



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102771005 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 29

(21) 申请号 201180010891. 3

H01M 4/46(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 02. 18

H01M 4/90(2006. 01)

(30) 优先权数据

2010-040916 2010. 02. 25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 08. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/053556 2011. 02. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/105301 JA 2011. 09. 01

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 山口泷太郎 安田均

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 蒋亭

(56) 对比文件

US 4751086 A, 1988. 06. 14,

CN 101469960 A, 2009. 07. 01,

US 2007/0059592 A1, 2007. 03. 15,

US 2004/0241537 A1, 2004. 12. 02,

JP 特开 2006-147442 A, 2006. 06. 08,

审查员 张施露

(51) Int. Cl.

H01M 12/06(2006. 01)

G22C 21/06(2006. 01)

H01M 2/26(2006. 01)

H01M 2/30(2006. 01)

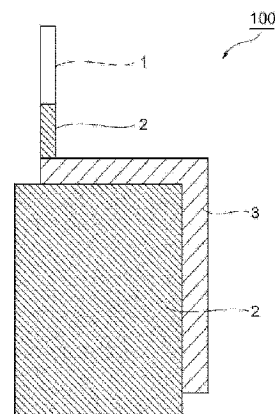
权利要求书1页 说明书16页 附图5页

(54) 发明名称

负极及铝空气电池

(57) 摘要

本发明提供一种负极,其具有铝合金,该合金的镁含量为0.0001重量%以上且8重量%以下,该合金满足下述(A)及(B)中的至少1个条件,并且,该合金中的铝、镁、硅、铁以外的元素的含量分别为0.005重量%以下。(A)铁的含量为0.0001重量%以上且0.03重量%以下;(B)硅的含量为0.0001重量%以上且0.02重量%以下。



1. 一种负极,其具有铝合金,
该合金的镁含量为 0.0001 重量%以上且 8 重量%以下,
该合金满足下述 (A) 及 (B) 中的至少 1 个条件,
并且,该合金中的铝、镁、硅、铁以外的元素的含量分别为 0.005 重量%以下,
(A) 铁的含量为 0.0001 重量%以上且 0.005 重量%以下,
(B) 硅的含量为 0.0001 重量%以上且 0.02 重量%以下,
所述合金在合金基质中含有金属间化合物粒子,
合金表面中,
粒子尺寸为 $0.1\ \mu\text{m}^2$ 以上且小于 $100\ \mu\text{m}^2$ 的金属间化合物粒子的个数密度为 1000 个 / mm^2 以下,
粒子尺寸为 $100\ \mu\text{m}^2$ 以上的金属间化合物粒子的个数密度为 10 个 / mm^2 以下,并且,
金属间化合物粒子在合金表面的单位面积中的占有面积比例为 0.5% 以下,
金属间化合物粒子的粒子尺寸是指:对合金的表面进行镜面研磨后,将合金在 20℃、1 重量%的氢氧化钠水溶液中浸渍 60 秒而进行蚀刻,水洗,并使用光学显微镜对合金的表面进行观察时,金属间化合物粒子所占的面积。
2. 根据权利要求 1 所述的负极,其中,所述合金中的铝、镁以外的元素的总含量为 0.1 重量%以下。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的负极,其中,所述合金为轧制材料。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的负极,其中,在所述合金上连接有引线。
5. 根据权利要求 4 所述的负极,其中,所述引线具有比所述合金高的电位。
6. 根据权利要求 4 所述的负极,其中,所述引线的铝含量为 99.8 重量%以下。
7. 一种铝空气电池,其具有权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的负极。
8. 根据权利要求 7 所述的铝空气电池,其具有层叠体及电解质,所述层叠体依次层叠有所述负极、隔膜、具有催化剂层和集电体的正极、以及能扩散氧气的膜。
9. 根据权利要求 8 所述的铝空气电池,其中,正极中的催化剂层含有二氧化锰或铂。
10. 根据权利要求 8 所述的铝空气电池,其中,正极中的催化剂层含有具有以 ABO_3 表示的钙钛矿型结构的复合氧化物, A 表示从 La、Sr 及 Ca 所组成的组中选择的至少 2 种元素, B 表示从 Mn、Fe、Cr 及 Co 所组成的组中选择的至少 1 种元素。

负极及铝空气电池

技术领域

[0001] 本发明涉及负极及铝空气电池,详细而言,涉及用于铝空气电池的负极及铝空气电池。

背景技术

[0002] 使用空气中的氧气作为活性物质的空气电池能够实现高能量密度化。空气电池作为能够应用于电动汽车用等各种用途的电池备受期待。作为空气电池,可列举出铝空气电池。专利文献 1 公开了具有由铝、镁及锰组成的合金作为负极的铝空气电池,专利文献 2 公开了具有由铝、镁、锡及锰组成的合金作为负极的铝空气电池。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献 1:美国专利第 4942100 号说明书

[0006] 专利文献 2:日本特开平 6-179936 号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的技术问题

[0008] 在铝空气电池的负极中使用的以往的铝合金具有对含有酸、碱等的电解液而言不够充分的耐腐蚀性。因此,以往的铝空气电池的平均放电电压并不充分。

[0009] 用于解决问题的手段

[0010] 本发明提供下述内容。

[0011] <1>一种负极,其具有铝合金,

[0012] 该合金的镁含量为 0.0001 重量%以上且 8 重量%以下,

[0013] 该合金满足从下述 (A) 及 (B) 所组成的组中选择的至少 1 个条件,

[0014] 并且,该合金中的铝、镁、硅、铁以外的元素的含量分别为 0.005 重量%以下。

[0015] (A) 铁的含量为 0.0001 重量%以上且 0.03 重量%以下

[0016] (B) 硅的含量为 0.0001 重量%以上且 0.02 重量%以下

[0017] <2>根据<1>的负极,其中,上述合金中的铝、镁以外的元素的总含量为 0.1 重量%以下。

[0018] <3>根据<1>或<2>的负极,其中,上述合金在合金基质中含有金属间化合物粒子,

[0019] 合金表面中,

[0020] 粒子尺寸为 $0.1 \mu\text{m}^2$ 以上且小于 $100 \mu\text{m}^2$ 的金属间化合物粒子的个数密度为 1000 个/ mm^2 以下,

[0021] 粒子尺寸为 $100 \mu\text{m}^2$ 以上的金属间化合物粒子的个数密度为 10 个/ mm^2 以下,并且,

[0022] 金属间化合物粒子在合金表面的单位面积中的占有面积比例为 0.5% 以下。

[0023] <4>根据<1>~<3>中任一项的负极,其中,上述合金为轧制材料。

- [0024] <5> 根据 <1> ~ <4> 中任一项的的负极,其中,上述合金上连接有引线。
- [0025] <6> 根据 <5> 的负极,其中,上述引线具有比上述合金高的电位。
- [0026] <7> 根据 <5> 或 <6> 的负极,其中,上述引线的铝含量为 99.8 重量%以下。
- [0027] <8> 一种铝空气电池,其具有 <1> ~ <7> 中任一项的的负极。
- [0028] <9> 根据 <8> 所述的铝空气电池,其具有层叠体及电解质,所述层叠体依次层叠有上述负极、隔膜、具有催化剂层及集电体的正极、以及能扩散氧气的膜。
- [0029] <10> 根据 <9> 的铝空气电池,其中,正极中的催化剂层含有二氧化锰或铂。
- [0030] <11> 根据 <9> 的铝空气电池,其中,正极中的催化剂层含有具有以 ABO_3 表示的钙钛矿型结构的复合氧化物, A 表示从 La、Sr 及 Ca 所组成的组中选择的至少 2 种元素, B 表示从 Mn、Fe、Cr 及 Co 所组成的组中选择的至少 1 种元素。
- [0031] 发明的效果
- [0032] 根据本发明,得到平均放电电压高的铝空气电池以及适于该空气电池的负极。该空气电池可适合使用在要求高电压的用途、例如汽车、电动工具的发动机的驱动用等中。本发明在工业上极其有用。

