

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5402380号
(P5402380)

(45) 発行日 平成26年1月29日 (2014. 1. 29)

(24) 登録日 平成25年11月8日 (2013. 11. 8)

(51) Int. Cl.

F I

B 2 2 F 3/11 (2006. 01)
C 2 2 C 1/08 (2006. 01)
B 2 2 F 1/00 (2006. 01)
C 2 2 C 1/04 (2006. 01)

B 2 2 F 3/11 Z
 C 2 2 C 1/08 C
 B 2 2 F 1/00 N
 B 2 2 F 1/00 R
 C 2 2 C 1/04 C

請求項の数 4 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-186616 (P2009-186616)
 (22) 出願日 平成21年8月11日 (2009. 8. 11)
 (65) 公開番号 特開2010-255089 (P2010-255089A)
 (43) 公開日 平成22年11月11日 (2010. 11. 11)
 審査請求日 平成24年3月28日 (2012. 3. 28)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-82498 (P2009-82498)
 (32) 優先日 平成21年3月30日 (2009. 3. 30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
 (74) 代理人 100096862
 弁理士 清水 千春
 (72) 発明者 星野 孝二
 埼玉県北本市下石戸上1975-2 三菱
 マテリアル株式会社 中央研究所 金属加
 工プロセス開発センター内
 (72) 発明者 楊 積彬
 埼玉県北本市下石戸上1975-2 三菱
 マテリアル株式会社 中央研究所 金属加
 工プロセス開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム多孔質焼結体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム粉末に焼結助剤元素を含む焼結助剤粉末を混合してアルミニウム混合原料粉末とし、このアルミニウム混合原料粉末を気孔を含む焼結前成形体とし、その焼結前成形体を非酸化性雰囲気にて加熱焼成することによりアルミニウムの多孔質焼結体を製造するアルミニウム多孔質焼結体の製造方法において、

上記焼結助剤元素がチタンであり、かつ上記アルミニウム混合原料粉末が融解を開始する温度を T_m () としたときに、上記加熱焼成温度 T () が $T_m - 10$ () $T - 685$ () であることを特徴とするアルミニウム多孔質焼結体の製造方法。

【請求項 2】

上記アルミニウム粉末は、平均粒子径が $2 \sim 200 \mu m$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のアルミニウム多孔質焼結体の製造方法。

【請求項 3】

上記焼結助剤粉末の平均粒子径を r (μm)、上記焼結助剤粉末の配合比を W 質量% としたときに、 1 (μm) $r \leq 30$ (μm)、 $1 \leq W \leq 20$ (質量%) であり、かつ $0.1 \leq W/r \leq 2$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のアルミニウム多孔質焼結体の製造方法。

【請求項 4】

上記焼結助剤粉末は、チタンおよび/または水素化チタンであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載のアルミニウム多孔質焼結体の製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に、リチウムイオン二次電池や電気二重層型キャパシタの集電体や、熱膨張係数が異なるアルミニウム合金を接合する際の緩衝材として用いて好適なアルミニウム多孔質焼結体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

現在、リチウムイオン電池や電気二重層型のキャパシタの正極集電体として一般的にアルミニウム箔が用いられている。そして、近年、これらの電池やキャパシタが電気自動車
10
などにも用いられるようになり、そのような用途拡大に伴って電池やキャパシタにおける電極集電体の高出力化、高エネルギー密度化が要求され、特許文献1および2に示すように、電極集電体として三次元網目構造の開気孔を有するアルミニウム多孔質体が知られるようになりつつある。

【0003】

このようなアルミニウム多孔質体の製造方法としては、例えば、特許文献3に開示されるように、溶融アルミニウムに増粘剤を加えて増粘させた後に、発泡剤としての水素化チタンを添加して、水素化チタンの熱分解反応によって生じる水素ガスを利用して溶融アルミニウムを発泡させつつ固化させる発泡溶融法が知られている。しかしながら、同方法によって得られる発泡アルミニウムは、数mmの大きな閉気孔を有するものであった。
20

【0004】

その他、第2の方法として、スポンジウレタンを中子にした鋳型にアルミニウムを圧入し、ウレタンが焼失して形成される空洞にアルミニウムを充填することにより、スポンジ骨格の発泡アルミニウムを得る方法がある。同方法によれば、40PPi以下の孔径、すなわち、1インチ当たり40セル以下の孔径（孔径約600μm以上）の開気孔を有する発泡アルミニウムが得られる。

【0005】

さらに、第3の方法として、特許文献4に開示されるように、中空セラミックスからなる強化材にアルミニウム合金を加圧浸透させて、強化材の寸法に応じた500μm以下の孔径の開気孔を有する発泡アルミニウムを得る方法もある。
30

【0006】

また、第4の方法として、特許文献5に開示されるように、AlSi合金粉末とTiH₂粉末との混合粉末をアルミニウム板材に挟んで加熱圧延することによって、TiH₂粉末の分解によりアルミニウムを発泡させる方法があるものの、同方法によって得られる発泡アルミニウムは、数mm単位の大きな孔径を有するものである。

【0007】

さらには、第5の方法として、特許文献6に開示されるように、アルミニウムとの共晶温度がアルミニウムの融点よりも低い金属をアルミニウムに混合し、共晶温度よりも高くアルミニウムの融点よりも低い温度に加熱焼成する方法があるものの、同方法によって得られる発泡アルミニウムは、孔径を小さくすることができても気孔率が40%前後と小さい。このため、集電体としての発泡アルミニウムの気孔に浸透する正極活物質や負極活物質の量が少なく、所望の高出力化、高エネルギー密度化が図れない。
40

【0008】

従って、上述の発泡溶融法および第2～第5の方法の中では、高出力化、高エネルギー密度化の目的を達成し得る微小の開気孔を有する発泡アルミニウムを製造する方法として、スポンジウレタンを中子にした鋳型にアルミニウムを圧入する第2の方法が採用されうる。
。

【0009】

しかしながら、この第2の方法であっても、さらに開気孔の孔径を小さくするためには、目の細かいスポンジウレタンを用いざるを得ず、アルミニウムの流れが悪くなって圧入
50

不能となったり、鑄造圧力が高くなりすぎたりすることから、40 P P I よりも小孔径の発泡アルミニウムを製造することは困難である。

【0010】

これに対して、多数の微小の開気孔が均等に配置された小孔径・整寸の開気孔を有する高気孔率の発泡金属を製造する方法として、特許文献7に示すように、金属粉および発泡剤を含有する発泡性スラリーを発泡させ、乾燥させた後に焼結させるスラリー発泡法がある。同方法によれば、焼結可能な原料粉末が入手できれば、約10 P P I ~ 約500 P P I、すなわち、孔径2.5 mm ~ 50 μ mの範囲の任意の孔径の整寸な開気孔を有する高気孔率の発泡金属を容易に製造することができる。なお、スラリー発泡法は、上述のように発泡剤を含有させることによって発泡させ、あるいは気体の注入や攪拌によって発泡させることにより、その発泡状態のまま発泡性スラリーなどを上述のように焼結させて発泡金属を得る方法を意味する。

10

【0011】

しかし、従来、スラリー発泡法では発泡アルミニウムを製造することは困難であった。

その理由について述べると、このスラリー発泡法では、金属粉末に圧縮等の応力をかけることなく焼結するフリーシンタリングによって焼結して発泡金属を得ることになる。しかし、アルミニウム粉末は表面に数nm ~ 数10 nmの緻密な酸化アルミニウム被膜で覆われていて、それが固相、液相を問わずに焼結を阻害する。そのためにフリーシンタリングでは焼結が困難であって、そのためスラリー発泡法で均質な発泡アルミニウムが得られなかった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特許第3591055号公報

【特許文献2】特開2009—43536号公報

【特許文献3】特開平08-209265号公報

【特許文献4】特開2007-238971号公報

【特許文献5】特表2003-520292号公報

【特許文献6】特公昭61-48566号公報

【特許文献7】特許第3535282号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

そこで、このアルミニウム粉末をフリーシンタリングする方法として上述の第5の方法に、スラリー発泡法を組み合わせた手法を採用し、アルミニウムとの共晶温度がアルミニウムの融点よりも低い金属である銅粉末を発泡材とともにアルミニウムに混合し、共晶温度よりも高くアルミニウムの融点よりも低い温度に加熱焼成して発泡アルミニウムを得ても、その表面にアルミニウムの液滴が滲み出し、それが凝固した多数の半球状のアルミニウムの塊が形成されてしまう。特に、発泡アルミニウムが薄板状であると、図4に示すように、アルミニウムの塊の形成が顕著であり、所望の均質な発泡アルミニウムを製造することができなかった。

