



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103329342 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 25

(21) 申请号 201180065550. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 12. 27

H01M 12/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2011-008516 2011. 01. 19 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 07. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/080320 2011. 12. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02012/098815 JA 2012. 07. 26

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 山口洸太郎 真田隆

(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

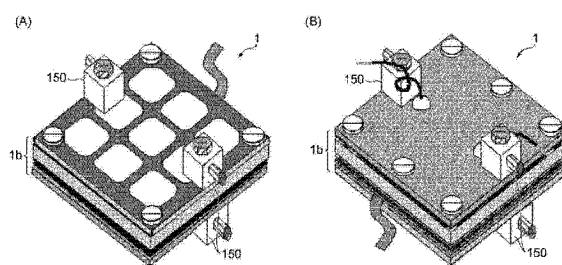
权利要求书2页 说明书22页 附图14页

(54) 发明名称

铝空气电池

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供一种铝空气电池,即使在使用了碱性水溶液作为电解液的情况下,也可以抑制铝负极的自腐蚀。本发明的铝空气电池是具备具有正极催化剂的正极、使用了铝合金的负极、空气导入口、以及电解液的铝空气电池,在其正极与负极之间具备阴离子交换膜,利用该阴离子交换膜将正极侧的电解液与负极侧的电解液分离。



1. 一种铝空气电池,其是具备具有正极催化剂的正极、使用了铝合金的负极、空气导入口、以及电解液的铝空气电池,其特征在于,

在所述正极与所述负极之间具备阴离子交换膜,

利用该阴离子交换膜将所述正极侧的电解液与所述负极侧的电解液分离。

2. 根据权利要求1所述的铝空气电池,其中,

所述阴离子交换膜的阴离子交换容量为 0.5 ~ 3.0 毫当量 /g。

3. 根据权利要求1或2所述的铝空气电池,其中,

所述阴离子交换膜是选自聚砜、聚醚砜、聚苯砜、聚偏二氟乙烯、聚酰亚胺及它们的混合物中的阴离子交换树脂。

4. 根据权利要求1或2所述的铝空气电池,其中,

所述阴离子交换膜是选自苯乙烯、二乙烯基苯、它们的混合物及它们的共聚物中的阴离子交换树脂。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的铝空气电池,其中,

利用所述阴离子交换膜分离的所述正极侧的电解液的氢离子浓度与所述负极侧的电解液的氢离子浓度不同。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的铝空气电池,其中,

所述电解液是含有选自 KOH、NaOH、LiOH、Ba(OH)₂ 及 Mg(OH)₂ 中的1种以上作为电解质的水溶液。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的铝空气电池,其中,

所述正极催化剂含有二氧化锰或铂。

8. 根据权利要求1~6中任一项所述的铝空气电池,其中,

所述正极催化剂含有以 ABO₃ 表示的钙钛矿型复合氧化物,

在 A 位包含选自 La、Sr 及 Ca 中的2种以上的原子,

在 B 位包含选自 Mn、Fe、Cr 及 Co 中的1种以上的原子。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的铝空气电池,其中,

所述铝合金中的镁的含量为 0.0001 重量%以上且 8 重量%以下,

所述铝合金满足下述条件 (A) 和 (B) 中的1个以上,

并且所述铝合金中所含的元素当中的铝、镁、硅及铁以外的各元素的含量分别为 0.005 重量%以下,

条件 (A) 铁的含量为 0.0001 重量%以上且 0.03 重量%以下;

条件 (B) 硅的含量为 0.0001 重量%以上且 0.02 重量%以下。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的铝空气电池,其中,

所述铝合金中的铝及镁以外的元素的含量的合计为 0.1 重量%以下。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的铝空气电池,其中,

所述铝合金在合金基体中含有金属间化合物粒子,

在所述铝合金表面中所观察到的金属间化合物粒子当中,

截面积为 0.1 μm² 以上且小于 100 μm² 的金属间化合物粒子的密度为 1000 个 /mm² 以下,

截面积为 100 μm² 以上的金属间化合物粒子的密度为 10 个 /mm² 以下,

并且所述铝合金的每单位表面积中金属间化合物粒子的占有面积为 0.5% 以下。

12. 根据权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的铝空气电池, 其中,

以使导入到所述空气导入口的氧透过而到达所述正极的方式设置氧选择性透过膜。

13. 根据权利要求 12 所述的铝空气电池, 其中,

电解液相对于所述氧选择性透过膜的表面的接触角为 90° 以上。

14. 根据权利要求 12 所述的铝空气电池, 其中,

电解液相对于所述氧选择性透过膜的表面的接触角为 150° 以上。

15. 根据权利要求 12 ~ 14 中任一项所述的铝空气电池, 其中,

所述氧选择性透过膜的氧选择性系数 PO_2 为 $400 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 以上。

16. 根据权利要求 12 ~ 15 中任一项所述的铝空气电池, 其中,

作为所述氧选择性透过膜的氧选择性系数 PO_2 与所述氧选择性透过膜的二氧化碳选择性系数 PCO_2 的比率的 PO_2/PCO_2 为 0.15 以上。

17. 根据权利要求 1 ~ 16 中任一项所述的铝空气电池, 其中,

电解液是循环的。

铝空气电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铝空气电池。

背景技术

[0002] 铝空气电池是使用空气中的氧作为正极活性物质的电池。

[0003] 该空气电池的负极活性物质一般为铝合金,在放电反应中生成金属氧化物或金属氢氧化物。

[0004] 以往,作为铝空气电池的电解液,作为电解质,使用在水中溶解了 NaCl、AlCl₃、MnCl₂ 等的中性水溶液、在水中溶解了 NaOH、KOH 等的碱性水溶液。

[0005] 但是,在将中性水溶液作为电解液使用的情况下,由于铝合金负极上的氧化被膜在中性水溶液中不溶,因此在施加负荷的状态下电池就会工作而存在其工作电压及电流效率降低的缺点。

[0006] 另一方面,在将碱性水溶液作为电解液使用的情况下,虽然电池的工作电压及电流效率高,但出现了电池在无负荷的状态下的铝合金负极的腐蚀(所谓的自腐蚀),即出现了自放电大的问题。

[0007] 为了解决该问题,例如提出了如下的方案,即,在将碱性水溶液用于电解液的铝空气电池中,使电解质中含有具有季铵盐基的高分子化合物(例如参照专利文献 1)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1:日本特开昭 55-062661 号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 但是,上述具有包含具有季铵盐基的高分子化合物的电解质的铝空气电池对铝合金的腐蚀的抑制不够充分,存在自放电大的问题。

[0013] 在这样的状况下,本发明的目的在于,提供一种铝空气电池,即使在使用了碱性水溶液作为电解液的情况下,也可以抑制负极的铝合金的自腐蚀。

[0014] 解决问题的手段

[0015] 本发明人为了解决上述问题而反复进行了深入研究,完成了下述的本发明。

[0016] 本发明的一个方式提供一种铝空气电池,其是具备具有正极催化剂的正极、使用了铝合金(aluminum alloy)的负极、空气导入口、以及电解液的铝空气电池,其特征在于,在正极与负极之间具备阴离子交换膜(anion-exchange membrane),利用该阴离子交换膜将正极侧的电解液与负极侧的电解液分离。

[0017] 上述方式中,阴离子交换膜的阴离子交换容量优选为 0.5 ~ 3.0 毫当量 /g(mEq/g)。

[0018] 上述方式中,阴离子交换膜优选为选自聚砜(PS:poly sulfone)、聚醚砜(PES:

poly ether sulphone)、聚苯砜 (PPS:poly phenyl sulfone)、聚偏二氟乙烯 (PVdF:poly vinylidene difluoride)、聚酰亚胺 (PI:polyimide) 及它们的混合物中的阴离子交换树脂。

[0019] 上述方式中,所述阴离子交换膜优选为选自苯乙烯、二乙烯基苯、它们的混合物及它们的共聚物中的阴离子交换树脂。

[0020] 上述方式中,利用阴离子交换膜分离出的正极侧的电解液的氢离子 (hydrogen ion) 浓度优选与负极侧的电解液的氢离子浓度不同。

[0021] 上述方式中,电解液优选为含有选自 KOH、NaOH、LiOH、Ba(OH)₂ 及 Mg(OH)₂ 中的 1 种以上来作为电解质的水溶液。

[0022] 上述方式中,正极催化剂优选包含二氧化锰 (manganese dioxide) 或铂。

[0023] 上述方式中,正极催化剂优选包含以 ABO₃ 表示的钙钛矿 (perovskite) 型复合氧化物,在 A 位包含选自 La、Sr 及 Ca 中的 2 种以上的原子,在 B 位包含选自 Mn、Fe、Cr 及 Co 中的 1 种以上的原子。

[0024] 上述方式中,优选负极中所用的铝合金中的镁 (magnesium) 的含量为 0.0001 重量%以上 8 重量%以下,铝合金满足下述条件 (A) 或 (B) 的 1 个以上,并且铝合金中所含的元素当中的铝、镁、硅 (silicon) 及铁以外的各元素的含量分别为 0.005 重量%以下。

[0025] 条件 (A) 铁的含量为 0.0001 重量%以上 0.03 重量%以下。

[0026] 条件 (B) 硅的含量为 0.0001 重量%以上 0.02 重量%以下。

[0027] 上述方式中,铝合金中的铝及镁以外的元素的含量的合计优选为 0.1 重量%以下。

[0028] 上述方式中,优选铝合金在合金基体 (alloy matrix) 中包含金属间化合物粒子,在铝合金表面观察到的金属间化合物粒子当中,截面积为 0.1 μm² 以上且小于 100 μm² 的金属间化合物粒子的密度为 1000 个/mm² 以下,截面积为 100 μm² 以上的金属间化合物粒子的密度为 10 个/mm² 以下,并且在铝合金的每单位表面积中金属间化合物粒子的占有面积为 0.5% 以下。

[0029] 上述方式中,优选按照使导入到空气导入口的氧透过而到达正极的方式设置氧选择性透过膜。

[0030] 上述方式中,电解液相对于氧选择性透过膜的表面的接触角优选为 90° 以上。或者,电解液相对于氧选择性透过膜的表面的接触角优选为 150° 以上。

[0031] 上述方式中,氧选择性透过膜的氧选择性系数 (PO₂) 优选为 400×10⁻¹⁰cm³·cm/cm²·s·cmHg 以上。

[0032] 上述方式中,作为氧选择性透过膜的氧选择性系数 PO₂ 与氧选择性透过膜的二氧化碳选择性系数 PCO₂ 的比率的 PO₂/PCO₂ 优选为 0.15 以上。以下,根据情况,将 PO₂/PCO₂ 记作“氧/二氧化碳选择透过性”。

[0033] 上述方式中,优选电解液是循环的。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明,可以提供能够容易地抑制负极的铝合金的自腐蚀的铝空气电池。

附图说明

[0036] 图 1(A) 是表示本发明的一个实施方式的空气电池中所用的正极的正极催化剂的示意图,图 1(B) 是表示正极集电体中所用的不锈钢网的示意图,图 1(C) 是表示氧扩散膜的示意图。

[0037] 图 2 是表示图 1(B) 的不锈钢网(正极集电体)、和与该正极集电体焊接的镍片的示意图。

[0038] 图 3 是表示具备图 2 的正极集电体、和与该正极集电体表面抵接的正极催化剂的正极的示意图。

[0039] 图 4 是表示还安装有氧扩散膜、并且在 6 个部位开设了孔的图 3 的正极的示意图。

[0040] 图 5(A) 是表示涉及本发明的一个实施方式的空气电池的负极中所用的铝合金的示意图,图 5(B) 是表示在一面贴附了酰亚胺胶带的图 5(A) 的铝合金的示意图,图 5(C) 是表示还安装有引线的图 5(B) 的铝合金的示意图。

[0041] 图 6 是表示涉及本发明的一个实施方式的空气电池中所用的开孔橡胶垫圈的示意图。

[0042] 图 7 是表示涉及本发明的一个实施方式的空气电池中所用的其他的开孔橡胶垫圈的示意图。

[0043] 图 8 是表示涉及本发明的一个实施方式的空气电池中所用的负极槽架的示意图。

[0044] 图 9 是表示涉及本发明的一个实施方式的空气电池中所用的、在 9 个部位设有空气导入口的正极盖的示意图。

[0045] 图 10 是表示涉及本发明的一个实施方式的空气电池中所用的、在 4 个角开设有孔的阴离子交换膜的示意图。

[0046] 图 11 是表示涉及本发明的一个实施方式的空气电池的制造过程中的各构成部件的堆叠步骤的示意图。

[0047] 图 12(A) 是表示涉及本发明的一个实施方式的空气电池中所用的正极侧单元(层叠体)的外侧的示意图,图 12(B) 是表示图 12(A) 的层叠体的内侧的示意图。

[0048] 图 13 是表示在图 12(B) 中所示的正极侧单元的内侧层叠负极和负极盖的工序的示意图。

[0049] 图 14 是具备正极及负极、并且将负极侧密封了的层叠体的示意图。

[0050] 图 15(A) 是涉及本发明的一个实施方式的注液前的空气电池的示意图,图 15(B) 是表示图 15(A) 的空气电池的内侧的示意图。

[0051] 图 16 是涉及本发明的一个实施方式的注液后的空气电池的部分截面示意图。

具体实施方式

[0052] 以下,在参照附图的同时,对涉及本发明的铝空气电池的优选的实施方式进行详细说明。但是,本发明并不限于以下所示的实施方式。

[0053] (铝空气电池)

[0054] 本实施方式的空气电池具备具有正极催化剂的正极(113、113a、113b)、使用了铝合金的负极 100、空气导入口 109、以及电解液(160a、160b)。此外,本实施方式的空气电池在正极与负极之间具备阴离子交换膜 115。利用该阴离子交换膜 115 将正极侧的电解液 160a 与负极侧的电解液 160b 分离(图 16)。

