



(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 201217575 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100132805

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 13 日

(51)Int. Cl. : **C23C18/24 (2006.01)**

C25D3/34 (2006.01)

C25D5/56 (2006.01)

B32B15/095 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/20 日本

JP2010-210291

(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

(72)發明人：細江晃久 HOSOE, AKIHISA (JP)；木村弘太郎 KIMURA, KOTARO (JP)；杉原崇康 SUGIHARA, TAKAYASU (JP)；大濱理 OHAMA, OSAMU (JP)；奧野一樹 OKUNO, KAZUKI (JP)；粟津知之 AWAZU, TOMOYUKI (JP)；新田耕司 NITTA, KOJI (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：8 項 圖式數：7 共 34 頁

(54)名稱

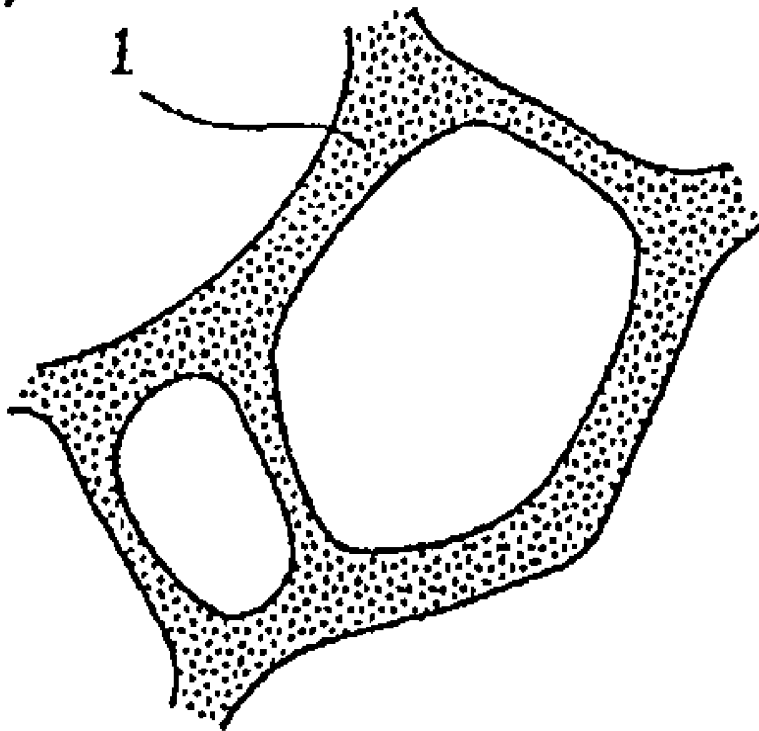
鋁結構體之製造方法及鋁結構體

(57)摘要

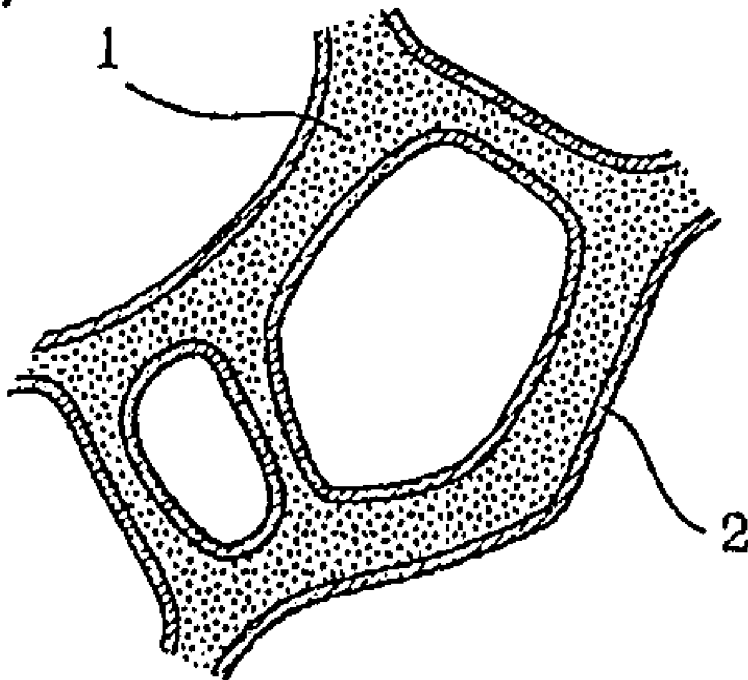
本發明提供一種使用具有三維網孔結構之多孔質樹脂成形體之鋁結構體之製造方法，該方法可形成鋁表面之氧化物之量較少(氧化膜之厚度較薄)之鋁結構體，尤其是可獲得大面積之鋁多孔體。該製造方法具備下述步驟：準備被覆鋁之樹脂成形體的步驟，其中被覆鋁之樹脂成形體於由胺甲酸乙酯構成之樹脂成形體之表面直接或隔著其他層而形成有鋁層，及將該被覆鋁之樹脂成形體接觸濃度 62%以上之濃硝酸使上述樹脂成形體分解之步驟。

- 1：發泡樹脂
- 2：導電層
- 3：鋁鍍敷層

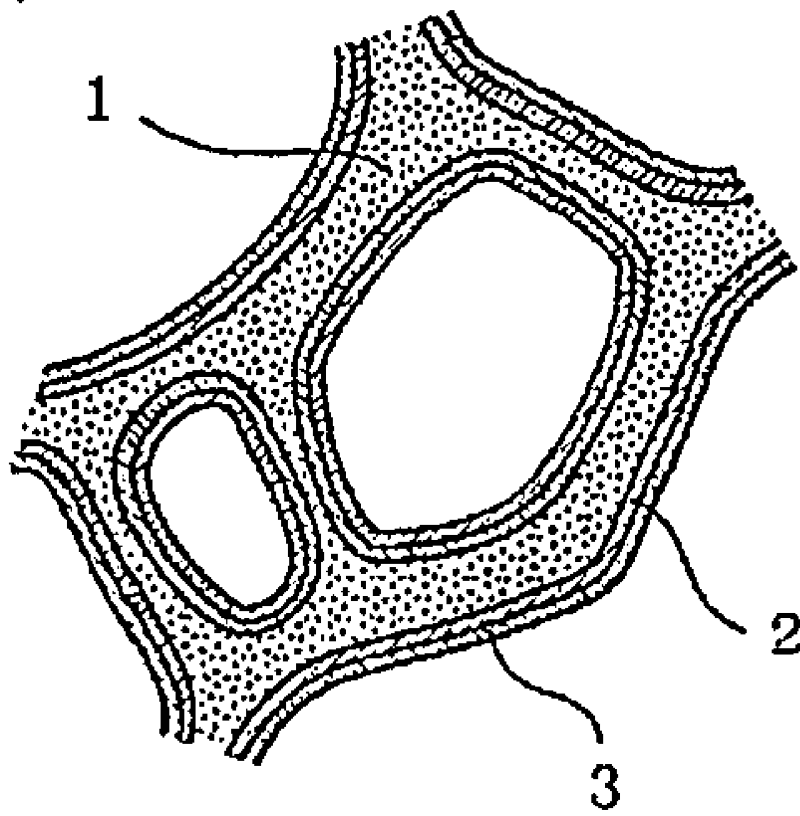
(a)



