



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102365143 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 12

(21) 申请号 201080014886. 5

B22F 5/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 03. 30

G22C 21/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01G 11/68 (2013. 01)

2009-082498 2009. 03. 30 JP

H01M 4/66 (2006. 01)

2009-186616 2009. 08. 11 JP

H01M 4/80 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011. 09. 28

JP 4-231403 A, 1992. 08. 20, 权利要求
1-16, 说明书第 6 段、第 18 段, 图 1-3.

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 56-77301 A, 1981. 06. 25, 全文.

PCT/JP2010/002298 2010. 03. 30

JP 8-325661 A, 1996. 12. 10, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 2004-35961 A, 2004. 02. 05, 全文.

W02010/116679 JA 2010. 10. 14

JP 2004-218035 A, 2004. 08. 05, 全文.

(73) 专利权人 三菱综合材料株式会社

JP 2007-100176 A, 2007. 04. 19, 全文.

地址 日本东京都

CN 88103047 A, 1988. 12. 14, 全文.

(72) 发明人 星野孝二 杨积彬 织户贤治

CN 1133894 A, 1996. 10. 23, 全文.

大森信一

审查员 高港

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 蔡晓菡 高旭轶

(51) Int. Cl.

B22F 3/11 (2006. 01)

B22F 1/00 (2006. 01)

B22F 3/10 (2006. 01)

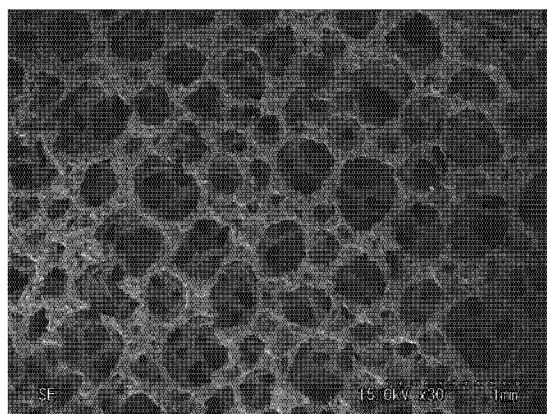
权利要求书1页 说明书15页 附图5页

(54) 发明名称

铝多孔烧结体的制造方法和铝多孔烧结体

(57) 摘要

铝多孔烧结体的制造方法具有在铝粉末中混合含有烧结助剂元素的烧结助剂粉末而形成铝混合原料粉末的工序;使上述铝混合原料粉末形成含有气孔的烧结前成型体的工序;通过将上述烧结前成型体在非氧化性气氛中加热烧成来制造铝的多孔烧结体的工序,上述烧结助剂元素为钛,且将上述铝混合原料粉末开始溶化的温度记作 T_m (°C) 时,上述加热烧成的温度 T (°C) 满足 $T_m - 10$ (°C) $\leq T \leq 685$ (°C)。



1. 铝多孔烧结体,其特征在于,具有分散、分布了 Al-Ti 化合物的铝烧结基底,

上述铝烧结基底是铝粒子和铝粒子的烧结体,且上述 Al-Ti 化合物是通过铝粒子和钛粒子的烧结合成反应而生成的 Al-Ti 化合物粒子,

上述 Al-Ti 化合物粒子与上述铝烧结基底的上述铝粒子烧结、且在上述铝烧结基底的铝粒子间形成空隙,由此总气孔率为 10 ~ 70%,每 100 μm 的直线长度具有 2 个以上开孔。

2. 根据权利要求 1 所述的铝多孔烧结体的制造方法,其特征在于,

在铝粉末中混合含有烧结助剂元素的烧结助剂粉末而形成铝混合原料粉末的工序;

使上述铝混合原料粉末形成含有气孔的烧结前成型体的工序;

通过将上述烧结前成型体在非氧化性气氛中加热烧成来制造铝的多孔烧结体的工序,

上述烧结助剂元素为钛,且将上述铝混合原料粉末开始熔化的温度记作 $T_m^\circ\text{C}$ 时,上述加热烧成的温度 $T^\circ\text{C}$ 满足 $T_m - 10^\circ\text{C} \leq T \leq 685^\circ\text{C}$ 。

3. 根据权利要求 2 所述的铝多孔烧结体的制造方法,其特征在于,上述铝粉末的平均粒径为 2 ~ 200 μm 。

4. 根据权利要求 2 所述的铝多孔烧结体的制造方法,其特征在于,将上述烧结助剂粉末的平均粒径记作 $r\ \mu\text{m}$ 、上述烧结助剂粉末的配合比记作 W 质量%时,上述 r 和上述 W 满足 $1\ \mu\text{m} \leq r \leq 30\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \text{质量}\% \leq W \leq 20\ \text{质量}\%$,且 $0.1 \leq W/r \leq 2$ 。

5. 根据权利要求 2 所述的铝多孔烧结体的制造方法,其特征在于,上述烧结助剂粉末为钛和氢化钛中的任意一者或两者。

铝多孔烧结体的制造方法和铝多孔烧结体

技术领域

[0001] 本发明涉及特别适合作为锂离子二次电池、双电层电容器的集电体、或接合热膨胀系数不同的铝合金时的缓冲材料使用的铝多孔烧结体和其制造方法。

[0002] 本申请主张基于 2009 年 3 月 30 日在日本申请的特愿 2009-082498 号、和 2009 年 8 月 11 日在日本申请的特愿 2009-186616 号的优先权,在此援引其内容。

背景技术

[0003] 目前,一般使用铝箔作为锂离子电池或双电层型电容器的正极集电体。近年来,上述电池或电容器还用于电动汽车等,伴随着这种用途的扩展,要求电池或电容器的电极集电体的高功率化、高能量密度化。如专利文献 1 和 2 所示,作为电极集电体,已知具有三维网眼结构的开气孔的铝多孔体。

[0004] 作为这种铝多孔体的制造方法,已知例如有如专利文献 3 所公开的发泡熔融法。该发泡熔融法中,在熔融铝中加入增粘剂而使其增粘后,添加作为发泡剂的氢化钛,利用由氢化钛的热分解反应产生的氢气使熔融铝发泡的同时使其固化。但是,利用该方法得到的发泡铝是具有数 mm 的大的闭气孔的发泡铝。

[0005] 另外,作为第 2 种方法,有下述方法:在以海绵状聚氨酯为型芯的铸模中压入铝,通过在聚氨酯烧掉而形成的空洞中填充铝,得到海绵状骨架的发泡铝。根据该方法,可以得到具有 40PPI 以下的孔径、即,每 1 英寸为 40 孔以下的孔径(孔径约为 600 μm 以上)的开气孔的发泡铝。

[0006] 进一步地,作为第 3 种方法,有下述方法:如专利文献 4 中公开的那样,将铝合金加压浸渗在由中空陶瓷制成的强化材料中,得到与强化材料的尺寸相应的具有 500 μm 以下孔径的闭气孔的发泡铝。

[0007] 此外,作为第 4 种方法,有下述方法:如专利文献 5 中公开的那样,将 AlSi 合金粉末与 TiH_2 粉末的混合粉末夹在铝板材间进行加热轧制,由此利用 TiH_2 粉末的分解使铝发泡。利用该方法得到的发泡铝具有数 mm 单位的大孔径。

[0008] 进一步地,作为第 5 种方法,有下述方法:如专利文献 6 中公开的那样,将与铝的共晶温度比铝的熔点低的金属混合在铝中,在比共晶温度高、比铝的熔点低的温度下进行加热烧成。由该方法得到的发泡铝即使能够减小孔径,气孔率也小,为 40% 左右。因此,浸渗在作为集电体的发泡铝的气孔中的正极活性物质或负极活性物质的量少,不能实现所需的高功率化、高能量密度化。

[0009] 因此,在上述的发泡熔融法和第 2 种~第 5 种方法中,作为可实现高功率化、高能量密度化的目的的具有微小的开气孔的发泡铝的制造方法,可以采用在以海绵状聚氨酯为型芯的铸模中压入铝的第 2 种方法。

[0010] 但是,在该第 2 种方法中,为了进一步减小开气孔的孔径,不得不使用小孔的海绵状聚氨酯,铝的流动变差,不能压入,或者铸造压力变得过高。因此,难以制造比孔径 40PPI 小的发泡铝。

[0011] 相对于此,作为制造大量微小开气孔均匀配置的具有小孔径·整个的开气孔的高气孔率的发泡金属的方法,如专利文献 7 所示,有使含有金属粉和发泡剂的发泡性浆料发泡,并使其干燥后烧结的浆料发泡法。根据该方法,如果可获得可烧结的原料粉末,则可以容易地制造具有约 10PPI ~ 约 500PPI、即、孔径为 2.5mm ~ 50 μ m 范围的任意孔径的整个开气孔的、高气孔率的发泡金属。并且,浆料发泡法如上所述,是指通过含有发泡剂而发泡、或者通过气体的注入或搅拌而发泡,由此直接以该发泡状态将发泡性浆料等如上述那样烧结而得到发泡金属的方法。

[0012] 但是,目前利用浆料发泡法难以制造发泡铝。

[0013] 究其原因,在该浆料发泡法中,通过在不对金属粉末施加压缩等应力的情况下进行烧结的自由熔结(free sintering),进行烧结而得到发泡金属。但是,铝粉末的表面被用数 nm ~ 数 10nm 的致密氧化铝被膜覆盖,其不论固相、液相都阻碍烧结。因此,利用自由熔结难以烧结,从而利用浆料发泡法不能得到均质的发泡铝。

