接於鋁箔表面上。將壓接後的鋁箔在表 1 所示環境與溫度的條件下加熱 12 小時。

(習知例 1)

在厚度 $10\mu\text{m}$ 之鋁硬質箔(JIS A1050-H18)的雙面上塗佈含碳物質，經由在溫度 30°C 中施行乾燥處理 3 小時而附著。鋁箔的標稱純度為 99.55 質量%，組成的質量分析值為矽 2250ppm、鐵 3800ppm。含碳物質的組成係相對於碳黑(三菱化學股份有限公司製 #2400B)1 重量份，添加異丙醇(IPA)6 重量份、1,1,1 三氯乙烷 3 重量份。含碳物質的附著係設定為乾燥後之厚度為單面 $4\mu\text{m}$ 之狀態。

依此獲得之塗覆有碳之鋁材係相當於未施行實施例 1~5 之加熱處理者。

(習知例 2)

在厚度 $10\mu\text{m}$ 之鋁硬質箔(JIS A1050-H18)的雙面上塗佈含碳物質，經由在溫度 100°C 中施行乾燥處理 10 分鐘而附著。鋁箔的標稱純度為 99.55 質量%，組成的質量分析值為矽 2250ppm、鐵 3800ppm。含碳物質的組成係相對於碳黑(三菱化學股份有限公司製 #2400B)1 重量份，添加聚對苯二甲酸乙二酯(PET)1 重量份。含碳物質的附著係設定為乾燥

後之厚度為單面 $180\mu\text{m}$ 之狀態。

依此獲得之塗覆有碳之鋁材係相當於未施行實施例 6 之加熱處理者。

(習知例 3)

在厚度 $10\mu\text{m}$ 之鋁硬質箔 (JIS A3003-H18) 的雙面上塗佈含碳物質，經由在溫度 100°C 中施行乾燥處理 10 分鐘而附著。鋁箔組成的質量分析值為矽 0.57 質量%、鐵 0.62 質量%、銅 0.1 質量%、錳 1.1 質量%。含碳物質的組成係相對於碳黑 (三菱化學股份有限公司製 #2400B) 1 重量份，添加聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 1 重量份。含碳物質的附著係設定為乾燥後之厚度為單面 3mm 之狀態。

依此獲得之塗覆有碳之鋁材係相當於未施行實施例 7 之加熱處理者。

(參考例 1)

在厚度 $10\mu\text{m}$ 之鋁硬質箔 (JIS A1050-H18) 的雙面上塗佈含碳物質，經由在溫度 30°C 中施行乾燥處理 3 小時而附著。鋁箔的標稱純度為 99.55 質量%，組成的質量分析值為矽 2250ppm、鐵 3800ppm。含碳物質的組成係相對於碳黑 (三菱化學股份有限公司製 #2400B) 1 重量份，添加異丙醇 (IPA) 6 重量份、1,1,1 三氯乙烷 3 重量份。含碳物質的附著係設定為乾燥後之厚度為單面 $4\mu\text{m}$ 狀態。

然後，將經附著含碳物質的鋁箔，在表 1 所示環境與溫度的條件下加熱 12 小時。

針對實施例 1~12、習知例 1~3 及參考例 1 中所獲得之塗

覆有碳之鋁材，評估含碳層與鋁間的密接性、含鋁元素與碳元素介質層及含碳層中所含介質的形成量。評估條件係如下所示。評估結果示於表 1。

[密接性]

利用黏貼法(taping)評估密接性。在寬 10mm、長 100mm 的塗覆有碳之鋁材試料中，於含碳層表面上押黏具有寬 15mm、長 120mm 之黏接面的黏貼帶(住友 3M 股份有限公司製，商品名「斯可吉膠帶」)之後，再拉剝黏貼帶，並依下式評估密接性。

$$\text{密接性}(\%) = \{ \text{拉剝後的含碳層重量}(\text{mg}) / \text{拉剝前的含碳層重量}(\text{mg}) \} \times 100$$

[介質層及介質之形成量]

利用鋁碳化物的定量分析，評估介質層及介質的形成量。將塗覆有碳之鋁材試料全部溶解於 20% 氫氧化鈉水溶液中，藉以收集所產生的氣體，利用具有火焰離子化檢測器之高靈敏度氣相層析儀，對收集氣體進行定量分析，並換算成鋁碳化物(Al_4C_3)含有量。利用此鋁碳化物含有量，依照下式評估介質層及介質的形成量。

$$\text{介質層與介質之形成量} = \text{鋁碳化物}(\text{Al}_4\text{C}_3)\text{重量}(\text{mg}) / \text{含碳層}(\text{mg})$$

