

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/165213 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 1/08 (2006.01) C25D 5/56 (2006.01)
C25D 3/66 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063006
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 22 日(22.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-124706 2011 年 6 月 3 日(03.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 後藤 健吾(GOTO, Kengo) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 細江 晃久(HOSOE, Akihisa) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 西村 淳一(NISHIMURA, Junichi) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP).

nichi) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 奥野 一樹(OKUNO, Kazuki) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 太田 肇(OTA, Hajime) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 木村 弘太郎(KIMURA, Koutarou) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 中田 元己, 外(NAKATA, Motomi et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

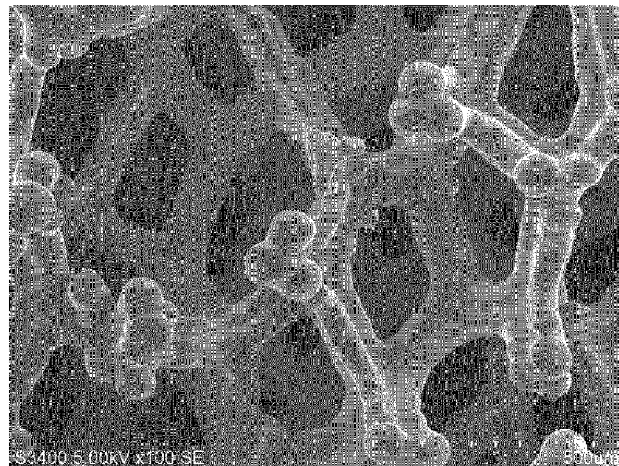
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,

[続葉有]

(54) Title: POROUS METALLIC BODY, ELECTRODE MATERIAL USING SAME, AND CELL

(54) 発明の名称: 金属多孔体及びそれを用いた電極材料、電池

[図11]



(57) Abstract: Provided are a porous metallic body having a three-dimensional network structure, a method for manufacturing the porous metallic body, an electrode material using the porous metallic body, and a cell. The porous metallic body exhibits a minimal drop in performance during a pressing step or a compression step when an electrode material is fabricated, and is capable of being used as an electrode material yielding excellent electrical characteristics. The porous metallic body is characterized in that a skeleton structure comprising a metallic layer forms a three-dimensional network structure, and a substantially spheroidal part is present on an end of the skeleton structure. The metal is preferably aluminum, and the diameter of the spheroidal part is preferably greater than the outside diameter of the skeleton structure.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/165213 A1



SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

三次元網目構造を有する金属多孔体であって、電極材料を作製する際のプレス工程や圧縮工程における性能低下が少なく、良好な電気特性が得られる電極材料として使用可能な金属多孔体及びその製造方法、並びに前記金属多孔体を用いた電極材料、電池を提供する。金属層からなる骨格構造が三次元網目構造をなしており、前記骨格構造の端部に略球状部を有することを特徴とする、金属多孔体。金属はアルミニウムであることが好ましく、さらに前記略球状部の径が、前記骨格構造の外径よりも大きいと好ましい。

明 細 書

発明の名称： 金属多孔体及びそれを用いた電極材料、電池

技術分野

[0001] 本発明は、電池用電極や各種フィルタなどの用途で好適に用いることができる金属多孔体に関する。

背景技術

[0002] 三次元網目構造を有する金属多孔体は各種フィルタ、触媒担体、電池用電極など多方面に用いられている。例えばニッケルからなるセルメット（住友電気工業（株）製：登録商標）がニッケル水素電池やニッケルカドミウム電池等の電池の電極材料として使用されている。セルメットは連通気孔を有する金属多孔体であり、金属不織布など他の多孔体に比べて気孔率が高い（90％以上）という特徴がある。これは発泡ウレタン等の連通気孔を有する発泡樹脂成形体の骨格表面にニッケル層を形成した後、熱処理して前記発泡樹脂成形体を分解し、さらにニッケルを還元処理することで得られる。ニッケル層の形成は、発泡樹脂成形体の骨格表面にカーボン粉末等を塗布して導電化処理した後、電気めっきによってニッケルを析出させることで行われる。

[0003] アルミニウムは導電性、耐腐食性に優れており、また軽量な材料である。電池用途では例えばリチウムイオン電池の正極として、アルミニウム箔の表面にコバルト酸リチウム等の活物質を塗布したものが使用されている。正極の容量を向上するためには、アルミニウムを多孔体にして表面積を大きくし、アルミニウム多孔体内部にも活物質を充填することが考えられる。そうすると電極を厚くしても活物質をよく利用でき、単位面積当たりの活物質利用率が向上するからである。

[0004] アルミニウム多孔体の製造方法として、特許文献1には、内部連通空間を有する三次元網状のプラスチック基体にアーキオンプレーティング法によりアルミニウムの蒸着処理を施して、2～20 μ mの金属アルミニウム層を形成する方法が記載されている。また、特許文献2には、三次元網目状構造

を有する発泡樹脂成形体の骨格にアルミニウムの融点以下で共晶合金を形成する金属（銅等）による皮膜を形成した後、アルミニウムペーストを塗布し、非酸化性雰囲気下で550℃以上750℃以下の温度で熱処理をすることで有機成分（発泡樹脂成形体）の消失及びアルミニウム粉末の焼結を行い、金属多孔体を得る方法が記載されている。

[0005] 一方、アルミニウムのめっきは、アルミニウムの酸素に対する親和力が大きく、電位が水素より低いために水溶液系のめっき浴で電気めっきを行うことが困難である。このため、従来よりアルミニウムの電気めっきは非水溶液系のめっき浴で検討が行われている。例えば、金属の表面の酸化防止などの目的でアルミニウムをめっきする技術として、特許文献3にはオニウムハロゲン化物とアルミニウムハロゲン化物とを混合溶融した低融点組成物をめっき浴として用い、浴中の水分量を2wt%以下に維持しながら陰極にアルミニウムを析出させることを特徴とする電気アルミニウムめっき方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第3413662号公報

特許文献2：特開平8-170126号公報

特許文献3：特許第3202072号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記特許文献1の方法によれば2～20μmの厚さのアルミニウム多孔体を得られるとされているが、気相法によるため大面積での製造は困難であり、基体の厚さや気孔率によっては内部まで均一な層の形成が難しい。またアルミニウム層の形成速度が遅く、設備が高価であるため製造コストが増大するという問題点がある。さらに、厚膜を形成する場合には、膜に亀裂が生じたりアルミニウムの脱落が生じるおそれがある。特許文献2の方法によれば

アルミニウムと共晶合金を形成する層が出来てしまい、純度の高いアルミニウム層が形成できない。一方、アルミニウムの電気めっき方法自体は知られているものの、金属表面へのめっきが可能であるのみで、樹脂成形体表面への電気めっき、とりわけ三次元網目構造を有する多孔質樹脂成形体の表面に電気めっきする方法は知られていなかった。これにはめっき浴中における多孔質樹脂の溶解などの問題が影響していると考えられる。

