

(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
2018年3月8日(08.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/043601 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 1/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2017/031257

(22) 国際出願日:

2017年8月30日(30.08.2017)

(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 2016-172144 2016年9月2日(02.09.2016) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 坂口 雅司 (SAKAGUCHI Masashi); 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-1

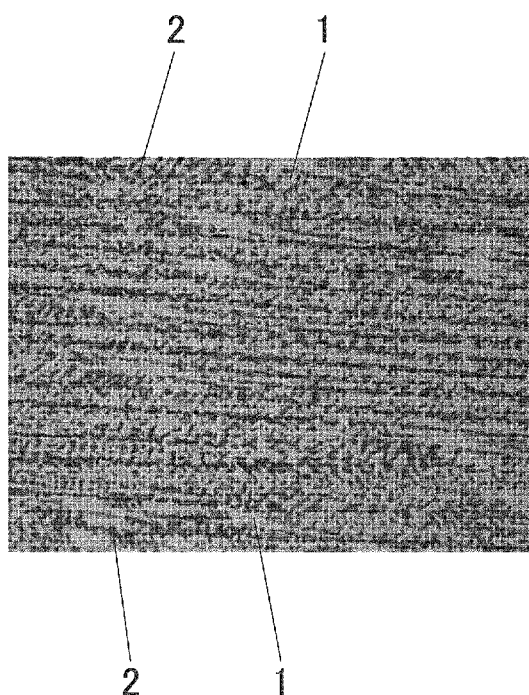
- 1 昭和電工株式会社 融合製品開発研究所内 Chiba (JP). 小沼 博 (KONUMA Hiroshi); 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社 融合製品開発研究所内 Chiba (JP). 西森 秀樹 (NISHIMORI Hideki); 〒5908576 大阪府堺市堺区海山町6丁224 昭和電工株式会社堺事業所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 清水 義仁, 外 (SHIMIZU Yoshihito et al.); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場3丁目4番26号 出光ナガホリビル 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALUMINUM POROUS BODY

(54) 発明の名称: アルミニウム多孔質体の製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for producing an aluminum porous body having a large surface area. The method for producing an aluminum porous body according to the present invention comprises: a step for producing an aluminum alloy cast body having a solidified structure having an α -Al phase 1, and a second phase formed continuously and intricately with the α -Al phase 1, by a directional solidification casting method; and a step for producing an aluminum porous body having a large number of voids 2 the insides of which are connected with the surface, by bringing the aluminum alloy cast body as a precursor into contact with an eluent for dissolving the second phase, and thereby eluting the second phase

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

- (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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

of the solidified structure in the precursor.

(57) 要約: 広い表面積を備えたアルミニウム多孔質体の製造方法を提供する。本発明のアルミニウム多孔質体の製造方法は、 α -Al相1と、 α -Al相1と互いに入り組んでかつ連続して形成された第2相とを有する凝固組織のアルミニウム合金鑄造体を指向性凝固鑄造法により作製する工程と、アルミニウム合金鑄造体を前駆体として第2相を溶解する溶出液と接触させることにより、前駆体における凝固組織の第2相を溶出して、表面から内部に連通する多数の空隙2を有するアルミニウム多孔質体を製造する工程とを備える。

明 細 書

発明の名称： アルミニウム多孔質体の製造方法

技術分野

[0001] この発明は、例えばアルミニウム電解コンデンサやアルミニウム固体電解コンデンサ等における電極材の材料として好適に用いられるアルミニウム多孔質体の製造方法およびその関連技術に関する。

背景技術

[0002] アルミニウム電解コンデンサおよびアルミニウム固体電解コンデンサは比較的安価で高容量が得られるため、パーソナルコンピュータやテレビ等の家電製品や車載の電気製品用に広く使用されている。アルミニウム電解コンデンサは、一般的に陽極箔と陰極箔とをセパレータを介在させて巻回してコンデンサ素子とし、このコンデンサ素子に電解液を含浸してケース等に収納し、封孔することによって製造されている。例えば陽極箔には、アルミニウム等の弁作用金属の箔に化学的あるいは電気化学的にエッチングにより拡面処理が行われ、この拡面処理した箔の表面に化成処理をすることにより酸化被膜層が形成されている。

[0003] コンデンサにおいてはその最も重要な性能の一つである静電容量の向上を目的として、従来より、多数の技術が提案されている。例えば特許文献1、2に示すようにアルミニウム箔材料の開発に関する技術や、特許文献3に示すようにエッチング処理技術の開発に関する技術を基に、種々の拡面処理にアプローチして高容量化が進められてきた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-169629号公報

