

マグネシウム空気電池の二次電池化

電子デバイス技術課 本保栄治*1 角田龍則

1. 緒言

マグネシウム空気電池は、正極活物質として空気中の酸素を利用し、負極としてマグネシウムを使用するため、資源的に豊富で軽量化できる。この空気電池を二次電池化できれば、大きなエネルギー密度の電池が実現できる。負極反応に必要なマグネシウムの溶解・析出は、グリニヤール系の特殊な電解液でのみ反応が確認されているが、実用的な二次電池の実現はまだ困難な状況である。

本研究では、マグネシウム空気電池の二次電池化を目指して、可逆反応を示すためにイオン液体を用いた電解液や水素化マグネシウム負極について検討した。

2. 実験方法

2.1 電池セルの作製

2.1.1 空気極

電池特性を評価するための電池セルの構成を Fig. 1 に示す。正極である空気極は触媒として MnO_2 、またはクエン酸錯体法により生成した LaMnO_3 、担体としてグラファイト、導電助剤としてアセチレンブラック、およびバインダーとしてポリフッ化ビニリデンを混合、ペースト化し、カーボンペーパーへ塗布して、熱プレスすることにより作製した。

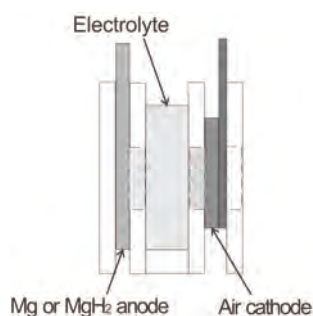


Fig. 1 Schematic drawing of battery cell

2.1.2 イオン液体電解液セル

負極材としてマグネシウム合金 AZ31 板を使用し、電解液としてイオン液体 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドに塩化マグネシウム MgCl_2 等の塩化物を 90°C の恒温槽中で溶かしたものを用いた。負極、正極とも電解液との接触面積は、 1.54cm^2 とした。

2.1.3 水素化マグネシウム負極セル

水素化マグネシウムを利用した負極は、水素化マグネシウム MgH_2 とグラファイト、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン、および触媒として Pd ナノ粒子等を混合、ペースト化し、カーボンペーパーへ塗布して、熱プレスすることにより作製した。電解液は、 6M KOH とした。

2.2 試験および測定方法

2.2.1 サイクリックボルタンメトリー

電池セルでの酸化還元等の反応は、電気化学測定装置（東洋テクニカ製）を用いてサイクリックボルタンメトリー (CV) により測定した。イオン液体電解液セルでは、 80°C の恒温槽中で 0.01V から 3.0V まで $10\text{mV}/\text{min}$ の掃引速度で測定した。また、水素化マグネシウム負極セルでは、 0.01V から 0.5V まで $10\text{mV}/\text{min}$ の掃引速度で測定した。

2.2.2 充放電測定

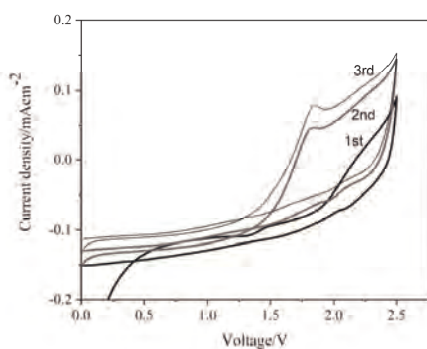
電池セルの充放電サイクル特性を評価するために、電池特性評価装置（北斗電工製）を用いて充放電測定を行った。イオン液体電解液セルでの測定は、 80°C の恒温槽中で放電は定電流 0.15mA で行い 0.02V で放電終了とした。また、充電は 0.5mA の定電流で開始し、一定電圧 3.0V に達すると定電圧充電に切り替えて 1hr 充電した。水素化マグネシウム負極セルでは、最初に充電から始め、充電は定電流 0.15mA で開始し、一定電圧 0.5V に達すると定電圧充電に切り替えて 1hr 充電した。また、放電は定電流 0.15mA で行い 0.02V で放電終了とした。

