

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年8月23日(23.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/111585 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 1/08 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01)
C22C 1/08 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
C25D 3/66 (2006.01) H01M 4/80 (2006.01)
C25D 5/56 (2006.01) C22C 21/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053218
- (22) 国際出願日: 2012年2月13日(13.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-032785 2011年2月18日(18.02.2011) JP
特願 2011-111025 2011年5月18日(18.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 木村 弘太郎(KIMURA, Koutarou) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 細江 晃久(HOSOE, Akihisa) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式

会社大阪製作所内 Osaka (JP). 奥野 一樹(OK-UNO, Kazuki) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 太田 肇(OHTA, Hajime) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 後藤 健吾(GOTO, Kengo) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 西村 淳一(NISHIMURA, Junichi) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP).

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

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

[続葉有]

(54) Title: POROUS ALUMINUM AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: アルミニウム多孔体及びその製造方法

[図2]

Alめっき/A1050を520°C×5分大気処理 AA

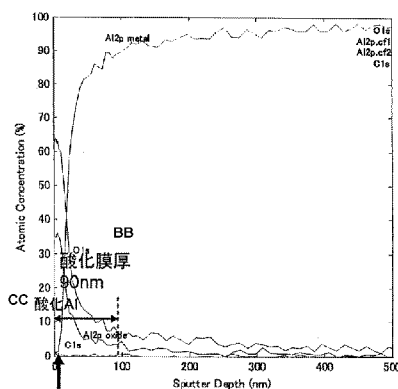


FIG. 2:
AA Treat Al-plated A1050 in the air at 520°C for 5 minutes
BB Oxide film thickness, 90 nm
CC Al oxide
DD Al metal is present in outermost surface

(57) Abstract: Provided is a method in which the urethane resin is easily removed from an aluminum structure obtained by forming an aluminum film on the surface of a porous urethane resin having a three-dimensional network structure, while preventing the aluminum from oxidizing. The method is a process for producing a porous aluminum which is characterized by forming an aluminum film having a purity of 99.9 mass% or higher on the surface of a porous urethane resin having a three-dimensional network structure to obtain an aluminum structure composed of the porous urethane resin and the aluminum film and heat-treating the aluminum structure in the air at a temperature of 370°C or higher but less than 660°C to remove the urethane resin and thereby obtain the porous aluminum.

(57) 要約: 三次元網目構造を有するウレタン樹脂多孔体の表面にアルミニウム膜を形成したアルミニウム構造体からアルミニウムが酸化しないようにしてウレタン樹脂を簡便に除去する方法を提供する。三次元網目構造を有するウレタン樹脂多孔体の表面に純度99.9質量%以上のアルミニウム膜を形成してウレタン樹脂多孔体とアルミニウム膜とからなるアルミニウム構造体を得て、このアルミニウム構造体を大気下で370°C以上660°C未満で熱処理することによりウレタン樹脂を除去してアルミニウム多孔体を得ることを特徴

とするアルミニウム多孔体の製造方法。



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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： アルミニウム多孔体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、三次元網目構造を有するウレタン樹脂多孔体の表面にアルミニウム膜が形成されてなるアルミニウム構造体からウレタン樹脂を除去してアルミニウム多孔体を得るアルミニウム多孔体の製造方法及びアルミニウム多孔体に関する。

背景技術

[0002] 三次元網目構造を有する金属多孔体は、各種フィルタ、触媒担体、電池用電極など多方面に用いられている。例えばニッケルからなるセルメット（住友電気工業（株）製：登録商標）がニッケル水素電池やニッケルカドミウム電池等の電池の電極材料として使用されている。セルメットは連通気孔を有する金属多孔体であり、金属不織布など他の多孔体に比べて気孔率が高い（90%以上）という特徴がある。これは発泡ウレタン等の連通気孔を有する多孔体樹脂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。

[0003] 一方、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、リチウム電池の正極として、アルミニウム箔の表面にコバルト酸リチウム等の活物質を塗布したものが使用されている。正極の容量を向上するためには、アルミニウムを多孔体にして表面積を大きくし、アルミニウム内部にも活物質を充填することが考えられる。このようにすると電極を厚くしても活物質を利用でき、単位面積当たりの活物質利用率が向上するからである。

[0004] アルミニウム多孔体の製造方法として、特許文献1には、内部連通空間を有する三次元網状のプラスチック基体にアーキオンプレーティング法によ

リアルミニウムの蒸着処理を施して、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の金属アルミニウム層を形成する方法が記載されている。

この方法によれば、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚さのアルミニウム多孔体が得られるとされているが、気相法によるため大面積での製造は困難であり、基体の厚さや気孔率によっては内部まで均一な層の形成が難しい。またアルミニウム層の形成速度が遅い、設備が高価などにより製造コストが増大するなどの問題点がある。さらに、厚膜を形成する場合には、膜に亀裂が生じたりアルミニウムの脱落が生じたりするおそれがある。

[0005] また、特許文献2には、三次元網目状構造を有する発泡樹脂成形体の骨格にアルミニウムの融点以下で共晶合金を形成する金属（銅等）による皮膜を形成した後、アルミニウムペーストを塗布し、非酸化性雰囲気下で 550°C 以上 750°C 以下の温度で熱処理をすることで有機成分（発泡樹脂）の消失及びアルミニウム粉末の焼結を行い、金属多孔体を得る方法が記載されている。

しかしながら、この方法によればアルミニウムと共晶合金を形成する層が出来てしまい、純度の高いアルミニウム層が形成できない。

[0006] 他の方法としては、アルミニウムめっきを三次元網目状構造を有する発泡樹脂成形体に施すことが考えられる。アルミニウムの電気めっき方法自体は知られているが、アルミニウムのめっきは、アルミニウムの酸素に対する親和力が大きく、電位が水素より低いために水溶液系のめっき浴で電気めっきを行うことが困難である。このため、従来よりアルミニウムの電気めっきは非水溶液系のめっき浴で検討が行われている。例えば、金属表面の酸化防止などの目的でアルミニウムをめっきする技術として、特許文献3にはオニウムハロゲン化物とアルミニウムハロゲン化物とを混合溶融した低融点組成物をめっき浴として用い、浴中の水分量を2質量%以下に維持しながら陰極にアルミニウムを析出させることを特徴とする電気アルミニウムめっき方法が開示されている。

[0007] しかしながら、アルミニウムの電気めっきについては金属表面へのめっき

が可能であるのみで、樹脂成形体表面への電気めっき、とりわけ三次元網目構造を有する樹脂多孔体の表面に電気めっきする方法は知られていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第3413662号公報

特許文献2：特許第3568052号公報

特許文献3：特許第3202072号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者等は三次元網目構造を有するウレタン樹脂多孔体の表面にアルミニウムの電気めっきを施す方法について鋭意検討したところ、少なくとも表面が導電化されたウレタン樹脂多孔体に、アルミニウムを溶融塩浴中でめっきすることによりめっきが可能であることを見出して、アルミニウム多孔体の製造方法を完成した。この製造方法によると、骨格の芯としてウレタン樹脂多孔体を有するアルミニウム構造体を得られる。各種フィルタや触媒担体などの用途によっては、このまま樹脂と金属の複合体として使用しても良いが、使用環境の制約などから、樹脂が無い金属構造体として用いる場合には樹脂を除去してアルミニウム多孔体とする必要がある。

[0010] 樹脂の除去は、有機溶媒、溶融塩、又は超臨界水による分解（溶解）、加熱分解等任意の方法で行うことができる。ここで、高温での加熱分解等の方法は簡便であるが、アルミニウムの酸化を伴う。アルミニウムはニッケル等と異なり、一旦酸化すると還元処理が困難であるため、たとえば電池等の電極材料として使用する場合には、酸化により導電性が失われることから用いることが出来ない。そこで、本発明者等はアルミニウムの酸化が起こらないようにして樹脂を除去する方法として、多孔質樹脂成形体の表面にアルミニウム膜を形成してなるアルミニウム構造体を溶融塩に浸漬した状態で、該ア

ルミニウム膜に負電位を印加しながらアルミニウムの融点未満の温度に加熱して多孔質樹脂成形体を熱分解して除去することによってアルミニウム多孔体を製造する方法を完成した。

この方法は、アルミニウムの酸化が起こらない樹脂除去方法として優れた方法ではあるが、溶融塩を使用するために工程的、コスト的には改善の余地がある。

本発明は、三次元網目構造を有するウレタン樹脂多孔体の表面にアルミニウム膜を形成したアルミニウム構造体からアルミニウムが酸化しないようにしてウレタン樹脂を簡便に除去する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

[0011] 上記課題解決のため、本発明者らは鋭意検討を進めた結果、三次元網目構造を有するウレタン樹脂多孔体の表面にアルミニウム膜が形成されてなるアルミニウム構造体におけるアルミニウム膜の純度を99.9質量%以上とすることにより、大気中での高温加熱によって樹脂を熱分解除去してもアルミニウム膜が酸化されることがないことを見出して本件発明を完成した。

