



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0009785
(43) 공개일자 2013년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/46 (2006.01) H01M 12/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7024310
(22) 출원일자(국제) 2011년02월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년09월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/053556
(87) 국제공개번호 WO 2011/105301
국제공개일자 2011년09월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-040916 2010년02월25일 일본(JP)

(71) 출원인
스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27반 1고
(72) 발명자
야마구치, 다키타로
일본 3010032 이바라키켄 류가사키시 사누키
4-4-411
야스다, 히토시
일본 3050035 이바라키켄 츠쿠바시 마츠시로
5-9-40
(74) 대리인
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 부극 및 알루미늄 공기 전지

(57) 요약

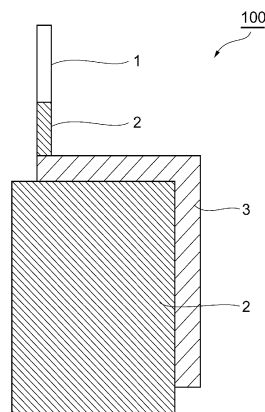
본 발명은 알루미늄 합금을 갖고, 상기 합금은 마그네슘 함유량이 0.0001 중량% 이상 8 중량% 이하이고, 상기 합금은 하기 (A) 및 (B)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 조건

(A) 철의 함유량이 0.0001 중량% 이상 0.03 중량% 이하임

(B) 규소의 함유량이 0.0001 중량% 이상 0.02 중량% 이하임

을 만족시키며, 상기 합금에서의 알루미늄, 마그네슘, 규소, 철 이외의 원소의 함유량이 각각 0.005 중량% 이하인 부극을 제공한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

알루미늄 합금을 갖고,

상기 합금은 마그네슘 함유량이 0.0001 중량% 이상 8 중량% 이하이고,

상기 합금은 하기 (A) 및 (B)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 조건

(A) 철의 함유량이 0.0001 중량% 이상 0.03 중량% 이하임

(B) 규소의 함유량이 0.0001 중량% 이상 0.02 중량% 이하임

을 만족시키며,

상기 합금에서의 알루미늄, 마그네슘, 규소, 철 이외의 원소의 함유량이 각각 0.005 중량% 이하인 부극.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 합금에서의 알루미늄, 마그네슘 이외의 원소의 합계 함유량이 0.1 중량% 이하인 부극.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 합금이 합금 매트릭스 중에 금속간 화합물 입자를 포함하고,

합금 표면에 있어서,

입자 크기가 $0.1 \mu\text{m}^2$ 이상 $100 \mu\text{m}^2$ 미만인 금속간 화합물 입자의 개수 밀도가 $1000\text{개}/\text{mm}^2$ 이하이고,

입자 크기가 $100 \mu\text{m}^2$ 이상인 금속간 화합물 입자의 개수 밀도가 $10\text{개}/\text{mm}^2$ 이하이며,

금속간 화합물 입자의 점유 면적 비율이 합금 표면의 단위 면적당 0.5% 이하인 부극.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 합금이 압연 재료인 부극.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 합금에 리드선이 접속하고 있는 부극.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 리드선이 상기 합금에 비해 귀한 전위를 갖는 부극.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 리드선의 알루미늄 함유량이 99.8 중량% 이하인 부극.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 부극을 갖는 알루미늄 공기 전지.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 부극과, 세퍼레이터와, 촉매층 및 집전체를 갖는 정극과, 산소를 확산할 수 있는 막이 이 순으로 적층된 적층체, 및 전해질을 갖는 알루미늄 공기 전지.

청구항 10

제9항에 있어서, 정극에서의 촉매층이 이산화망간 또는 백금을 포함하는 알루미늄 공기 전지.

청구항 11

제9항에 있어서, 정극에서의 촉매층이 ABO_3 으로 표시되는 페로브스카이트형 구조를 갖는 복합 산화물을 포함하고, A는 La, Sr 및 Ca로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 2종의 원소를 나타내고, B는 Mn, Fe, Cr 및 Co로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타내는 알루미늄 공기 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 부극 및 알루미늄 공기 전지에 관한 것으로, 상세하게는 알루미늄 공기 전지에 이용되는 부극 및 알루미늄 공기 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 공기 중의 산소가 활성 물질로서 사용되는 공기 전지는 고에너지 밀도화가 가능하다. 공기 전지는 전기 자동차 용 등의 다양한 용도로의 응용이 가능한 전지로서 기대되고 있다. 공기 전지로서는, 알루미늄 공기 전지를 들 수 있다. 특허문헌 1은 알루미늄, 마그네슘 및 망간을 포함하는 합금을 부극으로서 갖는 알루미늄 공기 전지를 개시하고, 특허문헌 2는 알루미늄, 마그네슘, 주석 및 망간을 포함하는 합금을 부극으로서 갖는 알루미늄 공기 전지를 개시하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 미국 특허 제4942100호 명세서
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 (평)6-179936호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 알루미늄 공기 전지의 부극에 이용되는 종래의 알루미늄 합금은 산이나 알칼리 등을 포함하는 전해액에 대하여 적절하지 않은 내식성을 가지고 있었다. 이 때문에, 종래의 알루미늄 공기 전지는 평균 방전 전압이 충분하지 않았다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 하기를 제공한다.
[0006] <1> 알루미늄 합금을 갖고,
[0007] 상기 합금은 마그네슘 함유량이 0.0001 중량% 이상 8 중량% 이하이고,
[0008] 상기 합금은 하기 (A) 및 (B)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 조건
[0009] (A) 철의 함유량이 0.0001 중량% 이상 0.03 중량% 이하임
[0010] (B) 규소의 함유량이 0.0001 중량% 이상 0.02 중량% 이하임
[0011] 을 만족시키며,
[0012] 상기 합금에서의 알루미늄, 마그네슘, 규소, 철 이외의 원소의 함유량이 각각 0.005 중량% 이하인 부극.
[0013] <2> 상기 합금에서의 알루미늄, 마그네슘 이외의 원소의 합계 함유량이 0.1 중량% 이하인 <1>의 부극.
[0014] <3> 상기 합금이 합금 매트릭스 중에 금속간 화합물 입자를 포함하고,
[0015] 합금 표면에 있어서,