[0008] 本発明者らは、三次元網目構造を有する多孔質樹脂成形体であっても、その表面へのアルミニウムのめっきを可能とし、厚膜を均一に形成することで純度の高いアルミニウム多孔体を形成することが可能な方法として、ポリウレタンやメラミン樹脂などの三次元網目構造を有する樹脂成形体の表面を導電化した後、溶融塩浴中でアルミニウムをめっきするアルミニウム多孔体の製造方法に想到し、既に出願済みである。溶融塩としては塩化アルミニウムとアルカリ金属塩との混合物や、塩化アルミニウムとイミダゾリウム塩との混合物、塩化アルミニウムとイミダゾリウム塩との混合物に有機溶媒を添加したもの等が例示される。これらの溶融塩浴を用いてアルミニウムをめっきした後、樹脂成形体を除去することで、アルミニウム層からなる骨格構造が三次元網目構造をなしているアルミニウム多孔体を得ることができる。

[0009] 上記の方法で得られるアルミニウム多孔体において骨格構造の端部は図1に示すように切りっぱなしのような角部201を有する形状となっており、骨格構造の端部が脆くなっている。シート状のアルミニウム多孔体を電極材料として用いる場合、シートの上下方向から圧力をかけて膜厚を調整するプレス工程の後、活物質、導電助剤、バインダー樹脂等を混合したペーストを塗布して活物質をアルミニウム多孔体に担持し、さらにシートの上下方向から圧力をかけて圧縮する圧縮工程を経て電極材料が製造される。骨格構造の端部が脆いと、上記プレス工程や圧縮工程でアルミニウム多孔体の端部が折れ、集電性能や活物質保持性能が低下する。またシート状のアルミニウム多孔体においてシート表面に端部が露出していると、プレス工程での強度低下が起こりやすい。さらに電極材料として用いた際に、端部の角部がセパレー

タと接触してセパレータが破断する可能性もある。

[0010] 従来のニッケルからなるセルメットなどの金属多孔体も、その形状は図 1 に示すものと同様であり、骨格構造の端部は角部を有している。したがって金属多孔体を電極材料として用いる場合にはアルミニウム多孔体と同様の問題が生じる。

[0011] そこで本発明は、三次元網目構造を有する金属多孔体であって、電極材料を作製する際のプレス工程や圧縮工程における性能低下が少なく、良好な電気特性が得られる電極材料として使用可能な金属多孔体及びその製造方法、並びに前記金属多孔体を用いた電極材料、電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、金属層からなる骨格構造が三次元網目構造をなしており、前記骨格構造の端部に略球状部を有することを特徴とする金属多孔体である。図 2 は本発明のアルミニウム多孔体を示す模式図である。三次元網目構造をなしている骨格構造 203 の端部に略球状部 202 を有している。表面に略球状部 202 があることで、プレス工程や圧縮工程における端部の折れ等を防ぐことができ、強度の強いアルミニウム多孔体が得られる。また骨格構造の端部が丸くなっている角部を有さないので、電極材料として使用する場合に、セパレータと接触してもセパレータの損傷が起こりにくい。

[0013] 金属材料がアルミニウムであると好ましい。アルミニウムは軽量で導電性に優れた材料であるため、金属多孔体を電池用電極材料としたときに良好な特性が得られる。

[0014] 前記略球状部の径が、前記骨格構造の外径よりも大きいと好ましい。略球状部の径が大きいと、金属多孔体に活物質を担持する場合に担持された活物質が略球状部に引っかかることで活物質の脱落が起こりにくい。なお骨格構造の外径とは、骨格構造中央部の断面の径とし、断面が円で無い場合は断面を円と近似した場合の径とする。図 3 は本発明の金属多孔体の骨格構造の一例を示すものであり、図 2 の A-A' 断面である。図 3 に示すように、骨格

構造の断面は略三角形をしている。この場合、三角の3つの頂点を通る円の径 a を骨格構造の径とする。また b は金属層の厚みである。

[0015] このように骨格構造の断面が略三角形である場合、略三角形の外径が $100\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下、金属層の厚みが $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ であると好ましい。この数値範囲とすることで金属多孔体の気孔率を高くすることができる。

[0016] 金属多孔体は厚み $1000\mu\text{m}$ 以上 $3000\mu\text{m}$ 以下のシート状であり、厚み $1000\mu\text{m}$ での目付量（単位面積あたりのアルミニウム量）が $120\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $180\text{g}/\text{m}^2$ 以下であると好ましい。このような金属多孔体は電池用の電極材料として好適である。上記金属多孔体を用いることで、金属多孔体に活物質が担持された電極材料が得られる。

[0017] また、上記電極材料を正極、負極の一方又は両方に用いた電池が得られる。上記の電極材料を使用することで電池の高容量化が可能となる。

[0018] また本発明は、少なくとも表面が導電化された三次元網目構造を有する樹脂成形体に、1, 10-フェナントロリンを $0.1\text{g}/\text{l}$ 以上 $10\text{g}/\text{l}$ 以下の濃度で含有するとともに温度 40°C 以上 100°C 以下の溶融塩浴中でアルミニウムをめっきする工程を有する、金属多孔体の製造方法を提供する。このような製造方法を用いることで、骨格構造の端部に略球状部を有する金属多孔体を良好に製造可能である。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、三次元網目構造を有する金属多孔体であって、電極材料を作製する際のプレス工程や圧縮工程における性能低下が少なく、良好な電気特性が得られる電極材料として使用可能な金属多孔体及びその製造方法、並びに前記金属多孔体を用いた電極材料、電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]従来のアルミニウム多孔体の表面拡大写真である。

[図2]本発明のアルミニウム多孔体を示す模式図である。

[図3]本発明のアルミニウム多孔体を示す模式図であり、図2のA-A'断面

図である。

[図4]本発明によるアルミニウム多孔体の製造工程を示すフロー図である。

[図5]本発明によるアルミニウム多孔体の製造工程を説明する断面模式図である。

[図6]三次元網目構造を有する樹脂成形体の一例としての発泡ウレタンの構造を示す表面拡大写真である。

[図7]導電性塗料による樹脂成形体表面の連続導電化工程の一例を説明する図である。

[図8]熔融塩めっきによるアルミニウム連続めっき工程の一例を説明する図である。

[図9]アルミニウム多孔体を熔融塩電池に適用した構造例を示す断面模式図である。

[図10]アルミニウム多孔体を電気二重層コンデンサに適用した構造例を示す断面模式図である。

[図11]実施例にかかるアルミニウム多孔体の表面拡大写真である。

[図12]実施例にかかるアルミニウム多孔体の表面拡大写真である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の実施の形態をアルミニウム多孔体を製造するプロセスを代表例として適宜図を参照して説明する。以下で参照する図面で同じ番号が付されている部分は同一またはそれに相当する部分である。なお、本発明はこれに限定されるものではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

[0022] (アルミニウム多孔体の製造工程)

図4は、本発明によるアルミニウム多孔体の製造工程を示すフロー図である。また図5は、フロー図に対応して三次元網目構造を有する樹脂成形体を芯材としてアルミニウム多孔体を形成する様子を模式的に示したものである。両図を参照して製造工程全体の流れを説明する。まず基体となる樹脂成形

体の準備 101 を行う。図 5 (a) は、基体となる樹脂成形体の例として、三次元網目構造を有する樹脂成形体（発泡樹脂成形体）の表面を拡大視した拡大模式図である。発泡樹脂成形体 1 を骨格として気孔が形成されている。次に樹脂成形体表面の導電化 102 を行う。この工程により、図 5 (b) に示すように樹脂成形体 1 の表面には薄く導電体による導電層 2 が形成される。続いて熔融塩中でのアルミニウムめっき 103 を行い、導電層が形成された樹脂成形体の表面にアルミニウムめっき層 3 を形成する（図 5 (c)）。これで、樹脂成形体を基体として表面にアルミニウムめっき層 3 が形成されたアルミニウム多孔体が得られる。さらに、基体となる樹脂成形体の除去 104 を行っても良い。発泡樹脂成形体 1 を分解等して消失させることにより金属層のみが残ったアルミニウム多孔体を得ることができる（図 5 (d)）。以下各工程について順を追って説明する。

