

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-190879

(P2005-190879A)

(43) 公開日 平成17年7月14日(2005.7.14)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 4/46

C22C 21/10

H01M 4/06

H01M 6/04

F I

H01M 4/46

C22C 21/10

H01M 4/06

H01M 6/04

テーマコード (参考)

5H024

5H050

Q

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2003-432228 (P2003-432228)

(22) 出願日 平成15年12月26日 (2003.12.26)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(74) 代理人 100083161

弁理士 外川 英明

(72) 発明者 平井 隆大

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 石井 張愛

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 横渡 秀郷

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム一次電池

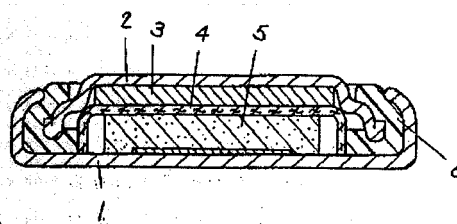
(57) 【要約】

【課題】 放電時の水素ガス発生を抑制することが可能なアルミニウム一次電池用負極材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 反応面が[100]面に配向している純アルミニウムもしくはアルミニウム合金を負極として用いるアルミニウム一次電池。

また、上記アルミニウム一次電池において、反応面からの傾斜角度が15°以下である[100]面を有する結晶粒の面積率が70%以上であることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、この正極と対向して配置される反応面が少なくともアルミニウムを含む金属である負極と、この負極及び前記正極の間に介在する電解液とを有するアルミニウム一次電池において、前記反応面の前記アルミニウムを含む金属が[100]面に配向したことを特徴とするアルミニウム一次電池。

【請求項 2】

前記反応面からの傾斜角度が15°以下の範囲内に[100]面を有する結晶粒の面積率が70%以上であることを特徴とする請求項1に記載のアルミニウム一次電池。

【請求項 3】

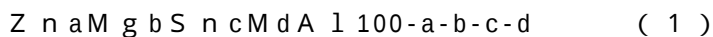
前記電解液は、水溶液である事を特徴とする請求項1に記載のアルミニウム一次電池。

【請求項 4】

前記電解液は、塩化アルミニウム、塩化カリウム、及びビピリジルを少なくとも含有する水溶液である事を特徴とする請求項3に記載のアルミニウム一次電池。

【請求項 5】

前記アルミニウムを含む金属が、下記(1)式で表される組成を有するアルミニウム合金であることを特徴とする請求項1に記載のアルミニウム一次電池。



但し、前記Mは、Ga、Ti、Zr、Cr、Bi、In、Mn及び希土類元素よりなる群から選択される少なくとも1種類の元素であり、a、b、c及びdは、それぞれ、0.01重量% a 20重量%、0.01重量% b 10重量%、0 c < 0.01重量%、0 d 3重量%を示す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミニウム一次電池用負極材料と、アルミニウム一次電池用負極材料を含む負極を備えたアルミニウム一次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

現在、携帯機器の一次電池としてマンガン電池及びアルカリ電池が広く使用されている。携帯機器の発達に伴い、この一次電池において高電圧、高容量並びに軽量化が望まれている。

【0003】

負極にアルミニウムを使用する一次電池は、亜鉛からなる負極の一次電池に比べて高容量化が期待できるため、古くから検討されている。中でも、無通電時および通電時の電位を卑となすため、あるいは自己腐食を抑制するため、種々の合金組成が試みられてきたことが、特開昭54-25208号公報(特許文献1)に記載されている。

【0004】

しかしながら、この特許文献1には、放電中の水素ガス発生についての問題提起は一切無い。この特許文献1の従来構造では、Alの圧延面は通常{110}面が多く出ているものである。特許文献1においては結晶面に配慮してはいないので、まず無配向と思われる。これは、一部{100}面を含むとしても主に前記{110}面で構成されていると合理的に推定できる。このような電極構造では、放電中の水素発生を抑制しなければ、うまくガスを逃がさない限り電池の内圧が高まり破裂にいたる危険がある上、電流効率も悪くなる。この放電中の水素ガス発生は、放置もしくは貯蔵中の水素ガス発生(自己放電)とは比例関係でも線形の関係でもないことを発明者らは見出した。