[0055] 本实施方式中,不会有正极侧的电解液与负极侧的电解液混合的情况。因此,可以分别自由地调整正极侧的电解液的氢离子(H^+)的浓度、和负极侧的电解液的氢离子的浓度。换言之,在电解液为碱性水溶液的情况下,可以使负极侧的碱性水溶液中的氢氧化物离子(OH^-)的浓度低于正极侧的碱性水溶液中的氢氧化物离子的浓度。这样就可以容易地抑制负极的铝合金的自腐蚀。

[0056] 本实施方式的空气电池优选收纳于收纳外包装材料中。作为收纳外包装材料的材质,其是聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯或ABS等树脂、或者不会与负极、正极及电解液反应的金属。

[0057] [阴离子交换膜]

[0058] 阴离子交换膜的阴离子交换容量优选为 $0.5 \sim 3.0$ 毫当量/g。这样,在阴离子交换膜中,碱性水溶液中所含的氢氧化物离子就可以顺畅地(smooth)移动。

[0059] 作为构成阴离子交换膜的阴离子交换树脂,没有特别限定,但优选为选自聚砜(PS)、聚醚砜(PES)、聚苯砜(PPS)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚酰亚胺(PI)及它们的混合物中的阴离子交换树脂。包含这些树脂的阴离子交换膜具有在操作时不会破损的程度的强度,在这一点上是合适的。

[0060] 另外,构成阴离子交换膜的阴离子交换树脂也可以是选自苯乙烯、二乙烯基苯、它们的混合物及它们的共聚物中的阴离子交换树脂。包含这些树脂的阴离子交换膜在对碱性水溶液的耐性方面是合适的。

[0061] 另外,为了提高膜强度,阴离子交换膜也可以含有增强材料。作为增强材料的材质,优选为聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯或ABS等树脂、或者不会与负极、正极、电解液及阴离子交换膜反应的金属。

[0062] [空气导入口]

[0063] 通常来说,正极催化剂作为空气导入口发挥作用,但也可以在收纳外包装材料(例如正极盖)中设置不同于正极催化剂的空气导入口。

[0064] [电解液]

[0065] 本实施方式中所用的电解液至少包含溶剂和电解质,至少与正极或负极接触。

[0066] 本实施方式中所用的电解液含有水系溶剂。作为水系溶剂,通常使用水。

[0067] 作为水系溶剂用的电解质,优选为选自钾、钠、锂、钡及镁中的1种以上的氢氧化物(KOH 、 $NaOH$ 、 $LiOH$ 、 $Ba(OH)_2$ 及 $Mg(OH)_2$)。通过使用这些电解质,氢氧化物离子可从电解质中顺畅地(smooth)释放。

[0068] 水系溶剂中所含的电解质的浓度优选为 $1 \sim 99$ 重量%,更优选为 $5 \sim 60$ 重量%,进一步优选为 $5 \sim 40$ 重量%。

[0069] 正极侧的电解液的氢离子浓度优选与负极侧的电解液的氢离子浓度不同。正极侧的电解液的pH例如为 $12.5 \sim 14$ 。负极侧的电解液的pH例如为 $12 \sim 14$ 。这里,负极侧的电解液的pH优选低于正极侧的电解液的pH。负极侧的电解液中的氢氧化物离子的浓度优选为 $0.1 \sim 2M$ (摩尔/升),更优选为 $0.5 \sim 1.5M$ 。正极侧的电解液中的氢氧化物离子的浓度优选为 $1 \sim 7M$,更优选为 $2 \sim 7M$ 。这里,负极侧的电解液中的氢氧化物离子的浓度优选小于正极侧中的氢氧化物离子的浓度。

[0070] 与负极的铝合金接触的电解液的氢离子浓度优选高于与正极接触的电解液的氢

离子浓度。即,负极侧的电解液的 pH 优选比正极侧的电解液小。在与负极的铝合金接触的电解液为弱碱性的情况下,与该电解液为强碱性的情况相比,负极的腐蚀速度变得缓慢。

[0071] 另一方面,与正极接触的电解液的氢离子浓度优选低于与负极接触的电解液的氢离子浓度。即,正极侧的电解液的 pH 优选比负极侧的电解液大。在与正极接触的电解液为强碱性的情况下,与该电解液为弱碱性的情况相比,正极的活性进一步提高。

[0072] [循环]

[0073] 电解液也可以经由设于空气电池中的带有密封塞的喷嘴等,在空气电池的内部与外部之间循环。通过使电解液循环,可以将电解液的中毒产物排除至电池外部。

[0074] [正极]

[0075] 本实施方式中所用的具有正极催化剂的正极通常除了正极催化剂以外,还优选含有导电剂及将它们粘接在正极集电体上的粘结剂。另外,也可以在正极上再压接氧扩散膜。

[0076] 正极催化剂的优选的一个方式只要是可以将氧还原的材料即可,包扩二氧化锰或铂。

[0077] 正极催化剂也可以含有以 ABO_3 表示的钙钛矿型复合氧化物。优选在 A 位含有选自 La、Sr 及 Ca 中的至少 2 种原子。优选在 B 位含有选自 Mn、Fe、Cr 及 Co 中的至少 1 种原子。

[0078] 正极催化剂也可以是含有选自铈、钛、钽、铌、钨及锆中的 1 种以上的金属的氧化物。

[0079] < 导电剂 >

[0080] 作为导电剂,可以举出乙炔黑、科琴黑等碳材料。

[0081] < 粘结剂 >

[0082] 作为粘结剂,只要使用不会溶解于所用的电解液中的物质即可。作为具体的粘结剂,例如优选聚四氟乙烯 (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、聚偏二氟乙烯、聚氯三氟乙烯、氯三氟乙烯·乙烯共聚物等氟树脂。

[0083] < 正极集电体 >

[0084] 正极集电体只要是导电材料即可。作为具体的正极集电体,例如可以举出选自镍、铬、铁、铜、银及钛中的 1 种以上的金属。优选的正极集电体是镍或不锈钢。作为正极集电体的形状,可以举出金属平板状、网状、多孔板状等。正极集电体优选为网或多孔板。

[0085] < 氧扩散膜 >

[0086] 氧扩散膜只要是多孔材料即可。作为具体的氧扩散膜,例如优选为聚四氟乙烯 (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、聚偏二氟乙烯、聚氯三氟乙烯、氯三氟乙烯·乙烯共聚物等氟树脂。

[0087] 此外氧扩散膜优选具有疏水性。

[0088] [使用了铝合金的负极]

[0089] 本实施方式中,所谓负极中所用的“铝合金”,如下所示,是指含有铝以外的微量的元素的高纯度的铝。铝合金中的镁的含量优选为 0.0001 重量%以上 8 重量%以下。而且,从铝合金的制作的容易度的观点考虑,铝合金中的镁含量优选为 1 重量%以上 8 重量%以下,更优选为 0.01 重量%以上 4 重量%以下,特别优选为 2 重量%以上 4 重量%以下。通

过使镁的含量在上述数值范围内,可以进一步抑制碱性水溶液中的负极的自放电(腐蚀)。

[0090] 铝合金优选满足以下的条件(A)和(B)中的1个以上。

[0091] 条件(A) 铝合金中的铁的含量为0.0001重量%以上0.03重量%以下,优选为0.0001重量%以上0.005重量%以下。这样,就可以进一步抑制碱性水溶液中的负极的自放电(腐蚀)。

[0092] 条件(B) 铝合金中的硅的含量为0.0001重量%以上0.02重量%以下,优选为0.0005重量%以上0.005重量%以下。这样,就可以进一步抑制碱性水溶液中的负极的自放电(腐蚀)。

[0093] 铝合金中所含的元素当中的除了Al、Mg、Si及Fe以外的其他各金属的含量分别相对于铝合金整体优选为0.005重量%以下,更优选为0.002重量%以下,特别优选为0.001重量%以下。这样,就可以进一步抑制碱性水溶液中的负极的自放电(腐蚀)。而且,所谓“除了Al、Mg、Si及Fe以外的其他各金属”,例如为Cu、Ti、Mn、Ga、Ni、V或Zn等。

[0094] 铝合金中所含的元素当中的除了Al及Mg以外的其他金属的合计量相对于铝合金整体优选为0.1重量%以下,更优选为0.02重量%以下,特别优选为0.015重量%以下。这样,就可以进一步抑制碱性水溶液中的负极的自放电(腐蚀)。而且,所谓“除了Al及Mg以外的其他金属”,例如为Si、Fe、Cu、Ti、Mn、Ga、Ni、V或Zn。

[0095] 铝合金中的铜的含量优选为0.002重量%以下。这样,就可以进一步抑制碱性水溶液中的负极的自放电(腐蚀)。

[0096] 铝合金可以在其合金基体中含有金属间化合物。所谓金属间化合物,例如为 Al_3Mg 、 Mg_2Si 、Al-Fe系合金等。在铝合金的表面中观察到的金属间化合物的粒子当中,粒子尺寸(粒子的截面积)小于 $100\mu\text{m}^2$ 的粒子的密度优选为1000个/ mm^2 以下,更优选为500个/ mm^2 以下。粒子尺寸为 $100\mu\text{m}^2$ 以上的粗大的粒子的密度优选为10个/ mm^2 以下。而且,“粒子的密度”是存在于铝合金表面的单位面积内的金属间化合物粒子的个数。粒子的密度只要利用借助光学显微镜的铝表面的观察来测定即可。

[0097] 如果粒子尺寸小于 $100\mu\text{m}^2$ 的化合物的粒子密度为1000个/ mm^2 以下,则铝合金的抗腐蚀性进一步提高。如果粒子尺寸为 $100\mu\text{m}^2$ 以上的粗大的粒子的密度为10个/ mm^2 以下,则可以进一步抑制碱性水溶液中的负极的自放电(腐蚀)。

[0098] 另外,在铝合金的单位面积中所占的金属间化合物粒子的面积的比优选为0.005以下,更优选为0.002以下,进一步优选为0.001以下。该面积比表示将在铝合金表面的每单位面积中观测到的各个金属间化合物粒子的尺寸(截面积)相加得到的面积在铝合金的每单位面积中所占的比例。如果该面积比在上限以下,则铝合金的抗腐蚀性进一步提高。

[0099] 在包含铝合金的负极处,优选连接用于导出电流的引线。通过连接引线,可以有效地从负极中导出放电电流。

[0100] (铝合金的制造方法)

[0101] 上述的铝合金的制造方法中,例如将高纯度铝(纯度:99.999重量%以上)在约 $680\sim 800^\circ\text{C}$ 下熔融。向熔融铝中插入给定量的镁(纯度:99.99重量%以上)而得到合金熔液。通过进行除去合金熔液中所含的氢气或非金属夹杂物而使之洁净的处理(例如合金熔液的真空处理),就可以得到铝合金。真空处理通常在大约 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 下以大约1~10小时、真空度0.1~100Pa的条件来进行。作为使合金洁净的处理,也可以利用向合金熔液

中吹入熔剂 (flux)、惰性气体或氯气的处理。对于利用真空处理等变得洁净的合金熔液通常在铸模中加以铸造,制成铸锭。作为铸模,使用加热到 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 的铁制铸模或石墨制铸模。利用向这些铸模中流入 $680 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 的合金熔液的方法来进行铸造。

[0102] 然后,对铸锭进行固溶处理。固溶处理中,将铸锭从室温起以大约 $50^{\circ}\text{C} / \text{小时}$ 的速度升温到大约 430°C 后保持大约 10 小时。接下来,将铸锭以大约 $50^{\circ}\text{C} / \text{小时}$ 的速度升温到大约 500°C 后保持大约 10 小时。接下来,将铸锭从大约 500°C 以大约 $300^{\circ}\text{C} / \text{小时}$ 的速度冷却到大约 200°C 。

[0103] 可以将固溶处理后的铸锭原样不变地进行切削加工而制成电池构件来利用。也可以通过对铸锭实施轧制加工或挤出加工、锻造加工等,由铸锭形成板材或型材。包含铝合金的板材或型材易于作为电池构件来利用,具有 0.2% 的高耐力。

[0104] 在铸锭的轧制加工中,例如进行热轧和冷轧,将铸锭加工为板材。热轧例如是将铸锭加热到 $350 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 的同时,在 1 道次加工率为 $2 \sim 20\%$ 的条件下,反复进行至铸锭的厚度达到目标厚度为止。

[0105] 通常,在热轧后、冷轧前进行铸锭的退火处理 (annealing treatment)。退火处理中,例如既可以将热轧后的板材加热到温度 $350 \sim 450^{\circ}\text{C}$,升温后立即自然冷却,也可以将加热后的板材保持 $1 \sim 5$ 小时左右后自然冷却。利用该处理使材料软化,可以获得处于适于冷轧的状态的铸锭。

[0106] 冷轧例如是将铸锭的温度调整为小于铝合金的重结晶温度的温度,在 1 道次加工率 $1 \sim 10\%$ 的条件下,反复进行至铸锭的厚度达到目标厚度为止。而且,所谓小于铝合金的重结晶温度的温度,通常是室温到 80°C 以下。包含利用冷轧得到的铝合金的板材薄且具有 $150\text{N}/\text{mm}^2$ 以上的 0.2% 耐力。

[0107] [氧选择性透过膜]

[0108] 优选在空气导入口中安装氧选择性透过膜。在将碱性水溶液用于电解液中的空气电池中,空气中的二氧化碳从空气导入口与氧一起浸入,引起正极催化剂的堵塞或碱性水溶液的中和,从而引起空气电池的特性降低。

[0109] 通过安装氧选择性透过膜,可以抑制二氧化碳的浸入,因此可以解决这些问题。

[0110] 所述含有溶解氧的电解液相对于氧选择性透过膜的表面的接触角优选为 90° 以上。通过将接触角设为 90° 以上,可以减少从氧选择性透过膜的漏液。

[0111] 作为显示出 90° 以上的接触角的氧选择性透过膜,例如可以举出市售的硅酮膜。

[0112] 从进一步防止从氧导入口的漏液的观点考虑,上述接触角优选为 150° 以上。通过将接触角设为 150° 以上,可以进一步减少从氧选择性透过膜的漏液。

[0113] 另外,作为氧选择性透过膜,可以举出上述的硅酮膜、或包含具有 1 个以上的芳香族基的炔的聚合物的膜。通过使用这些膜,容易选择性地从空气中除去二氧化碳,仅将氧向正极供给。

