(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
2015 年 9 月 3 日(03.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/129108 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 1/08 (2006.01) *C25D 5/56* (2006.01)
C22C 1/10 (2006.01) *C25D 7/00* (2006.01)
C25D 1/08 (2006.01) *C25D 3/66* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080642

(22) 国際出願日: 2014 年 11 月 19 日(19.11.2014)

(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 2014-034127 2014 年 2 月 25 日(25.02.2014) JP

(71) 出願人: 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３３号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 本村 隼一 (MOTOMURA, Junichi); 〒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); 〒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); 〒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); 〒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); 〒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). 後藤 健吾 (GOTO, Kengo); 〒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). 境田 英彰 (SAKAIDA, Hideaki); 〒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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) **Title**: POROUS ALUMINUM BODY, AND PRODUCTION METHOD FOR POROUS ALUMINUM BODY

(54) 発明の名称 : アルミニウム多孔体及びアルミニウム多孔体の製造方法



(57) **Abstract**: Provided is a porous aluminum body, the skeleton of which has a hollow three-dimensional network structure, wherein the porous aluminum body has a microporous layer on the surfaces of the hollow portions of the skeleton. The microporous layer preferably includes carbon, metallic aluminum, and aluminum oxide. The thickness of the microporous layer is preferably 1 μm to 10 μm inclusive. The thickness of the microporous layer is more preferably 1.5 to 10 μm inclusive.

(57) 要約: 骨格が中空の三次元網目状構造を有するアルミニウム多孔体であって、前記骨格の中空部の表面に微小多孔質層を有するアルミニウム多孔体。好ましくは、前記微小多孔質層がカーボンと金属アルミニウムと酸化アルミニウムを含むとよい。また、好ましくは前記微小多孔質層の厚さが１μｍ以上、１０μｍ以下であるとよい。より好ましくは、前記微小多孔質層の厚さが１．５μｍ以上、１０μｍ以下であるとよい。

WO 2015/129108 A1

SL, SM, ST, SV, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

アルミニウム多孔体及びアルミニウム多孔体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、三次元網目状構造を有するアルミニウム多孔体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 三次元網目状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。例えば三次元網目状構造を有するニッケル多孔体（以下「ニッケル多孔体」という）からなるセルメット（住友電気工業（株）製：登録商標）は、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。

[0003] このようなニッケル多孔体は、発泡ウレタン等の連通気孔を有する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。

[0004] また、ニッケルと同様にアルミニウムも導電性、耐腐食性、軽量などの優れた特徴があり、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。

このアルミニウムを用いた正極の容量を向上するためには、アルミニウムの表面積を大きくした三次元網目状構造を有するアルミニウム多孔体（以下「アルミニウム多孔体」という）を用い、アルミニウム多孔体の気孔部にも活物質を充填することが考えられる。アルミニウム多孔体を用いることで、

電極を厚くしても活物質を保持でき、単位面積当たりの活物質利用率が向上するからである。

[0005] 前記アルミニウム多孔体の製造方法としては、三次元網目状構造を有する発泡樹脂成形体にアルミニウムめっきを施す方法があり、特開２０１１－２２５９５０号公報（特許文献１）には、このめっき法によって得られるアルミニウム多孔体を電極として用いるキャパシタについての発明が記載されている。特許文献１に記載の方法によれば、三次元網目構造を有する多孔質樹脂成形体に対して純度の高いアルミニウムを均一にめっきすることが可能であり、高品質のアルミニウム多孔体を製造することができる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１１－２２５９５０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 前述のように三次元網目状構造を有する多孔体は種々の用途があり、前記特許文献１に記載の方法により得られるアルミニウム多孔体についても様々な応用が期待されている。このため前記アルミニウム多孔体はそれぞれの用途に適したものとなるようにするという点で改良の余地があった。例えば、アルミニウム多孔体の表面積を大きくした方が好ましいという用途もあり、その場合には骨格の表面についても平滑性や形状などを制御する試みが行われてきた。

しかしながらこれまでの検討は骨格の外側表面についてのものであり、骨格の内側（すなわち中空部の表面）については観察や表面処理が行い難いことから詳細な検討が行われてこなかった。すなわち、従来のアルミニウム多孔体の製造方法では骨格の中空部の表面構造を改変することはできなかった。

[0008] そこで、アルミニウム多孔体の骨格の中空部を改変して表面積のより大き

なアルミニウム多孔体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] 本発明の一態様に係るアルミニウム多孔体と本発明の一態様に係るアルミニウム多孔体の製造方法は、上記課題を解決すべく以下の構成を採用する。