表 1

	加熱環境	加熱溫度 (°C)	密接性 (%)	介質層與介質之形成量	鋁粉末量 (重量份)
實施例 1	乙炔氣體	430	78	540	—
實施例 2	甲烷氣體	470	82	1010	—
實施例 3	甲烷氣體	540	87	1350	—
實施例 4	甲烷氣體	580	93	8780	—
實施例 5	甲烷氣體	620	98	13500	—
實施例 6	甲烷氣體	580	92	190	—
實施例 7	甲烷氣體	580	96	210	—
實施例 8	甲烷氣體	580	77	12	—
實施例 9	甲烷氣體	580	82	13	0.05
實施例 10	甲烷氣體	580	91	22	5
實施例 11	甲烷氣體	580	97	48	500
實施例 12	甲烷氣體	580	93	600	50000
習知例 1	—	—	5	Tr	—
習知例 2	—	—	10	Tr	—
習知例 3	—	—	3	Tr	—
參考例 1	氫氣體	580	6	Tr	—

表 1 中，「介質層與介質之形成量」欄位中所示之「Tr」係指無法檢測的微量。

由表 1 結果可明確得知，實施例 1~5 的塗覆有碳之鋁材顯示出較習知例 1 的塗覆有碳之鋁材更高的密接性。且，即便形成較厚含碳層的情況，實施例 6~7 的塗覆有碳之鋁材仍顯示出較習知例 2 的塗覆有碳之鋁材更高的密接性。甚且，即便形成相當厚的含碳層之情況，實施例 8~12 的塗覆有碳之鋁材仍顯示出較習知例 3 的塗覆有碳之鋁材更高的密接性。此情況下，可知在添加含碳物質並附著鋁粉末之後再經加熱處理而獲得之實施例 9~12 的塗覆有碳之鋁材，較僅在附著含碳物質之後便施行熱處理而獲得之實施例 8 的塗覆有碳之鋁材，具有更高的密接性。

再者，取代含煙物質的環境氣體（實施例 1~5），而改為在屬惰性氣體的氫氣環境中施行加熱處理而獲得之參考例 1 的塗覆有碳之鋁材，則如同習知例 1 般顯示出偏低的密接性。

在上述實施例中，雖例示在鋁表面上附著含碳物質之後再施行加熱處理的方式，但是即便未使含碳物質預先附著於鋁箔表面的情況，仍確認到顯示出較習知為高的密接性。

利用掃描式電子顯微鏡（SEM）針對實施例 5 所獲得之試料表面進行觀察，結果確認到含碳層存在有以約 1000nm 之長度且纖維狀或單絲狀形態地從鋁箔表面朝外側延伸的部分。實施例 5 的截面示意圖係示於圖 2。此外，利用 X 射線繞射及電子能量損失分析儀（Electron Energy Loss

Spectroscope, EELS), 確認到碳化鋁的存在。

利用掃描式電子顯微鏡(SEM)針對實施例 10 所獲得之試料表面進行觀察, 結果確認到由鋁箔表面上所附著之粒徑約 $1\mu\text{m}$ 的多個粒子部分, 以仙人掌狀形態朝外側延伸的部分與附著於此部份上之粒徑約 $0.1\mu\text{m}$ 的多個粒子部分所構成之含碳層的存在。實施例 10 的截面示意圖示於圖 4。此外, 利用 X 射線繞射及電子能量損失分析(EELS), 確認到碳化鋁的存在。

(參考例 2)

將厚度 $30\mu\text{m}$ 的鋁箔(JIS A1050-H18), 在氫氣環境中於溫度 590°C 下保持 10 小時。然後, 利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察試料表面, 結果並未確認到以纖維狀或單絲狀之形態從鋁箔表面朝外側延伸的部分存在。而且, 利用 X 射線繞射及電子能量損失分析儀(EELS)亦未確認到碳化鋁存在現象。

(實施例 13)

將厚度 $30\mu\text{m}$ 的鋁箔(JIS A1050-H18), 在乙炔環境中於溫度 590°C 下保持 10 小時。然後, 利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察試料表面, 結果確認到以約 1000nm 之長度且纖維狀或單絲狀形態地從鋁箔表面朝外側延伸的部分存在。此截面剖視圖示於圖 1。而且, 利用 X 射線繞射及電子能量損失分析儀(EELS), 確認到碳化鋁的存在。

(參考例 3)

對厚度 $40\mu\text{m}$ 的鋁(JIS A1080-H18), 在含有鹽酸 15%與

硫酸 0.5% 的電解液中，以溫度 50°C 、電流密度 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ 之條件施行 60 秒鐘之蝕刻處理後，再將蝕刻後的鋁進行水洗並乾燥。

(參考例 4)

將參考例 3 中所獲得之蝕刻後的鋁，在氫氣環境中於溫度 590°C 下保持 10 小時。

(實施例 14)

將參考例 3 中所獲得之蝕刻後的鋁，在乙炔環境中於溫度 590°C 下保持 10 小時。

(實施例 15)