[0014] 因此,作为将该铝粉末进行自由熔结的方法,可以列举采用在上述第 5 方法中组合浆料发泡法的手法的方法。在该方法中,将作为与铝的共晶温度比铝熔点低的金属的铜粉末与发泡材料一起混合在铝中,在比共晶温度高、比铝的熔点低的温度进行加热烧成而得到发泡铝。但是,铝的液滴渗出至其表面,该液滴凝固,形成多个半球状的铝块。特别地,如果发泡铝为薄板状,则如图 4 所示,铝块的形成显著,不能制造所需的均质的发泡铝。

[0015] 另一方面,对于例如在氮化铝制的电源模块基板上接合铝制的放热板的情况,在将铝和铝合金、或组成不同的铝合金接合时,一般采用钎焊等的接合方法。但是,这些铝和其合金的热膨胀系数互相不同,因此由于该热膨胀系数的不同在接合时产生热应力,导致存在接合的可靠性降低或者接合强度下降的问题。

[0016] 作为消除这种问题的方法,已知在将组成相互不同的铝或铝合金接合时,通过在两者间隔着作为缓冲材料的总气孔率为 10 ~ 70% 左右的多孔铝合金利用钎焊等来接合是有效的。

[0017] 因此,目前多采用使用 Al-Cu 系、Al-Si 系等的共晶组成的多孔铝合金作为上述缓冲材料的方法。

[0018] 可是,即使使用这种多孔铝合金,由于产生液相,熔点也降低。其结果是上述接合时的耐热性降低,因此根据使用条件(特别是使用的温度条件),有时不适合实际使用。

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献 1 : 日本专利第 3591055 号公报

[0021] 专利文献 2 : 日本特开 2009-43536 号公报

[0022] 专利文献 3 : 日本特开平 08-209265 号公报

[0023] 专利文献 4 : 日本特开 2007-238971 号公报

[0024] 专利文献 5 : 日本特表 2003-520292 号公报

[0025] 专利文献 6 : 日本特公昭 61-48566 号公报

[0026] 专利文献 7 : 日本专利第 3535282 号公报。

发明内容

[0027] 发明要解决的问题

[0028] 本发明是鉴于上述事实而作出的发明,其课题在于提供铝多孔烧结体的制造方法,该方法可得到孔径为 40PPI 以上、即具有 $600\mu\text{m}$ 以下的微小·整个的开气孔的高气孔率的均质多孔铝。此外,本发明的课题在于提供铝多孔烧结体,其可适用作要求高功率化、高能量密度化的电池或电容器的正极集电体、或接合热膨胀系数不同的铝合金时的缓冲材料。

[0029] 用于解决问题的方法

[0030] 本发明人发现了在铝粉末中混合含钛的烧结助剂粉末,并在规定范围的温度下加热烧成时,即使自由熔结,也可不生成液滴块地进行烧结的条件,从而完成了本发明。

[0031] 即,本发明的铝多孔烧结体的制造方法具有:在铝粉末中混合含有烧结助剂元素的烧结助剂粉末而形成铝混合原料粉末的工序;使上述铝混合原料粉末形成含有气孔的烧结前成型体的工序;通过将上述烧结前成型体在非氧化性气氛中加热烧成来制造铝的多孔烧结体的工序,上述烧结助剂元素为钛,且将上述铝混合原料粉末开始熔化的温度记作 T_m ($^{\circ}\text{C}$) 时,上述加热烧成的温度(加热烧成温度) T ($^{\circ}\text{C}$) 满足 T_m-10 ($^{\circ}\text{C}$) $\leq T \leq 685$ ($^{\circ}\text{C}$)。

[0032] 其中,非氧化性气氛包括惰性气氛或还原性气氛,是指不使铝混合原料粉末氧化的气氛。此外,上述的加热烧成温度不是铝混合原料粉末的温度、即不是测定铝混合原料粉末的反应温度等得到的温度,而是指铝混合原料粉末周围的保持温度。

[0033] 本发明的铝多孔烧结体的制造方法中,上述铝粉末的平均粒径可以为 $2 \sim 200\mu\text{m}$ 。

[0034] 将上述烧结助剂粉末的平均粒径记作 r (μm)、上述烧结助剂粉末的配合比记作 W (质量%) 时,上述 r 和上述 W 可以满足 1 (μm) $\leq r \leq 30$ (μm)、 $1 \leq W \leq 20$ (质量%),且 $0.1 \leq W/r \leq 2$ 。

[0035] 上述烧结助剂粉末可以为钛和氢化钛中的任意一者或两者。

[0036] 本发明的铝多孔烧结体具有分散、分布了 Al-Ti 化合物的铝烧结基底,上述铝烧结基底是铝粒子和铝粒子的烧结体,且上述 Al-Ti 化合物是通过铝粒子和钛粒子的烧结合成反应而生成的 Al-Ti 化合物粒子,上述 Al-Ti 化合物粒子与上述铝烧结基底的上述铝粒子烧结、且在上述铝烧结基底的铝粒子间形成空隙,由此总气孔率为 $10 \sim 70\%$ 。

[0037] 发明效果

[0038] 根据本发明的铝多孔烧结体的制造方法,通过将在铝粉末中混合了含钛的烧结助剂粉末的铝混合原料粉末在满足 T_m-10 ($^{\circ}\text{C}$) $\leq T \leq 685$ ($^{\circ}\text{C}$) 的温度 T 进行加热烧成,可以得到每 $100\mu\text{m}$ 的直线长度具有 2 个以上开孔的铝多孔烧结体。

[0039] 在此,将加热烧成温度限定为 T_m-10 ($^{\circ}\text{C}$) 以上的原因在于,含在铝混合原料粉末中的铝粉末与含钛的烧结助剂粉末开始反应的温度为 T_m-10 ($^{\circ}\text{C}$)。将铝的熔点记为 T_m 是因为纯铝的熔点为 660°C ,但由于工业上利用的铝含有作为杂质的铁、硅,因此熔点比 660°C 低。另一方面,将加热烧成温度限定在 685°C 以下的原因在于,如果加热保持在比该温度高的温度下,则烧结体中产生铝的液滴状块。

[0040] 此外,调制上述铝粉末,以使上述粘性组合物具有可成型为所需形状的程度的粘性,且在该粘性组合物中混合有气泡的状态下进行干燥得到的烧结前成型体具有所需的操作强度。即,如果其平均粒径变小,则需要相对于铝粉末的质量增多水溶性树脂粘合剂的质量,以确保上述粘性、操作强度。但是,如果水溶性树脂粘合剂的质量变多,则将烧结前成型

体加热烧成时,残留在铝中的碳量增加,阻碍烧结反应。另一方面,如果铝粉末的粒径过大,则多孔烧结体的强度降低。因此,优选使铝粉末的平均粒径为 $2\mu\text{m}$ 以上,由此防止由水溶性树脂粘合剂的质量变多导致的烧结反应的阻碍。进一步地,优选为 $200\mu\text{m}$ 以下,由此可确保多孔烧结体的强度。进而优选使铝粉末的平均粒径为 $7\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 。

[0041] 进一步地,关于烧结助剂粉末,其平均粒径 $r(\mu\text{m})$ 、配合比 W (质量%) 优选满足 $1(\mu\text{m}) \leq r \leq 30(\mu\text{m})$ 、 $0.1(\text{质量}\%) \leq W \leq 20(\text{质量}\%)$ 、 $0.1 \leq W/r \leq 2$ 。

[0042] 这是由于以下原因。如果烧结助剂粉末的配合比 W 超过 20 质量%,则在铝混合原料粉末中,烧结助剂粉末之间具有接点,不能控制铝和钛的反应热,同时不能得到所需的多孔烧结体。因此,设定为 $0.1(\text{质量}\%) \leq W \leq 20(\text{质量}\%)$ 。进而优选 $1(\text{质量}\%) \leq W \leq 20(\text{质量}\%)$ 。

[0043] 此外,即使在 $0.1(\text{质量}\%) \leq W \leq 20(\text{质量}\%)$ 的范围内,根据烧结助剂粉末的粒径,也有铝和钛的反应热变得过大的情况,由于反应热导致熔化的铝的温度进一步升高,粘性下降,有产生液滴的情况。

[0044] 因此,用电子显微镜观察在各种条件下制作的试验片,由其结果可知,在可用钛的配合量和粒径控制发热量的范围内,仅从钛粒子的露出表面侧起大致一定厚度的表层部与铝反应。因此,由试验导出:为了防止产生液滴,优选 $1(\mu\text{m}) \leq r \leq 30(\mu\text{m})$ 、且 $0.1 \leq W/r \leq 2$ 。

[0045] 并且,对于 $0.1 \leq W/r \leq 2$ 的意思,以下通过烧结助剂粉末利用钛的情况进行说明。将钛的平均粒径记作 r 、钛的粒子数记作 N 、钛的添加质量记作 w 、钛的比重记作 D 、由与铝的反应导致的钛粒径的减少量记作 d 时,反应热量 Q 与反应了的钛的体积成比例,从而为 $Q \propto 4\pi r^2 dN$ 。进一步地,钛粒子的添加量可通过 1 个钛粒子的平均体积与钛粒子的数目的乘积计算,从而 $w = 4/3\pi r^3 DN$ 。由此,将后者的式子代入前者的式子中时, $Q \propto 3wd/rD$ 。其中,由 $3/D$ 为常数,以及 d 不论烧结条件如何都大致恒定的观察结果可知, $Q \propto w/r$ 。因此,利用试验求得产生液滴的 W/r 的范围,并如上述那样限定,由此可防止由铝和钛的反应热过大所导致的液滴的产生。