すなわち、本発明の一態様に係るアルミニウム多孔体は、骨格が中空の三次元網目状構造を有するアルミニウム多孔体であって、前記骨格の中空部の表面に微小多孔質層を有するアルミニウム多孔体、である。

また、本発明の一態様に係るアルミニウム多孔体の製造方法は、三次元網目状構造を有する樹脂成形体の骨格の表面にカーボン塗料を塗布して前記樹脂成形体の骨格の表面に導電層を形成する工程と、溶融塩電解アルミニウムめっきによって前記導電層を有する樹脂成形体の骨格の表面にアルミニウムを電着させて樹脂構造体を形成する工程と、前記樹脂構造体から前記樹脂成形体を除去する工程と、を有するアルミニウム多孔体の製造方法であって、前記溶融塩電解アルミニウムめっきを行う前に前記樹脂成形体を露点温度が０℃以上、７０℃以下の雰囲気に曝す工程を有するアルミニウム多孔体の製造方法、である。

発明の効果

[0010] 上記構成により、アルミニウム多孔体の骨格の中空部を改変して表面積のより大きなアルミニウム多孔体及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例におけるアルミニウム多孔体１の骨格の断面を電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察した写真である。

[図2]比較例におけるアルミニウム多孔体Ａの骨格の断面を電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察した写真である。

発明を実施するための形態

[0012] 最初に本発明の実施形態の内容を列記して説明する。

（１）本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体は、骨格が中空の三次元

網目状構造を有するアルミニウム多孔体であって、前記骨格の中空部の表面に微小多孔質層を有するアルミニウム多孔体、である。

上記（１）に記載のアルミニウム多孔体は骨格の中空部の表面にも微小多孔質層を有するため、従来の三次元網目状構造を有するアルミニウム多孔体と比べて、非常に大きな表面積を有するアルミニウム多孔体である。

[0013] （２）本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体は、前記微小多孔質層がカーボンと金属アルミニウムと酸化アルミニウムを含む上記（１）に記載のアルミニウム多孔体、である。

上記（２）に記載のアルミニウム多孔体は前記微小多孔質層がある程度の強度を有しているため、骨格の中空部に液体や気体が供給されても前記微小多孔質層を維持することができる。

[0014] （３）本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体は、前記微小多孔質層の厚さが１μｍ以上、１０μｍ以下である上記（１）又は上記（２）に記載のアルミニウム多孔体、である。

上記（３）に記載のアルミニウム多孔体は前記微小多孔質層の厚さが厚いため、非常に大きな表面積を有する。

[0015] （４）本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体の製造方法は、三次元網目状構造を有する樹脂成形体の骨格の表面にカーボン塗料を塗布して前記樹脂成形体の骨格の表面に導電層を形成する工程と、溶融塩電解アルミニウムめっきによって前記導電層を有する樹脂成形体の骨格の表面にアルミニウムを電着させて樹脂構造体を形成する工程と、前記樹脂構造体から前記樹脂成形体を除去する工程と、を有するアルミニウム多孔体の製造方法であって、前記溶融塩電解アルミニウムめっきを行う前に前記樹脂成形体を露点温度が０℃以上、７０℃以下の雰囲気に曝す工程を有するアルミニウム多孔体の製造方法、である。

上記（４）に記載のアルミニウム多孔体の製造方法により、骨格の中空部の表面に微小多孔質層を有する表面積の非常に大きなアルミニウム多孔体を製造することができる。

[0016] （５）本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体の製造方法は、前記カーボン塗料がバインダーを含み、前記バインダーが前記カーボン塗料中に粒子状で分散もしくは乳化している上記（４）に記載のアルミニウム多孔体の製造方法、である。

上記（５）に記載のアルミニウム多孔体の製造方法により、アルミニウム多孔体の骨格の中空部の表面に形成される微小多孔質層の厚さをより厚くすることができる。

[0017] （６）本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体の製造方法は、前記導電層の目付量が３ｇ／m^2以上、２３ｇ／m^2以下である上記（４）又は上記（５）に記載のアルミニウム多孔体の製造方法、である。

上記（６）に記載のアルミニウム多孔体の製造方法により、アルミニウム多孔体の骨格の中空部の表面に形成される微小多孔質層の厚さをより厚くすることができる。

[0018] ［本発明の実施形態の詳細］

本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体等の具体例を以下に説明する。なお、本発明はこれらの例示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及び範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