附图说明

- [0033] 图 1 表示本发明的铝空气电池的一个形态的负极的构成。
- [0034] 图 2 表示本发明的铝空气电池的一个形态的正极及氧气扩散膜的构成。
- [0035] 图 3 表示本发明的铝空气电池的一个形态的层叠体的构成。
- [0036] 图 4 表示本发明的铝空气电池的一个形态的容器的构成。
- [0037] 图 5 表示本发明的铝空气电池的一个形态的外观图。

具体实施方式

- [0038] 构成本发明的负极的铝合金(以下,有时称作铝合金或合金。)的镁含量为 0.0001 ~ 8 重量%。若镁含量小于 0.0001 重量%,则铝合金对电解液的耐腐蚀性不够充分。若镁含量超过 8 重量%,则难以铸造铝合金。从负极的制作的容易度的观点出发,合金中的镁含量优选为 0.01 ~ 8 重量%,更优选为 1 ~ 8 重量%,进一步更优选为 2 ~ 4 重量%。
- [0039] 合金满足从下述 (A) 及 (B) 所组成的组中选择的至少 1 个条件。
- [0040] (A) 铁含量为 0.0001 ~ 0.03 重量%(优选为 0.0001 ~ 0.005 重量%)。
- [0041] (B) 硅含量为 0.0001 ~ 0.02 重量%(优选为 0.0005 ~ 0.005 重量%)。
- [0042] 若铁含量小于 0.0001 重量%及硅含量小于 0.0001 重量%,则存在难以制造而成本变高等问题。
- [0043] 若铁含量超过 0.03 重量%及硅含量超过 0.02 重量%,则使负极含浸于空气电池的电解液时,有时铝合金的腐蚀量会变大。
- [0044] 合金中的 Al、Mg、Si 及 Fe 以外的元素的含量分别为 0.005 重量%以下,优选为 0.002 重量%以下。其他的元素例如为铜(Cu)、钛(Ti)、锰(Mn)、镓(Ga)、镍(Ni)、钒(V)、锌(Zn)。若其他元素的含量分别超过 0.005 重量%,则铝合金的耐腐蚀性降低。
- [0045] 在其他的元素的中,由于铜对铝合金的耐腐蚀性有显著的影响,因此铜的含量优选为 0.002 重量%以下。若铜含量大,则使负极含浸于空气电池的电解液时,铝合金的腐蚀

量变得特别大。

[0046] 合金中的铝、镁以外的元素的总含量优选为 0.1 重量%以下,更优选为 0.02 重量%。若铝、镁以外的元素的总含量为 0.1 重量%以下,则对电解液的耐腐蚀性进一步提高。

[0047] 合金可以在合金基质中含有金属间化合物粒子(以下,有时称为粒子。)。作为金属间化合物,可列举出 Al_3Mg 、 Mg_2Si 、 Al-Fe 系等。

[0048] 在合金的合金基质中含有金属间化合物粒子的情况下,合金表面上,粒子尺寸为 $0.1\ \mu\text{m}^2$ 以上且小于 $100\ \mu\text{m}^2$ 的金属间化合物粒子的个数密度优选为 1000 个/ mm^2 以下,更优选为 500 个/ mm^2 以下。此外,同样地,粒子尺寸为 $100\ \mu\text{m}^2$ 以上的金属间化合物粒子的个数密度优选为 10 个/ mm^2 以下。

[0049] 粒子尺寸、粒子的个数密度可以基于对将铝合金的表面进行镜面研磨后利用蚀刻液进行蚀刻而得到的表面进行拍摄而成的光学显微镜照片来确定,作为蚀刻液,可列举出 1 重量%的氢氧化钠水溶液。

[0050] 粒子尺寸是在光学显微镜照片中所观察到的各金属间化合物粒子所占的面积。

[0051] 本发明中,将从铝合金的表面到深度方向为 $10\ \mu\text{m}$ 为止的范围视为合金表面。

[0052] 合金表面中,若粒子尺寸为 $0.1\ \mu\text{m}^2$ 以上且小于 $100\ \mu\text{m}^2$ 的金属间化合物粒子的个数密度为 1000 个/ mm^2 以下,则合金的耐腐蚀性进一步提高。进而,若粒子尺寸超过 $100\ \mu\text{m}^2$ 的金属间化合物粒子的个数密度为 10 个/ mm^2 以下,合金的耐腐蚀性更进一步提高。

[0053] 合金表面中,金属间化合物粒子在合金表面的单位面积中的占有面积比例优选为 0.5% 以下,更优选为 0.2% 以下,进一步更优选为 0.1% 以下。

[0054] 该占有面积比例表示在上述光学显微镜照片中所观察到的各个粒子的粒子尺寸的合计值,即表示各个粒子所占的面积合计值与铝合金的面积的比例。

[0055] (合金的制造方法)

[0056] 本发明中的合金例如可通过包括以下工序的方法来制造,即,使高纯度铝(纯度:99.999%以上)在约 $680\sim 800^\circ\text{C}$ 下熔融,在熔融铝中插入既定量的镁(纯度:99.99%以上),得到合金熔液,从合金熔液除去氢气、非金属夹杂物。作为上述的除去工序,例如可列举出合金熔液的真空处理。真空处理通常在约 $700^\circ\text{C}\sim$ 约 800°C 、约 1 小时~约 10 小时,真空度 $0.1\sim 100\text{Pa}$ 的条件下进行。作为上述除去工序,也可利用在合金熔液中吹入焊剂(flux)、惰性气体或氯气的处理。在除去工序变洁净的合金熔液通常用铸模进行铸造,得到铸锭。通过向加热到 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 的铁制或石墨制的铸模中浇注 $680\sim 800^\circ\text{C}$ 的合金熔液的方法,从而得到铸锭。

[0057] 接着,对铸锭进行固溶处理。作为固溶处理,可列举出以下方法:以约 $50^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速度将铸锭从室温升温到约 430°C ,保持约 10 小时,接着,以约 $50^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速度升温到约 500°C ,保持约 10 小时后,以约 $300^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速度从约 500°C 冷却到约 200°C 。

[0058] 经固溶处理的铸锭被切削后可利用在负极中。将铸锭进行轧制、挤出、或锻造的材料,其 0.2% 屈服应力更高,易于利用在负极中。

[0059] 作为铸锭的轧制方法,例如可列举出通过对铸锭进行热轧及冷轧而加工成板材的方法。例如,在温度为 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 、1 次加工率为 $2\sim 20\%$ 的条件下对铸锭重复进行热轧直到目标厚度为止。

[0060] 在热轧后和冷轧之前,通常进行退火处理。退火处理,例如可以将经热轧的板材加热到 350 ~ 450℃,升温后立即放冷,也可以保持 1 ~ 5 小时后放冷。利用该处理,材料软化,从而得到对冷轧优选的状态。

[0061] 冷轧例如在小于铝合金的重结晶温度的温度,通常在室温 ~ 80℃ 以下,在 1 次加工率为 1 ~ 10% 的条件下,重复进行直到达到目标厚度为止。通过冷轧,能得到以薄板材达到 0.2% 屈服应力为 150N/mm² 以上的铝合金。

[0062] 在本发明的负极中,优选的是在铝合金上连接引线。通过在合金上连接引线,能够在铝空气电池中从负极有效地输出放电电流。

[0063] 在铝合金上连接的引线的材料只要是导电材料即可。作为该材料,例如可列举出从铝、镍、铬、铁、钛所组成的组中选择的一种以上的金属或含有该金属的合金。优选的是引线具有比铝合金高的电位。若引线比铝合金高,则引线一直存在到铝空气电池的放电结束时为止,能够从负极有效地取出放电电流。

