

マグネシウム空気電池正極の開発

電子技術課 本保栄治 坂井雄一

1. 緒言

マグネシウム空気電池は、正極として空気中の酸素を利用し、負極として金属マグネシウムを使用するため、資源的にも豊富で高いエネルギー密度の電池が実現できる。しかし、マグネシウム表面や電解液に生成物が形成され、発電が持続しないことが課題である。これまで、負極材のマグネシウム合金や電解液について検討してきた。その結果、放電容量の向上には適したマグネシウム合金や電解液の添加物が有効であることがわかった^{1),2)}。

本研究では、マグネシウム空気電池の電池性能の向上のために、正極である空気極の材料構成や触媒を検討した。そして、空気極の分極曲線測定を行い、空気電池の電流-電圧特性や放電容量について評価を行ったので、その概要を報告する。

2. 実験方法

2.1 空気極の作製と評価

2.1.1 LaMnO₃ 触媒の生成

MnO₂ は放電（酸素還元）反応に優れた触媒であるが、さらに特性向上と酸素発生反応のために LaMnO₃ 触媒の生成を行った。La₂O₃ 粉末（和光純薬 99.9%）、Mn₂O₃ 粉末（和光純薬 99.9%）を所定量量り、エタノールを溶媒として混合し、105°C、4 時間乾燥する。混合物は、φ18mm 金型にて 100kgf/cm² で加圧成型し、電気炉で 900°C、4 時間仮焼する。得られた焼結体をめもの乳鉢で粉碎後、φ18mm 金型にて 100kgf/cm² で加圧成型し、電気炉で 1200°C、2 時間焼成して生成した。得られた焼結体をめもの乳鉢で粉碎後、エタノールを溶媒として、φ1mm ジルコニアボールと共に遊星ミルにて 550rpm、30 分間処理することにより微粉体を得た。

2.1.2 空気極の作製

空気極は、触媒として MnO₂ 粉末（和光純薬 99%）または生成した LaMnO₃ 粉末、担体として平均粒径 10μm のグラファイト（SEC カーボン SPG-10）、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 (PVDF) を 1-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解したものを適当な比で混合し、脱泡機により攪拌することでペースト化する。これを、カーボンペーパー（東レ Carbon Fiber Paper TGP-H-090）へ厚さ 250μm でスキージ塗布する。さらに、90°C で乾燥後、120°C、40kgf/cm² で熱プレスすることにより作製した。

2.1.3 空気極の分極曲線測定

作製した空気極の電気化学反応特性を調べるために、電気化学測定装置 (solartron Si1287, Si1260) により分極曲線測定を行った。測定の外観図を Fig.1 に示す。作用極は空気極（開口 φ14mm）、対極は白金板、参照電極は飽和 KCl 銀塩化銀電極（以下、Ag/AgCl）を用いた。電解液は、1M NaCl 水溶液で N₂ ガスにより脱気し、開放電圧が安定した後、開放電圧から走査速度 1.667mV/sec で測定した。

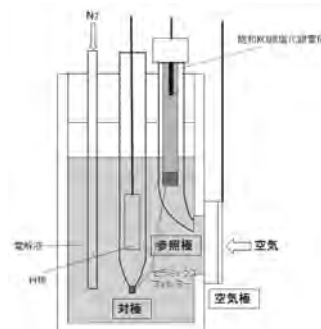


Fig. 1 Schematic view of the polarization equipment

2.2 空気電池の特性評価

2.2.1 電流-電圧特性測定

電池の出力特性を評価するため、電流-電圧特性を測定した。正極は空気極（開口 φ14mm）、負極はマグネシウム合金 AZ31 をテフロンテープによりマスクして反応部 12cm×12cm とした。電解液は 1M-NaCl 水溶液を用い、開放電圧から 0.1V まで走査速度 1.667mV/sec で測定した。

2.2.2 放電容量測定

電池の放電容量を評価するため定電流による放電容量測定を行った。正極は空気極（開口 14mm×14mm）、負極はマグネシウム合金 AZ31（浸漬面積 1.3cm²）、電解液は 10% NaCl 水溶液を用いた。測定は、充放電装置（北斗電工製 HJ201B）を使用して、50mA の定電流での放電により、浸漬したマグネシウム合金が溶け切るまで行った。

3. 実験結果および考察

3.1 空気極の作製と分極曲線評価

生成した LaMnO₃ 粉末の結晶型を X 線回折により解析したところ、三方晶系ランタンマンガンナイトであった。遊星ミル処理時間 30 分で平均粒径 2μm であり、処理時間により平均粒径を調整することができた。