[0019] ＜アルミニウム多孔体＞

前述のように、本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体は、骨格が中空の三次元網目状構造を有するアルミニウム多孔体であって、前記骨格の中空部の表面に微小多孔質層を有するアルミニウム多孔体である。このように本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体は、従来のアルミニウム多孔体と比べて、骨格の中空部の表面が改変されているため、非常に大きな表面積を有する。

[0020] また、本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体は、前記微小多孔質層がカーボンと金属アルミニウムと酸化アルミニウムを含む層により形成されていることが好ましい。前記微小多孔質層がカーボンと金属アルミニウムと

酸化アルミニウムを含む層により形成されている場合には、微小多孔質層は比較的大きい強度を有する。これにより、アルミニウム多孔体の骨格の中空部に液体や気体が通流するような使用状態においても微小多孔質層は破壊されずに維持されるようになる。

なお、前記微小多孔質層はカーボン、金属アルミニウム及び酸化アルミニウム以外の炭化アルミニウム等の成分を含んでいても構わない。

[0021] 本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体では、前記微小多孔質層の厚さが１μｍ以上であることが好ましい。前記微小多孔質層の厚さが１μｍ以上であることにより、従来のアルミニウム多孔体に比べて非常に大きな表面積を有するようになる。この観点から、前記微小多孔質層の厚さは１．５μｍ以上であることがより好ましく、２μｍ以上であることがさらに好ましい。

また、前記微小多孔質層の厚さは１０μｍ以下であることが好ましい。前記微小多孔質層の厚さが１０μｍ以下であることにより、アルミニウム多孔体の骨格の中空部において微小多孔質層が占める量が多くなり過ぎて中空部の通気性が低下することを抑制できる。この観点から、前記微小多孔質層の厚さは７μｍ以下であることがより好ましく、５μｍ以下であることが更に好ましい。

[0022] 上記の本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体の用途の一例としては熱交換用の金属管（伝熱管）が挙げられる。この金属管は、金属製の管の内面又は外面にアルミニウム多孔体を設けることで、金属管の内面と外面との間の熱交換効率を高めるというものである。

例えば、内面側にアルミニウム多孔体を設けた金属管の使用方法は次のようなものである。すなわち、前記アルミニウム多孔体の表面に液体を供給しつつ、金属管の内側に気体を供給することで液体を蒸発させる。このとき液体の気化熱によりアルミニウム多孔体が冷却され、これにより金属管の外面側も冷却される。そして、金属管の外面側に液体もしくは気体を通流させることで、当該液体もしくは気体を冷却することができる。

上記のような金属管においては、アルミニウム多孔体の表面積が大きい方が熱交換効率を高くすることができる。このため、本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体を用いると、アルミニウム多孔体の骨格の中空部の微小多孔質層をも熱交換に利用できるようになり好ましい。

[0023] ＜アルミニウム多孔体の製造方法＞

本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体の製造方法は、三次元網目状構造を有する樹脂成形体の骨格の表面にカーボン塗料を塗布して前記樹脂成形体の骨格の表面に導電層を形成する工程と、溶融塩電解アルミニウムめっきによって前記導電層を有する樹脂成形体の骨格の表面にアルミニウムを電着させて樹脂構造体を形成する工程と、前記樹脂構造体から前記樹脂成形体を除去する工程と、を有するアルミニウム多孔体の製造方法であって、前記溶融塩電解アルミニウムめっきを行う前に前記樹脂成形体を露点温度が０℃以上、７０℃以下の雰囲気に曝す工程を有するアルミニウム多孔体の製造方法、である。

以下に各工程を詳細に説明する。

[0024] （樹脂成形体に導電層を形成する工程）

まず、三次元網目状構造を有し連通孔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、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。

[0025] 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発泡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、更に、孔径の小さなものが得られる点で好ましい。

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。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。

[0026] 発泡樹脂成形体の気孔率は８０％～９８％、孔径は１μｍ～３５００μｍとするのが好ましい。なお、発泡樹脂成形体の場合の孔径とはセル径をいうものとする。

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［ｃｍ^3］×素材密度））））×１００［％］

また、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。

[0027] 前記樹脂成形体の表面にアルミニウムを電解めっきするためには、樹脂成形体の表面をあらかじめ導電化処理する必要がある。導電化処理としては、導電性のカーボン粒子を含有したカーボン塗料を塗布する方法が好ましい。

前記カーボン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。カーボン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。懸濁液の温度が２０℃以上であることにより均一な懸濁状態を保つことができ、樹脂多孔体の網目状構造をなす骨格の表面に良好なカーボン粒子の層を形成することができる。また、懸濁液の温度が４０℃以下であることにより分散剤の蒸発量が多くなることを抑制し、懸濁液が濃縮されることを防止することができる。