- [0016] 입자 크기가 $0.1 \mu\text{m}^2$ 이상 $100 \mu\text{m}^2$ 미만인 금속간 화합물 입자의 개수 밀도가 $1000\text{개}/\text{mm}^2$ 이하이고,
- [0017] 입자 크기가 $100 \mu\text{m}^2$ 이상인 금속간 화합물 입자의 개수 밀도가 $10\text{개}/\text{mm}^2$ 이하이며,
- [0018] 금속간 화합물 입자의 점유 면적 비율이 합금 표면의 단위 면적당 0.5% 이하인 <1> 또는 <2>의 부극.
- [0019] <4> 상기 합금이 압연 재료인 <1> 내지 <3> 중 어느 하나의 부극.
- [0020] <5> 상기 합금에 리드선이 접속하고 있는 <1> 내지 <4> 중 어느 하나의 부극.
- [0021] <6> 상기 리드선이 상기 합금에 비해 귀한 전위를 갖는 <5>의 부극.
- [0022] <7> 상기 리드선의 알루미늄 함유량이 99.8 중량% 이하인 <5> 또는 <6>의 부극.
- [0023] <8> <1> 내지 <7> 중 어느 하나의 부극을 갖는 알루미늄 공기 전지.
- [0024] <9> 상기 부극과, 세퍼레이터와, 촉매층 및 집전체를 갖는 정극과, 산소를 확산할 수 있는 막이 이 순으로 적층된 적층체, 및 전해질을 갖는 <8>에 기재된 알루미늄 공기 전지.
- [0025] <10> 정극에서의 촉매층이 이산화망간 또는 백금을 포함하는 <9>의 알루미늄 공기 전지.
- [0026] <11> 정극에서의 촉매층이 ABO_3 으로 표시되는 페로브스카이트형 구조를 갖는 복합 산화물을 포함하고, A는 La, Sr 및 Ca으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 2종의 원소를 나타내고, B는 Mn, Fe, Cr 및 Co로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타내는 <9>의 알루미늄 공기 전지.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따르면, 평균 방전 전압이 높은 알루미늄 공기 전지와, 상기 공기 전지에 바람직한 부극이 얻어진다. 상기 공기 전지는 고전압이 요구되는 용도, 예를 들면 자동차나 전동 공구의 모터의 구동용 등에 바람직하게 사용될 수 있다. 본 발명은 공업적으로 매우 유용하다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 알루미늄 공기 전지의 일 양태에 따른 부극의 구성을 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 알루미늄 공기 전지의 일 양태에 따른 정극 및 산소 확산막의 구성을 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 알루미늄 공기 전지의 일 양태에 따른 적층체의 구성을 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 알루미늄 공기 전지의 일 양태에 따른 용기의 구성을 나타낸다.
- 도 5는 본 발명의 알루미늄 공기 전지의 일 양태를 나타내는 외관도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명의 부극을 구성하는 알루미늄 합금(이하, 알루미늄 합금 또는 합금이라 칭하는 경우가 있음)은 마그네슘 함유량이 0.0001 내지 8 중량%이다. 마그네슘 함유량이 0.0001 중량% 미만이면, 알루미늄 합금의 전해액에 대한 내식성이 적절하지 않다. 마그네슘 함유량이 8 중량%를 초과하면, 알루미늄 합금 주조가 곤란하다. 부극의 제작 용이함의 관점에서는, 합금에서의 마그네슘 함유량은 0.01 내지 8 중량%인 것이 바람직하고, 1 내지 8 중량%인 것이 보다 바람직하고, 2 내지 4 중량%인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0030] 합금은 하기 (A) 및 (B)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 조건을 만족시킨다:
- [0031] (A) 철 함유량이 0.0001 내지 0.03 중량%(바람직하게는 0.0001 내지 0.005 중량%)이다.
- [0032] (B) 규소 함유량이 0.0001 내지 0.02 중량%(바람직하게는 0.0005 내지 0.005 중량%)이다.
- [0033] 철 함유량이 0.0001 중량% 미만이고, 규소 함유량이 0.0001 중량% 미만이면, 제조가 곤란하고 비용이 많이 든다는 문제가 있다.
- [0034] 철 함유량이 0.03 중량%를 초과하고, 규소 함유량이 0.02 중량%를 초과하면, 부극을 공기 전지의 전해액에 침시켰을 때에, 알루미늄 합금의 부식량이 많아지는 경우가 있다.
- [0035] 합금에서의 Al, Mg, Si 및 Fe 이외의 원소의 함유량은 각각 0.005 중량% 이하, 바람직하게는 0.002 중량% 이

하이다. 다른 원소는, 예를 들면 구리(Cu), 티탄(Ti), 망간(Mn), 갈륨(Ga), 니켈(Ni), 바나듐(V), 아연(Zn)이다. 다른 원소의 함유량이 각각 0.005 중량%를 초과하면, 알루미늄 합금의 내식성이 저하된다.

[0036] 다른 원소 중에서도 구리는 알루미늄 합금의 내식성에 뛰어난 영향을 주기 때문에, 구리의 함유량은 0.002 중량% 이하인 것이 바람직하다. 구리 함유량이 많으면, 부극을 공기 전지의 전해액에 침시켰을 때에, 알루미늄 합금의 부식량이 특히 많아진다.

[0037] 합금에서의 알루미늄, 마그네슘 이외의 원소의 합계 함유량은 0.1 중량% 이하인 것이 바람직하고, 0.02 중량%인 것이 보다 바람직하다. 알루미늄, 마그네슘 이외의 원소의 합계 함유량이 0.1 중량% 이하이면, 전해액에 대한 내식성이 보다 향상된다.

[0038] 합금은 합금 매트릭스 중에 금속간 화합물 입자(이하, 입자라 칭하는 경우가 있음)를 포함할 수 있다. 금속간 화합물로서는, Al_3Mg , Mg_2Si , $Al-Fe$ 계 등을 들 수 있다.

[0039] 합금이 합금 매트릭스 중에 금속간 화합물 입자를 포함하는 경우, 합금 표면에 있어서, 입자 크기가 $0.1 \mu m^2$ 이상 $100 \mu m^2$ 미만인 금속간 화합물 입자의 개수 밀도는 $1000개/mm^2$ 이하인 것이 바람직하고, $500개/mm^2$ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 마찬가지로, 입자 크기가 $100 \mu m^2$ 이상인 금속간 화합물 입자의 개수 밀도는 $10개/mm^2$ 이하인 것이 바람직하다.

[0040] 입자 크기, 입자의 개수 밀도는, 알루미늄 합금의 표면을 경면 연마한 후의 표면을, 에칭액에 의해 에칭하여 얻어진 표면을 촬영한 광학 현미경 사진에 기초하여 결정할 수 있다. 에칭액으로서, 1 중량% 수산화나트륨 수용액을 들 수 있다.

[0041] 입자 크기는 광학 현미경 사진에서 관찰되는 각각의 금속간 화합물 입자가 차지하는 면적이다.

[0042] 본 발명에서는 알루미늄 합금의 표면으로부터 깊이 방향으로 $10 \mu m$ 까지의 범위를 합금 표면이라 간주한다.

[0043] 합금 표면에 있어서, 입자 크기가 $0.1 \mu m^2$ 이상 $100 \mu m^2$ 미만인 금속간 화합물 입자의 개수 밀도가 $1000개/mm^2$ 이하이면, 합금의 내식성이 보다 향상된다. 또한, 입자 크기가 $100 \mu m^2$ 를 초과하는 금속간 화합물 입자의 개수 밀도가 $10개/mm^2$ 이하이면, 합금의 내식성은 보다 한층 향상된다.

[0044] 합금 표면에 있어서, 금속간 화합물 입자의 점유 면적 비율은 합금 표면의 단위 면적당 바람직하게는 0.5% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.2% 이하이고, 보다 더 바람직하게는 0.1% 이하이다.

[0045] 상기 점유 면적 비율은 상기 광학 현미경 사진에서 관찰되는 개개의 입자의 입자 크기의 합계값, 즉, 개개의 입자가 차지하는 면적의 합계값의 알루미늄 합금의 면적에 대한 비율을 나타낸다.

[0046] (합금의 제조 방법)

[0047] 본 발명에서의 합금은, 예를 들면 고순도 알루미늄(순도: 99.999% 이상)을 약 680 내지 $800^\circ C$ 에서 용융하고, 소정량의 마그네슘(순도: 99.99% 이상)을 용융알루미늄 중에 삽입하여 합금 용탕을 얻어, 합금 용탕으로부터 수소 가스나 비금속개재물을 제거하는 공정을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 상기 제거 공정으로서, 예를 들면 합금 용탕의 진공 처리를 들 수 있다. 진공 처리는 통상적으로 약 $700^\circ C$ 내지 약 $800^\circ C$ 에서 약 1시간 내지 약 10시간, 진공도 0.1 내지 100 Pa의 조건으로 행해진다. 상기 제거 공정으로서, 합금 용탕에 플럭스, 불활성 가스 또는 염소 가스를 불어 넣는 처리도 이용할 수 있다. 제거 공정에서 청정하게 된 합금 용탕은 통상적으로 주형에서 주조되어, 주괴가 얻어진다. 50 내지 $200^\circ C$ 로 가열된 철제 또는 흑연제의 주형에, 680 내지 $800^\circ C$ 의 합금 용탕을 흘려 넣는 방법에 의해 주괴가 얻어진다.

