

(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 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/165214 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 1/08 (2006.01) C25D 5/56 (2006.01)
C25D 1/20 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063007
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 22 日(22.05.2012)
- (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 2011-124707 2011 年 6 月 3 日(03.06.2011) 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 3 3 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). 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). 奥野 一樹(OKUNO, 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(OTA, 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).

(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).

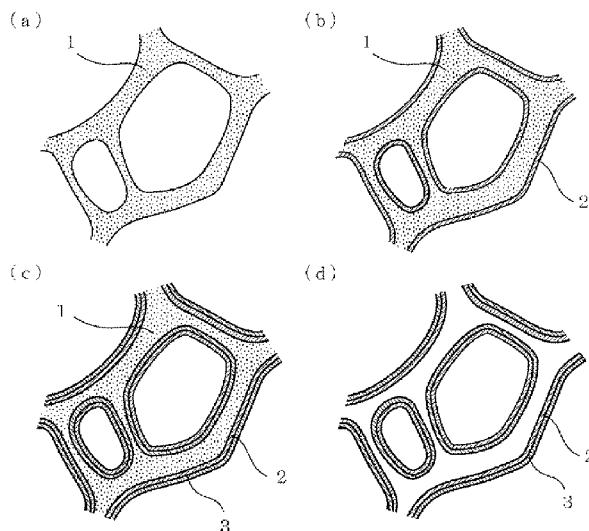
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALUMINUM STRUCTURE, AND ALUMINUM STRUCTURE

(54) 発明の名称: アルミニウム構造体の製造方法およびアルミニウム構造体

[図2]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for producing an aluminum structure using a porous resin molded body having a three-dimensional network structure, said method being capable of forming an aluminum structure that is reduced in the amount of impurities and capable of obtaining an aluminum porous body having an especially large area. A method for producing an aluminum structure, which comprises: an electrical conductivity-imparting step wherein a conductive coating material containing a conductive carbon is applied over the surface of a resin molded body, thereby imparting the resin molded body with electrical conductivity; a plating step wherein the surface of the resin molded body, which has been imparted with electrical conductivity, is plated with aluminum in a molten salt, thereby forming an aluminum layer; and a heat treatment step wherein the resin molded body is removed by a heat treatment. The method for producing an aluminum structure is characterized in that the conductive carbon is carbon black that has an average particle diameter of 0.003-0.05 μm (inclusive).

(57) 要約:

[続葉有]



(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, 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))

三次元網目構造を有する多孔質樹脂成形体を用いたアルミニウム構造体の製造方法であって、不純物の量が少ないアルミニウム構造体を形成することが可能な方法、および特に大面積のアルミニウム多孔体を得ることが可能な方法を目的とする。導電性カーボンを含む導電性塗料を樹脂成形体の表面に塗布して前記樹脂成形体を導電化する導電化工程、導電化された前記樹脂成形体の表面に熔融塩中でアルミニウムをめっきしてアルミニウム層を形成するめっき工程、熱処理して前記樹脂成形体を除去する熱処理工程、を有するアルミニウム構造体の製造方法であって、前記導電性カーボンが、平均粒径 0.003 μm 以上 0.05 μm 以下のカーボンブラックであることを特徴とするアルミニウム構造体の製造方法。

明 細 書

発明の名称：

アルミニウム構造体の製造方法およびアルミニウム構造体

技術分野

[0001] 本発明は、各種フィルタや電池用電極などの用途で金属多孔体として好適に用いることができるアルミニウム構造体とその製造方法に関する。

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発泡樹脂成形体の骨格表面にニッケル層を形成した後、熱処理して発泡樹脂成形体を分解し、さらにニッケルを還元処理することで得られる。ニッケル層の形成は、発泡樹脂成形体の骨格表面にカーボン粉末等を塗布して導電化処理した後、電気めっきによってニッケルを析出させることで行われる。

[0003] アルミニウムは導電性、耐腐食性に優れており、また軽量な材料である。電池用途では、例えばリチウムイオン電池の正極として、アルミニウム箔の表面にコバルト酸リチウム等の活物質を塗布したものが使用されている。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、アルミニウム多孔体内部にも活物質を充填することが考えられる。そうすると電極を厚くしても活物質をよく利用でき、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りアルミニウムの蒸着処理を施して、2～20 μm 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。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℃以上750℃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。

[0005] 一方、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、金属の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2wt%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。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第3413662号公報

特許文献2：特開平8-170126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

[0007] 上記特許文献1の方法によれば、2～20μm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るおそれがある。特許文献2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。一方、アルミニウムの電気めっき方法自体は知られているものの、金属表面へのめっきが可能であるのみで、樹脂表面への電気めっき、とりわけ三次元網目構造を有する多孔質樹脂成形体の表面に電気めっきする方法は知られていなかった。これには、めっき浴中における多孔質樹脂の溶解などの問題が影響していると考えられる。

[0008] 本発明者らは、三次元網目構造を有する多孔質樹脂成形体であっても、その表面へのアルミニウムのめっきを可能とし、厚膜を均一に形成することで純度の高いアルミニウム多孔体を形成することが可能な方法として、ポリウレタンやメラミン樹脂などの三次元網目構造を有する樹脂成形体の表面を導電化した後、熔融塩浴中でアルミニウムをめっきするアルミニウム多孔体の製造方法に想到し、既に出願済みである。樹脂成形体の表面を導電化する方法としては、ニッケルなどの導電性金属の無電解めっき、気相法（スパッタ、蒸着等）によるアルミニウムなどの金属の付着、カーボンなどの導電性粒子を含有した導電性塗料の塗布等が例示される。アルミニウムをめっきした後、樹脂成形体を除去することでアルミニウムを主体とするアルミニウム構造体を得られる。