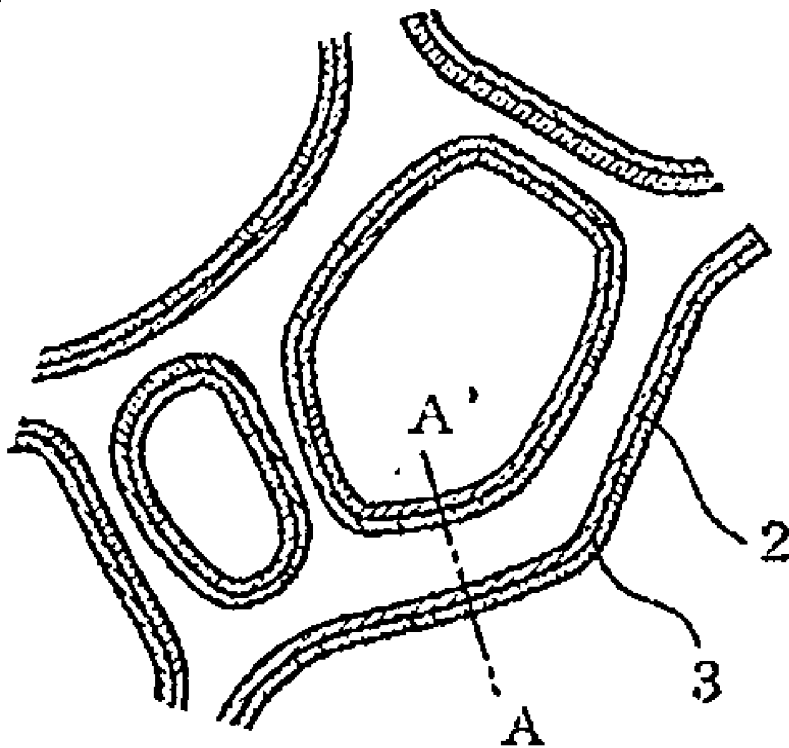
(b)



(c)



(d)





(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 201217575 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100132805

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 13 日

(51)Int. Cl. : **C23C18/24 (2006.01)**

C25D3/34 (2006.01)

C25D5/56 (2006.01)

B32B15/095 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/20 日本

JP2010-210291

(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

(72)發明人：細江晃久 HOSOE, AKIHISA (JP)；木村弘太郎 KIMURA, KOTARO (JP)；杉原崇康 SUGIHARA, TAKAYASU (JP)；大濱理 OHAMA, OSAMU (JP)；奧野一樹 OKUNO, KAZUKI (JP)；粟津知之 AWAZU, TOMOYUKI (JP)；新田耕司 NITTA, KOJI (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：8 項 圖式數：7 共 34 頁

(54)名稱

鋁結構體之製造方法及鋁結構體

(57)摘要

本發明提供一種使用具有三維網孔結構之多孔質樹脂成形體之鋁結構體之製造方法，該方法可形成鋁表面之氧化物之量較少(氧化膜之厚度較薄)之鋁結構體，尤其是可獲得大面積之鋁多孔體。該製造方法具備下述步驟：準備被覆鋁之樹脂成形體的步驟，其中被覆鋁之樹脂成形體於由胺甲酸乙酯構成之樹脂成形體之表面直接或隔著其他層而形成有鋁層，及將該被覆鋁之樹脂成形體接觸濃度 62%以上之濃硝酸使上述樹脂成形體分解之步驟。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可於各種過濾器或電池用電極等用途較佳地用作金屬多孔體之鋁結構體及其製造方法。

【先前技術】

具有三維網孔結構之金屬多孔體用於各種過濾器、觸媒載體、電池用電極等多方面。例如由鎳所構成之多孔質金屬體（Clemet）（住友電氣工業（股）製造：註冊商標）用作鎳氫電池或鎳鎘電池等電池之電極材料。多孔質金屬體為具有連通氣孔之金屬多孔體，且有與金屬不織布等其他多孔體相比，氣孔率較高（90%以上）之特徵。其係藉由在發泡胺甲酸乙酯(urethane)等具有連通氣孔之多孔體樹脂之骨架表面形成鎳層後，進行熱處理而使發泡樹脂成形體分解，進而對鎳進行還原處理而獲得。鎳層之形成係藉由在將碳粉末等塗佈於發泡樹脂成形體之骨架表面而進行導電化處理後，利用電鍍使鎳析出而進行。

鋁有導電性、耐腐蝕性、輕量等優異之特徵。於電池用途中，例如使用在鋁箔之表面塗佈鋰鈷氧化物（lithium cobalt oxide）等活性物質者作為鋰離子電池之正極。為了提高正極之容量，考慮將鋁形成多孔體而增大表面積，於鋁內部亦填充活性物質。其原因在於，如此即使加厚電極亦可利用活性物質，每單位面積之活性物質利用率提高。

多孔質之鋁，有纏繞纖維狀之鋁而成之鋁不織布、使鋁發泡之鋁發泡體。於專利文獻 1 揭示有一種藉由在使金

屬熔融之狀態下添加發泡劑及增黏劑並進行攪拌而製造包含多個獨立氣泡之發泡金屬的製造方法。

於專利文獻 2，將多孔質金屬體之製造方法應用於鋁之金屬多孔體的製造方法，記載有如下方法：於具有三維網孔結構之發泡樹脂成形體之骨架上形成以鋁之熔點以下形成共晶合金之金屬（銅等）之被膜後，塗佈鋁膏，於非氧化性環境下於 550℃ 以上 750℃ 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，從而獲得金屬多孔體。進而於專利文獻 3，鋁多孔體之製造方法，記載有利用電弧蒸鍍法（arcion plating）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而形成 2 ~ 20 μm 之金屬鋁層之方法。

[專利文獻 1]日本特許第 417695 號公報

[專利文獻 2]日本特開平 8-170126 號公報

[專利文獻 3]日本特許第 3413662 號公報

【發明內容】

鋁不織布或鋁發泡體因於製造步驟中將鋁加熱至熔點以上之溫度，故而至冷卻為止之期間易進行氧化而容易於表面形成氧化被膜。鋁容易氧化，而且若一旦氧化，則難以於熔點以下之溫度還原，因此若為鋁不織布或鋁發泡體，則無法獲得氧量較少者。又，具有獨立氣泡（閉氣泡）之鋁發泡體即使藉由發泡而增大表面積，亦無法有效地利用其整個表面。因此，於用作電池之電極材料（集電器）之情形時，難以提高活性物質之利用效率。

根據專利文獻 2 之方法，可製造與鋁形成共晶合金之層，而無法形成純度較高之鋁層。又，雖然是於非氧化性環境下，但為了使鋁燒結，需要於接近鋁之熔點之溫度進行熱處理，存在於鋁之表面生成氧化膜之可能性。

雖然認為根據專利文獻 3 之方法可獲得 $2\sim 20\mu\text{m}$ 之厚度之鋁多孔體，但由於係利用氣相法，故大面積之製造較為困難，由於基體之厚度或氣孔率而難以至內部為止形成均勻之層。又，關於三維網孔狀之塑膠基體之去除，雖然記載有「可根據塑膠之種類適當地選定，例如採用藉由熔融或熱分解而去除塑膠基體之方法、利用適宜之有機溶劑溶解塑膠之方法等」，但並未記載具體之去除方法，尤其是先前未知不使鋁氧化來去除較佳地作為具有三維網孔結構之樹脂多孔體之胺甲酸乙酯（聚胺甲酸乙酯）之方法。

因此，本發明之課題在於提供一種使用由胺甲酸乙酯構成之樹脂成形體、尤其是具有三維網孔結構之多孔質樹脂成形體的鋁結構體之製造方法，該方法可形成鋁表面之氧化物之量較少（氧化膜之厚度較薄）之鋁結構體，及可獲得能夠以大面積製造且尤其是亦適於電極用途之鋁多孔體。

本發明係一種鋁結構體之製造方法，其具備下述步驟：準備被覆鋁之樹脂成形體的步驟，其中被覆鋁之樹脂成形體於由胺甲酸乙酯構成之樹脂成形體的表面直接或隔著其他層而形成有鋁層，及將該被覆鋁之樹脂成形體接觸濃度 62% 以上之濃硝酸使上述樹脂成形體分解的步驟（第 1