[0048] 이어서, 주괴는 용체화 처리된다. 용체화 처리로서는, 주괴를 실온으로부터 약 $430^\circ C$ 까지 약 $50^\circ C/시$ 의 속도로 승온시켜 약 10시간 유지하고, 계속해서 약 $500^\circ C$ 까지 약 $50^\circ C/시$ 의 속도로 승온시켜 약 10시간 유지한 후, 약 $500^\circ C$ 로부터 약 $200^\circ C$ 까지 약 $300^\circ C/시$ 의 속도로 냉각시키는 방법을 들 수 있다.

[0049] 용체화 처리된 주괴는 절삭하여 부극으로 이용할 수 있다. 주괴를 압연, 압출, 또는 단조한 재료는 0.2% 내력이 보다 높아, 부극으로 이용하기 쉽다.

[0050] 주괴의 압연 방법으로서, 예를 들면 주괴를 열간 압연 및 냉간 압연함으로써, 판재로 가공하는 방법을 들 수 있다. 열간 압연은, 예를 들면 주괴를 온도 350 내지 $450^\circ C$, 1 패스 가공률 2 내지 20%의 조건으로, 목적하는

두께까지 반복하여 행해진다.

- [0051] 열간 압연 후, 냉간 압연의 전에, 통상적으로 소둔 처리를 행한다. 소둔 처리는, 예를 들면 열간 압연한 판재를 350 내지 450℃로 가열, 승온시킨 후 즉시 방냉할 수도 있고, 1 내지 5시간 정도 유지한 후에 방냉할 수도 있다. 이 처리로 재료가 연질화하여, 냉간 압연에 바람직한 상태가 얻어진다.
- [0052] 냉간 압연은, 예를 들면 알루미늄 합금의 재결정 온도 미만의 온도, 통상적으로 실온으로부터 80℃ 이하에서, 1 패스 가공률 1 내지 10%의 조건으로, 목적하는 두께가 될 때까지 반복하여 행해진다. 냉간 압연에 의해, 얇은 판재이고, 0.2% 내력이 150 N/mm² 이상인 알루미늄 합금이 얻어진다.
- [0053] 본 발명의 부극에서는 알루미늄 합금에 리드선이 접속하고 있는 것이 바람직하다. 리드선이 합금에 접속하고 있음으로써, 알루미늄 공기 전지에 있어서, 부극으로부터 방전 전류를 효율적으로 취출할 수 있다.
- [0054] 알루미늄 합금에 접속하고 있는 리드선의 재료는 도전 재료이면 좋다. 상기 재료로서, 예를 들면 알루미늄, 니켈, 크롬, 철, 티탄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 또는 상기 금속을 포함하는 합금을 들 수 있다. 리드선이 알루미늄 합금에 비해 귀한 전위를 갖는 것이 바람직하다. 리드선이 알루미늄 합금에 비해 귀하면, 리드선이 알루미늄 공기 전지의 방전 종료시까지 존재하여, 부극으로부터 방전 전류를 효율적으로 취출할 수 있다.
- [0055] 상기 리드선이 알루미늄인 경우에는, 알루미늄 함유량이 99.8 중량% 이하인 것이 바람직하다. 알루미늄 함유량이 99.8 중량% 이하이면, 방전 중에 리드선이 공기 전지의 전해액에 접촉한 경우이더라도, 알루미늄 합금과 리드선의 접속부에서 발생하는 전위차에 의한 부식을 억제할 수 있다. 그 결과, 알루미늄 공기 전지에 있어서, 부극으로부터 방전 전류를 효율적으로 취출할 수 있다.
- [0056] (알루미늄 공기 전지)
- [0057] 본 발명의 알루미늄 공기 전지는 본 발명의 부극을 갖는다. 본 발명의 알루미늄 공기 전지는, 바람직하게는 상기 부극과, 세퍼레이터와, 촉매층 및 집전체를 갖는 정극과, 산소를 확산할 수 있는 막(이하, 산소 확산막이라고도 함)이 이 순으로 적층된 적층체, 및 전해질을 갖는다.
- [0058] 이하, 본 발명의 알루미늄 공기 전지의 일 양태로서, 추가로 용기를 갖고, 상기 용기 중에 상기 적층체 및 전해질을 갖는 알루미늄 공기 전지를 설명한다.
- [0059] (부극)
- [0060] 부극으로서는 상술한 본 발명의 부극이 사용된다.
- [0061] 도 1은 본 발명의 알루미늄 공기 전지의 일 양태에 따른 부극의 구성을 나타낸다. 도 1에 나타내는 부극(100)은 알루미늄 합금(3)을 갖고, 알루미늄 합금(3)의 단부에는 외부 접속 단자(리드선)(1)가 접속되어 있다. 또한, 알루미늄 합금(3)에서의 전해액과 접하지 않는 일면 및 리드선(1)의 일부는 이미드 테이프(2)로 피복되어 있다.
- [0062] 리드선(부극 리드선)(1)으로서는 상술한 리드선 재료를 사용할 수 있다. 부극의 형상으로는 판상, 메쉬상, 다공판상, 스폰지상 등을 들 수 있다.
- [0063] 도 1에 있어서는, 알루미늄 합금(3)에서의 전해액과 접하지 않는 일면 및 리드선(1)의 일부가 이미드 테이프(2)로 피복되어 있지만, 이미드 테이프(2)는 있든 없든 상관없다. 단, 국부 전지의 발생을 억제하는 관점에서, 도 1에 나타낸 바와 같이 알루미늄 합금에서의 전해액과 접하지 않는 일면 및 리드선의 일부를 이미드 테이프 등의 전지 반응에 관여하는 이온이 투과할 수 없는 재료로 피복하는 것이 바람직하다.
- [0064] (세퍼레이터)
- [0065] 세퍼레이터로서는, 전해질의 이동이 가능한 절연 재료이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 폴리올레핀, 불소 수지 등의 수지를 포함하는 부직포 또는 다공질막을 들 수 있다. 구체적인 수지로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등을 들 수 있다. 전해질이 수용액인 경우에는, 세퍼레이터는 친수화되어 있을 수도 있다. 이 경우의 수지로서, 친수성화 처리된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등을 들 수 있다.
- [0066] (정극)

