



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201208188 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：100118841

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 30 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/74 (2006.01)

H01M4/66 (2006.01)

H01M10/05 (2010.01)

H01G9/048 (2006.01)

H01G9/045 (2006.01)

(30)優先權：2010/05/31 日本

JP2010-123831

2011/02/18 日本

JP2011-032902

(71)申請人：住友電氣工業股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.

(JP)

日本

富山住友電工股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC TOYAMA CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：太田進啟 OTA, NOBUHIRO (JP)；細江晃久 HOSOE, AKIHISA (JP)；真嶋正利 MAJIMA, MASATOSHI (JP)；新田耕司 NITTA, KOJI (JP)；太田肇 OTA, HAJIME (JP)；奧野一樹 OKUNO, KAZUKI (JP)；木村弘太郎 KIMURA, KOUTARO (JP)；後藤健吾 GOTO, KENGO (JP)；西村淳一 NISHIMURA, JUNICHI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：15 共 71 頁

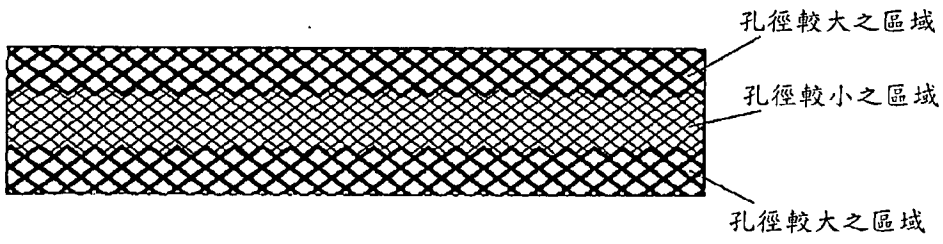
(54)名稱

三維網狀鋁多孔體、使用該鋁多孔體之電極、使用該電極之非水電解質電池及使用該電極之非水電解液電容器

POROUS MATERIAL OF ALUMINIUM HAVING THREE-DIMENSIONAL NETWORK STRUCTURE, ELECTRODE HAVING THE POROUS MATERIAL OF ALUMINIUM, NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY HAVING THE ELECTRODE, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE CAPACITOR HAVING THE ELECTRODE

(57)摘要

本發明提供一種三維網狀鋁多孔體之孔徑於厚度方向不一致之三維網狀鋁多孔體及使用該鋁多孔體之集電體、電極以及其製造方法。該三維網狀鋁多孔體係集電體用之片狀之三維網狀鋁多孔體，其特徵在於：該三維網狀鋁多孔體之孔徑於厚度方向不一致。較佳為當將上述三維網狀鋁多孔體之厚度方向之剖面以區域 1、區域 2、區域 3 之順序分割成三個區域時，區域 1 與區域 3 之平均孔徑不同於區域 2 之孔徑。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201208188 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：100118841

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 30 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/74 (2006.01)

H01M4/66 (2006.01)

H01M10/05 (2010.01)

H01G9/048 (2006.01)

H01G9/045 (2006.01)

(30)優先權：2010/05/31 日本

JP2010-123831

2011/02/18 日本

JP2011-032902

(71)申請人：住友電氣工業股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.

(JP)

日本

富山住友電工股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC TOYAMA CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：太田進啟 OTA, NOBUHIRO (JP)；細江晃久 HOSOE, AKIHISA (JP)；真嶋正利 MAJIMA, MASATOSHI (JP)；新田耕司 NITTA, KOJI (JP)；太田肇 OTA, HAJIME (JP)；奧野一樹 OKUNO, KAZUKI (JP)；木村弘太郎 KIMURA, KOUTARO (JP)；後藤健吾 GOTO, KENGO (JP)；西村淳一 NISHIMURA, JUNICHI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：15 共 71 頁

(54)名稱

三維網狀鋁多孔體、使用該鋁多孔體之電極、使用該電極之非水電解質電池及使用該電極之非水電解液電容器

POROUS MATERIAL OF ALUMINIUM HAVING THREE-DIMENSIONAL NETWORK STRUCTURE, ELECTRODE HAVING THE POROUS MATERIAL OF ALUMINIUM, NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY HAVING THE ELECTRODE, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE CAPACITOR HAVING THE ELECTRODE

(57)摘要

本發明提供一種三維網狀鋁多孔體之孔徑於厚度方向不一致之三維網狀鋁多孔體及使用該鋁多孔體之集電體、電極以及其製造方法。該三維網狀鋁多孔體係集電體用之片狀之三維網狀鋁多孔體，其特徵在於：該三維網狀鋁多孔體之孔徑於厚度方向不一致。較佳為當將上述三維網狀鋁多孔體之厚度方向之剖面以區域 1、區域 2、區域 3 之順序分割成三個區域時，區域 1 與區域 3 之平均孔徑不同於區域 2 之孔徑。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用作為非水電解質電池（鋰電池等）及使用非水電解液之電容器（以下，亦稱為「電容器」）等用之電極的三維網狀鋁多孔體。

【先前技術】

具有三維網眼結構之金屬多孔體正用於各種過濾器、觸媒載體、電池用電極等多個方面。例如，由三維網眼狀鎳多孔體（以下稱為「鎳多孔體」）構成之 Celmet（住友電氣工業（股份有限公司）製造：註冊商標）正用作為鎳氫電池或鎳鎘電池等電池之電極材料。Celmet 係具有連通氣孔之金屬多孔體，其具有氣孔率比高於金屬不織布等其他多孔體（90%以上）之特徵。Celmet 係藉由如下方式獲得：於發泡胺甲酸乙酯(urethane)等具有連通氣孔之多孔體樹脂之骨架表面形成鎳層後，進行熱處理來使發泡樹脂成形體分解，進而對鎳進行還原處理。鎳層之形成係藉由如下方式進行：於發泡樹脂成形體之骨架表面塗佈碳粉末等並進行導電化處理後，藉由電鍍而使鎳析出。

另一方面，與鎳相同，鋁亦具有導電性、耐腐蝕性、輕量等優異之特徵，於電池用途中，例如使用將鈷酸鋰等活性物質塗佈於鋁箔之表面而成者作為鋰電池之正極。而且，為了提昇正極之容量，考慮使用增大了鋁之表面積之三維網眼狀鋁多孔體（以下稱為「鋁多孔體」），且於鋁內部亦填充活性物質。其原因在於：若如此，則即便使電極

變厚，亦可利用活性物質，每單位面積之活性物質利用率得到提昇。

鋁多孔體之製造方法，於專利文獻 1 中記載有如下方法：藉由電弧離子鍍法對具有內部連通空間之三維網狀之塑膠基體實施鋁之蒸鍍處理，形成 $2\sim 20\mu\text{m}$ 之金屬鋁層。

根據該方法，可獲得 $2\sim 20\mu\text{m}$ 之厚度之鋁多孔體，但因藉由氣相法而獲得，故難以大面積地製造，且因基體之厚度或氣孔率而難以形成均勻之層至內部。又，存在鋁層之形成速度較慢、因設備昂貴等而導致製造成本增大等問題點。進而，於形成厚膜之情形時，有可能於膜上產生龜裂、或者產生鋁之脫落。

又，於專利文獻 2 中記載有如下方法：於具有三維網眼狀結構之發泡樹脂成形體之骨架形成在鋁之熔點以下形成共晶合金之金屬（銅等）的皮膜後，塗佈鋁膏，然後於非氧化性環境下以 550°C 以上、 750°C 以下之溫度進行熱處理，藉此進行有機成分（發泡樹脂）之消除及鋁粉末之燒結，從而獲得鋁多孔體。

但是，根據該方法，出現與鋁形成共晶合金之層，而無法形成純度較高之鋁層。

作為其他方法，考慮對具有三維網眼狀結構之發泡樹脂成形體實施鍍鋁。雖然鋁之電鍍方法本身已廣為人知，但鍍鋁因鋁對於氧之親和力較大，且電位低於氫，故難以於水溶液系之鍍敷浴中進行電鍍。因此，自先前以來一直在研究於非水溶液系之鍍敷浴中進行鋁之電鍍。例如，以

金屬表面之抗氧化等為目的而鍍鋁之技術，於專利文獻 3 中揭示有如下之鋁之電鍍方法，該方法之特徵在於：將使鹵化鎘與鹵化鋁混合熔融而成之低熔點組成物用作鍍敷浴，一面將浴中之水分量維持於 2wt% 以下一面使鋁析出至陰極。

但是，關於鋁之電鍍，僅能實現對於金屬表面之鍍敷，對於樹脂成形體表面之電鍍，尤其於具有三維網眼結構之樹脂多孔體之表面進行電鍍的方法仍未知。

[專利文獻 1] 日本專利第 3413662 號公報

[專利文獻 2] 日本特開平 8-170126 號公報

[專利文獻 3] 日本專利第 3202072 號公報

[專利文獻 4] 日本特開昭 56-86459 號公報

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種用於自鋁多孔體工業化地製造電極之實用化技術，具體而言，本發明之目的在於提供一種三維網狀鋁多孔體之孔徑於厚度方向不一致之三維網狀鋁多孔體及使用該鋁多孔體之集電體、電極以及其製造方法。

本發明人等對在具有三維網眼結構之胺甲酸乙酯樹脂多孔質體之表面實施鋁之電鍍的方法進行了潛心研究，結果發現於至少表面被導電化之胺甲酸乙酯樹脂多孔質體，藉由在熔融鹽浴中鍍鋁而可實現鍍敷，從而完成鋁多孔體之製造方法。根據該製造方法，可獲得具有胺甲酸乙酯樹脂多孔質體作為骨架之芯之鋁構造體。根據各種過濾器或

觸媒載體等用途，可直接用作樹脂與金屬之複合體，但當因使用環境之限制等而用作無樹脂之金屬構造體時，必需去除樹脂來形成鋁多孔體。

去除樹脂可藉由利用有機溶劑、熔融鹽、或超臨界水之分解（溶解），加熱分解等任意方法而進行。

此處，高溫下之加熱分解等方法較簡便，但伴隨有鋁之氧化。鋁與鎳等不同，若一旦氧化，則難以進行還原處理，因此於例如用作電池等之電極材料之情形時，導電性會因氧化而喪失，故而無法使用。因此，本發明人等完成了下述方法，以作為用不產生鋁之氧化之方式去除樹脂的方法，該方法係：於將多孔質樹脂成形體之表面形成鋁層而成之鋁構造體浸漬於熔融鹽中之狀態下，一面對該鋁層施加負電位，一面加熱至鋁之熔點以下之溫度來使多孔質樹脂成形體熱分解而將其去除，藉此製造鋁多孔體。

然而，為了將以上述方式所獲得之鋁多孔體用作電極，必需針對鋁多孔體，以如圖 1 所示之製程，將導線安裝於鋁多孔體上而形成集電體，並於該作為集電體之鋁多孔體填充活性物質，然後實施壓縮、切斷等處理，但用於自鋁多孔體工業化地製造非水電解質電池及使用非水電解液之電容器等之電極的實用化技術依然未知。

本發明之構成如下。

(1) 一種三維網狀鋁多孔體，其係集電體用之片狀三維網狀鋁多孔體，該三維網狀鋁多孔體之孔徑於厚度方向不一致。

(2) 如上述(1)之三維網狀鋁多孔體，其中，當將上述三維網狀鋁多孔體之厚度方向之剖面以區域1、區域2、區域3之順序分割成三個區域時，區域1之孔徑與區域3之孔徑的平均孔徑不同於與區域2之孔徑。

(3) 如上述(2)之三維網狀鋁多孔體，其中，上述區域1之孔徑與上述區域3之孔徑之平均孔徑對於上述區域2之孔徑的比為1.1以上。

(4) 如上述(2)之三維網狀鋁多孔體，其中，上述區域1之孔徑與上述區域3之孔徑之平均孔徑對於上述區域2之孔徑的比為0.9以下。

(5) 如上述(1)之三維網狀鋁多孔體，其中，當將上述三維網狀鋁多孔體之厚度方向之剖面分割成區域4、區域5之兩個區域時，區域4之孔徑對於區域5之孔徑的比為1.1以上。

(6) 如上述(1)之三維網狀鋁多孔體，係將三片鋁多孔體A、B、C以此順序積層於厚度方向並一體化而成，
鋁多孔體A之孔徑與鋁多孔體C之孔徑之平均孔徑對於鋁多孔體B之孔徑的比為1.1以上。

(7) 如上述(1)之三維網狀鋁多孔體，係將三片鋁多孔體D、E、F以此順序積層於厚度方向一體化而成，
鋁多孔體D之孔徑與鋁多孔體F之孔徑之平均孔徑對於鋁多孔體E之孔徑的比為0.9以下。

(8) 如上述(1)之三維網狀鋁多孔體，其係將兩片鋁多孔體G、H以此順序積層於厚度方向一體化而成，

鋁多孔體 G 之孔徑對於鋁多孔體 H 之孔徑的比為 1.1 以上。

(9) 如上述 (1) 之三維網狀鋁多孔體，其中，上述三維網狀鋁多孔體之表面之含氧量為 3.1 質量% 以下。

(10) 如上述 (1) 之三維網狀鋁多孔體，其中，當於上述三維網狀鋁多孔體之厚度方向，分成孔徑較大之大孔徑區域與孔徑小於該大孔徑區域之小孔徑區域時，上述大孔徑區域之孔徑為 $300\ \mu\text{m}$ 以上、 $600\ \mu\text{m}$ 以下。

(11) 如上述 (1) 之三維網狀鋁多孔體，其中，當於上述三維網狀鋁多孔體之厚度方向，分成孔徑較大之大孔徑區域與孔徑小於該大孔徑區域之小孔徑區域時，上述小孔徑區域之孔徑為 $50\ \mu\text{m}$ 以上、 $300\ \mu\text{m}$ 以下。

(12) 如上述 (1) 之三維網狀鋁多孔體，其中，當於上述三維網狀鋁多孔體之厚度方向，分成孔徑較大之大孔徑區域與孔徑小於該大孔徑區域之小孔徑區域時，上述小孔徑區域之厚度未達 $750\ \mu\text{m}$ 。

(13) 一種電極，其使用有上述 (1) 至 (12) 中任一項之三維網狀鋁多孔體。

(14) 一種非水電解質電池，其使用有上述 (13) 之電極。

(15) 一種使用非水電解液之電容器，其使用有上述 (13) 之電極。

本發明之三維網狀鋁多孔體可用於連續地生產電極材料之製程，並可使工業生產之成本下降。

又，本發明之三維網狀鋁多孔體於用作電極之基材之情形時，可提昇電極之厚度方向中心部分之集電性，並可提昇活性物質之內部利用率。又，可提昇活性物質之保持性，並可提昇電池壽命。又，可提昇電極之捲繞性。