すなわち、本発明は以下に記載する通りのアルミニウム多孔体の製造方法に係るものである。

[0012] (1) 三次元網目構造を有するウレタン樹脂多孔体の表面に純度99.9質量%以上のアルミニウム膜を形成してウレタン樹脂多孔体とアルミニウム膜とからなるアルミニウム構造体を得て、このアルミニウム構造体を大気下で370℃以上660℃未満で熱処理することによりウレタン樹脂を除去してアルミニウム多孔体を得ることを特徴とするアルミニウム多孔体の製造方法。

(2) 前記熱処理の温度を370℃以上550℃以下とすることを特徴とする(1)に記載のアルミニウム多孔体の製造方法。

(3) 前記ウレタン樹脂多孔体がポリウレタンフォームであることを特徴とする(1)～(2)のいずれかに記載のアルミニウム多孔体の製造方法。

(4) 前記アルミニウム膜を溶融塩浴中での電気めっきにより形成すること

を特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載のアルミニウム多孔体の製造方法。

（５）ウレタン樹脂多孔体の表面にアルミニウム膜を形成する工程の前に熔融塩中の金属イオンを電解処理によって除去する工程を行うことを特徴とする（４）に記載のアルミニウム多孔体の製造方法。

（６）アルミニウムの純度が９９．９質量％以上であることを特徴とする三次元網目構造を有するアルミニウム多孔体。

（７）三次元網目構造を形成する骨格のアルミニウムの外側表面には厚さ２００nm未満のアルミニウムの酸化膜が存在していることを特徴とする（６）に記載のアルミニウム多孔体。

（８）三次元網目構造を形成する骨格のアルミニウムの外側最表面に金属アルミニウムが存在していることを特徴とする（６）又は（７）に記載のアルミニウム多孔体。

（９）カーボン量が１g/m²未満であることを特徴とする（６）～（８）のいずれかに記載のアルミニウム多孔体。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、三次元網目構造を有するウレタン樹脂多孔体の表面にアルミニウム膜を形成したアルミニウム構造体からウレタン樹脂を簡便に除去してアルミニウム多孔体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]純度９９質量％のアルミニウム（Ａ１０５０）を大気下で熱処理した場合のアルミニウム表面の酸化膜の厚さを走査型Ｘ線光電子分光分析装置で評価した結果を示すグラフである。

[図2]アルミニウム（Ａ１０５０）表面に純度９９．９３質量％のＡ１めっきを形成したものを大気下で熱処理した場合の、形成されたＡ１めっき表面の酸化膜の厚さを走査型Ｘ線光電子分光分析装置で評価した結果を示すグラフである。

[図3]アルミニウム多孔体を電池の集電体として用いた場合の不純物の挙動を

示す図である。

[図4]本発明によるアルミニウム構造体の製造工程を示すフロー図である。

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

[図6]ウレタン樹脂多孔体の構造を示す表面拡大写真である。

[図7]溶融塩めっきによるアルミニウム連続めっき工程の一例を説明する図である。

[図8]アルミニウム多孔体をリチウム電池に適用した構造例を示す模式図である。

[図9]アルミニウム多孔体をキャパシタに適用した構造例を示す模式図である。

[図10]アルミニウム多孔体を溶融塩電池に適用した構造例を示す断面模式図である。

[図11]実施例におけるウレタン樹脂を熱分解除去する際の熱処理プロフィールを示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明においては三次元網目構造を有するウレタン樹脂多孔体の表面にアルミニウム膜を形成したアルミニウム構造体からウレタン樹脂を大気下で熱処理してウレタン樹脂を熱分解除去する。

ところで、アルミニウムの表面は酸化しやすく通常は自然酸化膜 (Al_2O_3 膜) で覆われている。そして、この自然酸化膜が形成されたアルミニウムを大気下で加熱すると、この酸化膜の厚みが厚くなる。アルミニウム多孔体表面の酸化膜の厚みが厚いと、アルミニウム多孔体を電池の集電体として使用したとき、集電機能が損なわれるため電池の集電体として使用できなくなる。更に、アルミニウム多孔体を電池等の集電体として使用する場合には、アルミニウム多孔体にタブリードを溶接する工程が必要であるが、アルミニウム多孔体表面の酸化膜の厚みが厚いと溶接性が悪くなるという問題もある。

ウレタン樹脂を熱分解するには $370^{\circ}C$ 以上の温度で加熱する必要がある

が、ウレタン樹脂をこのような高温で大気下に熱分解するとアルミニウム多孔体の表面の酸化膜が厚くなるため従来はウレタンを大気下で熱分解除去することは行われていなかった。

[0016] しかしながら、本発明者等がアルミニウムに酸化膜が形成されないための条件について検討を進めた結果、アルミニウムの純度が低いと酸化膜が厚くなることが分かった。すなわち、アルミニウムが不純物を含んでいると大気下での加熱によりこの不純物を起点として酸化が進行し厚い酸化膜が形成されるが、アルミニウム純度を99.9質量%以上とすると大気中で370℃以上に加熱しても表面酸化層が厚くならないことが分かった。

そこで、本発明においてはウレタンの樹脂多孔体の表面に形成されるアルミニウム膜の純度を99.9質量%以上とする。

本発明においてはウレタン樹脂多孔体の表面に純度99.9質量%以上のアルミニウム膜を形成する必要がある。ウレタン樹脂多孔体の表面に高純度のアルミニウム膜を形成する方法としては蒸着法、めっき法等を用いることができる。

[0017] 純度が99.9質量%以上のアルミニウムを大気下で加熱処理した場合に形成される酸化膜は純度99.0質量%のアルミニウムを大気下で加熱処理した場合に形成される酸化膜に比べて厚みが薄いことについて以下説明する。

図1は純度99質量%のアルミニウム(A1050)を、また、図2はアルミニウム(A1050)表面に純度99.93質量%のAlめっきを形成したものを、それぞれ大気下で520℃で5分熱処理した場合の表面に形成される酸化膜の厚さを走査型X線光電子分光分析装置を用いて調べた結果を示すグラフである。

分析条件は以下の通りである。

装置	: ULVAC-PHI (QuanterasXM)
X線源	: monochrome-Al (K α)
ビーム条件	: 100 μ m ϕ /25W-15kV

透過エネルギー : 280 eV

厚み : SiO₂換算

[0018] 図1に示された結果によると純度99質量%のアルミニウム(A1050)を熱処理したものでは膜厚200nmの酸化膜が形成されている。これに対し、図2に示された結果によると、純度99.93質量%のアルミニウムを熱処理したものでは膜厚90nmの酸化膜が形成されており、また、最表面には金属アルミニウムが存在していることがわかる。ここで、金属アルミニウムとは、X線光電子分光分析にて、アルミニウム原子の電子状態が金属状態であるアルミニウムを指す。この結果から、アルミニウムの純度を99.9質量%以上とすることによって大気下での熱処理によっても酸化膜が厚くならないことがわかる。

[0019] また、純度の低いアルミニウム多孔体を電池の集電体として用いると電池の寿命が短くなることが予想される。これを図3に基づいて説明する。

例えば図3(a)に示すようにアルミニウム箔及び正極材料からなる正極と、銅箔及び負極材料からなる負極と、セパレータとを積層した電池を考えると、純度の低いアルミ箔を用いると図3(a)に示すようにアルミニウム中の不純物である金属が溶出して負極に移動して図3(b)に示すように負極に析出する。そうすると、図3(c)に示すように析出した不純物金属析出部に電流が流れやすくなり、この部分に電流が集中して電解液の分解反応が起こるため電解液が劣化する可能性がある。本発明の純度99.9質量%以上のアルミニウム多孔体を用いるとこのような不具合がなくなる。本発明はこの知見に基づいてなされたものである。

[0020] 以下では、アルミニウム多孔体を製造するプロセスについて詳細に述べるが、ウレタン樹脂多孔体の表面にアルミニウム膜を形成する方法としてアルミめっき法を適用する例を代表例として適宜図を参照して説明する。以下で参照する図面で同じ番号が付されている部分は同一またはそれに相当する部分である。なお、本発明はこれに限定されるものではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変

更が含まれることが意図される。

[0021] (アルミニウム構造体の製造工程)

図4は、アルミニウム構造体の製造工程を示すフロー図である。また図5は、フロー図に対応して樹脂多孔体を芯材としてアルミニウムめっき膜を形成する様子を模式的に示したものである。両図を参照して製造工程全体の流れを説明する。まず基体樹脂多孔体の準備101を行う。図5(a)は、基体樹脂多孔体の例として、連通気孔を有する樹脂多孔体の表面を拡大視した拡大模式図である。樹脂多孔体1を骨格として気孔が形成されている。次に樹脂多孔体表面の導電化102を行う。この工程により、図5(b)に示すように樹脂多孔体1の表面には薄く導電体による導電層2が形成される。

続いて熔融塩中でのアルミニウムめっき103を行い、導電層が形成された樹脂多孔体の表面にアルミニウムめっき層3を形成する(図5(c))。これで、基体樹脂多孔体を基材として表面にアルミニウムめっき層3が形成されたアルミニウム構造体を得られる。基体樹脂多孔体について基体樹脂多孔体の除去104を行う。