發明)。

本案發明人等發現胺甲酸乙酯(聚胺甲酸乙酯)雖然於有機溶劑中難以溶解，但可於濃硝酸中分解去除。鋁具有溶解於酸或鹼之性質。然而於氧化性之濃硝酸中，於鋁之表面形成極薄之氧化被膜(鈍態膜)，鋁不再溶解。本發明之特徵在於：為了可分解去除胺甲酸乙酯與不使鋁溶解兩者並存，而找出最佳之濃硝酸濃度。

藉由本發明可獲得鋁表面之氧化物之量較少(氧化膜之厚度較薄)之鋁結構體(第8發明)。尤其是若使用在如具有三維網孔結構之樹脂多孔體般複雜之骨架結構之表面形成有鋁層之被覆鋁之樹脂成形體，則可獲得氣孔率較高之鋁結構體，可較佳地用於電極用途等(第2發明)。

若使被覆鋁之樹脂成形體與濃度為62%以上之濃硝酸接觸，則胺甲酸乙酯分解並低分子量化，溶析至濃硝酸中。其後藉由清洗而去除胺甲酸乙酯。與濃硝酸接觸使胺甲酸乙酯分解後，若進一步於惰性環境下於未達660℃之溫度進行熱處理，則胺甲酸乙酯之去除率提高，可獲得雜質較少之鋁結構體。此時，為了更加穩定地實施鋁之氧化抑制，熱處理更佳為以200℃以上400℃以下之溫度範圍內進行(第3發明)。又，與濃硝酸接觸使胺甲酸乙酯分解後，亦可使接觸有機溶劑以去除上述樹脂成形體之分解物，提高胺甲酸乙酯之去除率(第4發明)。

被覆鋁之樹脂成形體可利用蒸鍍、濺鍍、電漿CVD等氣相法、鋁膏之塗佈、鍍敷法等任意方法於由胺甲酸乙酯

構成之樹脂成形體之表面形成鋁層。鋁之鍍敷由於鋁對氧之親和力較大，電位較氫低，故而難以於水溶液系之鍍敷浴中進行鍍敷。因此，較佳為於熔鹽中進行鍍敷鋁之熔鹽鍍敷。作為其較佳態樣，準備被覆鋁之樹脂成形體的步驟係在使樹脂成形體之表面導電化的導電化步驟之後，藉由於熔鹽中鍍鋁而形成鋁層之步驟（第 5 發明）。藉由使樹脂成形體之表面導電化，可於熔鹽中鍍敷鋁。

上述導電化步驟若為利用氣相法附著鋁之步驟，則較佳（第 6 發明）。藉由附著鋁進行導電化，可獲得實質上不含鋁以外之金屬之鋁結構體。

上述導電化步驟亦可為藉由無電電鍍而使選自由鎳、銅、鈷、及鐵構成之群中之 1 種以上的金屬附著於樹脂成形體表面的步驟（第 7 發明）。藉由無電電鍍，例如即使為具有微細之三維網孔結構之複雜結構之樹脂成形體，亦可形成均勻之導電層，容易均勻地形成其後之鋁鍍敷。又，由於鎳、銅、鈷、及鐵溶解於濃硝酸，故可於樹脂成形體之分解步驟中去除由該等金屬構成之導電層，而獲得鋁純度較高之鋁結構體。

根據本發明，可提供使用由胺甲酸乙酯構成之樹脂成形體、尤其是具有三維網孔結構之多孔質樹脂成形體，可形成鋁表面之氧化物之量較少（氧化膜之厚度較薄）之鋁結構體的方法、及鋁結構體。

【實施方式】

以下，說明本發明之實施形態。於以下所參照之圖式

中附有相同編號之部分為相同部分或與其相當之部分。再者，本發明並不限定於此，其包含於由申請專利範圍所表示且與申請專利範圍均等之意思及範圍內之所有變更。

(鋁結構體之製造步驟)

圖 1 係表示本發明之鋁結構體之製造步驟之流程圖。又，圖 2 係對應於流程圖而示意性地表示以樹脂成形體為芯材形成鋁結構體之情況。參照兩圖說明製造步驟整體之流程。首先，進行基體樹脂成形體之準備 101。圖 2 (a) 係作為基體樹脂成形體之例，表示放大觀察具有連通氣孔之發泡樹脂成形體之表面的樹脂成形體之剖面的一部分之放大示意圖。以發泡樹脂成形體 1 為骨架而形成有氣孔。接著，進行樹脂成形體表面之導電化 102。藉由該步驟，如圖 2 (b) 所示於樹脂成形體 1 之表面較薄地形成導電層 2。接著，進行於熔鹽中之鋁鍍敷 103，於形成有導電層之樹脂成形體之表面形成鋁鍍敷層 3 (圖 2 (c))。藉此，獲得以樹脂成形體為基材且於表面形成有鋁鍍敷層 3 之被覆鋁之樹脂成形體。此後，進行基體樹脂成形體之去除 104。藉由將被覆鋁之樹脂成形體接觸濃度 62% 以上之濃硝酸而分解去除發泡樹脂成形體 1，可獲得僅殘留金屬層之鋁結構體 (多孔體) (圖 2 (d))。

以下依序對各步驟進行說明。

(多孔質樹脂成形體之準備)

準備具有三維網孔結構且具有連通氣孔之由胺甲酸乙酯構成的發泡樹脂成形體。若為具有連續之氣孔 (連通氣

孔)者，則可選擇任意形狀之樹脂成形體。例如亦可使用纏繞纖維狀之樹脂而具有如不織布之形狀的樹脂成形體代替發泡樹脂成形體。較佳為發泡樹脂成形體之氣孔率設為80%~98%，氣孔徑設為 $50\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 。發泡胺甲酸乙酯由於氣孔率較高，且具有氣孔之連通性，同時氣孔之均勻性亦優異，故而可較佳地用作發泡樹脂成形體。

多數情況下於發泡樹脂成形體有發泡體製造過程中之製泡劑或未反應之單體等殘留物，故而進行清洗處理為後續步驟較佳。發泡樹脂成形體之例，圖3表示對發泡胺甲酸乙酯進行清洗處理。藉由以樹脂成形體為骨架三維地構成網孔，而於整體構成連續之氣孔。發泡胺甲酸乙酯之骨架在垂直於其延伸方向之剖面上構成大致三角形狀。此處，氣孔率由下式來定義。

氣孔率 = $(1 - (\text{多孔質材料之重量}[\text{g}] / (\text{多孔質材料之體積}[\text{cm}^3] \times \text{原材密度})) \times 100[\%]$

又，氣孔徑係利用顯微鏡照片等放大樹脂成形體表面，計算每1英吋(25.4mm)之單元數，設為平均孔徑 = $25.4\text{mm} / \text{單元數}$ 而求出平均之值。

(樹脂成形體表面之導電化：氣相法)

首先，於發泡樹脂成形體之表面形成導電層。若以鋁形成導電層，則獲得純度較高之鋁結構體，故而較佳。導電層之形成可利用蒸鍍、濺鍍、電漿CVD等氣相法、鋁塗料之塗佈等任意之方法而進行。由於可均勻地形成較薄之膜，故而較佳為蒸鍍法。導電層之厚度較佳為設為 $0.01\mu\text{m}$

~1 μm ，更佳為設為 0.1 μm ~0.5 μm 。於導電層之厚度比 0.01 μm 薄之情形時，導電化不充分，無法於下一步驟中良好地進行電解鍍敷。又，若厚度超過 1 μm ，則導電化步驟之成本變高。

（樹脂成形體表面之導電化：塗料）

導電化處理亦可將發泡樹脂成形體浸漬於含鋁之塗料中而進行。藉由塗料中所含之鋁成分附著於發泡樹脂成形體之表面而形成由鋁構成之導電層，而成為可於熔鹽中進行鍍敷之導電狀態。作為含鋁之塗料，例如可使用粒徑為 10nm~1 μm 之鋁微粒子分散於水或有機溶劑中之液。藉由將發泡樹脂浸漬於塗料後進行加熱而使溶劑蒸發，可形成導電層。