將平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 的碳黑 2 重量份與至少含有碳與氫的黏結劑 1 重量份予以混合，並分散於溶劑(甲苯)中，獲得固形份 30% 的塗料液。將此塗料液塗佈於厚度 $30\mu\text{m}$ 的鋁 (JIS A1050-H18) 雙面上並乾燥。乾燥後的塗膜厚度係單面 $1\mu\text{m}$ 。將此鋁在甲烷環境中，於溫度 590°C 下保持 10 小時。然後，利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察試料表面，結果確認到由以約 1000nm 長度且纖維狀或單絲狀形態地從鋁箔表面朝外側延伸的部分、以及附著於此部份上之粒徑約 $0.5\mu\text{m}$ 之多個粒子部分所構成之含碳層的存在。其截面示意圖示於圖 2。此外，利用 X 射線繞射及電子能量損失分析儀 (EELS)，確認到碳化鋁的存在。

(實施例 16)

將平均粒徑 $1\mu\text{m}$ 的鋁粉末 2 重量份與至少含有碳與氫的黏結劑 1 重量份予以混合，並分散於溶劑(甲苯)中，獲得

固形份 30% 的塗料液。將此塗料液塗佈於厚度 $15\ \mu\text{m}$ 的鋁 (JIS 1N30-H18) 雙面上並乾燥。乾燥後的塗膜厚度係單面 $2\ \mu\text{m}$ 。將此鋁在甲烷環境中，於溫度 620°C 下保持 10 小時。然後，利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察試料表面，結果確認到含碳層存在從附著於鋁表面上之粒徑約 $1\ \mu\text{m}$ 之多個粒子部分，以約 5000nm 之長度且纖維狀或單絲狀形態地朝外側延伸的部分。其截面示意圖示於如圖 3。此外，利用 X 射線繞射及電子能量損失分析儀 (EELS)，確認到碳化鋁的存在。

(實施例 17~23)

將平均粒徑 $0.1\ \mu\text{m}$ 的碳黑 2 重量份及平均粒徑 $1\ \mu\text{m}$ 之鋁粉末 2 重量份，與至少含有碳與氫的黏結劑 1 重量份混合，並分散於溶劑 (甲苯) 中，獲得固形份 30% 的塗料液。將此塗料液塗佈於厚度 1.5mm 的鋁 (JIS A3003-H18) 雙面上並乾燥。乾燥後的塗膜厚度係單面 $4\ \mu\text{m}$ 。將此鋁依表 2 所示條件施行熱處理。在實施例 21 中，於熱處理後採用壓延輥以約 20% 的壓下率對鋁施行壓延加工。在實施例 23 中，於熱處理後，在空氣中以 300°C 施行 2 小時之活化處理。然後，利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察試料表面，結果確認到從附著於鋁表面上之粒徑約 $1\ \mu\text{m}$ 之多個粒子部分，以仙人掌狀形態朝外側延伸的部分以及附著於此部份上之粒徑約 $0.1\ \mu\text{m}$ 的多個粒子部分所構成之含碳層的存在。其截面示意圖示於圖 4。

表 2

	環 境	溫 度 (°C)	時 間 (Hr)
實 施 例 17	乙 炔 氣 體	440	60
實 施 例 18	乙 炔、氫 混 合 氣 體	490	10
實 施 例 19	甲 烷 氣 體	540	10
實 施 例 20	甲 烷、氫 混 合 氣 體	590	10
實 施 例 21	甲 烷、氫 混 合 氣 體	590	10
實 施 例 22	甲 烷 氣 體	640	10
實 施 例 23	甲 烷 氣 體	540	10

針對實施例 13、14 中所獲得之塗覆有碳之鋁材、及參考例 2~4 中所獲得之鋁材，評估表面電阻特性。評估條件如下所示。評估結果示於表 3。

[表面電阻特性]

利用交流阻抗法評估表面電阻特性。

將實施例 13、14 與參考例 2~4 中所獲得之試料，浸漬於液溫 293K 的 1M 鹽酸水溶液中，於定電流下測量交流阻抗。測定頻率係在 0.5 至 1000Hz 中採取 20 個。一般而言，電極/水溶液界面處的最簡單等效電路，係由在電荷移動電阻與雙電荷層電容器的並聯電路上串聯耦接著溶液電阻的電路為表示。在此將以本條件所測定的交流阻抗測定值，在複合平面 (complex plane) 上以向量表示，X 軸以實數部、Y 軸以虛數部表示。此外，將自各試料的交流阻抗軌跡與 X 軸的交叉點值，視為表面電阻值而採用之。

表 3

	表面電阻值 (Ω)
實 施 例 13	36
參 考 例 2	947
實 施 例 14	27
參 考 例 3	59
參 考 例 4	214

由表 3 結果得知，實施例 13 的塗覆有碳之鋁材相較於參考例 2 的鋁材，顯示出相當低的表面電阻特性。而且，

於經施行表面蝕刻的鋁材之情況，實施例 14 的塗覆有碳之鋁材相較於參考例 3、4 的鋁材，亦顯示出相當低的表面電阻特性。

針對實施例 13~23 中所獲得之塗覆有碳之鋁材、及參考例 2~4 中所獲得之鋁材，評估表面積。評估條件如下所示。評估結果示於表 4。

[表面積]