【特許文献1】特開昭54-25208号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

10

20

30

40

50

従来の負極にアルミニウムを使用する一次電池は、放電中に水素ガスが発生し、うまくガスを逃がさない限り電池の内圧が高まり破裂にいたる危険がある問題があった。本発明は、上記問題点を鑑みてなされたもので、放電時の水素ガス発生を抑制することが可能で、電池の内圧が高まり破裂にいたる危険が少ないアルミニウム一次電池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】

【0006】

上記課題を解決するために、本発明の請求項1に係るアルミニウム一次電池は、正極と、この正極に対向して配置される反応面が少なくともアルミニウムを含む金属である負極と、この負極及び前記正極の間に介在する電解液とを有するアルミニウム一次電池において、前記負極の反応面の前記アルミニウムを含む金属が[100]面に配向したことを特徴とする。

10

【0007】

請求項2に係るアルミニウム一次電池は、請求項1において、前記反応面からの傾斜角度が15°以下の範囲内に[100]面を有する結晶粒の面積率が70%以上であることを特徴とする。ここで、面積率とは、表面に[100]面及びこれと傾斜角度が15°以下の面が、ある観察面の中で占める面積（百分率）のことである。ある観察面とは全体を代表できるものでなければならぬので、必要に応じ十分な数の写真をとって平均をとる、もしくは十分な面積の観察面にすることが求められる。

【0008】

20

請求項3に係るアルミニウム一次電池は、請求項1において、前記電解液は、水溶液である事を特徴とする。

【0009】

請求項4に係るアルミニウム一次電池は、請求項3において、前記電解液が、塩化アルミニウム、塩化カリウム、及びピピリジルを少なくとも含有する水溶液である事を特徴とする。

【0010】

請求項5に係るアルミニウム一次電池は、請求項1において、前記アルミニウムを含む金属が、下記(1)式で表される組成を有するアルミニウム合金であることを特徴とする請求項1に記載のアルミニウム一次電池。

30

【0011】

$ZnaMgbSncMdAl100-a-b-c-d$ (1)

但し、前記Mは、Ga、Ti、Zr、Cr、Mg、Bi及び希土類元素よりなる群から選択される少なくとも1種類の元素であり、a、b、c及びdは、それぞれ、0.01重量% a 20重量%、0.01重量% b 10重量%、0 c 0.01重量%、0 d 3重量%を示す。

【発明の効果】

【0012】

以上詳述したように本発明によれば、放電時の水素ガス発生を抑制し、破裂にいたる危険の少ないアルミニウム一次電池を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明に係るアルミニウム一次電池について説明する。

【0014】

このアルミニウム一次電池は、上記に詳述した負極材料を含む負極と、正極と、正極と負極の間に配置されるセパレータと、電解液とを備えるものである。

【0015】

(負極)

負極材料として使用される純アルミニウムもしくはアルミニウム合金の反応面が[100]面に配向した負極を採用する。ここでの反応面とは、正極に対して対抗している電極の表

50

面のことである。また、 $[100]$ 面とは、立方晶において等価である (010) 、 (001) 面も含み、また (200) や (400) といった $(n00)$ 面も含んでおり、総称として用いている。

【0016】

この反応面が $[100]$ 面に配向している範囲に規定する理由を説明する。純アルミニウムもしくはアルミニウム合金の反応面が $[100]$ 面に配向していると放電時の水素ガス発生を抑制する効果が高いことを本発明者らは種々の実験から見出した。

【0017】

すなわち、本発明者らは、アルミニウム一次電池の実用化に向けて必要とされる特性を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。まず無配向の通常のAl板を単純腐食試験した後のX線回折パターンを見た場合 (200) 面が多く残っていることに気づいたので、このような面が腐食に強いものと予想された(ここで、単純腐食とは電流を流さず電解液中に試験片を浸漬しただけの腐食試験のことを指す)。そこで、通常は無配向面と $[100]$ 配向面とで単純腐食の比較試験を行なったところ、 $[100]$ 配向面のほうが腐食されにくかった。一方、試みにこれらの試料で放電中水素ガス発生を測定したところ、 $[100]$ 配向面からのガス発生がずっと少なかった。腐食されにくいことで、電子が水素発生に使われず外部回路により多く流れたと考えうる。