また、カーボン粒子の粒径は、５μｍ以下であることが好ましく、２μｍ以下であることがより好ましい。粒径が５μｍ以下、より好ましくは２μｍ以下であることで、樹脂成形体のセルを詰まらせることや平滑なめっきが阻害されることを抑制できる。また、カーボン粒子の粒径は、０．０１μｍ以上であることが好ましい。粒径が０．０１μｍ以上であることにより、十分な導電性を確保することができる。

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行うことができる。

[0028] （表面にアルミニウム膜を有する樹脂構造体を形成する工程）

前記導電層を有する樹脂成形体の表面にアルミニウムを電着させてアルミニウム膜を形成する方法としては、溶融塩浴を用いためっき法を採用する。

溶融塩浴中でアルミニウムのめっきを行うことにより、特に三次元網目状構造を有する樹脂成形体のように複雑な骨格構造の表面に均一に厚いアルミニウム膜を形成することができる。表面が導電化された樹脂成形体を陰極とし、アルミニウムを陽極として溶融塩中で直流電流を印加する。

前記溶融塩としては、有機系ハロゲン化物とアルミニウムハロゲン化物の共晶塩である有機溶融塩、アルカリ金属のハロゲン化物とアルミニウムハロゲン化物の共晶塩である無機溶融塩を使用することができる。比較的低温で溶融する有機溶融塩浴を使用すると、基材である樹脂成形体を分解することなく電解めっきすることができる。有機系ハロゲン化物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、具体的には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。

溶融塩中に水分や酸素が混入すると溶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。

[0029] 溶融塩浴としては窒素を含有した溶融塩浴が好ましく、中でもイミダゾリウム塩浴が好ましく用いられる。溶融塩として高温で溶融する塩を使用した場合は、めっき膜の成長よりも樹脂が溶融塩中に溶解や分解する方が早くなり、樹脂成形体表面にめっき膜を形成することができない。イミダゾリウム塩浴は、比較的低温であっても樹脂に影響を与えず使用可能である。イミダゾリウム塩として、１，３位にアルキル基を持つイミダゾリウムカチオンを含む塩が好ましく用いられ、特に塩化アルミニウム－１－エチル－３－メチルイミダゾリウムクロライド（$AlCl_3$－ＥＭＩＣ）系溶融塩が、安定性が高く分解し難いことから最も好ましく用いられる。これらの溶融塩は発泡ウレタン樹脂や発泡メラミン樹脂などへのめっきが可能であり、溶融塩浴の温度

は１０℃から１００℃、好ましくは２５℃から４５℃である。低温になる程めっき可能な電流密度範囲が狭くなり、樹脂成形体表面全体へのめっきが難しくなる。

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－樹脂構造体が得られる。

[0030]（樹脂成形体を除去する工程）

上記のようにして得られた樹脂構造体を、窒素雰囲気下あるいは大気下等で樹脂が分解される３７０℃以上、好ましくは５００℃以上に加熱する熱処理を行うことで樹脂成分を焼失させてアルミニウム多孔体を得ることができる。

[0031]（樹脂成形体を露点温度が高い雰囲気に曝す工程）

そして、本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体の製造方法は、上記の樹脂構造体を形成する工程、すなわち、導電層を有する樹脂成形体の表面にアルミニウムを電着させる前に、前記導電層を有する樹脂成形体を露点温度が０℃以上、７０℃以下の雰囲気に曝す工程を有する。この工程を有することにより、アルミニウム多孔体の骨格の中空部の表面に充分な厚さの微小多孔質層を形成することができる。

前記導電化処理され樹脂成形体を露点温度が高い雰囲気に曝すことで、雰囲気中の水分が前記樹脂成形体の表面に付着する。特に、導電層中のバインダー間の隙間に水分が吸着されやすく、このような導電層表面あるいは導電層中に水分を含んだ状態の樹脂成形体を前記溶融塩めっき浴中に浸すと、前記樹脂成形体の表面の導電層中にめっき液が浸食しやすくなる。そして、めっき液が導電層中に浸食した状態でアルミニウムが電着し始めることにより、微小多孔質層が形成される。

[0032] 前記樹脂成形体を曝す雰囲気の露点温度が０℃以上であることにより、めっき液が導電層に浸食して導電層内の水と反応して水酸化アルミニウムを生成しやすくなるのに充分な水分が樹脂成形体に付着するようになる。そして、続く熱処理工程において水酸化アルミニウムから水が取れることで、酸化