[0023] （基体となる樹脂成形体の準備）

三次元網目構造を有する樹脂成形体を準備する。樹脂成形体の素材は任意の樹脂を選択できる。ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の発泡樹脂成形体が素材として例示できる。三次元網目構造を有する樹脂成形体の気孔率は 80%～98%、気孔径は $50\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ とするのが好ましい。発泡ウレタン及び発泡メラミンは気孔率が高く、また気孔の連通性があるとともに熱分解性にも優れているため樹脂成形体として好ましく使用できる。発泡ウレタンは気孔の均一性や入手の容易さ等の点で好ましく、発泡メラミンは気孔径の小さなものが得られる点で好ましい。

[0024] 三次元網目構造を有する樹脂成形体には発泡体製造過程での製泡剤や未反応モノマーなどの残留物があることが多く、洗浄処理を行うことが後の工程のために好ましい。三次元網目構造を有する樹脂成形体の例として、発泡ウレタンを前処理として洗浄処理したものを図 6 に示す。樹脂成形体が骨格として三次元的に網目を構成することで、全体として連続した気孔を構成している。発泡ウレタンの骨格はその延在方向に垂直な断面において略三角形状をなしている。ここで気孔率は、次式で定義される。

気孔率 = (1 - (多孔質材の重量 [g] / (多孔質材の体積 [cm³] × 素材密度))) × 100 [%]

また、気孔径は、樹脂成形体表面を顕微鏡写真等で拡大し、1インチ(25.4mm)あたりの気孔数をセル数として計数して、平均孔径 = 25.4mm / セル数として平均的な値を求める。

[0025] (樹脂成形体表面の導電化：カーボン塗布)

導電性塗料としてのカーボン塗料を準備する。導電性塗料としての懸濁液は、好ましくは、カーボン粒子、粘結剤、分散剤および分散媒を含む。導電性粒子の塗布を均一に行うには、懸濁液が均一な懸濁状態を維持している必要がある。このため、懸濁液は、20℃～40℃に維持されていることが好ましい。その理由は、懸濁液の温度が20℃未満になった場合、均一な懸濁状態が崩れ、樹脂成形体の網目構造をなす骨格の表面に粘結剤のみが集中して層を形成するからである。この場合、塗布されたカーボン粒子の層は剥離し易く、強固に密着した金属めっきを形成し難い。一方、懸濁液の温度が40℃を越えた場合は、分散剤の蒸発量が大きく、塗布処理時間の経過とともに懸濁液が濃縮されてカーボンの塗布量の変動しやすい。また、カーボン粒子の粒径は、0.01～5μmで、好ましくは0.01～0.5μmである。粒径が大きいと樹脂成形体の空孔を詰まらせたり、平滑なめっきを阻害する要因となり、小さすぎると十分な導電性を確保することが難しくなる。

[0026] 樹脂成形体へのカーボン粒子の塗布は、上記懸濁液に対象となる樹脂成形体を浸漬し、絞りと乾燥を行うことで可能である。図7は実用上の製造工程の一例として、骨格となる帯状の樹脂成形体を導電化する処理装置の構成例を模式的に示す図である。図示の如くこの装置は、帯状樹脂11を供給するサプライボビン12と、導電性塗料の懸濁液14を収容した槽15と、槽15の上方に配置された1対の絞りロール17と、走行する帯状樹脂11の側方に対向して設けられた複数の熱風ノズル16と、処理後の帯状樹脂11を巻き取る巻取りボビン18とを備えている。また、帯状樹脂11を案内するためのデフレクタロール13が適宜配置されている。以上のように構成され

た装置において、三次元網目構造を有する帯状樹脂 11 は、サプライボビン 12 から巻き戻され、デフレクタロール 13 により案内されて、槽 15 内の懸濁液内に浸漬される。槽 15 内で懸濁液 14 に浸漬された帯状樹脂 11 は、上方に向きを変え、懸濁液 14 の液面上方の絞りロール 17 の間を走行する。このとき、絞りロール 17 の間隔は、帯状樹脂 11 の厚さよりも小さくなっており、帯状樹脂 11 は圧縮される。従って、帯状樹脂 11 に含浸された過剰な懸濁液は、絞り出されて槽 15 内に戻る。

[0027] 続いて、帯状樹脂 11 は、再び走行方向を変える。ここで、複数のノズルから構成された熱風ノズル 16 が噴射する熱風により懸濁液の分散媒等が除去され、十分に乾燥された上で帯状樹脂 11 は巻取りボビン 18 に巻き取られる。尚、熱風ノズル 16 の噴出する熱風の温度は 40℃から 80℃の範囲であることが好ましい。以上のような装置を用いると、自動的かつ連続的に導電化処理を実施することができ、目詰まりのない網目構造を有し、且つ、均一な導電層を具備した骨格が形成されるので、次工程の金属めっきを円滑に行うことができる。

[0028] (アルミニウム層の形成：溶融塩めっき)

次に溶融塩中で電解めっきを行い、樹脂成形体表面にアルミニウムめっき層を形成する。表面が導電化された樹脂成形体を陰極、純度 99.99%のアルミニウム板を陽極として溶融塩中で直流電流を印加する。溶融塩としては、塩化アルミニウムと有機塩との混合塩（共晶塩）を使用する。比較的低温で溶融する有機溶融塩浴を使用すると、基体である樹脂成形体を分解することなくめっきができ好ましい。有機塩としてはイミダゾリウム塩、ピリジニウム塩等が使用できる。なかでも 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド（EMIC）、ブチルピリジニウムクロライド（BPC）が好ましい。

[0029] 溶融塩の粘度を下げるため、溶融塩浴の温度は 40℃以上 100℃以下とする。温度が 40℃よりも低い場合は粘度を十分に低くすることができない。また温度が 100℃よりも高い場合は有機塩が分解する可能性がある。さ

らに好ましい温度は50℃以上80℃以下である。熔融塩中に水分や酸素が混入すると熔融塩が劣化するため、めっきは窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で、かつ密閉した環境下で行うことが好ましい。

[0030] 熔融塩浴に1, 10-フェナントロリンを添加すると表面が平滑となると共に、骨格構造の端部に略球状部を形成できて好ましい。1, 10-フェナントロリンの添加量は0.25 g/l以上7 g/l以下が好ましい。添加量が多くなるほど端部が丸くなる傾向がある。添加量が0.25 g/lより少ないと骨格構造の端部に効率良く略球状部を形成する効果や、骨格構造の表面を平滑とする効果が得られ難い。1, 10-フェナントロリンの添加量が多くなるほど略球状部形成効果や表面平滑効果が高くなるが、7 g/lよりも多くしても効果はあまり変わらない。さらに好ましい添加量の範囲は2.5 g/l以上5 g/l以下である。

