PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

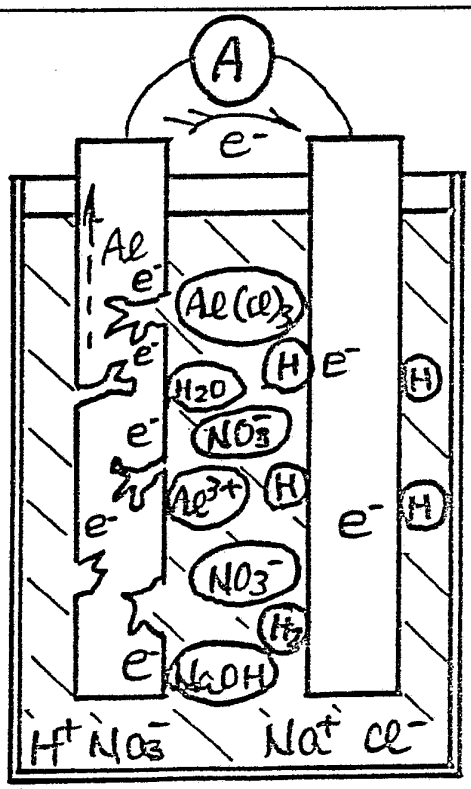
(51) 国際特許分類 [3] C23F 1/00; C25F 3/04 H01M 4/46, 6/04	A1	(11) 国際公開番号	WO 84/ 01966
		(43) 国際公開日	1984年5月24日 (24. 05. 84)

(21) 国際出願番号 PCT／JP83／00409
(22) 国際出願日 1983年11月11日 (11. 11. 83)
(31) 優先権主張番号 特願昭57－198133
特願昭57－206596
特願昭57－216212
(32) 優先日 1982年11月11日 (11. 11. 82)
1982年11月25日 (25. 11. 82)
1982年12月9日 (09. 12. 82)
(33) 優先権主張国 JP
(71) 出願人 ; および
(72) 発明者
市川雅英 (ICHIKAWA, Masahide) [JP／JP]
〒130 東京都墨田区本所1丁目13番11号 Tokyo,(JP)
(81) 指定国
AT (欧州特許),AU,BE (欧州特許),BR,CH (欧州特許),
DE (欧州特許),DK,FI,FR (欧州特許),GB (欧州特許),
LU (欧州特許),NL (欧州特許),NO,SE (欧州特許),SU,US.
添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: BATTERY USING POROUS ALUMINUM METAL
(54) 発明の名称 多孔質状アルミニューム金属使用電池

(57) Abstract

A process for obtaining a porous cathode material composed of Al and Al alloy by using a liquid mixture composed of an acidic solution having a passivating action, a compound capable of accelerating ionization, and water; and a primary battery using the porous Al material as a cathode and carbon as an anode and using the above-mentioned mixture as an electrolytic solution.



(57) 要約

アルミニウムおよびアルミニウム合金からなる陰極材料を不動態化作用を生ずる酸性液とイオン化を促進する化合物および水とからなる混合液を用いて多孔質化する方法、および該多孔質アルミニウム材料を陰極としカーボンを陽極とし、さらに電解液として前記混合物を用いた一次電池。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	LI	リヒテンシュタイン
AU	オーストラリア	LK	スリランカ
BE	ベルギー	LU	ルクセンブルグ
BR	ブラジル	MC	モナコ
CF	中央アフリカ共和国	MG	マダガスカル
CG	コンゴー	MR	モーリタニア
CH	スイス	MW	マラウイ
CM	カメルーン	NL	オランダ
DE	西ドイツ	NO	ノルウエー
DK	デンマーク	RO	ルーマニア
FI	フインランド	SE	スウエーデン
FR	フランス	SN	セネガル
GA	ガボン	SU	ソビエト連邦
GB	イギリス	TD	チャード
HU	ハンガリー	TO	トーゴ
JP	日本	US	米国
KP	朝鮮民主主義人民共和国		

明　細　書

技術分野

この発明は、アルミニューム金属または、アルミニューム合金を陰極材料として使用した一次電池で、特に多孔質化した陰極材料とカーボンを用いた陽極材料との組合せの電極を有し、電解液に酸性液を使用した一次電池。