樹脂多孔体1を分解等して消失させることにより金属層のみが残ったアルミニウム構造体(多孔体)を得ることができる(図5(d))。以下各工程について順を追って説明する。

[0022] (樹脂多孔体の準備)

三次元網目構造を有し連通気孔を有する樹脂多孔体を準備する。樹脂多孔体の素材としてはポリウレタンの発泡樹脂成形体を用いる。発泡樹脂成形体と表記したが、連続した気孔(連通気孔)を有するものであれば任意の形状の樹脂多孔体を選択できる。例えば繊維状の樹脂を絡めて不織布のような形状を有するものも発泡樹脂成形体に代えて使用可能である。発泡樹脂成形体の気孔率は80%~98%、気孔径は50 μ m~500 μ mとするのが好ましい。発泡ウレタンは気孔率が高く、気孔の均一性に優れたものや、気孔径の小さなものが得られ、また気孔の連通性があるとともに熱分解性にも優れ、更に入手が容易である。

[0023] ウレタン樹脂多孔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。ウレタン樹脂多孔体に前処理として洗浄処理を施したものを図6に示す。樹脂多孔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。ウレタン樹脂多孔体の骨格はその延在方向に垂直な断面において略三角形をなしている。ここで気孔率は、次式で定義される。

$$\text{気孔率} = (1 - (\text{多孔質材の質量} [\text{g}] / (\text{多孔質材の体積} [\text{cm}^3] \times \text{素材密度})) \times 100 [\%]$$

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

[0024] （樹脂多孔体表面の導電化）

電気めっきを行うために、発泡樹脂の表面をあらかじめ導電化処理する。樹脂多孔体の表面に導電性を有する層を設けることができる処理である限り特に制限はなく、ニッケル等の導電性金属の無電解めっき、アルミニウム等の蒸着及びスパッタ、又はカーボン等の導電性粒子を含有した導電性塗料の塗布等任意の方法を選択できる。

[0025] （アルミニウム膜の形成：溶融塩めっき）

次に溶融塩中で電気めっきを行い、樹脂多孔体表面にアルミニウムめっき膜を形成する。

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構造を有する樹脂多孔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多孔体を陰極とし、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。

また、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、基材である樹脂多孔体を分解することなくめっきができ好ましい。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。

[0026] 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、めっき層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、樹脂多孔体表面にめっき層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混合（ $AlCl_3$ -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。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65℃、好ましくは25℃から60℃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、多孔体表面全体へのめっきが難しくなる。65℃を超える高温では基材樹脂の形状が損なわれる不具合が生じやすい。

[0027] 樹脂多孔体表面に形成されるアルミニウム膜の純度を99.9質量%以上とするためには陽極材料であるアルミニウムの純度を99.9質量%以上、好ましくは99.99質量%以上とする必要があり、また、溶融塩浴中に含まれるFe、Cu等の不純物をできるだけ低減する必要がある。

溶融塩浴中の不可避免的に混入しているFe、Cu等の不純物を低減するための好ましい方法としては、樹脂多孔体の表面にアルミニウムのめっき膜を

形成する工程の前に陽極及び陰極（ダミー陰極）をアルミニウムとして電解（空電解）を行い、熔融塩浴中のFe、Cu等のイオンをダミー陰極に析出させたのち、陰極を導電化処理した樹脂多孔体に代えて電解を行う方法がある。

[0028] 金属表面への熔融塩アルミニウムめっきにおいて、めっき表面の平滑性向上の目的でAlCl₃-EMICにキシレン、ベンゼン、トルエン、1,10-フェナントロリンなどの添加剤を加えることが報告されている。本発明者らは特に三次元網目構造を備えた樹脂多孔体上にアルミニウムめっきを施す場合に、1,10-フェナントロリンの添加によりアルミニウム多孔体の形成に特有の効果が得られることを見出した。すなわち、めっき皮膜の平滑性が向上し、多孔体を形成するアルミニウム骨格が折れにくいという第1の特徴と、多孔体の表面部と内部とのめっき厚さの差が小さい均一なめっきが可能であるという第2の特徴が得られるのである。

[0029] 以上の、折れにくい、めっき厚が内外で均一という2つの特徴により、完成したアルミニウム多孔体をプレスする場合などに、骨格全体が折れにくく均等にプレスされた多孔体を得ることができる。アルミニウム多孔体を電池等の電極材料として用いる場合に、電極に電極活物質を充填してプレスにより密度を上げることが行われ、活物質の充填工程やプレス時に骨格が折れやすいため、このような用途では極めて有効である。

[0030] 上記のことから、熔融塩浴に有機溶媒を添加することが好ましく、特に1,10-フェナントロリンが好ましく用いられる。めっき浴への添加量は、0.2～7g/Lが好ましい。0.2g/L以下では平滑性に乏しいめっきで脆く、また表層と内部の厚み差を小さくする効果が得られ難い。また7g/L以上ではめっき効率が低下し所定のめっき厚を得ることが困難になる。

[0031] 図7は前述の帯状樹脂に対してアルミニウムめっき処理を連続的に行うための装置の構成を模式的に示す図である。表面が導電化された帯状樹脂22が、図の左から右に送られる構成を示す。第1のめっき槽21aは、円筒状電極24と容器内壁に設けられたアルミニウムからなる陽極25およびめっ

き浴 23 から構成される。帯状樹脂 22 は円筒状電極 24 に沿ってめっき浴 23 の中を通過することにより、樹脂多孔体全体に均一に電流が流れやすく、均一なめっきを得ることが出来る。めっき槽 21b は、さらにめっきを厚く均一に付けるための槽であり複数の槽で繰り返しめっきされるように構成されている。表面が導電化された帯状樹脂 22 を送りローラと槽外給電陰極を兼ねた電極ローラ 26 により順次送りながら、めっき浴 28 に通過させることでめっきを行う。複数の槽内には樹脂多孔体の両面の対面にめっき浴 28 を介して設けられたアルミニウムからなる陽極 27 があり、樹脂多孔体の両面により均一なめっきを付けることができる。めっきされたアルミ多孔体に窒素ブローでめっき液を十分除去した後、水洗しアルミ多孔体を得る。

[0032] 一方、樹脂が溶解等しない範囲で熔融塩として無機塩浴を用いることもできる。無機塩浴とは、代表的には $AlCl_3-XCl$ (X: アルカリ金属) の 2 成分系あるいは多成分系の塩である。このような無機塩浴はイミダゾリウム塩浴のような有機塩浴に比べて一般に熔融温度は高いが、水分や酸素など環境条件の制約が少なく、全体に低コストでの実用化が可能となる。樹脂が発泡メラミン樹脂である場合は、発泡ウレタン樹脂に比べて高温での使用が可能であり、 $60^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ での無機塩浴が用いられる。

[0033] 以上の工程により骨格の芯として樹脂多孔体を有するアルミニウム構造体を得られる。各種フィルタや触媒担体などの用途によっては、このまま樹脂と金属の複合体として使用しても良いが、使用環境の制約などから、樹脂が無い金属構造体として用いる場合には樹脂を除去する。本発明においては、以下に述べる大気中での熱分解により樹脂を除去する。

[0034] (樹脂の熱分解除去)

また、ウレタン樹脂を熱分解するには温度を $370^{\circ}C$ 以上にする必要があるが、アルミニウムを熔融させないためにはアルミニウムの融点 ($660^{\circ}C$) 未満の温度で処理する必要がある。アルミニウムの融点 ($660^{\circ}C$) 未満の高い温度、例えば $600^{\circ}C$ で処理すれば、より短い処理時間でウレタン樹脂を熱分解することができ、酸化の進行も少ない。一方、処理温度を下げる

と、温度のコントロール精度が上がり、アルミニウムの酸化抑制をより安定的に実施することができる。好ましい温度範囲は370℃以上550℃以下である。500℃以上であるとウレタン樹脂の熱分解で生じるカーボン（す）が大気中の酸素と反応してCO₂を形成し、カーボンが除去される。

[0035] 上記のようにして得られた本発明のアルミニウム多孔体（以下「本アルミニウム多孔体」という）は種々の用途に使用することができるが、以下にその好適な用途について述べる。

[0036] ・電池用集電体（リチウム電池（LIB）、キャパシタ、熔融塩電池）

本アルミニウム多孔体は、3次元多孔構造（高比表面積）を有するため、電池材料を多く保持できる構造となっており、厚くて容量の大きい電極を形成することができ、電極面積を低減して低コスト化できる。また、余分なバインダーや導電助剤の使用量を低減することができ、電池を高容量化することができる。

本アルミニウム多孔体は電池材料との接触がよく、電池を高出力化することができ、また、電池材料の脱落を防ぎ、電池やキャパシタが長寿命化できることから、LIB、キャパシタ、熔融塩電池などの電極集電体用途に使用することができる。