（鍍敷前處理：陽極電解）

於上述步驟所形成之導電層之上，藉由熔鹽鍍敷來鍍敷鋁而形成鋁鍍敷層。若此時於導電層之表面存在氧化膜，則存在於下一鍍敷步驟中鋁之附著性變差，鋁島狀地附著，或鋁鍍敷層之厚度產生不均之可能性。因此，較佳為於鍍敷步驟之前進行陽極電解處理，溶解去除生成於導電層（鋁層）之表面之氧化被膜（氧化鋁層）。具體而言，將經導電化之樹脂成形體與鋁板等相對電極浸漬於熔鹽中，將經導電化之樹脂成形體（導電層）作為陽極側，相對電極作為陰極而施加直流電流。熔鹽可使用與下一步驟之熔鹽鍍敷相同者，亦可使用其他熔鹽。

（鍍敷前處理：非氧化環境）

防止導電層（鋁層）之氧化之其他方法，考慮於形成導電層之後，使附有導電層之樹脂成形體（經導電化之樹脂成形體）不曝露於氧化環境中而移動至作為下一步驟之鍍敷步驟中。例如將蒸鍍裝置與熔鹽鍍敷裝置放在氬氣環境中，於氬氣環境中進行利用蒸鍍之導電化步驟後，可於氬氣環境中將樣品移送至下一步驟，進行熔鹽鍍敷。藉由此種方法，可不使導電化步驟所形成之導電層之表面氧化而進行鍍敷。

（柑脂成形體表面之導電化：無電電鍍）

導電層之形成亦可於發泡樹脂成形體表面附著選自由鎳、鎳、銅、鈷、及鐵構成之群中之 1 種以上的金屬而進行。導電層之形成除無電電鍍以外，亦可利用蒸鍍、濺鍍、電漿 CVD 等氣相法、塗料之塗佈等任意之方法進行。為了形成較薄之膜，亦可較佳地使用蒸鍍法等氣相法，但若發泡樹脂成形體之厚度變厚，則難以至深部為止整體地形成均勻之層，因此較佳為利用無電電鍍形成導電層。導電層之厚度宜設為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ ，較佳為設為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ 。於導電層之厚度薄於 $0.01\ \mu\text{m}$ 之情形時，導電化不充分，無法於下一步驟中良好地進行電解鍍敷。又，若厚度超過 $1\ \mu\text{m}$ ，則導電化步驟之成本變高。

不限定無電電鍍之方法。以對胺甲酸乙酯發泡體進行鍍鎳之情形為例加以表示。首先，將由氯化鈮與氯化錫構成之膠體觸媒吸附於胺甲酸乙酯表面。接著，利用硫酸去除 Sn，使觸媒活化。並且，藉由浸漬於以次亞磷酸作為還

原劑之鎳鍍敷液，進行鎳無電電鍍。再者，於該情形時，因使用次亞磷酸作為還原劑，故不可避免地共析出磷而形成磷合金。

（鋁層之形成：熔鹽鍍敷）

接著，於熔鹽中進行電解鍍敷，於樹脂成形體表面形成鋁鍍敷層 3。將表面經導電化之樹脂成形體作為陰極，純度為 99.99%之鋁板作為陽極而於熔鹽中施加直流電流。鋁鍍敷層之厚度為 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ ，較佳為 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。熔鹽，可使用有機系鹵化物與鋁鹵化物之共晶鹽的有機熔鹽、鹼金屬之鹵化物與鋁鹵化物之共晶鹽的無機熔鹽。若使用於相對較低之溫度熔融之有機熔鹽浴，則可不分解作為基材之樹脂成形體而進行鍍敷，故而較佳。有機系鹵化物，可使用咪唑鎧鹽（imidazolium salt）、吡啶鎧鹽等。其中較佳為氯化 1-乙基-3-甲基咪唑鎧（EMIC）、氯化丁基吡啶鎧（BPC）。咪唑鎧鹽，可較佳地使用包含 1、3 位具有烷基之咪唑鎧陽離子之鹽，尤其是氯化鋁、氯化 1-乙基-3-甲基咪唑鎧（ $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ ）系熔鹽，由於穩定性較高，難以分解，故可最佳地使用。

若熔鹽中混入水分或氧，則熔鹽劣化，因此鍍敷較佳為於氮氣、氬氣等惰性氣體環境下且密閉之環境下進行。在使用 EMIC 浴作為有機熔鹽浴之情形時，鍍敷浴之溫度為 $10^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$ ，較佳為 $25^\circ\text{C}\sim 45^\circ\text{C}$ 。

在使用咪唑鎧鹽浴作為熔鹽浴之情形時，較佳為於熔鹽浴中添加有機溶劑。有機溶劑，可尤佳地使用二甲苯。

藉由有機溶劑、尤其是二甲苯之添加而獲得對鋁多孔體之形成特有之效果。即，可獲得形成多孔體之鋁骨架難以折斷之第 1 特徵、及可進行多孔體之表面部與內部之鍍敷厚度之差較小的均勻之鍍敷的第 2 特徵。第 1 特徵係藉由有機溶劑之添加將骨架表面之鍍敷自粒狀（凹凸較大且於表面觀察時看似顆粒）改善為平坦之形狀，藉此使厚度較薄且較細之骨架變牢固。第 2 特徵係藉由於熔鹽浴添加有機溶劑，而使熔鹽浴之黏度下降，鍍敷浴變得容易向細小之網孔結構之內部流通。即，若黏度較高，則容易向多孔體表面供給新鍍敷浴，相反難以向內部供給，結果藉由降低黏度而變得向內部亦容易供給鍍敷浴，藉此，可進行厚度均勻之鍍敷。向鍍敷浴中添加之有機溶劑之添加量較佳為 25~57mol%。若為 25mol% 以下，則難以獲得縮小表層與內部之厚度差之效果。又，若為 57mol% 以上，則鍍敷浴變得不穩定，導致鍍敷液與二甲苯部分性地分離。

進而，較佳為繼進行藉由添加有上述有機溶劑之熔鹽浴進行鍍敷之步驟後，進一步具有使用上述有機溶劑作為清洗液之清洗步驟。經鍍敷之樹脂之表面由於經鍍敷浴沖洗，故必需清洗。此種鍍敷後之清洗通常利用水來進行。然而，咪唑鎘鹽浴必須避開水分，若利用水進行清洗，則會將水以水蒸氣之形態等帶入至鍍敷液。因此，為了防止對鍍敷浴之不良影響，要避免利用水之清洗。因此，利用有機溶劑之清洗較為有效。進而，如上所述於鍍敷浴添加有機溶劑之情形時，藉由利用添加至鍍敷浴之有機溶劑進

行清洗，而可獲得更有利之效果。即，可相對容易地進行經清洗之鍍敷液之回收、再利用，可降低成本。例如，考慮以二甲苯清洗附著有將二甲苯添加至熔鹽 $\text{AlCl}_3 - \text{EMIC}$ 而成之浴之經鍍敷的樹脂之情形。與使用之鍍敷浴相比，經清洗之液體為含有較多二甲苯之液體。此處，熔鹽 $\text{AlCl}_3 - \text{EMIC}$ 並未以固定量以上混合於二甲苯中，而分離為上側為二甲苯，下側為包含有約 57mol% 之二甲苯之熔鹽 $\text{AlCl}_3 - \text{EMIC}$ ，因此藉由汲取所分離之下側之液，可回收熔融液。進而，因二甲苯之沸點較低為 144°C ，故藉由加熱，可將回收熔鹽中之二甲苯濃度調整至鍍敷液中濃度而進行再利用。