特許文献2：特開2007-146301号公報

特許文献3：特開2001-244153号公報

特許文献4：特開2006-302917号公報

特許文献5：特開昭63－62890号公報

特許文献6：特開2006－22365号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、上記特許文献1～3の技術によるアルミニウム電解コンデンサの高容量化の伸びは、近年鈍化しており、従来技術の延長では静電容量を大幅に向上させることは困難になってきている。
- [0006] 一方で、アルミニウム電解コンデンサにおいて大幅な高容量化を目的として、特許文献4に示すように陽極箔に弁作用金属の粉末を噴射する技術、エッチング位置を規則正しく配列させるために、特許文献5に示す印刷法を用いる技術や、特許文献6に示すようにリソグラフィーを用いる技術が提案されているが、特許文献4～6のいずれの技術もコストが高い等の課題を抱えており、実用化には至っていない。
- [0007] 本発明の好ましい実施形態は、関連技術における上述した及び／又は他の問題点に鑑みてなされたものである。本発明の好ましい実施形態は、既存の方法及び／又は装置を著しく向上させることができるものである。
- [0008] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、複雑な工程を必要とせずに低コストで製造でき、製造されたアルミニウム多孔質体は十分に広い表面積を備えることにより、例えばアルミニウム電解コンデンサの陽極体として用いた場合に、静電容量を大幅に向上させることができるアルミニウム多孔質体の製造方法およびその関連技術を提供することを目的とする。
- [0009] 本発明のその他の目的及び利点は、以下の好ましい実施形態から明らかであろう。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記目的を達成するため、本発明は以下の構成を要旨とするものである。
- [0011] [1] α -Al相と、 α -Al相と互いに入り組んでかつ連続して形成された第2相とを有する凝固組織のアルミニウム合金鑄造体を指向性凝固鑄造法により作製する工程と、

前記アルミニウム合金鑄造体を前駆体として第2相を溶解する溶出液と接触させることにより、前記前駆体における凝固組織の第2相を溶出して、表面から内部に連通する多数の空隙を有するアルミニウム多孔質体を製造する工程とを備えることを特徴とするアルミニウム多孔質体の製造方法。

[0012] [2] 指向性凝固鑄造法が、一方向凝固鑄造法である前項1に記載のアルミニウム多孔質体の製造方法。

[0013] [3] α -A1相には、樹枝状晶が含まれている前項1または2に記載のアルミニウム多孔質体の製造方法。

[0014] [4] 前駆体としてのアルミニウム合金は、主体成分としての「A1」に添加成分としての「X」が添加されたA1-X系合金によって構成され、「X」は「A1」に対して共晶反応を呈する元素であり、前駆体としてのA1-X系合金は、A1ベースで「X」の添加量が共晶点以下の亜共晶組成である前項1～3のいずれか1項に記載のアルミニウム多孔質体の製造方法。

[0015] [5] 「X」はMgである前項4に記載のアルミニウム多孔質体の製造方法。

[0016] [6] 溶出液が酸性水溶液である前項1～5のいずれか1項に記載のアルミニウム多孔質体の製造方法。

[0017] [7] 溶出液が塩酸、硫酸、硝酸の少なくとも1種を含有する酸性水溶液である前項6に記載のアルミニウム多孔質体の製造方法。

[0018] [8] α -A1相と、 α -A1相と互いに入り組んでかつ連続して形成された第2相とを有する凝固組織のアルミニウム合金鑄造体を指向性凝固鑄造法により作製する工程と、

前記アルミニウム合金鑄造体を前駆体として第2相を溶解する溶出液と接触させることにより、前記前駆体における凝固組織の第2相を溶出して、表面から内部に連通する多数の空隙を有するアルミニウム多孔質体を製造する工程とを備えることを特徴とするコンデンサ用電極材の製造方法。

[0019] [9] 指向性凝固鑄造法が、一方向凝固鑄造法である前項8に記載のコン

デンサ用電極材の製造方法。

[0020] [10] α -Al相には、樹枝状晶が含まれている前項8または9に記載のコンデンサ用電極材の製造方法。

[0021] [11] 前駆体としてのアルミニウム合金は、主体成分としての「Al」に添加成分としての「X」が添加されたAl-X系合金によって構成され、「X」は「Al」に対して共晶反応を呈する元素であり、前駆体としてのAl-X系合金は、Alベースで「X」の添加量が共晶点以下の亜共晶組成である前項8～10のいずれか1項に記載のコンデンサ用電極材の製造方法。

[0022] [12]

「X」はMgである前項11に記載のコンデンサ用電極材の製造方法。

[0023] [13] 溶出液が酸性水溶液である前項8～12のいずれか1項に記載のコンデンサ用電極材の製造方法。

[0024] [14] 溶出液が塩酸、硫酸、硝酸の少なくとも1種を含有する酸性水溶液である前項13に記載のコンデンサ用電極材の製造方法。

[0025] [15] 前項1～7のいずれか1項に記載の製造方法により得られたアルミニウム多孔質体に化成処理を施してコンデンサ用電極材を製造するようにしたことを特徴とするコンデンサ用電極材の製造方法。