[0037] ・触媒用担体（工業用脱臭触媒、センサ用触媒）

本アルミニウム多孔体は、3次元多孔構造（高比表面積）を有するために触媒の担持面積や気体との接触面積が増加し、触媒担体効果が大きくなることから、工業用脱臭触媒、センサ用触媒などの触媒用担体用途に使用することができる。

[0038] ・暖房機器（灯油の気化・霧化）

本アルミニウム多孔体は、3次元多孔構造（高比表面積）を有しており、これをヒータとして利用した場合、効率よく灯油を昇温し気化することができるため、灯油の気化器や霧化器などの暖房機器用途として使用することができる。

[0039] ・各種フィルタ（オイルミストコレクタ、グリスフィルタ）

本アルミニウム多孔体は、３次元多孔構造（高比表面積）を有するためにオイルミストやグリスとの接触面積が大きく効率よくオイルやグリスを捕集することができることから、オイルミストコレクタやグリスフィルタなどの各種フィルタ用途に使用することができる。

[0040] ・放射能汚染水濾過フィルタ

アルミニウムは放射能を遮断する性質があるため、放射能漏れを防止する材質として使用されている。現在、原子力発電所から発生する汚染水からの放射能除去が課題となっているが、放射能漏れ防止材として使用されているアルミ箔では水を透過しないため、汚染水の放射能除去はできない。これに対して本アルミニウム多孔体は３次元多孔構造（高比表面積）を有するために水を透過させることができ、放射能汚染水の浄化フィルタとして使用することができる。さらに、ポアフロンの（登録商標：ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）多孔体）と本アルミニウム多孔体との２重構造の膜にすることで不純物の濾過を強化することが出来る。

[0041] ・サイレンサー（エンジン、空気機器の消音、パンタグラフ吸音などの風切り音低減）

本アルミニウム多孔体は、３次元多孔構造（高比表面積）を有するために吸音効果が大きく、また、材質がアルミニウムであり軽量のため、エンジンや空気機器の消音器用途やパンタグラフの吸音材などの風切り音低減用途に使用することができる。

[0042] ・電磁波遮蔽（シールドルーム、各種シールド）

本アルミニウム多孔体は、連通気孔構造（高通気性）を有しているために、シート状の電磁遮蔽材に比べて通気性に優れ、また、孔径を自由に選定できるように多様な周波数帯域に対応できることから、シールドルームや各種電磁波シールドなどの電磁波遮蔽用途に使用することができる。

[0043] ・放熱・熱交換（熱交換器、ヒートシンク）

本アルミニウム多孔体は、３次元多孔構造（比表面積が大きい）を有し、また、材質がアルミニウムであり高熱伝導率であるために放熱効果が大きい

ことから熱交換器、ヒートシンクなどの放熱・熱交換用途に使用することができる。

[0044] ・ 燃料電池

現在、固体高分子形燃料電池のガス拡散兼集電体やセパレータにはカーボンペーパーが主に使用されているが、これは材料コストが高く、また、複雑な流路形成が必要なことから製作コストも高くなるという問題がある。これに対して、本アルミニウム多孔体は、3次元多孔構造、低抵抗、表面の不動態膜の特徴を有するために、複雑な流路を形成しなくても、燃料電池内の高電位、酸性雰囲気において、ガス拡散層兼集電体及びセパレータとして使用することができ、その結果、低コスト化が図れるため、固体高分子形燃料電池のガス拡散層兼集電体及びセパレータなどの燃料電池用途に使用することができる。

[0045] ・ 水耕栽培用支持体

水耕栽培において発育促進に遠赤外線で支持体を暖める方式が採られている。現在、水耕栽培用支持体としてはロックウールなどが主として使用されているが、ロックウールの熱伝導率が悪く熱交換の効率が悪い。これに対して、本アルミニウム多孔体は3次元多孔構造（高比表面積）を有するために水耕用栽培支持体として使用でき、さらに、材質がアルミニウムであり熱伝導率が良いことから、効率よく支持体を暖めることができるので水耕栽培用支持体として使用することができる。さらに、本アルミニウム多孔体を使用した場合、支持体を暖める方式に誘導加熱方式が使用でき、遠赤外線方式に比べて支持体を効率良く暖めることができる水耕栽培用支持体として使用することができる。

[0046] ・ 建築資材

建築資材には、軽量化を狙って従来閉気孔のアルミニウム多孔体が用いられることがある。本アルミニウム多孔体は3次元多孔構造（高気孔率）を有するため閉気孔のアルミ多孔体よりもさらに軽量化することができる。また、連通気孔であるため空間に樹脂などその他材料を充填することができ、断

熱性や遮音性、調湿性といった機能を持つ材料と組み合わせることにより、従来の閉気孔のアルミニウム多孔体では不可能であった機能を有する複合材料とすることができる。

[0047] ・電磁誘導加熱

調理器具用途においておいしさを追求すると土鍋が好ましいと言われている。一方、IH加熱は細やかな熱制御が可能である。両者の特徴を活かして、IH加熱可能な土鍋が求められている。従来は、土鍋の底に磁性材料を配置する、特殊な土を使用するなどの方法が提案されているが、いずれも熱伝導が不十分で、IH加熱の特徴を生かし切れていない。これに対し、本アルミニウム多孔体を芯材に用い、これに土を練り込んで、不活性ガス雰囲気中で焼結することにより土鍋を形成すると、芯材となるアルミニウム多孔体が発熱するため、均一な加熱が可能である。ニッケル多孔体、アルミニウム多孔体のどちらも有効であるが、軽量化を考慮すると本アルミニウム多孔体の方が好ましい。

[0048] 以上、本アルミニウム多孔体の種々の用途について述べたが、以下では、上記した用途の内、特にリチウム電池、キャパシタ、熔融塩電池の用途について詳細に述べる。

(リチウム電池)

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

表面に薄く活物質を担持させても活物質を有効に利用でき、電池の容量を向上できるとともに、導電助剤の混合量を少なくすることができる。リチウム電池は、上記の正極材料を正極とし、負極には黒鉛、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、 Si 等の合金系、あるいはリチウム金属等が使用される。電解質には有機電解液あるいは固体電解質を使用する。このようなリチウム電池は、小さい電極面積でも容量を向上できるため、従来のリチウム電池よりも電池のエネルギー密度を高くすることができる。

[0049] (リチウム電池用電極)

リチウム電池に使用される電解質には、非水電解液と固体電解質がある。

図8は、固体電解質を使用した全固体リチウム電池の縦断面図である。この全固体リチウム電池60は、正極61、負極62、および、両電極間に配置される固体電解質層(SE層)63を備える。正極61は、正極層(正極体)64と正極集電体65とからなり、負極62は、負極層66と負極集電体67とからなる。

電解質として、固体電解質以外に、後述する非水電解液が用いられる。この場合、両極間には、セパレータ(多孔質ポリマーフィルム等)が配置され、非水電解液は両極およびセパレータ中に含浸される。

[0050] (アルミニウム多孔体に充填する活物質)

アルミニウム多孔体をリチウム電池の正極に使用する場合は、活物質としてリチウムを脱挿入できる材料を使用することができ、このような材料をアルミニウム多孔体に充填することでリチウム二次電池に適した電極を得ることができる。正極活物質の材料としては、例えばコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、ニッケルコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、リチウムマンガン酸化合物 ($\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$) ; $M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$)、リチウム複合酸化物等を使用する。活物質は導電助剤及びバインダーと組み合わせて使用する。従来のリチウムリン酸鉄及びその化合物 (LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$) で

あるオリビン化合物などの遷移金属酸化物が挙げられる。また、これらの材料の中に含まれる遷移金属元素を、別の遷移金属元素に一部置換してもよい。

[0051] 更に他の正極活物質の材料としては例えば、 TiS_2 、 V_2S_3 、 FeS 、 FeS_2 、 $LiMS_x$ (MはMo、Ti、Cu、Ni、Feなどの遷移金属元素、又はSb、Sn、Pb)などの硫化物系等のカルコゲン化物、 TiO_2 、 Cr_3O_8 、 V_2O_5 、 MnO_2 などの金属酸化物を骨格としたリチウム金属が挙げられる。ここで、上記したチタン酸リチウム ($Li_4Ti_5O_{12}$) は負極活物質として使用することも可能である。

[0052] (リチウム電池に使用される電解液)

非水電解液としては、極性非プロトン性有機溶媒で使用され、具体的にはエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及びスルホラン等が使用される。支持塩としては4フッ化ホウ酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、およびイミド塩等が使用されている。

(アルミニウム多孔体に充填する固体電解質)

活物質の他に、さらに、固体電解質を加えて充填してもよい。アルミニウム多孔体に活物質と固体電解質とを充填することで、全固体リチウム電池の電極に適したものとすることができる。ただし、アルミニウム多孔体に充填する材料のうち活物質の割合は、放電容量を確保する観点から、50質量%以上、より好ましくは70質量%以上とすることが好ましい。

[0053] 上記固体電解質には、リチウムイオン伝導度の高い硫化物系固体電解質を使用することが好ましく、このような硫化物系固体電解質としては、リチウム、リン、及び硫黄を含む硫化物系固体電解質が挙げられる。硫化物系固体電解質は、さらに、O、Al、B、Si、Geなどの元素を含有してもよい。