アルミニウムのポーラス層が形成され微小多孔質層となる。一方、露点温度が７０℃以下であることにより、水分が樹脂成形体の表面に付着しすぎて前記導電層が脆くなって崩れることを抑制することができる。これらの観点から、前記雰囲気の露点温度は１０℃以上、６５℃以下であることが好ましく、２０℃以上、６０℃以下であることがより好ましい。

また、前記樹脂成形体を露点温度が０℃以上、７０℃以下の雰囲気中に曝す時間は、樹脂成形体表面の導電層中に水が吸着される程度の時間以上であればよい。例えば、露点温度が０℃の雰囲気であれば、前記樹脂成形体を雰囲気中に曝す時間は２４時間程度とすればよい。

[0033] －カーボン塗料－

また、本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体の製造方法においては、前記カーボン塗料がバインダーを含み、前記バインダーが前記カーボン塗料中に粒子状で分散もしくは乳化していることが好ましい。

このようなバインダーを含むカーボン塗料を用いると、樹脂成形体表面に形成される導電層において、バインダー粒子同士、カーボン粒子同士あるいはバインダー粒子とカーボン粒子との間に、わずかながら隙間が形成されるようになる。このように導電層中に微小な隙間が形成された場合には、当該隙間中に水分が吸着されやすくなる。よって、前記樹脂成形体が溶融塩めっき浴中に供給された場合に、めっき液が当該隙間中に浸食して水分と反応し、その結果、前記微小多孔質層が形成されるようになる。さらに、めっき液が当該隙間中に浸食しているので、通電により当該隙間中にアルミニウムが析出することによっても、前記微小多孔質層が形成される。

このような観点から、バインダー粒子の粒子径が大きい方が、粒子間の隙間ができやすくなり、好ましいと考えられ、バインダーの粒子径は０．０２μｍ以上が好ましいと考えられる。また、粒子間の隙間を適切な大きさとするために、カーボン粒子やバインダー粒子の粒子径は１μｍ以下が好ましいと考えられる。

[0034] 前記バインダーとしては、例えば、ポリオレフィン、アクリル・スチレン

共重合体、フェノール、ブチラール、スチレン・ブタジエンゴム、などを好ましく用いることができる。

[0035] －導電層の目付量－

本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体の製造方法においては、前記導電層の目付量は３ｇ/m²以上であることが好ましい。なお、この目付量は前記の気孔率が８０％～９８％で厚さが１ｍｍの三次元網目状構造を有する樹脂成形体を使用した場合をいうものとする。前記導電層の目付量が３ｇ/m²以上であることにより、アルミニウム多孔体の骨格の中空部の表面に形成される微小多孔質層の厚さを充分に厚くすることができる。この観点から、前記導電層の目付量は、５ｇ/m²以上であることがより好ましく、６ｇ/m²以上であることが更に好ましく、８ｇ/m²以上であることが特に好ましい

また、前記導電層の目付量は２３ｇ/m²以下であることが好ましい。前記導電層の目付量が２３ｇ/m²以下であることにより、前記樹脂成形体の気孔部が目詰まりすることを抑制することができる。この観点から、前記導電層の目付量は、２０ｇ/m²以下であることがより好ましく、１５ｇ/m²以下であることが更に好ましく、１３ｇ/m²以下であることが特に好ましい

実施例

[0036] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、これらの実施例は例示であって、本発明のアルミニウム多孔体等はこれらに限定されるものではない。本発明の範囲は特許請求の範囲の範囲によって示され、特許請求の範囲の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれる。

[0037] ［実施例１］

－樹脂成形体－

アルミニウム多孔体の基材となる樹脂成形体として、気孔率９６％、セル数４６個／インチ、気孔径約５５０μｍ、厚さ１．０ｍｍのウレタン発泡体を準備し、これを１００ｍｍ×１００ｍｍ各に切断した。

[0038] －導電層の形成－

ウレタン発泡体をカーボン懸濁液に浸漬し乾燥することで、ウレタン発泡

体の表面全体にカーボン粒子が付着した導電層を形成した。カーボン懸濁液の成分は、黒鉛とカーボンブラックを２５％含み、樹脂バインダー、浸透剤、消泡剤を含むものとした。カーボンブラックの粒径は０．５μｍとした。樹脂バインダーとしてはポリオレフィンを用いた。また、導電層の目付量は８ｇ／m^2であった。

[0039] －溶融塩電解めっき－

前記導電層が形成されたウレタン発泡体を露点温度が２０℃の雰囲気中に２４時間、静置した。その後、前記ウレタン発泡体をワークとして、給電機能を備え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、温度４０℃の溶融塩アルミニウムめっき浴（３３ｍｏｌ％ＥＭＩＣ－６７ｍｏｌ％ＡｌCl_3）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質量％）を陽極側に接続した。