[0026] [16] 前項8～14のいずれか1項に記載の製造方法により得られたコンデンサ用電極材を用いてコンデンサを製造するようにしたことを特徴とするコンデンサの製造方法。

[0027] [17] 前項15に記載の製造方法により得られたコンデンサ用電極材を陽極材とするコンデンサを製造するようにしたことを特徴とするコンデンサの製造方法。

発明の効果

[0028] 本発明の製造方法によれば、簡単かつ低コストで、十分な表面積を有するアルミニウム多孔質体を得ることができる。こうして得られた多孔質体をアルミニウムコンデンサの陽極体として用いた場合、静電容量を大幅に向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]図1はこの発明の実施例で得られるアルミニウム多孔質体における凝固組織の断面を示す光学顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0030] 一般にアルミニウム電解コンデンサは、アルミニウムからなる陽極材上に形成された酸化アルミニウムからなる誘電体被膜を、陽極と、陽極と対向する陰極とで挟み込んで形成される。

[0031] 本発明のアルミニウム多孔質体を陽極材として、陽極材上に誘電体被膜を形成し、陰極となる電解液の浸み込んだセパレータを誘電体被膜上に載置することにより、アルミニウム電解コンデンサを形成することができる。なお、セパレータはコンデンサの構造により用いない場合もある。

[0032] 本発明において、セパレータは、セルロース多孔質膜をはじめとする公知のものを用いることができる。

[0033] 本発明において、電解液は公知のものを用いることができる。電解液は、一般にカチオン成分と、アニオン成分と、溶媒とからなる。アニオン成分としては、例えばホウ酸やカルボン酸などの弱酸が挙げられ、カチオン成分としては、例えばアンモニアやアミンなどの有機塩基が挙げられる。溶媒としては、例えばエチレングリコールやγ-ブチロラクトンなどが挙げられる。陰極としては、従来の拡面処理されたAl箔等を用いることができる。

[0034] この発明により得られる陽極材は、アルミニウム多孔質体（ポラス材料）によって構成されている。このアルミニウム多孔質体は、鑄造凝固によって成形されたアルミニウム合金鑄造体を前駆体としている。そしてその前駆体の所要部を溶出（エッチング）することによって、表面に開口し、かつ表面から内部にかけて連通する多数の空隙（気孔）を有するアルミニウム多孔質体を得るようにしている。

[0035] 前駆体としてのアルミニウム合金は、後述するように主体成分（主体元素）としてのAl（アルミニウム）に、添加成分（添加元素）としての「X」が添加されたAl-X系合金として表すことができる。

[0036] 前駆体の凝固組織は、初晶からなる α 相（すなわち α -A1相）と、 α 相と互いに入り組んで連続して形成される共晶を有する第2相とを有している。初晶とは、鑄造凝固において溶湯から最初に生成する結晶をいう。第2相は、A1と添加元素「X」との共晶を有する。第2相は実質的に全てが繋がっている。ただし、孤立した第2相が、本発明の効果を損なわない範囲で残っていても構わない。

[0037] 本発明において、前駆体を得るための鑄造は指向性凝固鑄造法が適用される。指向性凝固鑄造法を適用することにより、組織が均一な前駆体が得られ、前駆体の第2相の溶出により、表面積が大きい多孔質材が得られる。

[0038] さらに、指向性凝固鑄造法の中でも、一方向凝固鑄造法を適用することが好ましい。すなわち一方向凝固鑄造法を用いた場合、一方向に伸びた組織を有する前駆体の α -A1相を残し、第2相を溶出液で溶解させることにより、表面積の広い多孔質体がより確実に得られる。

[0039] 本発明において、一方向凝固鑄造法は特に限定されないが、例えば下記の参考文献1に記載されるように加熱鑄型を用いて鑄塊表面の凝固を鑄型出口端直外で行うようにした連続鑄造方法、参考文献2に記載されるように冷却板上に配置した閉塞性の鑄型内に金属溶湯を空隙なく充填させ、冷却板からの冷却で溶湯を一方向凝固させるようにした方法、参考文献3に記載されるように双ロール式連続鑄造法等を適用することができる。

[0040] 参考文献1：大野篤美, 日本金属学会会報告, 23 [9], 773-778, 1984

参考文献2：特開平8-155627号公報

参考文献3：特開2007-268547号公報

本実施形態において、第2相における添加成分「X」の含有率（質量％）は、 α 相における含有率に比べて多い。

[0041] 前駆体を添加成分「X」を溶解する液に接触させると、添加成分「X」が優先的に溶出し、その結果 α 相が残存しつつ、第2相の少なくとも一部、好ましくは全部が溶出することによって、前駆体に、表面から内部に連通し、