[0046] 此外,对于作为烧结助剂粉末的氢化钛,其钛含量为 95 质量%以上,且在 $470 \sim 530^\circ\text{C}$ 进行脱氢而形成钛,因此可利用上述的加热烧成进行热分解来形成钛。因此,通过使用钛和 / 或氢化钛作为烧结助剂粉末,可以提高与铝粉末的反应效率。

[0047] 进一步地,通过将本发明的铝多孔烧结体的制造方法和已知的浆料发泡法组合,可以得到具有孔径比 $600\mu\text{m}$ 小的微小·整个的开气孔的高气孔率的均质的发泡铝多孔烧结体。

[0048] 即,在该方法中,首先在上述铝混合原料粉末中混合水溶性树脂粘合剂、水、和包含选自多元醇、醚和酯中的至少 1 种的增塑剂,形成粘性组合物,在使上述气泡混合于该粘性组合物中的状态下进行干燥,形成上述烧结前成型体。接着,将该烧结前成型体进行上述加热烧成,制造铝多孔烧结体。由此,可以得到多孔体,其具有由浆料发泡法形成的用海绵状骨架围成的气孔和由本发明的烧结法在海绵状骨架本身中形成的气孔这 2 种形态不同的气孔。

[0049] 此时,上述粘性组合物可通过添加碳原子数为 $5 \sim 8$ 的非水溶性烃系有机溶剂而发泡,从而混合有气泡。

[0050] 此外,上述水溶性粘合剂的含量如果超过铝混合原料粉末的质量的 7%,则加热烧成时,残留在烧结前成型体等中的碳量增加,烧结反应受到阻碍。另一方面,如果小于 0.5%,则不能确保烧结前成型体的操作强度。因此,优选以铝混合原料粉末的质量的 0.5%~7% 的范围内含有。

[0051] 而且,通过在铝混合原料粉末中添加表面活性剂,可有效地生成气泡。通过使该表面活性剂的添加量为铝混合原料粉末的质量的 0.02% 以上,可以得到上述由表面活性剂的添加带来的效果。通过使该表面活性剂的添加量为 3% 以下,可以防止由残留在烧结前成型体等中的碳量增加所导致的烧结反应的阻碍。

[0052] 进一步地,将粘性组合物以 0.05mm~5mm 的厚度铺开,使烧结前成型体形成板状成型体,通过烧结该板状成型体,可以得到适于作为锂离子二次电池或双电层电容器的集电体、具有 70~90% 的总气孔率的铝多孔烧结体。

[0053] 相对于此,不将本发明的铝多孔烧结体的制造方法与已知的浆料发泡法组合,而将在铝粉末中含有烧结助剂元素的烧结助剂粉末在非氧化性气氛中于上述加热烧成温度 T ($^{\circ}\text{C}$) 进行加热烧成,由此通过在铝粉末中混合含有烧结助剂元素的烧结助剂粉末时混入的气泡,可以得到本发明的具有 10~70% 的总气孔率的铝多孔烧结体。

[0054] 这样得到的铝多孔烧结体通过使用钛粒子作为烧结助剂,除了发挥该钛粒子与铝粒子的烧结反应中的烧结促进效果以外,作为反应物,还形成与上述铝烧结基底的铝粒子烧结的 Al-Ti 化合物。

[0055] 该 Al-Ti 化合物粒子具有高熔点(约 1350°C),同时上述铝多孔烧结体的总气孔率为 10~70%,因此在利用钎焊等将上述组成相互不同的铝或铝合金进行接合时,可以适用作两者间的缓冲材料。

附图说明

[0056] [图 1] 是实施例 1 的发泡铝的 SEM 照片。

[0057] [图 2] 是对图 1 的一部分进行放大的 SEM 照片图。

[0058] [图 3] 是比较例 1 的发泡铝的 SEM 照片。

[0059] [图 4] 是利用在作为将铝粉末进行自由熔结的方法的现有技术的第 5 方法中组合浆料发泡法的手法得到的发泡铝的照片。

[0060] [图 5] 是表示本发明的铝多孔烧结体的热分析结果的曲线图。

[0061] [图 6] 是表示现有的 Al-Si 系铝多孔体的热分析结果的曲线图。

[0062] [图 7] 是表示现有的 Al-Cu 系铝多孔体的热分析结果的曲线图。

具体实施方式

[0063] 以下,对于本发明的铝多孔烧结体的制造方法进行说明。

[0064] 本实施方式的铝的制造方法具有在铝粉末中混合钛和 / 或氢化钛而形成铝混合原料粉末的铝混合原料粉末制备工序;在该铝混合原料粉末中混合水溶性树脂粘合剂和水等,制备含有气泡的浆状的粘性组合物的粘性组合物制备工序;使该粘性组合物干燥来得到烧结前成型体的烧结前工序;在非氧化性气氛下将烧结前成型体在 T_m-10 ($^{\circ}\text{C}$) $\leq$ 加热烧成温度 $T \leq 685$ ($^{\circ}\text{C}$) 的条件下进行加热烧成的烧结工序。并且, T_m ($^{\circ}\text{C}$) 是铝混合原料粉

未开始熔化的温度。

[0065] 在该铝混合原料粉末制备工序中,铝粉末可使用平均粒径为 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 的铝粉末。这是因为当平均粒径小时,需要对铝粉末大量添加水溶性树脂粘合剂,以使粘性组合物具有可成型为所需形状的程度的粘性,且烧结前成型体具有操作强度。但是,如果大量添加水溶性树脂粘合剂,则将烧结前成型体进行加热烧成时,残留在铝中的碳量增加,阻碍了烧结反应。另一方面,如果铝粉末的粒径过大,则铝多孔烧结体的强度降低。因此,作为铝粉末,如上所述,可以使用平均粒径为 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 的范围内、更优选 $7 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ 的范围内的粉末。

[0066] 进一步地,在该铝粉末中混合钛和/或氢化钛。这是因为通过在铝粉末中混合钛、并将烧结前成型体在满足 $T_m - 10 (^{\circ}\text{C}) \leq \text{加热烧成温度 } T \leq 685 (^{\circ}\text{C})$ 的加热烧成温度 T 下进行加热烧成,可进行不生成液滴块的、铝的自由熔结。此外,对于氢化钛(TiH_2),其钛含量以 $47.88 (\text{钛的分子量}) / (47.88 + 1 (\text{氢的分子量}) \times 2)$ 计算为 95 质量%以上,而且在 $470 \sim 530^{\circ}\text{C}$ 脱氢而变为钛,因此通过上述加热烧成而热分解,形成钛。因此,即使对于混合了氢化钛的情况,也可进行不生成液滴块的铝的自由熔结。

[0067] 此时,将钛或氢化钛的平均粒径记作 $r (\mu\text{m})$ 、钛或氢化钛的配合比记作 $W (\text{质量}\%)$ 时, $1 (\mu\text{m}) \leq r \leq 30 (\mu\text{m})$ 、 $0.1 (\text{质量}\%) \leq W \leq 20 (\text{质量}\%)$, 且 $0.1 \leq W/r \leq 2$ 。即,对于平均粒径为 $4 \mu\text{m}$ 的氢化钛粉的情况, $0.1 \leq W/4 \leq 2$, 从而配合比 W 为 $0.4 \sim 8$ 质量%。对于平均粒径为 $20 \mu\text{m}$ 的钛粉的情况, $0.1 \leq W/20 \leq 2$, 从而配合比 W 为 $2 \sim 40$ 质量%。但是,由于 $0.1 (\text{质量}\%) \leq W \leq 20 (\text{质量}\%)$, 因此为 $2 \sim 20$ 质量%。

[0068] 此外,氢化钛的平均粒径为 $0.1 (\mu\text{m}) \leq r \leq 30 (\mu\text{m})$, 优选为 $1 (\mu\text{m}) \leq r \leq 30 (\mu\text{m})$, 更优选 $4 (\mu\text{m}) \leq r \leq 20 (\mu\text{m})$ 。这是因为,如果为 $1 \mu\text{m}$ 以下,则有可能自燃,另一方面,如果超过 $30 \mu\text{m}$, 则上述氢化钛在烧结后成为被覆了铝和钛的化合物的钛粒子,该铝和钛的化合物相易于从钛粒子剥离,烧结体不能得到所需的强度。

[0069] 进一步地, $0.1 (\text{质量}\%) \leq W \leq 20 (\text{质量}\%)$ 的原因如以下所示。如果烧结助剂粉末的配合比 W 超过 20 质量%, 则在铝混合原料粉末中, 烧结助剂粉末之间具有接点, 不能控制铝和钛的反应热, 同时无法得到所需的多孔烧结体。

[0070] 此外,即使在 $0.1 (\text{质量}\%) \leq W \leq 20 (\text{质量}\%)$ 的范围内, 根据烧结助剂粉末的粒径, 也有铝和钛的反应热变得过大的情况, 由于反应热导致熔化的铝的温度进一步升高, 粘性下降, 有产生液滴的情况。

[0071] 因此, 由利用电子显微镜观察在各种条件下制作的试验片的结果可知, 在可用钛的配合量和粒径控制发热量的范围内, 仅从钛粒子的露出表面侧起大致一定厚度的表层部与铝反应。由此, 由试验导出: 为了防止液滴的产生, 优选 $1 (\mu\text{m}) \leq r \leq 30 (\mu\text{m})$ 且 $0.1 \leq W/r \leq 2$ 。