【0018】

配向の度合いは100%に近づくほど理想的であるが、反応面からの傾斜角度が $0^\circ \sim 15^\circ$ 以内に少なくとも $[100]$ 面を有し、しかもその結晶粒の面積率が70%以上、望ましくは90%以上であれば、実用に際して十分な効果を期待できる。

【0019】

合金中に添加元素を含有させることによって、放電中の水素ガス発生量をさらに少なくすることができる。添加元素の候補としては、Zn、Mg、Bi、Mn、In、Sn、Ga、Ti、Zrの他、La、Nd、Dy、Er、Ho等の希土類金属を用いることができる。但し、各元素の重量比は最大10重量%で、Alは少なくとも50重量%以上あるものとする。この範囲を超えて添加元素を含有させると、放電時の水素ガス発生抑制の効果が飽和する一方、配向しにくくなることも起こるので好ましくない。

【0020】

上記合金において、意図的に添加された上述の元素以外は、合計で0.01重量%より多く含まれないことが好ましい。特にSnは放電中ガスを増やす傾向にあるので、0.01重量%を越えてはならない。

【0021】

純度については高いほうが、意図しない元素の混入を防いでよいと考えられるが、Alが99.99%以上、添加元素の原料が99.9%以上の純度であれば、不可避免的に混入されるどの不純物元素もおおむね50ppm以内に収まり、十分な品質が得られると考えられる。

【0022】

以上詳述した本発明に係る負極材料は、反応面が $[100]$ 面に配向している合金であるため、放電時の水素ガス発生が抑制されたアルミニウム一次電池を実現することができる。

(電解液)

電解液としては、硫酸イオン(SO_4^{2-})及び硝酸イオン(NO_3^-)よりなる群から選ばれる少なくとも1種類のイオンと、ハロゲンイオンとを含む水系電解液を使用することが好ましい。

【0023】

また、この電解液は、窒素含有有機物及び有機酸のうち少なくとも一方をさらに含むことが好ましい。窒素含有有機物としては、ピラジン(pyrazine)、ビピリジル(2,2'-bipyridyl)、フェナントロリン(phenanthrolineもしくは1,10-phenanthroline)、シンコニン(cinchonine)、ピペラジン(piperazine)、トリピリジルトリアジン(tri-pyridyl-triazin

e,もしくは2,4,6-tri-2-pyridyl-1,3,5-triazine)等が挙げられる。一方、有機酸としては、マレイン酸(maleic acid)、酒石酸(tartaric acid)、マロン酸(malonic acid)、リンゴ酸等が挙げられる。

【0024】

最適な電解液組成は、合金組成により変わり得るが、おおむね上に列挙した添加物から選んで添加した水溶液の電解液を使用するのが望ましい。

【0025】

(正極)

正極は活物質を含む正極合剤と前記正極合剤に電気的に接する正極集電体とを含む。正極活物質としては、金属酸化物、金属硫化物、導電性ポリマー等を挙げることができる。金属酸化物としては、二酸化マンガ、二酸化鉛、水酸化ニッケル、酸化銀、等。金属硫化物としては、硫化鉄、硫化ニッケル、等。導電性ポリマーとしてはポリアニリン、ポリピロール、等。中でも、電解二酸化マンガが望ましい。粉末形状が主に使用される形態であり、粒度はおおむね100 μ m以下が好ましい。前記正極合剤はさらに導電剤を含むことが望ましい。前記導電剤は、たとえば、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、等。正極合剤中の導電剤の含有量は2～20重量%の範囲が好ましい。前記正極合剤は、たとえば活物質、導電剤、電解液及びバインダーを混合した後、ペレット状に加圧成形することにより作製される。

10

【0026】

本発明に係るアルミニウム一次電池の構造の一例を図1を参照して説明する。図1は、本発明のアルミニウム一次電池の一例であるコイン型乾電池構造のアルミニウム一次電池を示す部分断面図である。