[0009] ニッケルなどアルミニウム以外の金属を用いて樹脂成形体を導電化すると、できあがったアルミニウム構造体中にアルミニウム以外の金属が残留して不純物となる。電池用の電極等アルミニウムの純度が要求される用途では、不純物があると良好な特性が得られないためこのような導電化方法は適当ではない。アルミニウムを用いて導電化すれば純度の高いアルミニウム構造体を得られるが、アルミニウムで導電化するためには蒸着、スパッタ等の気相法を用いる必要があり、製造コストが高くなる。

[0010] 導電性カーボンを含有する導電性塗料の塗布は比較的簡便な方法であり、低コストでの製造が可能である。またニッケル等のアルミニウム以外の金属が残留することもない。しかし導電性カーボンで導電化した場合、アルミニ

ウムのめっき工程の後の樹脂成形体の除去工程で導電性カーボンを完全に除去することが困難であり、できあがったアルミニウム構造体中にカーボンが不純物として残留する。アルミニウム構造体中に残留したカーボンが多くなると残留カーボンを起点としてアルミニウム構造体が破断しやすくなり、アルミニウム構造体の強度低下の原因となる。また残留カーボンは電池用の電極作成工程での溶接不良の原因にもなる。

[0011] そこで本発明は、樹脂成形体、とりわけ三次元網目構造を有する多孔質樹脂成形体を用いたアルミニウム構造体の製造方法であって、不純物の少ないアルミニウム構造体を作製することが可能な方法、および大面積で製造可能で特に電極用途にも適したアルミニウム構造体を得ることが可能な方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、導電性カーボンを含有する導電性塗料を樹脂成形体の表面に塗布して前記樹脂成形体を導電化する導電化工程、導電化された前記樹脂成形体の表面に、熔融塩中でアルミニウムをめっきしてアルミニウム層を形成するめっき工程、熱処理して前記樹脂成形体を除去する熱処理工程、を有するアルミニウム構造体の製造方法であって、前記導電性カーボンが、平均粒径 $0.003\mu\text{m}$ 以上 $0.05\mu\text{m}$ 以下のカーボンブラックであることを特徴とするアルミニウム構造体の製造方法である。

[0013] 従来、ニッケルセルメットの製造等における樹脂成形体の導電化には、平均粒径が約 $1.5\mu\text{m}$ のグラファイトを導電性カーボンとして用いていた。ニッケルセルメットの製造では樹脂成形体の除去は大気中で $600^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 程度の高温雰囲気で行っており、さらに 1000°C で還元処理している。このような高温雰囲気では、平均粒径の比較的大きいグラファイトを使用しても導電性カーボンを良好に分解して除去することが可能である。しかしアルミニウムの融点は 660°C であり樹脂成形体の除去はこの温度以下で行う必要がある。またアルミニウムは酸化しやすく、いったん酸化すると融点以下の温度で還元処理をすることができないため、熱処理温度は低い方が好

ましい。このような低温処理でも良好に除去可能な導電性カーボンの種類を検討した結果、平均粒径が $0.003\mu\text{m}$ 以上 $0.05\mu\text{m}$ 以下であるとともに、結晶性を有さず無定形の導電性カーボンブラックを使用することで、比較的低温での処理でも良好にカーボンを除去でき、カーボン残留量の少ないアルミニウム構造体が見いだした。

[0014] 前記熱処理工程は、温度 500°C 以上 640°C 以下で酸素を含む雰囲気下で行うことが好ましい。温度が 640°C を超えるとアルミニウムの酸化が進行しやすく、電池用の電極材料として用いた場合に集電特性が低下する。また温度が 500°C 未満であると導電性カーボンの残留量が多くなる。さらに好ましい熱処理温度は 580°C 以上 620°C 以下である。また熱処理工程を酸素を含む雰囲気中で行うと、短時間で導電性カーボンを除去可能となる。

[0015] 特に三次元網目構造を有する多孔質樹脂成形体のように複雑な骨格構造を有する樹脂成形体を用いると気孔率が高いアルミニウム構造体を得ることができ、電極用途などに好適に用いることができる。また、気孔率が高い多孔質樹脂成形体を得ることができると共に、上記の熱処理工程で良好に分解可能なポリウレタンが樹脂成形体として好ましい。

[0016] 以上の工程によりアルミニウム構造体が見られる。該アルミニウム構造体は純度が高く、カーボン含有量を2重量%以下とすることが可能である。アルミニウム構造体中のカーボン含有量は高周波誘導加熱炉を用いて高周波燃焼赤外線吸収法で測定可能である。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、樹脂成形体、とりわけ三次元網目構造を有する多孔質樹脂成形体を用いて、不純物の量が少ないアルミニウム構造体を形成することが可能な方法、およびアルミニウム構造体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]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2]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3]多孔質樹脂成形体の一例としての発泡ウレタンの構造を示す表面拡大写真である。

[図4]導電性塗料による樹脂成形体表面の連続導電化工程の一例を説明する図である。

[図5]熔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6]アルミニウム多孔体を熔融塩電池に適用した構造例を示す断面模式図である。