[0114] 如果从空气中选择性地除去二氧化碳,例如可以防止由作为电解液中的电解质的 KOH 与二氧化碳的反应造成的碳酸氢钾 (KHCO_3) 或碳酸钾 (K_2CO_3) 的生成。由此,可以抑制电池性能降低。

[0115] 另外,如果从空气中选择性地除去二氧化碳,则可以防止碳酸氢钾 (KHCO_3) 或碳酸钾 (K_2CO_3) 在正极催化剂表面析出。由此,可以抑制电池性能降低。

[0116] 上述炔的聚合物膜中所含的芳香族基优选为选自苯基、取代苯基、萘基、蒽基、茈萘基、吡啶基、吡咯基、噻吩基及呋喃基中的基团、或者将基团的氢原子的一部分被取代了的取代芳香族基。如果芳香族基是上述的基团的任意一种,则氧/二氧化碳选择透过性就会进一步提高。另外,芳香族基更优选为苯基或取代苯基。

[0117] 氧选择性透过膜的氧选择性系数(PO_2) 优选为 $400 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ (= 400Barrer) 以上。

[0118] 通过将 PO_2 设为 $400 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 以上,氧就容易透过选择透过膜。

[0119] 作为显示出此种氧选择性系数的氧选择性透过膜,例如可以举出市售的硅酮膜。而且, PO_2 是使用氧/氮气的体积比为 20/80(v/v) 的气体,使用气体透过率测定装置(GTR Tec 公司制、GTR-30X),在 23℃、湿度 60% 下测定的值。

[0120] PO_2/PCO_2 优选为 0.15 以上。如果是此种氧选择性透过膜,则容易抑制二氧化碳的透过。

[0121] 作为显示出此种氧/二氧化碳选择透过性的氧选择性透过膜,例如可以举出市售的硅酮膜。而且, PCO_2 是使用纯二氧化碳的气体,使用气体透过率测定装置(GTR Tec 公司制、GTR-30X),在 23℃、湿度 60% 下测定的值。

[0122] [实施例]

[0123] 以下,给出实施例而对本发明进行更具体的说明,然而本发明并不受这些例子限定。

[0124] (具有正极催化剂的正极的制作)

[0125] 将含有作为导电剂的乙炔黑、作为促进氧的还原的正极催化剂的二氧化锰、作为粘结剂的粉末状 PTFE 的混合物成形,形成正极材料。将混合物中的乙炔黑:二氧化锰:PTFE 的重量比调整为 10:10:1。正极材料的尺寸为纵 40mm×横 40mm×厚 0.3mm。将该正极材料如图 1(A) 所示地切割。另外,在不锈钢网制的放电用的正极集电体 4(纵 50mm×横 50mm×厚 0.1mm、图 1(B)) 的端部连接上外部连接用的镍带端子 8(纵 50mm×横 3mm×厚 0.2mm)(图 2)。此后,将图 1(A) 的正极材料 2 与图 2 的正极集电体 4 的表面抵接,得到正极 113a(图 3)。

[0126] (氧扩散膜在正极上的安装)

[0127] 在上述的正极 113a 的正极材料 2 的表面,载放作为氧扩散膜的疏水性 PTFE 薄片 6(纵 50mm×横 50mm×厚 0.1mm、图 1(C)) 并压接。这样,就得到安装有氧扩散膜的正极 113b(图 4)。另外,如图 4 所示,在正极 113b 的 6 个部位开设了 $\phi 4.5\text{mm}$ 的孔。

[0128] (氧选择性透过膜在带有氧扩散膜的正极 113b 上的安装)

[0129] 在带有氧扩散膜的正极 113b 的氧扩散膜的表面,贴附作为氧选择性透过膜的硅酮膜,得到带有氧选择性透过膜的正极 113。在所贴附的硅酮膜的 6 个部位(与图 4 相同的部位)开设了 $\phi 4.5\text{mm}$ 的孔。作为硅酮膜,使用了 As One 公司制的 Silicon film(产品名)。电解液相对于硅酮膜的接触角为 105° 。硅酮膜的尺寸为纵 50mm×横 50mm×厚 0.1mm。

[0130] (铝合金板的制作)

[0131] 如下所示地制造出下述的样品 1~11 的铝合金板。即,作为加工前的铝合金板,准备了纵(l)×横(w)×厚(t)的长方形的板。不使该加工前的铝合金板的横向宽度(w)

变化地在厚度(t)方向轧制,制造出作为空气电池的负极构件的各铝合金板。

[0132] 另外,铝合金板的物性测定利用以下的方法进行。

[0133] (铝合金板的成分分析)

[0134] 使用发光分光分析装置(型号:ARL-4460、赛默飞世尔科技公司制),测定出铝合金板中的Mg、Si、Fe、Cu、Ti、Mn、Ga、Ni、V、Zn的含量。

[0135] (轧制的加工率)

[0136] 根据作为加工前的铝合金板的横向宽度w与厚度t的积的截面积(S_0)、和作为加工后的铝合金板的横向宽度w与厚度t的积的截面积(S),利用下式(1)算出。

[0137] 加工率(%) = $(S_0 - S) / S_0 \times 100$ (1)

[0138] (铝合金中的金属间化合物的粒子尺寸、粒子密度、占有面积)

[0139] 对铝合金的表面进行镜面磨削后,将铝合金在液温为20℃的1重量%氢氧化钠水溶液中浸渍60秒而蚀刻,进行水洗。用光学显微镜拍摄水洗后的铝合金的表面。根据使用光学显微镜以放大倍率200倍拍摄到的铝合金表面的照片,求出金属间化合物粒子的粒子尺寸、粒子密度(每单位面积的个数)及占有面积。而且,没有对在光学显微镜照片中的难以观察的截面积小于 $0.1 \mu\text{m}^2$ 的粒子进行计数。

[0140] (铝合金的强度(0.2%耐力))

[0141] 使用INSTRON 8802,基于0.2%偏置法测定出包含铝合金的JIS5号试验片的强度。将测定时的试验速度设为20mm/分钟。

[0142] (铝合金的抗腐蚀性)

[0143] 将试验片(纵40mm×横40mm×厚0.5mm)浸渍于硫酸(浓度1mol/L、温度80℃)中。浸渍后,经过2小时、8小时、24小时后,测定从试验片中溶出的Al、Mg。对溶出的Al、Mg利用电感耦合等离子体发光分光分析(ICP-AES)进行了定量。

[0144] (铝合金样品1的制造)

[0145] 将高纯度铝(纯度:99.999重量%以上)在750℃下熔融,得到铝熔液。然后,将铝熔液在温度750℃、2小时、真空度50Pa的条件下保持而洁净化。将清洗后的铝熔液用150℃的铸铁铸模(22mm×150mm×200mm)铸造,得到铸锭。

[0146] 然后,在下面的条件下对铸锭进行固溶处理。将铸锭从室温(25℃)以50℃/小时的速度升温到430℃,在430℃下保持10小时。接下来,将铸锭以50℃/小时的速度升温到500℃,在500℃下保持10小时。其后,将铸锭从500℃以300℃/小时的速度冷却到200℃。

[0147] 对实施以上的固溶处理后的铸锭的两面进行2mm端面铣削加工后,进行热轧而得到铝板。热轧是在将铸锭加热至350℃到450℃的气氛的同时,使铸锭的厚度从18mm变为3mm为止以83%的加工率进行。然后,将热轧后的铸锭(铝板)加热到温度370℃,升温后保持1小时,利用自然冷却的方法,进行了退火处理。然后,将铝板冷轧而得到轧制板。冷轧是在将铝板的温度调整为50℃以下的同时使铝板的厚度从3mm变为1mm为止以67%的加工率进行。将所得的轧制板称作样品1。

[0148] 将样品1中所含的成分的测定结果表示于表1中。

[0149] (铝合金样品2的制造)

[0150] 将高纯度铝(纯度:99.999重量%以上)在750℃下熔融,向该熔融铝中混合镁

(纯度 :99.99 重量%以上),得到 Mg 含量为 2.5 重量%的铝合金的熔液。然后,将该合金熔液在温度 750℃下、2 小时、真空度 50Pa 的条件下保持而洁净化。利用 150℃的铸铁铸模 (22mm×150mm×200mm) 铸造合金熔液,得到铸锭。

[0151] 然后,在下面的条件下对铸锭进行固溶处理。将铸锭从室温 (25℃) 以 50℃ / 小时的速度升温到 430℃,在 430℃下保持 10 小时。接下来,以 50℃ / 小时的速度升温到 500℃,在 500℃下保持 10 小时。其后,将铸锭从 500℃以 300℃ / 小时的速度冷却到 200℃。

[0152] 对进行了固溶处理后的铸锭的两面进行 2mm 端面铣削加工后,进行热轧而得到铝合金板。热轧是在将铸锭加热到 350℃~450℃的同时,使铸锭的厚度从 18mm 变为 3mm 为止以 83%的加工率进行。然后,将热轧后的铸锭 (铝合金板) 加热到温度 370℃,升温后保持 1 小时,利用自然冷却的方法,进行了退火处理。然后,将铝合金板冷轧而得到轧制板。冷轧是在将铝板的温度调整为 50℃以下的同时使铝合金板的厚度从 3mm 变为 1mm 为止以 67%的加工率进行。将所得的轧制板称作样品 2。

[0153] 将样品 2 中所含的成分的测定结果表示于表 1 中。

[0154] (铝合金 样品 3 的制造)

[0155] 除了以使铝合金中的 Mg 的含量达到 3.8 重量%的方式混合以外,进行与样品 2 相同的操作,制造出样品 3。

[0156] 将样品 3 中所含的成分的测定结果表示于表 1 中。

[0157] (铝合金 样品 4 的制造)

[0158] 除了以使铝合金中的 Mg 的含量达到 5.0 重量%的方式混合以外,进行与样品 2 相同的操作,制造出样品 4。

[0159] (铝合金 样品 5 的制造)

[0160] 除了以使铝合金中的 Mg 的含量达到 7.0 重量%的方式混合以外,进行与样品 2 相同的操作,制造出样品 5。

[0161] (铝合金 样品 6 的制造)

[0162] 除了以使铝合金中的 Mg 的含量达到 10.0 重量%的方式混合以外,进行与样品 2 相同的操作,制造出样品 6。

[0163] (铝合金 样品 7 的制造)

[0164] 除了以使铝合金中的 Mg 的含量达到 12.0 重量%的方式混合以外,进行与样品 2 相同的操作,制造出样品 7。

[0165] (铝合金 样品 8 的制造)

[0166] 除了取代高纯度铝 (纯度 :99.999 重量%) 而使用了铝 (纯度 :99.8 重量%) 以外,进行与样品 1 相同的操作,制造出样品 8。

[0167] 将样品 8 中所含的成分的测定结果表示于表 1 中。

[0168] (铝合金 样品 9 的制造)

[0169] 除了取代高纯度铝 (纯度 :99.999 重量%) 而使用了铝 (纯度 :99.8 重量%) 以外,进行与样品 2 相同的操作,制造出样品 9。

[0170] 将样品 9 中所含的成分的测定结果表示于表 1 中。

[0171] (铝合金 样品 10 的制造)

[0172] 取代高纯度铝 (纯度 :99.999 重量%) 而使用铝 (纯度 :99.8 重量%),在熔融铝

中混合 Mg, 将铝合金中的 Mg 的含量调整为 3.7 重量%, 除此以外, 进行与样品 2 相同的操作, 制造出样品 10。

[0173] 将样品 10 中所含的成分的测定结果表示于表 1 中。

[0174] (铝合金 样品 11 的制造)

[0175] 取代 Mg 而在熔融铝中混合 Cu (纯度 :99.99 重量%), 将铝合金中的 Cu 的含量调整为 0.5 重量%, 除此以外, 进行与样品 2 相同的操作, 制造出样品 11。

[0176] 将样品 11 中所含的成分的测定结果表示于表 1 中。

[0177] [表 1]

[0178]

	原料铝	化学成分 (wt%)										Al+Mg以外的 合计 (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	0.003	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

[0179] 表 1 中所示的含量当中,铝合金中的 Mg 的含量优选为 0.00001 重量%以上 8 重量%以下,更优选为 0.00001 重量%以上 4 重量%以下,进一步优选为 0.01 重量%以上 4

重量%以下。Si 的含量优选为 0.0001 重量%以上 0.05 重量%以下,更优选为 0.0001 重量%以上 0.01 重量%以下。Fe 的含量优选为 0.00005 重量%以上 0.1 重量%以下,更优选为 0.00005 重量%以上 0.005 重量%以下。Cu 的含量优选为 0.0001 重量%以上 0.5 重量%以下,更优选为 0.0001 重量%以上 0.005 重量%以下。Ti 的含量优选为 0.000001 重量%以上 0.01 重量%以下,更优选为 0.00001 重量%以上 0.001 重量%以下。Mn 的含量优选为 0.000001 重量%以上 0.03 重量%以下,更优选为 0.000001 重量%以上 0.001 重量%以下。Ga 的含量优选为 0.000001 重量%以上 0.03 重量%以下,更优选为 0.00001 重量%以上 0.001 重量%以下。Ni 的含量优选为 0.000001 重量%以上 0.03 重量%以下,更优选为 0.00001 重量%以上 0.001 重量%以下。V 的含量优选为 0.000001 重量%以上 0.03 重量%以下,更优选为 0.00001 重量%以上 0.001 重量%以下。Zn 的含量优选为 0.000001 重量%以上 0.03 重量%以下,更优选为 0.00001 重量%以上 0.005 重量%以下。