【實施方式】

本發明之三維網狀鋁多孔體係集電體用之片狀之三維網狀鋁多孔體，其特徵在於：該三維網狀鋁多孔體之孔徑於厚度方向不一致。又，於本發明中，較佳為當將三維網狀鋁多孔體之厚度方向之剖面以區域 1、區域 2、區域 3 之順序分割成三個區域時，區域 1 與區域 3 之孔徑之平均孔徑不同於區域 2 之孔徑。

於本發明中，鋁多孔體之厚度方向之剖面之各區域的孔徑（氣孔徑）之比能夠以如下方式進行測定。

首先，於三維網狀鋁多孔體之開口部分填充樹脂。填充之樹脂例如可列舉：環氧樹脂、丙烯酸樹脂、聚酯樹脂。若樹脂固化，則藉由研磨來使剖面顯現，利用顯微鏡觀察該剖面並拍攝照片。繼而，於鋁多孔體之厚度方向將該照片分割成三個區域，且分別依次規定為區域 1、區域 2、區域 3。然後，算出該照片中之各個區域中所包含之骨架之根數（即，鋁部分之數量）的合計。於不同之剖面中將該測定實施 5 次，算出其平均值。

由於該骨架之根數之倒數與孔徑成比例，因此於本發明中利用該骨架之根數之倒數來進行討論。

如上所述，本發明之三維網狀鋁多孔體係以孔徑（氣

孔徑)於厚度方向不一致為特徵，此種構成之三維網狀鋁多孔體，例如可考慮如以下之[1]~[3]之形態。

[1]如圖 2 所示，為減小片狀之鋁多孔體之內側部分(中心部分)之孔徑，增大外側表面部分(表面與背面)之孔徑的形態。

[2]如圖 3 所示，為減小片狀之鋁多孔體之外側表面部分(表面與背面)之孔徑，增大內側部分(中心部分)之孔徑的形態。

[3]如圖 4 所示，為使片狀之鋁多孔體之厚度方向的一側之一半部分之孔徑小於另一側之一半部分之孔徑的形態。

以下，對上述[1]~[3]之構成之具體內容與效果分別加以說明。

— 關於上述[1]之形態 —

若將鋁多孔體用作非水電解質電池(鋰電池等)及使用非水電解液之電容器等之電極的基材，則於多孔體中之孔徑較小之部分，活性物質與骨架之距離變近。因此，若將如圖 2 所示之上述[1]之形態之三維網狀鋁多孔體用作電極的基材，則可提供一種厚度方向中心部分之集電性及活性物質利用率得到提昇，且輸出特性優異之電極。

因此，本發明之三維網狀鋁多孔體較佳為上述區域 1 與上述區域 3 之孔徑之平均孔徑對於上述區域 2 之孔徑的比為 1.1 以上，更佳為 1.5 以上。若區域 1、3 之平均孔徑與區域 2 之孔徑的比未達 1.1，則難以獲得如上所述之厚度

方向中心部分之集電性提昇、活性物質之利用率提昇的效果。

如上所述，利用各區域之顯微鏡照片來測定骨架之根數，並求出其倒數，藉由該等數值之比來計算該孔徑之比。即，只要算出區域 1 之骨架根數之倒數值（以下，亦簡稱為倒數值）與區域 3 之倒數值的平均值，然後除以區域 2 之倒數值即可。

如此，當製作區域 1 與 3 之孔徑之平均孔徑對於區域 2 之孔徑的比為 1.1 以上之鋁多孔體時，可藉由在後述之鋁多孔體之製造步驟中，使用如下之聚胺甲酸乙酯發泡體來製作。即，於聚胺甲酸乙酯之發泡步驟中，當使該發泡原料在片狀之模具中連續地發泡時，將模具之上下表面加熱至 50°C 以上，藉此促進片材上下表面之孔之成長，從而獲得於厚度方向具有所期望之孔徑分佈之胺甲酸乙酯片材。對此種胺甲酸乙酯片材鍍鋁，然後去除胺甲酸乙酯，藉此可獲得區域 1 與 3 之孔徑之平均孔徑對於區域 2 之孔徑的比為 1.1 以上之鋁多孔體。

又，藉由使孔徑不同之鋁多孔體積層，亦可取得相同之效果。即，較佳為本發明之三維網狀鋁多孔體係將三片鋁多孔體 A、B、C 以此順序積層於厚度方向一體化而成，且鋁多孔體 A 與 C 之平均孔徑對於鋁多孔體 B 之孔徑的比為 1.1 以上。

具體而言，如圖 5 所示，準備孔徑較小之鋁多孔體與孔徑較大之鋁多孔體之兩種鋁多孔體。然後，以藉由兩片

孔徑較大之鋁多孔體 A、C 夾持孔徑較小之鋁多孔體 B 的方式進行積層，並使該等一體化。藉此，可製作外側表面層部分（表面與背面）之孔徑較大，內側部分（中心層部分）之孔徑反而較小之三維網狀鋁多孔體。又，藉由將多片鋁多孔體積層並一體化，可使三維網狀鋁多孔體之厚度比先前更厚。

又，藉由以使鋁多孔體 A 之孔徑與鋁多孔體 C 之孔徑之平均孔徑對於鋁多孔體 B 之孔徑的比變成 1.1 以上之方式選擇鋁多孔體 A~C，如上所述，可提昇所獲得之鋁多孔體之厚度方向中心部分的集電性，進而可提昇活性物質之利用率。又，鋁多孔體 A、C 之平均孔徑與鋁多孔體 B 之孔徑之比更佳為 1.5 以上。

再者，使經積層之鋁多孔體 A~C 一體化之方法並無特別限定，例如，可於對經積層之鋁多孔體片材加壓之狀態下，昇溫至鋁之熔點附近為止，藉此使互相接觸之骨架彼此熔接而一體化。此外，亦可使用例如點焊等焊接使經積層之鋁多孔體之面彼此接合而一體化。

— 關於上述 [2] 之形態 —

當將鋁多孔體用作非水電解質電池（鋰電池等）及使用非水電解液之電容器等之電極的基材時，如上所述，於孔徑較小之部分，活性物質與骨架之距離較近，因此可提昇集電性及活性物質之利用率。又，一般而言，與孔徑較大之部分相比，孔徑較小之部分具有所填充之活性物質不易脫落之效果。進而，藉由經過圖 1 所示之電極之製作步

驟之 F 步驟（壓縮步驟），於孔徑較小之部分，活性物質與骨架更牢固地密接，因此活性物質之保持性得到提昇。

因此，若將如圖 3 所示之上述 [2] 之形態之三維網狀鋁多孔體用作電極的基材，則於鋁多孔體之外側表面部分，活性物質與骨架牢固地密接，故而可獲得活性物質之保持性變佳之效果。即，由於防止活性物質之脫落，因此電池之壽命得到提昇，又，輸出特性得到提昇。

因此，本發明之三維網狀鋁多孔體較佳為上述區域 1 之孔徑與上述區域 3 之孔徑之平均孔徑對於上述區域 2 中之孔徑的比為 0.9 以下，更佳為 0.7 以下。於區域 1、3 之平均孔徑對於區域 2 之孔徑之比超過 0.9 的情形時，難以獲得如上所述之活性物質之保持性變佳之效果。

如上所述，利用各區域之顯微鏡照片來求出骨架之根數的倒數，藉由該等數值之比來計算該孔徑之比。即，只要算出區域 1 之倒數值與區域 3 之倒數值的平均值，然後除以區域 2 之倒數值即可。

如此，區域 1 之孔徑與區域 3 之孔徑之平均孔徑對於區域 2 之孔徑的比為 0.9 以下之鋁多孔體可藉由在後述之鋁多孔體之製造步驟中，使用如下之聚胺甲酸乙酯發泡體來製作。即，於聚胺甲酸乙酯之發泡步驟中，當使該發泡原料在片狀之模具中連續地發泡時，將模具之上下表面冷卻至 5°C 以下，藉此抑制片材上下表面之孔之成長，從而獲得於厚度方向上具有所期望之孔徑分佈之胺甲酸乙酯片材。對此種胺甲酸乙酯片材鍍鋁，然後去除胺甲酸乙酯，藉此

可獲得區域 1 之孔徑與區域 3 之孔徑之平均孔徑對於區域 2 之孔徑的比為 0.9 以下之鋁多孔體。

又，與上述之情形相同，積層孔徑不同之鋁多孔體亦有效。即，較佳為本發明之三維網狀鋁多孔體係將三片鋁多孔體 D、E、F 以此順序積層於厚度方向一體化而成，且鋁多孔體 D 與 F 之平均孔徑對於鋁多孔體 E 之孔徑的比為 0.9 以下。

於此情形時，以藉由兩片孔徑較小之鋁多孔體 D、F 夾持孔徑較大之鋁多孔體 E 的方式進行積層，並使其一體化。藉此，可製作外側表面層部分（表面與背面）之孔徑較小，內側部分（中心層部分）之孔徑反而較大之三維網狀鋁多孔體。又，藉由將多片鋁多孔體積層並一體化，可使三維網狀鋁多孔體之厚度比先前更厚。

又，藉由以使鋁多孔體 D 之孔徑與鋁多孔體 F 之孔徑之平均孔徑對於鋁多孔體 E 之孔徑的比變成 0.9 以下之方式選擇鋁多孔體 D~F，如上所述，可提昇所獲得之鋁多孔體之活性物質之利用率，並可提昇電池壽命。又，鋁多孔體 D、F 之平均孔徑與鋁多孔體 E 之孔徑之比更佳為 0.7 以下。

再者，使經積層之鋁多孔體 D~F 一體化之方法並無特別限定，例如，可於對經積層之鋁多孔體片材加壓之狀態下，昇溫至鋁之熔點附近為止，藉此使互相接觸之骨架彼此熔接而一體化。此外，亦可使用例如點焊等焊接使經積層之鋁多孔體之面彼此接合而一體化。

— 關於上述 [3] 之形態 —

若將片狀之鋁多孔體彎曲加工成例如圓筒狀，則於已彎曲時，成為圓筒之外側之表面部分附近被拉伸，相反地，成為內側之表面部分附近被施加壓縮力。因此，若對作為鋁多孔體之如圖 4 所示之：於已彎曲時成為外側之部分之孔徑被調整得較大，成為內側之部分之孔徑被調整得較小的鋁多孔體進行彎曲加工，則彎曲加工變得易於進行，且電極之捲繞性得到提昇。即，通常，位於極板之外側之骨架的一部分容易因彎曲加工而斷裂，若斷裂，則會刺破分隔件而成為短路之原因。因此，若對在已彎曲時成為外側之部分之孔徑被調整得較大，成為內側之部分之孔徑被調整得較小的鋁多孔體進行彎曲加工，則孔徑較大之外側之部分的骨架變形至斷裂為止之位移量較大，相應地骨架不易斷裂，其結果，彎曲加工變得易於進行，且電極之捲繞性得到提昇。

本發明之三維網狀鋁多孔體較佳為當將三維網狀鋁多孔體之厚度方向之剖面分割成區域 4、區域 5 之兩個區域時，區域 4 之孔徑對於區域 5 之孔徑的比為 1.1 以上，更佳為 1.5 以上。若區域 4 與區域 5 之孔徑之比未達 1.1，則難以獲得如上所述之捲繞性優異的效果。

如此，當製作區域 4 之孔徑對於區域 5 之孔徑的比為 1.1 以上之鋁多孔體時，可藉由在後述之鋁多孔體之製造步驟中，使用如下之聚胺甲酸乙酯發泡體來製作。即，於聚胺甲酸乙酯之發泡步驟中，當使該發泡原料在片狀之模具中連續地發泡時，將模具之上面加熱至 50°C 以上、或者將

下面冷卻至 5°C 以下，藉此促進片材上面之孔之成長，並抑制下面之孔之成長，從而獲得於厚度方向具有所期望之孔徑分佈之胺甲酸乙酯片材。對此種胺甲酸乙酯片材鍍鋁，然後去除胺甲酸乙酯，藉此可獲得區域 4 之孔徑對於區域 5 之孔徑的比為 1.1 以上之鋁多孔體。

又，與上述之情形相同，積層孔徑不同之鋁多孔體亦有效。即，較佳為本發明之三維網狀鋁多孔體係將兩片鋁多孔體 G、H 以此順序積層於厚度方向一體化而成，且鋁多孔體 G 之孔徑對於鋁多孔體 H 之孔徑的比為 1.1 以上。

藉由使孔徑較小之鋁多孔體 H 與孔徑較大之鋁多孔體 G 積層並一體化，可製作鋁多孔體之孔徑於厚度方向不一致之三維網狀鋁多孔體。又，藉由將多片鋁多孔體積層並一體化，可使三維網狀鋁多孔體之厚度比先前更厚。

藉由以使鋁多孔體 G 之孔徑對於鋁多孔體 H 之孔徑的比變成 1.1 以上之方式選擇鋁多孔體 G、H，如上所述，可獲得彎曲加工性優異之鋁多孔體。鋁多孔體 G 之孔徑對於鋁多孔體 H 之孔徑的比更佳為 1.5 以上。

再者，使經積層之鋁多孔體 G、H 一體化之方法並無特別限定，例如，可於對經積層之鋁多孔體片材加壓之狀態下，昇溫至鋁之熔點附近為止，藉此使互相接觸之骨架彼此熔接而一體化。此外，亦可使用例如點焊等焊接使經積層之鋁多孔體之面彼此接合而一體化。

本發明之三維網狀鋁多孔體如上述 [1]~[3] 之形態般，於厚度方向具有孔徑較大之大孔徑區域與孔徑小於該大孔

徑區域之小孔徑區域。例如，上述[1]之形態中之區域 1、3 及外側表面層部分（源自鋁多孔體 A、C 之部分），以及上述[2]之形態中之區域 2 及內側部分（源自鋁多孔體 E 之部分），以及上述[3]之形態中之區域 4 及源自鋁多孔體 G 之部分分別為大孔徑區域。另一方面，例如，上述[1]之形態中之區域 2 及內側部分（源自鋁多孔體 B 之部分），以及上述[2]之形態中之區域 1、3 及外側表面層部分（源自鋁多孔體 D、F 之部分），以及上述[3]之形態中之區域 5 及源自鋁多孔體 H 之部分分別為小孔徑區域。

此處，本發明之三維網狀鋁多孔體較佳為當分成孔徑較大之大孔徑區域與孔徑小於該大孔徑區域之小孔徑區域時，大孔徑區域之孔徑為 $300\ \mu\text{m}$ 以上、 $600\ \mu\text{m}$ 以下。藉此，易於確保例如活性物質之填充性或有機電解液之滲透性等。另一方面，本發明之三維網狀鋁多孔體較佳為上述小孔徑區域之孔徑為 $50\ \mu\text{m}$ 以上、 $300\ \mu\text{m}$ 以下。藉此，易於獲得例如活性物質利用率之改善效果。更佳為大孔徑區域之孔徑為 $300\ \mu\text{m}$ 以上、 $600\ \mu\text{m}$ 以下，且小孔徑區域之孔徑為 $50\ \mu\text{m}$ 以上、 $300\ \mu\text{m}$ 以下。又，大孔徑區域之孔徑較佳為 $400\ \mu\text{m}$ 以上、 $500\ \mu\text{m}$ 以下，小孔徑區域之孔徑較佳為 $100\ \mu\text{m}$ 以上、 $200\ \mu\text{m}$ 以下。