[図7]アルミニウム多孔体を電気二重層コンデンサに適用した構造例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施の形態を説明する。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。

[0020] (アルミニウム構造体の製造工程)

図1は、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。また図2は、フロー図に対応して樹脂成形体を芯材としてアルミニウム構造体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。まず基体となる樹脂成形体の準備101を行う。

図2(a)は、基体となる樹脂成形体の例として、連通気孔を有する発泡樹脂成形体の表面を拡大視した拡大模式図である。発泡樹脂成形体1を骨格として気孔が形成されている。次に樹脂成形体表面の導電化102を行う。この工程により、図2(b)に示すように樹脂成形体1の表面には薄く導電層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成形体の表面にアルミニウムめっき層3を形成する(図2(c))。これで、樹脂成形体を基体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被覆樹脂成形体を得られる。その後、樹脂成形体の除去 104 を行う。アルミニウム被覆樹脂成形体を熱処理して発泡樹脂成形体 1 を分解して除去す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 2（d））。以下各工程について順を追って説明する。

[0021] （多孔質樹脂成形体の準備）

三次元網目構造を有し連通気孔を有する、ポリウレタンからなる発泡樹脂成形体を準備する。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成形体を選択できる。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 μm～500 μm とするのが好ましい。発泡ウレタンは気孔率が高く、また気孔の連通性があるとともに気孔の均一性にも優れているため発泡樹脂成形体として好ましく使用できる。

[0022] 発泡樹脂成形体には発泡体製造過程での製泡剤や未反応モノマーなどの残留物があることが多く、洗浄処理を行うことが後の工程のために好ましい。発泡樹脂成形体の例として、発泡ウレタンを洗浄処理したものを図 3 に示す。樹脂成形体が骨格として三次元的に網目を構成することで、全体として連続した気孔を構成している。発泡ウレタンの骨格はその延在方向に垂直な断面において略三角形をなしている。ここで気孔率は、次式で定義される。

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

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

[0023] （樹脂成形体表面の導電化：導電性塗料の塗布）

平均粒径 0.003 μm 以上 0.05 μm 以下のカーボンブラックを導電性カーボンとして用いた導電性塗料を準備する。導電性塗料は導電性カーボ

ン、粘結剤、分散剤及び分散媒を含む懸濁液とする。導電性粒子の塗布を均一に行うためには懸濁液が均一な懸濁状態を維持している必要がある。このため懸濁液は20℃～40℃に維持されていることが好ましい。その理由は、懸濁液の温度が20℃未満になると均一な懸濁状態が崩れ、樹脂成形体の帯状構造をなす骨格の表面に粘結剤のみが集中して層を形成するからである。この場合、塗布されたカーボン粒子の層は剥離しやすく、強固に密着した金属めっきを形成し難い。一方、懸濁液の温度が40℃を超えると分散媒の蒸発量が大きく、塗布処理時間の経過と共に懸濁液が濃縮されてカーボンの塗布量の変動しやすい。

[0024] 導電性カーボンとしては無定形カーボンであるカーボンブラックを使用する。また導電性カーボンの平均粒径は0.003 μm 以上0.05 μm 以下、さらに好ましくは0.005 μm 以上0.02 μm 以下である。平均粒径が大きすぎると熱処理工程での分解性が低下する。また平均粒径が小さすぎると十分な導電性を確保することが難しくなる。なお平均粒径は比表面積測定装置を用いて測定した比表面積から算出した値とする。

[0025] 多孔質樹脂成形体へのカーボン粒子の塗布は、上記懸濁液に対象となる樹脂成形体を浸漬し、絞りと乾燥を行うことで可能である。図4は実用上の製造工程の一例として、骨格となる帯状の多孔質樹脂成形体を導電化する処理装置の構成を模式的に示す図である。図示の如くこの装置は、帯状樹脂11を供給するサプライボビン12と、導電性塗料の懸濁液14を収容した槽15と、槽15の上方に配置された1対の絞りロール17と、走行する帯状樹脂11の側方に対向して設けられた複数の熱風ノズル16と、処理後の帯状樹脂11を巻き取る巻取りボビン18とを備えている。また、帯状樹脂11を案内するためのデフレクタロール13が適宜配置されている。以上のように構成された装置において、三次元網状構造を有する帯状樹脂11は、サプライボビン12から巻き戻され、デフレクタロール13により案内されて、槽15内の懸濁液内に浸漬される。槽15内で懸濁液14に浸漬された帯状樹脂11は、上方に向きを変え、懸濁液14の液面上方の絞りロール17の

間を走行する。このとき、絞りロール 17 の間隔は、帯状樹脂 11 の厚さよりも小さくなっており、帯状樹脂 11 は圧縮される。従って、帯状樹脂 11 に含浸された過剰な懸濁液は、絞り出されて槽 15 内に戻る。

[0026] 続いて、帯状樹脂 11 は、再び走行方向を変える。ここで、複数のノズルから構成された熱風ノズル 16 が噴射する熱風により懸濁液の分散媒等が除去され、十分に乾燥された上で帯状樹脂 11 は巻取りボビン 18 に巻き取られる。尚、熱風ノズル 16 の噴出する熱風の温度は 40℃ から 80℃ の範囲であることが好ましい。以上のような装置を用いると、自動的かつ連続的に導電化処理を実施することができ、目詰まりのない網目構造を有し、且つ、均一な導電層を具備した骨格が形成されるので、次工程の金属めっきを円滑に行うことができる。