40

【0014】

一方、例えば窒化アルミニウム製のパワーモジュール基板に、アルミニウム製の放熱板を接合する場合のように、アルミニウムとアルミニウム合金や、組成の異なるアルミニウム合金同士を接合する場合には、一般にろう付け等の接合方法が採用されているが、これらのアルミニウムとその合金間においては、互いの熱膨張係数が異なるために、当該熱膨張係数の相違に起因して接合時に発生する熱応力により、接合の信頼性が低下したり、あるいは接合強度が低下したりするという問題点があった。

【0015】

このような問題点を解消する手段として、互いに組成の異なるアルミニウムまたはアル

50

ミニウム合金同士を接合する際に、両者間に緩衝材として全体気孔率が10～70%程度の多孔質のアルミニウム合金を介在させて口付け等により接合すると、効果的であることが知られている。

【0016】

そこで、従来、上記緩衝材としてAl-Cu系や、Al-Si系などの共晶組成の多孔質アルミニウム合金を用いる方法が多く採用されている。

ところが、この種の多孔質アルミニウム合金を用いた場合においても、液相発生によって融点が低下する結果、上記接合時の耐熱性が低下し、このため使用条件（特に、使用される温度条件）によっては、実際の使用に耐え得ないことがあった。

【0017】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたもので、孔径が40PPI以上、すなわち600μm以下の微小・整寸の開気孔を有する高気孔率の均質な多孔質のアルミニウムを得ることができるアルミニウム多孔質焼結体の製造方法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】

【0018】

本発明者は、アルミニウム粉末にチタンを含む焼結助剤粉末を混合して所定の範囲の温度で加熱焼成すると、フリーシンタリングであっても、液滴の塊が生成することなく焼結できる条件があることを見出し、請求項1に記載の本発明を完成するに至ったものである。

【0019】

すなわち、請求項1に記載の発明は、アルミニウム粉末に焼結助剤元素を含む焼結助剤粉末を混合してアルミニウム混合原料粉末とし、このアルミニウム混合原料粉末を気孔を含む焼結前成形体とし、その焼結前成形体を非酸化性雰囲気にて加熱焼成することによりアルミニウムの多孔質焼結体を製造するアルミニウム多孔質焼結体の製造方法において、上記焼結助剤元素がチタンであり、かつ上記アルミニウム混合原料粉末が融解を開始する温度を T_m （ ）としたときに、上記加熱焼成温度 T （ ）が $T_m - 10$ （ ） $T - 685$ （ ）であることを特徴としている。

【0020】

ここで、非酸化性雰囲気とは、不活性雰囲気あるいは還元性雰囲気を含めアルミニウム混合原料粉末を酸化させない雰囲気であることを意味する。また、上述の加熱焼成温度は、アルミニウム混合原料粉末の温度ではなく、すなわち、アルミニウム混合原料粉末の反応温度などを測定したものでなく、アルミニウム混合原料粉末の周囲の保持温度を意味するものである。

【0021】

また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のアルミニウム多孔質焼結体の製造方法において、上記アルミニウム粉末の平均粒子径が2～200μmであることを特徴としている。

【0022】

さらに、請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載のアルミニウム多孔質焼結体の製造方法において、上記焼結助剤粉末の平均粒子径を r （μm）、上記焼結助剤粉末の配合比を W 質量%としたときに、 1 （μm） $r < 30$ （μm）、 $1 < W < 20$ （質量%）であり、かつ $0.1 < W/r < 2$ であることを特徴としている。

【0023】

請求項4に記載の発明は、請求項1ないし3のいずれか一項に記載のアルミニウム多孔質焼結体の製造方法において、上記焼結助剤粉末がチタンおよび/または水素化チタンであることを特徴としている。

【発明の効果】

【0025】

請求項1に記載のアルミニウム多孔質焼結体の製造方法によれば、アルミニウム粉末にチタンを含む焼結助剤粉末を混合したアルミニウム混合原料粉末を $T_m - 10$ （ ） T

10

20

30

40

50

685 ()にて加熱焼成することによって、直線長さ100 μmあたり2ヶ以上の開孔を有するアルミニウム多孔質焼結体を得ることができる。

【0026】

ここで、加熱焼成温度を $T_m - 10$ ()以上に限定した理由は、アルミニウム混合原料粉末に含まれるアルミニウム粉末とチタンを含む焼結助剤粉末が反応を開始する温度が $T_m - 10$ ()だからである。アルミニウムの融点を T_m と記載したのは、純粋なアルミニウム融点は660 であるが、工業的に利用されるアルミニウムは不純物として鉄やシリコンを含有するので融点は660 よりも低くなるからである。他方、加熱焼成温度を685 以下に限定した理由は、その温度よりも高い温度に加熱保持すると、焼結体にアルミニウムの液状の塊が発生するようになるからである。

10

【0027】

また、上記アルミニウム粉末は、上記粘性組成物が所望の形状に成形可能な程度に粘性を有し、その粘性組成物に気泡を混合させた状態で乾燥させた焼結前成形体が所望のハンドリング強度を有するようするように調製される。すなわち、その平均粒子径が小さくなると、アルミニウム粉末の質量に対する水溶性樹脂結合剤の質量を多くして、上記粘性やハンドリング強度を確保する必要があるものの、水溶性樹脂結合剤の質量が多くなると焼結前成形体を加熱焼成する際にアルミニウム中に残存する炭素量が増加して、焼結反応が阻害されてしまう。他方、アルミニウム粉末の粒子径が大きすぎると、多孔質焼結体の強度が低下してしまう。従って、請求項2に記載のアルミニウム多孔質焼結体の製造方法のように、好ましくはアルミニウム粉末の平均粒子径を2 μm以上として水溶性樹脂結合剤の質量を多くすることによる焼結反応の阻害を防止し、かつ200 μm以下として多孔質焼結体の強度を確保する。さらに好ましくはアルミニウム粉末の平均粒子径を7 μm ~ 40 μmとする。

20

【0028】

さらに、焼結助剤粉末は、請求項3に記載のアルミニウム多孔質焼結体の製造方法のように、その平均粒子径 r 、配合比 W 質量%を $1 (\mu m) < r < 30 (\mu m)$ 、 $0.1 (\text{質量}\%) < W < 20 (\text{質量}\%)$ 、 $0.1 < W/r < 2$ とすることが好ましい。

これは、焼結助剤粉末の配合比 W が20質量%を超えるとアルミニウム混合原料粉末中で焼結助剤粉末同士が接点を持つようになって、アルミニウムとチタンの反応熱を制御できなくなるとともに所望の多孔質焼結体が得られないようになるので、 $0.1 (\text{質量}\%) < W < 20 (\text{質量}\%)$ とする。

30

【0029】

また、 $0.1 (\text{質量}\%) < W < 20 (\text{質量}\%)$ の範囲内であっても、焼結助剤粉末の粒子径によってはアルミニウムとチタンの反応熱が大きくなりすぎる場合があり、反応熱によって溶解したアルミニウムの温度がさらに上昇して粘性が下がり、液滴を生じてしまう場合があった。

【0030】

そこで、種々の条件で作製した試験片を電子顕微鏡で観察した結果から、発熱量をチタンの配合量および粒子径で制御できる範囲内では、チタン粒子の露出表面側からほぼ一定の厚さの表層部だけがアルミニウム反応していることがわかった。これにより、液滴の発生を防止するためには $1 (\mu m) < r < 30 (\mu m)$ 、かつ $0.1 < W/r < 2$ であることが望ましいことを実験的に導出した。

40

【0031】

なお、 $0.1 < W/r < 2$ の意味について、焼結助剤粉末にチタンを利用する場合にて以下に説明すると、チタンの平均粒子径を r 、チタンの粒子数を N 、チタンの添加質量を w 、チタンの比重を D 、アルミニウムとの反応によるチタン粒径の減少量を d とすると、反応熱量 Q は反応したチタンの体積に比例することから、 $Q = 4\pi r^2 d N$ である。さらに、チタン粒子の添加量は、チタン粒子1個の平均体積とチタン粒子の数との積により算出されることから、 $w = 4/3 \pi r^3 D N$ である。よって後者の式を前者の式に代入すると、 $Q = 3 w d / r D$ となる。ここで、 $3/D$ が定数であること、ならびに d が焼結条件

50

によらずほぼ一定であるという観察結果から Q_w/r である。従って、液滴が発生しない W/r の範囲を実験的に求めて上述のように限定することによって、アルミニウムとチタンの反応熱が大きすぎることによる液滴の発生を防止するものである。

【0032】

また、焼結助剤粉末としての水素化チタンは、そのチタン含有量が95質量%以上である上に、470～530にて脱水素してチタンとなるため、上述の加熱焼成により熱分解してチタンとなる。このため、請求項4に記載の発明のように、焼結助剤粉末としてチタンおよび/または水素化チタンを用いることによって、アルミニウム粉末との反応効率を高めることができる。