[0180] (电解液 1 的制备)

[0181] 将氢氧化钾与纯水混合,作为电解液 1,制备出 0.5M KOH 水溶液。

[0182] (电解液 2 的制备)

[0183] 将氢氧化钾与纯水混合,作为电解液 2,制备出 1.0M KOH 水溶液。

[0184] (电解液 3 的制备)

[0185] 将氢氧化钾与纯水混合,作为电解液 3,制备出 3.0M KOH 水溶液。

[0186] (电解液 4 的制备)

[0187] 将氢氧化钾与纯水混合,作为电解液 4,制备出 6.0M KOH 水溶液。

[0188] (电解液 5 的制备)

[0189] 将氢氧化钾与纯水混合,作为电解液 5,制备出 2.0M KOH 水溶液。

[0190] (电解液 6 的制备)

[0191] 将氢氧化钾与纯水混合,作为电解液 6,制备出 7.0M KOH 水溶液。

[0192] (阴离子交换膜的制作)

[0193] 在阴离子交换膜的制造中,首先,利用以下的方法合成出阴离子交换树脂的前驱体 1。

[0194] (阴离子交换树脂的前驱体 1 的制作)

[0195] 在氮气气氛下,将聚醚砜(Aldrich 公司制)54.06g 溶解在加热到 120℃ 的 1,1,2,2-四氯乙烷 1350ml 中。向该溶液中用 30 分钟以上慢慢地加入二甲氧基乙烷 597ml(6.76mol)与 1,1,2,2-四氯乙烷 540ml 的混合物,接下来加入亚硫酰氯 246ml(3.42mol)。

[0196] 再向上述溶液中加入含有氯化锌 18.79g(137.8mmol)的四氢呋喃的悬浊液 135ml 后,在 58~60℃下加热搅拌 5 天。这样就得到棕色溶液。

[0197] 将加热搅拌后的上述反应溶液(棕色溶液)冷却到室温后,注入到 6L 的甲醇中。将在甲醇中析出的灰色固体过滤(filter),用甲醇清洗 3 次过滤物,在减压下干燥一晚。将所得的固体(75.18g)溶解于二氯甲烷 900ml 中,将该溶液一边搅拌一边注入 6L 丙酮中。过滤在丙酮中析出的固体,用丙酮清洗过滤物,在减压下干燥,得到 60.13g 的灰色固体的阴离子交换树脂的前驱体 1。

[0198] (阴离子交换膜的前驱体 2)

[0199] 将 10g 的阴离子交换树脂的前驱体 1 溶解于二甲氧基乙酰胺 190g 中。将该溶液涂布在玻璃板上,在 50℃ 下干燥 24 小时。将该涂膜再在 80℃ 下真空干燥 1 小时。

[0200] 通过将玻璃板浸渍在蒸馏水中而从玻璃板中分离膜。通过将其在 80℃ 下真空干燥 24 小时,得到厚 30 μm 的阴离子交换膜的前驱体 2。

[0201] (阴离子交换膜 1)

[0202] 将阴离子交换膜的前驱体 2 裁割为 100mm $\times$ 100mm。将其在三甲胺的 45 重量%水溶液中浸渍 48 小时后,将从三甲胺水溶液中取出的前驱体 2 在 1M KOH 水溶液中浸渍 48 小时。其后,通过将从 KOH 水溶液中取出的膜在 100ml 蒸馏水中浸渍 24 小时而得到阴离子交换膜 1。

[0203] 该阴离子交换膜 1 的阴离子交换容量为 2.5 毫当量 /g。

[0204] (阴离子交换膜 2)

[0205] 作为阴离子交换膜 2,使用了作为苯乙烯-二乙烯基苯的共聚物系的膜的市售的 AHA(Astom 公司制)。

[0206] (铝空气电池的制作)

[0207] 按照以下的步骤,制造出将样品 1 ~ 11 作为负极使用了的铝空气电池,评价其性能。

[0208] (铝空气电池 1-1 的制造)

[0209] <铝空气电池用负极的制作>

[0210] 将利用轧制加工将厚度制成 1mm 的样品 1 的铝合金 100a 裁割为纵 30mm $\times$ 横 30mm(图 5(A)),将一面用酰亚胺胶带 100b 进行掩蔽(图 5(B))。去除掩蔽的一部分(为 ϕ 2mm 的 2 个部位),在该部分利用电阻焊机安装氯乙烯被覆铝引线 100c(纯度 99.5%、截面 ϕ 0.25mm $\times$ 长 100mm、电极电位 -1.45V)(图 5(C))。将焊接部的铝露出部用爱牢达(Araldite)(环氧树脂系粘接剂)掩蔽而得到负极 100。

[0211] <橡胶垫圈 112>

[0212] 如图 6 所示,准备开设有孔的厚 0.5mm 的橡胶垫圈 112。

[0213] <橡胶垫圈 114>

[0214] 如图 7 所示,准备开设有孔的厚 0.5mm 的橡胶垫圈 114。

[0215] <负极槽架>

[0216] 如图 8 所示,准备开设有孔的厚 10mm 的负极槽架 117。负极槽架 117 的材质为不锈钢(JIS 标准 SUS316)。

[0217] <负极盖>

[0218] 如图 13 所示,准备开设有孔的厚 2mm 的负极盖 130。负极盖 130 的材质为不锈钢(JIS 标准 SUS316)。

[0219] <阴离子交换膜>

[0220] 作为阴离子交换膜,使用阴离子交换膜 1。如图 10 所示,准备在 4 个角开设有 ϕ 4.5mm 的孔的阴离子交换膜 115。

[0221] <注液前电池 1 的组装>

[0222] 如图 11 所示,将负极槽架 117、橡胶垫圈 112、阴离子交换膜 115、橡胶垫圈 114、带有氧扩散膜的正极 113b、橡胶垫圈 112 及压入正极催化剂用的多孔板 111(正极盖)依次层

叠。将它们的四个角用绝缘性的螺钉（例如 PEEK（聚醚醚酮）制）固定，制成正极侧单元（层叠体 1a）（图 12(A)）。

[0223] 接下来，在翻过来的层叠体 1a（图 12(B)）的负极槽架 117 的表面，依次层叠带有引线的负极 100、橡胶垫圈 114、负极盖 130（图 13）。将该层叠体的四个角用绝缘性的螺钉固定，将负极引线及负极盖的间隙用爱牢达（环氧树脂系粘接剂）密封（seal）（图 14）。通过在密封了的层叠体 1b 上在 4 个部位安装带有密封塞的喷嘴 150，组装注液前电池 1（图 15(A) 及 15(B)）。

[0224] （注液前电池 2～11 的组装）

[0225] 除了在负极中使用样品 2 以外，与注液前电池 1 相同地组装注液前电池 2。除了在负极中使用样品 3 以外，与注液前电池 1 相同地组装注液前电池 3。除了在负极中使用样品 8 以外，与注液前电池 1 相同地组装注液前电池 8。除了在负极中使用样品 9 以外，与注液前电池 1 相同地组装注液前电池 9。除了在负极中使用样品 10 以外，与注液前电池 1 相同地组装注液前电池 10。除了在负极中使用样品 11 以外，与注液前电池 1 相同地组装注液前电池 11。

[0226] （注液前电池 21 的组装）

[0227] 除了取代带有氧扩散膜的正极 113b 而使用带有氧选择性透过膜的正极 113 来作为正极以外，与注液前电池 1 相同地组装注液前电池 21。

[0228] （注液前电池 22～31 的组装）

[0229] 除了在负极中使用样品 2～11 以外，与注液前电池 21 相同地组装注液前电池 22～31。

[0230] （注液前电池 41 的组装）

[0231] 除了将阴离子交换膜 1 替换为亲水性 PTFE 多孔膜以外，与注液前电池 1 相同地组装注液前电池 41。

[0232] （注液前电池 42～51 的组装）

[0233] 除了在负极中使用样品 2 以外，与注液前电池 41 相同地组装注液前电池 42。除了在负极中使用样品 3 以外，与注液前电池 41 相同地组装注液前电池 43。除了在负极中使用样品 8 以外，与注液前电池 41 相同地组装注液前电池 48。除了在负极中使用样品 9 以外，与注液前电池 41 相同地组装注液前电池 49。除了在负极中使用样品 10 以外，与注液前电池 41 相同地组装注液前电池 50。除了在负极中使用样品 11 以外，与注液前电池 41 相同地组装注液前电池 51。

[0234] （注液前电池 60～62 的组装）

[0235] 除了在阴离子交换膜中使用阴离子交换膜 2 以外，与注液前电池 1 相同地组装注液前电池 60、61 及 62。而且，在注液前电池 60、61 及 62 的负极中，分别使用样品 1、2 及 8。

[0236] （向注液前电池 1 中的电解液 1 的注液）

[0237] 向注液前电池 1 的负极侧注入电解液 1（0.5M KOH 水溶液），向正极侧注入电解液 1（0.5M KOH 水溶液），通过关闭喷嘴的密封塞而制作电池 1-1。

[0238] （向注液前电池 1 中的电解液 2 的注液）

[0239] 除了向正极侧注入电解液 2（1.0M KOH 水溶液）以外，与电池 1-1 相同地制作电池 1-2。

[0240] (向注液前电池 1 中的电解液 3 的注液)

[0241] 除了向正极侧注入电解液 3(3.0M KOH 水溶液)以外,与电池 1-1 相同地制作电池 1-3。

[0242] (向注液前电池 1 中的电解液 4 的注液)

[0243] 除了向正极侧注入电解液 4(6.0M KOH 水溶液)以外,与电池 1-1 相同地制作电池 1-4。

[0244] (向注液前电池 1 中的电解液 5 的注液)

[0245] 向注液前电池 1 的负极侧注入电解液 2(1.0M KOH 水溶液),向正极侧注入电解液 2(1.0M KOH 水溶液),制作电池 1-5。

[0246] (向注液前电池 1 中的电解液 6 的注液)

[0247] 除了向正极侧注入电解液 3(3.0M KOH 水溶液)以外,与电池 1-5 相同地制作电池 1-6。

[0248] (向注液前电池 1 中的电解液 7 的注液)

[0249] 除了向正极侧注入电解液 4(6.0M KOH 水溶液)以外,与电池 1-5 相同地制作电池 1-7。

[0250] (向注液前电池 1 中的电解液 8 的注液)

[0251] 向注液前电池 1 的负极侧注入电解液 3(3.0M KOH 水溶液),向正极侧注入电解液 3(3.0M KOH 水溶液),制作电池 1-8。

[0252] (向注液前电池 1 中的电解液 9 的注液)

[0253] 除了向正极侧注入电解液 4(6.0M KOH 水溶液)以外,与电池 1-8 相同地制作电池 1-9。

[0254] (向注液前电池 2 中的电解液 1~9 的注液)

[0255] 除了将注液前电池 1 改变为注液前电池 2 以外,与电池 1-1 相同地制作电池 2-1。除了将注液前电池 1 改变为注液前电池 2 以外,与电池 1-2 相同地制作电池 2-2。除了将注液前电池 1 改变为注液前电池 2 以外,与电池 1-3 相同地制作电池 2-3。除了将注液前电池 1 改变为注液前电池 2 以外,与电池 1-4 相同地制作电池 2-4。除了将注液前电池 1 改变为注液前电池 2 以外,与电池 1-5 相同地制作电池 2-5。除了将注液前电池 1 改变为注液前电池 2 以外,与电池 1-6 相同地制作电池 2-6。除了将注液前电池 1 改变为注液前电池 2 以外,与电池 1-7 相同地制作电池 2-7。除了将注液前电池 1 改变为注液前电池 2 以外,与电池 1-8 相同地制作电池 2-8。除了将注液前电池 1 改变为注液前电池 2 以外,与电池 1-9 相同地制作电池 2-9。

[0256] (向注液前电池 3 中的电解液的注液)

[0257] 向注液前电池 3 的负极侧注入电解液 2(1.0M KOH 水溶液),向正极侧注入电解液 3(3.0M KOH 水溶液),制作电池 3-6。

[0258] (向注液前电池 4 中的电解液的注液)

[0259] 向注液前电池 4 的负极侧注入电解液 2(1.0M KOH 水溶液),向正极侧注入电解液 3(3.0M KOH 水溶液),制作电池 4-6。

[0260] (向注液前电池 5 中的电解液的注液)

[0261] 向注液前电池 5 的负极侧注入电解液 2(1.0M KOH 水溶液),向正极侧注入电解液

3(3.0M KOH 水溶液),制作电池 5-6。

[0262] (向注液前电池 6 中的电解液的注液)

[0263] 向注液前电池 6 的负极侧注入电解液 2(1.0M KOH 水溶液),向正极侧注入电解液 3(3.0M KOH 水溶液),制作电池 6-6。

[0264] (向注液前电池 7 中的电解液的注液)

[0265] 向注液前电池 7 的负极侧注入电解液 2(1.0M KOH 水溶液),向正极侧注入电解液 3(3.0M KOH 水溶液),制作电池 7-6。

[0266] (向注液前电池 8 中的电解液的注液)

[0267] 除了将注液前电池 1 替换为注液前电池 8 以外,与电池 1-1 相同地制作电池 8-1。除了将注液前电池 1 替换为注液前电池 8 以外,与电池 1-2 相同地制作电池 8-2。除了将注液前电池 1 替换为注液前电池 8 以外,与电池 1-3 相同地制作电池 8-3。除了将注液前电池 1 替换为注液前电池 8 以外,与电池 1-4 相同地制作电池 8-4。除了将注液前电池 1 替换为注液前电池 8 以外,与电池 1-5 相同地制作电池 8-5。除了将注液前电池 1 替换为注液前电池 8 以外,与电池 1-6 相同地制作电池 8-6。除了将注液前电池 1 替换为注液前电池 8 以外,与电池 1-7 相同地制作电池 8-7。除了将注液前电池 1 替换为注液前电池 8 以外,与电池 1-8 相同地制作电池 8-8。除了将注液前电池 1 替换为注液前电池 8 以外,与电池 1-9 相同地制作电池 8-9。