背景技術

従来一次電池には亜鉛金属の亜鉛金属アマルガム化させたものを陰極材料とするか、あるいはリチューム金属を陰極材料としたものが多かった。その中でアルミニューム金属を陰極材料として実用化された一次電池は、いまだに市場に出されていない。更に従来の陰極材料である亜鉛金属やリチューム金属を用いて大電力を発生させ得た一次電池は存在しなかった。

従来の方法では大電力、すなわち大電流を一次電池で得るためには、水銀を亜鉛材料に塗りアマルガム化して陰極材料に使用しなければならない。だが連続的に大電流を取り出し始めると、陰極材料特有の欠点である不働態作用が発生する。この現象が発生すると電池としての機能は直ちに停止する。このようにして一次電池の大電力を発生させるためには、陰極材料の材質を変える事により可能性を追求しなくてはならないと理解した。

そこで、理論的実験的思索によってアルミニューム金属または、アルミニューム合金が陰極材料として理想的であると判断した。しかし従来の電解液ではアルミニューム金属または、アルミニューム合金は機能を発揮しない。しかるに、これまで新規開発され、発表されたアルミニューム金属と空気を利用した一次電池用には、アルカリ電解液が使用されているが、この方法では電極の自己放電が激しいので電池としての実用性はない。

BUREAU OMPI WIPO INTERNATIONAL

かかる技術情況下において、アルミニューム金属または、アルミニューム合金を用いた実用性の高い電池を発明したのである。その特徴は電解液を酸性とし、特殊加工により多孔質化したアルミニューム金属を陰極材料としたところにある。

発明の開示

本発明は一次電池の電解液と陰極材料に特徴があり、電解液は相反した性質を有する液体からなる混合電解液で、一つは不働態作用が生ずる酸性液で、他の一つは、イオン化作用の促進剤となる、ハロゲン族の化合物と水の混合液である。

陰極材料は特殊加工により多孔質化されたアルミニューム金属、またはアルミニューム合金で、その表面積はスポンジ状に多孔質化されたため実質的に増大されている。更に陽極材料にはカーボン電極を用い、これら特殊電解液と、多孔質状アルミニューム金属、またはアルミニューム合金からなる陰極材料および、カーボン陽極材料の組合せによる一次電池を開発させたのである。

図面の簡単な説明

第一図は従来のアルマイト製法の電解方式を示した図、第二図は本発明の無電解方式による多孔質状アルミニューム金属、またはアルミニューム合金の製造方法。

第三図はアルミニューム金属、またはアルミニューム合金を多孔質化する過程を示した図。第四図は本発明の電池で内容は多孔質状アルミニューム陰極とカーボン電極とを陽極とした構造で電解液には酸性液と、イオン化反応の生ずる液を併用して用いたところの実施例図。

発明を実施するための最良の形態

本発明を詳細に記述するため以下添付図面に従ってこれを説明する。第一図はアルミニューム金属（Al）を多孔質状にする従来から知られているアルマイト処理の製造方法を示した図で、電解液は硫酸（H_2SO_4）と水（H_2O）との混合液で最も簡単なエッチング方法である。しかしこの製法は多孔質の穴は小さく、また浅い穴しかあける

BUREAU OMPI WIPO INTERNATIONAL

ことしか出来ない。しかも穴あきと同時に表面に厚いアルミニューム酸化皮膜（Al_2O_3）が発生するので、アルミニューム陰極は不働態化し電池としての作用効果は不良である。第二図はアルミニューム金属またはアルミニューム合金を無電解液中で多孔質状に変化させる方法であって、電解液はなるべくアルミニューム陰極に対して不働態作用を持つ酸性液（HNO_3）等と、イオン化作用の促進剤となるハロゲン族の化合物（K Cl・Na Cl・Mg Cl_2・Al Cl_3・Ni Cl_2・Pb Cl・H Cl・Cu Cl・NH_4Cl・K F・NH_4 Cl・NH_4F等）との相反する性質を有する液体からなる混合液である。

この両液の化学作用でアルミニューム金属（Al）またはアルミニューム合金の素材表面に、イオン化作用の局部電池を発生させ、化学作用でエッチング現象を連続的に発生するので素材内部まで電解液が浸透し、スポンジ状に穴をあけていくのである。この過程を理論的に第二図で説明した。第三図はアルミニューム金属（Al）または、アルミニューム合金を無電解で多孔質化する過程を示した図で、更に詳しく説明すると、アルミニューム金属（Al）または、アルミニューム合金は空気中に放置するかまたは、水中に浸すと速やかに素材周囲に存在する酸素（O_2）と結合し、一種の絶縁体の酸化膜を生じるのである。