- [0067] 도 2는 본 발명의 알루미늄 공기 전지의 일 양태에 따른 정극 및 산소 확산막의 구성을 나타낸다. 도 2에 나타내는 정극(200)은 집전체(5), 및 집전체(5) 상에 형성된 촉매층(정극 촉매층)(6)을 갖고, 집전체(5)의 단부에는 외부 접속 단자(리드선)(4)가 접속하고 있다. 정극(200)에는 후술하는 산소 확산막(7)이 적층되어 있다.
- [0068] 집전체(5)는 도전 재료이면 좋고, 예를 들면 니켈, 크롬, 철, 티탄을 포함하는 금속 또는 상기 금속을 포함하는 합금을 들 수 있고, 바람직하게는 니켈, 스테인리스(철-니켈-크롬 합금)이다. 형상으로는 메쉬, 다공판 등을 들 수 있다.
- [0069] 리드선(정극 리드선)(4)은 도전 재료이면 좋고, 예를 들면 니켈, 크롬, 철, 티탄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 또는 상기 금속을 포함하는 합금을 들 수 있고, 바람직하게는 니켈, 스테인리스를 들 수 있다.
- [0070] 정극(200)에서의 촉매층(6)은 촉매를 갖는다. 촉매층(6)은 촉매 외에, 도전제 및 이들을 집전체(5)에 접촉시키는 결합제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0071] 정극(200)에서의 촉매로서는, 산소를 환원할 수 있는 재료이면 좋고, 예를 들면 활성탄 등의 탄소 재료, 백금, 이리듐 등의 비산화물 재료; 이산화망간 등의 망간 산화물, 이리듐 산화물, 티탄, 탄탈, 니오븀, 텅스텐 및 지르코늄으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 이리듐 산화물, ABO_3 으로 표시되는 페로브스카이트형 구조를 갖는 복합 산화물 등의 산화물 재료를 들 수 있다.
- [0072] 촉매층(6)의 바람직한 일 양태로서는, 이산화망간 또는 백금을 포함하는 촉매층을 들 수 있다.
- [0073] 촉매층(6)의 바람직한 일 양태로서, ABO_3 으로 표시되는 페로브스카이트형 구조를 갖는 복합 산화물을 포함하고, A는 La, Sr 및 Ca로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 2종의 원소를 나타내고, B는 Mn, Fe, Cr 및 Co로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타내는 촉매층을 들 수 있다.
- [0074] 백금은 산소의 환원에 대한 촉매활성이 높기 때문에 보다 바람직하다. 상기 페로브스카이트형 구조를 갖는 복합 산화물은 산소를 흡장하면서 방출할 수 있기 때문에 바람직하다. 이에 따라, 알루미늄 공기 전지를 이차 전지로서도 사용할 수 있다.
- [0075] 정극(200)에서의 도전제는 촉매층(정극 촉매층)(6)의 도전성을 향상시킬 수 있는 재료이면 좋고, 구체적으로는 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등의 탄소 재료를 들 수 있다.
- [0076] 정극에서의 결합제는 사용하는 전해액에 용해되기 어려운 것이면 좋고, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌·헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체 등의 불소 수지가 바람직하다.
- [0077] (산소 확산막(7))
- [0078] 산소 확산막(7)은 공기 중의 산소를 바람직하게 투과할 수 있는 막이면 되고, 폴리올레핀, 불소 수지 등의 수지를 포함하는 부직포 또는 다공질막을 들 수 있다. 수지로서, 구체적으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등의 수지를 들 수 있다. 산소 확산막(7)은 도 2에 나타난 바와 같이 정극(200)에 적층되어 있고, 산소 확산막(7)을 통해 정극(200)에 공기 중의 산소가 공급된다.
- [0079] (적층체)
- [0080] 도 3은 본 발명의 알루미늄 공기 전지의 일 양태에 따른 적층체의 구성을 나타낸다. 도 3에 나타내는 적층체(300)는 부극(100)과, 세퍼레이터(8)와, 정극(200)과, 산소 확산막(7)이 이 순으로 적층된 것이다. 상기 적층체(300)는 부극(100)과, 세퍼레이터(8)와, 정극(200)과, 산소 확산막(7)을 이 순으로 적층함으로써 얻어진다.
- [0081] (전해질)
- [0082] 전해질은 통상, 수계 용매 또는 비수계 용매에 용해된 전해액으로서 사용되고, 부극(100), 세퍼레이터(8), 및 정극(200)과 접촉하고 있다.
- [0083] 수계 용매가 사용되는 경우, 전해액은 전해질로서의 NaOH, KOH 또는 NH_4Cl 이 용해된 수용액인 것이 바람직하다. 수용액 중의 NaOH, KOH 또는 NH_4Cl 의 농도는 1 내지 99 중량%인 것이 바람직하고, 5 내지 60 중량%인 것이 보다 바람직하고, 5 내지 40 중량%인 것이 보다 더 바람직하다.

- [0084] (용기)
- [0085] 용기는 부극과, 세퍼레이터와, 정극과, 산소 확산막이 적층된 적층체 및 전해질(전해액)을 수용한다. 용기의 재질로서는, 예를 들면 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, ABS 등의 수지; 부극, 정극, 전해질과 반응하기 어려운 금속 등을 들 수 있다.
- [0086] 도 4는 본 발명의 알루미늄 공기 전지의 일 양태에 따른 용기의 구성을 나타낸다. 도 4에 나타내는 용기(400)는 개구부(10a)가 형성된 용기 본체(20) 및 덮개 부재(30)로 구성된다.
- [0087] 도 5는 본 발명의 알루미늄 공기 전지의 일 양태를 나타내는 외관도이다. 도 5에 나타내는 알루미늄 공기 전지(500)는, 용기 본체(20)에 상기 적층체(300)가, 산소 확산막(이하, 경우에 따라 「산소 투과막」이라 함)(7)이 개구부(10a)에 밀접하도록 배치되고, 또한 덮개 부재(30)가 용기 본체(20)에 접촉된 구조를 갖는다. 또한, 알루미늄 공기 전지(500)는 용기 본체(20) 및 덮개 부재(30)로 형성되는 용기의 내부에 전해질을 구비한다. 알루미늄 공기 전지(500)는, 예를 들면 용기 본체(20)에 상기 적층체(300)를, 산소 투과막(7)이 개구부(10a)에 밀접하도록 배치한 후, 덮개 부재(30)를 접착제 등으로 용기 본체(20)에 접착하고, 개구부(10b)로부터 전해질(전해액)을 주입함으로써 제조할 수 있다. 전해액 누설을 막기 위해, 개구부(10a)의 가장자리와 산소 투과막의 주변부를 에폭시 수지계 접착제 등으로 밀봉하는 것이 바람직하다.
- [0088] 상기와 같은 구성의 본 실시 형태의 알루미늄 공기 전지에 있어서는, 용기에 형성된 개구부(10a)로부터 산소 투과막(7)을 통해 공기 중의 산소를 정극에 공급할 수 있다.
- [0089] <실시예>
- [0090] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되지 않는다.
- [0091] 물성 측정은 이하로 행하였다.
- [0092] (알루미늄 합금의 성분 분석)
- [0093] 발광 분광 분석 장치(형식: ARL-4460, 서모 피셔 사이언티픽사 제조)를 사용하여, 알루미늄 합금 중의 Mg, Si, Fe, Cu, Ti, Mn, Ga, Ni, V, Zn을 정량하였다. 또한, 이들 원소는 글로 방전 질량 분석 장치에 의해 보다 정밀하게 정량할 수 있다.
- [0094] (압연의 가공률)
- [0095] 가공 전의 알루미늄 합금의 단면적(S_0)과 가공 후의 알루미늄 합금의 단면적(S)으로부터 하기 수학식에 의해 산출하였다.
- [0096]
$$\text{가공률}(\%) = (S_0 - S) / S_0 \times 100$$
- [0097] (알루미늄 합금 표면에서의 금속간 화합물의 입자 크기, 입자의 개수 밀도, 점유 면적 비율)
- [0098] 알루미늄 합금의 표면을 경면 연마하고, 연마 후의 표면을 20℃, 1 중량% 수산화나트륨 수용액에 60초간 침지 시킴으로써 에칭하고, 수세하였다. 이어서, 광학 현미경을 사용하여 표면을 촬영하였다. 촬영 배율 200배의 광학 현미경 사진에 의해, 금속간 화합물 입자의 입자 크기, 입자의 개수 밀도(단위 면적당의 개수) 및 점유 면적 비율을 결정하였다. 또한, 광학 현미경 사진에 의한 식별이 곤란한 $0.1 \mu\text{m}^2$ 미만의 크기의 입자는 카운팅되어 있지 않다.
- [0099] (알루미늄 합금의 강도(0.2% 내력))
- [0100] 알루미늄 합금의 강도는 JIS 5호 시험편에 대하여 인스트론(INSTRON) 8802를 사용하여, 시험 속도: 20 mm/분, 0.2% 오프셋법에 의해 구하였다.
- [0101] (알루미늄 합금의 내식성)
- [0102] 시험편(세로 40 mm, 가로 40 mm, 두께 0.5 mm)을 황산(농도 1 mol/L, 온도 80℃)에 침지시켰다. 침지 후, 2시간, 8시간, 24시간 경과 후, 용출된 Al, Mg을 측정하였다. 용출된 Al, Mg은 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석(ICP-AES)에 의해 정량하였다.
- [0103] (제조예 1)