[0064] 在上述引线为铝的情况下,铝含量优选为 99.8 重量% 以下。若铝含量为 99.8 重量% 以下,则即使在发电中引线与空气电池的电解液接触的情况下,也能够抑制由在铝合金与引线的连接部产生的电位差所致的腐蚀。其结果能够在铝空气电池中从负极有效地取出放电电流。

[0065] (铝空气电池)

[0066] 本发明的铝空气电池具有本发明的负极。本发明的铝空气电池优选具有:依次层叠有上述负极、具有隔膜、催化剂层及集电体的正极、能扩散氧气的膜(以下,也称作氧气扩散膜。)的层叠体;以及电解质。

[0067] 以下,作为本发明的铝空气电池的一个形态,对还具有容器并且在该容器中具有上述层叠体及电解质的铝空气电池进行说明。

[0068] (负极)

[0069] 作为负极,使用上述的本发明的负极。

[0070] 图 1 表示本发明的铝空气电池的一个形态的负极的构成。图 1 所示的负极 100 具有铝合金 3,在铝合金 3 的端部连接有外部连接端子(引线)1。此外,铝合金 3 的不与电解液接触的一面及引线 1 的一部分被酰亚胺带 2 覆盖。

[0071] 作为引线(负极引线)1,可以使用上述的引线材料。作为负极的形状,可列举出板状、网状、多孔板状、海绵状等。

[0072] 图 1 中,铝合金 3 的不与电解液接触的一面及引线 1 的一部分被酰亚胺带 2 覆盖,但也可以没有酰亚胺带 2。但是,从抑制局部电池的产生的观点出发,优选的是如图 1 所示那样用酰亚胺带等不能透过参与电池反应的离子的材料覆盖铝合金的不与电解液接触的一面及引线的一部分。

[0073] (隔膜)

[0074] 作为隔膜,只要是可移动电解质的绝缘材料,则没有特别的限定,例如可列举出由聚烯烃、氟树脂等树脂形成的无纺布或多孔质膜。作为具体的树脂,可列举出聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等。在电解质为水溶液的情况下,隔膜可以被亲水化。作为此时的树脂,可列举出经亲水性化处理的聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等。

[0075] (正极)

[0076] 图 2 表示本发明的铝空气电池的一个形态的正极及氧气扩散膜的构成。图 2 所示的正极 200 具有集电体 5 及形成在集电体 5 上的催化剂层（正极催化剂层）6，在集电体 5 的端部连接有外部连接端子（引线）4。在正极 200 上层叠有后述的氧气扩散膜 7。

[0077] 集电体 5 只要是导电材料即可，例如可列举出包括镍、铬、铁、钛的金属或含有该金属的合金，优选为镍、不锈钢（铁-镍-铬合金）。作为形状，可列举出网（mesh）、多孔板等。

[0078] 引线（正极引线）4 只要是导电材料即可，例如可列举出从镍、铬、铁、钛所组成的组中选择的一种以上的金属或者含有该金属的合金，优选可列举出镍、不锈钢。

[0079] 正极 200 中的催化剂层 6 具有催化剂。催化剂层 6 优选的是除催化剂外还含有导电剂及将它们与集电体 5 粘接的粘结剂。

[0080] 作为正极 200 中的催化剂，只要是能够还原氧气的材料即可，例如可列举出活性炭等碳材料、铂、铱等的非氧化物材料；二氧化锰等锰氧化物、铈氧化物、含有从钛、钽、铌、钨及锆所组成的组中选择的 1 种以上的金属的铈氧化物、具有以 ABO_3 表示的钙钛矿型结构的复合氧化物等的氧化物材料。

[0081] 作为催化剂层 6 的优选的一个形态，可列举出含有二氧化锰或铂的催化剂层。

[0082] 作为催化剂层 6 的优选的一个形态，可列举出含有具有以 ABO_3 表示的钙钛矿型结构的复合氧化物的催化剂层，其中，A 表示从 La、Sr 及 Ca 所组成的组中选择的至少 2 种元素，B 表示从 Mn、Fe、Cr 及 Co 所组成的组中选择的至少 1 种元素。

[0083] 铂对氧气的还原的催化剂活性高，因此更优选。具有上述钙钛矿型结构的复合氧化物能够吸藏并放出氧气，故优选。由此，也可以将铝空气电池作为二次电池来使用。

[0084] 正极 200 中导电剂只要是能使催化剂层（正极催化剂层）6 的导线性提高的材料即可，具体而言，可列举出乙炔黑、科琴黑等碳材料。

[0085] 正极中的粘结剂只要是难溶解在所使用的电解液中的粘结剂即可，优选聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚偏氟乙烯、聚氯三氟乙烯、氯三氟乙烯-乙烯共聚物等氟树脂。

[0086] （氧气扩散膜 7）

[0087] 氧气扩散膜 7 只要是能够适合透过空气中的氧气的膜即可，可列举出由聚烯烃、氟树脂等树脂形成的无纺布或多孔质膜。作为树脂，具体而言，可列举出聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等树脂。氧气扩散膜 7 如图 2 所示那样预先层叠在正极 200 上，借助氧气扩散膜 7 向正极 200 供给空气中的氧气。

[0088] （层叠体）

[0089] 图 3 表示本发明的铝空气电池的一个形态的层叠体的构成。图 3 所示的层叠体 300 是依次层叠有负极 100、隔膜 8、正极 200 和氧气扩散膜 7 的层叠体。该层叠体 300 通过依次层叠负极 100、隔膜 8、正极 200 和氧气扩散膜 7 而得到。

[0090] （电解质）

[0091] 电解质通常以溶解在水系溶剂或非水系溶剂的电解液的形式来使用，与负极 100、隔膜 8、及正极 200 接触。

[0092] 在使用水系溶剂的情况下，电解液优选为溶解了作为电解质的 NaOH、KOH 或 NH_4Cl 的水溶液。水溶液中的 NaOH、KOH 或 NH_4Cl 的浓度优选为 1 ~ 99 重量%，更优选为 5 ~ 60

重量%，进一步更优选为 5～40 重量%。

[0093] (容器)

[0094] 容器容纳层叠有负极、隔膜、正极和氧气扩散膜的层叠体、以及电解质(电解液)。作为容器的材质，例如可列举出聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、ABS 等树脂；难以与负极、正极、电解质反应的金属等。

[0095] 图 4 表示本发明的铝空气电池的一个形态的容器的构成。图 4 所示的容器 400 由形成有开口部 10a 的容器本体 20 及盖构件 30 构成。

[0096] 图 5 为表示本发明的铝空气电池的一个形态的外观图。图 5 所示的铝空气电池 500 在容器本体 20 上以氧气扩散膜(以下，根据情况称作“氧气透过膜”)7 与开口部 10a 密接的方式配置上述层叠体 300，进而盖构件 30 具有与容器本体 20 接合的结构。此外，铝空气电池 500 在由容器本体 20 及盖构件 30 形成的容器的内部具有电解质。铝空气电池 500 例如可以按照以下方式制造，即在容器本体 20 上以氧气透过膜 7 与开口部 10a 密接的方式配置上述层叠体 300 后，将盖构件 30 用粘接剂等与容器本体 20 粘接，从开口部 10b 注液电解质(电解液)。为了防止电解液泄露，优选将开口部 10a 的边缘与氧气透过膜的周边部用环氧树脂系粘接剂等密封。

[0097] 在上述那样的构成的本实施方式的铝空气电池中，能够从形成在容器中的开口部 10a 借助氧气透过膜 7 向正极供给空气中的氧气。

[0098] 【实施例】

[0099] 以下，通过实施例更详细地说明本发明，但本发明并不限于以下的实施例。

[0100] 物性测定按以下方式进行。

[0101] (铝合金的成分分析)

[0102] 使用发射光谱分析装置(型号:ARL-4460, Thermo Fisher Scientific 公司制)，对铝合金中的 Mg、Si、Fe、Cu、Ti、Mn、Ga、Ni、V、Zn 进行定量。另外，这些元素可以利用辉光放电质谱装置进行更精密地定量。

[0103] (轧制的加工率)