[0031] 有機溶媒等を熔融塩浴に添加して粘度を下げる方法でめっきを行うと骨格構造の端部に略球状部を形成するのは困難である。また有機溶剤の揮発を防ぐための設備や有機溶剤による引火を防ぐための安全設備も必要となる。一方、フェナントロリンを添加した熔融塩浴を使用すると、骨格構造の端部に容易に略球状部を形成することができる。なお、略球状部とは、完全な球形状のものだけでなく、球形状の一部、例えば半球形状のものも含むこととする。また骨格構造の中央部においては金属層は筒状であるが、骨格構造の端部では略球状部が筒の端を塞ぐような形となっている。略球状部の径は、骨格構造の外径よりも大きいことが好ましい。具体的な略球状部の径は20 μm以上50 μm以下が好ましく、さらに好ましくは30 μm以上40 μm以下である。

[0032] 図8は前述の帯状樹脂に対して金属メッキ処理を連続的に行うための装置の構成を模式的に示す図である。表面が導電化された帯状樹脂22が、図の左から右に送られる構成を示す。第1のめっき槽21aは、円筒状電極24と容器内壁に設けられた陽極25およびめっき浴23から構成される。帯状樹脂22は円筒状電極24に沿ってめっき浴23の中を通過することにより

、樹脂成形体全体に均一に電流が流れやすく、均一なめっきを得ることが出来る。第2のめっき槽21bは、さらにめっきを厚く均一に付けるための槽であり複数の槽で繰り返しめっきされるように構成されている。表面が導電化された帯状樹脂22を送りローラと槽外給電陰極を兼ねた電極ローラ26により順次送りながら、めっき浴28に通過させることでめっきを行う。複数の槽内には樹脂成形体の両面にめっき浴28を介して設けられた陽極27があり、樹脂成形体の両面により均一なめっきを付けることができる。

[0033] 以上の工程により骨格の芯として樹脂成形体を有するアルミニウム多孔体を得られる。各種フィルタや触媒担体などの用途によっては、このまま樹脂と金属の複合体として使用しても良い。また使用環境の制約などから樹脂が無い金属多孔体として用いる場合には樹脂を除去しても良い。樹脂の除去は、有機溶媒、溶融塩、又は超臨界水による分解（溶解）、加熱分解等任意の方法で行うことができる。アルミニウムはニッケル等と異なり、一旦酸化すると還元処理が困難であるため、たとえば電池等の電極材料として使用する場合には、アルミニウムの酸化が起こりにくい方法で樹脂を除去することが好ましい。例えば以下説明する溶融塩中での熱分解により樹脂を除去する方法が好ましく用いられる。

[0034] （樹脂の除去：溶融塩中熱分解）

溶融塩中での熱分解は以下の方法で行う。表面にアルミニウムめっき層を形成した樹脂成形体を溶融塩に浸漬し、アルミニウム層に負電位を印加しながら加熱して樹脂成形体を分解する。溶融塩に浸漬した状態で負電位を印加すると、アルミニウムを酸化させることなく樹脂成形体を分解することができる。加熱温度は樹脂成形体の種類に合わせて適宜選択できるが、アルミニウムを溶融させないためにはアルミニウムの融点（660℃）以下の温度で処理する必要がある。好ましい温度範囲は500℃以上600℃以下である。また印加する負電位の量は、アルミニウムの還元電位よりマイナス側で、かつ溶融塩中のカチオンの還元電位よりプラス側とする。

[0035] 樹脂の熱分解に使用する溶融塩としては、アルミニウムの電極電位が卑と

なるようなアルカリ金属又はアルカリ土類金属のハロゲン化物の塩または硝酸塩が使用できる。具体的には塩化リチウム (LiCl)、塩化カリウム (KCl)、塩化ナトリウム (NaCl)、塩化アルミニウム (AlCl_3)、硝酸リチウム (LiNO_3)、亜硝酸リチウム (LiNO_2)、硝酸カリウム (KNO_3)、亜硝酸カリウム (KNO_2)、硝酸ナトリウム (NaNO_3)、及び亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) からなる群より選択される 1 種以上を含むと好ましい。このような方法によって、表面の酸化層が薄く酸素量の少ないアルミニウム多孔体を得ることができる。

[0036] (リチウムイオン電池)

次にアルミニウム多孔体を用いた電池用電極材料及び電池について説明する。例えばリチウムイオン電池の正極に使用する場合は、活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) 等を使用する。活物質は導電助剤及びバインダーと組み合わせて使用する。従来のリチウムイオン電池用正極材料は、アルミニウム箔の表面に活物質を塗布している。単位面積当たりの電池容量を向上するために、活物質の塗布厚みを厚くしている。また活物質を有効に利用するためにはアルミニウム箔と活物質とが電氣的に接触している必要があるので活物質は導電助剤と混合して用いられている。

[0037] 本発明のアルミニウム多孔体は気孔率が高く単位面積当たりの表面積が大きい。よって多孔体の表面に薄く活物質を担持させても活物質を有効に利用でき、電池の容量を向上できるとともに、導電助剤の混合量を少なくすることができる。具体的には厚み $1000\ \mu\text{m}$ 以上 $3000\ \mu\text{m}$ 以下のシート状のアルミニウム多孔体を準備し、上記活物質と導電助剤、バインダー樹脂等を混合したペーストをアルミニウム多孔体に塗布してアルミニウム多孔体に活物質を担持してリチウムイオン電池の正極とする。リチウムイオン電池は、この正極材料を正極とし、負極には黒鉛、電解質には有機電解液を使用する。このようなリチウムイオン電池は小さい電極面積でも容量を向上できるため、従来のリチウムイオン電池よりも電池のエネルギー密度を高くするこ

とができる。

[0038] (溶融塩電池)

アルミニウム多孔体は、溶融塩電池用の電極材料として使用することもできる。アルミニウム多孔体を正極材料として使用する場合は、活物質としてクロム酸ナトリウム (NaCrO_2)、二硫化チタン (TiS_2) 等、電解質となる溶融塩のカチオンをインターカレーションすることができる金属化合物を使用する。活物質は導電助剤及びバインダーと組み合わせて使用する。導電助剤としてはアセチレンブラック等が使用できる。またバインダーとしてはポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等を使用できる。活物質としてクロム酸ナトリウムを使用し、導電助剤としてアセチレンブラックを使用する場合には、PTFEはこの両者をより強固に固着することができ好ましい。

[0039] アルミニウム多孔体は、溶融塩電池用の負極材料として用いることもできる。アルミニウム多孔体を負極材料として使用する場合は、活物質としてナトリウム単体やナトリウムと他の金属との合金、カーボン等を使用できる。ナトリウムの融点は約 98°C であり、また温度が上がるにつれて金属が軟化するため、ナトリウムと他の金属 (Si、Sn、In 等) とを合金化すると好ましい。このなかでも特にナトリウムと Sn とを合金化したものは扱いやすいため好ましい。ナトリウム又はナトリウム合金は、アルミニウム多孔体の表面に電解メッキ、溶融メッキ等の方法で担持させることができる。また、アルミニウム多孔体にナトリウムと合金化させる金属 (Si 等) をメッキ等の方法で付着させた後、溶融塩電池中で充電することでナトリウム合金とすることもできる。

[0040] 図 9 は上記の電池用電極材料を用いた溶融塩電池の一例を示す断面模式図である。溶融塩電池は、アルミニウム多孔体のアルミ骨格部の表面に正極用活物質を担持した正極 121 と、アルミニウム多孔体のアルミ骨格部の表面に負極用活物質を担持した負極 122 と、電解質である溶融塩を含浸させたセパレータ 123 とをケース 127 内に収納したものである。ケース 127