- [0104] (알루미늄 샘플 1의 제조)
- [0105] 고순도 알루미늄(순도: 99.999% 이상)을 750℃에서 용융하여 알루미늄 용탕을 얻었다. 다음으로, 알루미늄 용탕을 온도 750℃에서 2시간, 진공도 50 Pa의 조건으로 유지하며 진공 처리를 행하였다. 진공 처리 후의 알루미늄 용탕을 150℃의 주철 주형(22 mm×150 mm×200 mm)에서 주조하여 주괴를 얻었다.
- [0106] 이어서, 주괴를 다음의 조건으로 용체화 처리하였다. 주괴를 실온(25℃)으로부터 430℃까지 50℃/시의 속도로 승온시켜 430℃에서 10시간 유지하고, 계속해서 500℃까지 50℃/시의 속도로 승온시켜 500℃에서 10시간 유지하고, 그 후, 500℃로부터 200℃까지 300℃/시의 속도로 냉각시켰다.
- [0107] 용체화 처리된 주괴의 양면을 2 mm 면삭 가공한 후, 열간 압연하여 알루미늄판을 얻었다. 열간 압연은 350℃ 내지 450℃에서 두께 18 mm부터 3 mm까지 가공률 83%로 행하였다. 다음으로, 열간 압연한 알루미늄판을 온도 370℃로 가열, 승온시킨 후 1시간 유지하고, 방냉하는 방법으로 소둔 처리를 행하였다. 다음으로, 알루미늄판을 냉간 압연하여 압연판을 얻었다. 냉간 압연은 50℃ 이하에서 행하였다. 얻어진 압연판의 두께는 0.1 mm였다. 얻어진 압연판을 샘플 1이라 부른다. 샘플 1에 포함되는 성분의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0108] (제조예 2)
- [0109] (알루미늄 합금 샘플 2의 제조)
- [0110] 고순도 알루미늄(순도: 99.999% 이상)을 750℃에서 용융하고, 마그네슘(순도: 99.99% 이상)을, 합금에서의 Mg 함유량이 2.5 중량%가 되도록 배합하여, 용융 알루미늄 중에 삽입하여, Mg 함유량이 2.5 중량%인 Al-Mg 합금 용탕을 얻었다. 다음으로, 합금 용탕을 온도 750℃에서 2시간, 진공도 50 Pa의 조건으로 유지하며 진공 처리를 행하였다. 진공 처리 후의 합금 용탕을 150℃의 주철 주형(22 mm×150 mm×200 mm)에서 주조하여 주괴를 얻었다.
- [0111] 이어서, 주괴를 다음의 조건으로 용체화 처리하였다. 주괴를 실온(25℃)으로부터 430℃까지 50℃/시의 속도로 승온시켜 430℃에서 10시간 유지하고, 계속해서, 500℃까지 50℃/시의 속도로 승온시켜 500℃에서 10시간 유지하고, 그 후, 500℃로부터 200℃까지 300℃/시의 속도로 냉각시켰다.
- [0112] 용체화 처리된 주괴의 양면을 2 mm 면삭 가공한 후, 열간 압연하여 알루미늄 합금판을 얻었다. 열간 압연은 350℃ 내지 450℃에서 두께 18 mm부터 3 mm까지 가공률 83%로 행하였다. 다음으로, 열간 압연한 알루미늄 합금판을 온도 370℃로 가열, 승온시킨 후 1시간 유지하고, 방냉하는 방법으로, 소둔 처리를 행하였다. 다음으로, 알루미늄 합금판을 냉간 압연하여 압연판을 얻었다. 냉간 압연은 50℃ 이하에서 행하였다. 얻어진 압연판의 두께는 0.1 mm였다. 얻어진 압연판을 샘플 2라 부른다. 샘플 2에 포함되는 성분의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0113] (제조예 3)
- [0114] (알루미늄 합금 샘플 3의 제조)
- [0115] Mg의 함유량이 3.8 중량%가 되도록 배합한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행하여 샘플 3을 제조하였다. 샘플 3에 포함되는 성분의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0116] (제조예 4)
- [0117] (알루미늄 합금 샘플 4의 제조)
- [0118] Mg의 함유량이 5.0 중량%가 되도록 배합한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행하여 샘플 4를 제조하였다.
- [0119] (제조예 5)
- [0120] (알루미늄 합금 샘플 5의 제조)
- [0121] Mg의 함유량이 7.0 중량%가 되도록 배합한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행하여 샘플 5를 제조하였다.
- [0122] (제조예 6)
- [0123] (알루미늄 합금 샘플 6의 제조)

- [0124] Mg의 함유량이 10.0 중량%가 되도록 배합한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행하여 샘플 6을 제조하였다.
- [0125] (제조예 7)
- [0126] (알루미늄 합금 샘플 7의 제조)
- [0127] Mg의 함유량이 12.0 중량%가 되도록 배합한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행하여 샘플 7을 제조하였다.
- [0128] (제조예 8)
- [0129] (알루미늄 샘플 8의 제조)
- [0130] 고순도 알루미늄(순도: 99.999%) 대신에 알루미늄(순도: 99.8%)을 이용한 것 이외에는 제조예 1과 동일한 조작을 행하여 샘플 8을 제조하였다. 샘플 8에 포함되는 성분의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0131] (제조예 9)
- [0132] (알루미늄 합금 샘플 9의 제조)
- [0133] 고순도 알루미늄(순도: 99.999%) 대신에 알루미늄(순도: 99.8%)을 이용한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행하여 샘플 9를 제조하였다. 샘플 9에 포함되는 성분의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0134] (제조예 10)
- [0135] (알루미늄 합금 샘플 10의 제조)
- [0136] 고순도 알루미늄(순도: 99.999%) 대신에 알루미늄(순도: 99.8%)을 이용하고, Mg의 함유량이 3.7 중량%가 되도록 배합한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행하여 샘플 10을 제조하였다. 샘플 10에 포함되는 성분의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0137] (제조예 11)
- [0138] (알루미늄 합금 샘플 11의 제조)
- [0139] Mg 대신에 Cu(순도: 99.99%)를, Cu의 함유량이 0.5 중량%가 되도록 배합한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행하여 샘플 11을 제조하였다. 샘플 11에 포함되는 성분의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0140] (제조예 12)
- [0141] (알루미늄 합금 샘플 12의 제조)
- [0142] Mg의 함유량이 1.5 중량%가 되도록 배합한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행하여 샘플 12를 제조하였다. 샘플 12에 포함되는 성분의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0143] (제조예 13)
- [0144] (알루미늄 합금 샘플 13의 제조)
- [0145] Mg의 함유량이 1.0 중량%가 되도록 배합한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행하여 샘플 13을 제조하였다. 샘플 13에 포함되는 성분의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0146] (제조예 14)
- [0147] (알루미늄 합금 샘플 14의 제조)
- [0148] Mg의 함유량이 0.5 중량%가 되도록 배합한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행하여 샘플 14를 제조하였다. 샘플 14에 포함되는 성분의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0149] (제조예 15)
- [0150] (알루미늄 합금 샘플 15의 제조)
- [0151] Mg의 함유량이 0.25 중량%가 되도록 배합한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행하여 샘플 15를 제조하였다. 샘플 15에 포함되는 성분의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0152] (제조예 16)
- [0153] (알루미늄 합금 샘플 16의 제조)
- [0154] Mg의 함유량이 0.1 중량%가 되도록 배합한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행하여 샘플 16을 제조하였다. 샘플 16에 포함되는 성분의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0155] (제조예 17)
- [0156] (알루미늄 합금 샘플 17의 제조)
- [0157] Mg의 함유량이 0.05 중량%가 되도록 배합한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행하여 샘플 17을 제조하였다. 샘플 17에 포함되는 성분의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0158] (제조예 18)
- [0159] (알루미늄 합금 샘플 18의 제조)
- [0160] Mg의 함유량을 0.01 중량%가 되도록 배합한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작을 행하여 샘플 18을 제조하였다. 샘플 18에 포함되는 성분의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	원료 알루미늄	화학 성분(중량%)										Al+Mg 이외의 합계(중량%)
		Mg	Si	Fe	Cu	Ti	Mn	Ga	Ni	V	Zn	
샘플 1	고순도	0.00004	0.0002	0.00008	0.00018	≤0.00002	≤0.00001	≤0.00005	≤0.00003	≤0.00002	≤0.0001	≤0.00071
샘플 2	고순도	2.5	0.009	0.0002	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.011
샘플 3	고순도	3.8	0.005	0.0003	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.013
샘플 8	저순도	≤0.001	0.043	0.075	≤0.001	0.005	≤0.001	0.012	0.005	0.007	0.002	≥0.148
샘플 9	저순도	2.5	0.044	0.075	≤0.001	0.005	≤0.001	0.011	0.005	0.007	0.002	≥0.149
샘플 10	저순도	3.7	0.044	0.072	≤0.001	≤0.006	≤0.001	0.011	0.005	0.008	0.002	≥0.148
샘플 11	고순도	≤0.0001	0.0002	0.00012	0.51	≤0.0001	0.00003	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≤0.0001	≥0.511
샘플 12	고순도	1.5	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.01
샘플 13	고순도	1.0	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.01
샘플 14	고순도	0.52	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.01
샘플 15	고순도	0.26	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.01
샘플 16	고순도	0.10	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.01
샘플 17	고순도	0.053	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.01
샘플 18	고순도	0.011	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.01