[0104] 由加工前的铝合金的截面积(S_0)和加工后的铝合金的截面积(S)根据下式算出轧制的加工率。

[0105] 加工率(%) = $(S_0 - S) / S_0 \times 100$

[0106] (铝合金表面的金属间化合物的粒子尺寸、粒子的个数密度、占有面积比例)

[0107] 对铝合金的表面进行镜面研磨，将研磨后的表面在 20℃、1 重量%的氢氧化钠水溶液中浸渍 60 秒，由此进行蚀刻，水洗。接着，使用光学显微镜对表面进行摄影。根据摄影倍率为 200 倍的光学显微镜照片来确认金属间化合物粒子的粒子尺寸、粒子的个数密度(每单位面积的个数)及占有面积比例。另外，利用光学显微镜照片难以识别的小于 $0.1 \mu\text{m}^2$ 的尺寸的粒子不进行计数。

[0108] (铝合金的强度(0.2%屈服应力))

[0109] 有关铝合金的强度，对 JIS5 号试验片，使用 INSTRON8802，利用试验速度:20mm/分钟的 0.2%微量残余伸长(offset)法来求得。

[0110] (铝合金的耐腐蚀性)

[0111] 将试验片(纵 40mm，横 40mm，厚 0.5mm)浸渍在硫酸(浓度为 1mol/L，温度为 80℃)

中。浸渍后经过 2 小时、8 小时、24 小时后,测定溶出的 Al、Mg。所溶出的 Al、Mg 利用电感耦合等离子体发射光谱分析(ICP-AES)来进行定量。

[0112] (制造例 1)

[0113] (铝样品 1 的制造)

[0114] 使高纯度铝(纯度:99.999%以上)在 750℃下熔融,得到铝熔液。接着,将铝熔液在温度 750℃且 2 小时、真空度为 50Pa 的条件下保持,进行了真空处理。用 150℃的铸铁铸模(22mm×150mm×200mm)对真空处理后的铝熔液进行铸造,得到铸锭。

[0115] 接着,将铸锭在以下的条件下进行固溶处理。将铸锭以 50℃/小时的速度从室温(25℃)升温到 430℃,在 430℃保持 10 小时,接着,以 50℃/小时的速度升温到 500℃,在 500℃保持 10 小时,然后,以 300℃/小时的速度从 500℃冷却到 200℃。

[0116] 对经固溶处理的铸锭的两面进行 2mm 面削加工后,进行热轧而得到铝板。在 350℃~450℃下从厚度 18mm 到 3mm 为止以加工率 83%来进行热轧。接着,将热轧后的铝板加热到温度 370℃,升温后保持 1 小时,放冷,通过这样的方法进行退火处理。接着,对铝板进行冷轧,得到轧制板。冷轧在 50℃以下进行。所得的轧制板的厚度为 0.1mm。将所得的轧制板称作样品 1。样品 1 中含有的成分的测定结果如表 1 所示。

[0117] (制造例 2)

[0118] (铝合金样品 2 的制造)

[0119] 使高纯度铝(纯度:99.999%以上)在 750℃下熔融,以使合金中的 Mg 含量为 2.5 重量%的方式配合镁(纯度:99.99%以上),插入到熔融铝中,得到 Mg 含量为 2.5 重量%的 Al-Mg 合金熔液。接着,在温度为 750℃且 2 小时、真空度为 50Pa 的条件下保持合金熔液,进行真空处理。用 150℃的铸铁铸模(22mm×150mm×200mm)对真空处理后的合金熔液进行铸造,得到铸锭。

[0120] 接着,将铸锭在以下的条件下进行固溶处理。将铸锭以 50℃/小时的速度从室温(25℃)升温到 430℃,在 430℃保持 10 小时,接着,以 50℃/小时的速度升温到 500℃,在 500℃保持 10 小时,然后,以 300℃/小时的速度从 500℃冷却到 200℃。

[0121] 对经固溶处理的铸锭的两面进行 2mm 面削加工后,进行热轧而得到铝合金板。在 350℃~450℃下从厚度 18mm 到 3mm 为止以加工率 83%进行热轧。接着,将热轧后的铝合金板加热到温度 370℃,升温后保持 1 小时,放冷,通过这样的方法进行退火处理。接着,对铝合金板进行冷轧,得到轧制板。冷轧在 50℃以下进行。所得的轧制板的厚度为 0.1mm。将所得的轧制板称作样品 2。样品 2 中含有的成分的测定结果如表 1 所示。

[0122] (制造例 3)

[0123] (铝合金样品 3 的制造)

[0124] 除了以 Mg 的含量为 3.8 重量%的方式进行配合以外,与制造例 2 进行同样的操作,制造样品 3。样品 3 中含有的成分的测定结果如表 1 所示。

[0125] (制造例 4)

[0126] (铝合金样品 4 的制造)

[0127] 除了以 Mg 的含量为 5.0 重量%的方式进行配合以外,与制造例 2 进行同样的操作,制造样品 4。

[0128] (制造例 5)

[0129] (铝合金样品 5 的制造)

[0130] 除了以 Mg 的含量为 7.0 重量%的方式进行配合以外,与制造例 2 进行同样的操作,制造样品 5。

[0131] (制造例 6)

[0132] (铝合金样品 6 的制造)

[0133] 除了以 Mg 的含量为 10.0 重量%的方式进行配合以外,与制造例 2 进行同样的操作,制造样品 6。

[0134] (制造例 7)

[0135] (铝合金样品 7 的制造)

[0136] 除了以 Mg 的含量为 12.0 重量%的方式进行配合以外,与制造例 2 进行同样的操作,制造样品 7。

[0137] (制造例 8)

[0138] (铝样品 8 的制造)

[0139] 除了使用铝(纯度:99.8%)来代替高纯度铝(纯度:99.999%)以外,与制造例 1 进行同样的操作,制造样品 8。样品 8 中含有的成分的测定结果如表 1 所示。

[0140] (制造例 9)

[0141] (铝合金样品 9 的制造)

[0142] 除了使用铝(纯度:99.8%)来代替高纯度铝(纯度:99.999%)以外,与制造例 2 进行同样的操作,制造样品 9。样品 9 中含有的成分的测定结果如表 1 所示。

[0143] (制造例 10)

[0144] (铝合金样品 10 的制造)

[0145] 除了使用铝(纯度:99.8%)来代替高纯度铝(纯度:99.999%)并且以 Mg 的含量为 3.7 重量%的方式进行配合以外,与制造例 2 进行同样的操作,制造样品 10。样品 10 中含有的成分的测定结果如表 1 所示。

[0146] (制造例 11)

[0147] (铝合金样品 11 的制造)

[0148] 除了代替 Mg 而以 Cu 的含量为 0.5 重量%的方式配合 Cu(纯度:99.99%)以外,与制造例 2 进行同样的操作,制造样品 11。样品 11 中含有的成分的测定结果如表 1 所示。

[0149] (制造例 12)

[0150] (铝合金样品 12 的制造)

[0151] 除了以 Mg 的含量为 1.5 重量%的方式进行配合以外,与制造例 2 进行同样的操作,制造样品 12。样品 12 中含有的成分的测定结果如表 1 所示。

[0152] (制造例 13)

[0153] (铝合金样品 13 的制造)

[0154] 除了以 Mg 的含量为 1.0 重量%的方式进行配合以外,与制造例 2 进行同样的操作,制造样品 13。样品 13 中含有的成分的测定结果如表 1 所示。

[0155] (制造例 14)

[0156] (铝合金样品 14 的制造)

[0157] 除了以 Mg 的含量为 0.5 重量%的方式进行配合以外,与制造例 2 进行同样的操

作,制造样品 14。样品 14 中含有的成分的测定结果如表 1 所示。

[0158] (制造例 15)

[0159] (铝合金样品 15 的制造)

[0160] 除了以 Mg 的含量为 0.25 重量%的方式进行配合以外,与制造例 2 进行同样的操作,制造样品 15。样品 15 中含有的成分的测定结果如表 1 所示。