進而，本發明之三維網狀鋁多孔體較佳為上述小孔徑區域之厚度未達 $750\ \mu\text{m}$ 。一般認為若使小孔徑區域過厚，則小孔徑區域中之活性物質之填充性或有機電解液之滲透性等會惡化。因此，可列舉將小孔徑區域之厚度設定為例

如未達 $750\ \mu\text{m}$ 。又，可列舉將鋁多孔體整體之厚度設定為例如 $800\ \mu\text{m}$ 以上。其中，此處之厚度係於鋁多孔體中填充有活性物質後之值，即便於進一步對其進行加壓成形之情形時，亦為加壓成形前之值。

以下，對製造本發明之三維網狀鋁多孔體之方法進行描述。以下，以將鍍鋁法用作於胺甲酸乙酯樹脂多孔體之表面形成鋁膜之方法之例為代表例，適當地參照圖來進行說明。於以下所參照之圖式中標註相同之編號的部分係相同或相當之部分。再者，本發明並不限定於此，其意圖包括由專利申請之範圍所揭示，與專利申請之範圍同等之含義及範圍內之所有變更。

(鋁構造體之製造步驟)

圖 6 係表示鋁構造體之製造步驟之流程圖。又，圖 7 係示意性地表示對應於流程圖將樹脂多孔體作為芯材來形成鍍鋁膜之情況之圖。參照兩圖來說明製造步驟整體之流程。首先，進行基體樹脂多孔體之準備 101。圖 7(a) 係將作為基體樹脂多孔體之例之具有連通氣孔的樹脂多孔體之表面放大顯示之放大示意圖。將樹脂多孔體 1 作為骨架且形成有氣孔。其次，進行樹脂多孔體表面之導電化 102。藉由該步驟，如圖 7(b) 所示於樹脂多孔體 1 之表面薄薄地形成導電體之導電層 2。

繼而，進行熔融鹽中之鍍鋁 103，於形成有導電層之樹脂多孔體之表面形成鍍鋁層 3(圖 7(c))。藉此，可獲得將基體樹脂多孔體作為基材且表面形成有鍍鋁層 3 之鋁構造

體。對基體樹脂多孔體進行基體樹脂多孔體之去除 104。

分解發泡樹脂多孔體 1 等而將其消除，藉此可獲得僅金屬層殘留之鋁構造體（多孔體）（圖 7（d））。以下，依序對各步驟進行說明。

（多孔質樹脂成形體之準備）

準備具有三維網眼結構且具有連通氣孔之多孔質樹脂成形體。多孔質樹脂成形體之素材可選擇任意之樹脂。可例示聚胺甲酸乙酯、三聚氰胺、聚丙烯、聚乙烯等發泡樹脂成形體作為素材。雖然表述為發泡樹脂成形體，但只要係具有連續之氣孔（連通氣孔）者，則可選擇任意形狀之樹脂成形體。例如將纖維狀之樹脂加以纏繞而具有如不織布之形狀者亦可代替發泡樹脂成形體來使用。較佳為將發泡樹脂成形體之氣孔率設定成 80%~98%，將氣孔徑（孔徑）設定成 $50\ \mu\text{m}$ ~ $500\ \mu\text{m}$ 。發泡胺甲酸乙酯及發泡三聚氰胺之氣孔率較高，又，具有氣孔之連通性且熱分解性亦優異，因此可較佳地用作發泡樹脂成形體。

發泡胺甲酸乙酯就氣孔之均一性或獲取之容易性等觀點而言較佳，且發泡胺甲酸乙酯就可獲得氣孔徑較小者之觀點而言較佳。

多孔質樹脂成形體中存在發泡體製造過程中之製泡劑或未反應單體等殘留物之情況較多，為了其後之步驟，較佳為進行清洗處理。作為多孔質樹脂成形體之例，將發泡胺甲酸乙酯進行作為前處理的清洗處理而成者示於圖 8。樹脂成形體作為骨架而三維地構成網眼，藉此構成整體連續

之氣孔。發泡胺甲酸乙酯之骨架在與其延伸方向垂直之剖面呈大致三角形狀。此處，氣孔率係由下式來定義。

$$\text{氣孔率} = (1 - (\text{多孔質材之質量}[\text{g}] / (\text{多孔質材之體積}[\text{cm}^3] \times \text{素材密度}))) \times 100[\%]$$

又，關於氣孔徑（孔徑），利用顯微鏡照片等將樹脂成形體表面放大，並將每 1 吋（25.4mm）之氣孔數作為孔數進行計數，以平均孔徑 = 25.4mm / 孔數來求出平均值。

（樹脂多孔體表面之導電化）

為了進行電解電鍍，預先對發泡樹脂之表面進行導電化處理。只要係可於樹脂多孔體之表面設置具有導電性之層之處理，則並無特別限制，可選擇鎳等導電性金屬之無電解電鍍、鋁等之蒸鍍及濺鍍、或者含有碳等導電性粒子之導電性塗料之塗佈等任意方法。

（於樹脂多孔體表面形成鋁層）

於樹脂多孔體之表面形成鋁層之方法，可列舉：(i) 氣相法（真空蒸鍍法、濺鍍法、雷射剝蝕法等）、(ii) 鍍敷法、(iii) 膏塗佈法等。其中，適合於量產之方法，較佳為使用熔融鹽電鍍法。以下，對熔融鹽電鍍法加以詳述。

— 熔融鹽電鍍 —

於熔融鹽中進行電解電鍍，從而於樹脂多孔體表面形成鍍鋁層。

藉由於熔融鹽浴中進行鍍鋁，特別可如具有三維網眼結構之樹脂多孔體般，於複雜之骨架結構之表面均勻地形成較厚的鋁層。

將表面被導電化之樹脂多孔體作為陰極，將鋁作為陽極，並於熔融鹽中施加直流電流。

又，熔融鹽可使用：有機系鹵化物與鹵化鋁之共晶鹽之有機熔融鹽、鹼金屬之鹵化物與鹵化鋁之共晶鹽的無機熔融鹽。若使用於相對低溫下熔融之有機熔融鹽浴，則可不使作為基材之樹脂多孔體分解而進行鍍敷，故較佳。有機系鹵化物可使用咪唑鎘鹽、吡啶鎘鹽等，具體而言，較佳為氯化 1-乙基-3-甲基咪唑鎘 (EMIC)、氯化丁基吡啶鎘 (BPC)。

若水分或氧混入至熔融鹽中，則熔融鹽會劣化，因此鍍敷較佳為於氮氣、氬氣等惰性氣體環境下，且於經密閉之環境下進行。

熔融鹽浴較佳為含有氮氣之熔融鹽浴，其中，可較佳地使用咪唑鎘鹽浴。於使用在高溫下熔融之鹽作為熔融鹽之情形時，樹脂於熔融鹽中溶解或分解較鍍敷層之成長更快，而無法於樹脂多孔體表面形成鍍敷層。咪唑鎘鹽浴即便於相較低溫下，亦可使用而不會對樹脂造成影響。咪唑鎘鹽可較佳地使用包含於 1、3 位具有烷基之咪唑鎘陽離子之鹽，尤其，氯化鋁-氯化 1-乙基-3-甲基咪唑鎘 (AlCl_3 -EMIC) 系熔融鹽因穩定性高且不易分解，故可最佳地使用。可進行對於發泡胺甲酸乙酯樹脂或發泡三聚氰胺樹脂等之鍍敷，熔融鹽浴之溫度為 10°C 至 100°C ，較佳為 25°C 至 45°C 。溫度越低，可進行鍍敷之電流密度範圍越狹小，對於多孔體表面整體之鍍敷越難。於超過 100°C 之高溫下，

容易產生基材樹脂之形狀受損之不良情況。

報告有於 AlCl_3 -EMIC 添加二甲苯、苯、甲苯、1,10-啡啉等添加劑。本發明人等發現尤其當於具備三維網狀結構之樹脂多孔體上實施鍍鋁時，藉由 1,10-啡啉之添加而可獲得對於鋁多孔體之形成所特有之效果。即，可獲得形成多孔體之鋁骨架不易斷裂之第 1 特徵、以及可實現多孔體之表面部與內部之鍍敷厚度之差較小且均勻之鍍敷的第 2 特徵。

藉由以上之不易斷裂、電鍍厚度於內外均勻這兩個特徵而於壓製已完成之鋁多孔體之情形等時，可獲得骨架整體不易斷裂且被均等地壓製之多孔體。於將鋁多孔體用作電池等之電極材料之情形時，將電極活性物質填充至電極並藉由壓製來提昇密度，於活性物質之填充步驟或壓製時骨架不易斷裂，因此於此種用途中極其有效。

根據如上所述，較佳為於熔融鹽浴中添加有機溶劑，尤其可較佳地使用 1,10-啡啉。對於電鍍浴之添加量較佳為 $0.25 \sim 7\text{g/L}$ 。若為 0.25g/L 以下，則係缺乏平滑性之鍍敷且較脆，又，難以獲得減小表層與內部之厚度差之效果。又，若為 7g/L 以上，則鍍敷效率下降且難以獲得特定之鍍敷厚度。

圖 9 係示意性地表示用於對上述帶狀樹脂連續地進行鍍鋁處理之裝置之構成的圖。表示將表面被導電化之帶狀樹脂 22 自圖之左側傳送至右側之構成。第 1 鍍敷槽 21a 係由圓筒狀電極 24 與設置在容器內壁之由鋁構成之陽極 25、

以及鍍敷浴 23 構成。帶狀樹脂 22 沿著圓筒狀電極 24 而通過鍍敷浴 23 中，藉此電流容易均勻地流入至整個樹脂多孔體中，而可獲得均勻之鍍敷層。鍍敷槽 21b 係用於使鍍敷層更厚且均勻地形成之槽，其係以利用多個槽反覆進行鍍敷之方式構成。一面利用兼具傳送輓與槽外供電陰極之電極輓 26 依次傳送表面被導電化之帶狀樹脂 22，一面使該帶狀樹脂 22 通過鍍敷浴 28，藉此進行鍍敷。於多個槽內，具有經由鍍敷浴 28 而設置在樹脂多孔體之兩面之由鋁構成的陽極 27，從而可於樹脂多孔體之兩面形成更均勻之鍍敷層。藉由對經鍍敷之鋁多孔體吹氮氣來充分地去除鍍敷液後，進行水洗而獲得鋁多孔體。

另一方面，於樹脂不溶解等之範圍內，亦可使用無機鹽浴作為熔融鹽。所謂無機鹽浴，具有代表性的是 $\text{AlCl}_3\text{-XCl}$ (X: 鹼金屬) 之二成分系或多成分系之鹽。此種無機鹽浴與如咪唑鎊鹽浴之有機鹽浴相比，通常熔融溫度較高，但水分或氧等環境條件之限制較少，可實現整體低成本下之實用化。於樹脂為發泡三聚氰胺樹脂之情形時，與發泡胺甲酸乙酯樹脂相比，可於高溫下使用，且可使用 $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 下之無機鹽浴。

對除此以外之上述 (i) 氣相法、(iii) 膏塗佈法進行說明。

— 氣相法 —

於真空蒸鍍法中，例如對原料之鋁照射電子束來使鋁熔融、蒸發，使鋁附著於樹脂多孔體表面，藉此可形成鋁

層。於濺鍍法中，例如對鋁之靶材照射電漿來使鋁氣化，使鋁附著於樹脂多孔體表面，藉此可形成鋁層。於雷射剝蝕法中，例如藉由雷射照射來使鋁熔融、蒸發，使鋁附著於樹脂多孔體表面，藉此可形成鋁層。

— 膏塗佈法 —

於膏塗佈法中，例如使用混合有鋁粉末、結著劑（黏合劑）、以及有機溶劑之鋁膏。而且，將鋁膏塗佈於樹脂多孔體表面後，進行加熱，藉此消除黏合劑與有機溶劑，並且對鋁膏進行燒結。該燒結可進行 1 次，亦可分成多次進行。例如，亦可於鋁膏之塗佈後，以低溫進行加熱來消除有機溶劑，然後在浸漬於熔融鹽之狀態下進行加熱，藉此於進行樹脂之熱分解之同時，進行鋁膏之燒結。又，該燒結較佳為於非氧化性環境下進行。

藉由以上之步驟，可獲得具有樹脂成形體作為骨架之芯之鋁構造體（鋁多孔體）。根據各種過濾器或觸媒載體等用途，可直接用作樹脂與金屬之複合體。又，當因使用環境之限制等而用作為無樹脂之金屬構造體時，亦可去除樹脂。樹脂之去除可藉由利用有機溶劑、熔融鹽、或超臨界水之分解（溶解），加熱分解等任意方法而進行。此處，高溫下之加熱分解等方法較簡便，但伴隨有鋁之氧化。鋁與鎳等不同，若一旦氧化，則難以進行還原處理，因此於例如用作電池等之電極材料之情形時，導電性會因氧化而喪失，故而無法使用。

因此，為了不產生鋁之氧化，可較佳地使用以下所說

明之藉由於熔融鹽中之熱分解來去除樹脂的方法。

(樹脂之去除：熔融鹽中熱分解)

於熔融鹽中之熱分解係藉由以下之方法來進行。將表面形成有鍍鋁層之樹脂成形體浸漬於熔融鹽，一面對鋁層施加負電位一面加熱來使發泡樹脂成形體分解。若在浸漬於熔融鹽中之狀態下施加負電位，則可不使鋁氧化而使發泡樹脂成形體分解。加熱溫度可配合發泡樹脂成形體之種類而適宜選擇，但為了不使鋁熔融，必需以鋁之熔點（ 660°C ）以下之溫度進行處理。較佳之溫度範圍為 500°C 以上、 600°C 以下。又，所施加之負電位之量係設定為較鋁之還原電位更接近負側，且較熔融鹽中之陽離子之還原電位更接近正側。

用於樹脂之熱分解之熔融鹽可使用如鋁之電極電位變低之鹼金屬或鹼土金屬之鹵化物的鹽。具體而言，較佳為包含選自由氯化鋰（ LiCl ）、氯化鉀（ KCl ）、氯化鈉（ NaCl ）、氯化鋁（ AlCl_3 ）所組成之群中之一種以上。藉由此種方法，可獲得具有連通氣孔、表面之氧化層較薄且含氧量較少之鋁多孔體。具體而言，鋁多孔體之表面之含氧量為 3.1 質量%以下。由於活性物質接觸作為集電體而發揮功能之鋁多孔體之表面，且於電池之充放電時在多孔體與活性物質之間進行電子之授受，因此多孔體表面之性狀會對電池之特性造成影響。藉由鋁多孔體之表面之含氧量為 3.1 質量%以下，與先前之鋁多孔體相比，表面之含氧量更少，且多孔體表面之電阻較低，因此可期待電池之特性（特別是高速