かつ連続する多数の空隙（気孔）が形成されて、本実施形態のアルミニウム多孔質体を得られる。

[0042] 添加成分「X」としては、Alと融点が近く扱いやすいことからMgを好適に用いることができる。なお添加成分「X」は、1種類に限られず、2種類以上添加されていても良い。

[0043] 前駆体を構成するAl-X系合金は、Alベースで「X」の添加量が共晶点以下の亜共晶組成であるとみることでもできる。このように亜共晶組成の場合には、 α 相を構成する凝固セル内部にAlリッチの合金相が晶出する一方で、 α 相の外周に形成される凝固セルの最終凝固部には添加成分「X」を多く含む合金相（第2相）が晶出するため、第2相が溶出液によって優先溶出する。従って所望の空隙を確実に形成することができる。

[0044] α 相もわずかに溶出することもあるが、連通した空隙が形成されるとともに多孔質体の形状が維持される範囲において問題とはならない。

[0045] なお前駆体が、「X」の添加量が共晶点を超える過共晶組成の場合には、初晶が添加成分「X」からなる晶出物、または添加成分「X」を多く含む合金相の晶出物となるので、その初晶の多くの部分が溶出液によって溶出されてしまう。そうすると空隙が大きすぎて表面積を十分に拡大することができなかつたり、多孔質を維持できない場合があり、好ましくない。

[0046] また、前駆体としてのAl-X系合金には、必要に応じてまたは不可避免的に、「X」以外の元素（第3の成分）が共晶組成の範囲内で添加されていてもよい。

[0047] 前駆体中の「X」の一般的な添加量は、共晶組成以下であって1質量%以上、望ましくは5質量%以上、さらに望ましくは10質量%以上である。すなわちこの量で「X」を添加した場合には、既述した通り、添加成分「X」を多く含む合金相が α 相の外周に多く晶出するため、溶出液によって添加成分「X」が優先溶出し、第2相を溶出した際に、所望の空隙を有する多孔質構造を形成することができる。本発明における共晶組成とは、Al-Mg合金の場合には、状態図の中の最もMg量の少ない35質量%であり、Al-

l n 合金の場合には、15 質量%であり、Al-Zn 合金の場合には、36 質量%である。

[0048] また、第2相を優先溶出させるため、鑄造時の α 相からなる凝固セルが小さいほど、表面積を大きくすることができる。従って鑄造凝固時の凝固セルを小さくするのが良い。一般に添加成分「X」の添加量が多いほど、また凝固点近傍の温度での冷却速度が速いほど、凝固セルが小さくなるとともに、凝固セルが粒状（円形状や楕円形状）の晶出物から樹枝状晶へと複雑形状に変化するため、表面積を拡大させることができる。例えば凝固点近傍での冷却速度が $1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上、望ましくは $5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上、さらに望ましくは $10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上となるように調整するのが良い。

[0049] α 相の凝固セルの少なくとも一部に樹枝状晶を形成するのが良く、より好ましくは全てを樹枝状晶に形成するのが良い。

[0050] 例えば図1に示すように本発明に関連したアルミニウム多孔質体は、初晶 α 相1（同図の薄いグレーの部分）が樹枝状晶によって構成されており、その α 相1間には、第2相が溶出して形成された空隙2（同図の濃いグレーの部分）が連続して形成されている。後の実施例で詳述するが、図1の写真は、加熱鑄型を用いた連続鑄造法により得られたアルミニウム合金鑄造体に基づく多孔質体であり、アルミニウム合金鑄造体の軸方向断面を観察したものである。

[0051] 前駆体としてのアルミニウム合金鑄造体に対し、鑄造凝固時の凝固組織が残存するのであれば、変形率の小さい軽度の加工を行っても良い。例えば前駆体に対し、外形を整形するための引抜加工や圧延加工等の加工を行うようにしても良い。

[0052] ただし前駆体に変形率の大きい加工を行うと、凝固組織が崩壊し、第2相としての晶出物が分断されてしまい、その晶出物を溶出した際に、所望の空隙を有する多孔質構造を得ることができないおそれがある。

[0053] 前駆体の表面（鑄造凝固表面）は、そのままか、もしくは次工程が実施し易いサイズに切断してもよい。また、第2相のエッチング（溶出）を速く均

一に行えるように、鑄造凝固表面を切削（削除）しておいてもよい。

[0054] 本実施形態において、前駆体の添加成分「X」を溶解するための溶出液としては、酸水溶液を例示できる。酸水溶液中に含まれる酸として、塩酸、硫酸、硝酸等を用いることができる。