[0161] (制造例 16)

[0162] (铝合金样品 16 的制造)

[0163] 除了以 Mg 的含量为 0.1 重量%的方式进行配合以外,与制造例 2 进行同样的操作,制造样品 16。样品 16 中含有的成分的测定结果如表 1 所示。

[0164] (制造例 17)

[0165] (铝合金样品 17 的制造)

[0166] 除了以 Mg 的含量为 0.05 重量%的方式进行配合以外,与制造例 2 进行同样的操作,制造样品 17。样品 17 中含有的成分的测定结果如表 1 所示。

[0167] (制造例 18)

[0168] (铝合金样品 18 的制造)

[0169] 除了以 Mg 的含量为 0.01 重量%的方式进行配合以外,与制造例 2 进行同样的操作,制造样品 18。样品 18 中含有的成分的测定结果如表 1 所示。

[0170] 【表 1】

[0171]

	原料铝	化学成分 (wt%)										Al+Mg以外的 总和 (wt%)
		Mg	Si	Fe	Cu	Ti	Mn	Ga	Ni	V	Zn	
样品 1	高纯度	0.00004	0.0002	0.00008	0.00018	≤0.00002	≤0.00001	≤0.00005	≤0.00003	≤0.00002	≤0.0001	≤0.00071
样品 2	高纯度	2.5	0.009	0.0002	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.011
样品 3	高纯度	3.8	0.005	0.0003	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.013
样品 8	低纯度	≤0.001	0.043	0.075	≤0.001	0.005	≤0.001	0.012	0.005	0.007	0.002	≥0.148
样品 9	低纯度	2.5	0.044	0.075	≤0.001	0.005	≤0.001	0.011	0.005	0.007	0.002	≥0.149
样品 10	低纯度	3.7	0.044	0.072	≤0.001	≤0.006	≤0.001	0.011	0.005	0.008	0.002	≥0.148
样品 11	高纯度	≤0.0001	0.0002	0.00012	0.51	≤0.0001	0.00003	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≥0.511
样品 12	高纯度	1.5	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.01
样品 13	高纯度	1.0	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.01
样品 14	高纯度	0.52	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.01
样品 15	高纯度	0.26	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.01
样品 16	高纯度	0.10	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.01
样品 17	高纯度	0.053	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.01
样品 18	高纯度	0.011	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.01

[0172] (电解液 1 的制造)

[0173] 通过将氢氧化钾和纯水进行混合,从而制造 1mol/L 的 KOH 水溶液,将其作为电解

液 1。

[0174] (电解液 2 的制造)

[0175] 通过将氢氧化钠和纯水进行混合,从而制造 1mol/L 的 NaOH 水溶液,将其作为电解液 2。

[0176] (测定例 1)

[0177] (自腐蚀量的测定)

[0178] 将样品 1 ~ 3、8 ~ 18 的 0.1mm 的板材切割成直径为 13mm 的圆板状。使它们在 23℃ 下在作为电解液 1 的 1.0mol/L 的 KOH 水溶液中含浸 20 分钟,通过测量含浸后的铝合金的干燥重量及含浸前的铝合金的干燥重量,从而测定自腐蚀量。结果如表 2 所示。

[0179] 根据表 2,可知:与使用了高纯度铝的样品 1 相比,在高纯度铝中添加了 Mg 的样品 2 及 3 的腐蚀量可以抑制为约 50 ~ 70%。

[0180] 【表 2】

		溶解量 (mg/cm ² ·20min)
样品	1	0.72
样品	2	0.38
样品	3	0.42
样品	8	1.85
样品	9	2.36
样品	10	2.40
样品	11	1.26
样品	12	0.38
样品	13	0.41
样品	14	0.35
样品	15	0.28
样品	16	0.28
样品	17	0.33
样品	18	0.41

[0181]

[0182] (测定例 2)

[0183] (电极电位的测定)

[0184] 将样品 1 ~ 3、8 ~ 18 的 0.1mm 的板材切割成 5×15mm 的方板状。使它们在 23℃ 下含浸在电解液 1 中,测定以饱和甘汞电极为基准的电极电位。结果如表 3 所示。

[0185] 根据表 3,可知:使用了高纯度铝的样品 1 的电极电位为 -1.66V,与此相对,在高纯度铝中添加了 Mg 的样品 2 及 3 的电极电位为 -1.9 ~ -2.0V 的电极电位。

[0186] 【表 3】

[0187]

	电极电位 (V)
样品 1	-1.66
样品 2	-1.92
样品 3	-1.95
样品 8	-1.45
样品 9	-1.49
样品 10	-1.49
样品 11	-1.53
样品 12	-1.90
样品 13	-1.94
样品 14	-1.92
样品 15	-1.79
样品 16	-1.79
样品 17	-1.77
样品 18	-1.75

[0188] (测定例 3)

[0189] (轧制板的强度 (0.2% 屈服应力) 的测定)

[0190] 对样品 2、3、8 ~ 10 的强度进行测定。结果如表 4 所示。

[0191] 【表 4】

[0192]

	0.2% 屈服应力 N/mm^2
样品 2	265
样品 3	330
样品 8	158
样品 9	273
样品 10	343

[0193] (测定例 4)

[0194] (铝合金中的化合物的粒子尺寸、粒子的个数密度、占有面积比例的测定)

[0195] 对样品 2、3、8 ~ 10 中的化合物的粒子尺寸、粒子的个数密度 (粒子密度)、占有面积比例进行测定。结果如表 5、表 6 所示。

[0196] 【表 5】

	粒子密度 (个/mm ²)			
	粒子尺寸: 0.1 μm ² 以上且小于1 μm ²	粒子尺寸: 1 μm ² 以上且小于 100 μm ²	粒子尺寸: 100 μm ² 以上且小于 1000 μm ²	总和
样品 2	333	124	0	457
样品 3	186	124	0	310
样品 8	70	310	15	395
样品 9	891	1604	15	2510
样品 10	2409	2286	0	4695

[0198] [表 6]

	占有面积 (%)			
	粒子尺寸: 0.1 μm ² 以上且小于1 μm ²	粒子尺寸: 1 μm ² 以上且小于 100 μm ²	粒子尺寸: 100 μm ² 以上且小于 1000 μm ²	总和
样品 2	0.012	0.044	0	0.056
样品 3	0.008	0.033	0	0.041
样品 8	0.002	0.62	0.17	0.79
样品 9	0.036	2.3	0.21	2.6
样品 10	0.09	1.2	0	1.3

[0200] (测定例 5)

[0201] (铝合金的耐腐蚀性的测定)

[0202] 对样品 2、3、8 ~ 10 的耐腐蚀性进行测定。结果如表 7 所示。

[0203] 【表 7】

	溶出速度 (mg/cm ² ·hr)	
	Al	Mg
样品 2	0.17	0.004
样品 3	0.19	0.008
样品 8	0.54	—
样品 9	0.93	0.023
样品 10	0.93	0.039

[0205] (测定例 6)

[0206] 制造使用了样品 1 ~ 3、8 ~ 11 作为负极的铝空气电池,进行了其性能评价。

[0207] (比较例 1)

[0208] (铝空气电池 1 的制造)

[0209] (负极的制作)

[0210] 将样品 1 切割成纵 40mm×横 30mm,然后,用电阻焊机安装铝引线(纯度 99.5%,纵 50mm×横 3mm×厚 0.20mm,电极电位 -1.45V),从而制作了负极。用酰亚胺带遮掩电阻焊部、从电阻焊部伸出的氧化铝引线 10mm 和铝(纵 40mm×横 30mm)的单面。

[0211] (隔膜的制作)

[0212] 作为隔膜,使用经过亲水性处理的由聚四氟乙烯形成的多孔质膜(纵 43×横 33mm,厚 0.1mm)。

[0213] (正极的制作)