率放電特性)之提昇。此處之含氧量係利用 EDX (能量分散型 X 射線分析), 於加速電壓為 15kV 之條件下對鋁多孔體之表面進行定量分析所得之值。再者, 所謂含氧量為 3.1 質量%以下, 係指 EDX 之檢測極限以下。具體之分析裝置將後述。進而, 若鋁多孔體之表面之含氧量為 3.1 質量%以下, 則與表面之含氧量較多之先前之鋁多孔體相比, 於將活性物質填充至多孔體後, 在已進行加壓成形時, 多孔體不易產生破損, 且容易產生變形。因此, 藉由一面維持多孔體之集電性, 一面進行加壓成形, 可謀求電極之密度(活性物質之填充密度)之提昇、以及多孔體與活性物質之密接性之提昇。

其次, 對自以上述方式所獲得之鋁多孔體製造電極之製程進行說明。

圖 1 係說明用於自鋁多孔體連續地製造電極之製程之一例的圖。

(調厚步驟)

自捲取有鋁多孔體之片材之原料輥捲出鋁多孔體片材, 於調厚步驟中藉由輥壓機來將其調厚成最合適之厚度, 並且使表面變得平坦。鋁多孔體之最終之厚度可根據其電極之用途而適宜決定, 但該調厚步驟係形成最終之厚度前之階段之壓縮步驟, 其將鋁多孔體壓縮成容易進行達到下一步驟之處理之厚度的程度。壓製機可使用平板壓機或輥壓機。為了抑制集電體之伸展, 較佳為平板壓機, 但其不適合量產, 因此較佳為使用可進行連續處理之輥壓機。

(導線焊接步驟)

— 鋁多孔體之端部之壓縮 —

當將鋁多孔體用作二次電池等之電極集電體時，必需於鋁多孔體焊接外部抽出用之導線 (tab lead)。於使用鋁多孔體之電極之情形時，由於不存在堅固之金屬部，因此無法直接焊接導線片。因此，藉由壓縮鋁多孔體之端部來使端部變成箔狀，藉此附加機械強度來焊接導線。

對鋁多孔體之端部之加工方法之一例進行描述。

圖 10 係示意性地表示其壓縮步驟之圖。

壓縮用夾具可使用旋轉輥。

將壓縮部之厚度設定為 0.05mm 以上、0.2mm 以下 (例如 0.1mm 左右)，藉此可獲得特定之機械強度。

於圖 11 中，利用作為壓縮用夾具之旋轉輥 35 壓縮具有兩片之寬度之鋁多孔體 34 的中央部，從而形成壓縮部 33。壓縮後切斷壓縮部 33 之中央部而獲得於端部具有壓縮部之兩片電極集電體。

又，使用多個旋轉輥於鋁多孔體之中央部形成多根帶狀之壓縮部，然後將各個該帶狀之壓縮部沿著其中心線加以切斷，藉此可獲得多個集電體。

— 於電極周緣部接合導線 —

於以上述方式所獲得之集電體之端部壓縮部接合導線。為了降低電極之電阻，較佳為使用金屬箔作為導線，並於電極之周緣部之至少一側的表面接合金屬箔。又，為了降低電阻，較佳為使用焊接作為接合方法。焊接金屬箔

之範圍若過大，則電池內無用之空間增加且電池之容量密度下降，故較佳為 10mm 以下。若過小，則焊接變得困難且集電效果亦下降，故較佳為 1mm 以上。

焊接方法可使用電阻焊接或超音波焊接等方法，但超音波焊接因接著面積寬廣而更佳。

— 金屬箔 —

金屬箔之材質，若考慮電阻或對於電解液之耐性，則較佳為鋁。又，若存在雜質，則會於電池及電容器內溶出、反應，故較佳為使用純度為 99.99% 以上之鋁箔。又，較佳為焊接部分之厚度較電極本身之厚度薄。

鋁箔之厚度較佳為設定成 $20 \sim 500 \mu\text{m}$ 。

又，金屬箔之焊接可於將活性物質填充至集電體之前或之後進行，但於填充前進行更可抑制活性物質之脫落。尤其，於超音波焊接之情形時，在填充前進行焊接較佳。又，活性碳膏亦可附著於經焊接之部分，但其亦可能於步驟途中剝離，因此較佳為以無法填充之方式遮蓋。

再者，於上述之說明中，將端部之壓縮步驟與導線之接合步驟作為不同的步驟進行了說明，但亦可同時進行壓縮步驟與接合步驟。於此情形時，亦可使用與鋁多孔體片材之導線接合用端部接觸之輓部分可進行電阻焊接的輓作為壓縮輓，並對該輓同時供給鋁多孔體片材與金屬箔來同時進行端部之壓縮、及於壓縮部之金屬箔之焊接。

（活性物質之填充步驟）

藉由將活性物質填充至以上述方式所獲得之集電體而

獲得電極。活性物質係對應於使用電極之目的而做適宜地選擇。

活性物質之填充可使用浸漬填充法或塗佈法等公知之方法。塗佈法例如可列舉：輥塗法、敷料器塗佈法、靜電塗佈法、粉體塗佈法、噴塗法、噴塗機塗佈法、棒式塗佈機塗佈法、輥式塗佈機塗佈法、浸塗機塗佈法、刮刀塗佈法、線棒塗佈法、刀式塗佈機塗佈法、刀片塗佈法、以及網版印刷法等。

於填充活性物質時，視需要添加導電助劑或黏合劑，並將有機溶劑混合於其中來製作漿料，然後使用上述填充法將該漿料填充至鋁多孔體。

圖 12 中表示藉由輥塗法來將漿料填充至多孔體之方法。如圖所示，將漿料供給至多孔體片材上並使其通過隔開特定之間隙而相對之一對旋轉輥。漿料於通過旋轉輥時被擠壓填充至多孔體中。

(乾燥步驟)

將填充有活性物質之多孔體搬入至乾燥機，藉由加熱而將有機溶劑蒸發去除，藉此獲得活性物質固定於多孔體孔內之電極材料。

(壓縮步驟)

將乾燥後之電極材料於壓縮步驟中壓縮成最終之厚度。壓製機，可使用平板壓機或輥壓機。為了抑制集電體之伸展，較佳為平板壓機，但其不適合量產，因此較佳為使用可進行連續處理之輥壓機。

圖 1 之壓縮步驟 F 表示利用輥壓機進行壓縮之情形。

(切斷步驟)

為了提高電極材料之量產性，較佳為將鋁多孔體之片材之寬度設定成相當於多片最終製品之寬度，且沿著片材之前進方向藉由多個刀片切斷該片材，藉此製成多片長條片狀之電極材料。該切斷步驟係將長條狀之電極材料分割成多片長條狀之電極材料的步驟。

(捲取步驟)

該步驟係將上述切斷步驟中所獲得之多片長條片狀之電極材料捲取於捲取輥上的步驟。

其次，對上述所獲得之電極材料之用途進行描述。

將鋁多孔體用作集電體之電極材料之主要用途，有鋰電池或熔融鹽電池等非水電解質電池用電極、及使用非水電解液之電容器用電極等。

以下，對該等用途進行描述。

(鋰電池)

其次，對使用鋁多孔體之電池用電極材料及電池進行說明。例如於用於鋰電池之正極之情形時，使用鈷酸鋰 (LiCoO_2)、錳酸鋰 (LiMn_2O_4)、鎳酸鋰 (LiNiO_2) 等作為活性物質。活性物質係與導電助劑及黏合劑組合來使用。先前之鋰電池用正極材料係於鋁箔之表面塗佈有活性物質。為了提昇每單位面積之電池容量，使活性物質之塗佈厚度變厚。又，為了有效地利用活性物質，鋁箔與活性物質必需電性接觸，因此將活性物質與導電助劑混合來使

用。相對於此，本發明之鋁多孔體係氣孔率較高且每單位面積之表面積較大。因此，即便使活性物質薄薄地承載於多孔體之表面，亦可有效地利用活性物質，可提昇電池之容量，並且可減少導電助劑之混合量。鋰電池係將上述之正極材料作為正極，將石墨、鈦酸鋰 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、Si 等之合金系、或者鋰金屬等用於負極。電解質使用有機電解液或固體電解質。此種鋰電池即便電極面積較小，亦可提昇容量，因此可使電池之能量密度高於先前之鋰電池。

(鋰電池用電極)

用於鋰電池之電解質有非水電解液與固體電解質。

圖 13 係全固態鋰電池之縱剖面圖。該全固態鋰電池 60 具備：正極 61、負極 62、以及配置於兩電極間之電解質層 63。

於有機溶劑系鋰電池之情形時，在正極 61 與負極 62 之間之電解質層 63 的位置配置由多孔性之樹脂或紙等構成之分隔件，且使非水電解液保持於正負極及分隔件之空孔，該非水電解液係將有機質之液體作為溶劑，將鋰鹽作為溶質。於此情形時，保持有非水電解液之分隔件相當於電解質層 63。又，於全固態鋰電池之情形時，使用 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等固體電解質。正極 61 係由正極層（正極體）64 與正極集電體 65 構成，負極 62 係由負極層 66 與負極集電體 67 構成。

(填充於鋁多孔體之活性物質)

當將鋁多孔體用於鋰電池之正極時，可使用能夠嵌脫

鋰之材料作為活性物質，藉由將此種材料填充至鋁多孔體，可獲得適用於鋰二次電池之電極。正極活性物質之材料例如可列舉：鈷酸鋰 (LiCoO_2)、鎳酸鋰 (LiNiO_2)、鎳鈷酸鋰 ($\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$)、錳酸鋰 (LiMn_2O_4)、鈦酸鋰 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、鋰錳酸化合物 ($\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$)、磷酸鋰鐵及作為其化合物 (LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$) 之橄欖石化合物等過渡金屬氧化物。又，亦可將該等材料中所包含之過渡金屬元素之一部分替換成其他過渡金屬元素。活性物質係與導電助劑及黏合劑組合來使用。

進而，其他正極活性物質之材料例如可列舉將 TiS_2 、 V_2S_3 、 FeS 、 FeS_2 、 LiMS_x (M 為 Mo 、 Ti 、 Cu 、 Ni 、 Fe 等過渡金屬元素，或者 Sb 、 Sn 、 Pb) 等硫化物系硫屬化合物， TiO_2 、 Cr_3O_8 、 V_2O_5 、 MnO_2 等金屬氧化物作為骨架之鋰金屬。此處，上述鈦酸鋰 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 亦可用作負極活性物質。

(用於鋰電池之電解液)

非水電解液使用在極性非質子性有機溶劑中所使用之非水電解液，具體而言，使用碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁內酯及環丁砜等。支援鹽 (supporting salt)，使用四氟硼酸鋰、六氟磷酸鋰、以及醯亞胺鹽等。

(填充於鋁多孔體之固體電解質)

除活性物質以外，進而亦可添加固體電解質來進行填充。藉由將活性物質與固體電解質填充至鋁多孔體，可製成適用於全固態鋰電池之電極。其中，就確保放電容量之

觀點而言，較佳為將填充於鋁多孔體之材料中之活性物質的比例設定為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上。

上述固體電解質中，較佳為使用鋰離子傳導度較高之硫化物系固體電解質，此種硫化物系固體電解質，可列舉含有鋰、磷及硫之硫化物系固體電解質。硫化物系固體電解質亦可進而含有 O、Al、B、Si、Ge 等元素。

此種硫化物系固體電解質可藉由公知之方法而獲得。例如可列舉：準備硫化鋰 (Li_2S) 及五硫化二磷 (P_2S_5) 作為起始原料，將 Li_2S 與 P_2S_5 以莫耳比為 50 : 50 ~ 80 : 20 左右之比例混合，使混合物熔融後迅速冷卻之方法（熔融急冷法），或者對混合物進行機械研磨之方法（機械研磨法）。

藉由上述方法所獲得之硫化物系固體電解質係非晶質。亦可於該非晶質之狀態下直接使用，但亦可對其進行加熱處理來形成結晶性之硫化物系固體電解質。藉由進行結晶化，可期待鋰離子傳導度之提昇。

（於鋁多孔體填充活性物質）

活性物質（活性物質與固體電解質）之填充例如可使用浸漬填充法或塗佈法等公知之方法。塗佈法例如可列舉：輥塗法、敷料器塗佈法、靜電塗佈法、粉體塗佈法、噴塗法、噴塗機塗佈法、棒式塗佈機塗佈法、輥式塗佈機塗佈法、浸塗機塗佈法、刮刀塗佈法、線棒塗佈法、刀式塗佈機塗佈法、刀片塗佈法、以及網版印刷法等。

於填充活性物質（活性物質與固體電解質）時，例如

視需要添加導電助劑或黏合劑，並將有機溶劑混合於其中來製作正極合劑漿料，然後使用上述方法將該漿料填充至鋁多孔體。為了防止鋁多孔體之氧化，較佳為於惰性氣體環境下進行活性物質（活性物質與固體電解質）之填充。導電助劑例如可使用乙炔黑（AB）或科琴黑（KB，Ketjen Black）之類的碳黑等，又，黏合劑例如可使用聚偏二氟乙烯（PVDF）或聚四氟乙烯（PTFE）等。

再者，製作正極合劑漿料時所使用之有機溶劑，只要係不對填充於鋁多孔體之材料（即，活性物質、導電助劑、黏合劑、以及視需要之固體電解質）造成不良影響者，則可適宜選擇。此種有機溶劑例如可列舉：正己烷、環己烷、庚烷、甲苯、二甲苯、三甲基苯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸伸乙烯酯、碳酸乙烯伸乙酯、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二氧雜環戊烷、乙二醇、N-甲基-2-吡咯啉酮等。

再者，先前之鋰電池用正極材料係於鋁箔之表面塗佈有活性物質。為了提昇每單位面積之電池容量，使活性物質之塗佈厚度變厚。又，為了有效地利用活性物質，鋁箔與活性物質必需電性接觸，因此將活性物質與導電助劑混合來使用。相對於此，鋁多孔體係氣孔率較高且每單位面積之表面積較大。因此，即便使活性物質薄薄地承載於多孔體之表面，亦可有效地利用活性物質，可提昇電池之容量，並且可減少導電助劑之混合量。鋰電池係將上述之正極材料作為正極，將石墨用於負極，將有機電解液用於電