【0033】

さらに、請求項1～4のいずれかに記載の発明と、既知のスラリー発泡法とを組み合わせることにより、孔径600μmよりも小さい微小・整寸の開気孔を有する高気孔率の均質な発泡アルミニウム多孔質焼結体を得ることが可能である。

【0034】

すなわち、この方法は、上記アルミニウム混合原料粉末に、水溶性樹脂結合剤と、水と、多価アルコール、エーテルおよびエステルの中の少なくとも1種からなる可塑剤とを混合して粘性組成物とし、この粘性組成物に上記気泡を混合させた状態で乾燥させて上記焼結前成形体とし、次いで、この焼結前成形体を上記加熱焼成してアルミニウム多孔質焼結体を製造するもので、スラリー発泡法によって形成されるスポンジ骨格で囲まれてなる気孔と、請求項1の焼結法によりスポンジ骨格自体に形成される気孔との2種類の形態の異なる気孔を有する多孔質体が得られる。

【0035】

この際に、上記粘性組成物は、炭素数5～8の非水溶性炭化水素系有機溶剤の添加によって発泡させて気泡を混合させることができる。

【0036】

また、上記水溶性結合剤は、アルミニウム混合原料粉末の質量の7%を超えて含まれると、加熱焼成する際に焼結前成形体などに残留する炭素量が増加して、焼結反応が阻害される。他方、0.5%未満であると、焼結前成形体のハンドリング強度を確保することができない。このため、アルミニウム混合原料粉末の質量の0.5%～7%の範囲内で含まれていることが好ましい。

【0037】

これに加え、アルミニウム混合原料粉末に界面活性剤を添加することにより、効果的に気泡を生成させることができ、この界面活性剤の添加量をアルミニウム混合原料粉末の質量の0.02%以上とすることによって、上記界面活性剤の添加による効果を得ることができ、3%以下とすることによって、焼結前成形体などに残存する炭素量が増加することによる焼結反応の阻害を防止できる。

【0038】

さらには、粘性組成物を厚さ0.05mm～5mmの厚さに引き伸ばして焼結前成形体を板状成形体とすることによって、この板状成形体を焼結させることにより、リチウムイオン二次電池や電気二重層型キャパシタの集電体として好適な、70～90%の全体気孔率を有するリアルミニウム多孔質焼結体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】実施例1の発泡アルミニウムのSEM写真である。

【図2】図1の一部拡大SEM写真図である。

【図3】比較例1の発泡アルミニウムのSEM写真である。

【図4】アルミニウム粉末をフリーシンタリングする方法としての従来技術における第5の方法にスラリー発泡法を組み合わせた手法にて得られた発泡アルミニウムの写真である。

【図5】本発明に係るアルミニウム多孔質焼結体の熱分析結果を示すグラフである。

【図6】従来のAl-Si系アルミニウム多孔質体の熱分析結果を示すグラフである。

【図7】従来のAl-Cu系アルミニウム多孔質体の熱分析結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0042】

以下、本発明に係るアルミニウム多孔質焼結体の製造方法について説明する。

【0043】

本実施形態のアルミニウムの製造方法は、アルミニウム粉末にチタンおよび/または水素化チタンを混合してアルミニウム混合原料粉末とするアルミニウム混合原料粉末調製工程と、このアルミニウム混合原料粉末に水溶性樹脂結合剤と水等を混合して気泡を含むスラリー状の粘性組成物を調製する粘性組成物調製工程と、この粘性組成物を乾燥させて焼結前成形体を得る焼結前工程と、焼結前成形体を非酸化性雰囲気にて $T_m - 10$ () 加熱焼成温度 $T = 685$ () で加熱焼成する焼結工程とを有する。なお、 T_m () は、アルミニウム混合原料粉末が溶解を開始する温度である。

10

【0044】

このアルミニウム混合原料粉末調製工程では、アルミニウム粉末として平均粒子径 $2 \sim 200 \mu m$ のものが用いられる。これは、平均粒子径が小さくなると、アルミニウム粉末に対して水溶性樹脂結合剤を多量に加えて、粘性組成物が所望の形状に成形可能な程度に粘性を有するように、かつ焼結前成形体がハンドリング強度を有するようにする必要がある。しかしながら、水溶性樹脂結合剤を多量に加えると、焼結前成形体を加熱焼成する際にアルミニウム中に残存する炭素量が増加して、焼結反応が阻害されてしまう。他方、アルミニウム粉末の粒子径が大きすぎると、アルミニウム多孔質焼結体の強度が低下してしまう。そこで、アルミニウム粉末としては、上述のように平均粒子径 $2 \sim 200 \mu m$ の範囲内、より好ましくは $7 \mu m \sim 40 \mu m$ の範囲内のものが用いられる。

20

【0045】

さらに、このアルミニウム粉末にチタンおよび/または水素化チタンを混合する。これは、アルミニウム粉末にチタンを混合して、焼結前成形体を $T_m - 10$ () 加熱焼成温度 $T = 685$ () にて加熱焼成することによって、液滴の塊を生成させることのないアルミニウムのフリーシタリングが可能となるためである。また、水素化チタン(TiH_2)は、そのチタン含有量が 47.88 (チタンの分子量) / ($47.88 + 1$ (水素の分子量) $\times 2$) で 95 質量%以上である上に、 $470 \sim 530$ にて脱水素してチタンとなるため上述の加熱焼成により熱分解してチタンとなる。従って、水素化チタンを混合した場合にも液滴の塊を生成させることのないアルミニウムのフリーシタリングが可能となる。

30

【0046】

その際、チタンあるいは水素化チタンの平均粒子径を r (μm)、チタンあるいは水素化チタンの配合比を W 質量%としたときの配合比を W 質量%としたときに、 1 (μm) $r = 30$ (μm)、 0.1 (質量%) $W = 20$ (質量%) であり、かつ $0.1 \leq W/r \leq 2$ とする。すなわち、平均粒子径 $4 \mu m$ の水素化チタン粉の場合に、配合比 W は、 $0.1 \leq W/4 \leq 2$ であることから $0.4 \sim 8$ 質量%となり、平均粒子径 $20 \mu m$ のチタン粉の場合に、配合比 W は、 $0.1 \leq W/20 \leq 2$ であることから $2 \sim 40$ 質量%となるが、 0.1 (質量%) $W = 20$ (質量%) から $2 \sim 20$ 質量%となる。

40

【0047】

また、水素化チタンの平均粒子径は 0.1 (μm) $r = 30$ (μm) としたが、より好ましくは 4 (μm) $r = 20$ (μm) とする。このようにしたのは、 $1 \mu m$ 以下であると、自然発火する恐れがあり、一方、 $30 \mu m$ を超えると、前記水素化チタンは焼結後にアルミニウムとチタンとの化合物が被覆したチタン粒子になるが、そのアルミニウムとチタンの化合物相がチタン粒子から剥離しやすくなって、焼結体に所望の強さが得られないためである。

【0048】

さらに、 0.1 (質量%) $W = 20$ (質量%) としたのは、焼結助剤粉末の配合比 W

50

が20質量%を超えるとアルミニウム混合原料粉末中で焼結助剤粉末同士が接点を持つようになって、アルミニウムとチタンの反応熱を制御できなくなるとともに所望の多孔質焼結体が得られないようになるためである。

【0049】

また、0.1(質量%) W 20(質量%)の範囲内であっても、焼結助剤粉末の粒子径によってはアルミニウムとチタンの反応熱が大きくなりすぎる場合があり、反応熱によって溶解したアルミニウムの温度がさらに上昇して粘性が下がり、液滴を生じてしまう場合があった。

【0050】

そこで、種々の条件で作製した試験片を電子顕微鏡で観察した結果から、発熱量をチタンの配合量および粒子径で制御できる範囲内では、チタン粒子の露出表面側からほぼ一定の厚さの表層部だけがアルミニウム反応していることがわかった。これにより、液滴の発生を防止するためには1(μm) r 30(μm)、かつ0.1 W/r 2であることが望ましいことを実験的に導出した。

【0051】

なお、0.1 W/r 2の意味について、焼結助剤粉末にチタンを利用する場合を説明すると、チタンの平均粒子径を r 、チタンの粒子数を N 、チタンの添加質量を w 、チタンの比重を D 、アルミニウムとの反応によるチタン粒径の減少量を d とすると、反応熱量 Q は反応したチタンの体積に比例することから、 $Q = 4\pi r^2 d N$ である。さらに、チタン粒子の添加量は、チタン粒子1個の平均体積とチタン粒子の数との積により算出されることから、 $w = 4/3\pi r^3 D N$ である。よって後者の式を前者の式に代入すると、 $Q = 3 w d / r D$ となる。ここで、 $3/D$ が定数であること、ならびに d が焼結条件によらずほぼ一定であるという観察結果から $Q = w/r$ である。従って、液滴が発生しない W/r の範囲を実験的に求めて上述のように限定することによって、アルミニウムとチタンの反応熱が大きすぎることによる液滴の発生を防止するものである。