[0027] (アルミニウム層の形成：溶融塩めっき)

次に溶融塩中で電解めっきを行い、樹脂成形体表面にアルミニウムめっき層 3 を形成する。表面が導電化された樹脂成形体を陰極、純度 99.99% のアルミニウム板を陽極として溶融塩中で直流電流を印加する。アルミニウムめっき層の厚みは 1 μm ~ 100 μm 、好ましくは 5 μm ~ 20 μm である。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、基体である樹脂成形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る。なかでも 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。イミダゾリウム塩として、1, 3 位にアルキル基を持つイミダゾリウムカチオンを含む塩が好ましく用いられ、特に塩化アルミニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (AlCl_3 -EMIC) 系溶融塩が、安定性が高く分解し難いことから最も好ましく用いられる。

[0028] 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。有機溶融塩浴としてEMIC浴を用いた場合、めっき浴の温度は10℃から60℃、好ましくは25℃から45℃である。

[0029] 溶融塩浴としてイミダゾリウム塩浴を用いる場合、溶融塩浴に有機溶媒を添加することが好ましい。有機溶媒としてはキシレンが特に好ましく用いられる。有機溶媒、中でもキシレ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。すなわち、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。第1の特徴は、有機溶媒の添加によって骨格表面のめっきが粒状（凹凸が大きく表面観察で粒のように見える）から平坦な形状に改善されることにより、厚さが薄く細い骨格が強固になるものである。第2の特徴は溶融塩浴に有機溶媒を添加することにより、溶融塩浴の粘度が下がり、細かい網目構造の内部へめっき浴が流通しやすくなることによるものである。すなわち、粘度が高いと多孔体表面には新たなめっき浴が供給されやすく、逆に内部には供給されにくいところ、粘度を下げることによって内部にもめっき浴が供給されやすくなることにより、均一な厚さのめっきを行うことが可能となる。めっき浴への有機溶媒の添加量は、25～57mol%が好ましい。25mol%以下では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57mol%以上ではめっき浴が不安定となり部分的にめっき液とキシレンが分離してしまう。

[0030] さらに、前記の有機溶媒を添加した溶融塩浴によりめっきする工程に次いで、前記有機溶媒を洗浄液として用いる洗浄工程をさらに有することが好ましい。めっきされた樹脂の表面はめっき浴を洗い流すために洗浄が必要となる。このようなめっき後の洗浄は通常は水で行われる。しかし、イミダゾリウム塩浴は水分を避けることが必須であるところ、洗浄を水で行うと水蒸気の形などでめっき液に水が持ち込まれることになる。よって、めっきへの悪影響を防ぐために水での洗浄は避けたい。そこで、有機溶媒による洗浄が効

果的である。さらに上記のようにめっき浴に有機溶媒を添加する場合、めっき浴に添加した有機溶媒で洗浄を行うことによりさらなる有利な効果が得られる。すなわち、洗浄されためっき液の回収、再利用を比較的容易に行うことができ、コスト低減が可能となる。たとえば、熔融塩 $AlCl_3-EMIC$ にキシレンを添加した浴で形成されためっき体をキシレンで洗浄する場合を考える。洗浄された液体は、使用しためっき浴に比較してキシレンが多く含まれた液体となる。ここで熔融塩 $AlCl_3-EMIC$ はキシレン中に一定量以上は混ざり合わず、上側にキシレン、下側に約 57 mol% のキシレンを含む熔融塩 $AlCl_3-EMIC$ と分離するため、分離した下側の液を汲み取ることで熔融液を回収することができる。さらにキシレンの沸点は $144^{\circ}C$ と低いので、熱を加えることで回収熔融塩中のキシレン濃度をめっき液中濃度にまで調整し、再利用することが可能となるのである。なお、有機溶媒での洗浄の後に、めっき浴とは離れた別の場所において水でさらに洗浄することも好ましく用いられる。

[0031] 図5は帯状樹脂に対して金属メッキ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正電極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。第2のめっき槽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。表面に薄く金属層が設けられた帯状樹脂22を送りローラと槽外給電負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の両面にめっき浴28を介して設けられた正電極27があり、樹脂の両面により均一なめっきを付けることができる。

[0032] (樹脂の分解：熱処理)

以上の工程により骨格の芯として樹脂成形体を有するアルミニウム被覆樹脂

脂成形体が得られる。次に樹脂成形体の除去を行う。アルミニウム被覆樹脂成形体を 500°C 以上 640°C 以下の温度で熱処理して、樹脂成形体及び導電性カーボンを分解する。酸素存在下で熱処理するとウレタン分解反応が進行しやすく、また導電性カーボンも良好に分解可能となる。ガスを流しながら熱処理を行うと分解物が効率良く除去されるので好ましい。

[0033] (リチウムイオン電池)

次にアルミニウム構造体を用いた電池用電極材料及び電池について説明する。例えばリチウムイオン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、本発明のアルミニウム構造体は気孔率が高く単位面積当たりの表面積が大きい。よってアルミニウム構造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。リチウムイオン電池は、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。このようなリチウムイオン電池は、小さい電極面積でも容量を向上できるため、従来のリチウムイオン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。

[0034] (溶融塩電池)

アルミニウム構造体は、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。

[0035] アルミニウム構造体は、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℃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解メッキ、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。