解質。此種鋰電池即便電極面積較小，亦可提昇容量，因此可使電池之能量密度高於先前之鋰電池。

（使用非水電解液之電容器用電極）

圖 14 係表示採用了使用非水電解液之電容器用電極材料之使用非水電解液的電容器之一例之剖面示意圖。於由分隔件 142 所隔開之有機電解液 143 中，將於鋁多孔體承載電極活性物質而成之電極材料作為極化電極 141 來配置。極化電極 141 係連接於導線 144，且該等整體被收納於外殼 145 中。藉由將鋁多孔體用作集電體，集電體之面積變大，即便薄薄地塗佈作為活性物質之活性碳，亦可獲得能夠實現高輸出、高容量化之使用非水電解液之電容器。

當製造使用非水電解液之電容器（電容器）用之電極時，將作為活性物質之活性碳用於集電體。活性碳係與導電助劑或黏合劑組合來使用。導電助劑可使用石墨、奈米碳管等。又，黏合劑可使用聚四氟乙烯（PTFE）、苯乙烯丁二烯橡膠等。

填充活性碳膏。為了使電容器之容量變大，作為主成分之活性碳之量越多越好，較佳為以乾燥後（去除溶劑後）之組成比計活性碳為 90% 以上。又，雖然需要導電助劑或黏合劑，但該等係導致容量下降之主要原因，且黏合劑進而成為使內部電阻增大之主要原因，因此儘可能越少越好。較佳為導電助劑為 10 質量% 以下，黏合劑為 10 質量% 以下。

活性碳係表面積越大，電容器之容量越大，因此較佳

為活性碳之比表面積為 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以上。又，導電助劑可使用科琴黑或乙炔黑、碳纖維或該等之複合材料。又，黏合劑，可使用聚偏二氟乙烯或聚四氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纖維素、三仙膠等。溶劑只要根據黏合劑之種類而適當地選擇水或有機溶劑即可。若為有機溶劑，則使用 N-甲基-2-吡咯啉酮之情形較多。又，於將水用於溶劑之情形時，為了提高填充性，亦可使用界面活性劑。

將上述以活性碳為主成分之電極材料混合並加以攪拌，藉此可獲得活性碳膏。將該活性碳膏填充至上述集電體並使其乾燥，視需要利用輥壓機等進行調厚，藉此可獲得電容器用電極。

(電容器之製作)

將以上述方式所獲得之電極衝壓成適當之大小而準備兩片，並使該兩片電極夾持分隔件而相對。然後，使用必要之間隔片來將其收納於電池外殼，並使電解液含浸。最後，經由絕緣墊片蓋住外殼來進行封口，藉此可製作使用非水電解液之電容器。於使用非水系之材料之情形時，為了無限地減少電容器內之水分，而於水分較少之環境下進行電容器之製作，且於減壓環境下進行密封。再者，只要使用本發明之集電體、電極，則電容器並無特別限定，亦可為藉由除此以外之方法所製作之電容器。

又，負極並無特別限定，可使用先前之負極用電極，但將鋁箔用於集電體之先前之電極係容量較小，因此較佳為如上述發泡狀鎳之於多孔體填充有活性物質之電極。

關於電解液，水系電解液、非水系電解液均可使用，但因可將電壓設定得較高，故非水系更佳。若為水系，則可使用氫氧化鉀等作為電解質。非水系係藉由陽離子與陰離子之組合而有多種離子液體。陽離子可使用低級脂肪族四級銨、低級脂肪族四級磷及咪唑啉鎊等，陰離子已知有金屬氟化物離子、金屬氯化物離子、以及雙(氟磺醯基)醯亞胺等醯亞胺化合物等。又，有極性非質子性有機溶劑，具體而言，使用碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁內酯及環丁砜等。非水電解液中之支援鹽，使用四氟硼酸鋰、六氟磷酸鋰、以及醯亞胺鹽等

(熔融鹽電池用電極)

鋁多孔體亦可用作熔融鹽電池用之電極材料。於將鋁多孔體用作正極材料之情形時，活性物質使用亞鉻酸鈉(NaCrO_2)、二硫化鈦(TiS_2)等可嵌入成為電解質之熔融鹽之陽離子的金屬化合物。活性物質係與導電助劑及黏合劑組合來使用。導電助劑可使用乙炔黑等。又，黏合劑，可使用聚四氟乙烯(PTFE)等。於使用鉻酸鈉作為活性物質，使用乙炔黑作為導電助劑之情形時，PTFE可將上述兩者更牢固地固著，故較佳。

鋁多孔體亦可用作熔融鹽電池用之負極材料。於將鋁多孔體用作負極材料之情形時，活性物質可使用鈉單體或鈉與其他金屬之合金、碳等。鈉之熔點約為 98°C ，又，隨著溫度上升金屬會軟化，因此較佳為將鈉與其他金屬或非金屬(Si、Sn、In等)合金化。其中，特別是將鈉與Sn合

金化而成者易於處理，故較佳。可藉由電鍍、熔融鍍敷等方法而使鈉或鈉合金承載於鋁多孔體之表面。又，亦可於藉由鍍敷等方法使與鈉進行合金化之金屬或非金屬（Si等）附著在鋁多孔體上後，於熔融鹽電池中進行充電，藉此製成鈉合金。

圖 15 係表示使用上述電池用電極材料之熔融鹽電池之一例的剖面示意圖。熔融鹽電池係將於鋁多孔體之鋁骨架部之表面承載有正極用活性物質的正極 121、於鋁多孔體之鋁骨架部之表面承載有負極用活性物質的負極 122、以及使作為電解質之熔融鹽含浸之分隔件 123 收納在外殼 127 內者。在外殼 127 之上面與負極之間，配置有由壓板 124 與擠壓壓板之彈簧 125 構成之擠壓構件 126。藉由設置擠壓構件，即便於存在正極 121、負極 122、分隔件 123 之體積變化之情形時，亦可均等地進行擠壓來使各個構件接觸。正極 121 之集電體（鋁多孔體）、負極 122 之集電體（鋁多孔體）分別藉由導線 130 而連接於正極端子 128、負極端子 129。

電解質之熔融鹽可使用於操作溫度下熔融之各種無機鹽或有機鹽。熔融鹽之陽離子，可使用選自鋰（Li）、鈉（Na）、鉀（K）、銣（Rb）及銫（Cs）等鹼金屬，鈹（Be）、鎂（Mg）、鈣（Ca）、鋇（Sr）及鋇（Ba）等鹼土金屬中的一種以上。

為了降低熔融鹽之熔點，較佳為將兩種以上之鹽混合使用。例如，若將雙（氟磺醯基）醯胺鉀 $\text{K-N}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ；KFSA

＞與雙(氟磺醯基)醯胺鈉 $\langle \text{Na}-\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2; \text{NaFSA} \rangle$ 組合使用，則可將電池之操作溫度設定為 90°C 以下。

熔融鹽係含浸於分隔件而使用。分隔件係用於防止正極與負極接觸者，可使用玻璃不織布或多孔質樹脂多孔體等。將上述之正極、負極、使熔融鹽含浸之分隔件加以積層後收納於外殼內，並作為電池來使用。

[實施例]

以下，根據實施例更詳細地說明本發明，但本發明並不限定於該等實施例。

[實施例 1]

(導電層之形成)

作為胺甲酸乙酯樹脂多孔體，準備氣孔率為 95%、每 1 吋之氣孔數(孔數)約為 46 個、氣孔徑(孔徑)約為 $550 \mu\text{m}$ 、厚度為 1mm 之胺甲酸乙酯發泡體，將其切斷成 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 見方。藉由濺鍍法於該聚胺甲酸乙酯發泡體之表面形成單位面積重量為 $10\text{g}/\text{m}^2$ 之鋁膜並進行導電化處理。

作為上述胺甲酸乙酯樹脂多孔體，使用在聚胺甲酸乙酯之發泡步驟中，該發泡原料於片狀之模具中連續地發泡時，將模具之上下面加熱至 60°C 而製成者。

(熔融鹽鍍敷)

將表面形成有導電層之胺甲酸乙酯發泡體作為工件(work)，於將其設置在具有供電功能之夾具後，裝入至設定成氫氣環境且低水分(露點為 -30°C 以下)之手套箱內，

然後浸漬於溫度為 40°C 之熔融鹽鍍鋁浴 ($33\text{mol}\%\text{EMIC} - 67\text{mol}\%\text{AlCl}_3$)。將設置有工件之夾具連接於整流器之陰極側，並將相對電極之鋁板 (純度為 99.99%) 連接於陽極側。施加電流密度為 $3.6\text{A}/\text{dm}^2$ 之直流電流 90 分鐘來進行鍍敷，藉此獲得於胺甲酸乙酯發泡體表面形成有 $150\text{g}/\text{m}^2$ 之重量之鍍鋁層的鋁構造體。攪拌係使用鐵氟龍 (註冊商標) 製之轉子並藉由攪拌器來進行。此處，電流密度係以胺甲酸乙酯發泡體之表觀面積進行計算所得之值。

(發泡樹脂成形體之分解)

將上述鋁構造體浸漬於溫度為 500°C 之 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共晶熔融鹽，並施加 -1V 之負電位 30 分鐘。於熔融鹽中產生由聚胺甲酸乙酯之分解反應所形成之氣泡。其後，於大氣中冷卻至室溫為止後，進行水洗來去除熔融鹽，從而獲得去除了樹脂之鋁多孔體 1。所獲得之鋁多孔體係具有連通氣孔、且氣孔率與作為芯材之胺甲酸乙酯發泡體同樣高。

(鋁多孔體之端部之加工)

利用輥壓機將所獲得之鋁多孔體調厚成厚度為 0.96mm ，然後切斷成 5cm 見方。

作為焊接之準備，將寬度為 5mm 之 SUS 塊 (棒) 與鎚用作壓縮用夾具，於自鋁多孔體之一邊之端部起 5mm 之部分載置 SUS 塊後，利用鎚敲打 SUS 塊來進行壓縮，從而形成厚度為 $100\mu\text{m}$ 之壓縮部。

其後，於以下之條件下藉由點焊來焊接導線。

< 焊接條件 >

焊接裝置：松下公司製造 Hi-Max100，型號 YG-101UD

(最大可施加至 250V 為止)

容量為 100Ws，0.6kVA

電極：2mm ϕ 之銅電極

負荷：8kgf

電壓：140V

<導線>

材質：鋁

尺寸：寬度為 5mm，長度為 7cm，厚度為 100 μ m

表面狀態：水鋁土加工

將環氧樹脂填充至所獲得之鋁多孔體 1 之開口部，並藉由研磨來使剖面顯現。然後，對多孔體之剖面進行顯微鏡觀察，並拍攝照片。於多孔體之厚度方向將該照片分割成三個區域，且分別規定為區域 1、區域 2、區域 3。然後，藉由圖像處理來測定各個區域中之鋁骨架之根數，並算出其倒數，然後求出以區域 2 為基準之各區域之數值之比。

結果如表 1 所示，區域 1 中之鋁骨架之根數的倒數值對於區域 2 之該倒數值之比為 1.19。同樣地，區域 3 中之鋁骨架之根數的倒數值對於區域 2 之該倒數值之比為 1.19。

[實施例 2]

使用在聚胺甲酸乙酯之發泡步驟中，使該發泡原料於片狀之模具中連續地發泡時，將模具之上下面冷卻至 5 $^{\circ}$ C 來製作，且厚度為 1.0mm、孔數為 46、孔徑為 550 μ m 之胺甲

酸乙酯樹脂，除此以外，以與實施例 1 相同之方式製成鋁多孔體 2。

與實施例 1 同樣地，觀察所獲得之鋁多孔體 2 之剖面。

結果如表 1 所示，區域 1 中之鋁骨架之根數的倒數值對於區域 2 之該倒數值之比為 0.84。同樣地，區域 3 中之鋁骨架之根數的倒數值對於區域 2 之該倒數值之比為 0.84。

[實施例 3]

使用在聚胺甲酸乙酯之發泡步驟中，使該發泡原料於片狀之模具中連續地發泡時，將模具之上面加熱至 60°C，將下面冷卻至 5°C 來製作，且厚度為 1.0mm、孔數為 46、孔徑為 550 μ m 之胺甲酸乙酯樹脂，除此以外，以與實施例 1 相同之方式製成鋁多孔體 3。

與實施例 1 同樣地，觀察所獲得之鋁多孔體 3 之剖面。於多孔體之厚度方向將顯微鏡照片分割成兩個區域，將一個區域規定為區域 4，將另一個區域規定為區域 5。而且，與實施例 1 同樣地測定區域 4、5 中之鋁骨架之根數的倒數值。

結果如表 1 所示，區域 4 中之鋁骨架之根數的倒數值對於區域 5 中之鋁骨架之根數的倒數值之比為 1.28。

[實施例 4]

使用在聚胺甲酸乙酯之發泡步驟中，使該發泡原料於片狀之模具中連續地發泡時，將模具之上下面設定為 25°C 來製作，且厚度為 0.33mm、孔數為 32、孔徑為 790 μ m 之胺甲酸乙酯樹脂，除此以外，以與實施例 1 相同之方式獲

得鋁多孔體 A、C。

又，使用在聚胺甲酸乙酯之發泡步驟中，使該發泡原料於片狀之模具中連續地發泡時，將模具之上下面設定為 25°C 來製作，且厚度為 0.34mm、孔數為 51、孔徑為 500 μ m 之胺甲酸乙酯樹脂，除此以外，以與實施例 1 相同之方式獲得鋁多孔體 B。

而且，將所獲得之鋁多孔體 A~C 以藉由鋁多孔體 A、C 來夾持鋁多孔體 B 之方式加以積層，一面施加壓力一面進行加熱，然後進行一體化，藉此獲得鋁多孔體 4。

與實施例 1 同樣地，觀察所獲得之鋁多孔體 4 之剖面。

結果如表 1 所示，區域 1（源自鋁多孔體 A 之部分）中之鋁多孔體之骨架之根數的倒數值對於區域 2（源自鋁多孔體 B 之部分）中之鋁多孔體之骨架之根數的倒數值之比為 1.58。同樣地，區域 3（源自鋁多孔體 C 之部分）中之鋁骨架之根數的倒數值對於區域 2 之該倒數值之比為 1.58。

[實施例 5]

使用在聚胺甲酸乙酯之發泡步驟中，使該發泡原料於片狀之模具中連續地發泡時，將模具之上下面設定為 25°C 來製作，且厚度為 0.33mm、孔數為 51、孔徑為 500 μ m 之胺甲酸乙酯樹脂，除此以外，以與實施例 1 相同之方式獲得鋁多孔體 D、F。