【0052】

次いで、70~90%の全体気孔率を有することにより、リチウムイオン二次電池や電気二重層型キャパシタの集電体として好適に用いられる発泡アルミニウムを製造する場合には、上記粘性組成物調製工程において、上記アルミニウム混合原料粉末に、水溶性樹脂結合剤として、ポリビニルアルコール、メチルセルロースおよびエチルセルロースの少なくともいずれか一種以上を、可塑剤として、ポリエチレングリコール、グリセリンおよびフタル酸ジNブチルの少なくともいずれか一種以上をそれぞれ加えるとともに、蒸留水と、界面活性剤としてのアルキルペタインとをそれぞれ加える。

【0053】

このように、水溶性樹脂結合剤として、ポリビニルアルコール、メチルセルロースやエチルセルロースを用いることにより、その添加量が比較的少量で足りる。このため、その添加量をアルミニウム混合原料粉末の質量の0.5%~7%の範囲内とする。これは、アルミニウム混合原料粉末の質量の7%を超えて含まれると、加熱焼成する際に焼結前成形体などに残留する炭素量が増加して焼結反応が阻害され、0.5%未満であると、焼結前成形体のハンドリング強度が確保されないためである。

【0054】

また、アルキルペタインは、アルミニウム混合原料粉末の質量の0.02%~3%が添加される。これは、アルミニウム混合原料粉末の質量の0.02%以上とすることによって、後述の非水溶性炭化水素系有機溶剤の混合の際に気泡が効果的に生成され、3%以下とすることによって、焼結前成形体などに残存する炭素量が増加することによる焼結反応の阻害が防止される。

【0055】

そして、これらを混練した後に、さらに炭素数5~8非水溶性炭化水素系有機溶剤を混合することにより発泡させて、気泡の混合した粘性組成物を調整する。この炭素数5~8非水溶性炭化水素系有機溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンおよびオクタンの

10

20

30

40

50

少なくとも一種以上が使用可能である。

【0056】

これに対して、10～70%の全体気孔率を有することにより、互いに組成の異なるアルミニウムまたはアルミニウム合金同士を接合する際に、両者間の緩衝材として好適に用いられるアルミニウム多孔質焼結体を得る場合には、上記粘性組成物調製工程において、上記アルミニウム混合原料粉末に、少なくとも上記水溶性樹脂結合剤および蒸留水を加えてスラリー状にする。この際に、当該スラリー状の粘性組成物中には、混合時に混入した気泡が含まれているのみであって、当該工程において積極的に発泡させて気泡を内包させることはない。

【0057】

10

次いで、上記いずれの場合においても、後工程である焼結前工程では、帯状のポリエチレンシートの剥離剤塗布面に、粘性組成物を厚さ0.05mm～5mmの厚さに引き延ばして塗布し、周囲の温度および湿度を一定時間管理して、気泡を整寸化した後、大気乾燥機にて温度70度で乾燥させる。その際、粘性組成物は、ドクターブレード法、スラリー押出し法あるいはスクリーン印刷法などによって塗布する。

【0058】

そして、乾燥後の粘性組成物を、ポリエチレンシートから剥がして、必要に応じて直径100mmの円形などの所定形状に切り出して焼結前成形体を得られる。

【0059】

次いで、焼結工程では、上記焼結前成形体を、ジルコニア敷粉を敷いたアルミナセッターの上に載置して、露点が-20以下のアルゴン雰囲気中に520で1時間加熱保持する仮焼成を行う。これにより、焼結前成形体の水溶性樹脂結合剤成分、および添加している場合には、可塑剤成分、蒸留水およびアルキルペタインのバインダー溶液を飛ばす脱バインダーがなされるとともに、焼結助剤粉末として水素化チタンを用いた場合には脱水素がなされる。

20

【0060】

その後、仮焼成後の焼結前成形体を、 $T_m - 10$ () 加熱焼成温度 T_{685} () で加熱焼成して発泡アルミニウムを得る。

これは、焼結前成形体を融解温度 T_m () まで加熱することにより、アルミニウムとチタンとの反応が開始するものと考えられるものの、実際にはアルミニウムに不純物としてFeやSiなどの共晶合金元素を微量に含有して融点が低下することから、 $T_m - 10$ () まで加熱することによりアルミニウムとチタンとの反応が開始して発泡アルミニウムを形成するものと考えられるためである。実際に、アルミニウムの融点が660であるのに対して、純アルミニウム粉として流通している純度98%～99.7%程度のアトマイズ粉では650前後が溶解開始温度となる。

30

【0061】

他方、アルミニウムとチタンの包晶温度である665になり、さらに融解潜熱が入熱されるとアルミニウムの焼結体が融解することから、炉内雰囲気温度を685以下に保つ必要がある。

【0062】

40

なお、焼結工程における加熱焼成は、アルミニウム粒子表面およびチタン粒子表面の酸化被膜の成長を抑制するため、非酸化性雰囲気で行う必要がある。但し、加熱温度が400以下に30分間程度保持の条件であれば空気中で加熱してもアルミニウム粒子表面およびチタン粒子表面の酸化被膜はさほど成長しないので、例えば、焼結前成形体を、一旦空気中で300～400に10分間程度加熱保持して脱バインダーした後、アルゴン雰囲気中で所定の温度に加熱して焼成してもよい。

【0063】

これにより得られた発泡アルミニウムは、有孔金属焼結体からなる三次元網目構造の金属骨格を有し、金属骨格間に空孔を有している。また、有孔金属焼結体にAl-Ti化合物が分散しており、空孔が直線長さ1cmあたりに20ヶ以上形成されて、70～90%

50

の全体気孔率を有し、リチウムイオン二次電池や電気二重層型キャパシタの集電体として好適に用いられる。

【0064】

また、発泡剤を添加することなく、混合時に混入した気泡のみで焼結されることによって得られたアルミニウム多孔質焼結体は、アルミニウム焼結素地のアルミニウム粒子と上記Al-Ti化合物粒子が焼結しており、かつ上記アルミニウム焼結素地のアルミニウム粒子間に空隙が形成されることにより、全体気孔率が10～70%になる。そして、当該アルミニウム多孔質焼結体は、互いに組成の異なるアルミニウムまたはアルミニウム合金同士を接合する際に、両者間の緩衝材として好適に用いられる。

【0065】

10

なお、本発明は、上述の実施形態に何ら限定されるものでなく、例えば、チタンや水素化チタン以外の焼結助剤粉末を用いてもよく、焼結助剤元素としてチタンを含む焼結助剤粉末を用いればよい。

【実施例】

【0066】

(実施例1～16)

次に、平均粒子径2.1 μm 、9.4 μm 、24 μm 、87 μm および175 μm のAl粉と、平均粒子径9.8 μm 、24 μm および42 μm のTi粉と、平均粒子径4.2 μm 、9.1 μm および21 μm のTiH₂粉とを用意する。そして、上述の実施の形態に従って、表1に示す割合でAl粉にTi粉および/またはTiH₂粉を混合したアルミ

ニウム混合原料粉末1～10を調製し、表2に示す配合組成でバインダー溶液1～5を調製し、それらと非水溶性炭化水素系有機溶剤を表3に示す割合で混練して実施例1～16の粘性組成物を製造した。