3. 実験結果および考察

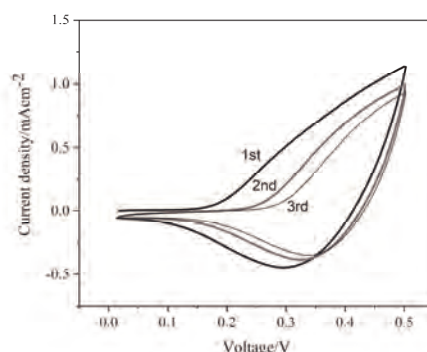
3.1 サイクリックボルタンメトリー

Fig. 2(a) は、空気極の触媒として LaMnO_3 、担体としてマイクロ波処理したグラファイト、電解液としてイオン液体 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドに塩化マグネシウム MgCl_2 と塩化アルミニウム AlCl_3 を溶解したイオン液体電解液セルの CV 測定の結果である。Fig. 2(b) は、負極として MgH_2 を使用したセルの CV 測定の結果である。イオン液体電解液セルでは、測定を繰り返すごとに複雑な反応を起しており、また反応速度は遅い。水素化マグネシウム負極セルでは、測定を繰り返すとアノード電流の低下は見られるが比較的安定した酸化還元反応を示した。

*1 現 機械情報システム課

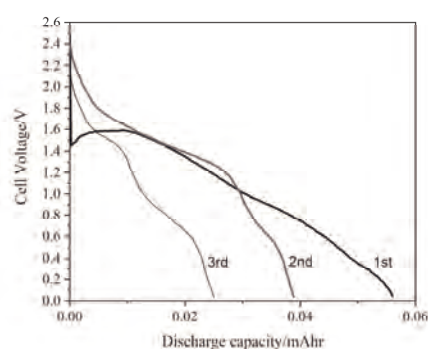


(a) Ionic liquid electrolyte cell

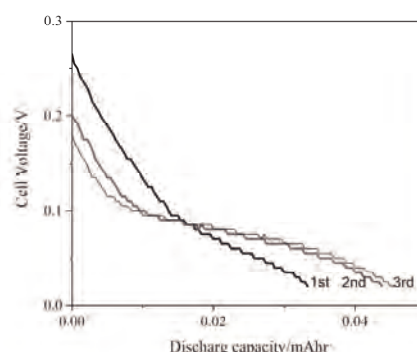


(b) MgH₂ anode cell

Fig. 2 Cyclic voltammogram of Battery Cell



(a) Ionic liquid electrolyte cell



(b) MgH₂ anode cell

Fig. 3 Discharge curve of Battery Cell

3.2 充放電測定

Fig. 3(a) は、電解液としてイオン液体に塩化マグネシウム MgCl₂ と塩化アルミニウム AlCl₃ を溶解したイオン液体電解液セルの充放電測定の放電カーブである。Fig. 3(b) は、負極として MgH₂ を使用したセルの充放電測定の放電カーブである。イオン液体電解液セルでは、放電反応において生成物は認められないものの、充電反応では正極材の Mn の溶出や C の酸化が起きる。触媒として LaMnO₃、およびマイクロ波処理したグラファイトの使用により劣化は低減したが抑えることは困難であった。電解液へ溶かす試薬として MgCl₂ のみでは、充放電は行えなかったが、さらに AlCl₃ を加えることにより、充放電が可能であった。水素化マグネシウム負極セルにおい

ては、セル電圧は低いものの繰り返し充放電が可能であった。触媒添加による効果は得られなかった。

4. 結言

マグネシウム空気電池において、電解液としてイオン液体、または水素化マグネシウムを負極材として充放電が可能であることを示した。しかしながら、いずれのセルも放電容量が極めて低く、そのメカニズムも未解明であるため、さらに研究が必要である。

参考文献

1)富山県工業技術センター研究報告 No.32(2018)p.88

-89

キーワード：空気電池、二次電池、マグネシウム、イオン液体、水素化マグネシウム

Study of Air Secondary Batteries Using Magnesium Alloy

Electronics and Device Technology Section; Eiji HONBO*¹ and Tatsunori KAKUDA

For the purpose of showing rechargeable characteristics of Magnesium air batteries, two kinds of battery cells were estimated. The cell consists of magnesium alloy AZ31 anode and ionic liquid electrolyte and the other consists of hydrogenated magnesium anode and KOH electrolyte. Both cells were displayed charge-discharge cycles characteristics.