20

【0027】

1は電池ケース、2は封口板、3は負極、4はセパレータ、5は正極、6はガスケットである。

【0028】

図1に示すように、アルミニウムの負極として直径15mmの円盤状アルミニウム配向板を用いた。正極には、正極活物質と導電剤と電解液を含む正極合剤を圧縮成形したものを配置した。

【実施例】

30

【0029】

以下、本発明を具体的な実施例によって詳細に説明する。

(実施例1)

上述した図1の電池構造を以下の条件にて試作し、性能の評価を行った。

<電解液の調製>

塩化アルミニウム、塩化カリウム、ピピリジルそれぞれの濃度が1.5mol/L、0.75mol/L、及び0.1mol/L(mol/Lは以下Mと略す)になるように溶解させ、水溶液の電解液を調製した。

<正極合剤の作製>

正極活物質として電解二酸化マンガを用い、これに導電剤としてアセチレンブラック5重量%を添加して混合した後、上記電解液をさらに加え、正極合剤を作製した。これを圧縮成形し、正極ペレットにした。

40

<負極の作製>

4nine純度のAlで{100}面配向した0.1mm厚の板を用意した。これを電池ケース1に合うよう適当な大きさに切り負極板を形成した。

<電池組立て>

電池ケース1に正極ペレットを配置し、その上にセパレータ、さらにその上に負極板を配置した。さらに封口板を載せ、ガスケットで固定した。後でガス発生を調べる都合上封口は完全には行わず、封口板と電池ケースとが離れない程度に固定した。その後、封口板及び電池ケースにリード線をつけた。

50

< 放電試験 >

上記の電池を室温（20℃）中で26mA/cm²になるように定電流放電をさせた。このとき発生するガスを捕集し、体積測定を行い、ガス発生速度を求めた。表1にその結果を示す。

【0030】

（比較例1）

実施例1における負極を同組成（99.99%純度Al）で配向していない通常の板（無配向）に替えて、それ以外は実施例1と同様に電池を作製し、放電試験を行なった。表1に、実施例1と同様の評価試験を実施した結果を同時に示した。

【0031】

（実施例2～実施例15）

以下の実施例の説明では、実施例1と同一内容については説明を省略し、異なる部分を中心に説明を行った。実施例2～実施例15は実施例1の負極の材料を種々のアルミニウム合金に変え、その他は実施例1と同様にした電池を用意した。各実施例で使用した負極の材料及び評価試験の結果を表1示した。合金組成としては意図的に添加した元素のみ示し、Snは重要な不純物であるので分析結果を右側に載せた。Sn含有量はいずれも0.01重量%未満で、多くは0.005重量%以下であった。

【0032】

【表1】

実施例 /比較例	負極合金 (重量%)	放電中水素ガス発生量 (ml/Ah)	Sn含有量 (重量%)
実施例1	4-nine Al ({100} 面配向)	65	
実施例2	Zn ₃ Mg _{0.8} Al _e	62	0.007
実施例3	Zn ₂ Mg _{0.9} Al _e	60	<0.003
実施例4	Zn _{1.5} Mg _{0.3} Bi _{0.01} Al _e	55	0.004
実施例5	Zn ₂ Mg _{0.1} Mn _{0.6} Al _e	58	0.008
実施例6	Zn ₂ Mg ₁ In _{0.018} Al _e	54	<0.003
実施例7	Zn _{0.4} Mg _{0.8} Ga _{0.05} Al _e	62	0.004
実施例8	Zn _{0.4} Mg _{0.7} Ti _{0.05} Al _e	61	<0.003
実施例9	Zn _{0.5} Mg _{0.3} Zr _{0.05} Al _e	63	0.008
実施例10	Zn _{2.5} Mg _{1.5} La ₁ Al _e	59	<0.003
実施例11	Zn ₃ Mg ₁ Nd _{0.5} Al _e	59	<0.003
実施例12	Zn _{1.2} Mg _{0.9} Dy _{0.1} Al _e	60	0.004
実施例13	Zn _{1.5} Mg _{1.5} Er _{0.05} Al _e	60	0.005
実施例14	Zn _{1.5} Mg _{0.5} Ho _{0.05} Al _e	60	0.004
実施例15	Zn _{3.4} Mg _{1.8} In _{0.05} Al _e	53	0.005
比較例1	4-nine Al (無配向)	87	<0.003