20

【0067】

【表 1】

	アルミニウム粉末										アルミニウム混合原料粉末					焼結助剤粉末					W/r
	組成 (重量%)					平均					平均					平均					
	Fe	Si	Ni	Mg	Cu	Al及び 不純物	粒子径 (μm)	混合比 (重量%)	Ti	TiH ₂	粒子径 (μm)	アルミ ニウム 粉末	焼 助 剤 粉末	結							
本発明アルミニウム混合原料粉末1	0.15	0.05	0.01	-	-	残り	24	24	0	100	9.1	残り	1	0.11							
本発明アルミニウム混合原料粉末2	0.15	0.05	0.01	-	-	残り	24	24	0	100	21	残り	5	0.24							
本発明アルミニウム混合原料粉末3	0.15	0.05	0.01	-	-	残り	24	24	0	100	21	残り	15	0.71							
本発明アルミニウム混合原料粉末4	0.15	0.05	0.01	-	-	残り	24	24	0	100	9.1	残り	10	1.1							
本発明アルミニウム混合原料粉末5	0.15	0.05	0.01	-	-	残り	24	24	0	100	4.2	残り	5	1.2							
本発明アルミニウム混合原料粉末6	0.15	0.05	0.01	-	-	残り	24	24	0	100	2.8	残り	5	1.8							
本発明アルミニウム混合原料粉末7	0.16	0.08	-	-	-	残り	9.4	9.4	50	50	23	残り	0.5	0.022							
本発明アルミニウム混合原料粉末8	0.18	0.06	0.01	0.4	1.6	残り	87	87	100	0	24	残り	1	0.042							
本発明アルミニウム混合原料粉末9	0.2	0.3	1.6	0.4	0.1	残り	175	175	100	0	23	残り	5	0.22							
本発明アルミニウム混合原料粉末10	0.2	0.05	-	-	-	残り	2.1	2.1	0	100	4.2	残り	1	0.24							
比較アルミニウム混合原料粉末31	0.11	0.05	-	-	-	残り	220* ¹	220* ¹	100	0	24	残り	5	0.21							
比較アルミニウム混合原料粉末32	0.15	0.05	0.01	-	-	残り	24	24	0	100	21	残り	0.1	0.005* ²							
比較アルミニウム混合原料粉末33	0.15	0.05	0.01	-	-	残り	24	24	0	100	4.2	残り	15	3.6* ²							
比較アルミニウム混合原料粉末34	0.15	0.05	0.01	-	-	残り	24	24	0	100	21	残り	25* ²	1.2							
比較アルミニウム混合原料粉末35	0.15	0.05	0.01	-	-	残り	24	24	100	0	42* ²	残り	15	0.36							

アルミニウム粉末平均粒子径：2μm～200μm
焼結助剤粉末の平均粒子径と配合比：1≤r≤30かつ0.01≤W/r≤2

※1：請求項3の範囲外
※2：請求項4の範囲外

※1：請求項3の範囲外 アルミニウム粉末平均粒子径：2μm～200μm

※2：請求項4の範囲外 焼結助剤粉末の平均粒子径と配合比：1≤r≤30 かつ 0.01≤W/r≤2

【表 2】

	バインダー溶液の配合組成（重量％）						水
	水溶性樹脂結合材			可塑剤		界 面 活性剤	
	MC	EC	PVA	Gr	PEG	AB	
バインダー溶液 1	5	－	－	3	3	0.1	残り
バインダー溶液 2	0.1	2.9	－	3	3	0.5	残り
バインダー溶液 3	0.2	－	4.8	1	5	2	残り
バインダー溶液 4	9	－	－	7	5	0.5	残り
バインダー溶液 5	5	－	－	3	3	5	残り

MC : メチルセルロース
 EC : エチルセルロース
 PVA : ポリビニルアルコール
 Gr : グリセリン
 PEG : ポロエチレングリコール
 AB : アルキルベタイン

10

【 0 0 6 9 】

	粘性組成物の構成				焼結前成形体の製造条件								加熱焼成条件					
	アルミニウム混合原料粉末A		バインダー溶液		非水溶性炭化水素系有機溶剤		Aに対する水溶性樹脂結合剤の比率 (%)		界面活性剤の比率 (%)		乾燥工程		脱脂工程		焼結工程			
	種別	配合比 (重量%)	種別	配合比 (重量%)	種別	配合比 (重量%)	結合剤の比率 (%)	Alに対する界面活性剤の比率 (%)	塗布成形厚さ (mm)	温度 (℃)	湿度 (%)	保持時間 (分)	温度 (℃)	湿度 (%)	保持時間 (分)	温度 (℃)	湿度 (%)	保持時間 (分)
実施例1	本発明アルミニウム混合原料粉末1	50	バインダー溶液2	49	ヘキサノール	1	2.8	0.49	0.35	35	90	20	70	50	30	Ar	663	30
実施例2	同上	50	バインダー溶液2	49	ヘプタン	1	2.8	0.49	0.35	35	90	20	70	50	30	Ar	650	30
実施例3	同上	50	バインダー溶液2	49	ヘプタン	1	2.8	0.49	0.35	35	90	20	70	50	30	Ar	683	30
実施例4	同上	49	バインダー溶液2	49	オクタン	2	2.8	0.49	0.35	35	90	40	70	50	30	Ar	675	30
実施例5	同上	50	バインダー溶液1	49	オクタン	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	30	Ar	670	30
実施例6	同上	50	バインダー溶液1	49	ヘキサノール	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	30	Ar	670	30
実施例7	同上	50	バインダー溶液3	49	ペンタン	1	4.7	1.96	0.2	35	90	20	70	50	30	Ar	670	30
実施例8	本発明アルミニウム混合原料粉末2	50	バインダー溶液1	49	ヘキサノール	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	30	Ar	670	30
実施例9	本発明アルミニウム混合原料粉末3	50	バインダー溶液1	49	ヘキサノール	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	30	Ar	670	30
実施例10	本発明アルミニウム混合原料粉末4	50	バインダー溶液1	49	ペンタン	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	30	Ar	670	30
実施例11	本発明アルミニウム混合原料粉末5	50	バインダー溶液1	49	ヘプタン	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	30	Ar	670	30
実施例12	本発明アルミニウム混合原料粉末6	50	バインダー溶液1	49	ヘプタン	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	30	Ar	670	30
実施例13	本発明アルミニウム混合原料粉末7	50	バインダー溶液1	49	オクタン	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	30	Ar	670	30
実施例14	本発明アルミニウム混合原料粉末8	50	バインダー溶液1	49	オクタン	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	30	Ar	655	30
実施例15	本発明アルミニウム混合原料粉末9	50	バインダー溶液1	49	ペンタン	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	30	Ar	651	30
実施例16	本発明アルミニウム混合原料粉末10	50	バインダー溶液1	49	オクタン	1	4.9	0.098	0.2	35	90	20	70	50	30	Ar	670	30

次いで、これらの実施例 1 ~ 16 の粘性組成物を、ドクターブレード法にて剥離剤が塗布されたポリエチレンシートに引き伸ばして塗布し、温度および湿度を一定時間保持するよう管理して、気泡を整寸化した後、大気乾燥機にて温度 70 で乾燥させる。その際の粘性組成物の塗布厚さ並びに上記温度、湿度及び保持時間を表 3 に示す。そして、乾燥後の粘性組成物を、ポリエチレンシートから剥がして、直径 100 mm の円形に切り出して実施例 1 ~ 16 の焼結前成形体を得る。

【0071】

そして、これらの実施例 1 ~ 16 の焼結前成形体を、ジルコニア敷粉を敷いたアルミナセッターの上に載置して、アルゴン気流雰囲気中または大気中で脱バインダーを行った後に、加熱焼成して、発泡アルミニウムを得る。その際の加熱焼成温度と加熱焼成保持時間

10

【0072】

次に、これにより得られた実施例 1 ~ 16 の発泡アルミニウムの収縮率と気孔率とを算出した。また、実体顕微鏡写真から 3 次元空孔数および走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真から骨格の孔数をそれぞれ計測するとともに、同 SEM 写真にて液滴凝固の有無を確認し、さらには、電子線マイクロアナライザー (EPMA) による面分析によって発泡アルミニウムの骨格表面に Al - Ti 化合物の有無を確認した。それらの結果を表 5 に示すとともに、実施例 1 の発泡アルミニウムの SEM 写真を図 1 に、その一部拡大写真を図 2 にそれぞれ示した。

【0073】

20

次に、実施例 1 ~ 16 の発泡アルミニウムについて、それぞれ圧下率 20 % にてロール圧延テストを行って割れの有無を黙視にて確認した後に、20 mm × 50 mm の矩形状に切り出して対向角部間の電気抵抗を測定した。次いで、これらの矩形状の発泡アルミニウムをそれぞれ直径 5 mm の円柱体の外周に巻きつけて、割れの有無を目視にて確認した。それらの結果を表 5 に示した。

【0074】

(比較例 1 ~ 9)

次いで、実施例と同一の Al 粉、Ti 粉および TiH₂ 粉を用意して調製した比較アルミニウム混合原料粉末 1 ~ 5 を上記アルミニウム混合原料粉末 1 ~ 9 とともに用いて、表 2 に示すバインダー溶液 1 ~ 5 によって非水溶性炭化水素系有機溶剤を表 4 に示す割合で混練した他は、実施例と同様にして比較例 1 ~ 9 の発泡アルミニウムを製造した。そして、比較例 1 ~ 9 の発泡アルミニウムを実施例と同様の方法にて評価して表 5 に示すとともに、比較例 1 の発泡アルミニウムの SEM 写真を図 3 した。