[0268] (向注液前电池 9 中的电解液的注液)

[0269] 向注液前电池 9 的负极侧注入电解液 2(1.0M KOH 水溶液),向正极侧注入电解液 3(3.0M KOH 水溶液),制作电池 9-6。

[0270] (向注液前电池 10 中的电解液的注液)

[0271] 向注液前电池 10 的负极侧注入电解液 2(1.0M KOH 水溶液),向正极侧注入电解液 3(3.0M KOH 水溶液),制作电池 10-6。

[0272] (向注液前电池 11 中的电解液的注液)

[0273] 向注液前电池 11 的负极侧注入电解液 2(1.0M KOH 水溶液),向正极侧注入电解液 3(3.0M KOH 水溶液),制作电池 11-6。

[0274] (向注液前电池 22 中的电解液的注液)

[0275] 向注液前电池 22 的负极侧注入电解液 1(0.5M KOH 水溶液),向正极侧注入电解液 1(0.5M KOH 水溶液),制作电池 22-1。

[0276] (向注液前电池 22 中的电解液的注液)

[0277] 向注液前电池 22 的负极侧注入电解液 2(1.0M KOH 水溶液),向正极侧注入电解液 2(1.0M KOH 水溶液),制作电池 22-5。

[0278] (向注液前电池 22 中的电解液的注液)

[0279] 向注液前电池 22 的负极侧注入电解液 2(1.0M KOH 水溶液),向正极侧注入电解液 3(3.0M KOH 水溶液),制作电池 22-6。

[0280] (向注液前电池 22 中的电解液的注液)

[0281] 向注液前电池 22 的负极侧注入电解液 3(3.0M KOH 水溶液),向正极侧注入电解液 3(3.0M KOH 水溶液),制作电池 22-8。

[0282] (向注液前电池 42 中的电解液的注液)

[0283] 向注液前电池 42 的负极侧注入电解液 6 (7.0M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 6 (7.0M KOH 水溶液), 制作电池 42-11。

[0284] (向注液前电池 42 中的电解液的注液)

[0285] 向注液前电池 42 的负极侧注入电解液 1 (0.5M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 1 (0.5M KOH 水溶液), 制作电池 42-1。

[0286] (向注液前电池 42 中的电解液的注液)

[0287] 向注液前电池 42 的负极侧注入电解液 2 (1.0M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 2 (1.0M KOH 水溶液), 制作电池 42-5。

[0288] (向注液前电池 42 中的电解液的注液)

[0289] 向注液前电池 42 的负极侧注入电解液 3 (3.0M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 3 (3.0M KOH 水溶液), 制作电池 42-8。

[0290] (向注液前电池 61 中的电解液注液)

[0291] 向注液前电池 61 的负极侧注入电解液 6 (7.0M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 6 (7.0M KOH 水溶液), 制作电池 61-11。

[0292] (向注液前电池 61 中的电解液注液)

[0293] 向注液前电池 61 的负极侧注入电解液 5 (2.0M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 6 (7.0M KOH 水溶液), 制作电池 61-12。

[0294] (向注液前电池 61 中的电解液注液)

[0295] 向注液前电池 61 的负极侧注入电解液 2 (1.0M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 6 (7.0M KOH 水溶液), 制作电池 61-13。

[0296] (向注液前电池 61 中的电解液注液)

[0297] 向注液前电池 61 的负极侧注入电解液 1 (0.5M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 6 (7.0M KOH 水溶液), 制作电池 61-14。

[0298] (向注液前电池 61 中的电解液注液)

[0299] 向注液前电池 61 的负极侧注入电解液 5 (2M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 5 (2.0M KOH 水溶液), 制作电池 61-15。

[0300] (向注液前电池 61 中的电解液注液)

[0301] 向注液前电池 61 的负极侧注入电解液 2 (1M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 5 (2.0M KOH 水溶液), 制作电池 61-16。

[0302] (向注液前电池 61 中的电解液注液)

[0303] 向注液前电池 61 的负极侧注入电解液 1 (0.5M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 5 (2.0M KOH 水溶液), 制作电池 61-17。

[0304] (向注液前电池 61 中的电解液注液)

[0305] 向注液前电池 61 的负极侧注入电解液 2 (1M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 2 (1.0M KOH 水溶液), 制作电池 61-18。

[0306] (向注液前电池 61 中的电解液注液)

[0307] 向注液前电池 61 的负极侧注入电解液 1 (0.5M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 2 (1.0M KOH 水溶液), 制作电池 61-19。

[0308] (向注液前电池 62 中的电解液注液)

[0309] 向注液前电池 62 的负极侧注入电解液 6 (7.0M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 6 (7.0M KOH 水溶液), 制作电池 62-11。

[0310] (向注液前电池 62 中的电解液注液)

[0311] 向注液前电池 62 的负极侧注入电解液 5 (2.0M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 6 (7.0M KOH 水溶液), 制作电池 62-12。

[0312] (向注液前电池 62 中的电解液注液)

[0313] 向注液前电池 62 的负极侧注入电解液 2 (1.0M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 6 (7.0M KOH 水溶液), 制作电池 62-13。

[0314] (向注液前电池 62 中的电解液注液)

[0315] 向注液前电池 62 的负极侧注入电解液 1 (0.5M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 6 (7.0M KOH 水溶液), 制作电池 62-14。

[0316] (向注液前电池 62 中的电解液注液)

[0317] 向注液前电池 62 的负极侧注入电解液 5 (2M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 5 (2.0M KOH 水溶液), 制作电池 62-15。

[0318] (向注液前电池 62 中的电解液注液)

[0319] 向注液前电池 62 的负极侧注入电解液 2 (1M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 5 (2.0M KOH 水溶液), 制作电池 62-16。

[0320] (向注液前电池 62 中的电解液注液)

[0321] 向注液前电池 62 的负极侧注入电解液 1 (0.5M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 5 (2.0M KOH 水溶液), 制作电池 62-17。

[0322] (向注液前电池 62 中的电解液注液)

[0323] 向注液前电池 62 的负极侧注入电解液 2 (1M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 2 (1.0M KOH 水溶液), 制作电池 62-18。

[0324] (向注液前电池 62 中的电解液注液)

[0325] 向注液前电池 62 的负极侧注入电解液 1 (0.5M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 2 (1.0M KOH 水溶液), 制作电池 62-19。

[0326] (向注液前电池 60 中的电解液注液)

[0327] 向注液前电池 60 的负极侧注入电解液 2 (1.0M KOH 水溶液), 向正极侧注入电解液 2 (1.0M KOH 水溶液), 制作电池 60-11。

[0328] (空气电池性能评价)

[0329] < 放电试验 >

[0330] 将如上所述地制作的空气电池与充放电试验机 (东洋 System 公司制、产品名 TOSCAT-3000U) 连接, 将负极的铝中的电流密度维持在 $5\text{mA}/\text{cm}^2$, 进行恒电流放电 (CC 放电)。将终止电压设定为 0.5V。

[0331] (放电容量)

[0332] 将电池 61 的放电试验的测定结果表示于表 2 中。将电池 62 的放电试验的测定结果表示于表 3 中。而且, 表 2、3 中记载的所谓“电解液浓度”是电解液中的电解质 (KOH) 的浓度。

[0333] [表 2]

[0334]

表 2	电解液浓度		铝合金（样品 2）		
电池	正极催化剂	负极	电压 V	放电容量 mAh/g	能量 密度 mWh/g
61-11	7M	7M	1.65	1450	2393
61-12	7M	2M	1.53	2150	3290
61-13	7M	1M	1.42	2550	3621
61-14	7M	0.5M	1.20	2550	3060
61-15	2M	2M	1.45	2430	3524
61-16	2M	1M	1.40	2600	3640
61-18	1M	1M	1.30	2550	3315
61-19	1M	0.5M	1.07	2500	2675

[0335] [表 3]

[0336]

表 3	电解液浓度		铝合金（样品 8）		
电池	正极催化剂	负极	电压 V	放电容量 mAh/g	能量 密度 Wh/g
62-11	7M	7M	1.25	200	250
62-12	7M	2M	1.20	500	600
62-13	7M	1M	1.17	1200	1404
62-14	7M	0.5M	1.10	1600	1760
62-15	2M	2M	1.20	600	720
62-16	2M	1M	1.20	1200	1440
62-17	2M	0.5M	1.17	1740	2036
62-18	1M	1M	1.10	1230	1353
62-19	1M	0.5M	1.00	1900	1900

[0337] 从表 2 可知如下的结果。从电池 61-18 与电池 61-13 的比较可以清楚地看到,随着正极侧的电解液浓度的增加,在放电容量被大致维持的同时,放电电压提高。其结果是,电池的能量密度从 3315mWh/g(电池 61-18) 提高到 3621mWh/g(电池 61-13)。从电池 61-18 与电池 61-16 的比较可以清楚地看到,随着正极侧的电解液浓度的增加,在放电容量被大致维持的同时,放电电压提高。其结果是,电池的能量密度从 3315mWh/g(电池 61-18) 提高到 3640mWh/g(电池 61-16)。

[0338] 从表 3 可知如下的结果。从电池 62-18 与电池 62-19 的比较可以清楚地看到,随着负极侧的电解液浓度的降低,放电电压降低 0.1V,而放电容量却大幅度提高。其结果是,电池的能量密度从 1353mWh/g(电池 62-18) 提高到 1900mWh/g(电池 62-19)。从电池 62-18 与电池 62-13 的比较可以清楚地看到,随着正极侧的电解液浓度的增加,电池的能量密度从 1353mWh/g(电池 62-18) 提高到 1404mWh/g(电池 62-13)。从电池 62-18 与电池 62-16 的比较可以清楚地看到,随着正极侧的电解液浓度的增加,电池的能量密度从 1353mWh/g(电池 62-18) 提高到 1440mWh/g(电池 62-16)。

[0339] 像这样,在具备负极样品 2、(负极侧的) 电解液是电解液 2 (1.0M KOH 水溶液)、放电容量接近理论容量 (2980mAh/g) 的电池 61 中,因正极催化剂侧电解液的高浓度化,能量密度提高。另外,在具备负极样品 8、(正极侧的) 电解液是电解液 2 (1.0M KOH 水溶液)、放电容量为理论容量 (2980mAh/g) 的一半左右的电池 62 中,因负极侧电解液的低浓度化,能量密度提高。

[0340] (放电容量试验后的电解液分析)

[0341] 对电池 60-11 进行放电试验后,回收电解液,利用 ICP-AES 对电解液中的铝的浓度进行了定量。其结果是,正极催化剂侧的电解液中所含的铝的含量是负极侧的电解液中所含的铝的 1/4。该情况表明,通过具有阴离子交换膜,可以大幅度抑制因放电而在负极侧生成的负极放电产物向正极催化剂侧的移动量,可以抑制由负极放电产物造成的正极催化剂的污染 (中毒)。

[0342] (电池 42-11 的放电试验)

[0343] 除了取代阴离子交换膜而替换为亲水性 PTFE 多孔膜以外,与电池 61-11 相同地制作出电池 42-11。进行了电池 42-11 的放电试验。其结果是,电池 42-11 的放电容量与电池 61-11 几乎相同。但是,相对于电池 61-11 的 1.65V,电池 42-11 的放电电压降低为 1.60V。对此可以认为是因为,在电池 42-11 中,负极放电产物向正极催化剂移动,阻碍了正极催化剂中的氧的导入反应。另外,在电池 42-11 中,尝试了制作降低了负极侧的电解液浓度的电池。但是,此种电池中,正极侧的电解液浓度变得与负极侧的电解液浓度均一化,其结果是,无法使负极侧的电解液浓度低于正极侧的电解液浓度。这样,在与电池 42-11 相比降低了负极侧的电解液浓度的电池中,无法抑制铝负极的自腐蚀。在通常的多孔膜中,由于没有阴离子交换能力,因此电解质就会自由地移动。所以,在正极—负极间,无法设定电解液的浓度差,从而无法提高电池的能量密度。

[0344] (具有季铵盐基的高分子化合物)

[0345] 可以作为电解质使用的具有季铵盐基的高分子化合物是溶液状。所以,在空气电池中,具有季铵盐基的高分子化合物不是膜状。由此,无法使负极侧电解液浓度低于正极,从而无法抑制铝负极的自腐蚀。

[0346] 从以上的情况确认了:在具备阴离子交换膜的空气电池中,与不具备阴离子交换膜的空气电池相比,可以抑制铝负极的自腐蚀,此外,可以在正极催化剂侧与负极侧之间设定电解液浓度差,由此可以提高电池的能量密度。

[0347] 工业上的可利用性

[0348] 如上所述,涉及本发明的铝空气电池可以容易地抑制其负极的铝合金的自腐蚀,另外,可以容易地提高空气电池的能量密度。由此,涉及本发明的铝空气电池在工业上极为有用,例如有望作为电动车用动力源、(手提式) 电子设备用电源或氢发生源 (燃料电池) 而实用化。

[0349] 符号说明

[0350] 1...注液前的电池

[0351] 1a...层叠体 (正极侧单元)

[0352] 1b...密封了的层叠体

[0353] 100...负极

- [0354] 100a...铝合金
- [0355] 100b...酰亚胺胶带
- [0356] 100c...引线
- [0357] 2...含有正极催化剂的正极材料
- [0358] 4...正极集电体
- [0359] 6...氧扩散膜
- [0360] 8...镍带端子
- [0361] 109...空气导入口
- [0362] 111...正极盖
- [0363] 112...开孔橡胶垫圈
- [0364] 113...带有氧选择性透过膜的正极
- [0365] 113a...正极
- [0366] 113b...带有氧扩散膜的正极
- [0367] 114...开孔橡胶垫圈
- [0368] 115...阴离子交换膜
- [0369] 117...负极槽架
- [0370] 130...负极盖
- [0371] 150...带有密封塞的喷嘴
- [0372] 160a...正极侧的电解液
- [0373] 160b...负极侧的电解液