電流密度６．５Ａ／ｄm^2の直流電流を２０分間印加してめっきすることにより、ウレタン発泡体表面に１４０ｇ／m^2の質量のアルミニウム膜が形成された樹脂構造体を得た。撹拌はテフロン（登録商標）制の回転子を用いてスターラーにて行った。なお、電流密度はウレタン発泡体のみかけの面積で計算した値である。

[0040] －樹脂の除去－

上記で得られた樹脂構造体を溶融塩アルミニウムめっき浴から取り出して水洗処理した後に、大気下にて、６１０℃で２０分の熱処理を行った。これによりウレタン樹脂が焼失してアルミニウム多孔体が得られた。

[0041] （骨格断面の観察）

上記で得たアルミニウム多孔体１の骨格の断面を電子顕微鏡（ＳＥＭ）により観察した。その結果を図１に表す。図１に示すように、アルミニウム多孔体１の骨格の中空部の表面には微小多孔質層が形成されており、その厚さは２．４μｍであった。また、前記微小多孔質層の構成物質をエネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ）により調べたところ、カーボンと、金属アルミニ

ウムと、酸化アルミニウムが存在していることが確認された。なお、ＥＤＸによる測定を行うために、アルミニウム多孔体１は収束イオンビーム（ＦＩＢ）や斜め切削装置（ＳＡＩＣＡＳ）を用いて加工した。

[0042] ［実施例２］

実施例１において、導電化処理をして導電層を骨格の表面に形成した発泡ウレタンを露点温度が０℃の雰囲気に、２４時間、曝した以外は実施例１と同様にしてアルミニウム多孔体２を作製した。

（骨格断面の観察）

上記で得たアルミニウム多孔体２の骨格の断面をＳＥＭにより観察したところ、骨格の中空部の表面には微小多孔質層が形成されており、その厚さは２．２μｍであった。

[0043] ［実施例３］

実施例１において、導電化処理をして導電層を骨格の表面に形成した発泡ウレタンを露点温度が７０℃の雰囲気に、６０分、曝した以外は実施例１と同様にしてアルミニウム多孔体３を作製した。

（骨格断面の観察）

上記で得たアルミニウム多孔体３の骨格の断面をＳＥＭにより観察したところ、骨格の中空部の表面には微小多孔質層が形成されており、その厚さは２．７μｍであった。

[0044] ［実施例４］

実施例１において、カーボン塗料に含まれるバインダーとしてアクリル・スチレン共重合体を使用した以外は実施例１と同様にしてアルミニウム多孔体４を作製した。

（骨格断面の観察）

上記で得たアルミニウム多孔体４の骨格の断面をＳＥＭにより観察したところ、骨格の中空部の表面には微小多孔質層が形成されており、その厚さは２．５μｍであった。

[0045] ［実施例５］

実施例１において、カーボン塗料に浸漬する時間を変更して、前記樹脂成形体の骨格の表面に形成さえる導電層の目付量を５ｇ／m^2とした以外は実施例１と同様にしてアルミニウム多孔体５を作製した。

（骨格断面の観察）

上記で得たアルミニウム多孔体５の骨格の断面をＳＥＭにより観察したところ、骨格の中空部の表面には微小多孔質層が形成されており、その厚さは１．５μｍであった。

[0046] ［実施例６］

実施例１において、カーボン塗料に浸漬する時間を変更して、前記樹脂成形体の骨格の表面に形成さえる導電層の目付量を３ｇ／m^2とした以外は実施例１と同様にしてアルミニウム多孔体６を作製した。

（骨格断面の観察）

上記で得たアルミニウム多孔体６の骨格の断面をＳＥＭにより観察したところ、骨格の中空部の表面には微小多孔質層が形成されており、その厚さは１μｍであった。

[0047] ［実施例７］

実施例１において、カーボン塗料に浸漬する時間を変更して、前記樹脂成形体の骨格の表面に形成さえる導電層の目付量を２０ｇ／m^2とした以外は実施例１と同様にしてアルミニウム多孔体７を作製した。

（骨格断面の観察）

上記で得たアルミニウム多孔体７の骨格の断面をＳＥＭにより観察したところ、骨格の中空部の表面には微小多孔質層が形成されており、その厚さは８μｍであった。

[0048] ［実施例８］

実施例１において、カーボン塗料に浸漬する時間を変更して、前記樹脂成形体の骨格の表面に形成さえる導電層の目付量を２３ｇ／m^2とした以外は実施例１と同様にしてアルミニウム多孔体８を作製した。なお、導電層を形成した樹脂成形体の表面を観察したところ、ごく一部ではあるが多孔部に目詰ま