[0054] このような硫化物系固体電解質は、公知の方法により得ることができる。例えば、出発原料として硫化リチウム (Li_2S) 及び五硫化二リン (P_2S_5)

）を用意し、 Li_2S と P_2S_5 とをモル比で50：50～80：20程度の割合で混合し、これを溶融して急冷する方法（溶融急冷法）や、これをメカニカルミリングする方法（メカニカルミリング法）が挙げられる。

[0055] 上記方法により得られる硫化物系固体電解質は、非晶質である。この非晶質の状態のまま利用することもできるが、これを加熱処理して結晶性の硫化物系固体電解質としてもよい。結晶化することで、リチウムイオン伝導度の向上が期待できる。

[0056] （アルミニウム多孔体への活物質の充填）

活物質（活物質と固体電解質）の充填は、例えば、浸漬充填法や塗工法などの公知の方法を用いることができる。塗工法としては、例えば、ロール塗工法、アプリケーション塗工法、静電塗工法、粉体塗工法、スプレー塗工法、スプレーコーター塗工法、バーコーター塗工法、ロールコーター塗工法、ディップコーター塗工法、ドクターブレード塗工法、ワイヤーバー塗工法、ナイフコーター塗工法、ブレード塗工法、及びスクリーン印刷法などが挙げられる。

[0057] 活物質（活物質と固体電解質）を充填するときは、例えば、必要に応じて導電助剤やバインダーを加え、これに有機溶剤を混合して正極合剤スラリーを作製し、これを上記方法を用いてアルミニウム多孔体に充填する。活物質（活物質と固体電解質）の充填は、アルミニウム多孔体の酸化を防止するため、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック（AB）やケッチェンブラック（KB）といったカーボンブラックなどを用いることができ、また、バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）やポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などを用いることができる。

[0058] なお、正極合剤スラリーを作製する際に用いる有機溶剤としては、アルミニウム多孔体に充填する材料（即ち、活物質、導電助剤、バインダー、及び必要に応じて固体電解質）に対して悪影響を及ぼさないものであれば、適宜選択することができる。このような有機溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサ

ン、シクロヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、エチレングリコール、N-メチル-2-ピロリドンなどが挙げられる。

[0059] なお、従来のイオン電池用正極材料は、アルミニウム箔の表面に活物質を塗布している。単位面積当たりの電池容量を向上するために、活物質の塗布厚みを厚くしている。また活物質を有効に利用するためにはアルミニウム箔と活物質とが電氣的に接触している必要があるので活物質は導電助剤と混合して用いられている。これに対し、アルミニウム多孔体は気孔率が高く単位面積当たりの表面積が大きい。よって多孔体の表面に薄く活物質を担持させても活物質を有効に利用でき、電池の容量を向上できるとともに、導電助剤の混合量を少なくすることができる。リチウム電池は、上記の正極材料を正極とし、負極には黒鉛、電解質には有機電解液を使用する。このようなりチウム電池は、小さい電極面積でも容量を向上できるため、従来のリチウム電池よりも電池のエネルギー密度を高くすることができる。

[0060] (キャパシタ用電極)

図9はキャパシタ用電極材料を用いたキャパシタの一例を示す断面模式図である。セパレータ142で仕切られた有機電解液143中に、アルミニウム多孔体に電極活物質を担持した電極材料を分極性電極141として配置している。分極性電極141はリード線144に接続しており、これら全体がケース145中に収納されている。アルミニウム多孔体を集電体として使用することで、集電体の表面積が大きくなり、活物質としての活性炭を薄く塗布しても高出力、高容量化可能なキャパシタを得ることができる。

[0061] キャパシタ用の電極を製造するには、集電体に活物質として活性炭を使用する。活性炭は導電助剤やバインダーと組み合わせて使用する。導電助剤としては黒鉛、カーボンナノチューブ等が使用できる。またバインダーとして

はポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンブタジエンゴム等を使用できる。

活性炭ペーストを充填する。キャパシタの容量を大きくするためには主成分である活性炭の量が多い方が良く、乾燥後（溶媒除去後）の組成比で活性炭が90質量%以上あることが好ましい。また導電助剤やバインダーは必要ではあるが容量低下の要因であり、バインダーは更に内部抵抗を増大させる要因となるためできる限り少ない方がよい。導電助剤は10質量%以下、バインダーは10質量%以下が好ましい。

[0062] 活性炭は表面積が大きい方がキャパシタの容量が大きくなるため、比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上あることが好ましい。また、導電助剤としてはケッチェンブラックやアセチレンブラック、炭素繊維やこれらの複合材料が使用できる。また、バインダーとしてはポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、キサンタンガムなどが使用できる。溶媒はバインダーの種類によって水や有機溶媒を適当に選択すればよい。有機溶媒ではN-メチル-2-ピロリドンが使用される場合が多い。また、溶媒に水を使う場合、充填性を高めるために界面活性剤を使用しても良い。

[0063] 上記活性炭を主成分とする電極材料を混合して攪拌することにより活性炭ペーストが得られる。かかる活性炭ペーストを上記集電体に充填して乾燥させ、必要に応じてローラープレス等により調厚することによりキャパシタ用電極が得られる。

[0064] （キャパシタの作製）

上記のようにして得られた電極を適当な大きさに打ち抜いて2枚用意し、セパレータを挟んで対向させる。そして、必要なスペーサを用いてセルケースに収納し、電解液を含浸させる。最後に絶縁ガasketを介してケースに蓋をして封口することにより非水電解液を用いるキャパシタを作製することができる。非水系の材料を使用する場合は、キャパシタ内の水分を限りなく少なくするため、キャパシタの作製は水分の少ない環境下で行い、封止は減

圧環境下で行う。なお、本発明の集電体、電極を用いていればキャパシタとしては特に限定されず、これ以外の方法により作製されるものでも構わない。

また、負極は特に限定されず従来の負極用電極を使用可能であるが、アルミ箔を集電体に用いた従来の電極では容量が小さいため、前述の発泡状ニッケルのような多孔体に活物質を充填した電極が好ましい。

[0065] 電解液は水系・非水系ともに使用できるが、非水系の方が電圧を高く設定できるため好ましい。水系では電解質として水酸化カリウムなどが使用できる。非水系としては、イオン液体がカチオンとアニオンの組み合わせで多数有る。カチオンとしては低級脂肪族4級アンモニウム、低級脂肪族4級ホスホニウム及びイミダゾリニウム等が使用され、アニオンとしては、金属塩化物イオン、金属フッ化物イオン、及びビス（フルオロスルフォニル）イミド等のイミド化合物などが知られている。また、電解液溶媒として極性非プロトン性有機溶媒があり、具体的にはエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及びスルホラン等が使用される。非水電解液中の支持塩としては4フッ化ホウ酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、およびイミド塩等が使用されている。

[0066] (溶融塩電池用電極)

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

しい。

[0067] アルミニウム多孔体は、熔融塩電池用の負極材料として用いることもできる。アルミニウム多孔体を負極材料として使用する場合は、活物質としてナトリウム単体やナトリウムと他の金属との合金、カーボン等を使用できる。ナトリウムの融点は約 98°C であり、また温度が上がるにつれて金属が軟化するため、ナトリウムと他の金属（ Si 、 Sn 、 In 等）とを合金化すると好ましい。このなかでも特にナトリウムと Sn とを合金化したものは扱いやすいため好ましい。ナトリウム又はナトリウム合金は、アルミニウム多孔体の表面に電気めっき、熔融メッキ等の方法で担持させることができる。また、アルミニウム多孔体にナトリウムと合金化させる金属（ Si 等）をメッキ等の方法で付着させた後、熔融塩電池中で充電することでナトリウム合金とすることもできる。

[0068] 図10は上記の電池用電極材料を用いた熔融塩電池の一例を示す断面模式図である。熔融塩電池は、アルミニウム多孔体のアルミ骨格部の表面に正極用活物質を担持した正極121と、アルミニウム多孔体のアルミ骨格部の表面に負極用活物質を担持した負極122と、電解質である熔融塩を含浸させたセパレータ123とをケース127内に収納したものである。ケース127の上面と負極との間には、押え板124と押え板を押圧するバネ125とからなる押圧部材126が配置されている。押圧部材を設けることで、正極121、負極122、セパレータ123の体積変化があった場合でも均等押圧してそれぞれの部材を接触させることができる。正極121の集電体（アルミニウム多孔体）、負極122の集電体（アルミニウム多孔体）はそれぞれ、正極端子128、負極端子129に、リード線130で接続されている。

[0069] 電解質としての熔融塩としては、動作温度で熔融する各種の無機塩又は有機塩を使用することができる。熔融塩のカチオンとしては、リチウム（ Li ）、ナトリウム（ Na ）、カリウム（ K ）、ルビジウム（ Rb ）及びセシウム（ Cs ）等のアルカリ金属、ベリリウム（ Be ）、マグネシウム（ Mg ）