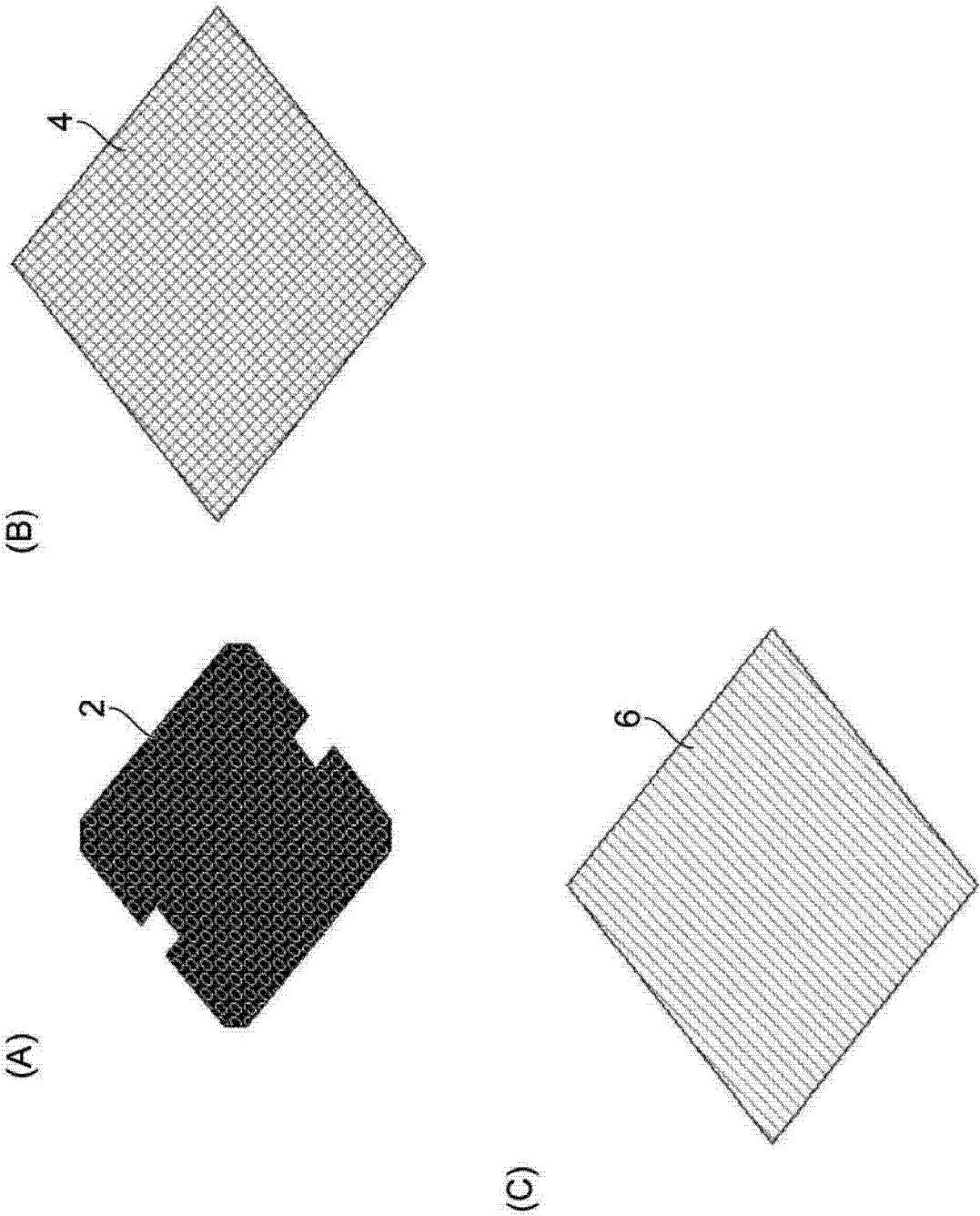


图 1

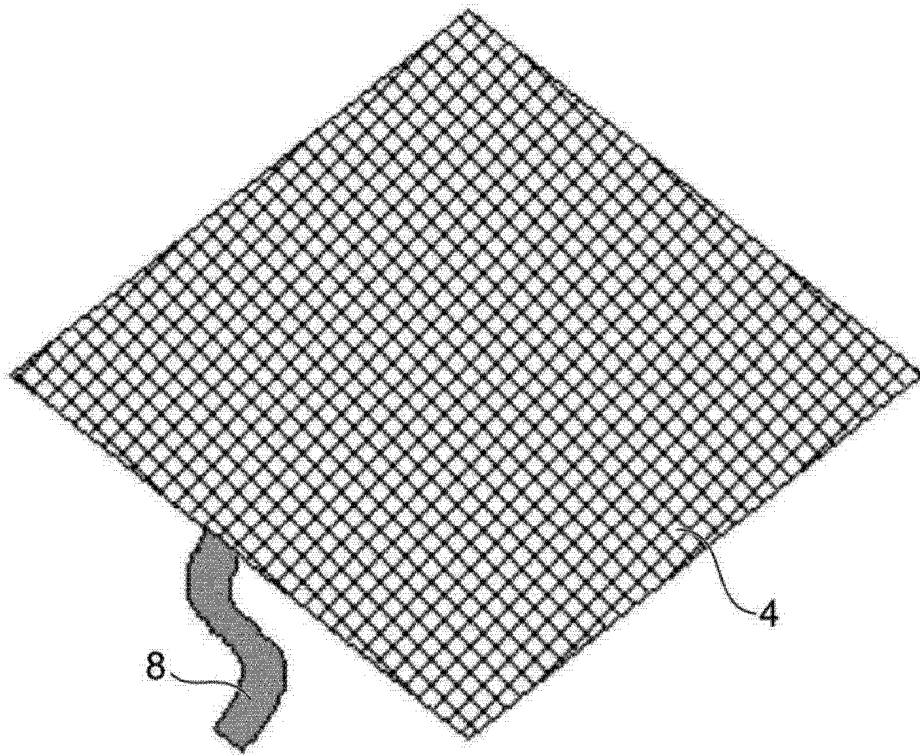


图 2

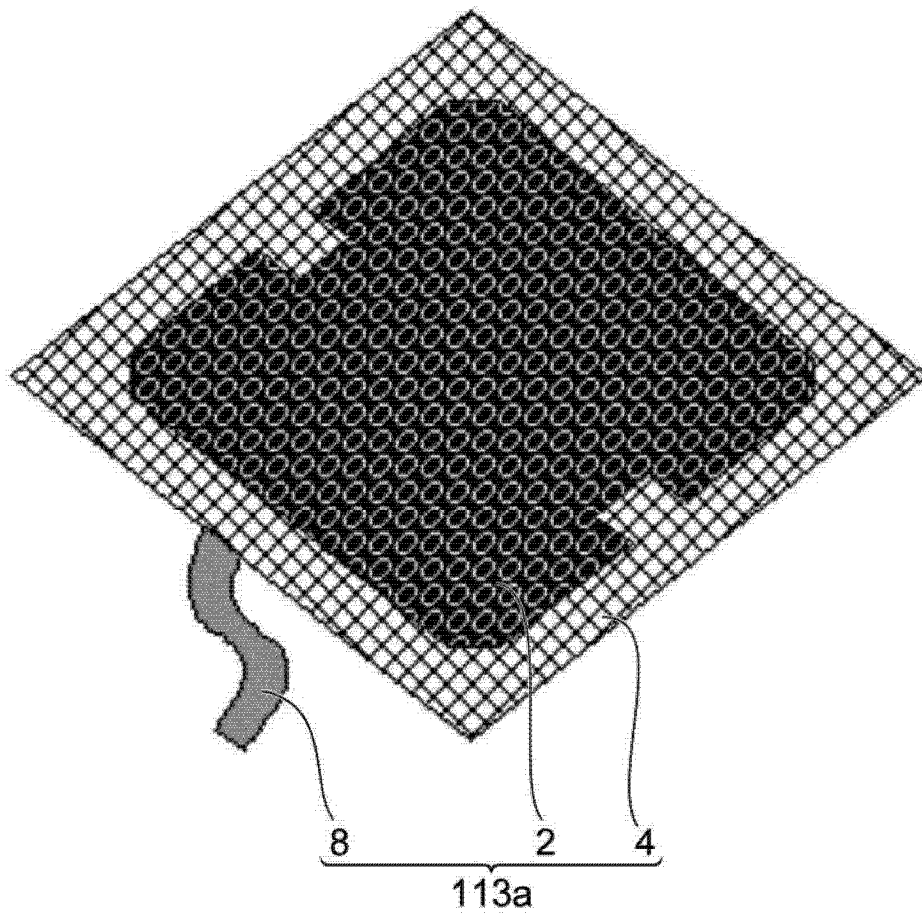


图 3

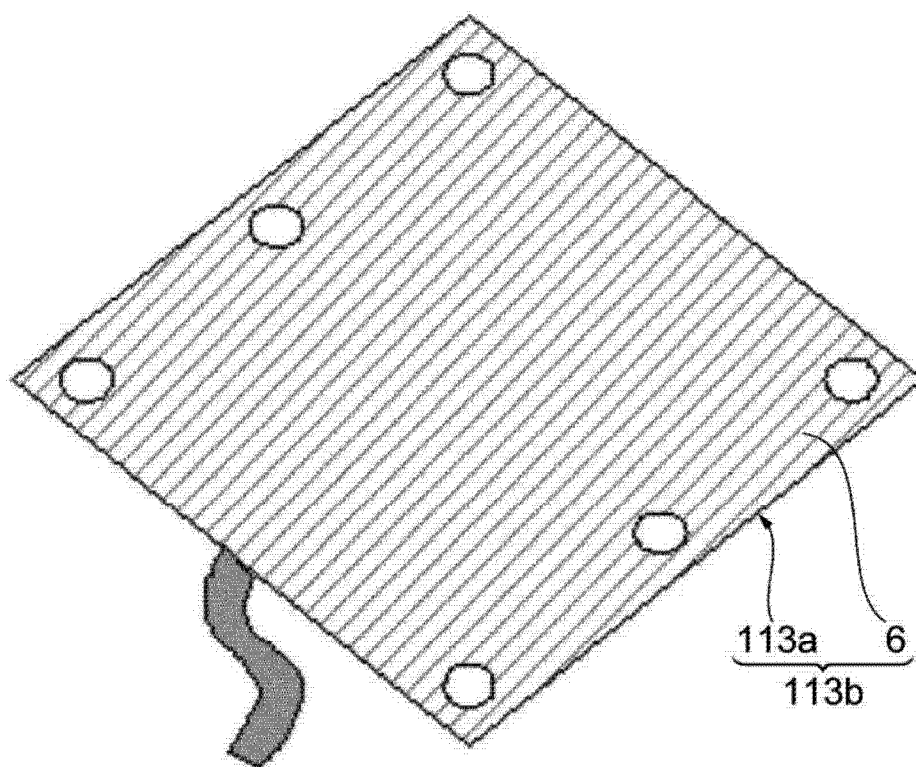


图 4

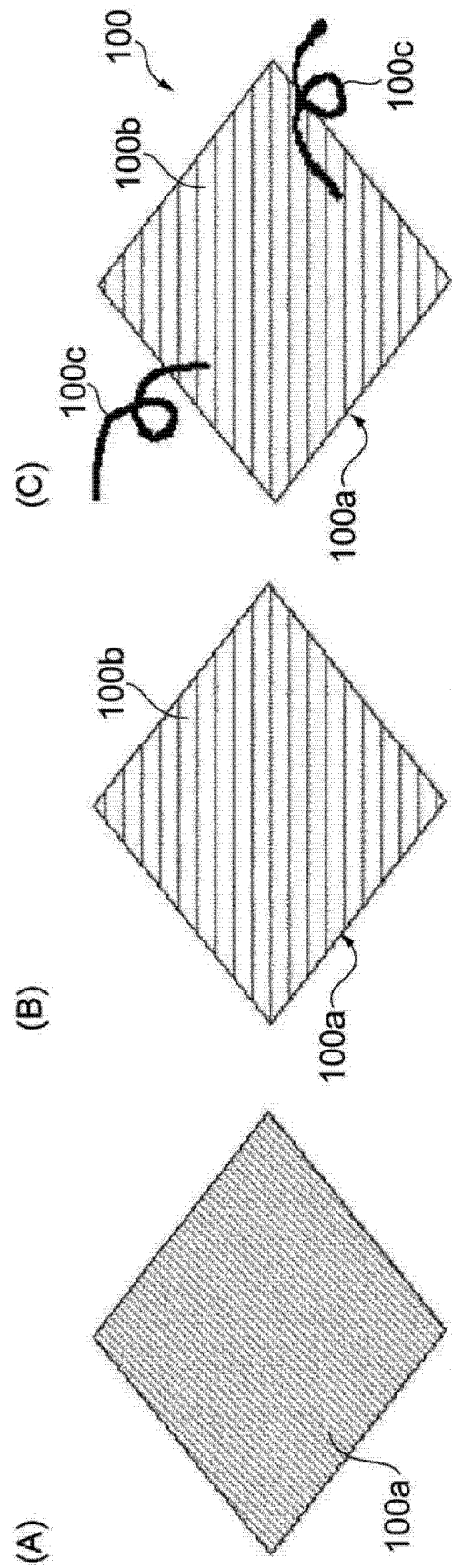


图 5