30

【0075】

【表 4】

	粘性組成物の構成						凝結前成形体の製造条件						加熱焼成条件						
	アルミニウム混合原料粉末A		バインダー溶液		非水溶性炭化水素系有機溶剤		Aに対する界面活性剤の比率		塗布成形厚さ(mm)		気泡膨化工程		乾燥工程		脱脂工程		焼結工程		
種別	配合比(重量%)	種別	配合比(重量%)	種別	配合比(重量%)	水性性樹脂結合剤の比率(%)	Aに対する界面活性剤の比率(%)	温度(℃)	湿度(%)	保持時間(分)	温度(℃)	保持時間(分)	雰囲気	温度(℃)	保持時間(分)	雰囲気	温度(℃)	保持時間(分)	
比較例21	本発明アルミニウム混合原料粉末1	50	バインダー溶液2	49	ヘキサン	1	2.8	0.49	35	90	20	70	50	Ar	520	30	Ar	690 ^{※1}	30
比較例22	同上	50	バインダー溶液2	49	ヘプタン	1	2.8	0.49	35	90	20	70	50	Ar	520	30	Ar	620 ^{※2}	30
比較例23	同上	50	バインダー溶液4	49	オクタン	1	8.82 ^{※4}	0.49	35	90	20	70	50	Ar	520	30	Ar	683	30
比較例24	同上	49	バインダー溶液5	49	ペンタン	1	4.9	4.9 ^{※5}	35	90	20	70	50	Ar	520	30	Ar	670	30
比較例31	本発明アルミニウム混合原料粉末31	50	バインダー溶液1	49	ペンタン	1	4.9	0.098	35	90	20	70	50	空気	350	30	Ar	670	30
比較例32	本発明アルミニウム混合原料粉末32	50	バインダー溶液1	49	ヘキサン	1	4.9	0.098	35	90	20	70	50	空気	350	30	Ar	670	30
比較例33	本発明アルミニウム混合原料粉末33	50	バインダー溶液1	49	ヘプタン	1	4.7	0.098	35	90	20	70	50	空気	350	30	Ar	670	30
比較例34	本発明アルミニウム混合原料粉末34	50	バインダー溶液1	49	オクタン	1	4.9	0.098	35	90	20	70	50	空気	350	30	Ar	670	30
比較例35	本発明アルミニウム混合原料粉末35	50	バインダー溶液1	49	ペンタン	1	4.9	0.098	35	90	20	70	50	空気	350	30	Ar	670	30

※3：請求項1の範囲外
※4：請求項7の範囲外
※5：請求項8の範囲外

【表 5】

	発泡アルミニウムの評価						リチウムイオン電池正極集電体の評価	
	3次元空孔の数 (PPI ^{*1})	骨格長さ 100 μ m あたりの骨 格孔数 (ヶ/100 μ m)	アルミニウ ムの 液滴凝固の 有無	骨格表面の Al-Ti 化合物の有 無	電気抵抗率 ($\times 10^{-6} \Omega$ m)	10%圧下お よび 5mm ϕ 巻付 試験 後の割れの 有無	活物質充填 密度 (g/cm ³)	巻付試験で活物 質が 脱落しなかつた 最小径 (mm ϕ)
実施例1	52	2.9	なし	あり	3.1	なし	4.8	2
実施例2	52	3.5	なし	あり	5.4	なし	4.7	2
実施例3	52	2.2	なし	あり	2.2	なし	4.6	1.5
実施例4	65	2.3	なし	あり	2.5	なし	4.8	2
実施例5	56	2.5	なし	あり	2.6	なし	4.2	2
実施例6	55	2.5	なし	あり	2.6	なし	4.2	1.5
実施例7	77	2.7	なし	あり	2.7	なし	4.2	2
実施例8	54	2.8	なし	あり	2.9	なし	4.3	2
実施例9	55	2.3	なし	あり	2.3	なし	4.3	2
実施例10	52	2.6	なし	あり	2.8	なし	4.2	2
実施例11	53	2.2	なし	あり	3.2	なし	4.2	2
実施例12	55	2.4	なし	あり	3.2	なし	4.3	2
実施例13	53	2.8	なし	あり	3.4	なし	4.1	2
実施例14	55	3.4	なし	あり	4.9	なし	4.1	2.5
実施例15	55	3.2	なし	あり	4.3	なし	4.2	2.5
実施例16	54	2.4	なし	あり	3.2	なし	4.2	2
比較例1	70	2	あり ^x	あり	2.9	あり ^x	—	—
比較例2	50	5.1	なし	あり	12.4 ^x	あり ^x	—	—
比較例3	51	4.6	なし	あり	11.9 ^x	あり ^x	—	—
比較例4	65	4.3	なし	あり	11.2 ^x	あり ^x	—	—
比較例5	52	1.8 ^x	なし	あり	8.9 ^x	あり ^x	—	—
比較例6	53	5.2	なし	なし	12.2 ^x	あり ^x	—	—
比較例7	51	2.6	あり ^x	あり	2.4	なし	—	—
比較例8	51	2.2	なし	あり	2.8	あり ^x	—	—
比較例9	55	1.8 ^x	なし	あり	3.1	あり ^x	—	—
従来例1	30	0	なし	なし	1.5	なし	3.8	3.5

※1:PPI:1インチ(25.4mm)当たりの孔数

【0077】

表5から判るように、実施例1～16の発泡アルミニウムは、有孔金属焼結体の骨格長さ100 μ mあたりの孔数2～4であるとともに、金属骨格間にある3次元空孔を1インチ当たり52ヶ以上有し、すなわち、1cmあたりに20ヶ以上有している。そして、発泡アルミニウムに液滴状の塊が生じることもなく、電機抵抗も低く、巻き付け試験による割れもなかった。従って、高出力化、高エネルギー密度化が要求される電池やキャパシタの正極集電体に適している。

【0078】

次に、活物質としてコバルト酸リチウム(LiCoO₂)粉末と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)と、導電材として人造黒鉛粉とを重量比で86:6:8に混合して正極剤を調製し、この正極剤に溶剤としてN-メチル-2ピロリドンを混合して正極活物質スラリーを調製した。

【0079】

次いで、この正極活物質スラリーに、実施例1～16の発泡アルミニウムおよび従来例1の発泡アルミニウムを10分間浸漬し、取り出して乾燥させた後に、圧延して厚さ0.5mmの実施例1～16のリチウムイオン電池の正極を作製した。

【 0 0 8 0 】

なお、従来例 1 の発泡アルミニウムとしては、従来技術の第 2 の方法であるスポンジウレタンを中子にした鋳型にアルミニウムを圧入する方法で製造した 3 0 P P I の発泡アルミニウムを用いた。また、これらの実施例 1 ~ 1 6 の発泡アルミニウムおよび従来例 1 の発泡アルミニウムの正極活物質の充填密度は表 5 に示した。

【 0 0 8 1 】

次いで、直径 1 mm、1 . 5 mm、2 mm、2 . 5 mm、3 mm、3 . 5 mm、4 mm、4 . 5 mm、5 mm の円柱体をそれぞれ用意して、実施例 1 ~ 1 6 および従来例 1 のリチウムイオン電池の正極を巻き付けて、活物質が剥離するか否かを目視観察し、剥離が認められなかった最小径を表 5 に示した。

10

【 0 0 8 2 】

その結果、表 5 から判るように、実施例 1 ~ 1 6 のリチウムイオン電池の正極は、直径 1 . 5 mm ~ 2 . 5 mm の円柱体に巻き付けても活物質が剥離しなかったのに対して、従来例 1 の正極は、直径 3 mm の円柱体に巻き付けた段階で活物質が剥離してしまった。さらには、実施例 1 ~ 1 6 のリチウムイオン電池の正極は、活物質の充填密度が 4 . 1 g / c m³ 以上であるのに対して、従来例 1 の正極は、活物質の充填密度が 3 . 8 4 . 1 g / c m³ と小さかった。

【 0 0 8 3 】

(他の実施例)

次に、表 3 で示した非水溶性炭化水素系有機溶剤を添加せずに混練して、同様にドクターブレード法にて剥離剤が塗布されたポリエチレンシートに引き伸ばして塗布し、乾燥させた後に、ポリエチレンシートから剥がして焼結前成形体を得、当該焼結前成形体を、ジルコニア敷粉を敷いたアルミナセッターの上に載置して、アルゴン気流雰囲気中または大気中で脱バインダーを行った後に、加熱焼成して、アルミニウム多孔質焼結体を得た。

20

【 0 0 8 4 】

そして、このアルミニウム多孔質焼結体の融点を確認するために、熱分析 (T G / D T A) を行った。また、比較例として、A l - S i 系および A l - C u 系のアルミニウム多孔質体に付いても、同様の熱分析 (T G / D T A) を行った。