これまでの MnO₂ とグラファイトが重量比 1:1 の空気極に対し、MnO₂ とグラファイトの比、および導電助剤アセ

チレンブラックの添加、および触媒を LaMnO_3 とした空気極について分極曲線測定を行った。Fig. 2 は得られた分極曲線である。 MnO_2 にアセチレンブラックのみを添加した空気極において、曲線が貴方向にシフトしている。これは MnO_2 が放電反応に優れ、導電助剤が良好に分散しているためと考えられる。 LaMnO_3 触媒においても、放電反応は示すが、 MnO_2 よりも低い結果であった。Fig. 3 は空気極の SEM 像である。黒い所がグラファイト、白い所が触媒である。 MnO_2 にアセチレンブラックのみを添加した空気極では、触媒が均一に分布している。

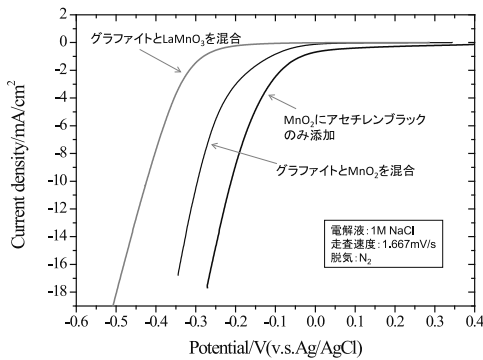
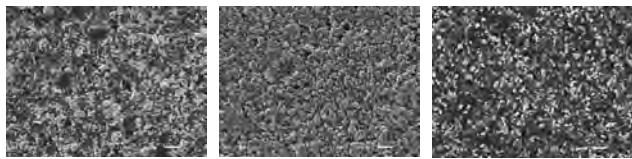


Fig. 2 Polarization curves of air electrodes



(a) MnO_2 and graphite mixed (b) MnO_2 added acetylene black (c) LaMnO_3 and graphite mixed

Fig. 3 SEM image of air electrodes

3.2 空気電池の特性評価

MnO_2 とグラファイトが重量比 1:1、 MnO_2 とアセチレンブラックのみ添加、および LaMnO_3 とグラファイトが重量比 1:1 の空気極における、電流-電圧特性を Fig. 4 に示す。 MnO_2 にアセチレンブラックのみ添加した空気極において、電圧が向上している。また、 LaMnO_3 触媒においては、電圧が低下した。分極曲線測定で得られた結果と一致し、空気電池の出力特性は空気極の反応に制約される。

キーワード：マグネシウム、空気電池、空気極、 MnO_2 、 LaMnO_3 、放電容量

Development of the Positive Electrode for Magnesium-Air Battery

Electric engineering section; Eiji HONBO and Yuichi SAKAI

The components of the positive electrode of magnesium-air battery, i.e., graphite powder, oxide catalyst, and conductive additive, was investigated. The positive electrode composed MnO_2 added acetylene black showed high energy density. The electrode composed synthesized LaMnO_3 was equal performance on discharge capacity.

次に、同様の空気極におけるマグネシウム空気電池の放電容量を Fig. 5 に示す。いずれの空気極においても、放電容量は 1500mAh/g 程度と同等の性能であった。 MnO_2 にアセチレンブラックのみ添加した空気極において、電圧が上昇し、より高いエネルギー密度が得られた。

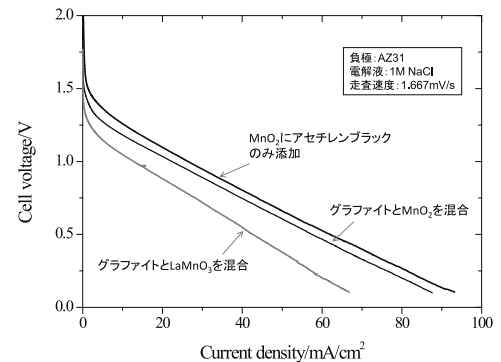


Fig. 4 I-V curves of magnesium-air batteries

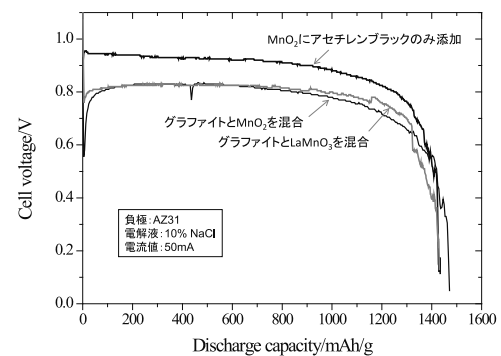


Fig. 5 Discharge curves of magnesium-air batteries

4. 結言

マグネシウム空気電池において、正極材料の構成について検討したところ、 MnO_2 触媒に導電助剤アセチレンブラックを均一に添加することにより、放電容量は同等でエネルギー密度が高い特性が得られた。また、生成した LaMnO_3 触媒においても同等の放電特性が得られた。

【参考文献】

- 1) 富山県工業技術センター研究報告 No.29(2015)p.117
- 2) 富山県工業技術センター研究報告 No.30(2016)p.115