、カルシウム（C a）、ストロンチウム（S r）及びバリウム（B a）等のアルカリ土類金属から選択した1種以上を用いることができる。

[0070] 溶融塩の融点を低下させるために、2種以上の塩を混合して使用することが好ましい。

例えばカリウムビス（フルオロスルフォニル）アミド＜K-N（S O₂F）₂；K F S A＞とナトリウムビス（フルオロスルフォニル）アミド＜N a-N（S O₂F）₂；N a F S A＞とを組み合わせると、電池の動作温度を90℃以下とすることができる。

[0071] 溶融塩はセパレータに含浸させて使用する。セパレータは正極と負極とが接触するのを防ぐためのものであり、ガラス不織布や、多孔質樹脂多孔体等を使用できる。上記の正極、負極、溶融塩を含浸させたセパレータを積層してケース内に収納し、電池として使用する。

実施例

[0072] 以下では、本発明を実施例及び比較例に基づいて具体的に説明する。

[実施例]

（導電層の形成）

ウレタン樹脂多孔体として、気孔率95%、1インチ当たりの気孔数（セル数）約50個、気孔径約550μm、厚さ1mmのポリウレタンフォームを準備し、これを100mm×30mm角に切断した。このポリウレタンフォームの表面にスパッタリングによってアルミニウムを目付量10g/m²で製膜して導電層を形成した。

[0073] （溶融塩めっき）

溶融塩めっきのめっき浴として温度60℃の溶融塩アルミめっき浴（E M I C：A I C l₃=1：2）を準備した。

このめっき浴に陰極及び陽極としてアルミニウム板（材質：A1050）を浸漬し、電流密度2A/dm²で3時間空電解を行った。

次いで、上記で得た、表面に導電層を形成したポリウレタンフォームをワークとして、給電機能を有する治具にセットした後、アルゴン雰囲気かつ低

水分（露点 -30°C 以下）としたグローブボックス内に入れ、前記の温度 60°C の熔融塩アルミめっき浴に浸漬した。

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 99.9 質量％）を陽極側に接続した。電流密度 3.6 A/dm^2 の直流電流を 90 分間印加してめっきした。攪拌はテフロン（登録商標）製の回転子をスターラーとして用いて 300 rpm で行った。ここで、電流密度はポリウレタンフォームの見かけの面積で計算した値である。

ワークを取り付けた治具を取り出し、液切りのためにめっき槽上で 2 分放置した。この後、底にコックのついた容器に 1 L のキシレンを投入し、この中に 1 分間浸漬することによりワークに付着しためっき液を洗い流した。さらに治具からワークを取り外した後、キシレンの入った洗浄瓶にて追加洗浄を行った。なおこの際に用いたキシレンも回収し、浸漬処理に用いたキシレンに加えた。全量は 1.5 L となった。キシレンにより洗浄したワークをグローブボックスから取り出し、温風にて乾燥を行った。この結果、 150 g/m^2 の目付量のアルミニウム膜を有するアルミニウム構造体を得た。

[0074] （樹脂の熱分解）

上記で得られたアルミニウム構造体を室温下で加熱炉に入れて昇温速度 10°C/min で温度を上昇させ、 520°C で 5 分間保持した。その後、炉の加熱を停止し、空冷し（冷却速度 3°C/min ）、アルミニウム多孔体を得た。熱分解のための熱処理プロファイルを図 11 に示す。

得られたアルミニウム多孔体を王水に溶解し、ICP（誘導結合プラズマ）発光分析装置で測定したところ、アルミニウム純度は 99.9 質量％以上であった。また、走査型X線光電子分光分析装置（ULVAC-PHI Quanter SXM）で測定したところ、酸化膜の厚みは 90 nm であった。更にカーボン含有量をJIS-G1211の高周波誘導加熱炉燃焼－赤外線吸収法で測定したところ、 0.82 g/m^2 であった。

表 1 に得られたアルミニウム多孔体の成分分析値を市販のアルミニウム（A1050）の分析値と共に示す。

得られたアルミニウム多孔体にアルミ箔のタブリードをスポット溶接したところ溶接状態は良好であった。

[0075] [表1]

成分元素	Fe (質量%)	Si (質量%)	Cu (質量%)	Mn (質量%)	Mg (質量%)	Zn (質量%)	Ti (質量%)	Al (質量%)
Al多孔体	0.003	0.004	0.004	未検出	未検出	未検出	未検出	99.90以上
A1050	0.04	0.25	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	99.00以上

[0076] [比較例1]

実施例1において、空電解を行わず、陽極として純度99質量%のアルミニウム（A1050）を用いたことを除いては実施例1と同様にしてアルミニウム多孔体を得て、このアルミニウム多孔体について実施例1と同様にしてアルミニウム多孔体の純度及び酸化膜の厚みを評価したところ、アルミニウム純度は99.0質量%であり、酸化膜の厚みは200nmであった。

[0077] [参考例1]

前記実施例1で得られたアルミニウム構造体を温度500℃のLiCl-KCl共晶溶融塩に浸漬し、-1Vの負電位を30分間印加した。溶融塩中にポリウレタンの分解反応による気泡が発生した。その後大気中で室温まで冷却した後、水洗して溶融塩を除去し、樹脂が除去されたアルミニウム多孔体を得た。得られたアルミニウム多孔体の表面を走査型X線光電子分光分析装置（ULVAC-PHI Quantera SXM）で測定したところ、酸化膜の厚みは80nmであった。

上記のことから、大気下でウレタン樹脂を熱分解するという簡便な方法によってもウレタン樹脂を溶融塩中で熱分解する方法と同程度の酸化膜厚を有するアルミニウム多孔体が得られることが分かる。

[0078] 以上、本発明を実施の形態に基づいて説明したが、本発明は上記の実施の形態に限定されるものではない。本発明と同一および均等の範囲内において、上記の実施の形態に対して種々の変更を加えることができる。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明によれば、ウレタン樹脂多孔体の表面にアルミニウム膜を形成して成るシート状のアルミニウム構造体から樹脂を安定して連続的に熱分解除去することができるので、各種フィルタ、触媒担体、電池用電極などにおいて、アルミニウムの特性が活かされる場合に広く適用することができるアルミニウム多孔体の製造方法及びアルミニウム多孔体を提供できる。

符号の説明

- [0080]
- 1 樹脂多孔体
 - 2 導電層
 - 3 アルミニウムめっき層
 - 21 a, 21 b めっき槽
 - 22 帯状樹脂
 - 23, 28 めっき浴
 - 24 円筒状電極
 - 25, 27 正電極
 - 26 電極ローラ
 - 60 リチウム電池
 - 61 正極
 - 62 負極
 - 63 固体電解質層 (SE層)
 - 64 正極層 (正極体)
 - 65 正極集電体
 - 66 負極層
 - 67 負極集電体
 - 121 正極
 - 122 負極
 - 123 セパレータ
 - 124 押さえ板
 - 125 バネ

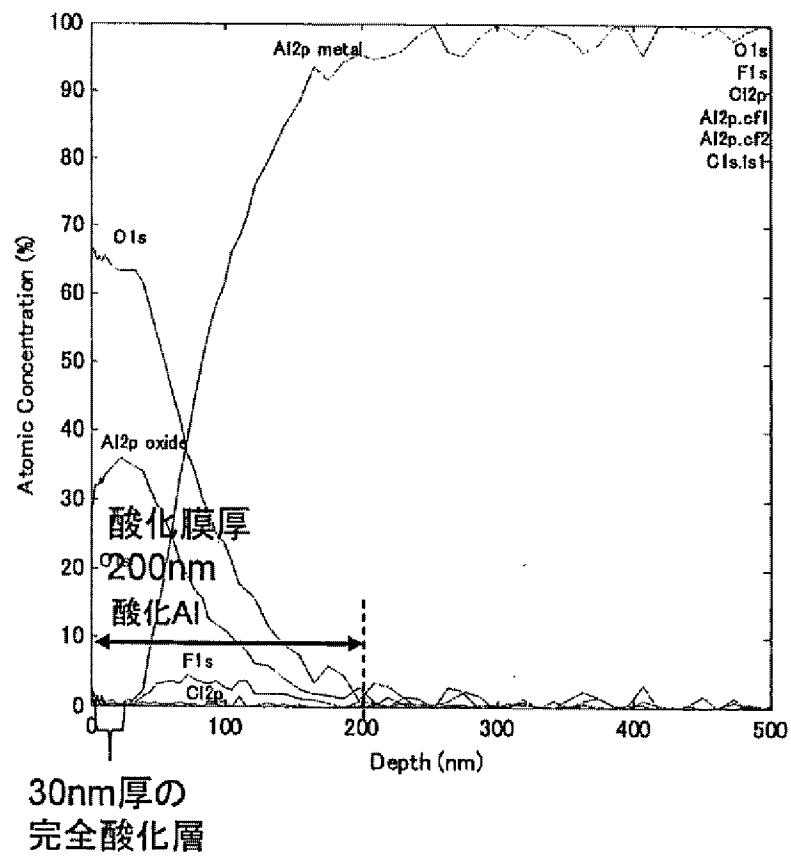
- 1 2 6 押圧部材
- 1 2 7 ケース
- 1 2 8 正極端子
- 1 2 9 負極端子
- 1 3 0 リード線
- 1 4 1 分極性電極
- 1 4 2 セパレータ
- 1 4 3 有機電解液
- 1 4 4 リード線
- 1 4 5 ケース