又，使用在聚胺甲酸乙酯之發泡步驟中，使該發泡原料於片狀之模具中連續地發泡時，將模具之上下面設定為 25°C 來製作，且厚度為 0.34mm、孔數為 32、孔徑為 790 μ

m 之胺甲酸乙酯樹脂，除此以外，以與實施例 1 相同之方式獲得鋁多孔體 E。

而且，將所獲得之鋁多孔體 D~F 以藉由鋁多孔體 D、F 來夾持鋁多孔體 E 之方式加以積層，一面施加壓力一面進行加熱，然後進行一體化，藉此獲得鋁多孔體 5。

與實施例 1 同樣地，觀察所獲得之鋁多孔體 5 之剖面。

結果如表 1 所示，區域 1 (源自鋁多孔體 D 之部分) 中之鋁多孔體之骨架之根數的倒數值對於區域 2 (源自鋁多孔體 E 之部分) 中之鋁多孔體之骨架之根數的倒數值之比為 0.63。同樣地，區域 3 (源自鋁多孔體 F 之部分) 中之鋁骨架之根數的倒數值對於區域 2 之該倒數值之比為 0.63。

[實施例 6]

使用在聚胺甲酸乙酯之發泡步驟中，使該發泡原料於片狀之模具中連續地發泡時，將模具之上下面設定為 25°C 來製作，且厚度為 0.33mm、孔數為 32、孔徑為 790 μ m 之胺甲酸乙酯樹脂，除此以外，以與實施例 1 相同之方式獲得鋁多孔體 G。

又，使用在聚胺甲酸乙酯之發泡步驟中，使該發泡原料於片狀之模具中連續地發泡時，將模具之上下面設定為 25°C 來製作，且厚度為 0.34mm、孔數為 51、孔徑為 500 μ m 之胺甲酸乙酯樹脂，除此以外，以與實施例 1 相同之方式獲得鋁多孔體 H。

而且，將所獲得之鋁多孔體 G、H 加以積層，一面施加壓力一面進行加熱，然後進行一體化，藉此獲得鋁多孔體 6。

與實施例 1 同樣地，觀察所獲得之鋁多孔體 6 之剖面。於多孔體之厚度方向將顯微鏡照片分割成兩個區域，將一個區域規定為區域 4，將另一個區域規定為區域 5。而且，與實施例 1 同樣地測定區域 4、5 中之鋁骨架之根數的倒數值。

結果如表 1 所示，區域 4（源自鋁多孔體 G 之部分）之鋁骨架之根數的倒數值對於區域 5（源自鋁多孔體 H 之部分）中之鋁骨架之根數的倒數值之比為 1.58。

[比較例 1]

使用在聚胺甲酸乙酯之發泡步驟中，使該發泡原料於片狀之模具中連續地發泡時，將模具之上下面設定為 25°C 來製作，且厚度為 1.0mm、孔數為 46、孔徑為 550 μ m 之胺甲酸乙酯樹脂，除此以外，以與實施例 1 相同之方式製成鋁多孔體 7。

與實施例 1 同樣地，觀察所獲得之鋁多孔體 7 之剖面。

結果如表 1 所示，區域 1 中之鋁骨架之根數的倒數值對於區域 2 之該倒數值之比為 1.00。同樣地，區域 3 中之鋁骨架之根數的倒數值對於區域 2 之該倒數值之比為 1.01。

[表 1]

	區域	孔數 [個/吋]	孔徑 [μm]	樹脂多孔體 厚度[mm]	發泡溫度[$^{\circ}\text{C}$]		孔徑之比 (骨架根數之倒數之比)	孔徑之厚度方向 之分佈
					上面	下面		
實施例 1	1~3	50	550	1	60	60	區域 1 : 1.19	1.19
							區域 2 : 1.00	
							區域 3 : 1.19	
實施例 2	1~3	50	550	1	5	5	區域 1 : 0.84	0.84
							區域 2 : 1.00	
							區域 3 : 0.84	
實施例 3	4~5	50	550	1	60	5	區域 4 : 1.28	1.28
							區域 5 : 1.00	
							1.58	
實施例 4	A	35	790	0.33	25	25	1.58	1.58
	B	55	500	0.34	25	25	1	
	C	35	790	0.33	25	25	1.58	
實施例 5	D	55	500	0.33	25	25	0.63	0.63
	E	35	790	0.34	25	25	1	
	F	55	500	0.33	25	25	0.63	
實施例 6	G	35	790	0.5	25	25	1.58	1.58
	H	55	500	0.5	25	25	1	
比較例 1	1~3	50	550	1	25	25	區域 1 : 1.00	1
							區域 2 : 1.00	
							區域 3 : 1.01	

[評價]

— 鋰二次電池之製作 —

準備平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 之鈷酸鋰粉末（正極活性物質）作為活性物質，然後將該鈷酸鋰粉末與乙炔黑（導電助劑）及 PVDF（黏合劑）以質量%計 90：5：5 之比例混合。於該混合物滴加 N-甲基-2-吡咯啉酮（有機溶劑）並加以混合，製成膏狀之正極合劑漿料。

繼而，以使正極合劑成為相同量之方式，將該正極合劑漿料填充至上述實施例 1~6、比較例 1 中所製作之鋁多孔體試樣 1~7 中，其後，於 100°C 下乾燥 40 分鐘來去除有機溶劑，進而利用輥壓機（輥間隙為 0.2mm ）進行壓縮，藉此獲得正極試樣 1~7。各正極之厚度為 $500\mu\text{m}$ ，單位面積之容量達到 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

使用上述各正極試樣 1~7，以如下方式製作電解液型鋰二次電池。

正極係使用將試樣 1~7 衝壓成 $14\text{mm}\phi$ 而成者。負極係使用鋰金屬箔（直徑： 15mm ，厚度： $500\mu\text{m}$ ），且以使聚丙烯製之分隔件介於正極（正極試樣）與負極之間的方式進行積層。將該積層體收容於具有不鏽鋼製之正極罐與負極罐之硬幣型的電池外殼後，於電池外殼內注入有機電解液。有機電解液係使用使 1 莫耳%之 LiClO_4 溶解於碳酸丙烯酯與 1,2-二甲氧基乙烷之混合有機溶劑（體積比 1：1）而成者。於注入有機電解液後，將樹脂製之墊片夾在正極罐與負極罐之間，然後將正極罐與負極罐填隙密封，從而

製成硬幣型之電解液型鋰二次電池。

而且，針對各正極試樣製作此種評價用之電池。再者，於使用任一正極試樣之情形時，在正極試樣與正極罐之間均未插入板彈簧。

以如下方式對使用正極試樣 1~7 之電解液型鋰二次電池進行評價。

(速率特性評價)

評價係進行設定為 3mA 之充放電電流、4.2V~2.0V 之電壓範圍的充放電循環，並測定放電容量。而且，於以 3mA 之充電電流進行充電後，以 10mA、50mA 之放電電流測定放電容量，並調查相對於 3mA 放電之容量之比例。

如表 2 所示，可知與比較例 1 相比，實施例 1 或 4 之速率特性（集電性能）更優異。

(循環特性評價)

進而，為了調查電池之壽命而進行充放電循環試驗。評價係進行設定為 3mA 之充放電電流、4.2V~2.0V 之電壓範圍的充放電循環，並測定放電容量之變化。於確認了充放電 100 次後、1000 次後之容量後，將電池拆開來觀察內部之情況。放電容量係將初次放電時之容量作為基準而以比例來表示。

如表 2 所示，可知與比較例 1 相比，實施例 2 或 5 之循環特性（活性物質保持性能）更優異。又，將循環 1000 次後之電池拆開來對電池內進行觀察之結果，於比較例 1 中，活性物質自電極脫落而游離於電解液中。由此可知實

施例 2 或 5 更牢固地保持活性物質，且更有利於循環特性。

(彎曲加工性)

使用實施例 3、6，比較例 1 中所獲得之鋁多孔體試樣 3、6、7，並將平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 之鈦酸鋰用作活性物質，除此以外，以與正極試樣相同之方法獲得負極試樣。

將正極試樣 3、6、7 分別切斷成寬度為 45mm、長度為 230mm，並焊接鋁之導線。同樣地，將負極試樣 3、6、7 亦切斷成寬度為 45mm、長度為 280mm。把正極 3 夾持於將分隔件切斷成寬度為 50mm、長度為 500mm 並折成兩片所得者，然後與負極 3 重疊，且以使負極露出於外側之方式進行捲繞而獲得電極群。同樣地，獲得使用正極 6 與負極 6 之對、以及正極 7 與負極 7 之對進行捲繞而成之電極群。再者，針對實施例 3 或實施例 6，以使孔徑較大者成為外側之方式進行捲繞。

將該電極群插入至 18650 圓筒電池用之負極電槽罐，將正極之導線與帶有樹脂墊片之正極蓋加以焊接。注入電解液，然後將正極蓋與負極罐填隙密封，從而獲得直徑為 18mm、高度為 65mm 之圓筒形之鋰二次電池，上述電解液係使 1 莫耳%之 LiClO_4 溶解於碳酸丙烯酯與 1,2-二甲氧基乙烷之混合有機溶劑 (體積比 1:1) 中而成者。其後，為了評價電極之彎曲加工性，對捲繞組裝後之短路發生率進行了調查。

如表 2 所示，可知與比較例 1 相比，實施例 3 或 6 之捲繞後之短路發生率較低。

[表 2]

	速率特性 (集電性能)		循環特性 (活性物質保持性)		捲繞後之短路 發生率[%] (彎曲加工性)
	10mA 放電容量	50mA 放電容量	循環 100 次後	循環 1000 次後	
實施例 1	101	92	—	—	—
實施例 2	—	—	100	89	—
實施例 3	—	—	—	—	0.3
實施例 4	100	96	—	—	—
實施例 5	—	—	101	95	—
實施例 6	—	—	—	—	0.1
比較例 1	100	87	100	79	1.3

其次，表示與上述實施例不同之實施例。

[實施例 7]

(鋁多孔體之製作)

作為胺甲酸乙酯樹脂多孔體，準備氣孔率：約 97%、氣孔徑 (孔徑)：約 200 μm 、厚度：約 500 μm 之聚胺甲酸乙酯發泡體 (胺甲酸乙酯發泡體)，及氣孔率：約 97%、氣孔徑 (孔徑)：約 400 μm 、厚度：約 500 μm 之聚胺甲酸乙酯發泡體 (胺甲酸乙酯發泡體)。該等胺甲酸乙酯發泡體係孔徑於厚度方向實質上一致。

繼而，針對上述各胺甲酸乙酯發泡體，藉由真空蒸鍍法來使純鋁熔融、蒸發，從而於胺甲酸乙酯發泡體表面形成鋁層。真空蒸鍍之條件係將真空度設定為 $1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ ，將作為覆膜對象之胺甲酸乙酯發泡體之溫度設定為室溫，將蒸發源與胺甲酸乙酯發泡體之距離設定為 300mm。於該等胺甲酸乙酯發泡體表面形成鋁層後，藉由 SEM 對樹脂表面形成有鋁層之各胺甲酸乙酯發泡體 (鋁構造體) 進行觀

察，結果鋁層之厚度分別為 $15\ \mu\text{m}$ 。

將上述各鋁構造體分別浸漬於 500°C 之 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 之共晶熔融鹽，並且於該狀態下，以使鋁層自鋁之還原電位變成 -1V 之負電位的方式，對鋁層施加負電壓 30 分鐘。此時，確認到熔融鹽中產生氣泡。推斷該氣泡係由聚胺甲酸乙酯之熱分解所形成之氣泡。

繼而，於大氣中，將由藉由上述步驟所獲得之各胺甲酸乙酯發泡體經熱分解後之鋁所形成之各骨架（鋁多孔體）分別冷卻至室溫為止後，進行水洗，去除附著於表面之熔融鹽。藉由以上方式，完成了兩種鋁多孔體。

關於所製作之各鋁多孔體，一者（使用孔徑約 $200\ \mu\text{m}$ 之樹脂體者）之氣孔率：97%、孔徑： $200\ \mu\text{m}$ 、厚度： $500\ \mu\text{m}$ ，另一者（使用孔徑約 $400\ \mu\text{m}$ 之樹脂體者）之氣孔率：97%、孔徑： $400\ \mu\text{m}$ 、厚度： $500\ \mu\text{m}$ 。又，利用 SEM 對各鋁多孔體進行觀察之結果，孔連通，且未確認到閉氣孔。進而，藉由 EDX 以 15kV 之加速電壓對各鋁多孔體之表面進行定量分析之結果，未觀測到氧之波峰。即，未檢測到氧。因此，各鋁多孔體之表面之含氧量為 EDX 之檢測極限以下，即，3.1 質量%以下。再者，該分析中所使用之裝置係 EDAX 公司製造之「EDAX Phoenix 型號：HIT22 136-2.5」。

進而，使用上述各鋁多孔體，製作二層構造之鋁多孔體 8 與三層構造之鋁多孔體 9。具體而言，二層構造之鋁多孔體 8 係將孔徑為 $200\ \mu\text{m}$ 之多孔體與孔徑為 $400\ \mu\text{m}$ 之多

孔體加以積層，使面彼此相對，並藉由點焊來接合而製成。另一方面，三層構造之鋁多孔體 9 係準備一片孔徑為 $200\ \mu\text{m}$ 之多孔體、兩片孔徑為 $400\ \mu\text{m}$ 之多孔體，於孔徑為 $200\ \mu\text{m}$ 之多孔體之兩面分別積層孔徑為 $400\ \mu\text{m}$ 之多孔體，使面彼此相對，並藉由點焊來接合而製成。即，二層構造之鋁多孔體 8 於厚度方向依次具有大孔徑區域、小孔徑區域，另一方之三層構造之鋁多孔體 9 於厚度方向依次具有大孔徑區域、小孔徑區域、大孔徑區域。

[比較例 2]

又，作為比較，準備氣孔率：約 97%、氣孔徑（孔徑）：約 $200\ \mu\text{m}$ 、厚度為 $1000\ \mu\text{m}$ 及 $1500\ \mu\text{m}$ 之兩種聚胺甲酸乙酯發泡體（胺甲酸乙酯發泡體），以與上述實施例 7 之鋁多孔體相同之製造方法製作厚度不同之鋁多孔體 10 及 11。再者，鋁多孔體 10 及 11 之氣孔率及孔徑分別為 97% 及 $200\ \mu\text{m}$ ，表面之含氧量均為 3.1 質量% 以下。

（非水電解質電池用電極之製造）

將活性物質填充至上述各鋁多孔體 8~11，製造鋰二次電池用正極。

此處，準備平均粒徑為 $10\ \mu\text{m}$ 之 LiCoO_2 粉末（正極活性物質），且將該 LiCoO_2 粉末、AB（導電助劑）、以及 PVDF（黏合劑）以質量% 計 90：5：5 之比例混合。於該混合物滴加 N-甲基-2-吡咯啉酮（有機溶劑）並加以混合，製成膏狀之正極合劑漿料。繼而，使各鋁多孔體浸漬於該正極合劑漿料，然後將正極合劑填充至各鋁多孔體，其後，