[0055] 上記前駆体を溶出液で処理して得られたアルミニウム多孔質体をコンデンサ用電極材として用いることができる。アルミニウム多孔質体をコンデンサ用陽極材として用いる場合には、陽極体上に誘電体被膜を形成する。誘電体被膜を形成する方法は特に限定されないが、陽極酸化による化成処理を適用することが好ましい。

[0056] 化成前処理として一般的には純水中で水和処理を行う。その他、化成前処理の方法としては、過酸化水素水への浸漬、酸またはアルカリ性処理液による洗浄、真空もしくは雰囲気熱処理、脱塩素処理、アミンを添加した水溶液中での水和処理、熱酸化被膜形成後の酸またはアルカリ溶液での処理、アルミニウム箔に電解エッチングを施した後に行う水和処理も含めた公知の前処理方法の中から単独もしくは組み合わせて適用することができる。

[0057] 化成処理液は公知のものを使用でき、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、アジピン酸、アジピン酸アンモニウム、リン酸およびその塩、クエン酸およびその塩等の中から1種もしくは複数種混合した水溶液を例示できる。

[0058] 化成方法としては、E I A J法を例示できるが、これに限定されるものではない。化成処理は複数回実施してもよく、公知の方法に従い、化成処理ごとに化成液を変えてもよく、化成処理と化成処理の間に熱処理若しくは洗浄を実施しても良い。また、複数回の化成処理においては化成電圧を異なる値としても良い。

[0059] 本発明において前駆体は、円柱状、円筒状、楕円柱状、楕円筒状、角柱状、角筒状、板状等の扁平状等、どのような形状に形成しても良い。例えば前駆体の表面を有効に活用して、表面積を拡大するためには、楕円状や扁平状に形成するのが有利である。また、前駆体が筒状等のように内部が空洞となっている場合には、内周面からも優先溶出させることができるため、より高

い表面積を得ることができる。

[0060] また、誘電体被膜上に半導体層及び導電体層を順次積層載置することにより、アルミニウム電解コンデンサを形成することもできる。

[0061] 半導体層は、二酸化マンガンの無機半導体や導電性高分子などの有機半導体で形成でき、これらは一般に公知の方法で作製することができる。導電性高分子で形成する場合には、例えば、化学重合法及び／または電解重合法を用いて形成することができる。半導体層を形成するための溶液としては、浸漬及び／または通電等により半導体が形成され得る溶液であれば特に限定されない。例えば、アニリン、チオフェン、ピロール及びこれらの置換誘導体（例えば、3,4-エチレンジオキシチオフェン等）を含有する溶液などを用いることができる。またこの溶液にさらにドーパントを添加してもよい。ドーパントとしては、特に限定されるものではないが、例えば、アリールスルホン酸またはその塩、アルキルスルホン酸またはその塩、各種高分子スルホン酸またはその塩等を用いることができる。このような半導体層形成用溶液を用いて浸漬及び／または通電等を行うことによって誘電体層の上に、導電性高分子（例えばポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリメチルピロール、これらの誘導体等）からなる半導体層を形成することができる。

[0062] 導電体層は、例えば、導電性の高いカーボンや銀等を用いることができ、ペースト状のカーボンや銀を固化させることにより作製することができる。また、これらを積層しても良い。

実施例

[0063] [表1]

溶湯の化学組成／％

	Mg	Fe	Si	Cu	Al
実施例 1	1 0	0. 0 0 2	0. 0 0 4	0. 0 0 1 未満	Bal.
実施例 2	1 5	0. 0 0 2	0. 0 0 4	0. 0 0 1 未満	Bal.
実施例 3	1 0	0. 0 0 2	0. 0 0 4	0. 0 0 1 未満	Bal.
実施例 4	1 0	0. 0 0 2	0. 0 0 4	0. 0 0 1 未満	Bal.

[0064] [表2]

加熱鋳型式連続鋳造条件

	溶湯温度/°C	鋳型温度/°C	鋳造速度/ mm・min ⁻¹	凝固点近傍での 冷却速度/°C・sec ⁻¹	鋳塊直径/mm
実施例 1	700	650	150	100以上	10
実施例 2	670	610	150	100以上	10
実施例 3	700	650	150	100以上	10
実施例 4	700	650	150	100以上	10

[0065] [表3]

溶出液への接触条件

	溶出前鋳塊軸 方向厚さ/mm	溶出液（酸水溶液） 中に含まれる酸濃度	液温/°C	浸漬時間/h	質量減少率/%
実施例 1	0.8	塩酸：5 N	10	20	50
実施例 2	0.8	塩酸：5 N	10	15	60
実施例 3	0.8	塩酸：4 N + 硫酸：1 N	10	18	50
実施例 4	0.8	硝酸：9 N	25	18	70