表面積係以靜電容量進行評估。靜電容量係在硼酸銨水溶液 (8 g/L) 中，利用 LCR 計進行測定。

表 4

	靜電容量 (μF/cm ²)
實施例 13	50
參考例 2	4
實施例 14	70
參考例 3	30
參考例 4	30
實施例 15	160
實施例 16	480
實施例 17	500
實施例 18	510
實施例 19	700
實施例 20	680
實施例 21	600
實施例 22	980
實施例 23	2000

由表 4 之結果得知，實施例 13 的塗覆有碳之鋁材相較於參考例 2 的鋁材，顯示出相當高的靜電容量，換句話說，顯示出相當大的表面積。而且，在經施行表面蝕刻的鋁材之情況，實施例 14 的塗覆有碳之鋁材相較於參考例 3、4 的鋁材，顯示出相當大的表面積。另外，實施例 15~21 的塗覆有碳之鋁材，相較於參考例 3、4 之經對表面施行蝕刻

處理的鋁材，顯示出相當大的表面積。

以上所揭示之實施形態與實施例僅用於例示，而非用於限制本發明範圍。本發明之範圍並非上述實施形態或實施例，而是以申請專利範圍所示者，舉凡在與申請專利範圍具均等涵義與範疇內所為的任何修正與變化，均涵蓋在內。

(產業上之可利用性)

藉由採用依照本發明的塗覆有碳之鋁材構成電極構造體，可提高電池或電容器的充放電特性、電容量、壽命等。

【圖式簡單說明】

圖 1 為顯示作為本發明之一實施形態之塗覆有碳之鋁材的截面構造示意圖。

圖 2 為顯示作為本發明之另一實施形態之塗覆有碳之鋁材的截面構造示意圖。

圖 3 為顯示作為本發明之另一實施形態之塗覆有碳之鋁材的截面構造示意圖。

圖 4 為顯示作為本發明之另一實施形態之塗覆有碳之鋁材的截面構造示意圖。

(元件符號說明)

- 1 鋁
- 2 含碳層
- 3 第 1 表面部分(介質層)
- 21 第 2 表面部分
- 22 碳粒子
- 23 鋁粒子

24 鋁 粒 子 表 面 部 分

25 鋁 粒 子 外 側 部 分

伍、中文發明摘要：

本發明提供可提高鋁與活性物質層間之密接性之塗覆有碳之鋁材及其製造方法。塗覆有碳之鋁材係具備有鋁(1)以及形成於此鋁(1)表面上的含碳層(2)，且更含有形成於此鋁(1)與含碳層(2)之間、並含有鋁元素與碳元素的介質層(3)。塗覆有碳之鋁材的製造方法係包含有：將鋁配置於具有含烴物質之空間中的步驟；以及在將鋁配置於具有含烴物質之空間中的狀態下，施行加熱的步驟。

陸、英文發明摘要：

An aluminum coated with carbon and a method for manufacturing the same are provided for obtaining the same with high adhesion strength between aluminum and active material layer. The aluminum coated with carbon includes an aluminum (1) and a layer (2) containing carbon formed on the surface of the aluminum (1). An interposing layer (3) containing aluminum element and carbon element is formed between the aluminum (1) and the layer (2) containing carbon. A method for manufacturing the aluminum coated with carbon includes the steps of disposing an aluminum in the space having substance containing hydrocarbon and heating the aluminum under the condition of disposing the aluminum in the space having substance containing hydrocarbon.

拾、申請專利範圍：

1. 一種塗覆有碳之鋁材，係具備有：

鋁(1)；以及

含碳層(2)，係形成於上述鋁(1)之表面上；

且進一步含有形成於上述鋁(1)與上述含碳層(2)之間、並含有鋁元素與碳元素的介質層(3)。

2. 如申請專利範圍第1項之塗覆有碳之鋁材，其中，上述含碳層(2)係於內部具有含鋁元素與碳元素的介質(21)。

3. 如申請專利範圍第2項之塗覆有碳之鋁材，其中，上述介質(21)係為鋁元素與碳元素的化合物。

4. 如申請專利範圍第1項之塗覆有碳之鋁材，其中，上述含碳層(2)係鋁元素與碳元素的化合物。

5. 如申請專利範圍第1項之塗覆有碳之鋁材，其中，上述含碳層(2)係形成為從上述鋁(1)之表面朝外側延伸的狀態。

6. 如申請專利範圍第1項之塗覆有碳之鋁材，其中，上述介質層(3)係含有形成於上述鋁(1)之表面至少一部份區域上、且含有鋁之碳化物的第1表面部分(3)；

上述含碳層(2)係含有從上述第1表面部分(3)朝外側延伸而形成的第2表面部分(21)。

7. 如申請專利範圍第6項之塗覆有碳之鋁材，其中，上述含碳層(2)係進一步含有碳粒子(22)；上述第2表面部分(21)係形成於上述第1表面部分(3)與上述碳粒子(22)之間且含有鋁之碳化物。