【 0 0 8 5 】

図 5 は、本発明に係るアルミニウム多孔質焼結体の上記熱分析結果を示すものであり、図 6 および図 7 は、それぞれ比較例である A l - S i 系および A l - C u 系のアルミニウム多孔質体の熱分析結果を示すものである。

30

ちなみに、本実施例においては、一例としてアルミニウムに、各々同量となる 1 . 0 重量 % の T i 、 S i 、 C u 成分を配合したものをを用いた。

【 0 0 8 6 】

図 6 および図 7 に見られるように、従来の A l - S i 系および A l - C u 系のアルミニウム多孔質体においては、合金の融点を示す吸熱ピークの位置が、それぞれ 5 6 6 . 1 、 5 3 4 . 8 であるのに対して、図 5 に示す本発明に係る A l - T i 多孔質焼結体においては、6 4 4 . 6 と高融点を得られた。

【 0 0 8 7 】

したがって、本発明に係る A l - T i 多孔質焼結体によれば、耐熱性に優れ、よって互いに組成の異なるアルミニウムまたはアルミニウム合金同士をろう付け等によって接合する際に、両者間の緩衝材として用いることにより、接合の信頼性を大幅に改善し得ることが判る。

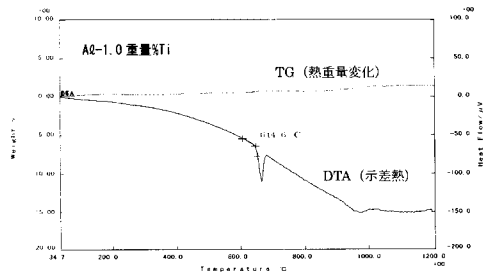
40

【 産業上の利用可能性 】

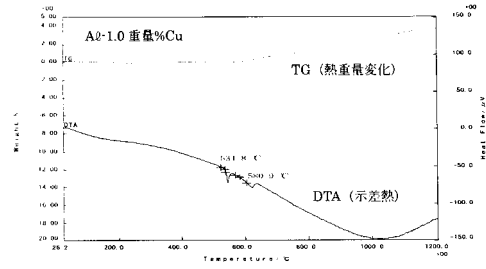
【 0 0 8 8 】

発泡アルミニウムの製造方法として利用できる他、リチウムイオン二次電池や電気二重層型キャパシタの集電体、あるいは熱膨張係数が異なるアルミニウム合金を接合する際の緩衝材の製造方法として利用できる。