再者，於利用有機溶劑清洗之後，亦可較佳地使用在與鍍敷浴分離之其他場所利以進一步進行清洗之處理。

圖 5 係示意性地表示用以對帶狀樹脂連續地進行金屬鍍敷處理之裝置之構成的圖。表示將表面經導電化之帶狀樹脂 22 自圖之左送至右之構成。第 1 鍍敷槽 21a 係由圓筒狀電極 24 與設置於容器內壁之正電極 25 及鍍敷浴 23 構成。帶狀樹脂 22 藉由沿著圓筒狀電極 24 通過鍍敷浴 23 之中，而容易使電流均勻地流過樹脂整體，從而可獲得均勻之鍍敷。鍍敷槽 21b 係用以進而較厚且均勻地實施鍍敷之槽，以於複數個槽反覆進行鍍敷之方式構成。一面利用兼具有輸送輥與槽外供電負極之電極輥 26 依序輸送表面設置有較薄金屬槽之帶狀樹脂 22，一面使其通過鍍敷浴 28，藉此進行鍍敷。複數個槽內有經由鍍敷浴 28 而設置於樹脂之

兩面之正電極 27，可自樹脂之兩面實施均勻之鍍敷。

（樹脂之分解：濃硝酸處理）。

藉由以上步驟可獲得具有樹脂成形體作為骨架之芯的被覆鋁之樹脂成形體。接著進行基體樹脂成形體之去除。將表面形成鋁鍍敷層之被覆鋁之樹脂成形體接觸作為氧化性之酸之濃硝酸。可將被覆鋁之樹脂成形體浸漬於濃硝酸液中，或亦可將濃硝酸液噴霧至被覆鋁之樹脂成形體。將濃硝酸之濃度設為 62% 以上。於該步驟中將胺甲酸乙酯分解，低分子量化之胺甲酸乙酯溶解於硝酸而能夠去除。又，鋁幾乎不溶解而維持源自發泡樹脂成形體之多孔質結構。於硝酸之濃度低於 62% 之情形時，胺甲酸乙酯於某種程度上低分子量化，但固體成分殘留而無法完全地去除胺甲酸乙酯。又，若濃度低於 62%，則鋁之溶解量變多，無法獲得良好之鋁結構體。濃硝酸之濃度之上限並無特別限制，實用上為 70% 左右。由於濃硝酸係黏度較小之液體，故而液容易進入至多孔質之被覆鋁之樹脂成形體之細部為止，可使胺甲酸乙酯均勻地分解。

於導電層使用鎳、銅等除鋁以外之金屬之情形時，於該步驟溶解導電層所使用之金屬。例如於以鎳作為導電層之情形時，若浸漬於 15℃～35℃ 之濃硝酸（濃度 67.5%）中 1～30 分鐘後，進行水洗、乾燥，則可同時進行由鎳構成之導電層之去除與胺甲酸乙酯之分解。

（樹脂之分解：熱處理）

藉由上述步驟去除胺甲酸乙酯，獲得鋁結構體。然而，

由於存在殘留微量之低分子量化的胺甲酸乙酯之分解物之可能性，故而較佳為進一步進行後處理。後處理方法，可列舉熱處理、與有機溶劑之接觸等。於熱處理之情形時，較佳為於低於鋁熔融之 660°C 之溫度進行熱處理。殘留於鋁結構體之胺甲酸乙酯因於硝酸處理步驟低分子量化，故而於未達 660°C 之溫度分解並去除。若為該溫度，則藉由調整熱處理時間，而幾乎不進行鋁之氧化便可去除胺甲酸乙酯，但為了穩定地進行鋁之氧化抑制，熱處理更佳為於 200°C 以上 400°C 以下之溫度進行。又，為了防止鋁之氧化，熱處理較佳為於惰性氣體環境中進行。藉由利用此種方法去除樹脂，可使表面之氧化層變薄（減少氧量）。為了更有效地地去除胺甲酸乙酯殘渣，較佳為一面流入氮氣等氣體一面進行熱處理。

（樹脂之分解：有機溶劑處理）

可與有機溶劑接觸而進行後處理。可將經進行濃硝酸處理之鋁結構體浸漬於有機溶劑，亦可將有機溶劑噴霧至經濃硝酸處理之鋁結構體。該等後處理可單獨進行，亦可組合兩者。有機溶劑，可使用丙酮、乙醇、甲苯等任意物質。溴系溶劑、氯系溶劑、氟系溶劑等鹵系有機溶劑由於溶解性優異同時具有難燃性，故而於安全性之方面而言較佳。

圖 4 係表示圖 2 (d) 之 A—A'剖面之示意圖。將由導電層 2 及鋁鍍敷層 3 所構成之鋁層形成筒狀之骨架結構，存在於骨架結構之內部之空洞 4 形成大致三角剖面形狀。

形成該三角之頂點之部分之包含鋁層之導電層的厚度 (t_1) 較該三角之邊之中央部分厚的厚度 (t_2) 更厚的形狀。推測於藉由鍍敷而形成鋁層時，由於電場集中於角部（三角之頂點部分），故而成為此種形狀。即，藉由本發明之製造方法，可獲得上述骨架結構形成大致三角剖面形狀，且為該三角之頂點之部分之鋁層的厚度較該三角之邊之中央部分之鋁層的厚度更厚之形狀的鋁結構體。

（鋰離子電池）

接著，對使用鋁結構體之電池用電極材料及電池進行說明。例如於用於鋰離子電池之正極之情形時，使用鋰鈷氧化物 (LiCoO_2)、鋰錳氧化物 (LiMn_2O_4)、鋰鎳氧化物 (LiNiO_2) 等為活性物質。活性物質係與導電助劑及黏合劑組合使用。先前之鋰離子電池用正極材料係將活性物質塗佈於鋁箔之表面。為了提高每單位面積之電池容量，而加厚活性物質之塗佈厚度。又，為了有效地利用活性物質，必需電性接觸鋁箔與活性物質，因此將活性物質與導電助劑混合而使用。相對於此，本發明之鋁結構體之氣孔率較高且每單位面積之表面積較大。因此，即便使活性物質較薄地承載於鋁結構體之表面，亦可有效地利用活性物質，可提高電池之容量，並且可減少導電助劑之混合量。鋰離子電池係以上述正極材料作為正極，負極使用石墨，電解質使用有機電解液。此種鋰離子電池即使為較小之電極面積亦可提高容量，故較先前之鋰離子電池，可提高電池之能量密度。

(熔鹽電池)

鋁結構體亦可用作熔鹽電池用之電極材料。在使用鋁多孔體作為正極材料之情形時，使用鉻酸鈉 (NaCrO_2)、二硫化鈦 (TiS_2) 等可插入成為電解質之熔鹽之陽離子之金屬化合物作為活性物質。活性物質係與導電助劑及黏合劑組合使用。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。在使用鉻酸鈉為活性物質，使用乙炔黑為導電助劑之情形時，PTFE 可將該兩者更牢固地固著，故而較佳。

鋁結構體亦可用作熔鹽電池用之負極材料。在使用鋁多孔體作為負極材料之情形時，可使用鈉單體或鈉與其他金屬之合金、碳等作為活性物質。鈉之熔點為約 98°C ，而且隨著溫度上升，金屬發生軟化，因此若將鈉與其他金屬 (Si、Sn、In 等) 合金化則較佳。其中尤其是將鈉與 Sn 合金化而成者容易操作，故而較佳。鈉或鈉合金可利用電解鍍敷、熔融鍍敷等方法承載於鋁多孔體之表面。又，亦可藉由在利用鍍敷等方法使與鈉合金化之金屬 (Si 等) 附著於鋁多孔體後，於熔鹽電池中進行充電，而製成鈉合金。

圖 6 係表示使用上述電池用電極材料之熔鹽電池之一例之剖面示意圖。熔鹽電池係將於鋁結構體之鋁骨架部之表面承載有正極用活性物質之正極 121、於鋁結構體之鋁骨架部之表面承載有負極用活性物質之負極 122、與含浸有作為電解質之熔鹽之隔板 123 收納至盒 127 內。於盒 127 之上面與負極之間配置有由壓板 124 與按壓壓板之彈簧 125