8. 如申請專利範圍第 7 項之塗覆有碳之鋁材，其中，上述含碳層(2)係進一步含有：

鋁粒子(23)；

鋁粒子表面部分(24)，係形成於上述鋁粒子(23)表面至少一部份區域上，且含有鋁之碳化物；以及

鋁粒子外側部分(25)，係從上述鋁粒子表面部分(24)朝上述鋁粒子(23)之表面外側延伸形成，且含有鋁之碳化物。

9. 如申請專利範圍第 6 項之塗覆有碳之鋁材，其中，上述含碳層(2)係進一步含有：

鋁粒子(23)；

鋁粒子表面部分(24)，係形成於上述鋁粒子(23)之表面至少一部份區域上，且含有鋁之碳化物；以及

鋁粒子外側部分(25)，係從上述鋁粒子表面部分(24)朝上述鋁粒子(23)之表面外側延伸形成，且含有鋁之碳化物；

上述第 2 表面部分(21)，係形成於上述第 1 表面部分(3)與上述鋁粒子(23)之間且含有鋁之碳化物。

10. 如申請專利範圍第 1 項之塗覆有碳之鋁材，其中，上述含碳層(2)之厚度係相對於上述鋁(1)厚度，具有 0.1 以上、1000 以下的比率。

11. 如申請專利範圍第 1 項之塗覆有碳之鋁材，其中，該塗覆有碳之鋁材係使用於構成電極構造體。

12. 如申請專利範圍第 11 項之塗覆有碳之鋁材，其中，上述電極構造體係由電極與電極集電體所構成組群中選擇任 1 種。

13. 如申請專利範圍第 11 項之塗覆有碳之鋁材，其中，上述電極構造體係使用於構成電容器。

14. 如申請專利範圍第 13 項之塗覆有碳之鋁材，其中，上述電容器係由電化學電容器與電解電容器所構成組群中選擇任 1 種。

15. 如申請專利範圍第 11 項之塗覆有碳之鋁材，其中，上述電極構造體係使用於構成電池。

16. 一種塗覆有碳之鋁材的製造方法，係包含有：
將鋁配置於具有含煙物質之空間中的步驟；以及
在將鋁配置於具有含煙物質之空間中的狀態下，施行加熱的步驟。

17. 如申請專利範圍第 16 項之塗覆有碳之鋁材的製造方法，其中，係進一步包含有：在上述將鋁配置於具有含煙物質之空間中的狀態下施行加熱的步驟之後，將鋁予以冷卻並再加熱的步驟。

18. 如申請專利範圍第 17 項之塗覆有碳之鋁材的製造方法，其中，上述將鋁予以冷卻並再加熱的步驟，係在 100℃ 以上、不滿 660℃ 的溫度範圍內實施。

19. 如申請專利範圍第 16 項之塗覆有碳之鋁材的製造方法，其中，上述將鋁配置於具有含煙物質之空間中的步驟，係包含將選自由含碳物質與鋁粉末所構成組群之至少 1 種的物質附著於鋁表面上之後，再將鋁配置於具有含煙物質的空間中。