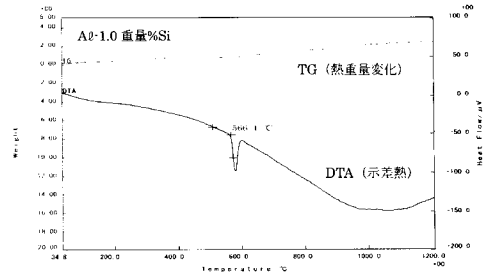
【図 5】



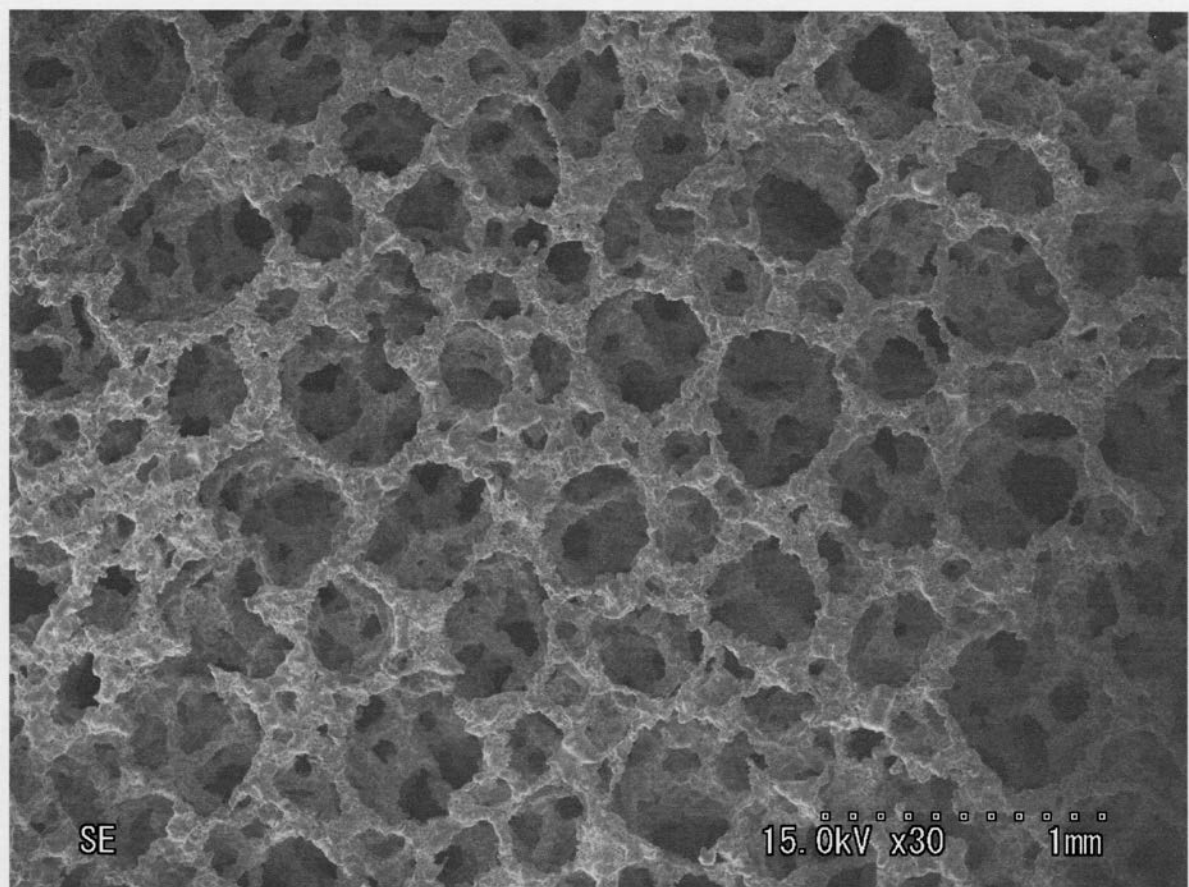
【図 7】



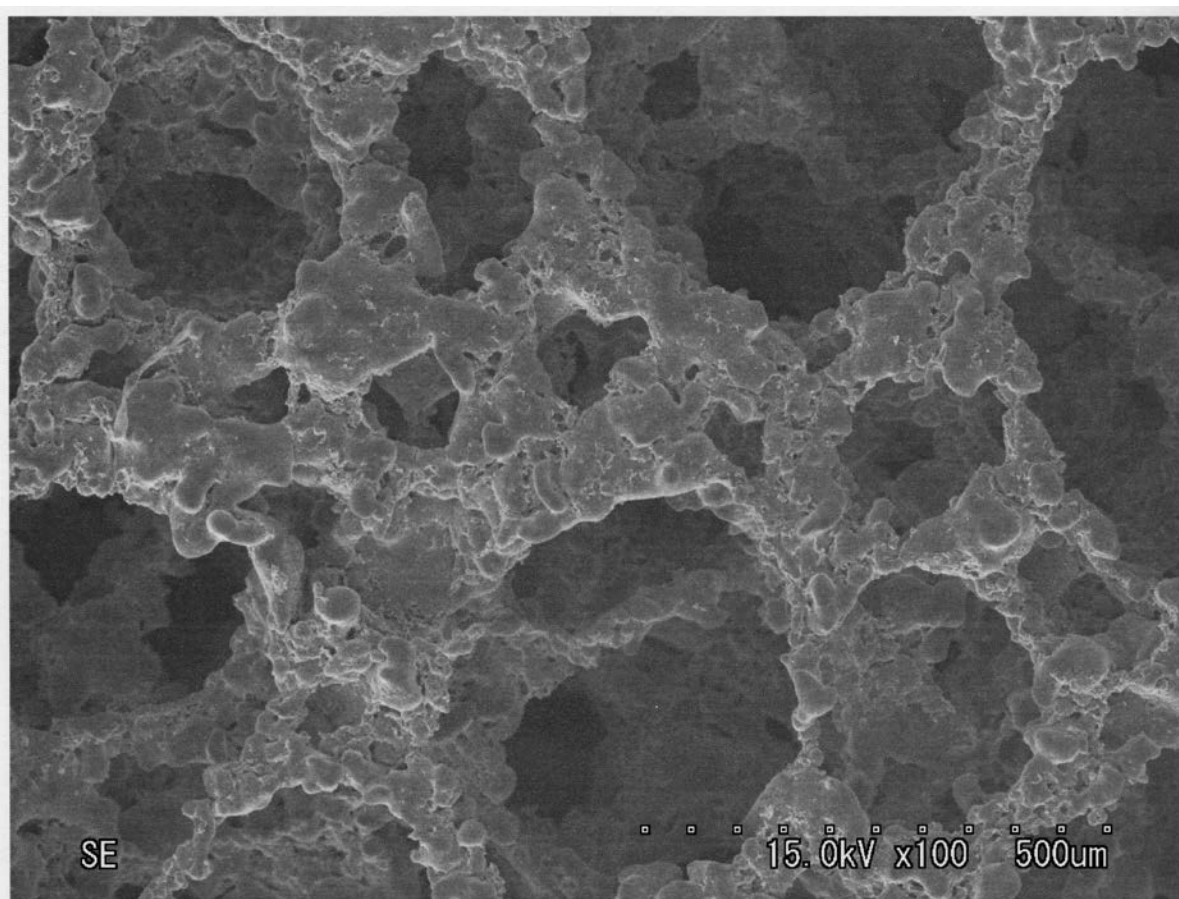
【図 6】



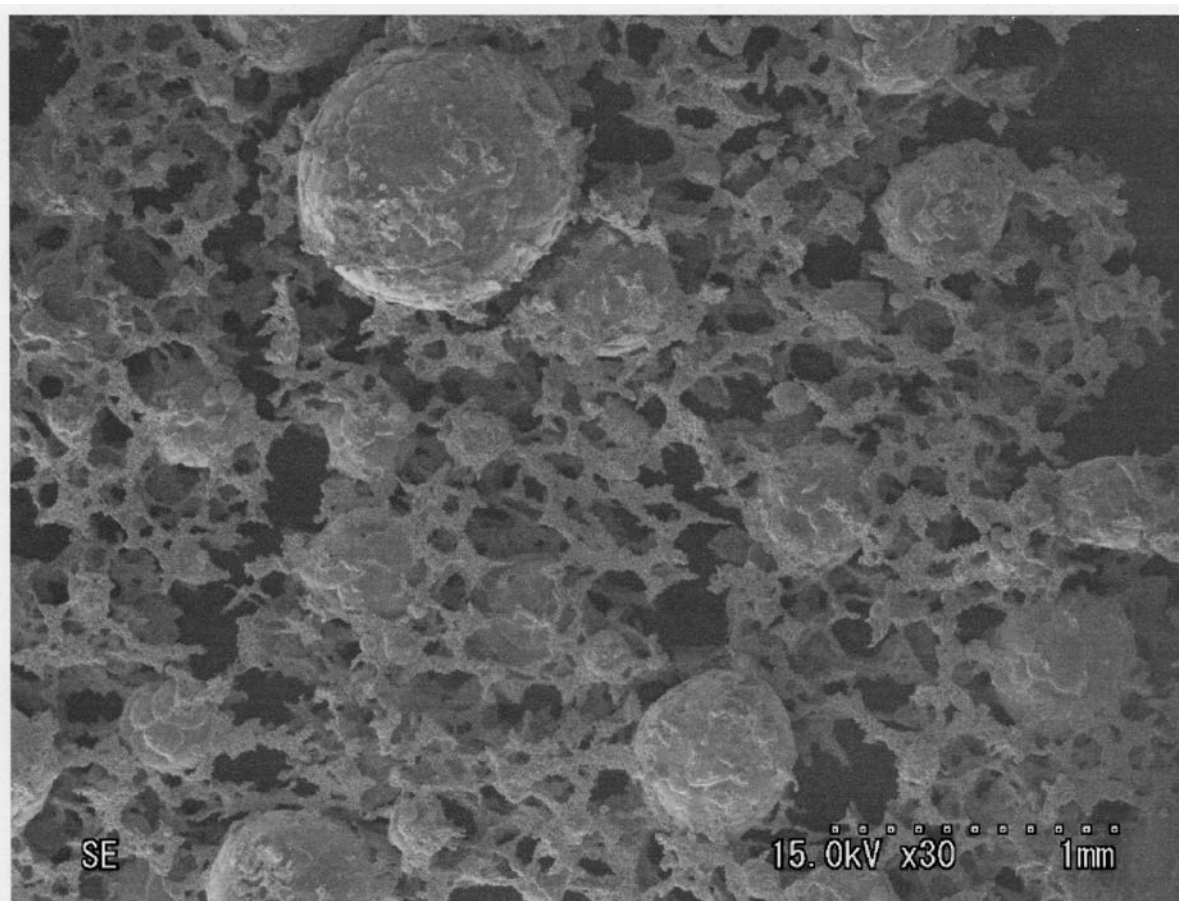
【図 1】



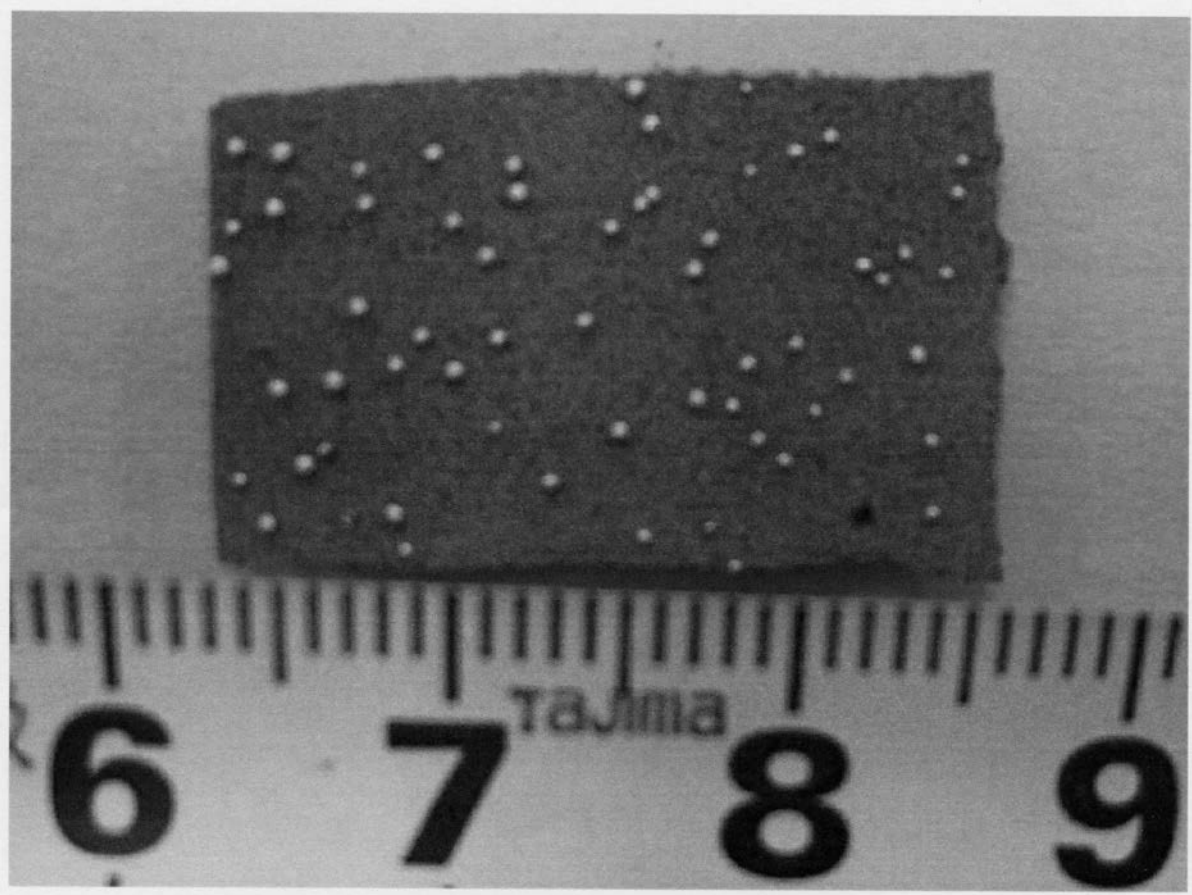
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 2 C 1/08 F

(72)発明者 織戸 賢治
埼玉県北本市下石戸上1975-2 三菱マテリアル株式会社 中央研究所 金属加工プロセス開発センター内

(72)発明者 大森 信一
埼玉県北本市下石戸下476 三菱マテリアル株式会社 非鉄材料研究所内

審査官 宮部 裕一

(56)参考文献 特開平4-231403(JP,A)
特開2005-294013(JP,A)
特開昭56-77301(JP,A)
特開平8-325661(JP,A)
特開2004-35961(JP,A)
特開2004-218035(JP,A)
特開2007-100176(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 2 2 F 3 / 1 1
B 2 2 F 1 / 0 0
C 2 2 C 1 / 0 4
C 2 2 C 1 / 0 8