[0072] 并且, 对于 $0.1 \leq W/r \leq 2$ 的意思, 对烧结助剂粉末利用钛的情况进行说明, 将钛的平均粒径记作 r 、钛的粒子数记作 N 、钛的添加质量记作 w 、钛的比重记作 D 、由与铝的反应导致的钛粒径的减少量记作 d 时, 反应热量 Q 与反应的钛的体积成比例, 从而 $Q \propto 4\pi r^2 dN$ 。进一步地, 钛粒子的添加量通过 1 个钛粒子的平均体积和钛粒子数目的乘积来算出, 从而 $w = 4/3 \pi r^3 DN$ 。由此如果将后者的式子代入前者的式子, 则形成 $Q \propto 3wd/rD$ 。其中, 由 $3/D$ 为常数、以及 d 不论烧结条件如何都大致恒定的观察结果可知, $Q \propto w/r$ 。因此, 利用试验求

得不产生液滴的 W/r 的范围,并如上述那样限定,由此可防止由铝和钛的反应热过大所导致的液滴的产生。

[0073] 接着,当通过具有 70 ~ 90% 的总气孔率,来制造适合用作锂离子二次电池或双电层电容器的集电体的发泡铝时,上述粘性组合物制备工序中,在上述铝混合原料粉末中分别加入作为水溶性树脂粘合剂的聚乙烯醇、甲基纤维素和乙基纤维素的至少一种以上,和作为增塑剂的聚乙二醇、甘油和邻苯二甲酸二正丁酯的至少任意一种以上,同时分别加入蒸馏水和作为表面活性剂的烷基甜菜碱。

[0074] 这样,通过使用聚乙烯醇、甲基纤维素或乙基纤维素作为水溶性树脂粘合剂,其添加量为较少的量即可。因此,使其添加量在铝混合原料粉末的质量的 0.5% ~ 7% 的范围内。如果上述添加量超过铝混合原料粉末的质量的 7%,则加热烧成时在烧结前成型体等中残留的碳量增加,阻碍了烧结反应。如果小于 0.5%,则不能确保烧结前成型体的操作强度。

[0075] 此外,烷基甜菜碱的添加量为铝混合原料粉末的质量的 0.02% ~ 3%。通过为铝混合原料粉末的质量的 0.02% 以上,在进行下述非水溶性烃系有机溶剂的混合时,可有效地生成气泡。通过为 3% 以下,则可防止由残留在烧结前成型体等中的碳量增加导致的烧结反应的阻碍。

[0076] 通过将它们混炼后,进而混合碳原子数为 5 ~ 8 的非水溶性烃系有机溶剂,使其发泡,来制备混合了气泡的粘性组合物。该碳原子数为 5 ~ 8 的非水溶性烃系有机溶剂可使用戊烷、己烷、庚烷和辛烷的至少一种以上。

[0077] 相对于此,通过具有 10 ~ 70% 的总气孔率,得到在接合组成相互不同的铝或铝合金时,可适合作为两者间的缓冲材料使用的铝多孔烧结体,该情况下,在上述粘性组合物制备工序中,在上述铝混合原料粉末中至少加入上述水溶性树脂粘合剂和蒸馏水,形成浆状。此时,该浆状的粘性组合物中仅含有混合时混入的气泡,在该工序中,可积极地进行发泡,不会内包气泡。

[0078] 接着,对于上述任何情况,在作为后工序的烧结前工序中,在带状的聚乙烯片的剥离剂涂布面上以 0.05mm ~ 5mm 的厚度铺开涂布粘性组合物。将周围的温度和湿度控制一定的时间,使气泡成为整个泡,接着,利用大气干燥机在 70 度的温度下干燥。此时,粘性组合物通过刮刀法、浆料挤出法或丝网印刷法等进行涂布。

[0079] 将干燥后的粘性组合物从聚乙烯片上剥离,根据需要切成直径为 100mm 的圆形等的规定形状,得到烧结前成型体。

[0080] 接着,在烧结工序中,将上述烧结前成型体放置在铺有氧化锆敷粉的氧化铝耐火架(alumina setter)上,在露点为 -20℃ 以下的氩气氛中于 520℃ 进行保持 1 小时加热的预烧成。由此,进行使烧结前成型体的水溶性树脂粘合剂成分、和添加情况下的增塑剂成分、蒸馏水和烷基甜菜碱的粘合剂溶液挥散的脱粘合剂,使用氢化钛作为烧结助剂粉末时,进行脱氢。

[0081] 然后,将预烧成后的烧结前成型体在满足 $T_m - 10 (^{\circ}\text{C}) \leq \text{加热烧成温度 } T \leq 685 (^{\circ}\text{C})$ 的加热烧成温度 T 下进行加热烧成,得到发泡铝。

[0082] 这是由于以下的原因。通过将烧结前成型体加热至熔融温度 $T_m (^{\circ}\text{C})$,铝与钛开始反应。但是,实际上,铝含有微量的作为杂质的 Fe 或 Si 等的共晶合金元素,熔点下降。因此,通过加热至 $T_m - 10 (^{\circ}\text{C})$,铝与钛开始反应,形成发泡铝。实际上,相对于铝的熔点为

660℃,对于以纯铝粉流通的纯度为98%~99.7%左右的雾化粉,开始熔化的温度为650℃左右。

[0083] 另一方面,在达到作为铝和钛的包晶温度的665℃、进而熔融潜热输入时,铝的烧结体熔融。因此,需要将炉内气氛温度保持在685℃以下。

[0084] 并且,为了抑制铝粒子表面和钛粒子表面的氧化被膜的生长,烧结工序中的加热烧成需要在非氧化性气氛中进行。但是,如果是加热温度为400℃以下、保持时间为30分钟左右的条件,则即使在空气中加热,铝粒子表面和钛粒子表面的氧化被膜也并不怎么生长。因此,例如可以将烧结前成型体先在空气中于300℃~400℃加热保持10分钟左右,脱粘合剂后,在氩气氛中加热至规定的温度进行烧成。

[0085] 由此得到的发泡铝具有包含有孔金属烧结体的三维网眼结构的金属骨架,金属骨架间具有空孔。此外,在有孔金属烧结体中分散了Al-Ti化合物,在每1cm的直线长度上形成20个以上的空孔,具有70~90%的总气孔率,可适用作锂离子二次电池或双电层电容器的集电体。

[0086] 此外,在通过不添加发泡剂、仅由混合时混入的气泡进行烧结而得到的铝多孔烧结体中,铝烧结基底的铝粒子和上述Al-Ti化合物粒子烧结。进一步通过在上述铝烧结基底的铝粒子间形成空隙,总气孔率达到10~70%。该铝多孔烧结体在接合组成相互不同的铝或铝合金时,可适用作两者间的缓冲材料。

[0087] 并且,本发明不受上述实施方式的任何限定,例如也可使用钛或氢化钛以外的烧结助剂粉末,烧结助剂元素可使用含有钛的烧结助剂粉末。

实施例

[0088] (实施例1~16)

[0089] 接着,准备平均粒径为2.1μm、9.4μm、24μm、87μm和175μm的Al粉、平均粒径为9.8μm、24μm和42μm的Ti粉,和平均粒径为4.2μm、9.1μm和21μm的TiH₂粉。根据上述实施方式,以表1所示的比例在Al粉中混合Ti粉和/或TiH₂粉来制备铝混合原料粉末1~10,以表2所示的配合组成制备粘合剂溶液1~5。将它们和非水溶性烃系有机溶剂以表3所示的比例混炼来制造实施例1~16的粘性组合物。

[0090] [表1]

[0091]

	铝混合原料粉末										铝粉末					W/r
	铝粉末						混合比(重量%)				平均 粒径 (μm)	烧结 助剂 粉末	W			
	组成(重量%)						混合比(重量%)									
	Fe	Si	Ni	Mg	Cu	Al和 不可避 免杂质	Ti	TiH ₂								
本发明铝混合原料粉末1	0.15	0.05	0.01	-	-	余量	24	0	100	余量	1	0.11				
本发明铝混合原料粉末2	0.15	0.05	0.01	-	-	余量	24	0	100	余量	5	0.24				
本发明铝混合原料粉末3	0.15	0.05	0.01	-	-	余量	24	0	100	余量	15	0.71				
本发明铝混合原料粉末4	0.15	0.05	0.01	-	-	余量	24	0	100	余量	10	1.1				
本发明铝混合原料粉末5	0.15	0.05	0.01	-	-	余量	24	0	100	余量	5	1.2				
本发明铝混合原料粉末6	0.15	0.05	0.01	-	-	余量	24	0	100	余量	5	1.8				
本发明铝混合原料粉末7	0.16	0.08	-	-	-	余量	9.4	50	50	余量	0.5	0.022				
本发明铝混合原料粉末8	0.16	0.06	0.01	0.4	1.6	余量	87	100	0	余量	1	0.042				
本发明铝混合原料粉末9	0.2	0.3	1.6	0.4	0.1	余量	175	100	0	余量	5	0.22				
本发明铝混合原料粉末10	0.2	0.05	-	-	-	余量	2.1	0	100	余量	1	0.24				
比较铝混合原料粉末31	0.11	0.05	-	-	-	余量	220 ^{※1}	100	0	余量	5	0.21				
比较铝混合原料粉末32	0.15	0.05	0.01	-	-	余量	24	0	100	余量	0.1	0.005 ^{※2}				
比较铝混合原料粉末33	0.15	0.05	0.01	-	-	余量	24	0	100	余量	15	3.6 ^{※2}				
比较铝混合原料粉末34	0.15	0.05	0.01	-	-	余量	24	0	100	余量	25 ^{※2}	1.2				
比较铝混合原料粉末35	0.15	0.05	0.01	-	-	余量	24	100	0	余量	15	0.36				