[0214] 催化剂层由作为导电剂的乙炔黑、作为促进氧气的还原的催化剂的电解 MnO_2 、和作为粘结剂的 PTFE 粉末构成。乙炔黑:电解 MnO_2 :PTFE 的重量比为 10:10:1,形成纵 40mm×横 30mm、厚 0.3mm 的催化剂层 4。在不锈钢网制的放电用的集电体 3(纵 40mm×横 30mm×厚 0.1mm)的端部上连接了作为外部连接用的引线的镍带端子 5(纵 50mm×横 3mm×厚 0.20mm)。使催化剂层与集电体抵接,得到正极。

[0215] (在正极上的氧气扩散膜的安装)

[0216] 在上述的正极上载置并压接防水性 PTFE 片(纵 40mm×横 30mm×厚 0.1mm),从而在正极上层叠氧气扩散膜。

[0217] (电池 1 的装配)

[0218] 在容器中放置如上述那样制作的氧气扩散膜及正极,依次层叠隔膜、由样品 1 形成的负极,以盖构件作为盖。然后,用环氧系粘接剂密封容器开口部 10a/氧气扩散膜的周边部。

[0219] 由开口部 10b 注液电解液 1,从而制作了铝空气电池 1(参照图 5)。

[0220] <空气电池性能评价>

[0221] (放电试验)

[0222] 在充放电试验机(东洋系统公司制,制品名 TOSCAT-3000U)上连接如上述那样制作的铝空气电池,对负极的铝以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行恒电流放电(CC 放电),在终止电压 0.5V 下切断(cut off)。其结果为负极的铝的单位重量的放电容量为 1500mAh/g。平均放电电压为 1.25V。

[0223] (实施例 1)

[0224] (铝空气电池 2 的制造)

[0225] 除了将铝空气电池 1 的负极变换为由样品 2 形成的负极 2 以外,与比较例 1 同样地制作铝空气电池 2,进行放电试验。其结果为负极的铝合金的单位重量的放电容量为 2400mAh/g。平均放电电压为 1.45V。

[0226] (实施例 2)

[0227] (铝空气电池 3 的制造)

[0228] 除了将铝空气电池 1 的负极变换为由样品 3 形成的负极 3 以外,与比较例 1 同样地制作铝空气电池 3,进行放电试验。其结果为负极的铝合金的单位重量的放电容量为 2500mAh/g。平均放电电压为 1.45V。

[0229] (实施例 3)

[0230] (铝空气电池 12 的制造)

[0231] 除了将铝空气电池 1 的负极变换为由样品 12 形成的负极 12 以外,与比较例 1 同

样地制作铝空气电池 12,进行放电试验。其结果为负极的铝合金的单位重量的放电容量为 2650mAh/g。平均放电电压为 1.45V。

[0232] (实施例 4)

[0233] (铝空气电池 13 的制造)

[0234] 除了将铝空气电池 1 的负极变换为由样品 13 形成的负极 13 以外,与比较例 1 同样地制作铝空气电池 13,进行放电试验。其结果为负极的铝合金的单位重量的放电容量为 2730mAh/g。平均放电电压为 1.45V。

[0235] (实施例 5)

[0236] (铝空气电池 14 的制造)

[0237] 除了将铝空气电池 1 的负极变换为由样品 14 形成的负极 14 以外,与比较例 1 同样地制作铝空气电池 14,进行放电试验。其结果为负极的铝合金的单位重量的放电容量为 2680mAh/g。平均放电电压为 1.45V。

[0238] (实施例 6)

[0239] (铝空气电池 15 的制造)

[0240] 除了将铝空气电池 1 的负极变换为由样品 15 形成的负极 15 以外,与比较例 1 同样地制作铝空气电池 15,进行放电试验。其结果为负极的铝合金的单位重量的放电容量为 2710mAh/g。平均放电电压为 1.43V。

[0241] (实施例 7)

[0242] (铝空气电池 16 的制造)

[0243] 除了将铝空气电池 1 的负极变换为由样品 16 形成的负极 16 以外,与比较例 1 同样地制作铝空气电池 16,进行放电试验。其结果为负极的铝合金的单位重量的放电容量为 2690mAh/g。平均放电电压为 1.43V。

[0244] (实施例 8)

[0245] (铝空气电池 17 的制造)

[0246] 除了将铝空气电池 1 的负极变换为由样品 17 形成的负极 17 以外,与比较例 1 同样地制作铝空气电池 17,进行放电试验。其结果为负极的铝合金的单位重量的放电容量为 2800mAh/g。平均放电电压为 1.39V。

[0247] (实施例 9)

[0248] (铝空气电池 18 的制造)

[0249] 除了将铝空气电池 1 的负极变换为由样品 18 形成的负极 18 以外,与比较例 1 同样地制作铝空气电池 18,进行放电试验。其结果为负极的铝合金的单位重量的放电容量为 2640mAh/g。平均放电电压为 1.38V。

[0250] (实施例 10)

[0251] (铝空气电池 202 的制造)

[0252] 除了将铝空气电池 1 的负极变换为由样品 2 形成的负极 2 并且将电解液 1 变换为电解液 2 以外,与比较例 1 同样地制作铝空气电池 202,进行放电试验。其结果为负极的铝合金的单位重量的放电容量为 2480mAh/g。平均放电电压为 1.45V。

[0253] (比较例 2)

[0254] (铝空气电池 8 的制造)

[0255] 除了将铝空气电池 1 的负极变换为由样品 8 形成的负极 8 以外,与比较例 1 同样地制作铝空气电池 8,进行放电试验。其结果为负极的铝合金的单位重量的放电容量为 700mAh/g。平均放电电压为 1.20V。

[0256] (比较例 3)

[0257] (铝空气电池 9 的制造)

[0258] 除了将铝空气电池 1 的负极变换为由样品 9 形成的负极 9 以外,与比较例 1 同样地制作铝空气电池 9,进行放电试验。其结果为负极的铝合金的单位重量的放电容量为 1000mAh/g。平均放电电压为 1.30V。

[0259] (比较例 4)

[0260] (铝空气电池 10)

[0261] 除了将铝空气电池 1 的负极变换为由样品 10 形成的负极 10 以外,与比较例 1 同样地制作铝空气电池 10,进行放电试验。其结果为负极的铝合金的单位重量的放电容量为 900mAh/g。平均放电电压为 1.30V。

[0262] (比较例 5)

[0263] (铝空气电池 11)

[0264] 除了将铝空气电池 1 的负极变换为由样品 11 形成的负极 11 以外,与比较例 1 同样地制作铝空气电池 11,进行放电试验。其结果为负极的铝合金的单位重量的放电容量为 1250mAh/g。平均放电电压为 1.25V。

[0265] (比较例 6)

[0266] (铝空气电池 802 的制造)

[0267] 除了将铝空气电池 1 的负极变换为由样品 8 形成的负极 8 并且将电解液 1 变换为电解液 2 以外,与比较例 1 同样地制作铝空气电池 802,进行放电试验。其结果为负极的铝合金的单位重量的放电容量为 1050mAh/g。平均放电电压为 1.20V。

[0268] 通过如上述那样在铝空气电池中使用本发明的负极,从而能够得到高容量且高电压的铝空气电池。

[0269] 产业上的可利用性

[0270] 根据本发明,得到平均放电电压高的铝空气电池。该空气电池特别适合使用在要求高电压的用途、即汽车、电动工具的发动机的驱动用等中,本发明在工业上极其有用。

[0271] 附图标记说明

[0272] 1,4... 外部连接端子(引线)、2... 酰亚胺带、3... 铝合金、5... 集电体、6... 催化剂层(正极催化剂层)、7... 氧气扩散膜(氧气透过膜)、8... 隔膜、10a,10b... 开口部、20... 容器本体、30... 盖构件、100... 负极、200... 正极、300... 层叠体、400... 容器、500... 铝空气电池。