りしている箇所がみられた。

（骨格断面の観察）

上記で得たアルミニウム多孔体８の骨格の断面をＳＥＭにより観察したところ、骨格の中空部の表面には微小多孔質層が形成されており、その厚さは８．７μｍであった。

[0049] ［比較例１］

実施例１において導電層が形成されたウレタン発泡体を露点温度が－５０℃の雰囲気中に曝した以外は実施例１と同様にしてアルミニウム多孔体Ａを作製した。

（アルミニウム多孔体Ａの骨格断面の観察）

上記で得たアルミニウム多孔体Ａの骨格の断面をＳＥＭにより観察したところ、図２に示すように、骨格の中空部の表面には微小多孔質層が形成されていなかった。

[0050] ［比較例２］

実施例１において導電層が形成されたウレタン発泡体を露点温度が８０℃の雰囲気中に曝した以外は実施例１と同様にしてアルミニウム多孔体Ｂの作製を試みたが、導電層が崩れてしまい、溶融塩電解めっきをうまく進行させることができなかった。

請求の範囲

[請求項1] 骨格が中空の三次元網目状構造を有するアルミニウム多孔体であって、前記骨格の中空部の表面に微小多孔質層を有するアルミニウム多孔体。

[請求項2] 前記微小多孔質層がカーボンと金属アルミニウムと酸化アルミニウムを含む請求項１に記載のアルミニウム多孔体。

[請求項3] 前記微小多孔質層の厚さが１μｍ以上、１０μｍ以下である請求項１又は請求項２に記載のアルミニウム多孔体。

[請求項4] 三次元網目状構造を有する樹脂成形体の骨格の表面にカーボン塗料を塗布して前記樹脂成形体の骨格の表面に導電層を形成する工程と、

溶融塩電解アルミニウムめっきによって前記導電層を有する樹脂成形体の骨格の表面にアルミニウムを電着させて樹脂構造体を形成する工程と、

前記樹脂構造体から前記樹脂成形体を除去する工程と、

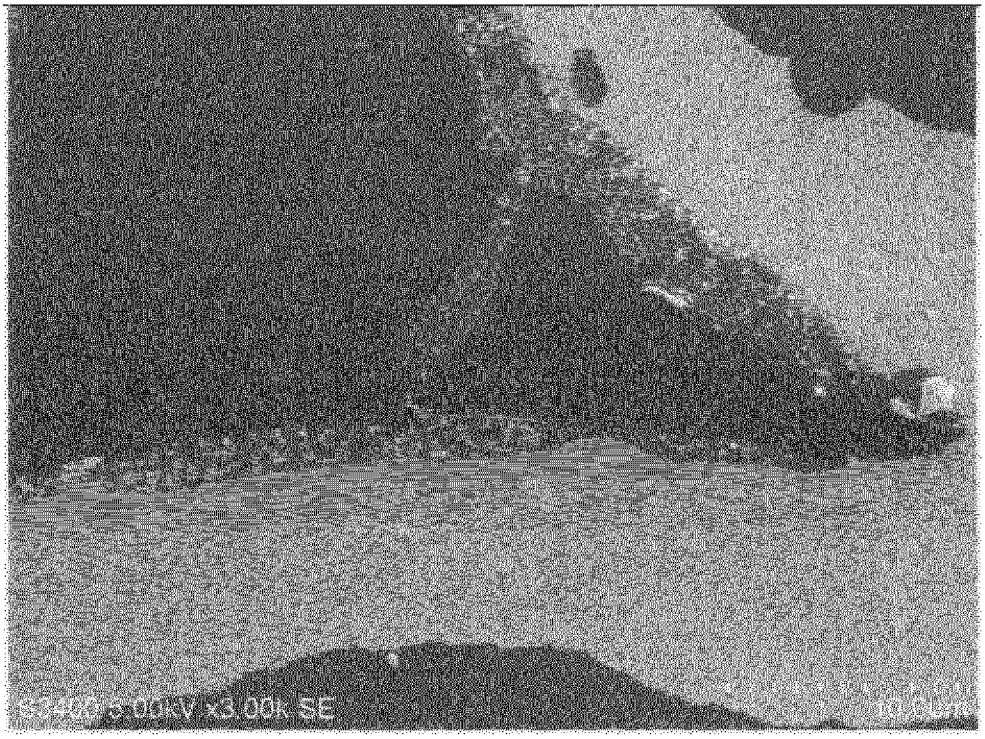
を有するアルミニウム多孔体の製造方法であって、

前記溶融塩電解アルミニウムめっきを行う前に前記樹脂成形体を露点温度が０℃以上、７０℃以下の雰囲気に曝す工程を有するアルミニウム多孔体の製造方法。

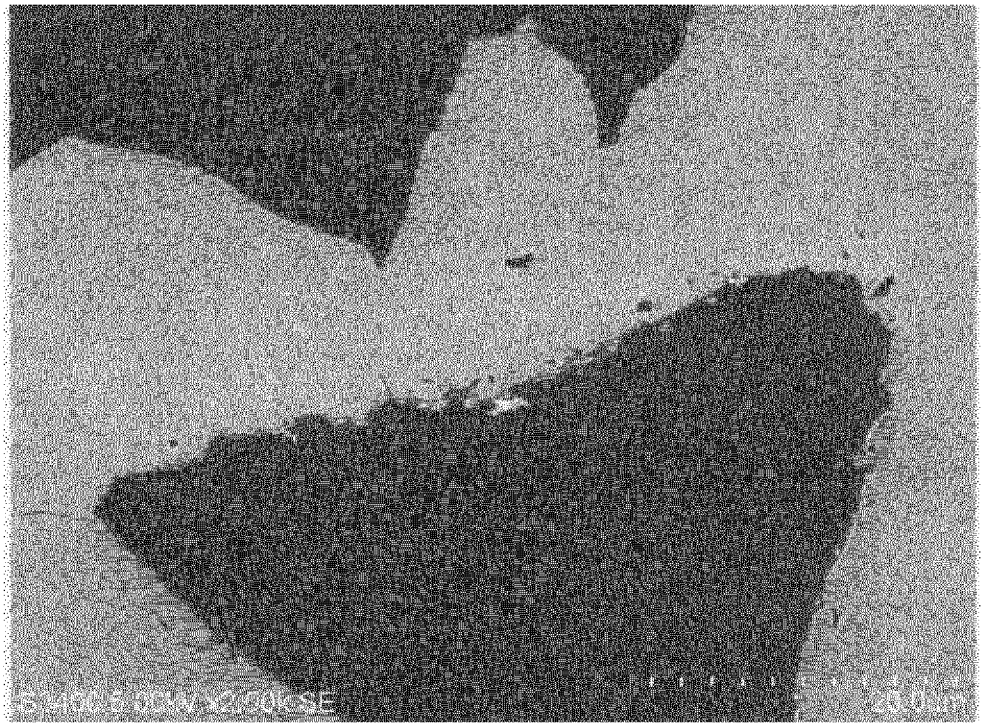
[請求項5] 前記カーボン塗料がバインダーを含み、前記バインダーが前記カーボン塗料中に粒子状で分散もしくは乳化している請求項４に記載のアルミニウム多孔体の製造方法。

[請求項6] 前記導電層の目付量が３ｇ／m^2以上、２３ｇ／m^2以下である請求項４又は請求項５に記載のアルミニウム多孔体の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/080642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C1/08(2006.01)i, *C22C1/10*(2006.01)i, *C25D1/08*(2006.01)i, *C25D5/56*(2006.01)i, *C25D7/00*(2006.01)i, *C25D3/66*(2006.01)n

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)
C22C1/08, C22C1/10, C25D1/08, C25D5/56, C25D7/00, C25D3/66

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 A	JP 2013-194308 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 30 September 2013 (30.09.2013), claims (Family: none)	1-3 4-6
Y A	JP 2012-041608 A (Sumitomo Electric Toyama Co., Ltd.), 01 March 2012 (01.03.2012), claims (Family: none)	1-3 4-6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
12 February 2015 (12.02.15)	24 February 2015 (24.02.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０８０６４２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C22C1/08(2006.01)i, C22C1/10(2006.01)i, C25D1/08(2006.01)i, C25D5/56(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i, C25D3/66(2006.01)n

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C22C1/08, C22C1/10, C25D1/08, C25D5/56, C25D7/00, C25D3/66

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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 Ａ	JP 2013-194308 A（住友電気工業株式会社）2013.09.30，特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－３ ４－６
Ｙ Ａ	JP 2012-041608 A（富山住友電工株式会社）2012.03.01，特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－３ ４－６

☐　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	国際調査報告の発送日
１２．０２．２０１５	２４．０２．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｘ　８９２４
米田　健志
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７