[0161]

[0162]

(전해액 1의 제조)

[0163]

수산화칼륨과 순수를 혼합함으로써, 1 mol/L의 KOH 수용액을 제조하여, 이것을 전해액 1로 하였다.

[0164]

(전해액 2의 제조)

[0165]

수산화나트륨과 순수를 혼합함으로써, 1 mol/L의 NaOH 수용액을 제조하여, 이것을 전해액 2로 하였다.

[0166]

(측정예 1)

[0167]

(자기 부식량의 측정)

[0168]

샘플 1 내지 3, 8 내지 18의 0.1 mm의 판재를 직경 13 mm의 원판 형상으로 절단하였다. 이들을 23℃에 있어서

전해액 1인 1.0 mol/L의 KOH 수용액에 20분간 함침시키고, 함침 후의 알루미늄 합금의 건조 중량 및 함침 전의 알루미늄 합금의 건조 중량을 잴으로써, 자기 부식량을 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0169] 표 2로부터, 고순도 알루미늄을 이용한 샘플 1과 비교하여, 고순도 알루미늄에 Mg이 첨가된 샘플 2 및 3의 부식량은 약 50 내지 70%로 억제할 수 있음을 알 수 있다.

표 2

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

[0170]

(측정에 2)

(전극 전위의 측정)

샘플 1 내지 3, 8 내지 18의 0.1 mm의 판재를 각 변이 5×15 mm인 판상으로 절단하였다. 이들을 23℃에 있어서 전해액 1에 함침시키고, 포화 칼로멜 전극을 기준으로 하여 전극 전위를 측정하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3으로부터, 고순도 알루미늄을 이용한 샘플 1의 전극 전위가 -1.66 V인 데 반해, 고순도 알루미늄에 Mg이 첨가된 샘플 2 및 3의 전극 전위는 -1.9 내지 -2.0 V의 전극 전위임을 알 수 있다.

표 3

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

[0175]

[0176] (측정예 3)

[0177] (압연판의 강도(0.2% 내력)의 측정)

[0178] 샘플 2, 3, 8 내지 10의 강도를 측정하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

	0. 2% 내력 N/mm ²
샘플 2	265
샘플 3	330
샘플 8	158
샘플 9	273
샘플 10	343

[0179]

[0180] (측정예 4)

[0181] (알루미늄 합금 중의 화합물의 입자 크기, 입자의 개수 밀도, 점유 면적 비율의 측정)

[0182] 샘플 2, 3, 8 내지 10 중의 화합물의 입자 크기, 입자의 개수 밀도(입자 밀도), 점유 면적 비율을 측정하였다. 결과를 표 5, 표 6에 나타낸다.

표 5

	입자 밀도(개/mm ²)			
	입자 크기: 0.1 μm ² 이상 1 μm ² 미만	입자 크기: 1 μm ² 이상 100 μm ² 미만	입자 크기: 100 μm ² 이상 1000 μm ² 미만	합계
샘플 2	333	124	0	457
샘플 3	186	124	0	310
샘플 8	70	310	15	395
샘플 9	891	1604	15	2510
샘플 10	2409	2286	0	4695

[0183]

표 6

	점유 면적(%)			
	입자 크기: 0.1 μm ² 이상 1 μm ² 미만	입자 크기: 1 μm ² 이상 100 μm ² 미만	입자 크기: 100 μm ² 이상 1000 μm ² 미만	합계
샘플 2	0.012	0.044	0	0.056
샘플 3	0.008	0.033	0	0.041
샘플 8	0.002	0.62	0.17	0.79
샘플 9	0.036	2.3	0.21	2.6
샘플 10	0.09	1.2	0	1.3

[0184]

[0185] (측정예 5)

[0186] (알루미늄 합금의 내식성의 측정)

[0187] 샘플 2, 3, 8 내지 10의 내식성을 측정하였다. 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

	용출 속도 (mg/cm ² ·hr)	
	Al	Mg
샘플 2	0.17	0.004
샘플 3	0.19	0.008
샘플 8	0.54	—
샘플 9	0.93	0.023
샘플 10	0.93	0.039

[0188]

[0189]

(측정예 6)

[0190]

샘플 1 내지 3, 8 내지 11을 부극으로서 사용한 알루미늄 공기 전지를 제조하여, 그의 성능 평가를 행하였다.

[0191]

(비교예 1)

[0192]

(알루미늄 공기 전지 1의 제조)

[0193]

(부극의 제작)

[0194]

샘플 1을 세로 40 mm×가로 30 mm로 절단하고, 그 후, 알루미늄 리드선(순도 99.5%, 세로 50 mm×가로 3 mm×두께 0.20 mm, 전극 전위 -1.45 V)를 저항 용접기로 부착함으로써 부극을 제작하였다. 저항 용접부와 저항 용접부로부터 신장한 알루미늄 리드선 10 mm와 알루미늄(세로 40 mm×가로 30 mm)의 한쪽 면을 이미드 테이프로 마스킹하였다.

[0195]

(세퍼레이터의 제작)

[0196]

세퍼레이터로서는, 친수성 처리된 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 다공질막(세로 43×가로 33 mm, 두께 0.1 mm)을 이용하였다.