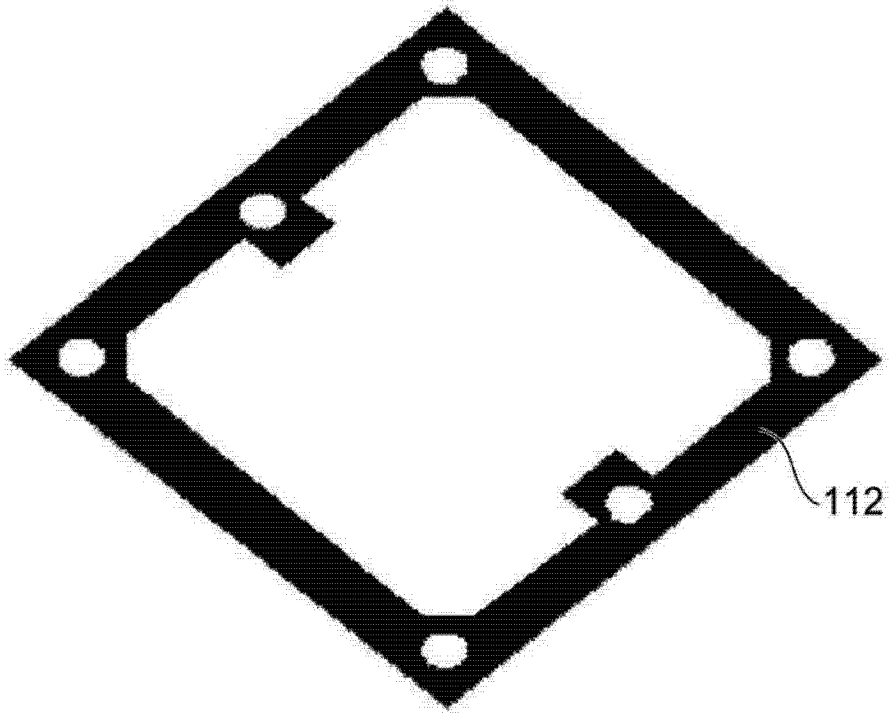


图 6

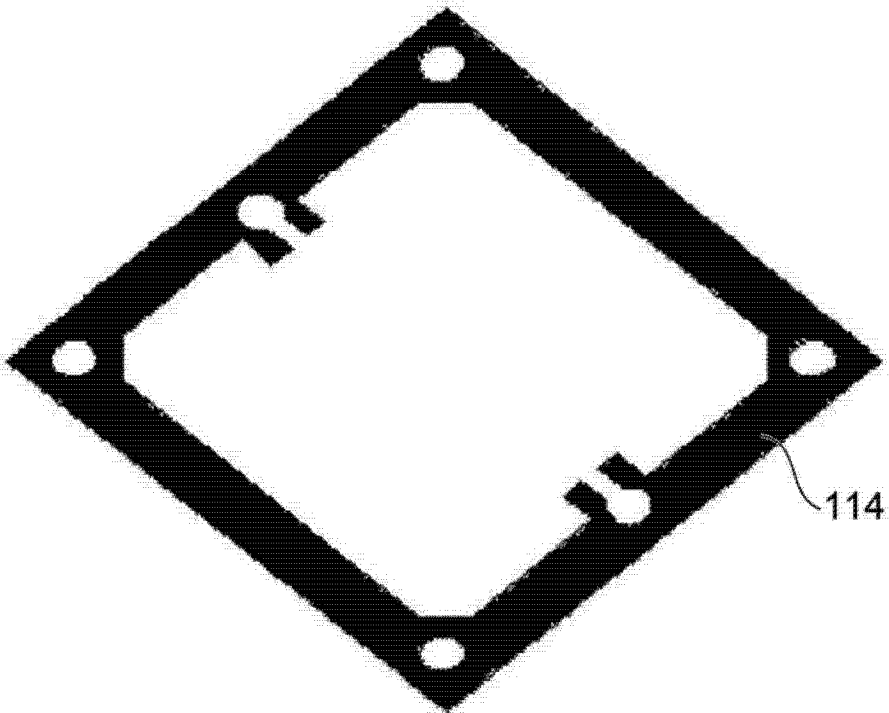


图 7

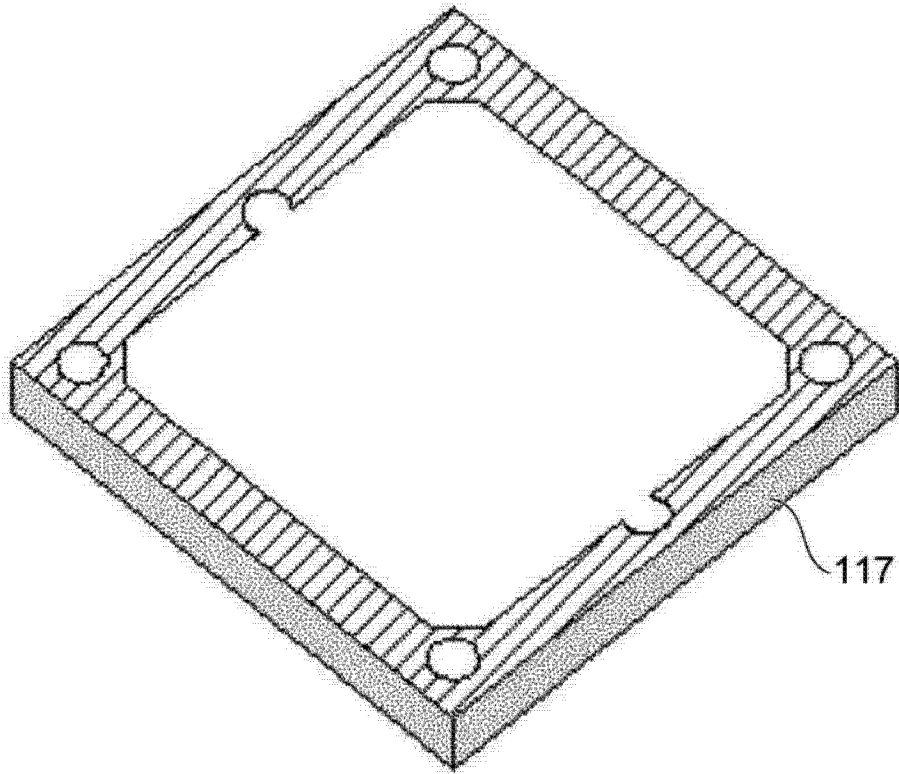


图 8

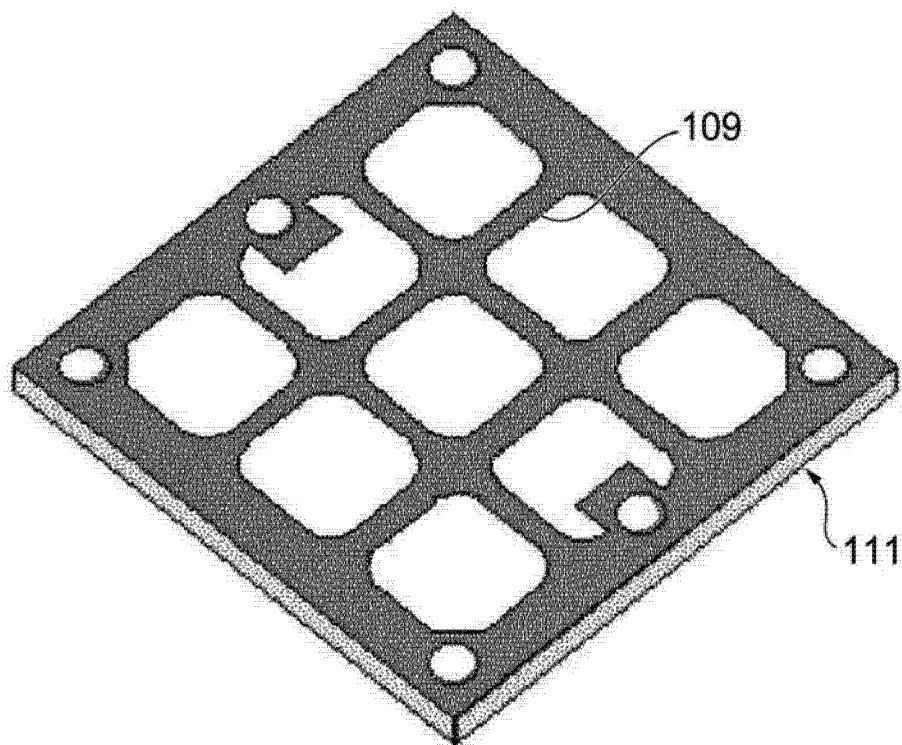


图 9

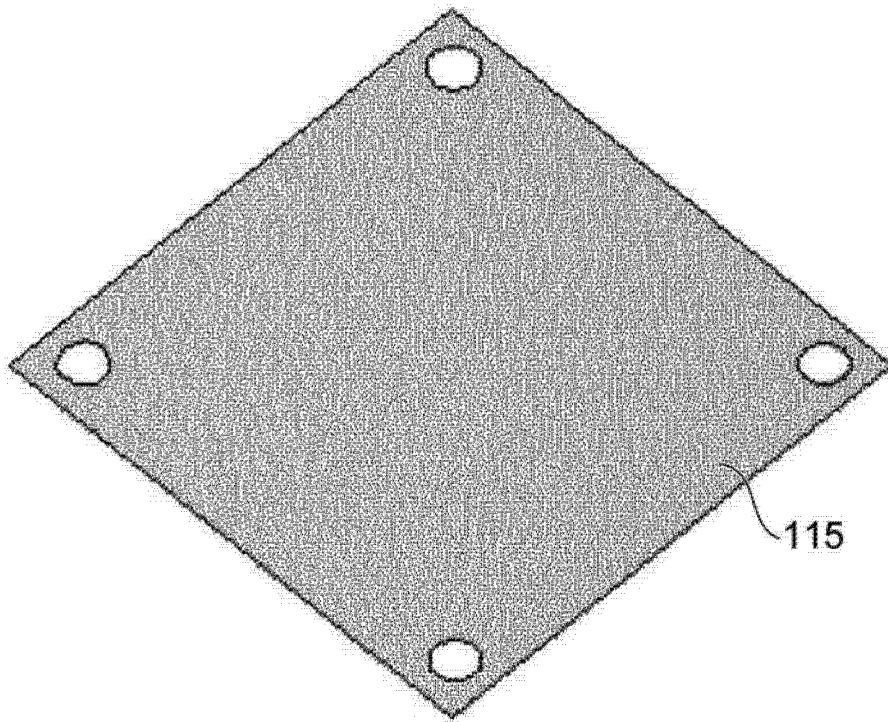


图 10

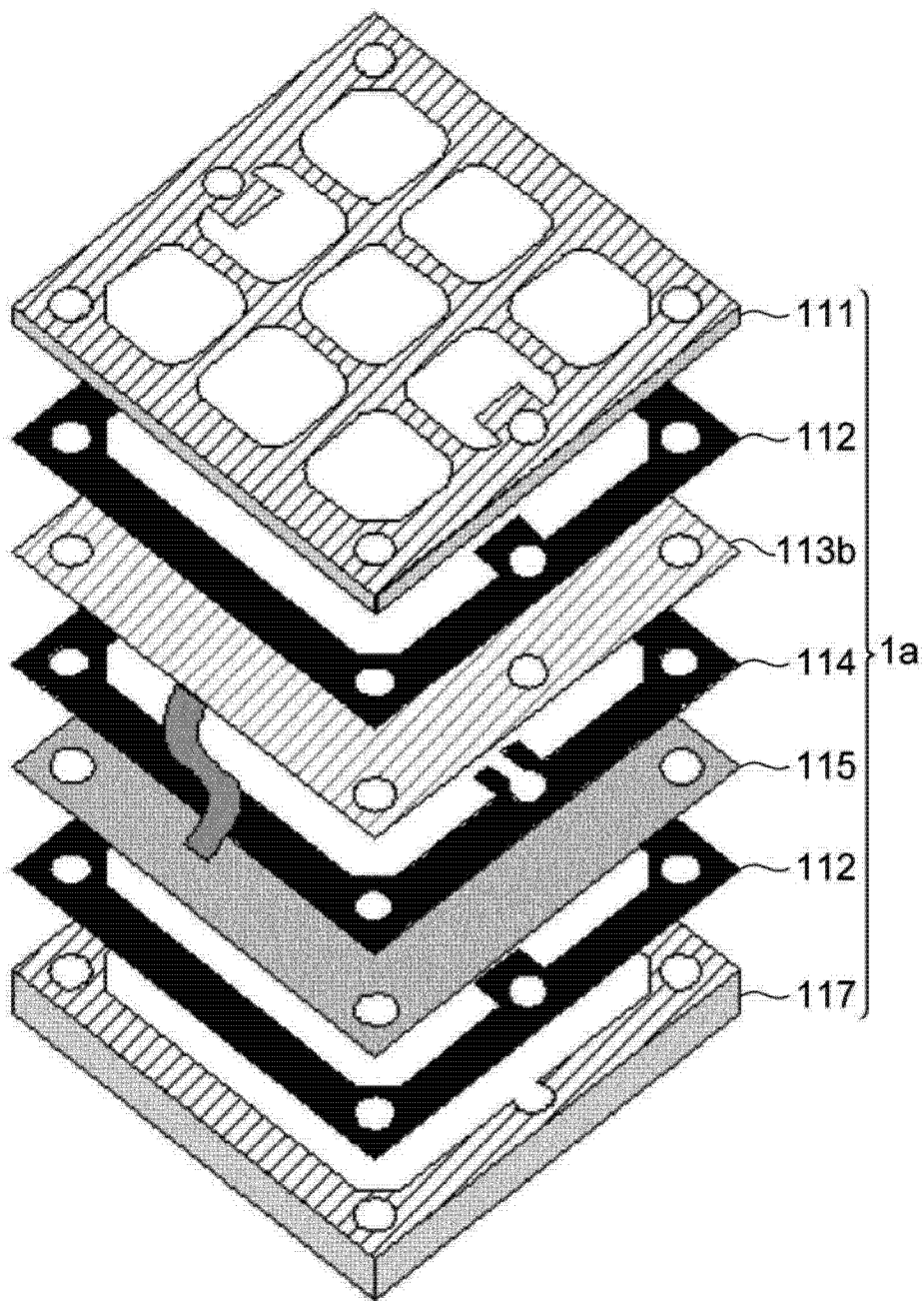