【0033】

表1からわかるように、（100）配向した実施例1の負極材料が、配向していない場合（比較例1）に比べて放電中水素ガス発生量（速度）が小さく、効果があることがわかる。また、各種のアルミニウム合金であっても実施例1と同様に（100）配向を施せば、同様の効果が得られることが判明した。

【0034】

また、実施例1の負極合金をEBSP観察した結果を図2に示す。図2では{100}

面と 15° 以内の傾斜を持つ結晶粒のみ着色（それ以外は白抜き）して示す。これらの結晶粒の全体に占める面積率は 95% であった。その他の実施例に関しても実施例1と同様結晶粒の全体に占める面積率は 95% の結果を得ている。

【0035】

比較例1の無配向の場合、同様の面積率を測定すると 20% であった。

【0036】

（実施例16）

＜電解液の調製＞

実施例1と同様に、電解液を調製した。

【0037】

＜正極合剤の作製＞

正極活物質として電解二酸化マンガンをうい、これに導電剤としてアセチレンブラック 10 重量%を添加して混合した後、上記電解液をさらに加え、正極合剤を作製した。

【0038】

＜負極の作製＞

$4n9$ 純度のAlで{100}面配向した 6mm 厚の板を用意した。これを塑性変形させることにより、有底円筒形状のアルミニウム合金製容器を得た。

実施例1と同様、EBSP観察したところ、{100}面と 15° 以内の傾斜を持つ結晶粒は、面積率にして 90% であった。

【0039】

＜電池組立て＞

上記で作製した負極容器の内壁を覆うようにセパレータを収納し、その中に正極合剤を充填し、さらにそこに黒鉛製正極集電体を挿入した。後でガス発生を調べる都合上封口等を行なわなかった。

【0040】

実施例1と同様に、放電試験を行なった。表2に放電中水素ガス発生量を示す。

【0041】

（実施例17）

実施例16のアルミニウムに関して、{100}面と 15° 以内の傾斜を持つ結晶粒は、面積率にして 90% であったが、これを 75% にしたのが、実施例16であり、その他の点では、実施例16と同様である。この実施例17についても実施例16と同様に性能評価を実施して表2に示した。

【0042】

（実施例18）

実施例16のアルミニウムに関して、{100}面と 15° 以内の傾斜を持つ結晶粒は、面積率にして 90% であったが、これを 70% にしたのが、実施例18であり、その他の点では、実施例16と同様である。この実施例18についても実施例16と同様に性能評価を実施して表2に示した。

【0043】

（実施例19）

実施例15のアルミニウムに関して、{100}面と 15° 以内の傾斜を持つ結晶粒は、面積率にして 90% であったが、これを 60% にしたのが、実施例19であり、その他の点では、実施例16と同様である。この実施例19についても実施例16と同様に性能評価を実施して表2に示した。

【0044】

10

20

30

40

【表 2】

	負極合金 (重量%)	放電中水素ガ ス発生量 (ml/Ah)
実施例 16	4-nine Al ({ 1 0 0 } 90%配向)	6 6
実施例 17	4-nine Al ({ 1 0 0 } 75%配向)	7 1
実施例 18	4-nine Al ({ 1 0 0 } 70%配向)	7 3
実施例 19	4-nine Al ({ 1 0 0 } 60%配向)	8 0

10

【 0 0 4 5 】

実施例 16～19 の負極材料は、いずれも比較例 1 と比べて良好な特性を示す。特に、上記面積率を 9 0 % にすることで飛躍的に電流効率を向上できることが判明した。

【 0 0 4 6 】

なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。また、実施例 16～19 を検討すると、{ 1 0 0 } 面と 1 5 ° 以内の傾斜を持つ結晶粒が、面積率にして 1 0 0 % に近づくほど特性が良好であることがわかる。ただし、面積率が 6 0 % と 7 0 % との間でやや大きな格差が存在し、面積率 7 0 % 以上が特に好ましいことがわかる。従って、{ 1 0 0 } 面と 1 5 ° 以内の傾斜を持つ結晶粒が、面積率にして 7 0 % 以上である事が望ましい。

20

【 0 0 4 7 】

(参考例 1～2)