一般的に知られている方法ではアルカリ溶液でのみ、この絶縁状態の皮膜を化学的に除去することができる。しかしアルミニューム金属（Al）または、アルミニューム合金はアルカリ溶液中では多孔質化しないで溶解するだけである。

そこで本発明の特徴を詳しく次のように説明する。アルミニューム金属（Al）または、アルミニューム合金からなる陰極材料を不働態ならしめる酸性液、すなわち硝酸（HNO_3）と同陰極材料のイオン化作用を活性化するためのハロゲン族の化合物、および水（H_2O）からなる混合液が本発明の多孔質状アルミニューム金属（Al）または、アルミニューム合金製造のための電解液である。第四図は本発明である多孔質状アルミニューム金属（Al）または、アルミニューム合金を陰極材料とした、カーボン電極

BUREAU GMPI WIPO INTERNATIONAL

(C)を陽極材料とした電池の具体実施例図である。アルミニューム金属（Al）または、アルミニューム合金を陰極材料として何んら加工せず用いると、実質有効表面積は外観で見える表面部分だけなので、電池としての電流密度が少ない。陰極材料をスポンジ状多孔質化し実質有効表面積を増大させることが本発明の第一要件である。

また電池の負荷が接続していない場合、陰極材料がイオン化反応で消耗しないことが電解液に関する第二の要件である。

更に第三図の詳細な化学的説明は次の通りである。図の右側にカーボン陽極（C）左側にアルミニューム陰極（Al）その周囲に硝酸（HNO_3）と食塩（Na Cl)及び水（H_2O)からなる混合溶液。これらの両電極間に負荷を接続すると速やかに化学反応が生じ電流が流れる。陰極材料であるアルミニューム金属（Al）または、アルミニューム合金は、アルミニュームイオン（Al^{3+})となって前記電解液中に溶け込み始める。同時にアルミニューム（Al）陰極はマイナスに帯電され生じたアルミニュームイオン（Al^{3+})は直ちに塩素イオン（Cl^-）と化合し塩化アルミニューム（Al Cl_3）となる。更に両電極の周囲には別種の電解液である硝酸イオン（NO_3^-）が存在し、この強力な酸化力でアルミニューム陰極（Al）の表面を、一時的に酸化し不働態化する。この結果酸化膜が生じ、化学反応が停止される。しかし活性力のある塩素イオン（Cl^-）はその強力なイオン化作用力で酸化膜を破壊し、アルミニューム（Al）のイオン化を再度促進する。その結果アルミニューム陰極の表面はスポンジ状の穴が無数にあき、さらに化学反応が進みアルミニューム陰極（Al）はスポンジ状多孔質化し陰極の実質的表面積を増大させる。この作用で起電流も増加し、エネルギー密度も上昇する。一方陽極側のカーボン電極（C)は非金属なのでイオン化作用はなくむしろ触媒としての作用をして、アルミニューム陰極（Al）側より生ずる電子（e^-)が負荷を通じ陽極側に流れるので、周囲の電解液中にある水素イオン（H^+)は静電的に中和し、水素原子（H^+)に変り陽極表面より折出して行くのである。

BUREAU OMPI WIPO INTERNATIONAL

更に水素原子は一原子として不安定なので水素原子同士と互いに共有結合をし、水素分子（H_2）として安定した形に展開されて行く。この時別種の電解液である硝酸イオン（NO_3^-）は酸素原子(O) 1個を奪われ、水分子（H_2O)に変換される。このような過程を繰り返し、連続的に電流を発生し、電池を機能させることになる。故にこのような相反する性質を有する二種類の溶液から成る電解液によってのみ、アルミニューム金属（Al）または、アルミニューム合金を陰極として使用する一次電池を機能させることができる。電解液中の塩化物と水との混合物の代りに海水（Na Cl)を利用してもよい。しかるに硝酸（HNO_3）の代りにもし硫酸（H_2SO_4)や塩酸（H Cl）を使用すると、一時的に電気エネルギーは発生するがあまり性能は良くない。その原因は硝酸（HNO_3)とは異なりアルミニューム陰極の表面は多孔質化できないからである。