於 100°C 下乾燥 40 分鐘來去除有機溶劑。繼而，利用輥壓機將填充有正極合劑之各鋁多孔體壓縮加壓成形，從而完成了使用各鋁多孔體之正極材料。

最後，自所製造之各正極材料衝壓出直徑為 15mm 之試樣。而且，將自使用鋁多孔體 8~11 之正極材料衝壓出之試樣分別作為正極試樣 8~11。再者，厚度為 1000 μm 之鋁多孔體 8 及 10 係以如下方式設計：將厚度壓縮至 500 μm ，且自正極活性物質之質量所求出之每單位面積的容量密度達到 10mAh/cm²。又，厚度為 1500 μm 之鋁多孔體 9 及 11 係以如下方式設計：將厚度壓縮至 750 μm ，且自正極活性物質之質量所求出之每單位面積的容量密度達到 15mAh/cm²。

繼而，製作使用上述各正極試樣 8~11 之電解液型鋰二次電池，並對各正極試樣進行評價。評價用之電池係以如下方式製作。

於正極極試樣 8 及 10 之情形時，將鋰 (Li) 金屬箔 (直徑：15mm，厚度：500 μm) 用於負極，且以使聚丙烯製之分隔件 (厚度：25 μm) 介於正極 (正極試樣) 與負極之間的方式進行積層。此時，正極試樣 8 係以使鋁多孔體之氣孔徑較大之側 (大孔徑區域側) 之面與負極相對的方式配置。而且，於各電極安裝端子構件，並將其浸漬於裝入至容器內之有機電解液中，藉此製成評價用之電池。有機電解液使用使 LiPF₆ 以 1M (mol/L) 之濃度溶解於碳酸乙烯酯 (EC) 與碳酸二乙酯 (DEC) 之混合有機溶劑 (體積比 1:

1) 而成者。

於正極試樣 9 及 11 之之情形時，於負極、分隔件及有機電解液使用與上述正極試樣 8 及 10 之情形相同者，並以負極—分隔件—正極（正極試樣）—分隔件—負極之順序進行積層。此時，正極試樣 9 係以使鋁多孔體之氣孔徑較大之側（大孔徑區域側）之面分別與負極相對的方式配置。而且，於各電極安裝端子構件，並將其浸漬於裝入至容器內之有機電解液中，藉此製成評價用之電池。

以如下方式對使用各正極試樣之評價用之電池進行評價。評價係以截止電壓：4.2V~3.0V，且於 0.2C 及 2C 之各電流密度之條件下進行充放電循環，並測定此時之初始放電容量。而且，自所測定之初始放電容量換算並求出正極活性物質之每單位質量之放電容量。將各電池之放電容量示於表 3。

[表 3]

正極試樣	Al 多孔體 (構造)	電流密度 0.2C 之 放電容量 (mAh/g)	電流密度 2C 之 放電容量 (mAh/g)
8	二層	120	110
9	三層	120	110
10	一層	120	90
11	一層	120	90

如表 3 所示，於將鋁多孔體 8~11 用於集電體之正極試樣 8~11 中，在電流密度較低之低速率放電中，放電容量不太見到差異。但是，在電流密度較高之高速率放電中，可知與將鋁多孔體 10、11 用於集電體之正極試樣 10、11 相比，將鋁多孔體 8、9 用於集電體之正極試樣 8、9 之放電容量更高，且可改善電池之放電特性。

可認為其原因如下。(i) 鋁多孔體於厚度方向具有大孔徑區域與小孔徑區域，因此有機電解液之滲透性較高，且活性物質之利用率較高。此外，各正極試樣 8~11 係，作為集電體而發揮功能之鋁多孔體表面之含氧量為 3.1 質量%以下，為非常少，因此在多孔體與活性物質之間迅速地進行電子之授受。

以上，根據實施形態對本發明進行了說明，但本發明並不限定於上述之實施形態。可在與本發明相同及均等之範圍內，對上述之實施形態施加各種變更。

[產業上之可利用性]

藉由將本發明之三維網狀鋁多孔體用作電極之基材，可提昇電極之厚度方向中心部分之集電性，進而可提昇活

性物質之內部利用率。又，可提昇活性物質之保持性。又，可提昇捲繞性能。因此，例如可較佳地用作於工業化地連續生產非水電解質電池（鋰電池等）及非水電解質電容器等用之電極時之基材。

【圖式簡單說明】

圖 1：表示用於自鋁多孔體製造電極材料之製程圖。

圖 2：表示內側部分（中心部分）之孔徑小於外側表面部分（表面與背面）之孔徑之鋁多孔體的剖面示意圖。

圖 3：表示外側表面部分（表面與背面）之孔徑小於內側部分（中心部分）之孔徑之鋁多孔體的剖面示意圖。

圖 4：表示厚度方向之一側之一半部分的孔徑大於另一側之一半部分之孔徑之鋁多孔體的剖面示意圖。

圖 5：表示孔徑不同之兩種鋁多孔體之剖面示意圖。

圖 6：表示本發明之鋁構造體之製造步驟的流程圖。

圖 7：說明本發明之鋁構造體之製造步驟的剖面示意圖。

圖 8：表示胺甲酸乙酯樹脂多孔體之構造之表面放大照片。

圖 9：說明藉由熔融鹽鍍敷之連續鍍鋁之步驟之一例的圖。

圖 10：表示壓縮鋁多孔體之端部來形成壓縮部之步驟的圖。

圖 11：表示壓縮鋁多孔體之中央部來形成壓縮部之步驟的圖。

圖 12：表示將活性物質漿料填充至鋁多孔體之多孔部中之步驟的圖。

圖 13：表示於鋰電池中應用了鋁多孔體之構造例之示意圖。

圖 14：表示於使用非水電解液之電容器中應用了鋁多孔體之構造例之示意圖。

圖 15：表示於熔融鹽電池中應用了鋁多孔體之構造例之示意圖。

【主要元件符號說明】

1	樹脂多孔體
2	導電層
3	鍍鋁層
21a、21b	鍍敷槽
22	帶狀樹脂
23、28	鍍敷浴
24	圓筒狀電極
25、27	陽極
26	電極輓
32	壓縮用夾具
33	壓縮部
34	鋁多孔體
35	旋轉輓
36	輓旋轉軸
41	捲出輓

42	壓縮輥
43	壓縮·焊接輥
44	填充輥
45	乾燥機
46	壓縮輥
47	切斷輥
48	捲取輥
49	導線供給輥
50	漿料供給噴嘴
51	漿料
60	鋰電池
61	正極
62	負極
63	電解質層
64	正極層（正極體）
65	正極集電體
66	負極層
67	負極集電體
121	正極
122	負極
123	分隔件
124	壓板
125	彈簧
126	擠壓構件

127	外殼
128	正極端子
129	負極端子
130	導線
141	極化電極
142	分隔件
143	有機電解液
144	導線
145	外殼

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100118841

H01M 4/34 (2006.01)

※申請日：100.5.30

※IPC 分類：

4/66 (2006.01)

1/05 (2006.01)

H1G 1/048 (2006.01)

P/045 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

三維網狀鋁多孔體、使用該鋁多孔體之電極、使用該電極之非水電解質電池及使用該電極之非水電解液電容器

二、中文發明摘要：

本發明提供一種三維網狀鋁多孔體之孔徑於厚度方向不一致之三維網狀鋁多孔體及使用該鋁多孔體之集電體、電極以及其製造方法。該三維網狀鋁多孔體係集電體用之片狀之三維網狀鋁多孔體，其特徵在於：該三維網狀鋁多孔體之孔徑於厚度方向不一致。較佳為當將上述三維網狀鋁多孔體之厚度方向之剖面以區域 1、區域 2、區域 3 之順序分割成三個區域時，區域 1 與區域 3 之平均孔徑不同於區域 2 之孔徑。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種三維網狀鋁多孔體，其係集電體用之片狀三維網狀鋁多孔體，該三維網狀鋁多孔體之孔徑於厚度方向不一致。

2.如申請專利範圍第 1 項之三維網狀鋁多孔體，其中，當將該三維網狀鋁多孔體之厚度方向的剖面以區域 1、區域 2、區域 3 之順序分割成三個區域時，區域 1 之孔徑與區域 3 之孔徑的平均孔徑不同於區域 2 之孔徑。

3.如申請專利範圍第 2 項之三維網狀鋁多孔體，其中，該區域 1 之孔徑與該區域 3 之孔徑的平均孔徑對於該區域 2 之孔徑的比為 1.1 以上。

4.如申請專利範圍第 2 項之三維網狀鋁多孔體，其中，該區域 1 之孔徑與該區域 3 之孔徑的平均孔徑對於該區域 2 之孔徑的比為 0.9 以下。

5.如申請專利範圍第 1 項之三維網狀鋁多孔體，其中，當將該三維網狀鋁多孔體之厚度方向的剖面分割成區域 4、區域 5 兩個區域時，區域 4 之孔徑對於區域 5 之孔徑的比為 1.1 以上。

6.如申請專利範圍第 1 項之三維網狀鋁多孔體，係將三片鋁多孔體 A、B、C 以此順序積層於厚度方向一體化而成，
鋁多孔體 A 之孔徑與鋁多孔體 C 之孔徑的平均孔徑對於鋁多孔體 B 之孔徑的比為 1.1 以上。

7.如申請專利範圍第 1 項之三維網狀鋁多孔體，係將三片鋁多孔體 D、E、F 以此順序積層於厚度方向一體化而成，

鋁多孔體 D 之孔徑與鋁多孔體 F 之孔徑的平均孔徑對於鋁多孔體 E 之孔徑的比為 0.9 以下。

8.如申請專利範圍第 1 項之三維網狀鋁多孔體，係將兩片鋁多孔體 G、H 以此順序積層於厚度方向一體化而成，

鋁多孔體 G 之孔徑對於鋁多孔體 H 之孔徑的比為 1.1 以上。

9.如申請專利範圍第 1 項之三維網狀鋁多孔體，其中，該三維網狀鋁多孔體之表面的含氧量為 3.1 質量%以下。

10.如申請專利範圍第 1 項之三維網狀鋁多孔體，其中，當於該三維網狀鋁多孔體之厚度方向，分成孔徑較大之大孔徑區域與孔徑小於該大孔徑區域之小孔徑區域時，該大孔徑區域之孔徑為 $300\ \mu\text{m}$ 以上、 $600\ \mu\text{m}$ 以下。

11.如申請專利範圍第 1 項之三維網狀鋁多孔體，其中，當於該三維網狀鋁多孔體之厚度方向，分成孔徑較大之大孔徑區域與孔徑小於該大孔徑區域之小孔徑區域時，該小孔徑區域之孔徑為 $50\ \mu\text{m}$ 以上、 $300\ \mu\text{m}$ 以下。

12.如申請專利範圍第 1 項之三維網狀鋁多孔體，其中，當於該三維網狀鋁多孔體之厚度方向，分成孔徑較大之大孔徑區域與孔徑小於該大孔徑區域之小孔徑區域時，該小孔徑區域之厚度未達 $750\ \mu\text{m}$ 。

13.一種電極，其使用有申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之三維網狀鋁多孔體。

14.一種非水電解質電池，其使用有申請專利範圍第 13 項之電極。

15. 一種使用非水電解液之電容器，其使用有申請專利範圍第 13 項之電極。

八、圖式：

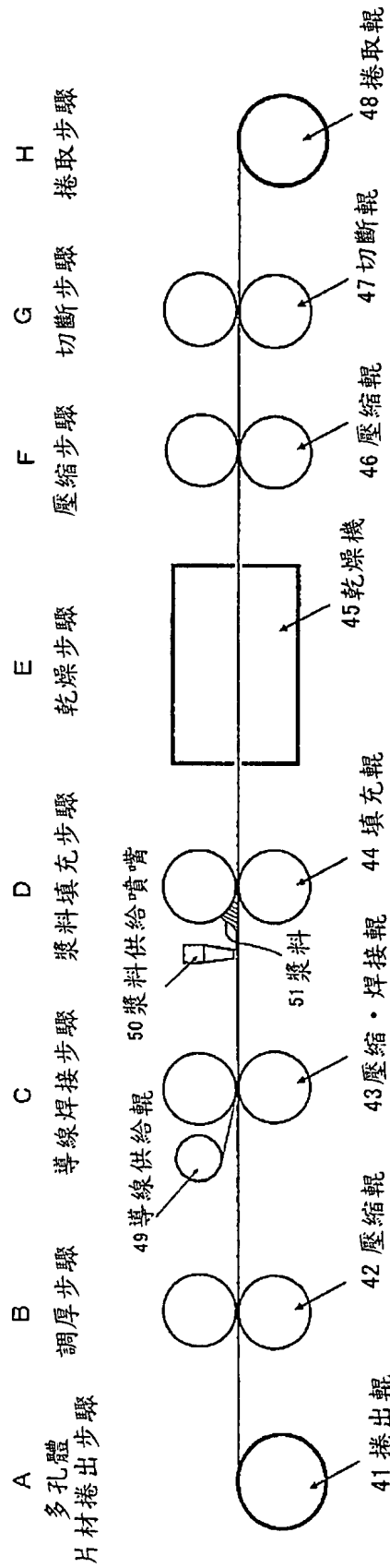


圖 1

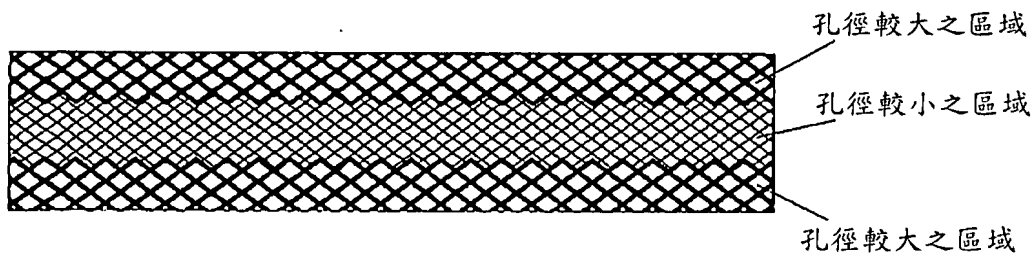


圖2

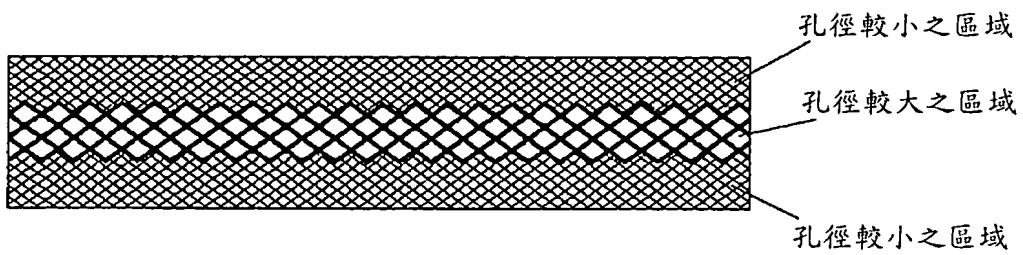


圖3

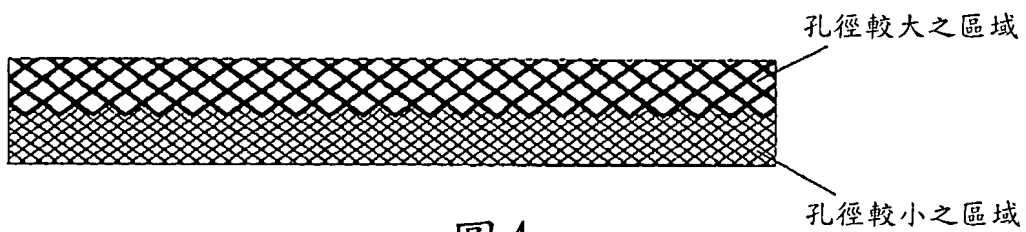


圖4

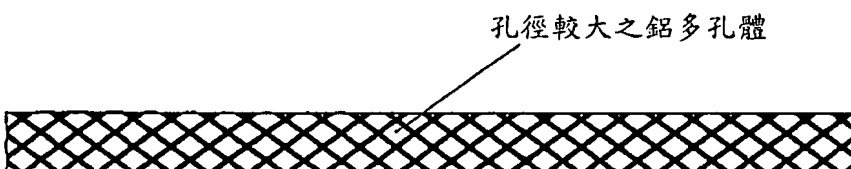
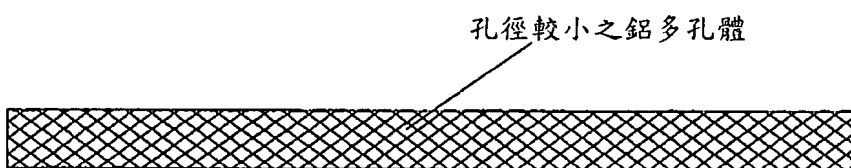