※1: 权利要求3的范围外 铝粉末平均粒径: 2μm~200μm
※2: 权利要求4的范围外 烧结助剂粉末的平均粒径和配合比: 1≤r≤30H. 0.01≤W/r≤2

[0092] 表 2
[0093]

	粘合剂溶液的配合组成 (重量%)						水
	水溶性树脂粘合剂			增塑剂		表面 活性剂	
	MC	EC	PVA	Gr	PEG	AB	
粘合剂溶液1	5	—	—	3	3	0.1	余量
粘合剂溶液2	0.1	2.9	—	3	3	0.5	余量
粘合剂溶液3	0.2	—	4.8	1	5	2	余量
粘合剂溶液4	9	—	—	7	5	0.5	余量
粘合剂溶液5	5	—	—	3	3	5	余量

[0094] MC : 甲基纤维素

[0095] EC : 乙基纤维素

[0096] PVA : 聚乙烯醇

[0097] Gr : 甘油

[0098] PEG : 聚乙二醇

[0099] AB : 烷基甜菜碱

[0100] [表 3]

[0101]

	粘性组合物的构成				烧制前成型体的制造条件						加热烧成条件										
	铝混合原料粉末A		粘合剂溶液		非水溶性烃系有机溶剂		水溶性树脂粘合剂相对于A的比率(%)	表面活性剂相对于A的比率(%)	涂布成型厚度(mm)	气泡整个化工序			干燥工序			脱脂工序			烧结工序		
	种类	配合比(重量%)	种类	配合比(重量%)	种类	配合比(重量%)				温度(℃)	湿度(%)	保持时间(分钟)	温度(℃)	保持时间(分钟)	气氛	温度(℃)	保持时间(分钟)	气氛	温度(℃)	保持时间(分钟)	
实施例1	本发明铝混合原料粉末1	50	粘合剂溶液2	49	己烷	1	2.8	0.49	0.35	35	90	20	70	50	Ar	520	30	Ar	683	30	
实施例2	同上	50	粘合剂溶液2	49	庚烷	1	2.8	0.49	0.35	35	90	20	70	50	Ar	520	30	Ar	650	30	
实施例3	同上	50	粘合剂溶液2	49	庚烷	1	2.8	0.49	0.35	35	90	20	70	50	Ar	520	30	Ar	683	30	
实施例4	同上	49	粘合剂溶液2	49	辛烷	2	2.8	0.49	0.35	35	90	40	70	50	Ar	520	30	Ar	675	30	
实施例5	同上	50	粘合剂溶液1	49	辛烷	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	Ar	520	30	Ar	670	30	
实施例6	同上	50	粘合剂溶液1	49	己烷	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	空气	350	30	Ar	670	30	
实施例7	同上	50	粘合剂溶液3	49	戊烷	1	4.7	1.96	0.2	35	90	20	70	50	空气	350	30	Ar	670	30	
实施例8	本发明铝混合原料粉末2	50	粘合剂溶液1	49	己烷	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	空气	350	30	Ar	670	30	
实施例9	本发明铝混合原料粉末3	50	粘合剂溶液1	49	己烷	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	空气	350	30	Ar	670	30	
实施例10	本发明铝混合原料粉末4	50	粘合剂溶液1	49	戊烷	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	空气	350	30	Ar	670	30	
实施例11	本发明铝混合原料粉末5	50	粘合剂溶液1	49	庚烷	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	空气	350	30	Ar	670	30	
实施例12	本发明铝混合原料粉末6	50	粘合剂溶液1	49	庚烷	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	空气	350	30	Ar	670	30	
实施例13	本发明铝混合原料粉末7	50	粘合剂溶液1	49	辛烷	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	空气	350	30	Ar	670	30	
实施例14	本发明铝混合原料粉末8	50	粘合剂溶液1	49	辛烷	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	Ar	520	30	Ar	655	30	
实施例15	本发明铝混合原料粉末9	50	粘合剂溶液1	49	戊烷	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	Ar	520	30	Ar	651	30	
实施例16	本发明铝混合原料粉末10	50	粘合剂溶液1	49	辛烷	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	空气	350	30	Ar	670	30	

[0102] 接着,将这些实施例1~16的粘性组合物在涂布了剥离剂的聚乙烯片上利用刮刀法铺开涂布,对温度和湿度进行控制,以保持一定的时间,使气泡为整个泡。然后,利用大

气干燥机在温度 70℃使其干燥。此时的粘性组合物的涂布厚度以及上述温度、湿度和保持时间示于表 3。将干燥后的粘性组合物从聚乙烯片上剥离,切割出直径为 100mm 的圆形,得到实施例 1 ~ 16 的烧结前成型体。

[0103] 将这些实施例 1 ~ 16 的烧结前成型体放置在铺有氧化锆敷粉的氧化铝耐火架上,在氩气流气氛中或大气中脱粘合剂后,进行加热烧成,得到发泡铝。此时的加热烧成温度和加热烧成保持时间示于表 3。

[0104] 接着,算出由此得到的实施例 1 ~ 16 的发泡铝的收缩率和气孔率。此外,由实体显微镜照片计测 3 维空孔数,由扫描型电子显微镜(SEM)照片计测骨架的孔数。利用得到的 SEM 照片确认液滴凝固的有无。进一步地,通过利用了电子探针显微分析仪(EPMA)的面分析,确认在发泡铝的骨架表面有无 Al-Ti 化合物。其结果示于表 5,同时实施例 1 的发泡铝的 SEM 照片示于图 1,其的部分放大照片示于图 2。

[0105] 接着,对于实施例 1 ~ 16 的发泡铝,分别以 20% 的压下率进行辊轧制试验,目测确认有无裂纹。然后,切成 20mm×50mm 的矩形,测定对角部间的电阻。接着,将这些矩形的发泡铝分别卷在直径为 5mm 的圆柱体的外周上,目测确认有无裂纹。这些结果示于表 5。

[0106] (比较例 1 ~ 9)

[0107] 接着,除了使用准备与实施例相同的 Al 粉、Ti 粉和 TiH_2 粉所制备的比较铝混合原料粉末 31 ~ 35 或本发明铝混合原料粉末 1,将表 2 所示的粘合剂溶液 1 ~ 5 和非水溶性烃系有机溶剂以表 4 所示的比例混炼以外,其它与实施例同样来制造比较例 1 ~ 9 的发泡铝。利用与实施例同样的方法评价比较例 1 ~ 9 的发泡铝,结果示于表 5,同时将比较例 1 的发泡铝的 SEM 照片示于图 3。

[0108] [表 4]

[0109]

	粘性组合物 的构成						烧结前成型体的制造条件						加热烧成条件						
	铝混合原料粉末 A		粘合剂溶液		非水溶性系有机溶剂		涂布成型厚度 (mm)	气泡整个化工序			干燥工序			脱脂工序			烧结工序		
	种类	配合比 (重量%)	种类	配合比 (重量%)	水溶性树脂粘合剂相对于 A 的比率 (%)	表面活性剂相对于 A 的比率 (%)		温度 (°C)	湿度 (%)	保持时间 (分钟)	温度 (°C)	保持时间 (分钟)	气氛	温度 (°C)	保持时间 (分钟)	气氛	温度 (°C)	保持时间 (分钟)	
比较例 1	本发明铝混合原料粉末 1	50	粘合剂溶液 2	49	己烷	1	2.8	0.49	0.35	35	90	20	70	50	Ar	520	30	690 ^{※3}	30
比较例 2	同上	50	粘合剂溶液 2	49	庚烷	1	2.8	0.49	0.35	35	90	20	70	50	Ar	520	30	620 ^{※3}	30
比较例 3	同上	50	粘合剂溶液 4	49	辛烷	1	8.82 ^{※4}	0.49	0.35	35	90	20	70	50	Ar	520	30	683	30
比较例 4	同上	49	粘合剂溶液 5	49	戊烷	1	4.9	4.9 ^{※5}	0.2	35	90	20	70	50	Ar	520	30	670	30
比较例 5	比较铝混合原料粉末 31	50	粘合剂溶液 1	49	戊烷	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	空气	350	30	670	30
比较例 6	比较铝混合原料粉末 32	50	粘合剂溶液 1	49	己烷	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	空气	350	30	670	30
比较例 7	比较铝混合原料粉末 33	50	粘合剂溶液 1	49	庚烷	1	4.7	0.098	0.2	35	90	20	70	50	空气	350	30	670	30
比较例 8	比较铝混合原料粉末 34	50	粘合剂溶液 1	49	辛烷	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	空气	350	30	670	30
比较例 9	比较铝混合原料粉末 35	50	粘合剂溶液 1	49	戊烷	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	空气	350	30	670	30

※3: 权利要求 1 的范围外

※4: 权利要求 7 的范围外

※5: 权利要求 8 的范围外

[0110] [表 5]

[0111]