[0066] <実施例 1>

上記参考文献 1 に示すように加熱鋳型を用いた連続鋳造方法によってアルミニウム合金鋳造体を得た（以下の実施例 2～4 も同じ）。すなわち表 1 に示す組成の合金の 700°C の溶湯を、表 2 に示すように 650°C に加熱した鋳型に鋳造速度 150 mm・min⁻¹ で通過させた後、冷却速度 100°C/sec 以上で冷却し、直径 10 mm の円柱状（丸棒）のアルミニウム合金鋳造体を得た。次に表 3 に示すようにこの鋳造体を軸方向垂直に 0.8 mm の厚さに切断した後、エタノールで脱脂して、溶出液である液温 10°C の 5 N 塩酸水溶液に 18 時間浸漬し、実施例 1 のアルミニウム多孔質体を得た。溶出液への浸漬による鋳造体の質量減少率は 50 % であった。

[0067] 図 1 にこのアルミニウム多孔質体の前駆体における凝固組織の断面の光学顕微鏡写真を示す。同図に示すように、初晶の α 相 1（同図の薄いグレーの部分）が樹枝状晶に形成されており、その α 相 1 の各間に、第 2 相の溶出によって形成された空隙 2（同図の濃いグレーの部分）が連続して形成されている。

[0068] 得られたアルミニウム多孔質体を水銀圧入法により評価したところ、比表面積は $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ であり、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細孔の比率は容積換算で全細孔の90%以上であった。

[0069] また、得られたアルミニウム多孔質体が軸方向に貫通していることを水中で空気を多孔質体に吹きこむことにより確認した。

[0070] 次に、得られたアルミニウム多孔質体を沸騰状態の純水に5分浸漬して化成前処理を行った。

[0071] 化成前処理を行ったアルミニウム多孔質体を、ホウ酸 1100 g と五ホウ酸アンモニウム八水和物 9.9 g を加えた純水 11 L に浸漬して 90°C で初期電流値 $500\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、定電圧 150 V で10分間保持して化成処理を行った。

[0072] 化成処理したアルミニウム多孔質体に対して、五ホウ酸アンモニウム八水和物 28.8 g を加えた純水 360 ml に浸漬してステンレス容器の液面下（面積：底面の直径 60 mm ×高さ 150 mm ）を対極として 30°C 、測定周波数 120 Hz 、測定電圧 0.5 V r.m.s. で静電容量測定を行ったところ、 $67\text{ }\mu\text{F}$ であった。

[0073] <実施例2>

表1に示す合金の溶湯を表2の条件にて鑄造し、直径 10 mm の円柱状（丸棒）のアルミニウム合金鑄造体を得た。この鑄造体を軸方向垂直に 0.8 mm の厚さで切断した後、エタノールで脱脂して、表3の条件にて溶出液に接触させ、実施例2のアルミニウム多孔質体を得た。溶出液への浸漬による鑄造体の質量減少率は60%であった。

得られたアルミニウム多孔質体を水銀圧入法により評価したところ、比表面積は $0.67\text{ m}^2/\text{g}$ であり、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細孔の比率は容積換算で全細孔の90%以上であった。

[0074] また、得られたアルミニウム多孔質体が軸方向に貫通していることを実施例1と同様の方法にて確認した。

[0075] 次に、実施例1と同様にして化成前処理、化成処理を実施した後、実施例

1と同様の方法にて静電容量測定を行ったところ、 $67\ \mu\text{F}$ であった。

[0076] <実施例3>

表1に示す合金の溶湯を表2の条件にて鑄造し、直径 10 mm の円柱状（丸棒）のアルミニウム合金鑄造体を得た。この鑄造体を軸方向垂直に 0.8 mm の厚さで切断した後、エタノールで脱脂して、表3の条件にて溶出液に接触させ、実施例3のアルミニウム多孔質体を得た。溶出液への浸漬による鑄造体の質量減少率は 50% であった。

[0077] 得られたアルミニウム多孔質体を水銀圧入法により評価したところ、比表面積は $0.55\text{ m}^2/\text{g}$ であり、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の比率は容積換算で全細孔の 90% 以上であった。

[0078] また、得られたアルミニウム多孔質体が軸方向に貫通していることを実施例1と同様の方法にて確認した。

<実施例4>

表1に示す合金の溶湯を表2の条件にて鑄造し、直径 10 mm の円柱状（丸棒）のアルミニウム合金鑄造体を得た。この鑄造体を軸方向垂直に 0.8 mm の厚さで切断した後、エタノールで脱脂して、表3の条件にて溶出液に接触させ、実施例4のアルミニウム多孔質体を得た。溶出液への浸漬による鑄造体の質量減少率は 70% であった。