圖5

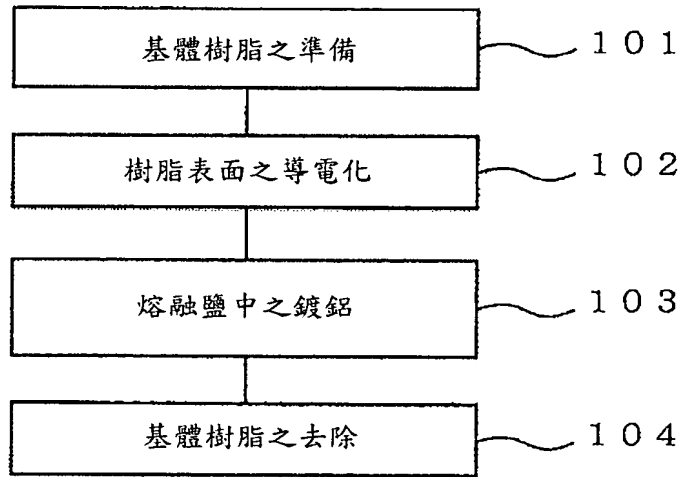


圖6

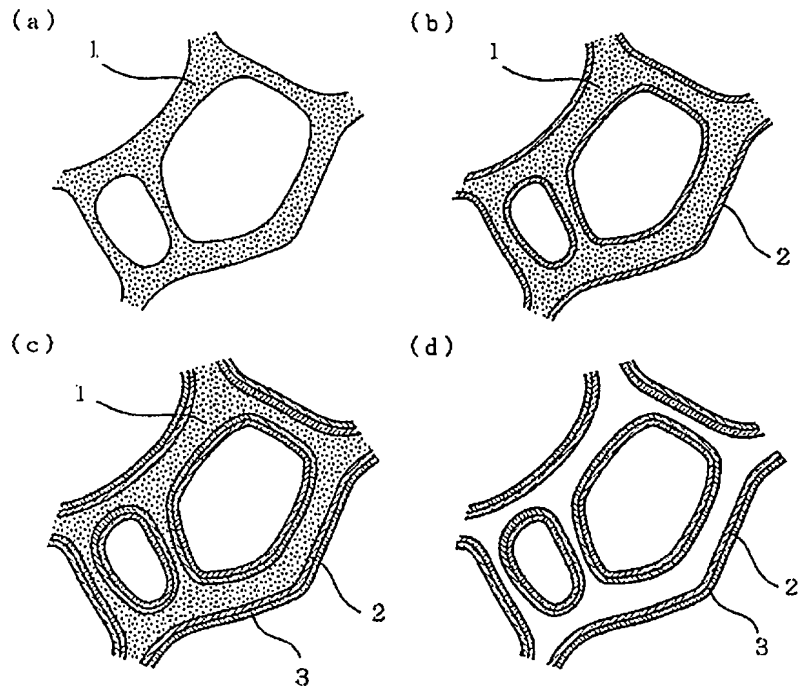


圖7

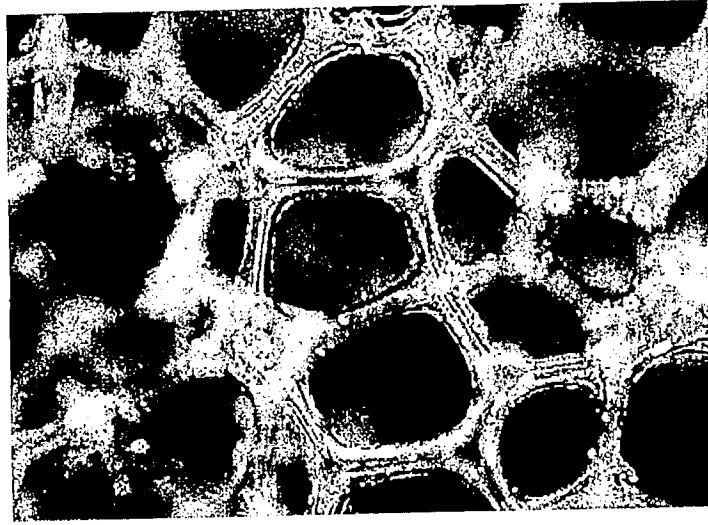


圖8

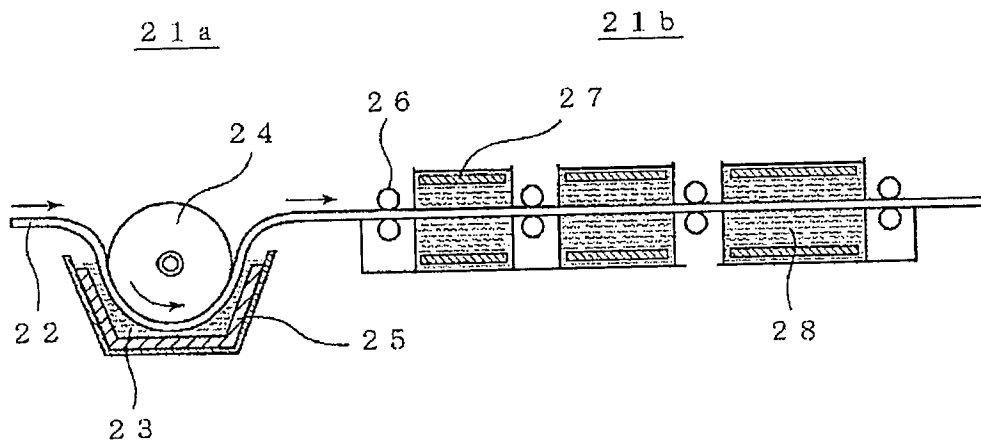


圖9

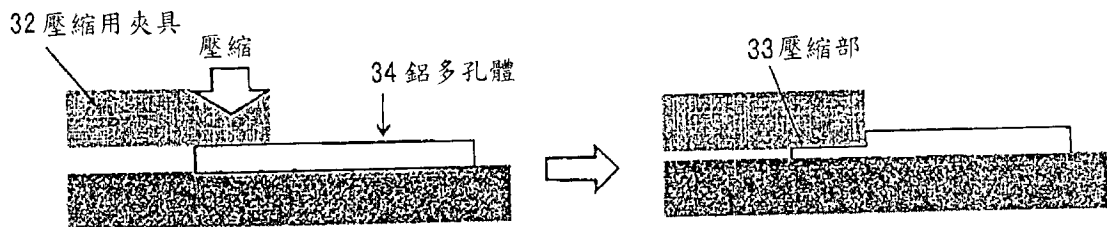


圖10

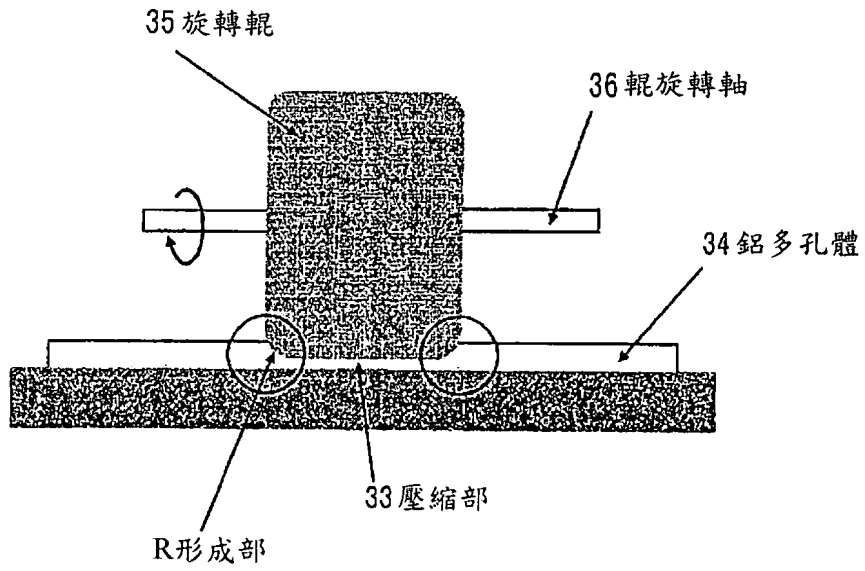


圖11

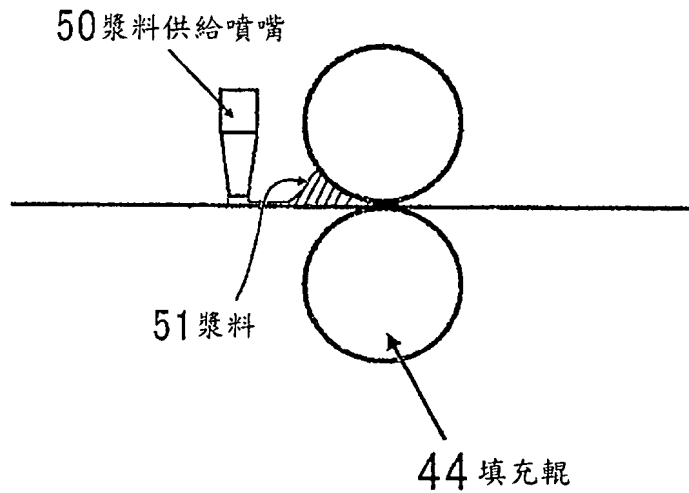


圖12

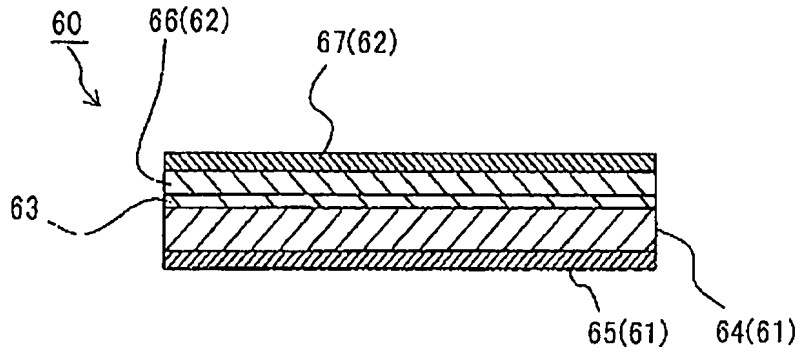


圖13

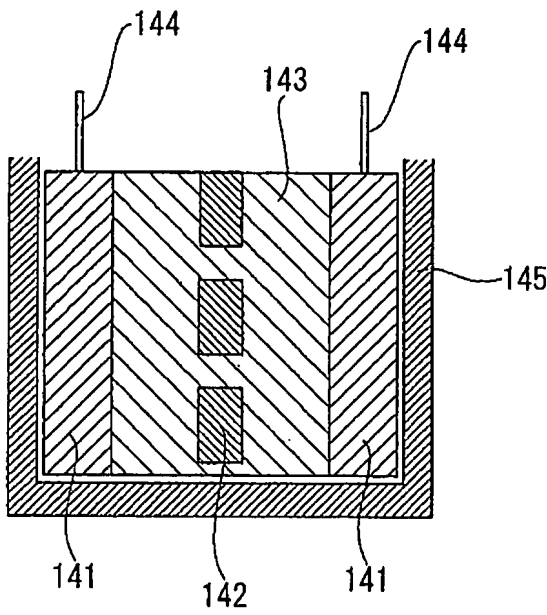


圖14

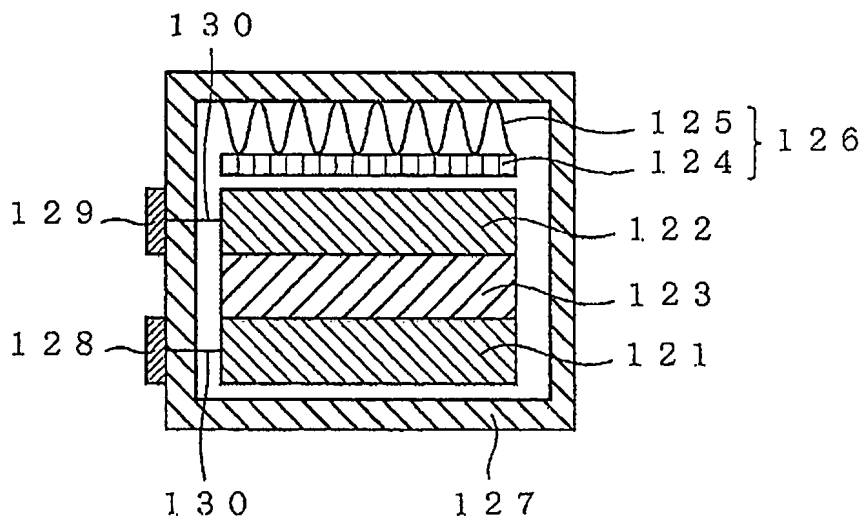


圖15

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無