[0197]

(정극의 제작)

[0198]

촉매층은 도전제로서의 아세틸렌 블랙과, 산소의 환원을 촉진하는 촉매로서의 전해 MnO₂와, 결합제로서의 PTFE 분말로 구성되었다. 아세틸렌 블랙:전해 MnO₂:PTFE의 중량비는 10:10:1이고, 세로 40 mm×가로 30 mm, 두께 0.3 mm의 촉매층(4)을 성형하였다. 스테인리스 메쉬제의 방전용의 집전체(3)(세로 40 mm×가로 30 mm×두께 0.1 mm)의 단부에 외부 접속용의 리드선인 니켈 리본 단자(5)(세로 50 mm×가로 3 mm×두께 0.20 mm)를 접속시켰다. 집전체에 촉매층을 접촉시켜 정극을 얻었다.

[0199]

(정극에 산소 확산막의 부착)

[0200]

상기 정극에 발수성 PTFE 시트(세로 40 mm×가로 30 mm×두께 0.1 mm)를 적재하여 압착함으로써 정극에 산소 확산막을 적층하였다.

[0201]

(전지 1의 조립)

[0202]

상기와 같이 제작한 산소 확산막 및 정극을 용기에 적재하고, 세퍼레이터, 샘플 1을 포함하는 부극을 이 순으로 적층하고, 덮개 부재로 덮개를 덮었다. 그 후, 용기 개구부(10a)/산소 확산막의 주변부를 에폭시계 접착제로 밀봉하였다.

[0203]

개구부(10b)로부터, 전해액 1을 주입함으로써 알루미늄 공기 전지 1을 제작하였다(도 5 참조).

[0204]

<공기 전지 성능 평가>

[0205]

(방전 시험)

[0206]

상술한 바와 같이 하여 제작한 알루미늄 공기 전지를, 충방전 시험기(도요 시스템사 제조, 제품명 토스캣(TOSCAT)-3000U)에 접속시키고, 부극의 알루미늄에 대하여 10 mA/cm²로 정전류 방전(CC 방전)을 행하고, 종지 전압 0.5 V에서 컷 오프하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄의 중량당의 방전 용량은 1500 mAh/g이었다. 평균

방전 전압은 1.25 V였다.

- [0207] (실시예 1)
- [0208] (알루미늄 공기 전지 2의 제조)
- [0209] 알루미늄 공기 전지 1의 부극을 샘플 2를 포함하는 부극 2로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 알루미늄 공기 전지 2를 제작하고, 방전 시험을 행하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄 합금의 중량당의 방전 용량은 2400 mAh/g이었다. 평균 방전 전압은 1.45 V였다.
- [0210] (실시예 2)
- [0211] (알루미늄 공기 전지 3의 제조)
- [0212] 알루미늄 공기 전지 1의 부극을 샘플 3을 포함하는 부극 3으로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 알루미늄 공기 전지 3을 제작하여, 방전 시험을 행하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄 합금의 중량당의 방전 용량은 2500 mAh/g이었다. 평균 방전 전압은 1.45 V였다.
- [0213] (실시예 3)
- [0214] (알루미늄 공기 전지 12의 제조)
- [0215] 알루미늄 공기 전지 1의 부극을 샘플 12를 포함하는 부극 12로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 알루미늄 공기 전지 12를 제작하여, 방전 시험을 행하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄 합금의 중량당의 방전 용량은 2650 mAh/g이었다. 평균 방전 전압은 1.45 V였다.
- [0216] (실시예 4)
- [0217] (알루미늄 공기 전지 13의 제조)
- [0218] 알루미늄 공기 전지 1의 부극을 샘플 13을 포함하는 부극 13으로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 알루미늄 공기 전지 13을 제작하여, 방전 시험을 행하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄 합금의 중량당의 방전 용량은 2730 mAh/g이었다. 평균 방전 전압은 1.45 V였다.
- [0219] (실시예 5)
- [0220] (알루미늄 공기 전지 14의 제조)
- [0221] 알루미늄 공기 전지 1의 부극을 샘플 14를 포함하는 부극 14로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 알루미늄 공기 전지 14를 제작하여, 방전 시험을 행하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄 합금의 중량당의 방전 용량은 2680 mAh/g이었다. 평균 방전 전압은 1.45 V였다.
- [0222] (실시예 6)
- [0223] (알루미늄 공기 전지 15의 제조)
- [0224] 알루미늄 공기 전지 1의 부극을 샘플 15를 포함하는 부극 15로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 알루미늄 공기 전지 15를 제작하여, 방전 시험을 행하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄 합금의 중량당의 방전 용량은 2710 mAh/g이었다. 평균 방전 전압은 1.43 V였다.
- [0225] (실시예 7)
- [0226] (알루미늄 공기 전지 16의 제조)
- [0227] 알루미늄 공기 전지 1의 부극을 샘플 16을 포함하는 부극 16으로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 알루미늄 공기 전지 16을 제작하여, 방전 시험을 행하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄 합금의 중량당의 방전 용량은 2690 mAh/g이었다. 평균 방전 전압은 1.43 V였다.
- [0228] (실시예 8)
- [0229] (알루미늄 공기 전지 17의 제조)
- [0230] 알루미늄 공기 전지 1의 부극을 샘플 17을 포함하는 부극 17로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 알루미늄 공기 전지 17을 제작하여, 방전 시험을 행하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄 합금의 중량당의 방전

용량은 2800 mAh/g이었다. 평균 방전 전압은 1.39 V였다.

[0231] (실시예 9)

[0232] (알루미늄 공기 전지 18의 제조)

[0233] 알루미늄 공기 전지 1의 부극을 샘플 18을 포함하는 부극 18로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 알루미늄 공기 전지 18을 제작하여, 방전 시험을 행하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄 합금의 중량당의 방전 용량은 2640 mAh/g이었다. 평균 방전 전압은 1.38 V였다.

[0234] (실시예 10)

[0235] (알루미늄 공기 전지 202의 제조)

[0236] 알루미늄 공기 전지 1의 부극을 샘플 2를 포함하는 부극 2로 변경하고, 전해액 1을 전해액 2로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 알루미늄 공기 전지 202를 제작하여, 방전 시험을 행하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄 합금의 중량당의 방전 용량은 2480 mAh/g이었다. 평균 방전 전압은 1.45 V였다.

[0237] (비교예 2)

[0238] (알루미늄 공기 전지 8의 제조)

[0239] 알루미늄 공기 전지 1의 부극을 샘플 8을 포함하는 부극 8로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 알루미늄 공기 전지 8을 제작하여, 방전 시험을 행하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄 합금의 중량당의 방전 용량은 700 mAh/g이었다. 평균 방전 전압은 1.20 V였다.

[0240] (비교예 3)

[0241] (알루미늄 공기 전지 9의 제조)

[0242] 알루미늄 공기 전지 1의 부극을 샘플 9를 포함하는 부극 9로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 알루미늄 공기 전지 9를 제작하여, 방전 시험을 행하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄 합금의 중량당의 방전 용량은 1000 mAh/g이었다. 평균 방전 전압은 1.30 V였다.

[0243] (비교예 4)

[0244] (알루미늄 공기 전지 10)

[0245] 알루미늄 공기 전지 1의 부극을 샘플 10을 포함하는 부극 10으로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 알루미늄 공기 전지 10을 제작하여, 방전 시험을 행하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄 합금의 중량당의 방전 용량은 900 mAh/g이었다. 평균 방전 전압은 1.30 V였다.

[0246] (비교예 5)

[0247] (알루미늄 공기 전지 11)

[0248] 알루미늄 공기 전지 1의 부극을 샘플 11을 포함하는 부극 11로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 알루미늄 공기 전지 11을 제작하여, 방전 시험을 행하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄 합금의 중량당의 방전 용량은 1250 mAh/g이었다. 평균 방전 전압은 1.25 V였다.