[0079] 得られたアルミニウム多孔質体を水銀圧入法により評価したところ、比表面積は $0.35\text{ m}^2/\text{g}$ であり、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の細孔の比率は容積換算で全細孔の 90% 以上であった。

[0080] また、得られたアルミニウム多孔質体が軸方向に貫通していることを実施例1と同様の方法にて確認した。

[0081] 以上の実施例から明らかなように、アルミニウム合金の指向性凝固鑄造によって、 $\alpha-A1$ 相と、 $\alpha-A1$ 相と互いに入り組んでかつ連続して形成された第2相とを有する凝固組織のアルミニウム合金鑄造体を製作し、その鑄造体を溶出液と接触させて、凝固組織の第2相を溶出することにより、表面から内部に連通する多数の空隙を有するアルミニウム多孔質体を形成するこ

とができ、高い静電容量を有する電極材として用いることができる。

産業上の利用可能性

[0082] この発明のアルミニウム多孔質体の製造方法は、アルミニウム電解コンデンサやアルミニウム固体電解コンデンサの陽極材料を製作する際に好適に用いることができる。

[0083] 本願は、2016年9月2日付で出願された日本国特許出願の特願2016-172144号の優先件主張を伴うものであり、その開示内容は、そのまま本願の一部を構成するものである。

[0084] ここに用いられた用語及び表現は、説明のために用いられたものであって限定的に解釈するために用いられたものではなく、ここに示され且つ述べられた特徴事項の如何なる均等物をも排除するものではなく、この発明のクレームされた範囲内における各種変形をも許容するものであると認識されなければならない。

[0085] 本発明は、多くの異なった形態で具現化され得るものであるが、この開示は本発明の原理の実施例を提供するものと見なされるべきであって、それら実施例は、本発明をここに記載しかつ／または図示した好ましい実施形態に限定することを意図するものではないという了解のもとで、多くの図示実施形態がここに記載されている。

[0086] 本発明の図示実施形態を幾つかここに記載したが、本発明は、ここに記載した各種の好ましい実施形態に限定されるものではなく、この開示に基づいていわゆる当業者によって認識され得る、均等な要素、修正、削除、組み合わせ（例えば、各種実施形態に跨る特徴の組み合わせ）、改良及び／又は変更を有するありとあらゆる実施形態をも包含するものである。クレームの限定事項はそのクレームで用いられた用語に基づいて広く解釈されるべきであり、本明細書あるいは本願のプロセキューション中に記載された実施例に限定されるべきではなく、そのような実施例は非排他的であると解釈されるべきである。

符号の説明

[0087] 1 : α 相

2 : 空隙

請求の範囲

- [請求項1] α -Al相と、 α -Al相と互いに入り組んでかつ連続して形成された第2相とを有する凝固組織のアルミニウム合金鑄造体を指向性凝固鑄造法により作製する工程と、
- 前記アルミニウム合金鑄造体を前駆体として第2相を溶解する溶出液と接触させることにより、前記前駆体における凝固組織の第2相を溶出して、表面から内部に連通する多数の空隙を有するアルミニウム多孔質体を製造する工程とを備えることを特徴とするアルミニウム多孔質体の製造方法。
- [請求項2] 指向性凝固鑄造法が、一方向凝固鑄造法である請求項1に記載のアルミニウム多孔質体の製造方法。
- [請求項3] α -Al相には、樹枝状晶が含まれている請求項1または2に記載のアルミニウム多孔質体の製造方法。
- [請求項4] 前駆体としてのアルミニウム合金は、主体成分としての「Al」に添加成分としての「X」が添加されたAl-X系合金によって構成され、「X」は「Al」に対して共晶反応を呈する元素であり、前駆体としてのAl-X系合金は、Alベースで「X」の添加量が共晶点以下の亜共晶組成である請求項1～3のいずれか1項に記載のアルミニウム多孔質体の製造方法。
- [請求項5] 「X」はMgである請求項4に記載のアルミニウム多孔質体の製造方法。
- [請求項6] 溶出液が酸性水溶液である請求項1～5のいずれか1項に記載のアルミニウム多孔質体の製造方法。
- [請求項7] 溶出液が塩酸、硫酸、硝酸の少なくとも1種を含有する酸性水溶液である請求項6に記載のアルミニウム多孔質体の製造方法。
- [請求項8] α -Al相と、 α -Al相と互いに入り組んでかつ連続して形成された第2相とを有する凝固組織のアルミニウム合金鑄造体を指向性凝

固鑄造法により作製する工程と、

前記アルミニウム合金鑄造体を前駆体として第2相を溶解する溶出液と接触させることにより、前記前駆体における凝固組織の第2相を溶出して、表面から内部に連通する多数の空隙を有するアルミニウム多孔質体を製造する工程とを備えることを特徴とするコンデンサ用電極材の製造方法。