の上面と負極との間には、押え板 1 2 4 と押え板を押圧するバネ 1 2 5 とからなる押圧部材 1 2 6 が配置されている。押圧部材を設けることで、正極 1 2 1、負極 1 2 2、セパレータ 1 2 3 の体積変化があつた場合でも均等押圧してそれぞれの部材を接触させることができる。正極 1 2 1 の集電体（アルミニウム多孔体）、負極 1 2 2 の集電体（アルミニウム多孔体）はそれぞれ、正極端子 1 2 8、負極端子 1 2 9 に、リード線 1 3 0 で接続されている。

[0041] 電解質としての溶融塩としては、動作温度で溶融する各種の無機塩又は有機塩を使用することができる。溶融塩のカチオンとしては、リチウム（L i）、ナトリウム（N a）、カリウム（K）、ルビジウム（R b）及びセシウム（C s）等のアルカリ金属、ベリリウム（B e）、マグネシウム（M g）、カルシウム（C a）、ストロンチウム（S r）及びバリウム（B a）等のアルカリ土類金属から選択した 1 種以上を用いることができる。

[0042] 溶融塩の融点を低下させるために、2 種以上の塩を混合して使用することが好ましい。例えば K F S A（カリウムビス（フルオロスルフォニル）アミド）と N a F S A（ナトリウムビス（フルオロスルフォニル）アミド）とを組み合わせると、電池の動作温度を 9 0℃以下とすることができる。

[0043] 溶融塩はセパレータに含浸させて使用する。セパレータは正極と負極とが接触するのを防ぐためのものであり、ガラス不織布や、多孔質樹脂成形体等を使用できる。上記の正極、負極、溶融塩を含浸させたセパレータを積層してケース内に収納し、電池として使用する。

[0044] （電気二重層コンデンサ）

アルミニウム多孔体は、電気二重層コンデンサ用の電極材料として使用することもできる。アルミニウム多孔体を電気二重層コンデンサ用の電極材料として使用する場合は、電極活物質として活性炭等を使用する。活性炭は導電助剤やバインダーと組み合わせて使用する。導電助剤としては黒鉛、カーボンナノチューブ等が使用できる。またバインダーとしてはポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、スチレンブタジエンゴム等を使用できる。

[0045] 図10は上記の電気二重層コンデンサ用電極材料を用いた電気二重層コンデンサの一例を示す断面模式図である。セパレータ142で仕切られた有機電解液143中に、アルミニウム多孔体に電極活物質を担持した電極材料を分極性電極141として配置している。分極性電極141はリード線144に接続しており、これら全体がケース145中に収納されている。アルミニウム多孔体を集電体として使用することで、集電体の表面積が大きくなり、活物質としての活性炭を薄く塗布しても高出力、高容量化可能な電気二重層コンデンサを得ることができる。

[0046] (実施例1)

(導電層の形成：カーボン塗布)

以下、アルミニウム多孔体の製造例を具体的に説明する。三次元網目構造を有する樹脂成形体として、厚み1mm、気孔率95%、気孔径300 μ mの発泡ウレタンを準備し、80mm $\times$ 50mm角に切断した。発泡ウレタンをカーボン懸濁液に浸漬し乾燥することで、表面全体にカーボン粒子が付着した導電層を形成した。懸濁液の成分は、黒鉛+カーボンブラック25%を含み、樹脂バインダー、浸透剤、消泡剤を含む。カーボンブラックの粒径は0.5 μ mとした。

[0047] (溶融塩めっき)

表面に導電層を形成した発泡ウレタンをワークとして、給電機能を有する治具にセットした後、アルゴン雰囲気かつ低水分（露点-30℃以下）としたグローブボックス内に入れ、フェナントロリンを5g/l添加した溶融塩浴（33mol%EMIC-67mol%AlCl₃）に浸漬した。ワークをセットした治具を整流器の陰極側に接続し、対極のアルミニウム板（純度99.99%）を陽極側に接続し、直流電流を印加してアルミニウムをめっきした。めっき浴の温度は60℃とした。

[0048] (樹脂成形体の分解)

アルミニウムめっき層を形成したそれぞれの樹脂成形体を温度500℃のLiCl-KCl共晶溶融塩に浸漬し-1Vの負電位を5分間印加してポリ

ウレタンを分解除去してアルミニウム多孔体を得た。得られたアルミニウム多孔体の表面拡大写真を図 11 に示す。

[0049] (実施例 2)

めっき浴中のフェナントロリン濃度を 0.25 g/l としたこと以外は実施例 1 と同様の操作を行い、アルミニウム多孔体を得た。得られたアルミニウム多孔体の表面拡大写真を図 12 に示す。

[0050] (比較例 1)

めっき浴として 17 mol% EMIC - 34 mol% AlCl₃ - 49 mol% キシレンを用い、めっき浴の温度を 40℃ とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、アルミニウム多孔体を得た。得られたアルミニウム多孔体の表面拡大写真を図 1 に示す。

[0051] めっき浴中のフェナントロリン濃度を 5 g/l とした実施例 1 のアルミニウム多孔体は、図 11 に示すように、端部に略球状部が形成されており、また略球状部の径は骨格部分の径よりも大きくなっている。フェナントロリン濃度を 0.25 g/l とした実施例 2 のアルミニウム多孔体は、図 12 に示すように、端部に略球状部が形成されているが、略球状部の径は骨格部分の径よりも小さい。フェナントロリンを添加せず、有機溶媒（キシレン）を添加してめっきを行った比較例のアルミニウム多孔体は端部に略球状部を形成しておらず、骨格構造の端部での強度が弱くなっていると推測される。

符号の説明

- [0052] 1 発泡樹脂成形体 2 導電層 3 アルミニウムめっき層
- 11 帯状樹脂 12 サプライボビン 13 デフレクタロール
- 14 懸濁液
- 15 槽 16 熱風ノズル 17 絞りロール 18 巻取りボビン
- 21a, 21b めっき槽 22 帯状樹脂 23, 28 めっき浴
- 24 円筒状電極 25, 27 陽極 26 電極ローラ
- 121 正極 122 負極 123 セパレータ 124 押