[0036] 図6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、アルミニウム構造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、アルミニウム構造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。

[0037] 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。溶融塩のカチオンとしては、リチウム（L i）、ナトリウム（N a）、カリウム（K）、ルビジウム（R b）及びセシウム（C s）等のアルカリ金属、ベリリウム（B e）、マグネシウム（M g）、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。

[0038] 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K F S A（カリウムビス（フルオロスルフォニル）アミド）とN a F S A（ナトリウムビス（フルオロスルフォニル）アミド）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。

[0039] 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。

[0040] （電気二重層コンデンサ）

アルミニウム構造体は、電気二重層コンデンサ用の電極材料として使用することもできる。アルミニウム構造体を電気二重層コンデンサ用の電極材料として使用する場合は、電極活物質として活性炭等を使用する。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（P T F E）、スチレンブタジエンゴム等を使用できる。

[0041] 図7は上記の電気二重層コンデンサ用電極材料を用いた電気二重層コンデンサ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、アルミニウム構造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、高容量化可能な電気二重層コ

ンデンサを得ることができる。

[0042] 以上、樹脂成形体として発泡樹脂成形体を使用する場合について説明したが、本発明は発泡樹脂成形体に限定されず、任意の形状の樹脂成形体を用いることで任意の形状のアルミニウム構造体を得ることができる。

[0043] (導電層の形成：実施例1)

以下アルミニウム構造体の製造例を具体的に説明する。発泡樹脂成形体として、厚み1 mm、気孔率95%、1 cm当たりの気孔数約20個の発泡ウレタンを準備し、15 mm×15 mm角に切断した。発泡ウレタンをカーボン懸濁液に浸漬し乾燥することで、表面全体にカーボン粒子が付着した導電層を形成した。懸濁液の成分は平均粒径0.01 μmの導電性カーボンブラックを80重量%含み、粘結剤としての樹脂バインダー、浸透剤、消泡剤、及び分散媒を含む。

[0044] (導電層の形成：比較例1)

発泡樹脂成形体として、厚み1 mm、気孔率95%、1 cm当たりの気孔数約20個の発泡ウレタンを準備し、15 mm×15 mm角に切断した。発泡ウレタンをカーボン懸濁液に浸漬し乾燥することで、表面全体にカーボン粒子が付着した導電層を形成した。懸濁液の成分は平均粒径1.5 μmのグラファイトを80重量%含み、粘結剤としての樹脂バインダー、浸透剤、消泡剤、及び分散媒を含む。

[0045] (導電層の形成：比較例2)

発泡樹脂成形体として、厚み1 mm、気孔率95%、1 cm当たりの気孔数約20個の発泡ウレタンを準備し、15 mm×15 mm角に切断した。発泡ウレタンをカーボン懸濁液に浸漬し乾燥することで、表面全体にカーボン粒子が付着した導電層を形成した。懸濁液の成分は平均粒径1.0 μmのグラファイトを80重量%含み、粘結剤としての樹脂バインダー、浸透剤、消泡剤、及び分散媒を含む。

[0046] (溶融塩めっき)

実施例1及び比較例1、比較例2で製造した、表面に導電層を形成した発

泡ウレタンを給電機能を有する治具にセットした後、温度 40°C の溶融塩アルミめっき浴 ($67\text{ mol}\% \text{AlCl}_3 - 33\text{ mol}\% \text{EMIC}$) に浸漬した。発泡ウレタンをセットした治具を整流器の陰極側に接続し、対極のアルミニウム板 (純度 99.99%) を陽極側に接続した。電流密度 3.6 A/dm^2 で 90 分間めっきした。ここで、電流密度の算出には発泡ウレタンの見かけの面積で計算した値である。この結果、 150 g/m^2 の重量のアルミニウムめっき層を形成することができた。

[0047] (発泡樹脂成形体の分解)

アルミニウムめっき層を形成した発泡樹脂成形体を、大気雰囲気中温度 600°C で 30 分間熱処理し、実施例 1、比較例 1、比較例 2 のアルミニウム構造体を得た。それぞれのアルミニウム構造体について、高周波燃焼赤外線吸収法でカーボン残留量を測定した。実施例 1 のアルミニウム構造体のカーボン残留量は 1.3 重量% (2.0 g/m^2) と少なかったが、比較例 1 のカーボン残留量は 5.5 重量% (8.2 g/m^2)、比較例 2 のカーボン残留量は 3.0 重量% (4.5 g/m^2) であった。

[0048] 以上の説明は、以下のその他の実施態様を含む。

(その他の実施態様 1)

本発明により得られるアルミニウム構造体のアルミニウム表面に活物質が担持された電極材料。

(その他の実施態様 2)

その他の実施態様 1 に記載の電極材料を正極、負極の一方又は両方に用いた電池。

(その他の実施態様 3)

その他の実施態様 1 に記載の電極材料を電極として用いた電気二重層コンデンサ。

(その他の実施態様 4)

本発明により得られるアルミニウム構造体からなる濾過フィルタ。

(その他の実施態様 5)

本発明により得られるアルミニウム構造体の表面に触媒が担持された触媒担体。

産業上の利用可能性

[0049] 以上の如く本発明によれば、多孔質のアルミニウム構造体を得ることができるので、例えば電池用電極等の電気材料や、各種濾過用のフィルタ、触媒担体などにおいて、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。