産業上利用可能性

以上のように本発明の多孔質状アルミニューム金属または、アルミニューム合金は、一次電池の陰極材料として利用されるが、これは、一種の発電池であり、大容量の電気エネルギーを取り出すことが可能であるため、現存する他のいかなる一次電池にはない重大な利用価値を有する。

一定量のアルミニューム金属を多孔質化することによって、増大する金属面積を利用する。例えば以下の具体例。

1．電池用陰極材　2．ケミカルコンデンサーの極板　3．空冷用冷却体　4．水冷用冷却体　5．気体ガス等のフイルター　6．防音体吸音体　7．液体ガス等の吸着体　8．その他

BUREAU OMPI WIPO INTERNATIONAL

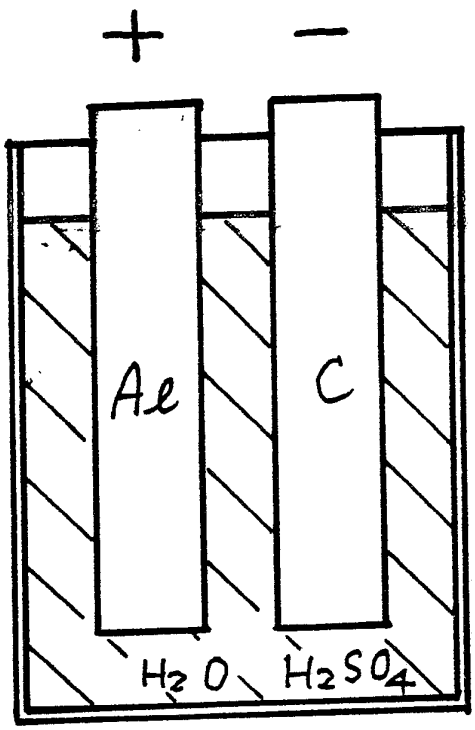
請 求 の 範 囲

（1）アルミニュー ム金属または、アルミニュー ム合金素材を電解液で多孔質状に変化させる方法であって、化学作用で素材表面に局部電池を起こし、イオン化作用でエッチング現象が生ずるようにして、素材内部まで電解液が浸透し、スポンジ状に穴をあけていく事を特徴としたアルミニュー ム金属の多孔質状製造方法。

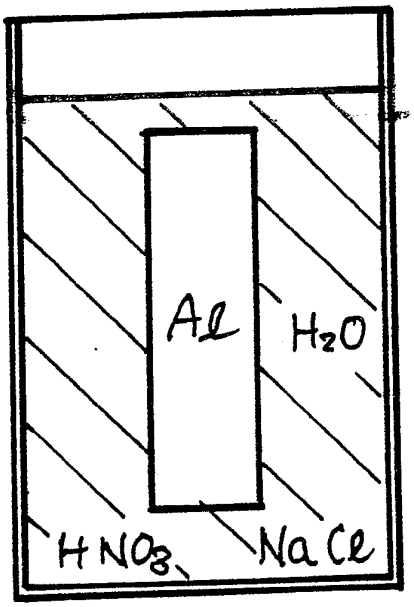
（2）上記1の多孔質状アルミニュー ム金属または、アルミニュー ム合金を製造するための電解液であり、また多孔質状アルミニュー ム金属または、アルミニュー ム合金を陰極材料とする一次電池用の電解液であってなるべく不働態作用ある酸性液と、イオン化作用の促進剤となるハロゲン族化合物を水分に添加し、混合した溶液であることが特徴の電解液。