さえ板

1 2 5 バネ 1 2 6 押圧部材 1 2 7 ケース 1 2 8 正

極端子

1 2 9 負極端子 1 3 0 リード線

1 4 1 分極性電極 1 4 2 セパレータ 1 4 3 有機電解液

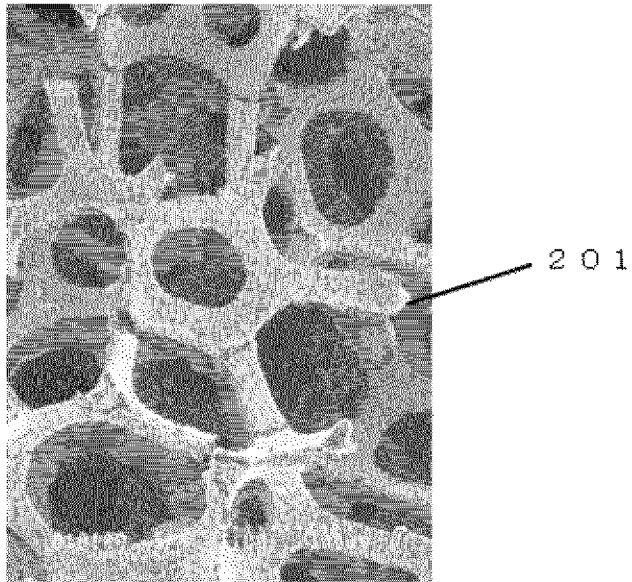
1 4 4 リード線 1 4 5 ケース

2 0 1 角部 2 0 2 略球状部 2 0 3 骨格構造

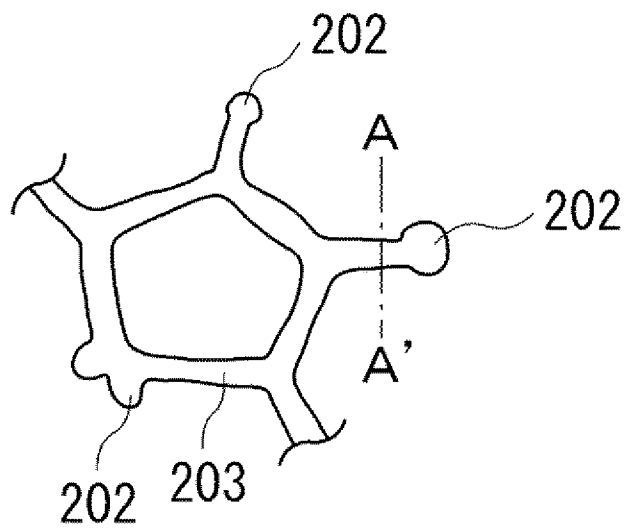
請求の範囲

- [請求項1] 金属層からなる骨格構造が三次元網目構造をなしており、前記骨格構造の端部に略球状部を有することを特徴とする金属多孔体。
- [請求項2] 前記金属がアルミニウムである、請求項1に記載の金属多孔体。
- [請求項3] 前記略球状部の径が、前記骨格構造の外径よりも大きいことを特徴とする請求項1又は2に記載の金属多孔体。
- [請求項4] 前記骨格構造の断面は略三角形であり、該三角形の外径が $100\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下、金属層の厚みが $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の金属多孔体。
- [請求項5] 前記金属多孔体は厚み $1000\mu\text{m}$ 以上 $3000\mu\text{m}$ 以下のシート状であり、厚み $1000\mu\text{m}$ での単位面積あたりのアルミニウム量が、 $120\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $180\text{g}/\text{m}^2$ 以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の金属多孔体。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の金属多孔体に活物質を担持した電極材料。
- [請求項7] 請求項6に記載の電極材料を正極、負極の一方又は両方に用いた電池。
- [請求項8] 請求項2に記載の金属多孔体の製造方法であって、少なくとも表面が導電化された三次元網目構造を有する樹脂成形体に、1, 10-フェナントロリンを $0.1\text{g}/\text{l}$ 以上 $10\text{g}/\text{l}$ 以下の濃度で含有するとともに温度 40°C 以上 100°C 以下の熔融塩浴中でアルミニウムをめっきする工程を有する、金属多孔体の製造方法。

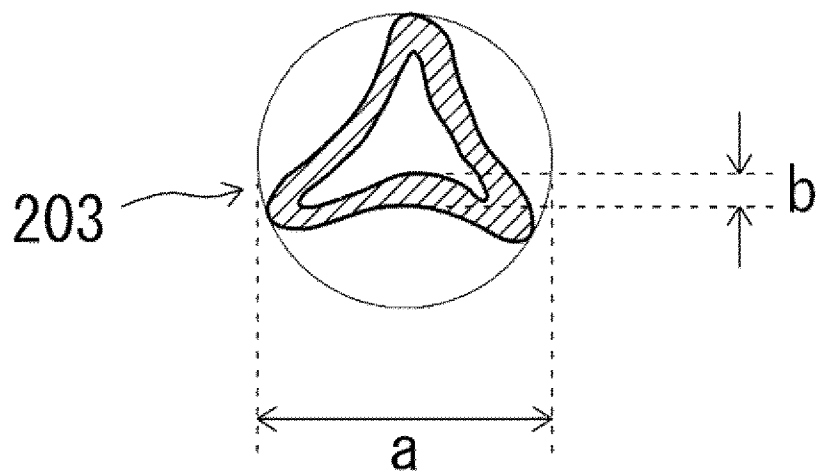
[図1]



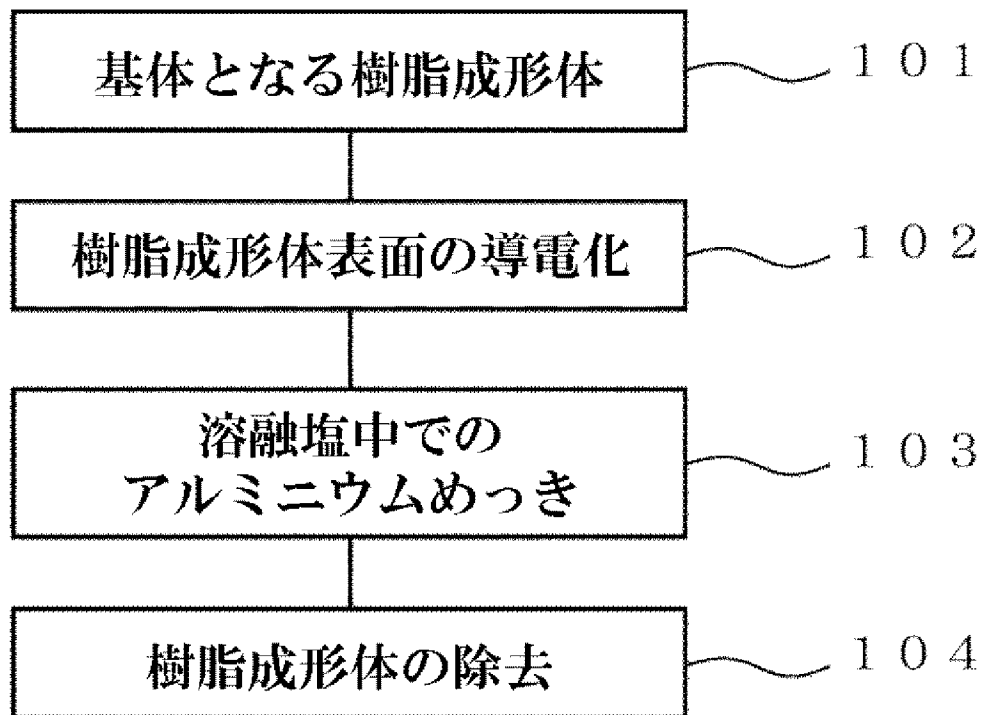
[図2]