20. 如申請專利範圍第 16 項之塗覆有碳之鋁材的製造方

法，其中，上述在將鋁配置於具有含煙物質之空間中的狀態下施行加熱的步驟，係在 450°C 以上、不滿 660°C 的溫度範圍內實施。

21. 如申請專利範圍第 16 項之塗覆有碳之鋁材的製造方法，其中，上述將鋁配置於具有含煙物質之空間中的步驟，係包含將鋁配置於含有石蠟烴系碳氫化合物之空間中。

22. 如申請專利範圍第 16 項之塗覆有碳之鋁材的製造方法，其中，上述將鋁配置於具有含煙物質之空間中的步驟，係包含將鋁配置於含有甲烷的空間中。

圖 1

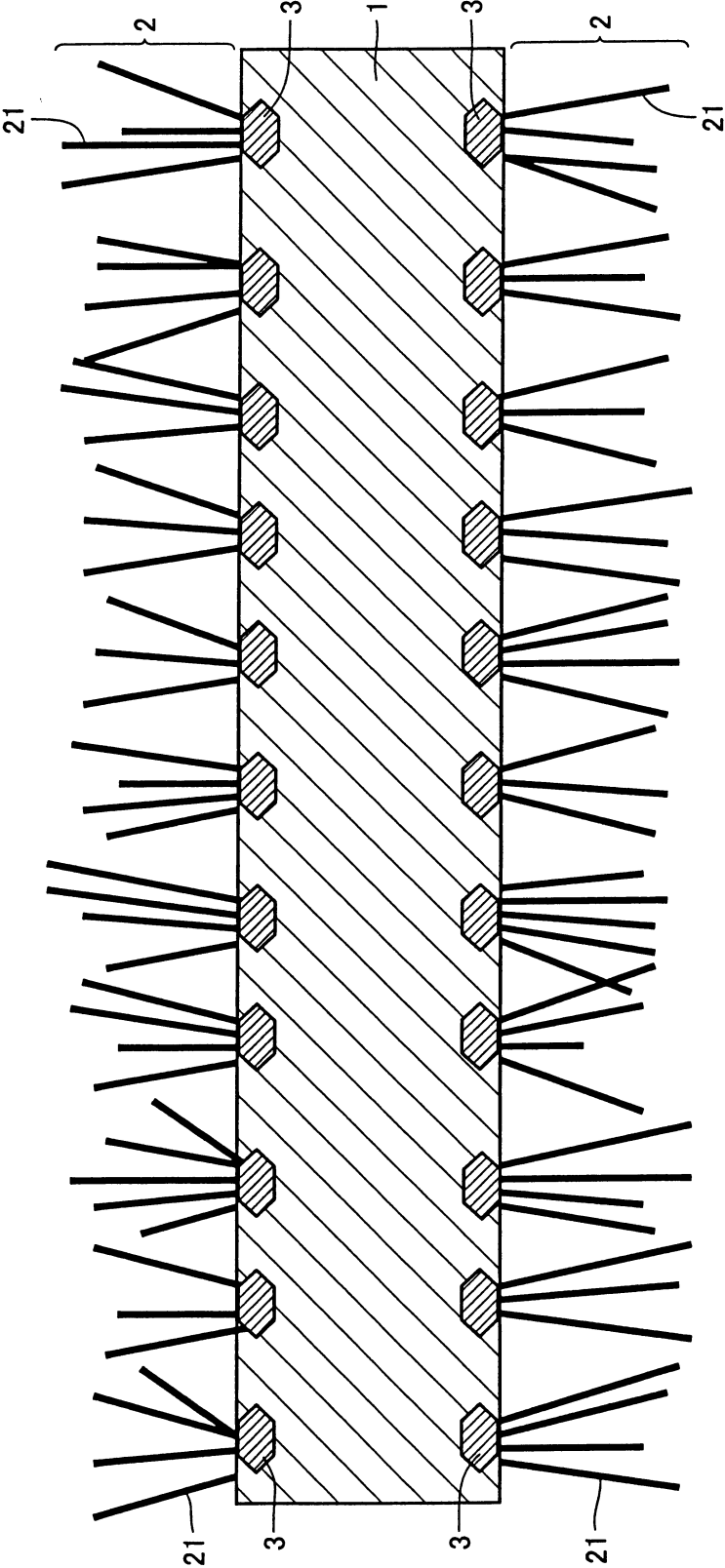


圖 2

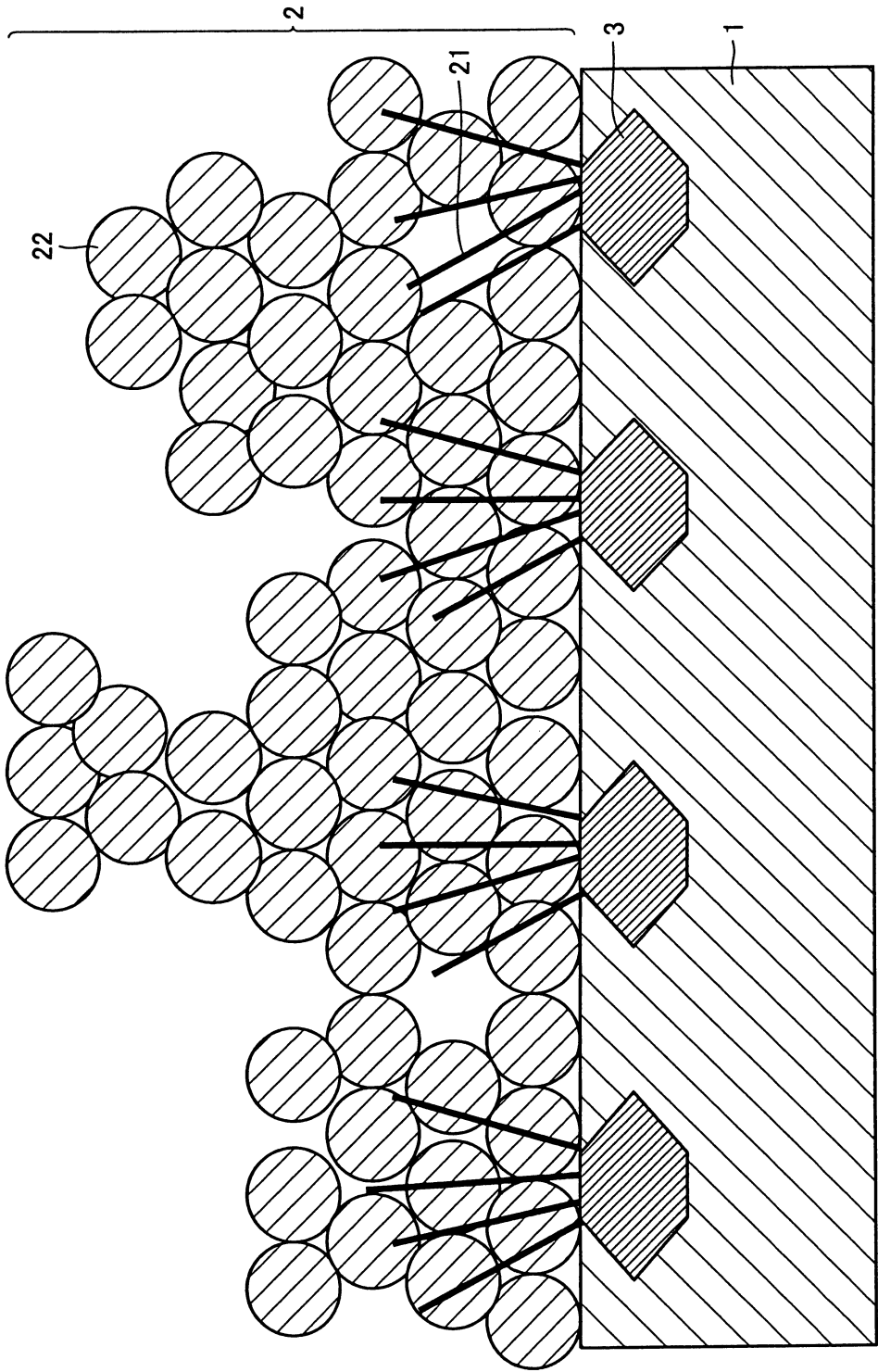


圖 3

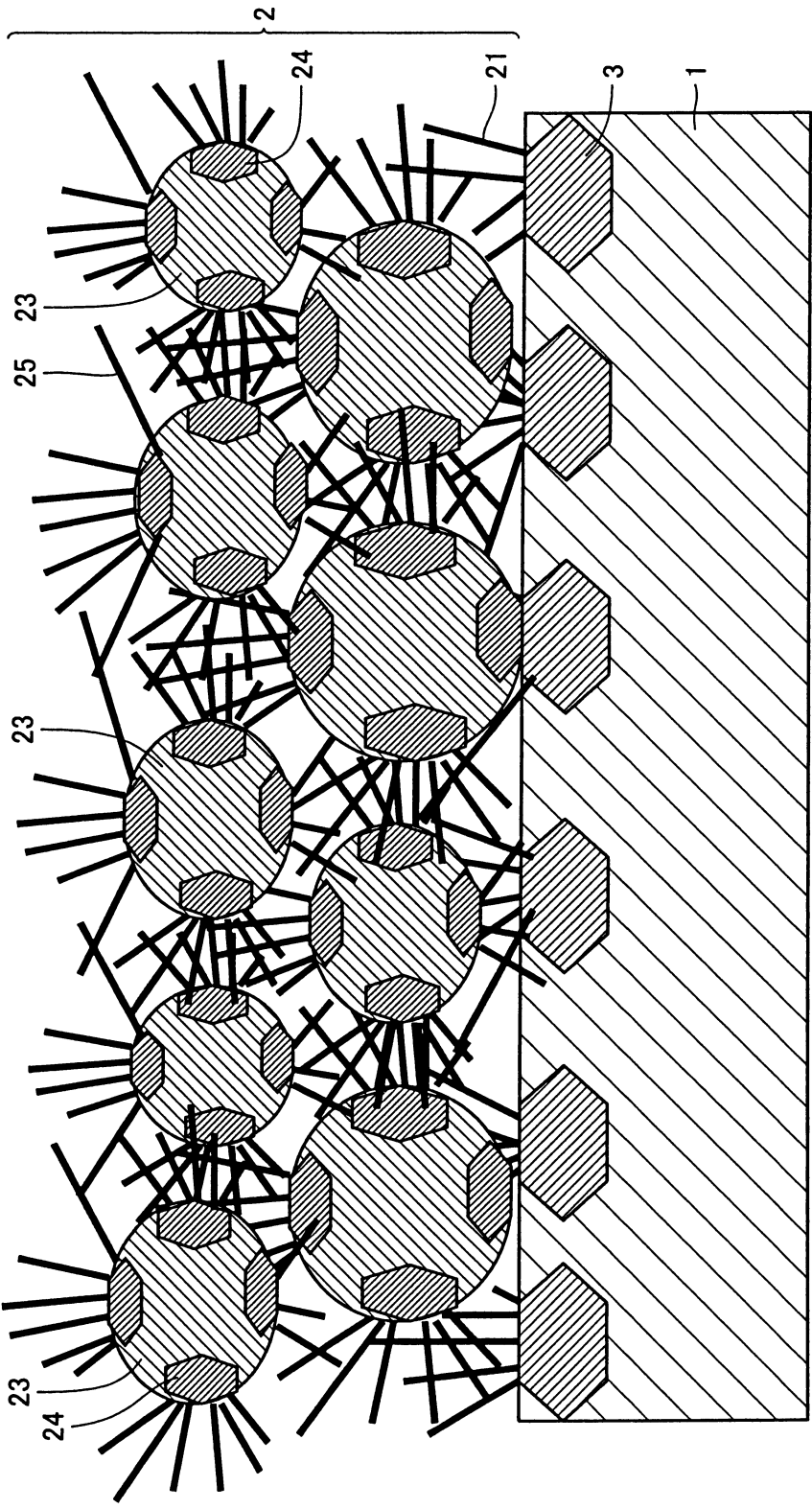