[請求項9] 指向性凝固鑄造法が、一方向凝固鑄造法である請求項8に記載のコンデンサ用電極材の製造方法。

[請求項10] α -Al相には、樹枝状晶が含まれている請求項8または9に記載のコンデンサ用電極材の製造方法。

[請求項11] 前駆体としてのアルミニウム合金は、主体成分としての「Al」に添加成分としての「X」が添加されたAl-X系合金によって構成され、「X」は「Al」に対して共晶反応を呈する元素であり、前駆体としてのAl-X系合金は、Alベースで「X」の添加量が共晶点以下の亜共晶組成である請求項8～10のいずれか1項に記載のコンデンサ用電極材の製造方法。

[請求項12] 「X」はMgである請求項11に記載のコンデンサ用電極材の製造方法。

[請求項13] 溶出液が酸性水溶液である請求項8～12のいずれか1項に記載のコンデンサ用電極材の製造方法。

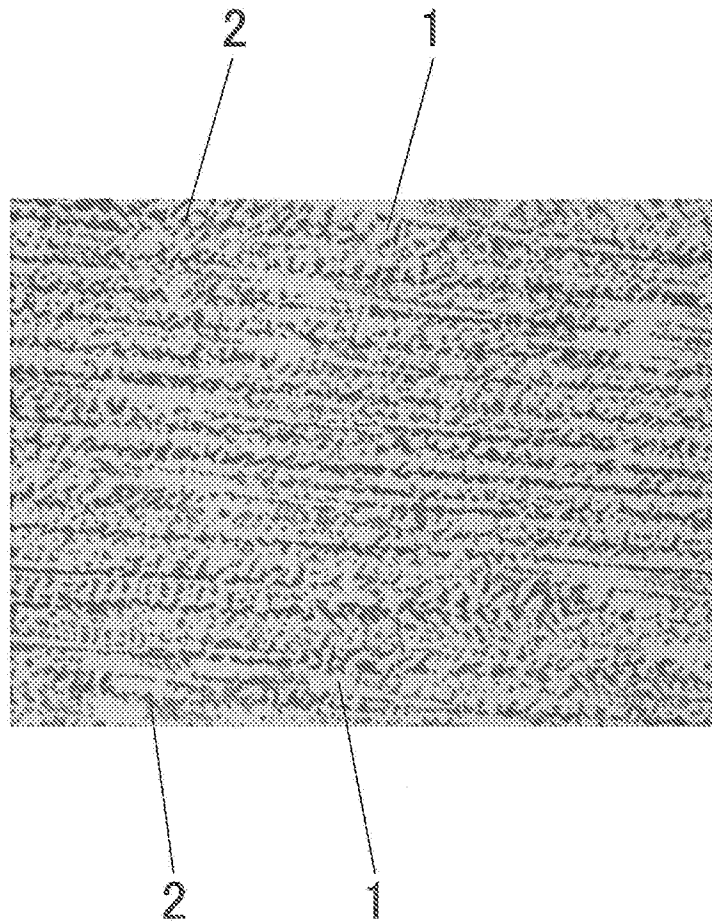
[請求項14] 溶出液が塩酸、硫酸、硝酸の少なくとも1種を含有する酸性水溶液である請求項13に記載のコンデンサ用電極材の製造方法。

[請求項15] 請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法により得られたアルミニウム多孔質体に化成処理を施してコンデンサ用電極材を製造するようにしたことを特徴とするコンデンサ用電極材の製造方法。

[請求項16] 請求項8～14のいずれか1項に記載の製造方法により得られたコンデンサ用電極材を用いてコンデンサを製造するようにしたことを特徴とするコンデンサの製造方法。

[請求項17] 請求項15に記載の製造方法により得られたコンデンサ用電極材を陽極材とするコンデンサを製造するようにしたことを特徴とするコンデンサの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/031257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C1/08 (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)

C22C1/08

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 Y	JP 2011-249175 A (Honda Foundry Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), claims (Family: none)	1-7 8-17
Y	JP 2009-170618 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 30 July 2009 (30.07.2009), paragraph [0003] (Family: none)	8-17

☐ 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
18 October 2017 (18.10.17)

Date of mailing of the international search report
31 October 2017 (31.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C1/08 (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 (IPC))

Int.Cl. C22C1/08

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2011-249175 A (本田金属技術株式会社) 2011.12.08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7 8-17
Y	JP 2009-170618 A (三洋電機株式会社) 2009.07.30, 第0003段落 (ファミリーなし)	8-17

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

18.10.2017

国際調査報告の発送日

31.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

米田 健志

4 E

8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3425