[0249] (비교예 6)

[0250] (알루미늄 공기 전지 802의 제조)

[0251] 알루미늄 공기 전지 1의 부극을 샘플 8을 포함하는 부극 8로, 전해액 1을 전해액 2로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 알루미늄 공기 전지 802를 제작하여, 방전 시험을 행하였다. 그 결과, 부극의 알루미늄 합금의 중량당의 방전 용량은 1050 mAh/g이었다. 평균 방전 전압은 1.20 V였다.

[0252] 상술한 바와 같이 본 발명의 부극을 알루미늄 공기 전지에 이용함으로써, 고용량이고 고전압인 알루미늄 공기 전지를 얻을 수 있었다.

[0253] <산업상 이용 가능성>

[0254] 본 발명에 따르면, 평균 방전 전압이 높은 알루미늄 공기 전지가 얻어진다. 상기 공기 전지는 특히 고전압이 요구되는 용도, 즉 자동차나 전동 공구의 모터의 구동용 등으로 바람직하게 사용할 수 있어, 본 발명은 공업적

으로 매우 유용하다.

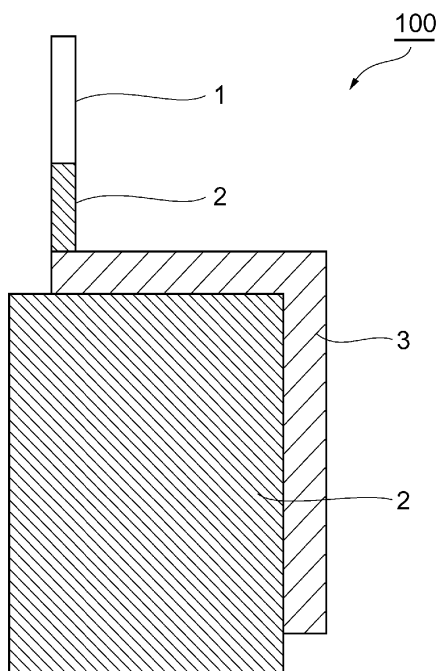
부호의 설명

[0255]

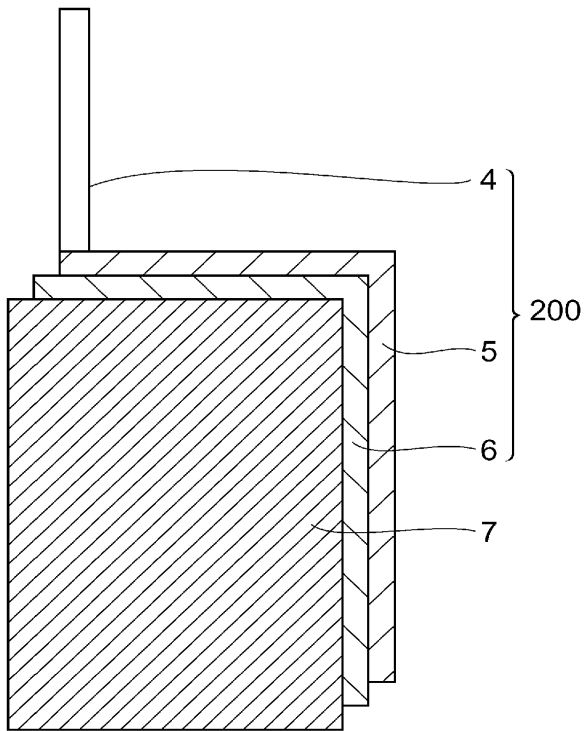
- 1, 4: 외부 접속 단자(리드선)
- 2: 이미드 테이프
- 3: 알루미늄 합금
- 5: 집전체
- 6: 촉매층(정극 촉매층)
- 7: 산소 확산막(산소 투과막)
- 8: 세퍼레이터
- 10a, 10b: 개구부
- 20: 용기 본체
- 30: 덮개 부재
- 100: 부극
- 200: 정극
- 300: 적층체
- 400: 용기
- 500: 알루미늄 공기 전지

도면

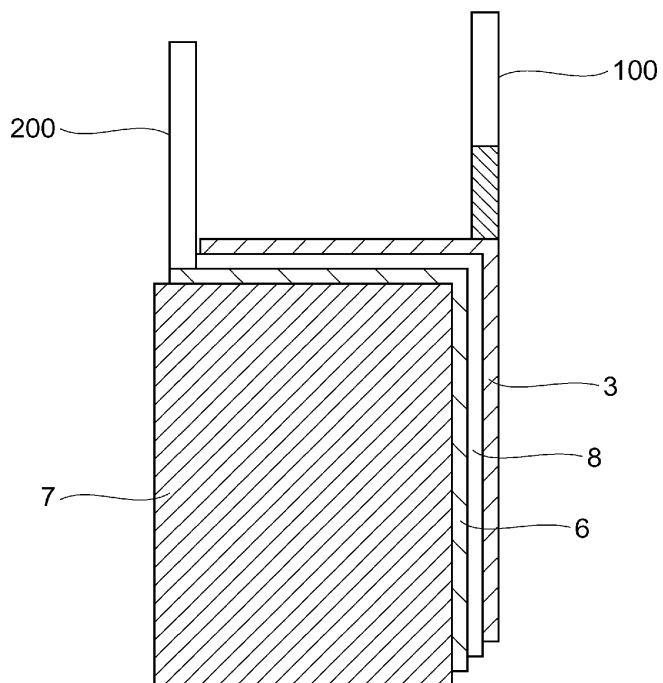
도면1



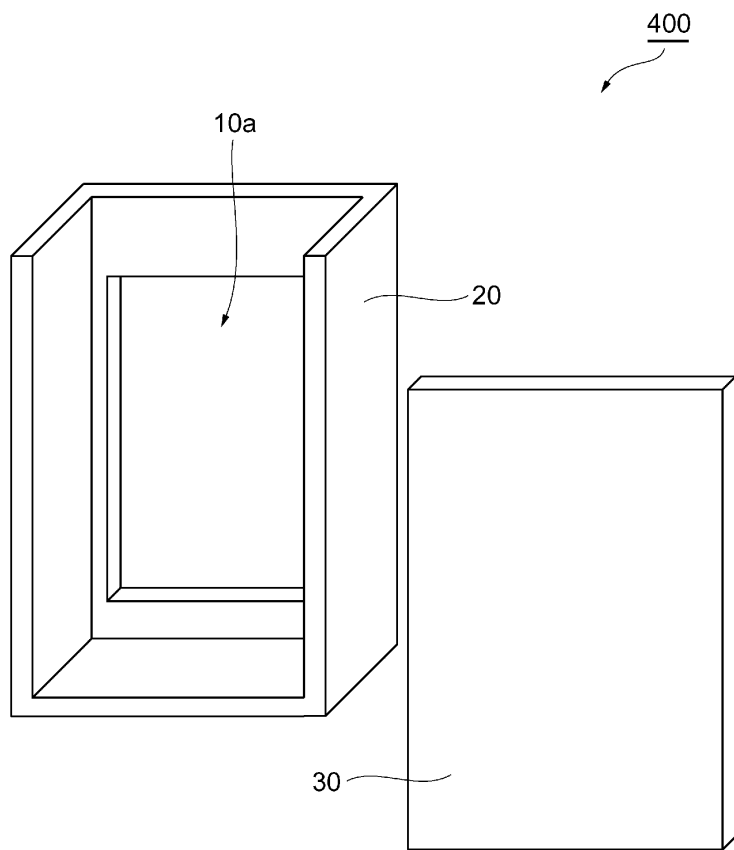
도면2



도면3



도면4



도면5