图 11

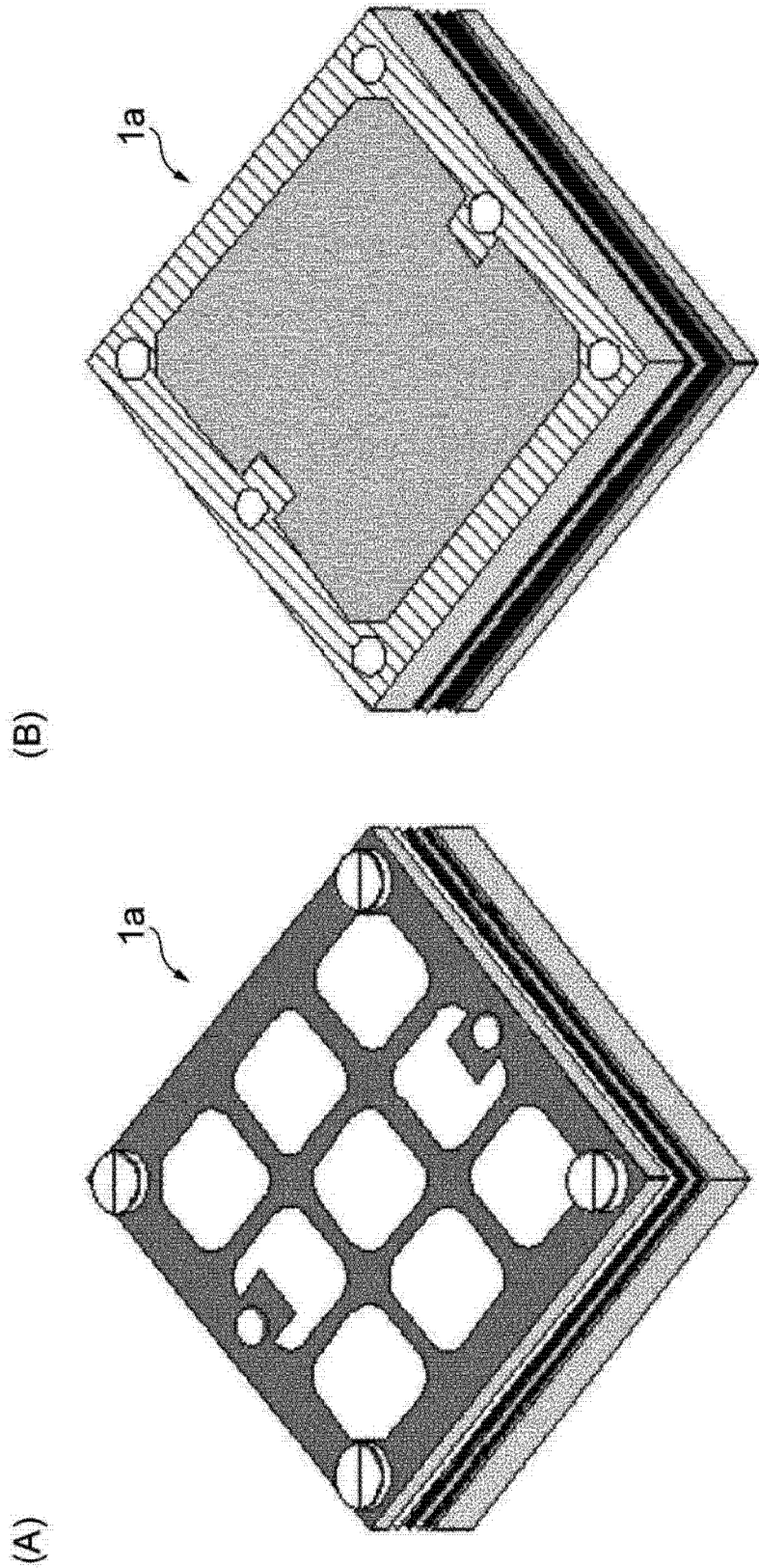


图 12

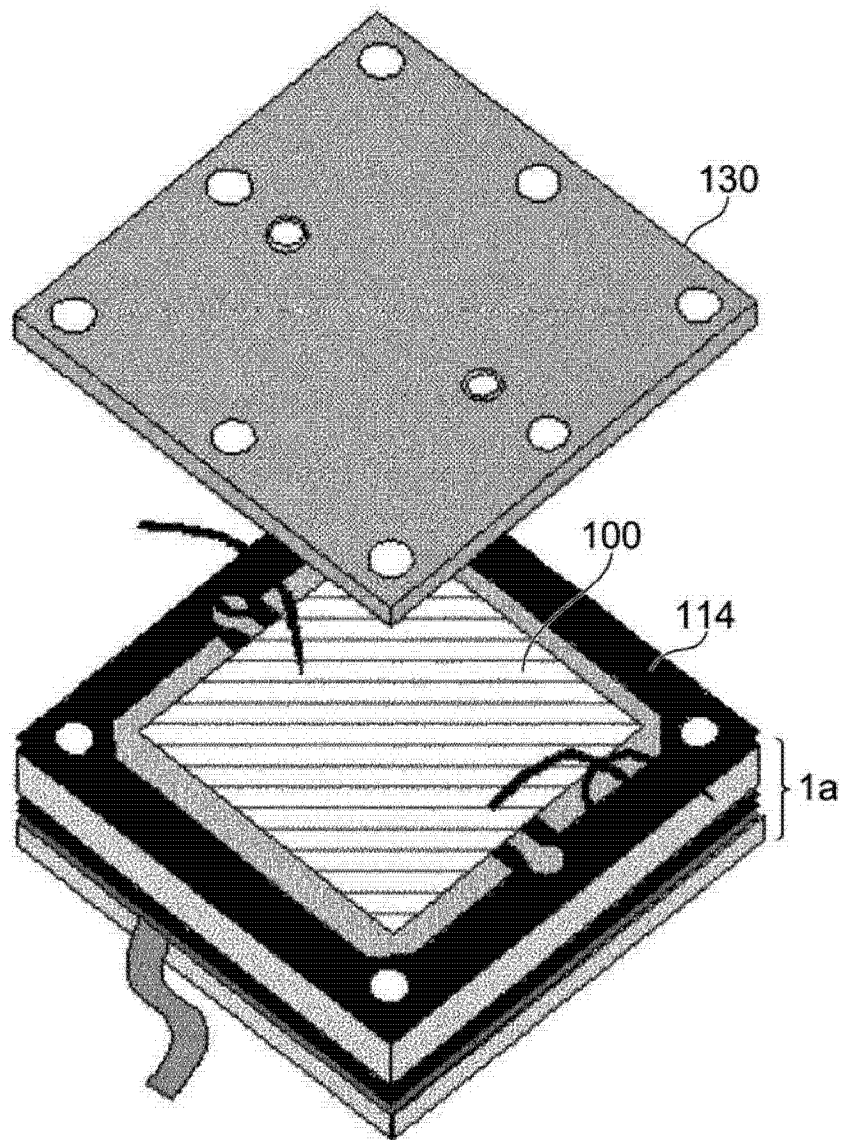


图 13

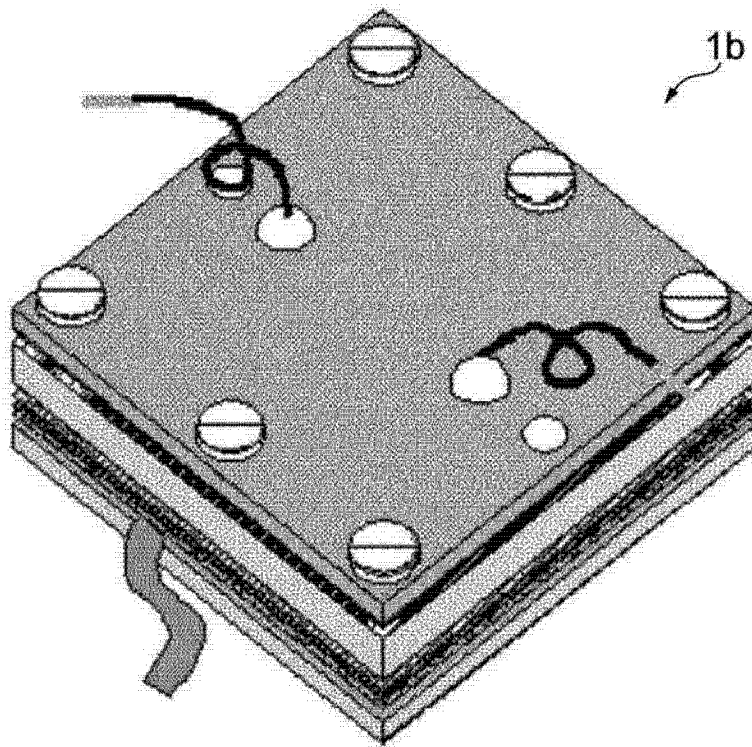


图 14

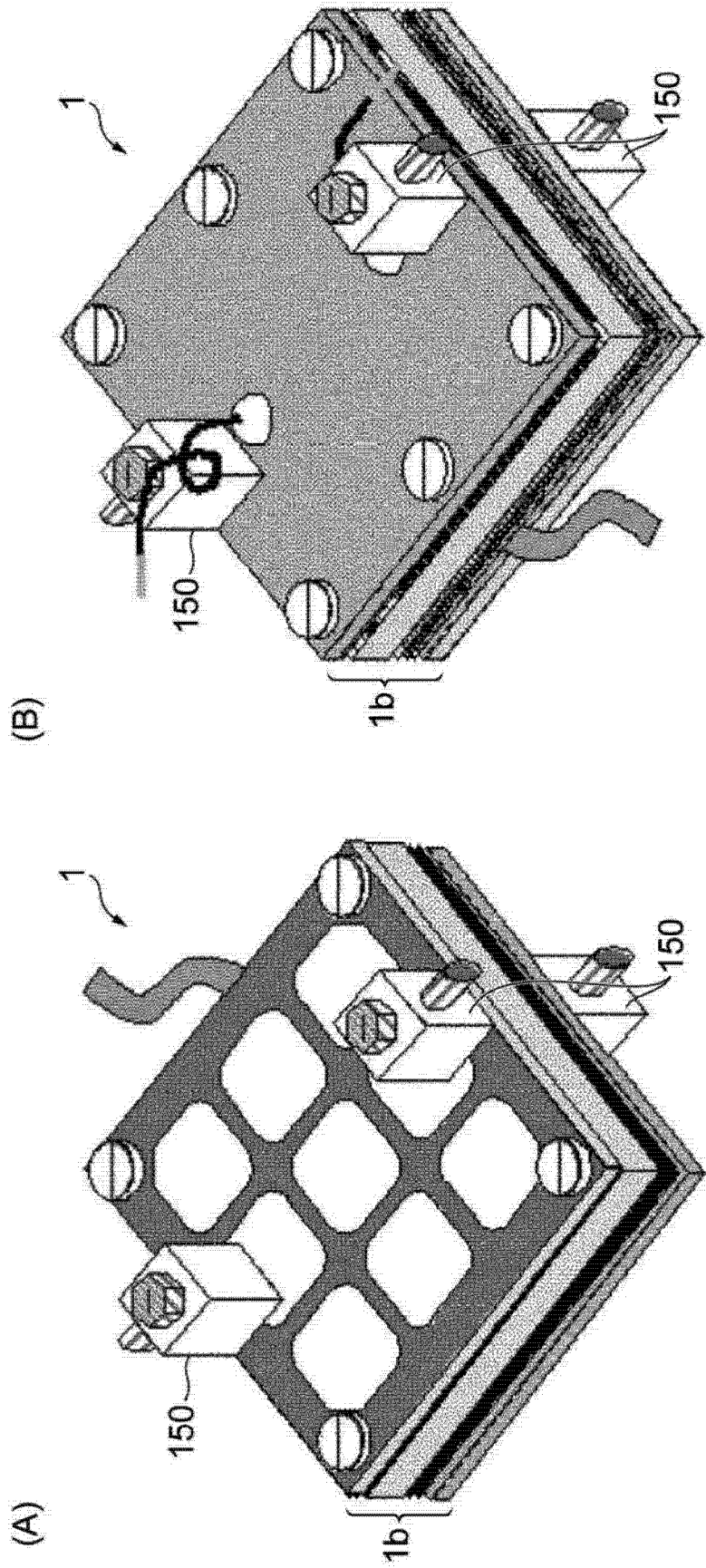


图 15

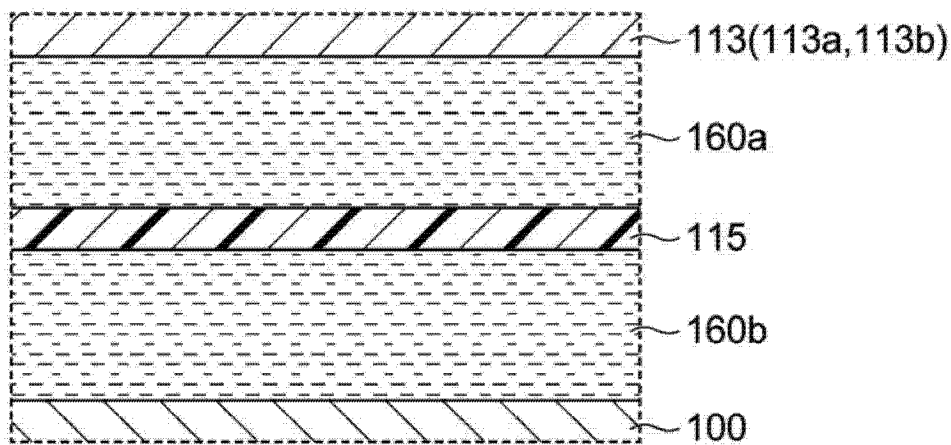


图 16