請求の範囲

- [請求項1] 三次元網目構造を有するウレタン樹脂多孔体の表面に純度 99.9 質量%以上のアルミニウム膜を形成してウレタン樹脂多孔体とアルミニウム膜とからなるアルミニウム構造体を得て、このアルミニウム構造体を大気下で 370℃以上 660℃未満で熱処理することによりウレタン樹脂を除去してアルミニウム多孔体を得ることを特徴とするアルミニウム多孔体の製造方法。
- [請求項2] 前記熱処理の温度を 370℃以上 550℃以下とす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体の製造方法。
- [請求項3] 前記ウレタン樹脂多孔体がポリウレタンフォームであることを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載のアルミニウム多孔体の製造方法。
- [請求項4] 前記アルミニウム膜を熔融塩浴中での電気めっきにより形成することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のアルミニウム多孔体の製造方法。
- [請求項5] ウレタン樹脂多孔体の表面にアルミニウム膜を形成する工程の前に熔融塩中の金属イオンを電解処理によって除去する工程を行うことを特徴とする請求項 4 に記載のアルミニウム多孔体の製造方法。
- [請求項6] アルミニウムの純度が 99.9 質量%以上であることを特徴とする三次元網目構造を有するアルミニウム多孔体。
- [請求項7] 前記三次元網目構造を形成する骨格のアルミニウムの外側表面には厚さ 200 nm 未満のアルミニウムの酸化膜が存在していることを特徴とする請求項 6 に記載のアルミニウム多孔体。
- [請求項8] 前記三次元網目構造を形成する骨格のアルミニウムの外側最表面には金属アルミニウムが存在していることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載のアルミニウム多孔体。
- [請求項9] カーボン量が 1 g/m² 未満であることを特徴とする請求項 6～8 のいずれかに記載のアルミニウム多孔体。

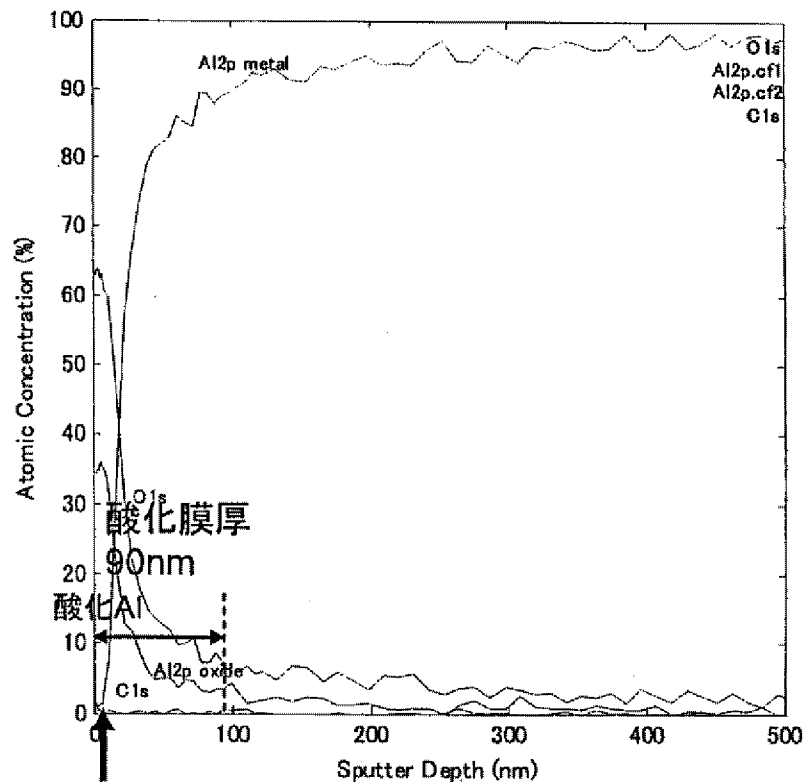
[図1]

A1050を520°C × 5分大気処理



[図2]

Alめっき/A1050を520°C×5分大気処理



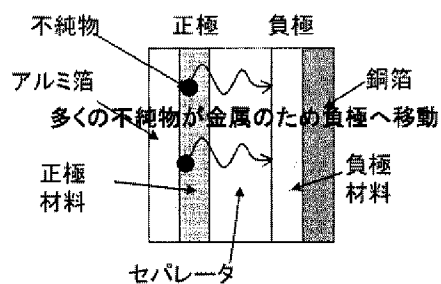
最表面に金属Al存在

[図3]

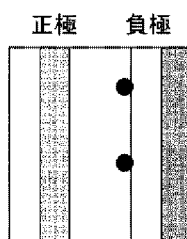
(1) 不純物の溶出

(2) 負極に析出

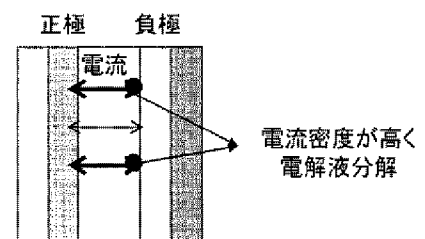
(3) 電流集中→電解液分解



(a)

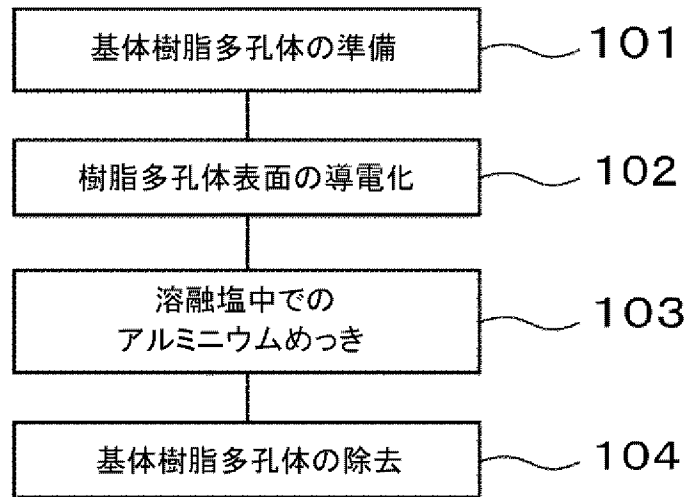


(b)

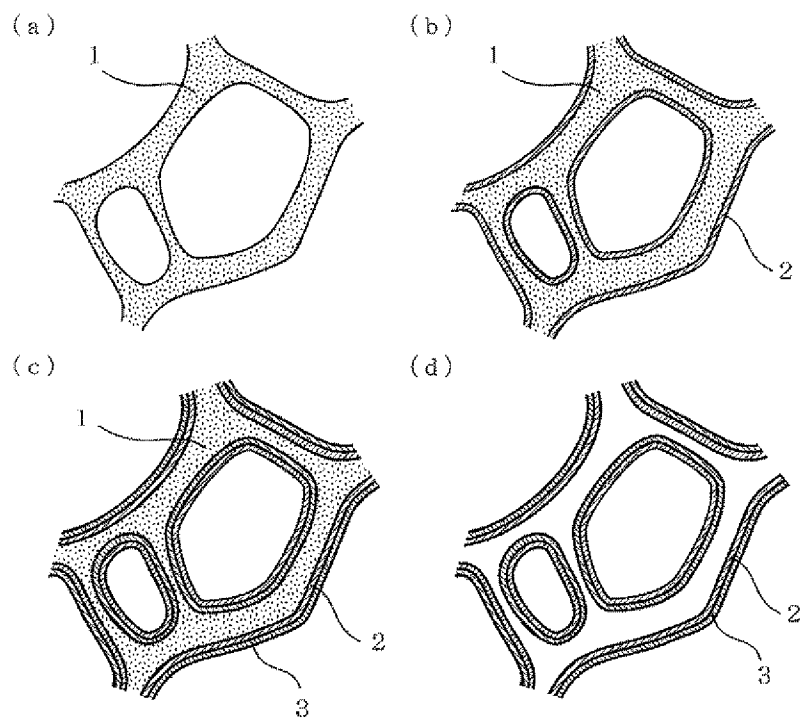


(c)