	发泡铝的评价						锂离子电池正极集电体的评价	
	3维空孔的数目 (PPI ※1)	每100 μm 骨架长度的骨架孔数 (个/100 μm)	铝的液滴凝固的有无	骨架表面的Al-Ti化合物的有无	电阻率 ($\times 10^{-3} \Omega\text{m}$)	10%压下和5mm ϕ 卷绕试验后的裂纹的有无	活性物质填充密度 (g/cm^3)	卷绕试验中活性物质不脱落的最小直径 (mm ϕ)
实施例1	52	2.9	无	有	3.1	无	4.8	2
实施例2	52	3.5	无	有	5.4	无	4.7	2
实施例3	52	2.2	无	有	2.2	无	4.6	1.5
实施例4	65	2.3	无	有	2.5	无	4.8	2
实施例5	56	2.5	无	有	2.8	无	4.2	2
实施例6	55	2.5	无	有	2.8	无	4.2	1.5
实施例7	77	2.7	无	有	2.7	无	4.2	2
实施例8	54	2.8	无	有	2.9	无	4.3	2
实施例9	55	2.3	无	有	2.3	无	4.3	2
实施例10	52	2.8	无	有	2.8	无	4.2	2
实施例11	53	2.2	无	有	3.2	无	4.2	2
实施例12	55	2.4	无	有	3.2	无	4.3	2
实施例13	53	2.8	无	有	3.4	无	4.1	2
实施例14	55	3.4	无	有	4.9	无	4.1	2.5
实施例15	55	3.2	无	有	4.3	无	4.2	2.5
实施例16	54	2.4	无	有	3.2	无	4.2	2
比较例1	70	2	有*	有	2.9	有*	—	—
比较例2	50	5.1	无	有	12.4*	有*	—	—
比较例3	51	4.6	无	有	11.9*	有*	—	—
比较例4	65	4.3	无	有	11.2*	有*	—	—
比较例5	52	1.8*	无	有	8.9*	有*	—	—
比较例6	53	5.2	无	无	12.2*	有*	—	—
比较例7	51	2.6	有*	有	2.4	无	—	—
比较例8	51	2.2	无	有	2.8	有*	—	—
比较例9	55	1.8*	无	有	3.1	有*	—	—
现有例1	30	0	无	无	1.5	无	3.8	3.5

※1: PPI: 每1英寸(25.4mm)的孔数

[0112] 由表5可知,对于实施例1~16的发泡铝,每100 μm 有孔金属烧结体的骨架长度的孔数为2~4,同时,每1英寸具有52个以上的金属骨架间的3维空孔,即,每1cm具有20个以上。发泡铝中不产生液滴状块,电机电阻也低,也没有由卷绕试验导致的裂纹。因此,适于要求高功率化、高能量密度化的电池或电容器的正极集电体。

[0113] 接着,将作为活性物质的钴酸锂(LiCoO_2)粉末、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdE)、和作为导电材料的人造石墨粉以86:6:8的重量比混合,制备正极剂。在该正极剂中混合作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮,制备正极活性物质浆料。

[0114] 接着,在该正极活性物质浆料中将实施例1~16的发泡铝和现有例1的发泡铝浸

渍 10 分钟,取出并进行干燥。然后,进行轧制来制造厚度为 0.5mm 的实施例 1 ~ 16 的锂离子电池的正极。

[0115] 并且,作为现有例 1 的发泡铝,使用通过作为现有技术的第 2 方法的、在以海绵状聚氨酯为型芯的铸模中压入铝的方法来制造的 30PPI 的发泡铝。此外,这些实施例 1 ~ 16 的发泡铝和现有例 1 的发泡铝的正极活性物质的填充密度示于表 5。

[0116] 接着,分别准备直径为 1mm、1.5mm、2mm、2.5mm、3mm、3.5mm、4mm、4.5mm、5mm 的圆柱体,卷绕实施例 1 ~ 16 和现有例 1 的锂离子电池的正极。目测观察活性物质是否剥离,没有剥离的最小直径示于表 5。

[0117] 作为其结果,由表 5 可知,实施例 1 ~ 16 的锂离子电池的正极即使卷绕于直径 1.5mm ~ 2.5mm 的圆柱体,活性物质也不剥离。相对于此,现有例 1 的正极在卷绕于直径为 3mm 的圆柱体的阶段,活性物质发生剥离。进一步地,对于实施例 1 ~ 16 的锂离子电池的正极,其活性物质的填充密度为 $4.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,相对于此,现有例 1 的正极的活性物质的填充密度小,为 $3.841\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0118] (其它实施例)

[0119] 接着,在不添加表 3 所示的非水溶性烃系有机溶剂的情况下进行混炼,同样利用刮刀法在涂布了剥离剂的聚乙烯片上铺开涂布,并使其干燥。然后,从聚乙烯片上剥离,得到烧结前成型体。将该烧结前成型体放置在铺有氧化锆敷粉的氧化铝耐火架上,在氩气流气氛中或大气中脱粘合剂后,进行加热烧成,得到铝多孔烧结体。

[0120] 为了确认该铝多孔烧结体的熔点,进行热分析(TG/DTA)。此外,作为比较例,对于 Al-Si 系和 Al-Cu 系的铝多孔体,也进行同样的热分析(TG/DTA)。

[0121] 图 5 表示本发明的铝多孔烧结体的上述热分析结果,图 6 和图 7 分别表示作为比较例的 Al-Si 系和 Al-Cu 系的铝多孔体的热分析结果。

[0122] 即,在本实施例中,作为一个例子,使用在铝中配合各自等量的 1.0 重量 % 的 Ti、Si、Cu 成分的铝多孔烧结体。

[0123] 如图 6 和图 7 所示,在现有的 Al-Si 系和 Al-Cu 系的铝多孔体中,表示合金熔点的吸热峰的位置分别为 566.1°C 、 534.8°C ,相对于此,对于图 5 所示的本发明的 Al-Ti 多孔烧结体,可以得到 644.6°C 这样的高熔点。

[0124] 因此,根据本发明的 Al-Ti 多孔烧结体,耐热性优异,从而通过在利用钎焊等接合组成相互不同的铝或铝合金时用作两者间的缓冲材料,可以大幅度改善接合的可靠性。