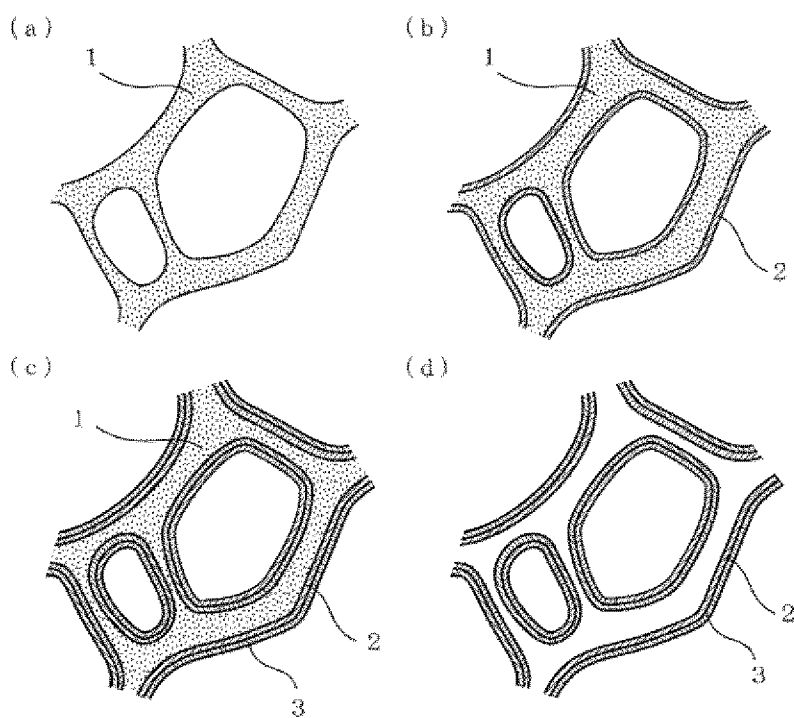
[図3]



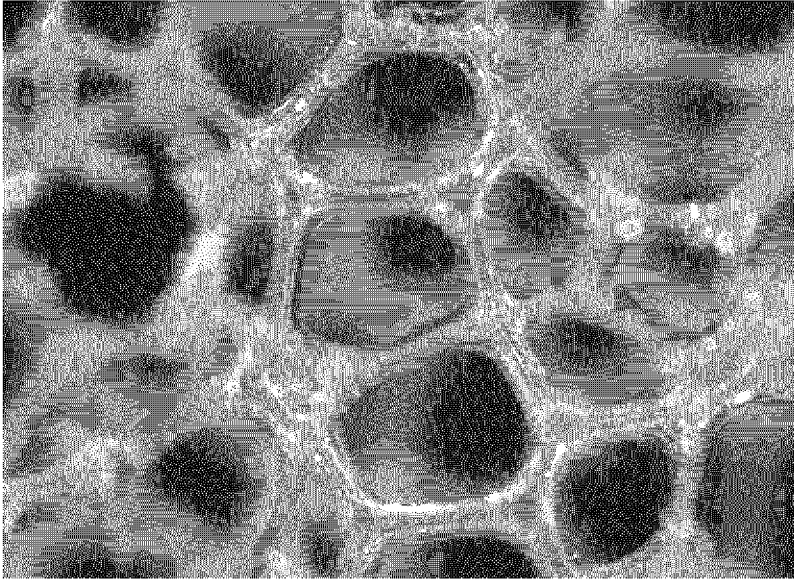
[図4]



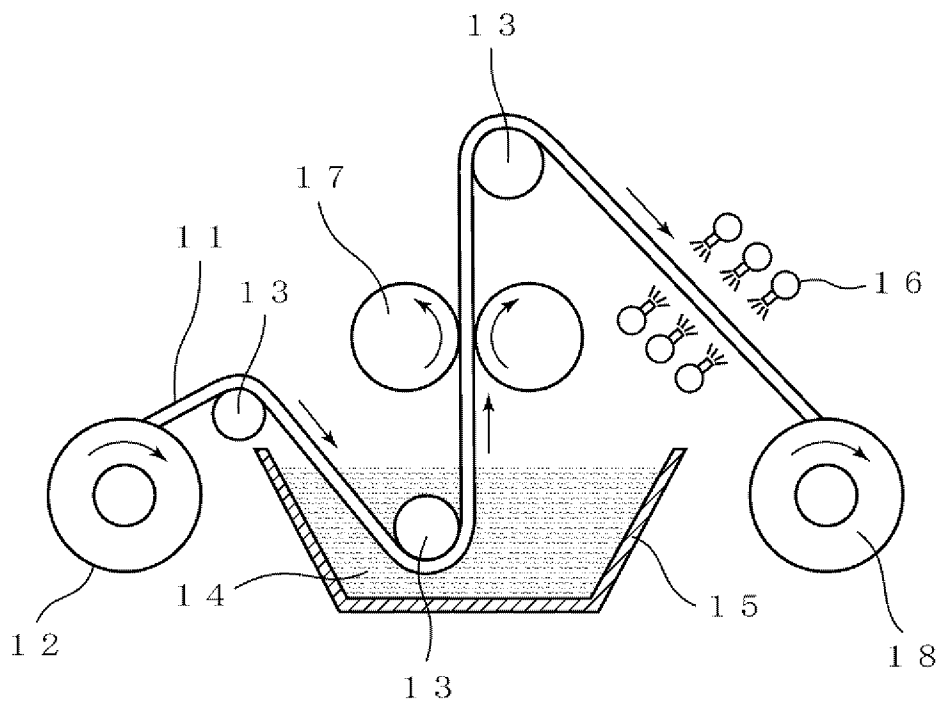
[図5]



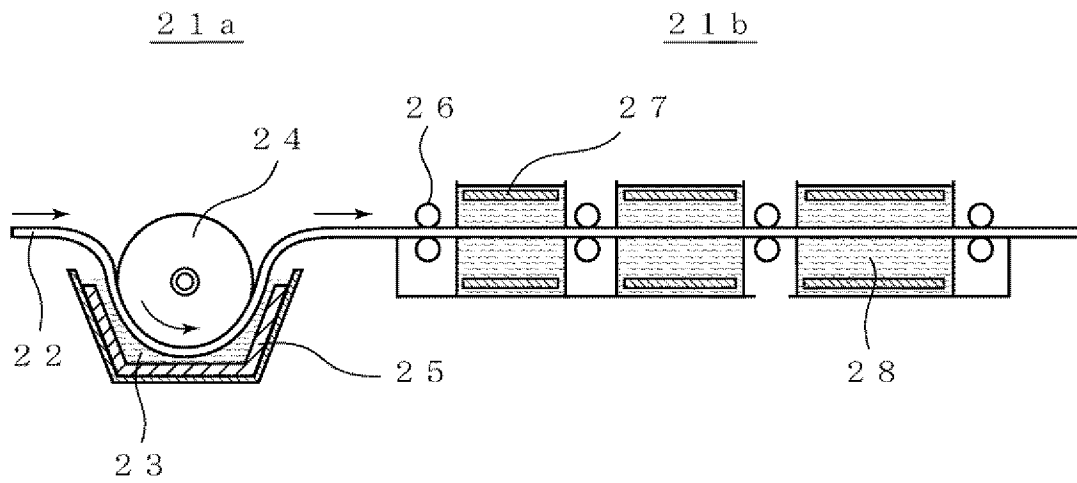
[図6]