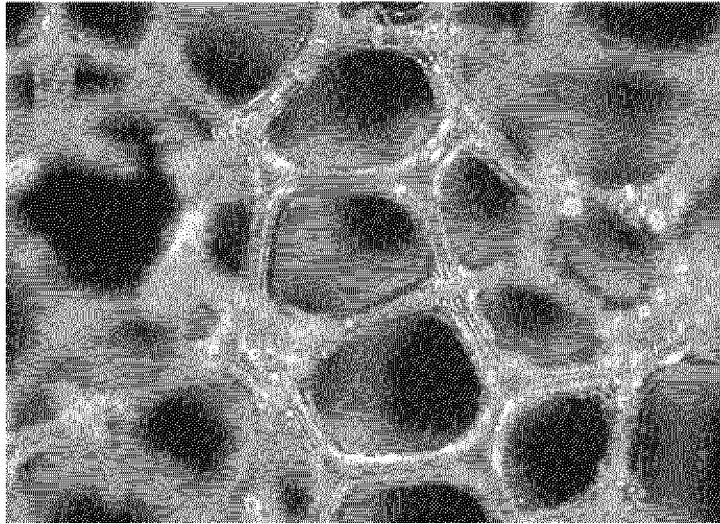
[図4]



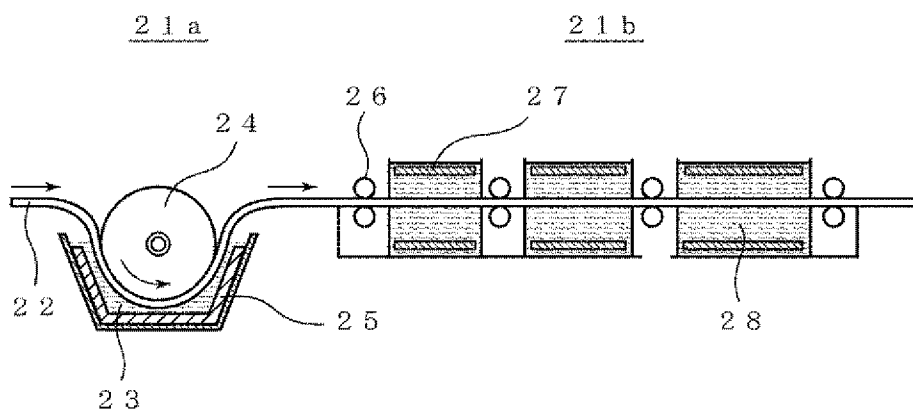
[図5]



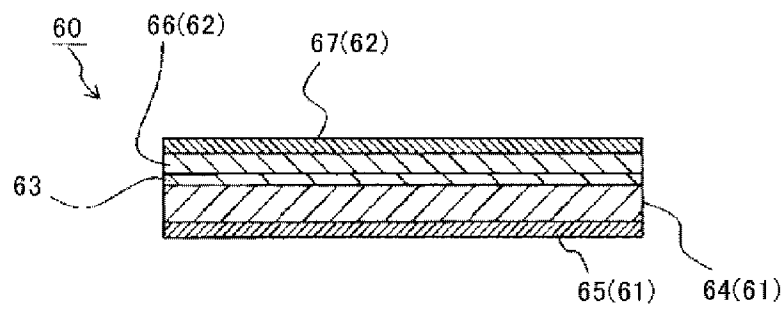
[図6]



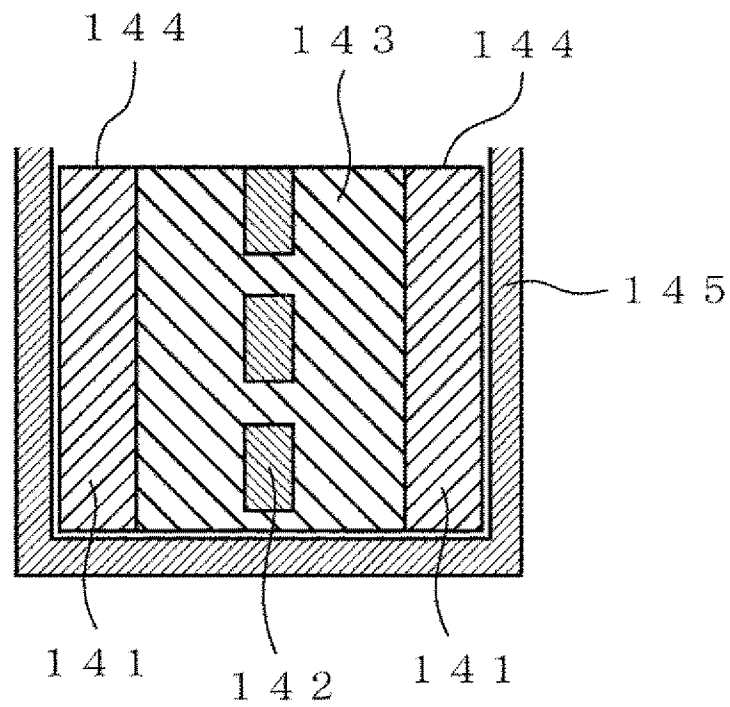
[図7]



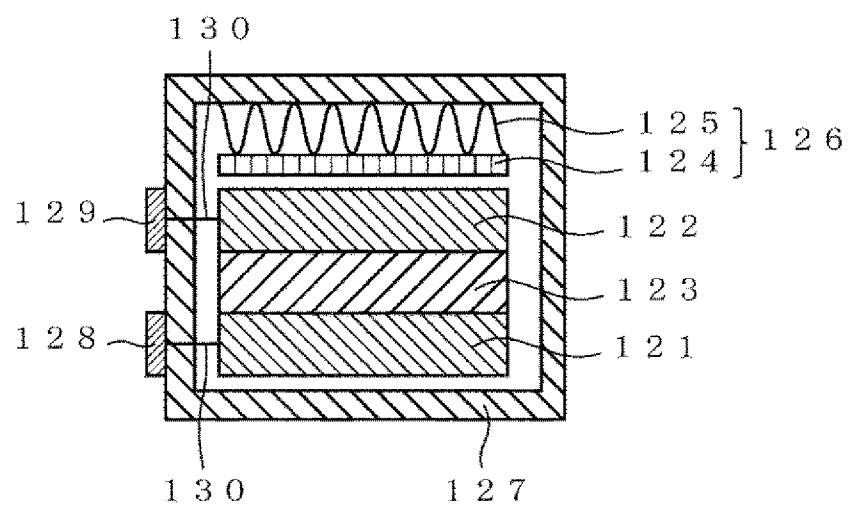
[図8]



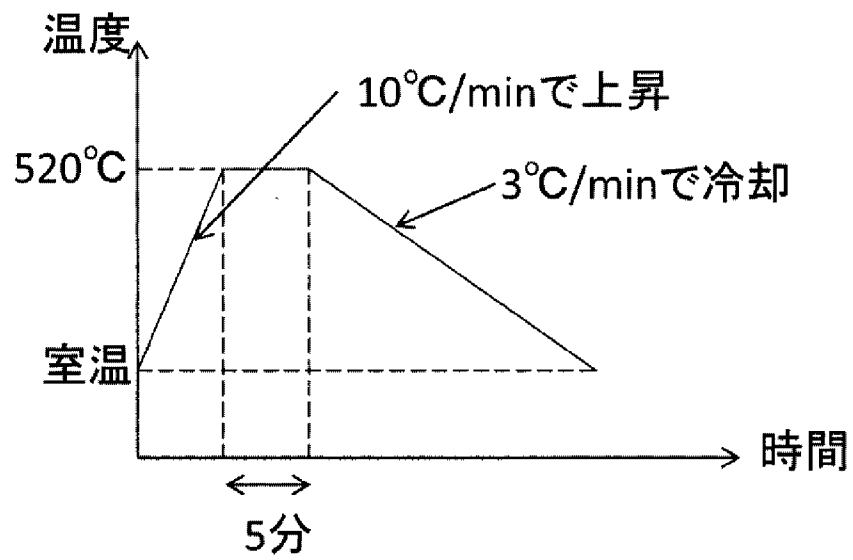
[図9]



[図10]



[図11]

熱処理の温度プロファイル

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D1/08(2006.01)i, C22C1/08(2006.01)i, C25D3/66(2006.01)i, C25D5/56
(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/80(2006.01)i,
C22C21/00(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)

C25D1/08, C22C1/08, C25D3/66, C25D5/56, C25D7/00, H01M4/66, H01M4/80,
C22C21/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-232171 A (Hitachi Metals, Ltd.),	1-3
Y	14 October 2010 (14.10.2010), entire text (Family: none)	4-9
Y	JP 2008-195990 A (Dipsol Chemicals Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), claims (Family: none)	4-9
Y	JP 5-222599 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 31 August 1993 (31.08.1993), claims (Family: none)	5-9



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
06 April, 2012 (06.04.12)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25D1/08(2006.01)i, C22C1/08(2006.01)i, C25D3/66(2006.01)i, C25D5/56(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/80(2006.01)i, C22C21/00(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 (I P C))

Int.Cl. C25D1/08, C22C1/08, C25D3/66, C25D5/56, C25D7/00, H01M4/66, H01M4/80, C22C21/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2010-232171 A (日立金属株式会社) 2010. 10. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-3 4-9
Y	JP 2008-195990 A (ディップソール株式会社) 2008. 08. 28, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	4-9
Y	JP 5-222599 A (住友金属工業株式会社) 1993. 08. 31, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	5-9

☐ 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

0 6 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀧口 博史

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

4 E

3 0 3 2