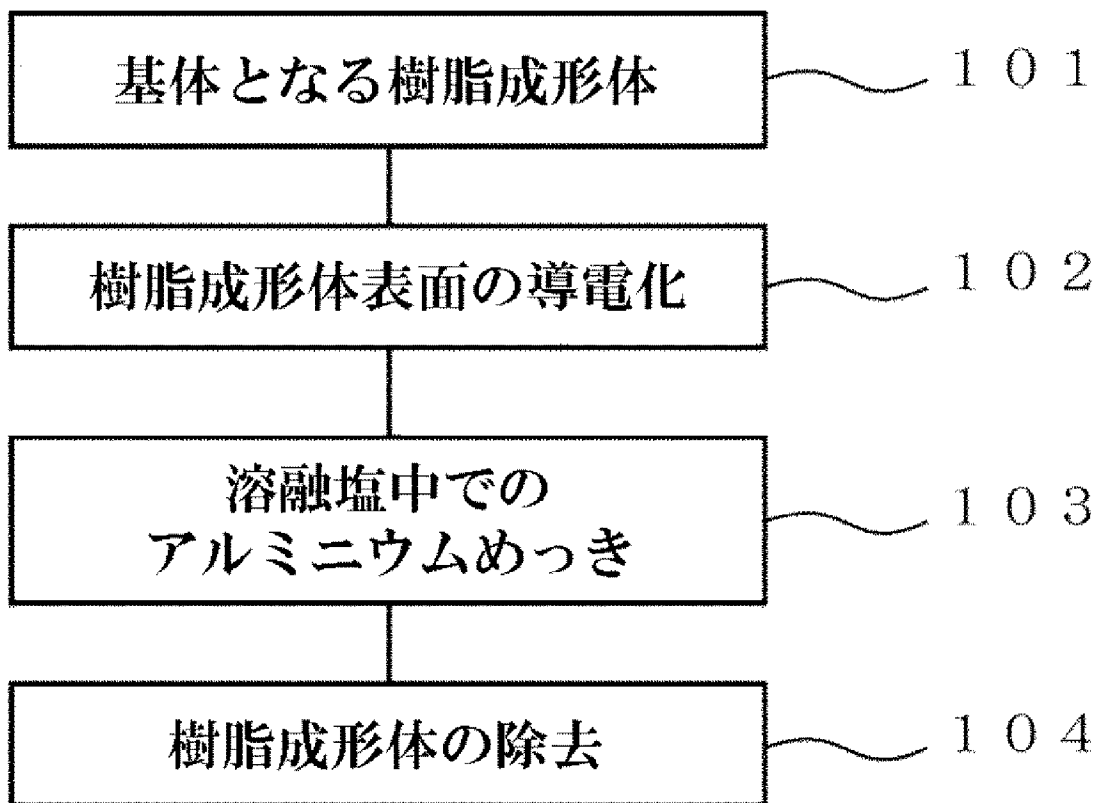
符号の説明

[0050] 1 発泡樹脂成形体 2 導電層 3 アルミニウムめっき層
 1 1 帯状樹脂 1 2 サプライボビン 1 3 デフレクタロール
 1 4 懸濁液 1 5 槽 1 6 熱風ノズル 1 7 絞りロール
 1 8 巻取りボビン
 2 1 a, 2 1 b めっき槽 2 2 帯状樹脂
 2 3, 2 8 めっき浴 2 4 円筒状電極
 2 5, 2 7 正電極 2 6 電極ローラ
 1 2 1 正極 1 2 2 負極 1 2 3 セパレータ 1 2 4
 押え板
 1 2 5 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