[0125] 产业实用性

[0126] 除了可用作发泡铝的制造方法以外,还可用作锂离子二次电池或双电层电容器的集电体、或者接合热膨胀系数不同的铝合金时的缓冲材料的制造方法。

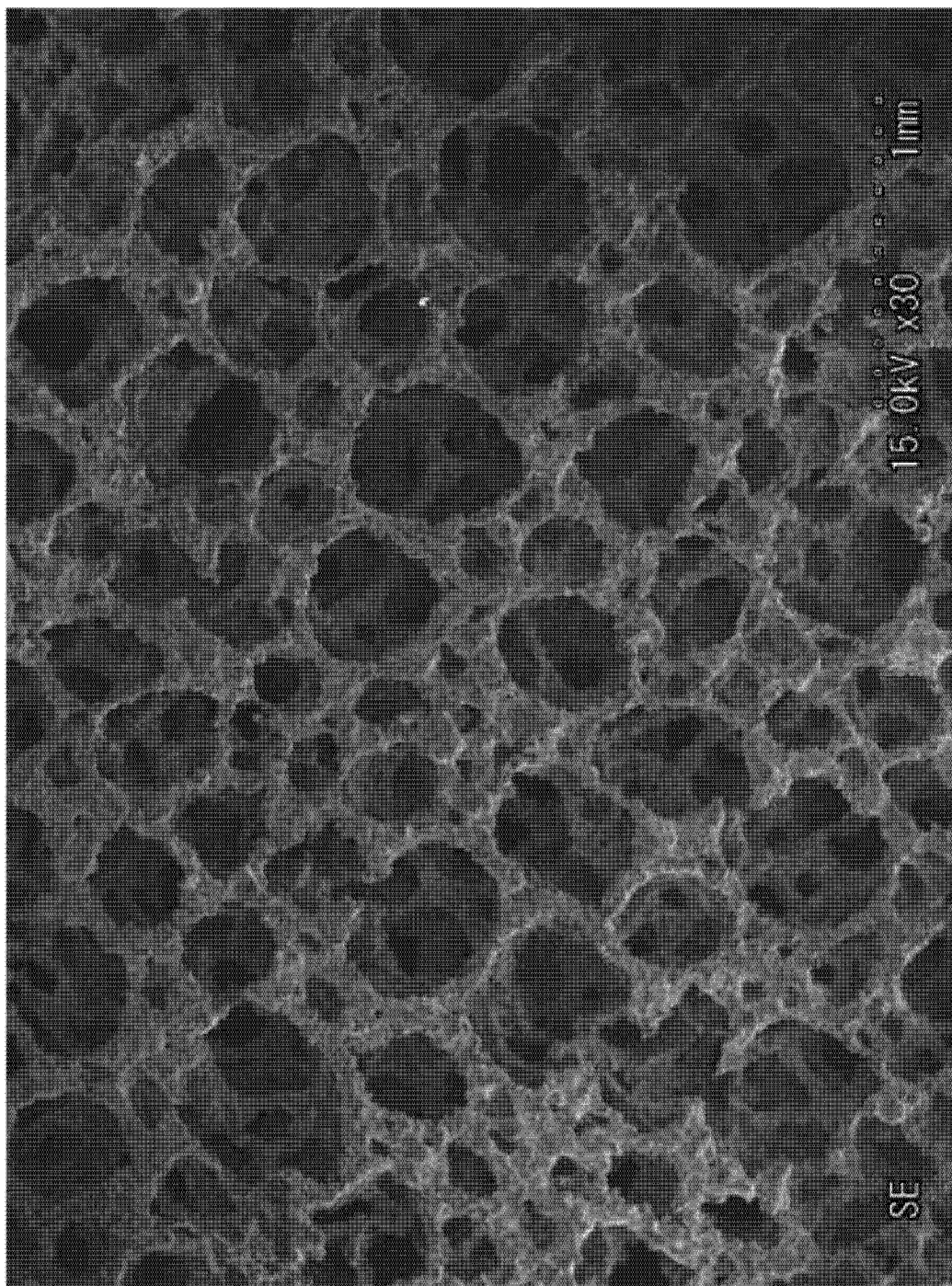


图 1

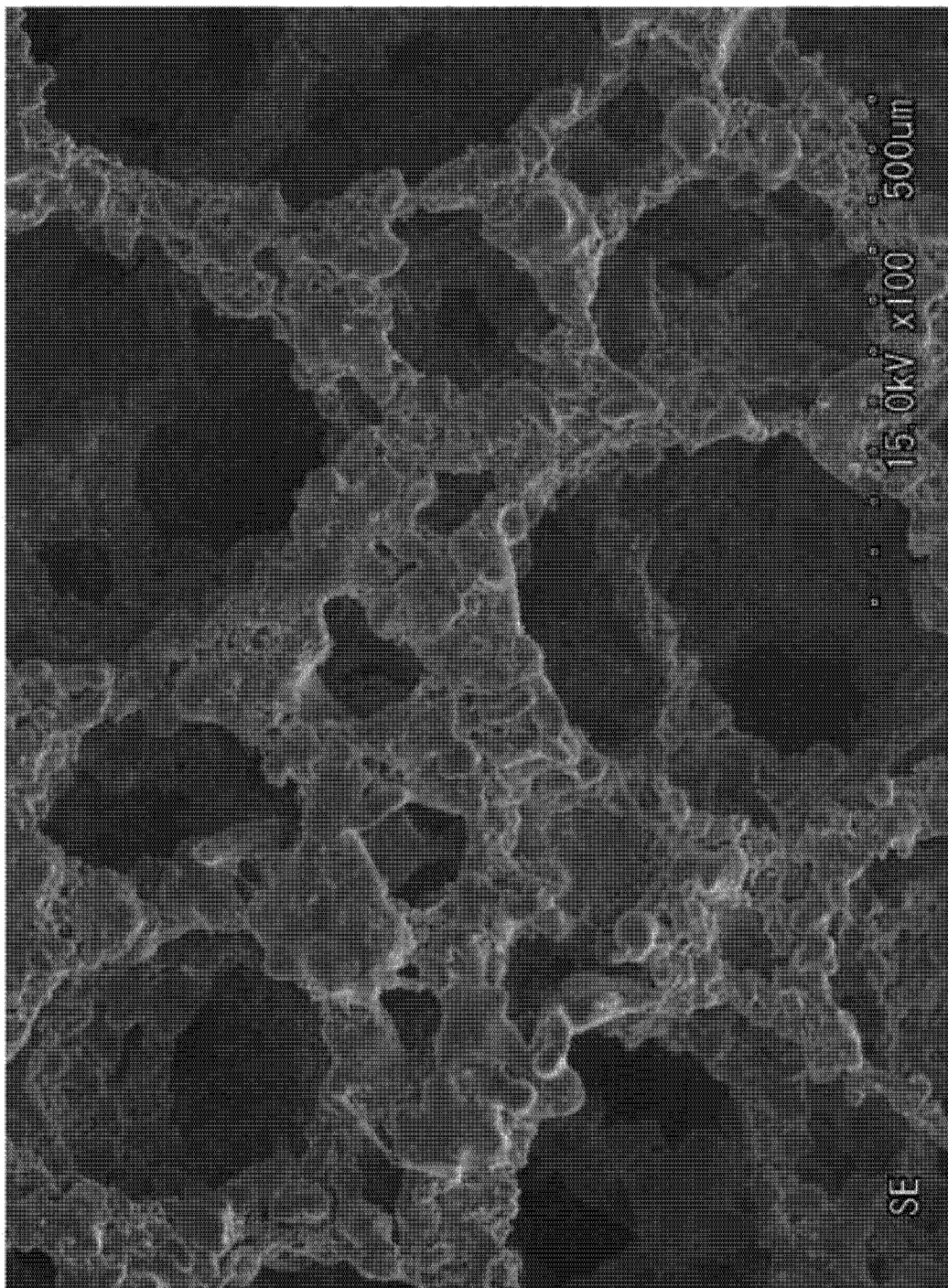


图 2

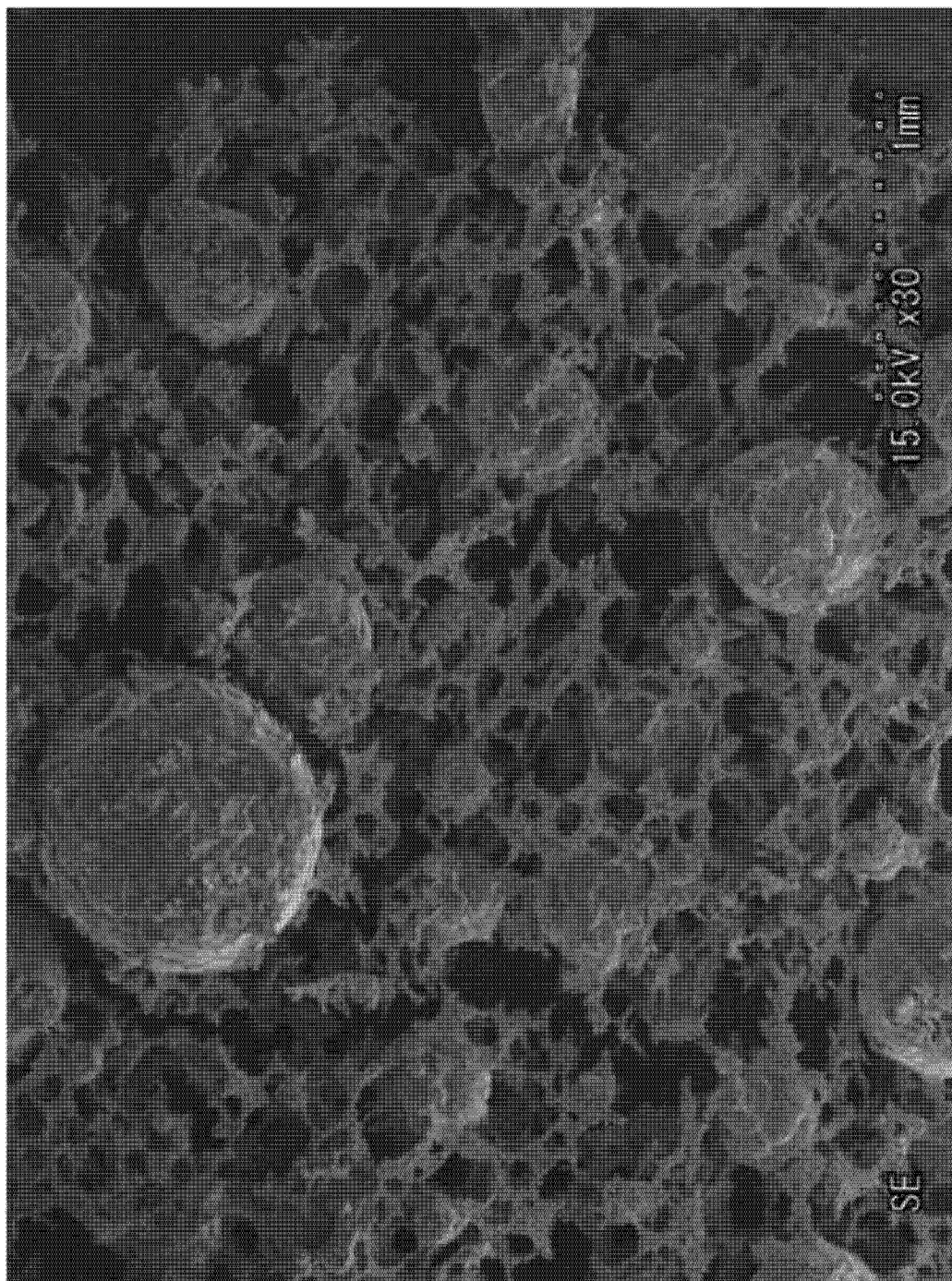