構成之按壓構件 126。藉由設置按壓構件，即使有正極 121、負極 122、隔板 123 之體積變化之情形時，亦可進行均等按壓而接觸各個構件。正極 121 之集電器（鋁多孔體）、負極 122 之集電器（鋁多孔體）分別利用導線 130 連接於正極端子 128、負極端子 129。

電解質之熔鹽，可使用於動作溫度熔融之各種無機鹽或有機鹽。熔鹽之陽離子，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）等鹼土金屬中之 1 種以上。

為了降低熔鹽之熔點，較佳為混合使用 2 種以上之鹽。例如若組合使用 KFSA（雙（氟磺醯基）胺鉀）與 NaFSA（雙（氟磺醯基）胺鈉），則可將電池之動作溫度設為 90℃ 以下。

熔鹽係含浸於隔板而使用。隔板係用以防止正極與負極接觸，可使用玻璃不織布或多孔質樹脂等。將上述正極、負極、含浸有熔鹽之隔板積層並收納至盒內，用作電池。

（電氣雙層電容器）

鋁結構體亦可用作電氣雙層電容器用之電極材料。在使用鋁結構體作為電氣雙層電容器用之電極材料之情形時，使用活性碳等作為電極活性物質。活性碳係與導電助劑或黏合劑組合使用。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。

圖 7 係表示使用上述電氣雙層電容器用電極材料之電氣雙層電容器之一例之剖面示意圖。於以隔板 142 隔開之

有機電解液 143 中，配置於鋁結構體承載有電極活性物質之電極材料作為可極化電極 141。電極材料 141 連接於導線 144，將該等之整體收納至盒 145 中。藉由使用鋁多孔體作為集電器，而集電器之表面積變大，即使較薄地塗佈作為活性物質之活性碳，亦可獲得高輸出、可高容量化之電雙層電容器。

以上，對使用發泡樹脂成形體作為樹脂成形體之情形進行了說明，但本發明並不限定於發泡樹脂成形體，藉由使用任意形狀之樹脂成形體，可獲得任意形狀之鋁結構體。

（實驗例：胺甲酸乙酯分解條件之研究）

準備厚度為 1mm、氣孔率為 95%、每 1cm 之氣孔數為約 20 個之胺甲酸乙酯發泡體，製作 3 片切割成 15mm×15mm 見方之樣品。將胺甲酸乙酯發泡體分別浸漬於濃度為 55%、62%、66%之濃硝酸（100ml），觀察經過 15 分鐘後之情況。浸漬於濃度為 62%及濃度為 69%之濃硝酸之樣品完全溶解，未殘留固體成分。相對於此，浸漬於濃度為 55%之濃硝酸之樣品雖溶解，但殘留有若干固體成分。

（實驗例：鋁溶解條件之研究）

切割厚度為 1mm 之鋁板而製作質量 0.6975g 之鋁板樣品。將其浸漬於濃度為 62%之濃硝酸 100ml15 分鐘後，進行水洗、乾燥並測定質量。乾燥後之質量為 0.6973g，幾乎未見質量變化。根據該結果，可確認若為濃度為 62%之濃硝酸，則鋁不溶解。

（實施例：鋁多孔體之製造：利用蒸鍍法之鋁層之形

成)

以下，具體地說明鋁多孔體之製造例。準備厚度為 1mm、氣孔率為 95%、平均 1cm 之氣孔數為約 20 個之胺甲酸乙酯發泡體作為發泡樹脂成形體，並切割成 15mm×15mm 見方。於胺甲酸乙酯發泡體之表面蒸鍍鋁，形成厚度為約 0.3 μm 之導電層。

(陽極電解)

將表面形成導電層之胺甲酸乙酯發泡體設置於具有供電功能之夾具後，浸漬於溫度 40℃ 之熔鹽鋁鍍敷浴 (67mol% AlCl_3 —33mol%EMIC)。將設置有胺甲酸乙酯發泡體之夾具連接於整流器之陽極側，相對電極之鋁板 (純度為 99.99%) 連接於陰極側。施加電流密度為 1A/dm² 之直流電流 1 分鐘，進行陽極電解。再者，於電流密度之計算使用鋁多孔體之表觀面積。

(熔鹽鍍敷)

於將表面形成有導電層之胺甲酸乙酯發泡體浸漬於熔鹽鋁鍍敷浴之狀態下，交換連接整流器之陽極與陰極後，將溫度設為 40℃，施加電流密度為 3.6A/dm² 之直流電流 90 分鐘而鍍鋁。

(鋁多孔體之製造：發泡樹脂成形體之分解)

製作將形成有鋁鍍敷層之發泡樹脂切割成 15mm×15mm 見方之樣品，並分別浸漬於濃度為 62%、濃度為 55%、濃度為 48% 之濃硝酸 15 分鐘後，進行水洗、乾燥並觀察外觀。浸漬於濃度為 62% 之濃硝酸之樣品無鋁部分之溶解，

但浸漬於濃度為 55%及濃度為 48%之濃硝酸之樣品，鋁溶解而形狀發生變化。再者，浸漬於濃度為 62%之濃硝酸之樣品浸漬前之質量為 $141\text{g}/\text{m}^2$ ，浸漬後之質量為 $107\text{g}/\text{m}^2$ ，有 $34\text{g}/\text{m}^2$ 之質量減少。推測由於所使用之胺甲酸乙酯發泡體為約 $30\text{g}/\text{m}^2$ ，故而胺甲酸乙酯幾乎去除殆盡。

（鋁多孔體之製造：發泡樹脂成形體之分解）

將上述浸漬於 62%之濃硝酸後之樣品於氮氣中以 $300^\circ\text{C} \times 10$ 分鐘之條件進行熱處理。其後，於氮氣中以 $300^\circ\text{C} \times 10$ 分鐘之條件利用氣相層析法進行分析，測定殘留胺甲酸乙酯量。未觀察到尖峰，可確認幾乎未殘留胺甲酸乙酯。又，利用 SEM-EDX 對鋁之表面進行定量分析，結果確認表面之氧量為 5 wt%以下。

以上之說明包含以下特徵。

（備註 1）

一種電極材料，其藉由本發明所得之鋁結構體之鋁表面承載有活性物質。

（備註 2）

一種電池，其將備註 1 之電極材料用於正極、負極之一者或兩者。

（備註 3）

一種電氣雙層電容器，其使用備註 1 之電極材料作為電極。

（備註 4）

一種過濾器，其藉由本發明所得之鋁結構體構成。

(備註 5)

一種觸媒載體，其藉由本發明所得之鋁結構體之表面承載有觸媒。

如上所述，根據本發明，可獲得多孔質之鋁結構體，因此例如於電池用電極等電氣材料、或各種過濾用之過濾器、觸媒載體等中，可廣泛地應用於活用鋁之特性之情形。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示本發明之鋁結構體之製造步驟之流程圖。

圖 2 係說明本發明之鋁結構體之製造步驟之剖面示意圖。

圖 3 係表示作為多孔質樹脂成形體之一例的發泡胺甲酸乙酯樹脂之結構之表面放大照片。

圖 4 係說明鋁多孔體之骨架剖面之示意圖。

圖 5 係說明熔鹽鍍敷之鋁連續鍍敷步驟之一例之圖。

圖 6 係表示將鋁多孔體應用於熔鹽電池之結構例之剖面示意圖。

圖 7 係表示將鋁多孔體應用於電氣雙層電容器之結構例之剖面示意圖。

【主要元件符號說明】

1	發泡樹脂
2	導電層
3	鋁鍍敷層
4	空洞
21a、21b	鍍敷槽

22	帶狀樹脂
23、28	鍍敷浴
24	圓筒狀電極
25、27	正電極
26	電極輥
121	正極
122	負極
123、142	隔板
124	壓板
125	彈簧
126	按壓構件
127、145	盒
128	正極端子
129	負極端子
130、144	導線
141	可極化電極
143	有機電解液