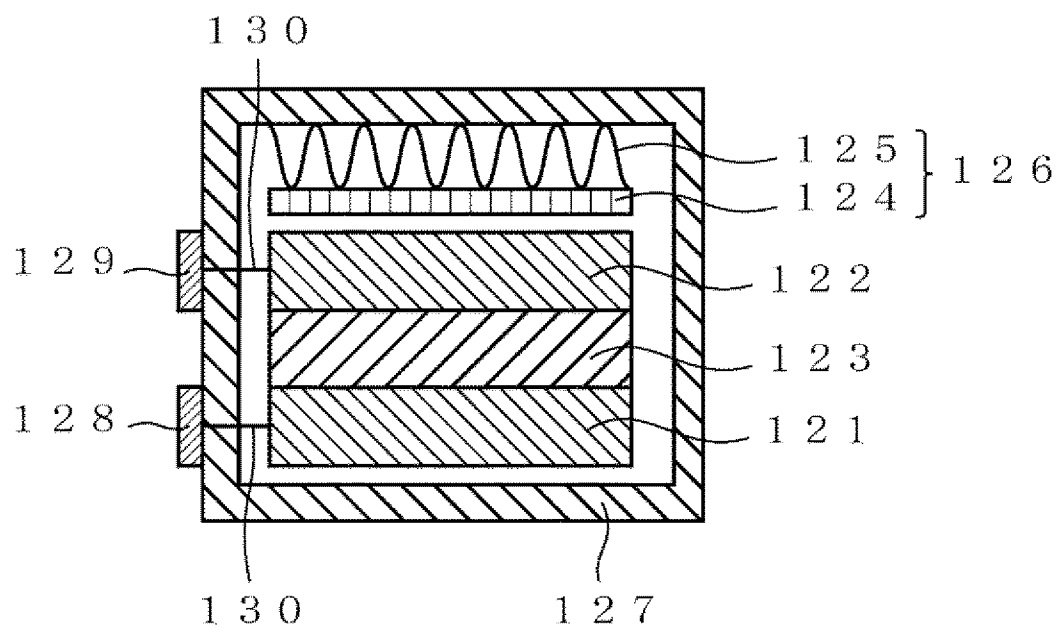
[図7]



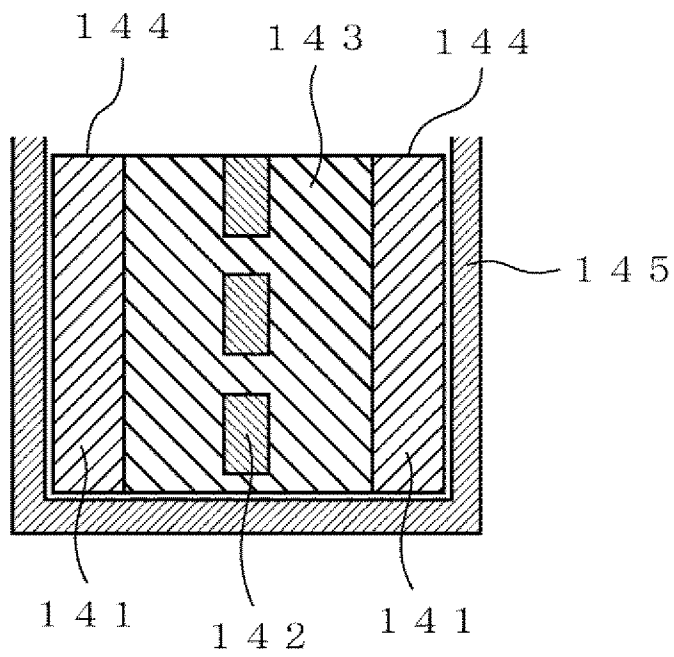
[図8]



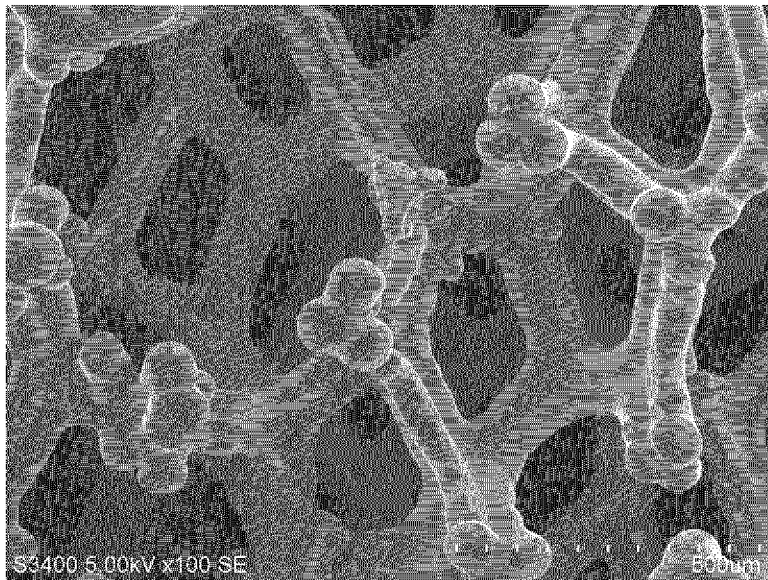
[図9]



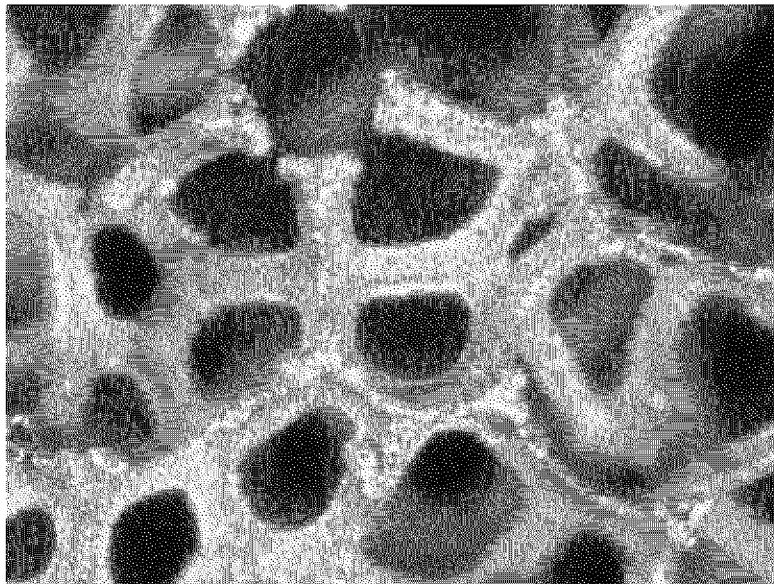
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D1/08(2006.01)i, C25D3/66(2006.01)i, C25D5/56(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D1/08, C25D3/66, C25D5/56, C25D7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-232171 A (Hitachi Metals, Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), entire text (Family: none)	1-8
Y	JP 2008-195990 A (Dipsol Chemicals Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), entire text (Family: none)	1-8
Y	JP 2010-37569 A (Mitsubishi Materials Corp.), 18 February 2010 (18.02.2010), examples (Family: none)	5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 August, 2012 (20.08.12)

Date of mailing of the international search report

28 August, 2012 (28.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063006

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-138609 A (Katayama Special Industries, Ltd.), 30 May 1995 (30.05.1995), examples & EP 643432 A1 & CA 2131872 A & US 5496650 A & US 5531955 A	5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25D1/08(2006.01)i, C25D3/66(2006.01)i, C25D5/56(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25D1/08, C25D3/66, C25D5/56, C25D7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-232171 A (日立金属株式会社) 2010.10.14, 全文 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2008-195990 A (ディップソール株式会社) 2008.08.28, 全文 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2010-37569 A (三菱マテリアル株式会社) 2010.02.18, 実施例 (ファミリーなし)	5
Y	JP 7-138609 A (片山特殊工業株式会社) 1995.05.30, 実施例 & EP 643432 A1 & CA 2131872 A & US 5496650 A & US 5531955 A	5

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀧口 博史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 0 3 2