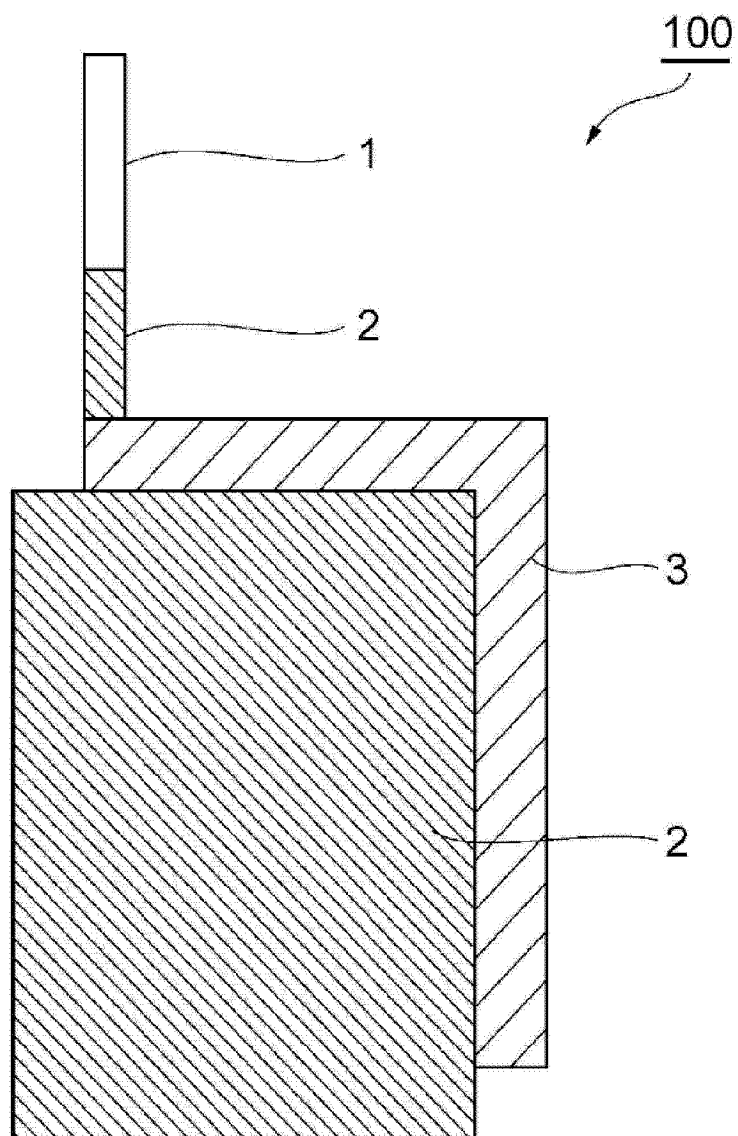


图 1

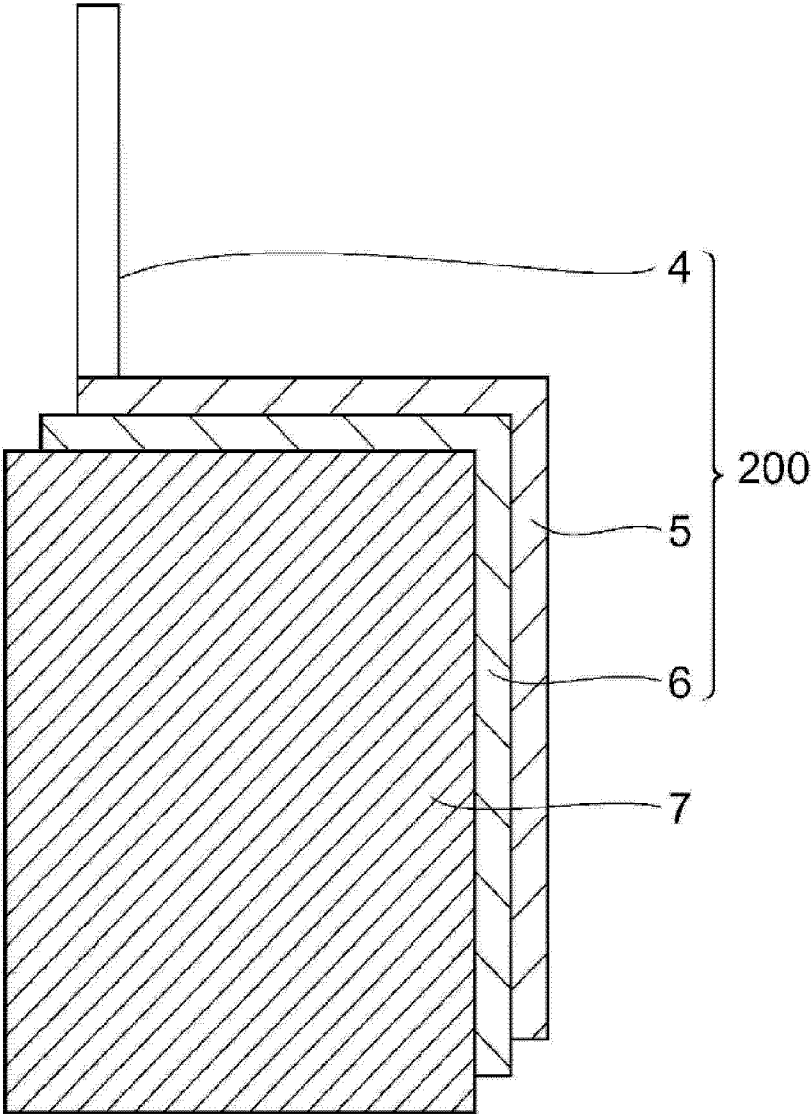


图 2

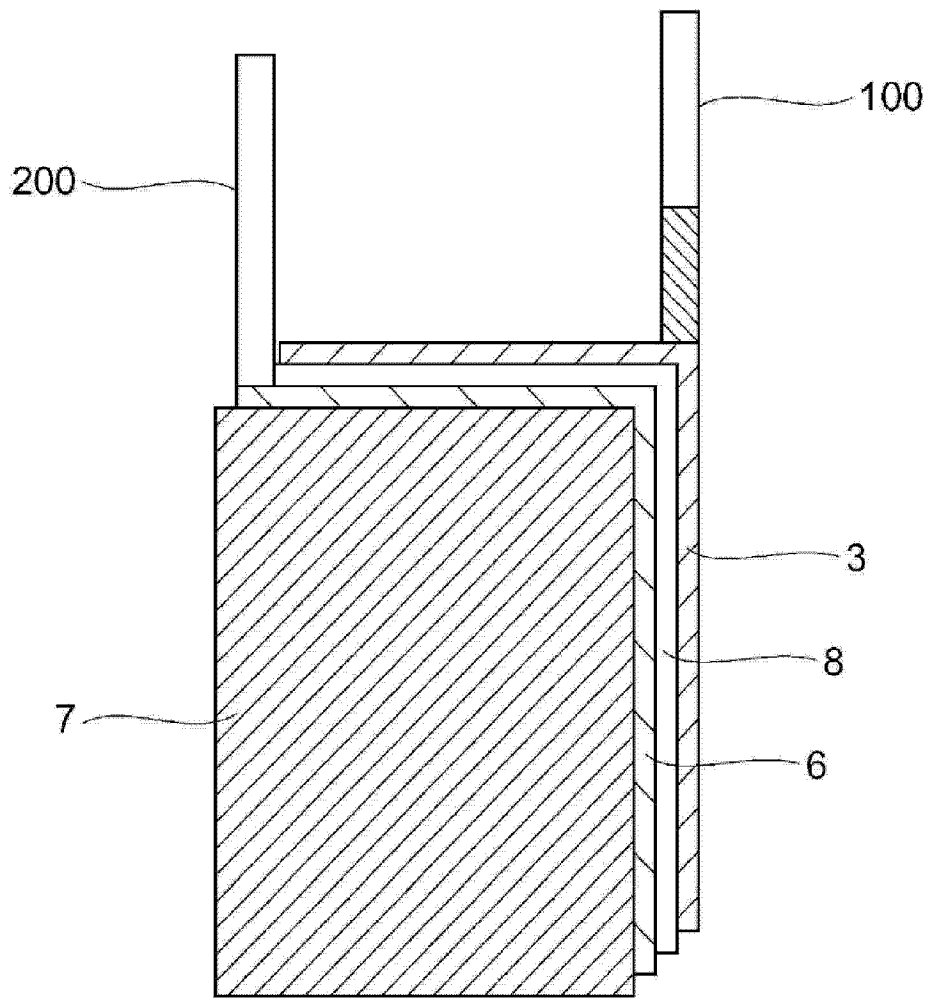