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：100132805

※申請日：100.9.13

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

鋁結構體之製造方法及鋁結構體

二、中文發明摘要：

本發明提供一種使用具有三維網孔結構之多孔質樹脂成形體之鋁結構體之製造方法，該方法可形成鋁表面之氧化物之量較少（氧化膜之厚度較薄）之鋁結構體，尤其是可獲得大面積之鋁多孔體。該製造方法具備下述步驟：準備被覆鋁之樹脂成形體的步驟，其中被覆鋁之樹脂成形體於由胺甲酸乙酯構成之樹脂成形體之表面直接或隔著其他層而形成有鋁層，及將該被覆鋁之樹脂成形體接觸濃度 62% 以上之濃硝酸使上述樹脂成形體分解之步驟。

三、英文發明摘要：

無

七、申請專利範圍：

1.一種鋁結構體之製造方法，其具備下述步驟：

準備被覆鋁之樹脂成形體的步驟，其中該被覆鋁之樹脂成形體於由胺甲酸乙酯構成之樹脂成形體的表面直接或隔著其他層而形成有鋁層，及

將該被覆鋁之樹脂成形體接觸濃度 62%以上之濃硝酸使該樹脂成形體分解的步驟。

2.如申請專利範圍第 1 項之鋁結構體之製造方法，其中，該樹脂成形體為具有三維網孔結構之樹脂多孔體。

3.如申請專利範圍第 1 項之鋁結構體之製造方法，其中，在將該被覆鋁之樹脂成形體接觸濃硝酸使該樹脂成形體分解的步驟之後，進一步具備於惰性環境下以 200℃ 以上 400℃ 以下之溫度進行熱處理的步驟。

4.如申請專利範圍第 1 項之鋁結構體之製造方法，其中，在將該被覆鋁之樹脂成形體接觸濃硝酸使該樹脂成形體分解的步驟之後，進一步具備使該被覆鋁之樹脂成形體接觸有機溶劑以去除該樹脂成形體之分解物的溶劑處理步驟。

5.如申請專利範圍第 1 項之鋁結構體之製造方法，其中，準備該被覆鋁之樹脂成形體的步驟係在使該樹脂成形體之表面導電化的導電化步驟之後，藉由於熔鹽中鍍鋁而形成鋁層的步驟。

6.如申請專利範圍第 5 項之鋁結構體之製造方法，其中，該導電化步驟係利用氣相法使鋁附著於該樹脂成形體

表面的步驟。

7.如申請專利範圍第 5 項之鋁結構體之製造方法，其中，該導電化步驟係利用無電電鍍使選自由鎳、銅、鈷、及鐵構成之群中之 1 種以上的金屬附著於該樹脂成形體表面的步驟。