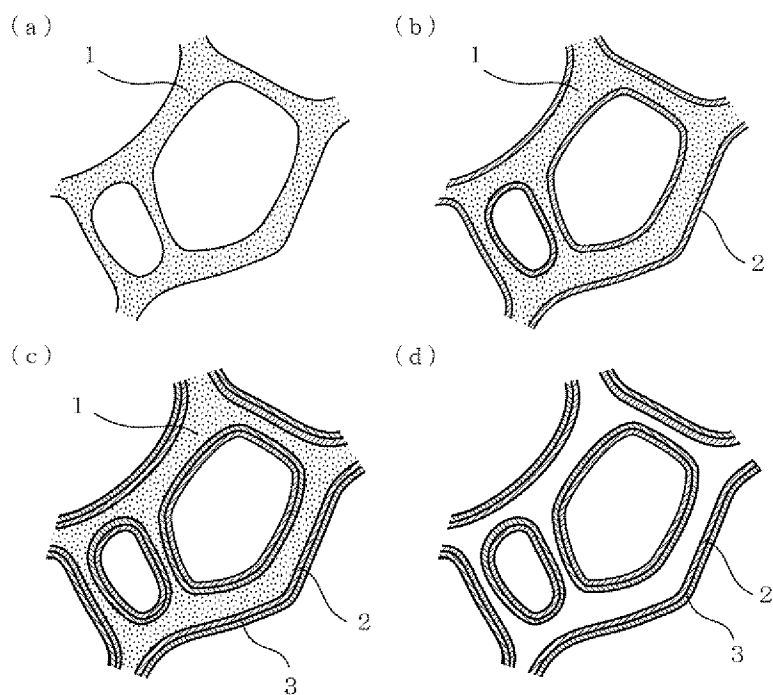
請求の範囲

- [請求項1] 導電性カーボンを含有する導電性塗料を樹脂成形体の表面に塗布して前記樹脂成形体を導電化する導電化工程、
- 導電化された前記樹脂成形体の表面に、熔融塩中でアルミニウムをめっきしてアルミニウム層を形成するめっき工程、
- 熱処理して前記樹脂成形体を除去する熱処理工程、を有するアルミニウム構造体の製造方法であって、
- 前記導電性カーボンが、平均粒径 $0.003\mu\text{m}$ 以上 $0.05\mu\text{m}$ 以下のカーボンブラックであることを特徴とするアルミニウム構造体の製造方法。
- [請求項2] 前記熱処理工程は、温度 500°C 以上 640°C 以下で酸素を含む雰囲気下で行われる、請求項1に記載のアルミニウム構造体の製造方法。
- [請求項3] 前記樹脂成形体は三次元網目構造を有する多孔質樹脂成形体である、請求項1又は2に記載のアルミニウム構造体の製造方法。
- [請求項4] 前記樹脂成形体がポリウレタンからなることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のアルミニウム構造体の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法により製造されたアルミニウム構造体。
- [請求項6] カーボン含有量が2重量%以下である、請求項5に記載のアルミニウム構造体。

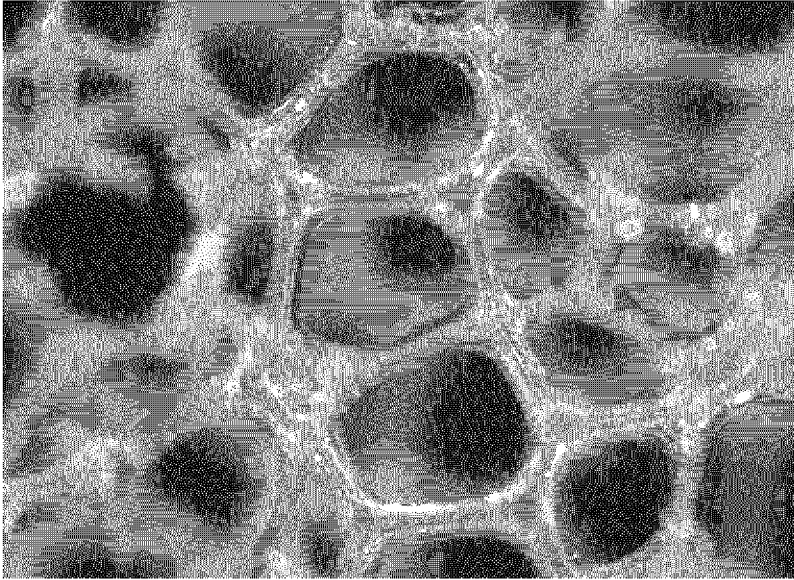
[図1]



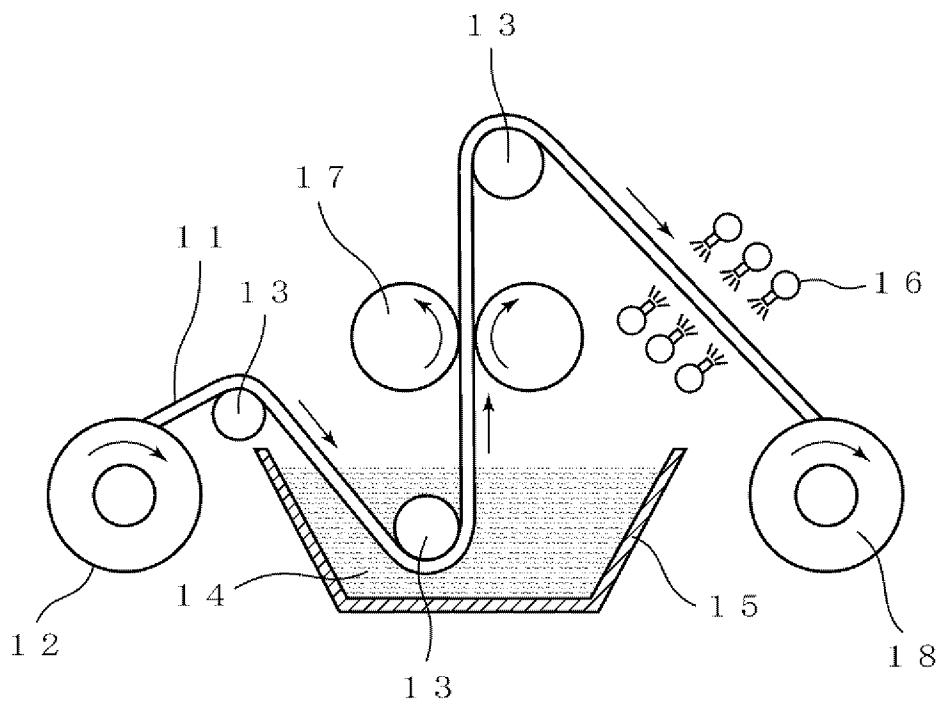
[図2]