（3）上記の多孔質状アルミニュー ム金属または、アルミニュー ム合金を陰極材料とし、また上記2の電解液を用いる一次電池。

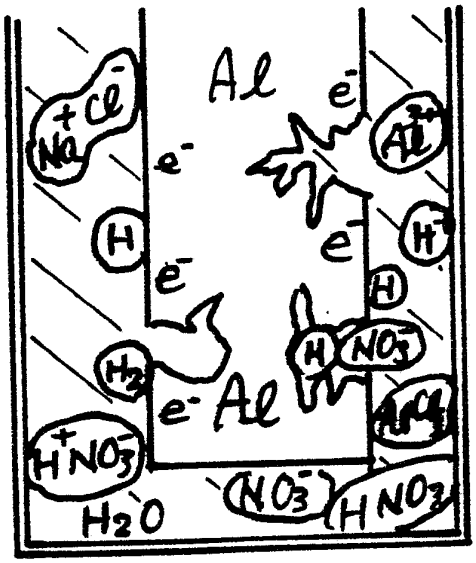
BUREAU OMPI WIPO INTERNATIONAL



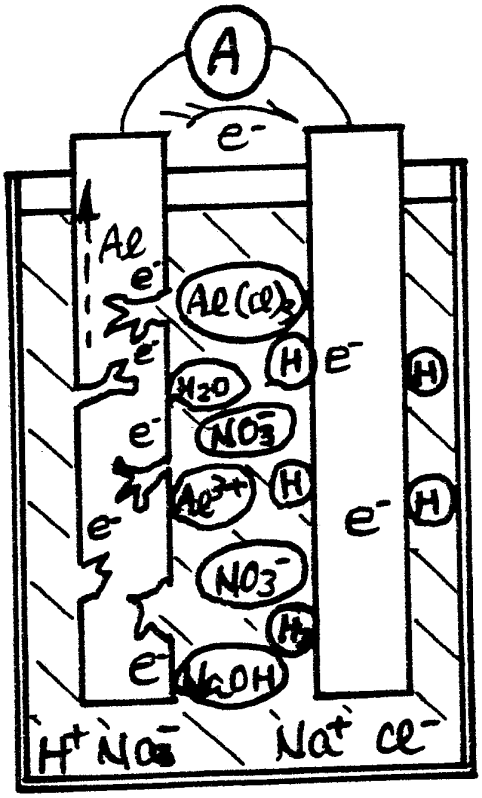
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

BUREAU OMPI WIPO INTERNATIONAL

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP83/00409

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [3]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl.[3] C23F 1/00, C25F 3/04, H01M 4/46, H01M 6/04

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [4]

Classification System	Classification Symbols
I P C	C23F 1/00 - 1/02, C25F 3/04, H01M 4/36 - 4/46, H01M 6/00 - 6/12

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [5]

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1981
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1982

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [14]

Category*	Citation of Document, [16] with indication, where appropriate, of the relevant passages [17]	Relevant to Claim No. [18]
A	Günther Petzo "Kinzoku Etching Gijutsu" 1977 (09. 10) Agune Kabushiki Kaisha (Tokyo) p. 40-45	1, 2
Y	JP,A2, 48-87777 (Hitachi, Ltd.) 17. November. 1973 (17. 11. 1973) & US,A, 3825454 23. July. 1974 (23. 07. 1974)	1, 2
Y	JP,B4, 48-43252 (Furukawa Aluminum Kogyo Kabushiki Kaisha) 18. December. 1973 (18. 12. 1973)	1, 2

* Special categories of cited documents: [15]

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

"E" earlier document 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

"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

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search [2]	Date of Mailing of this International Search Report [2]
January 27, 1984 (27. 01. 84)	February 6, 1984 (06. 02. 84)
International Searching Authority [1]	**Signature of Authorized Officer [20]**
Japanese Patent Office	

国 際 調 査 報 告

国際出願番号 PC./JP 83/00409

I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類(IPC)

Int. Cl³ C 23 F 1/00, C 25 F 3/04, H 01 M 4/46, H 01 M 6/04

II. 国際調査を行った分野

調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料

分類体系	分類記号
IPC	C 23 F 1/00～1/02, C 25 F 3/04, H 01 M 4/36～4/46, H 01 M 6/00～6/12

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

日本国実用新案公報 1926－1981年

日本国公開実用新案公報 1971－1982年

III. 関連する技術に関する文献

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	請求の範囲の番号
A	ギユンター・ペツオー「金属エツチング技術」1977(09.10) (株)アグネ(東京) p.40－45	1, 2
Y	JP, A2, 48－87777(株式会社 日立製作所) 17. 11月. 1973(17. 11. 1973) & US,A,3825454 23. 7月. 1974(23. 07. 1974) ~~& FR, B1, 2195195 19. 5月. 1977(19. 05. 1977)~~	1, 2
Y	JP, B4, 48－43252(古河アルミニウム工業株式会社) 18. 12月. 1973(18. 12. 1973)	1, 2

*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」先行文献ではあるが、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の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の文献

IV. 認 証

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
27. 01. 84	06.02.84
国際調査機関	権限のある職員 4K 7011
日本国特許庁(ISA/JP)	特許庁審査官 平 山 美千恵

様式PCT/ISA/210(第2ページ) (1981年10月)