実施例 6 と 15 の組成のアルミニウム合金に関しては、550 程度の熱処理を施し、無配向のものを作製した。このとき { 1 0 0 } 面と 1 5 ° 以内の傾斜を持つ結晶粒は、両者とも面積率にして約 2 0 % であった。その他の点では、実施例 1 と同様である。この参考例 1 及び 2 についても実施例 1 と同様に性能評価を実施して表 3 に示した。

30

【 0 0 4 8 】

これらの組成については、配向したものとほぼ同等の特性が得られた。ここで明示された元素以外の不純物元素は S n を含めて合計で 100ppm (0.01 重量 %) 以内であった。表にはしないが、この周辺組成も性能評価をした結果、この場合には S n が少ないこと、並びに Z n、M g、及び I n が所定の範囲に入っていることが良い評価をもたらしたことがわかった。Z n が 5 重量 % を越えた場合、M g が 3 重量 % を越えた場合、及び I n が 1 重量 % を越えた場合はかえって放電中のガス発生を増やす。また、Z n、M g、I n のうちどれか一つでも欠けると参考例に比べて放電中のガス発生が小さくならない。その他の S n や B i などの元素を微量添加してもかえって放電中のガス発生が増える。ここで、0.01 重量 % 未満の添加元素は不純物と見なすので、微量添加というのは 0.01 重量 % 以上のことを指す。参考例の組成では特異的に配向面の影響が小さく、放電中ガスも少ないことがわかった。換言すれば、本提案の本質は { 1 0 0 } 面配向によって最適組成を広げうることにあるといってもよい。

40

【 0 0 4 9 】

【表 3】

	負極合金 (重量%)	放電中水素ガス発生量 (ml/Ah)	Sn含有量 (重量%)
参考例1	$Zn_2Mg_{1.1}n_{0.018}Al_e$	5.5	<0.003
参考例2	$Zn_3Mg_{1.8}n_{0.05}Al_e$	5.4	0.004

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図 1】本発明に係るアルミニウム一次電池の一例であるコイン乾電池構造のアルミニウム一次電池を示す部分断面図。 10

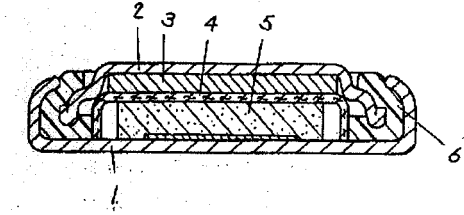
【図 2】実施例1の負極材料の反応面のEBSP画像。

【符号の説明】

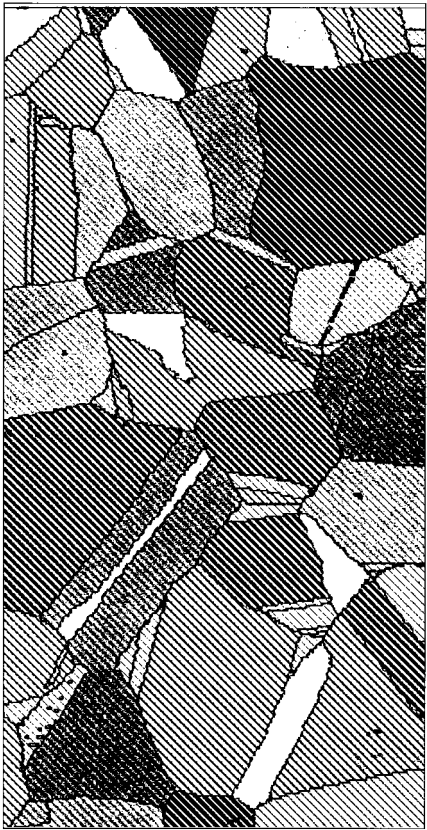
【0051】

1 ... 電池ケース、2 ... 封口板、3 ... 負極、4 ... セパレータ、5 ... 正極、6 ... ガasket。
。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 高見 則雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

F ターム(参考) 5H024 AA02 AA07 AA09 AA10 AA11 CC03 FF01 HH01

5H050 AA15 BA01 CA02 CA11 CA20 CB11 DA03 DA10 DA11 EA08

HA00 HA01 HA02