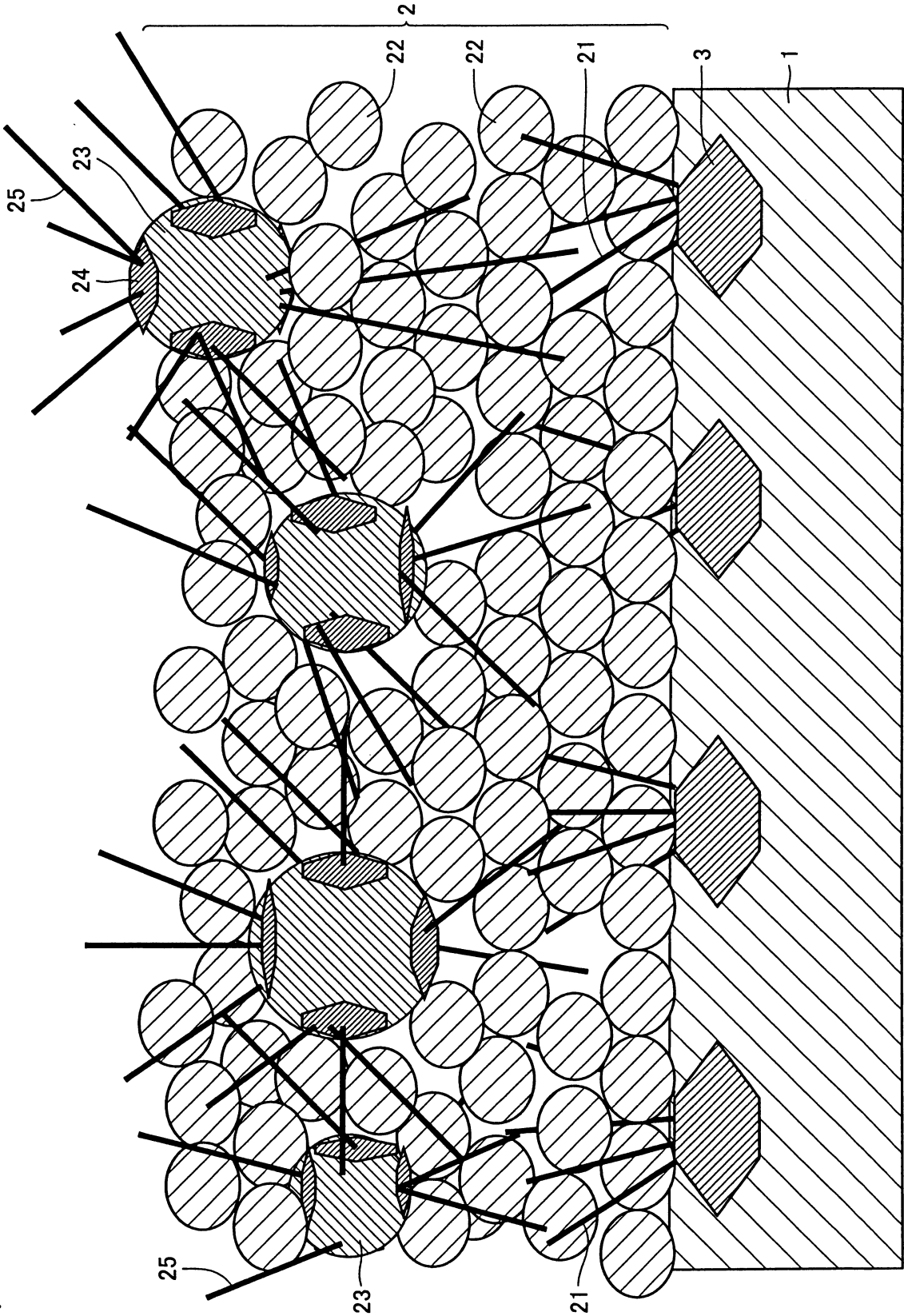


圖 4



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 1 鋁
- 2 含碳層
- 3 第 1 表面部分(介質層)
- 21 第 2 表面部分

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無