图 3

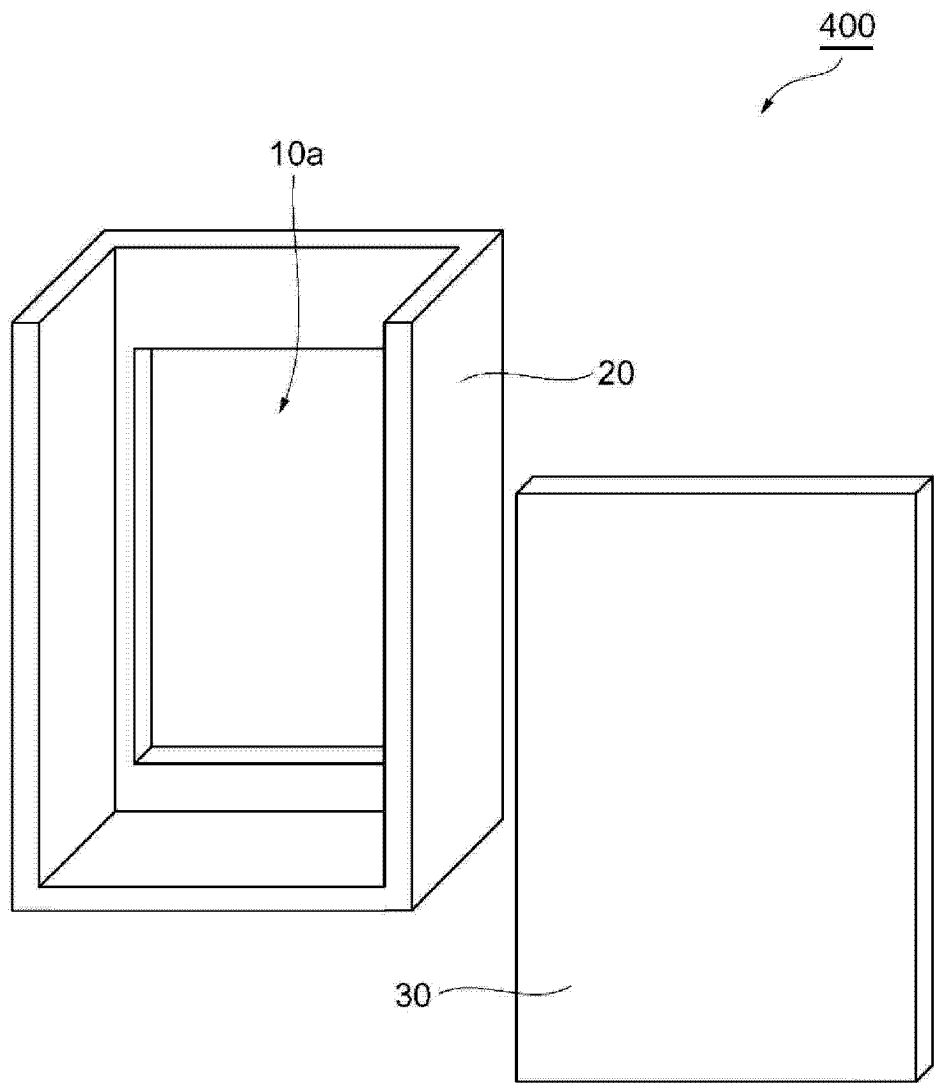


图 4

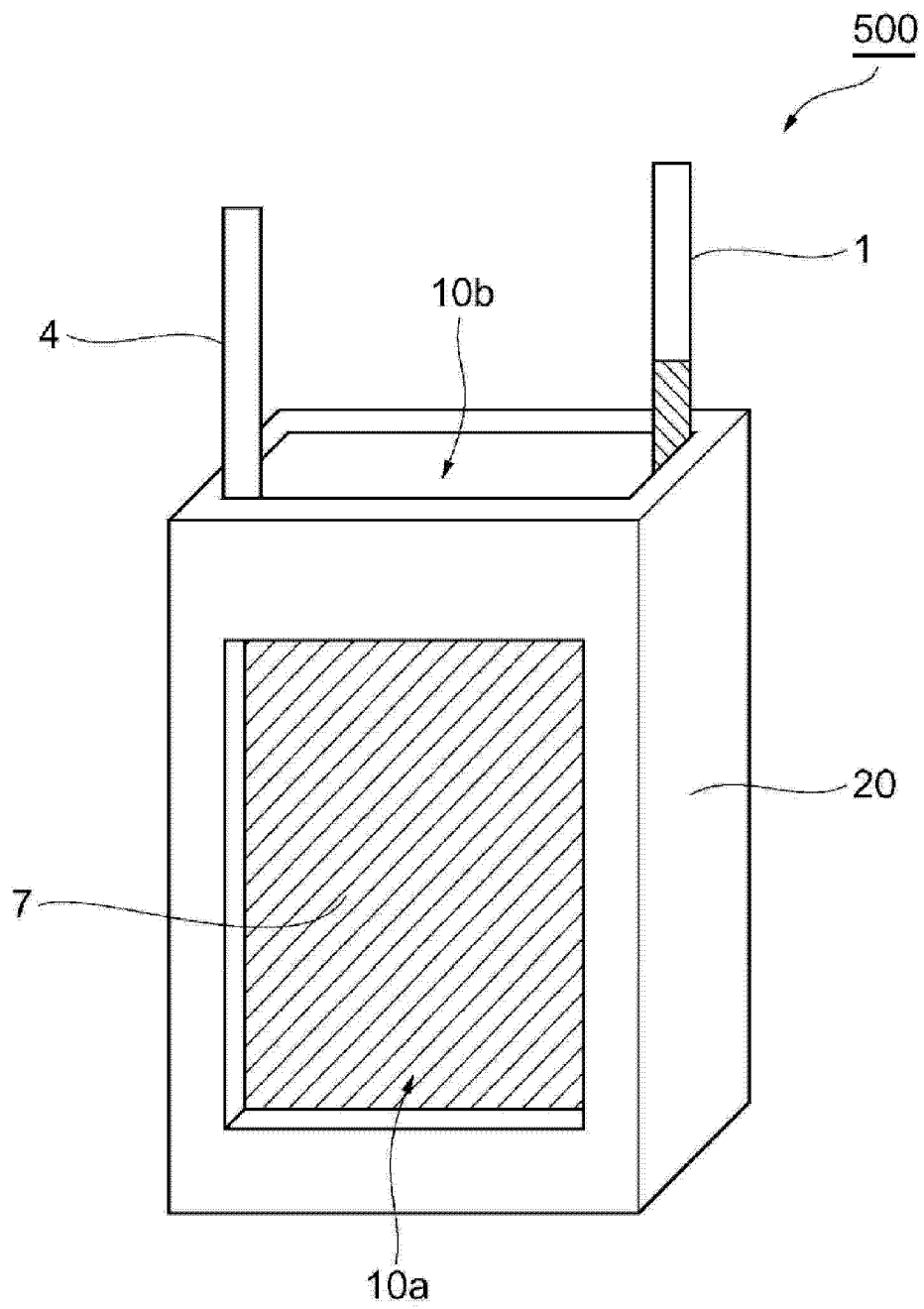


图 5