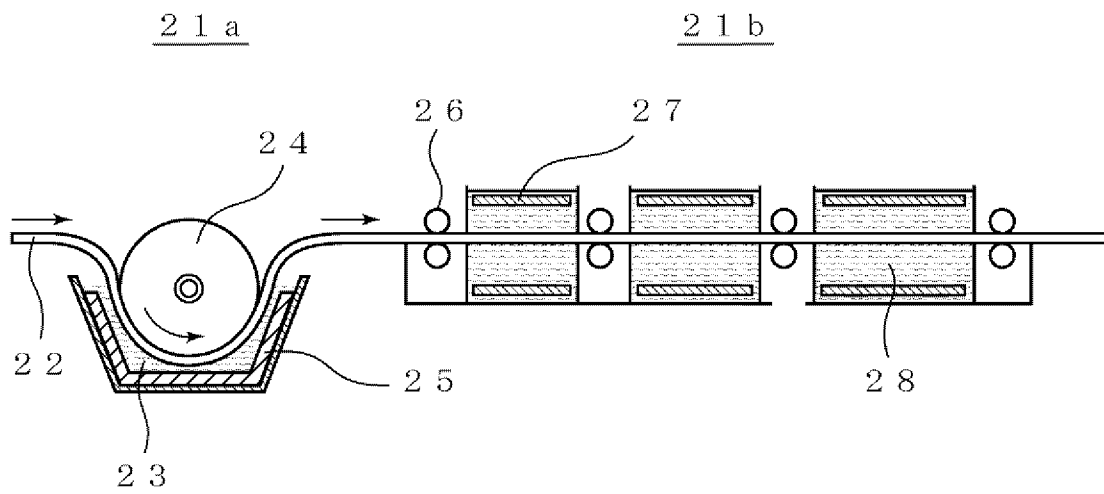
[図3]



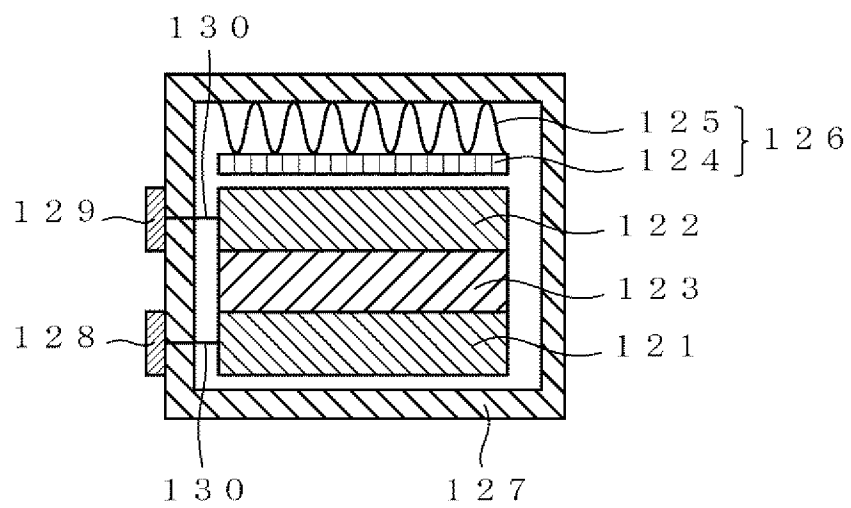
[図4]



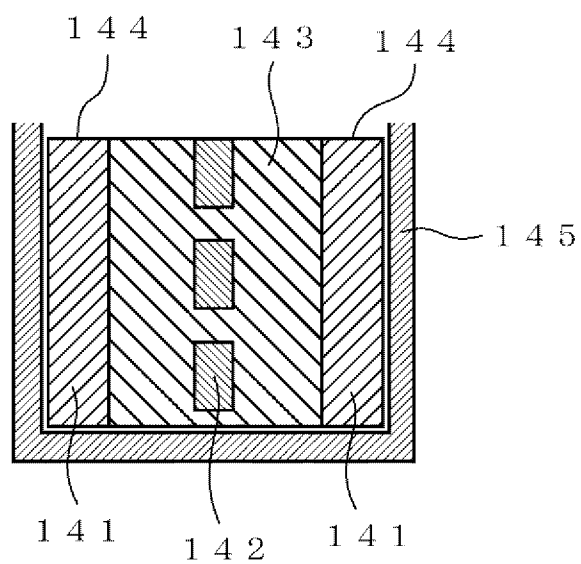
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D1/08(2006.01)i, C25D1/20(2006.01)i, C25D5/56(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i

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, C25D1/20, C25D5/56, C25D7/00

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.
A	JP 2010-232171 A (Hitachi Metals, Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 7-268682 A (MEC Co., Ltd.), 17 October 1995 (17.10.1995), example 5 & GB 9505158 A0 & CN 1109924 A & DE 19511380 A & US 5547558 A	1-6
A	JP 2008-195990 A (Dipsol Chemicals Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), entire text (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 August, 2012 (20.08.12)

Date of mailing of the international search report
28 August, 2012 (28.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063007

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2011/132538 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), paragraphs [0033], [0053] & JP 2012-7233 A	1-6

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, C25D1/20(2006.01)i, C25D5/56(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i

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, C25D1/20, C25D5/56, C25D7/00

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
A	JP 2010-232171 A (日立金属株式会社) 2010.10.14, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 7-268682 A (メック株式会社) 1995.10.17, 実施例 5 & GB 9505158 A0 & CN 1109924 A & DE 19511380 A & US 5547558 A	1-6
A	JP 2008-195990 A (ディップソール株式会社) 2008.08.28, 全文 (ファミリーなし)	1-6
P, X	WO 2011/132538 A1 (住友電気工業株式会社) 2011.10.27, [0033], [0053] & JP 2012-7233 A	1-6

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 8 . 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