8.一種鋁結構體，其係藉由申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之製造方法而製造。

八、圖式：

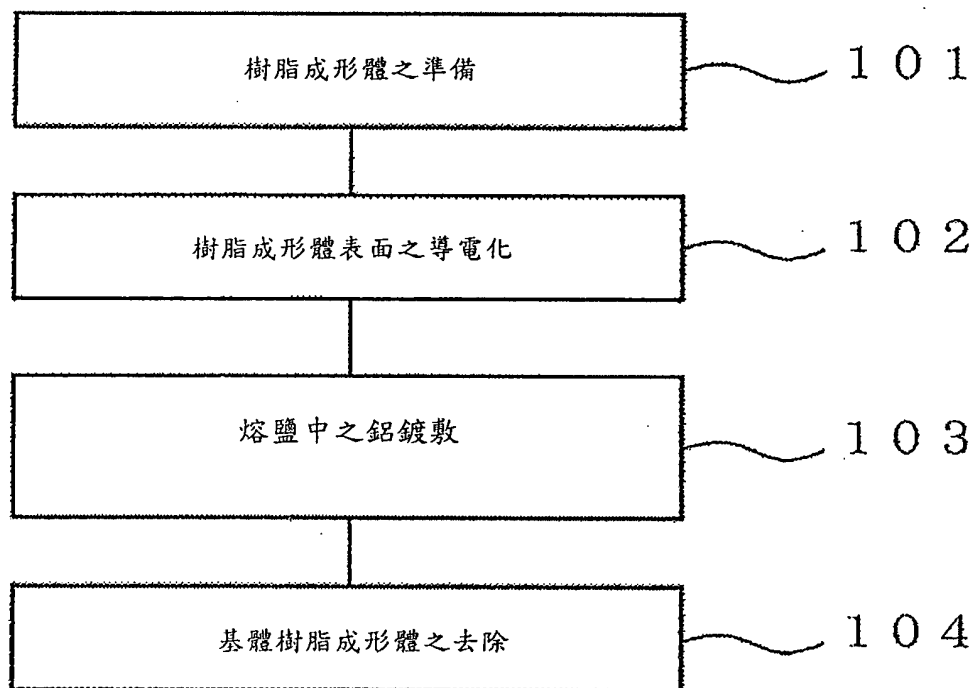


圖1

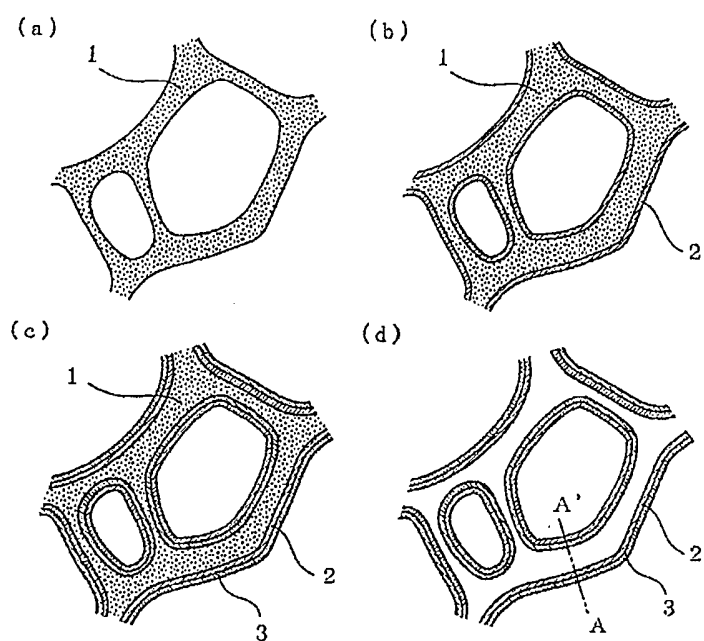


圖2

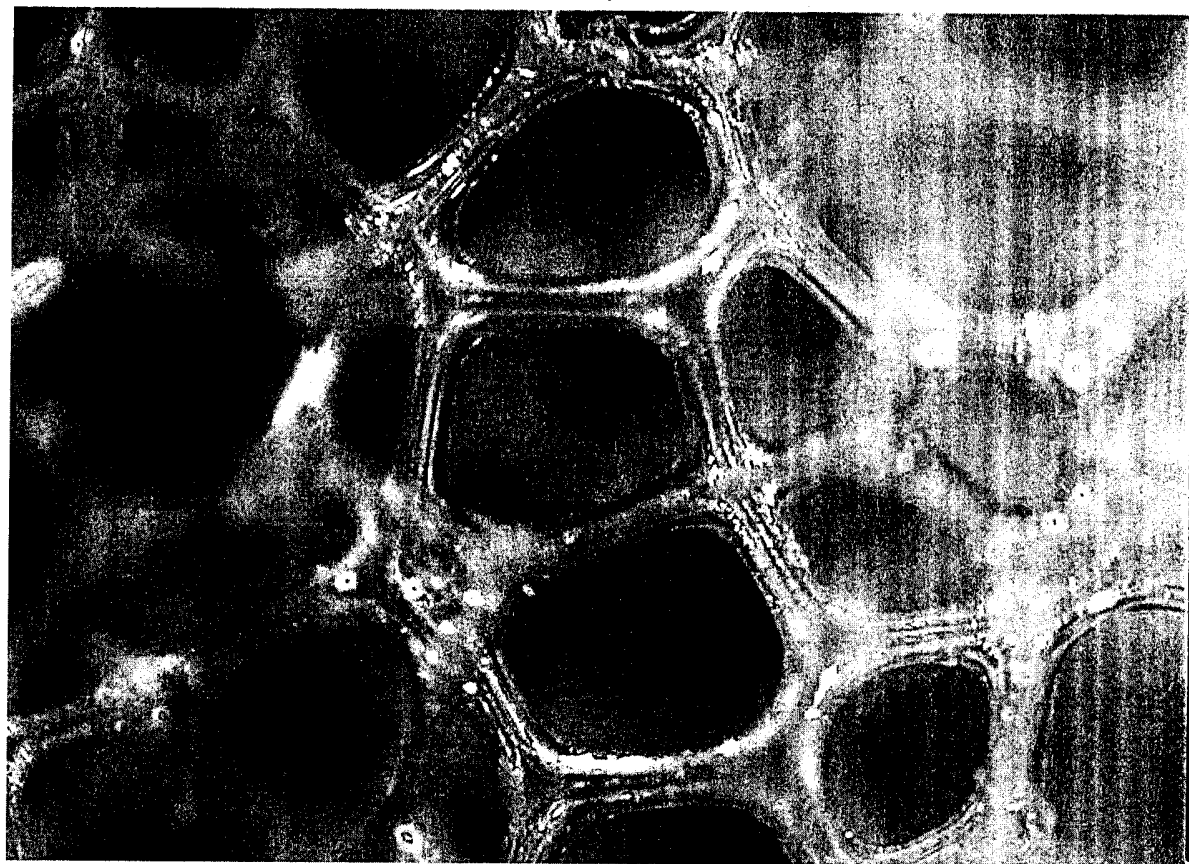


圖3

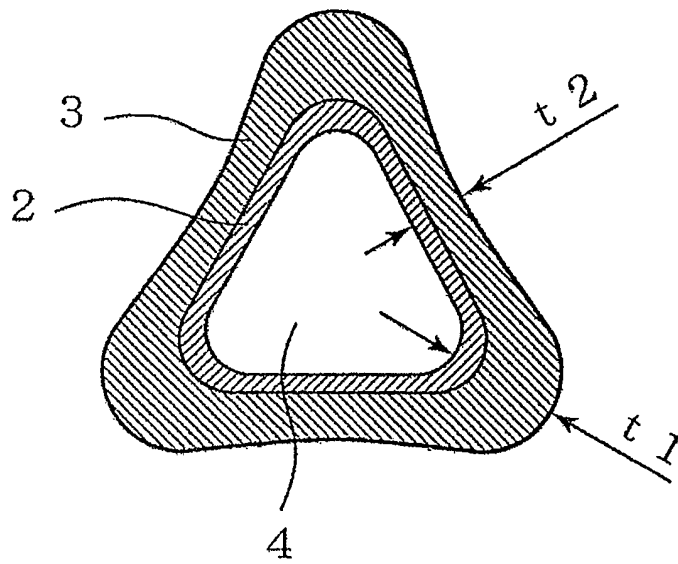


圖4

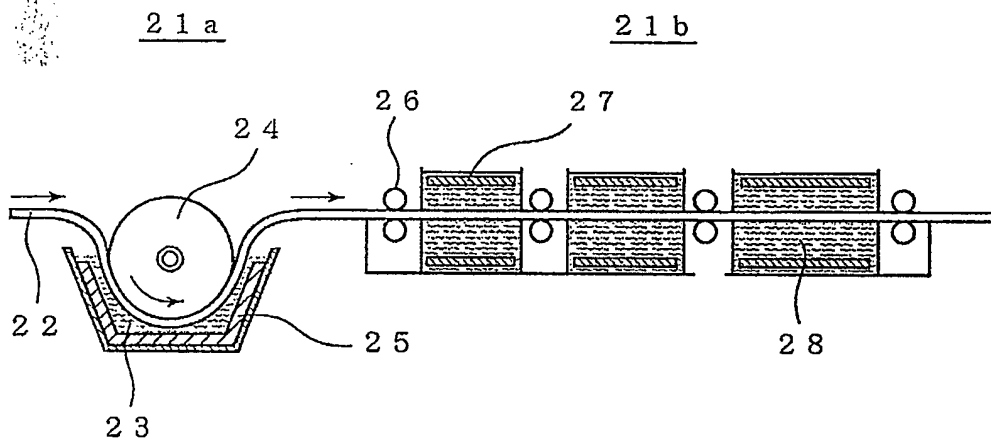


圖5

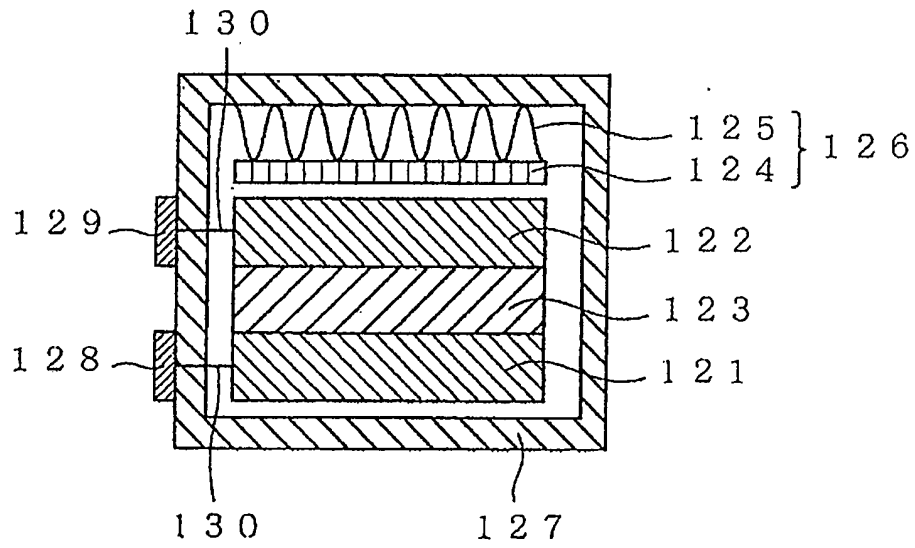


圖6

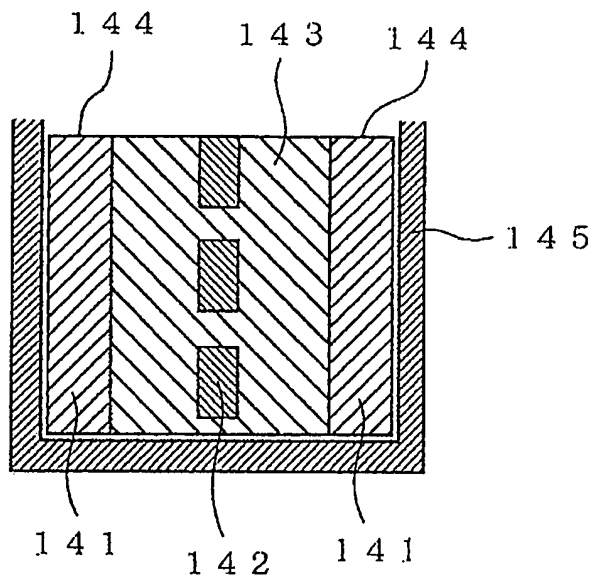


圖7

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 2。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|---|---------|
| 1 | 發 泡 樹 脂 |
| 2 | 導 電 層 |
| 3 | 鋁 鍍 敷 層 |

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