图 3

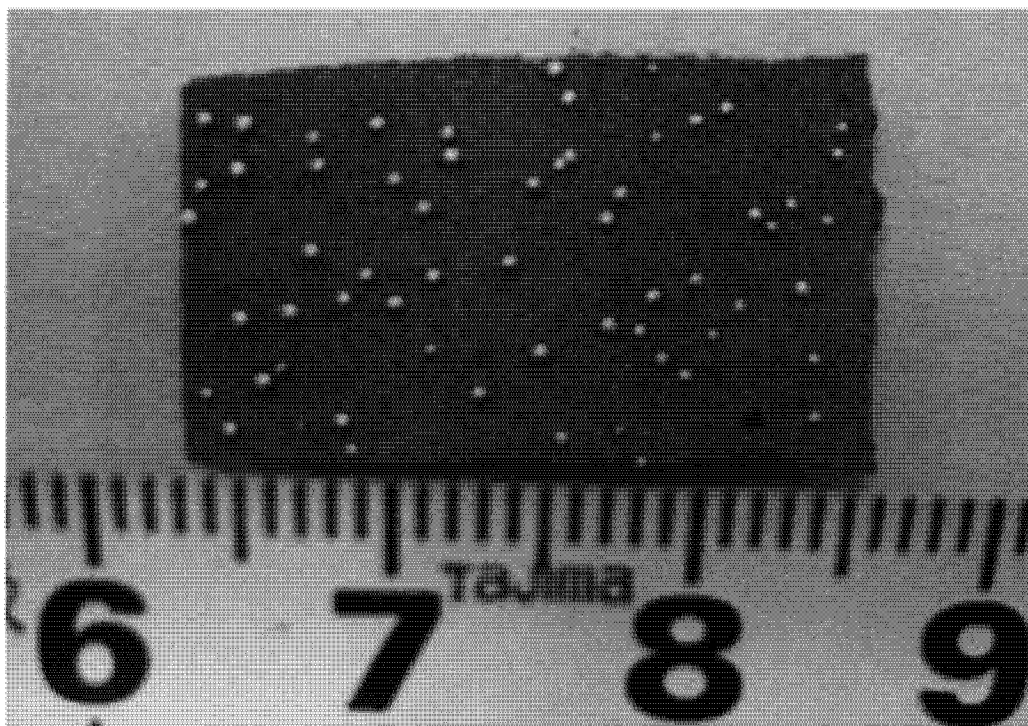


图 4

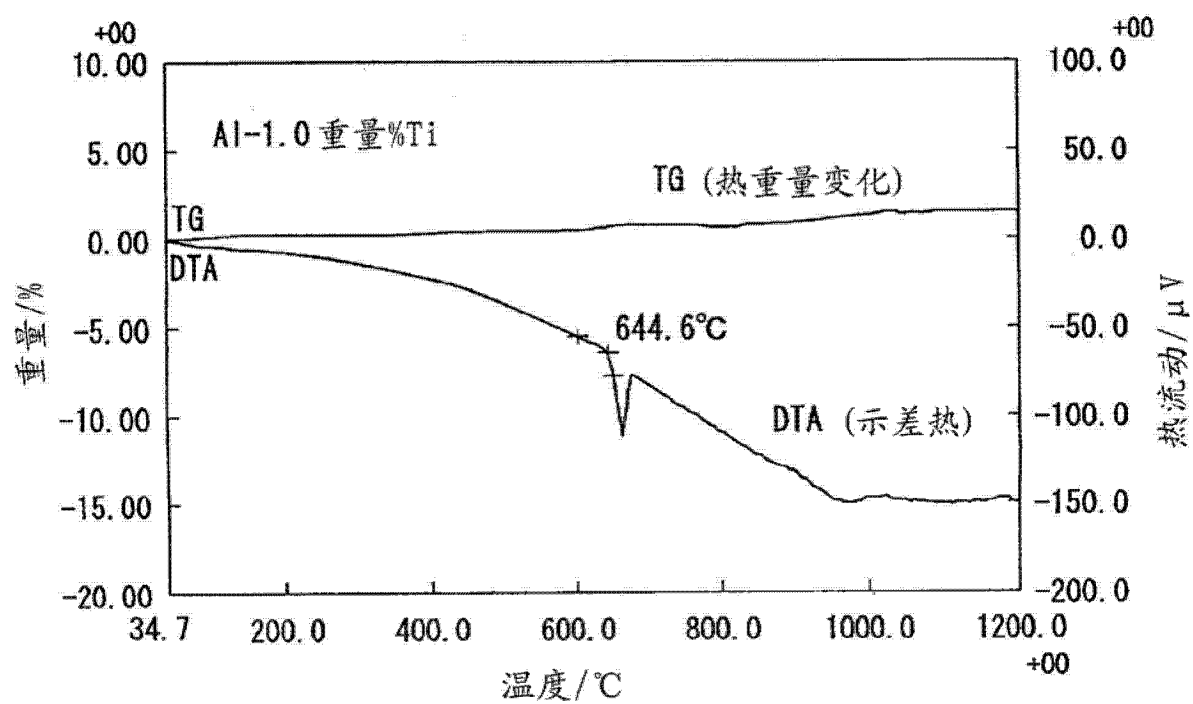


图 5

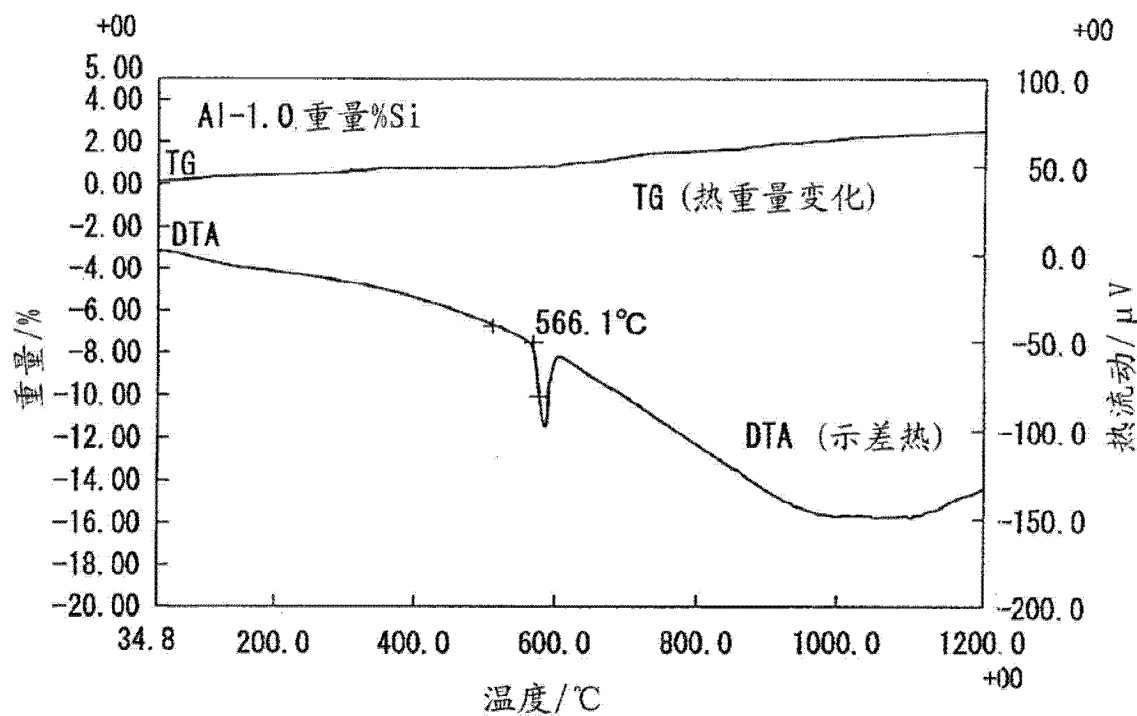


图 6

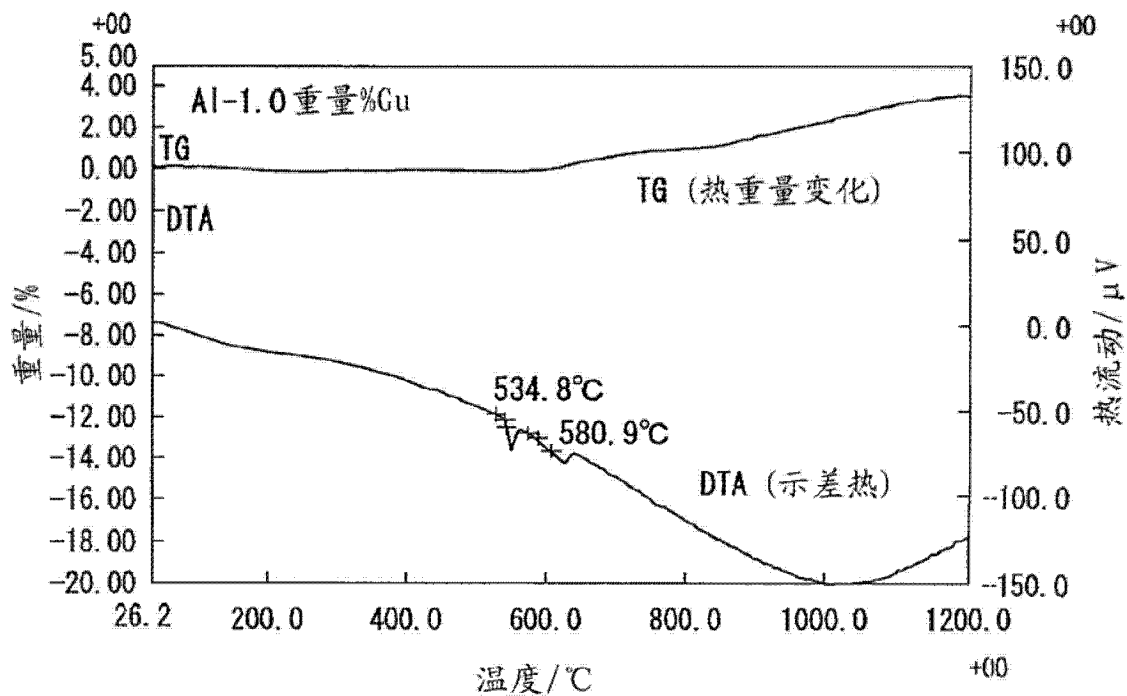


图 7