

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656399

研究課題名(和文) Mg基非晶質合金を負極活物質とした高性能金属-空気電池の創製と発電制御因子の解明

研究課題名(英文) Power Generation Property of Metal-Air Battery using Mg-based Amorphous Alloys

研究代表者

山浦 真一 (YAMAURA, SHIN-ICHI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：50323100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Mg基非晶質合金に着目し、金属-空気電池用の新しい負極活物質の作製を試みた。種々のMg基急冷合金を作製し、Mg-Ca-Al三元合金で非晶質合金を作製可能であることを見出した。得られた急冷非晶質合金を金属-空気電池に組み込み、その発電特性を調べた。その結果、Mg-Ca-Al急冷非晶質合金では従来材である純Mg材よりも高い放電容量が得られた。この値はリチウムイオン電池の放電容量を大幅に上回り、Mg非晶質合金が金属-空気電池負極材としての可能性を有していることを示した。

研究成果の概要(英文)：In this study, power generation property of metal-air battery using Mg-based amorphous alloys was investigated in comparison with pure Mg. Various Mg-based amorphous alloys were prepared by rapid quenching and melt-spun Mg-Ca-Al ternary alloy was found to be in amorphous state. Power generation of a metal-air battery using the Mg-based amorphous alloy was a little better than that using a conventional Mg sheet. It was found that the Mg-based amorphous alloy can be a good candidate for metal-air battery in future.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 構造・機能材料

キーワード：非晶質 空気電池 マグネシウム 燃料電池 アモルファス

1. 研究開始当初の背景

マグネシウム(Mg)は地球上に豊富に存在し、例えば国内の鉱山にも未利用の資源が存在し、また、海水 1kg 中にも Mg が約 1.3g 含まれており、周辺を海で囲まれた我が国では、事実上、Mg は無尽蔵の資源と位置付けることが出来る。最近、原子力発電の縮小や石油代替エネルギーの必要性など地球環境・エネルギー問題の解決のため、この豊富な Mg 資源量に着目した Mg-空気電池に期待が集まっている。この電池は電解液(例えば塩水)中に Mg が溶出($Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$)することで起電力を生じており、この反応は Mg 負極の腐食・溶解に他ならない。ところが従来の Mg-空気電池は、負極活物質 Mg に不動態皮膜が生じ、溶解発電反応が途中で停止してしまうなど、未だ多くの問題を抱えている。

そこで、本研究では Mg 負極活物質を非晶質化することによって、より大きな発電容量が得られるのではないかと考えた。

一般的に非晶質合金は、同じ組成ならば結晶合金よりも耐食性が高いとされている。これは、非晶質合金委は結晶粒界や転移などの欠陥が存在せず、表面も均質様であるため、不動態皮膜も均質様で強固となり、高い耐食性を発現するからであると考えられている。しかし、非晶質合金の内部はランダム原子配列構造を有しており、内部エネルギーが結晶材よりも高い準安定状態である。従って、非晶質合金は不動態皮膜が生成しなければ非常に腐食され易い、溶解され易い材料であるとも言える。そこで適切な組成の Mg 基非晶質合金であれば、溶解速度が制御され、効率良く大きな発電容量が取り出せるのではないかと着想した。

2. 研究の目的

本研究では、地球上に豊富な資源量として存在する Mg を用いた Mg-空気電池に着目し、その Mg 負極材を非晶質化することによって発電容量がどのように変化するかについて調べた。

3. 研究の方法

(1)単ロール液体急冷凝固法による非晶質合金試料の作製

本研究では、非晶質化の手法として主に単ロール液体急冷凝固法を用いた。図 1 に本研究で用いた単ロール液体急冷凝固法の模式図を示す。本法は試料合金を石英ノズルに入れて高周波炉によって溶解し、高速回転するロール表面に溶湯を噴出して細い薄带状試料を作製する手法であり、非晶質材料を作製する方法としては一般的なものである。急冷凝固法を用いて作製される合金試料は厚さ約 30 ミクロン程度の薄带状であり、本研究では主にこれを負極材評価用資料として使用した。得られた試料は、X 線回折(XRD)法によりアモルファス単相であることを確認し、さらに示差走査熱分析(DSC)法により結

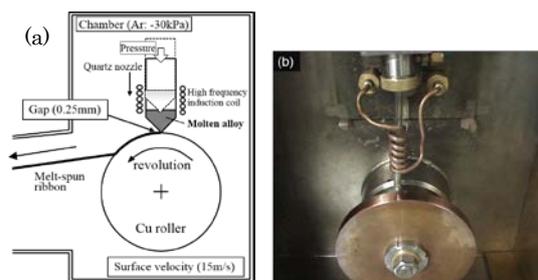


図 1 単ロール液体急冷装置の(a)模式図および(b)装置写真

晶化温度(T_x)を調べた。

(2)Mg 試料の金属-空気電池への適用と発電特性評価

本研究で作製した Mg 基急冷合金試料を負極材として用いた金属-空気電池セルを作製し、その発電特性を調べた。金属-空気電池セルの模式図を図 2 に示す。負極には本研究で作製した Mg 基合金や比較材の Mg 板を用い、正極は多孔質カーボンに活性炭粉末を塗したものを使用した。正極・負極間の電解液の保持には不織布を用いた。また電解液には 18%NaCl 水溶液(塩水)を使用した。正極・負極間には 10Ω の抵抗を接続し、その両端に生じる電圧をデータロガーを用いて測定・記録した。試料によっては、XRD 分析を行い、発電後に電解液中に残った沈殿物の同定を行った。

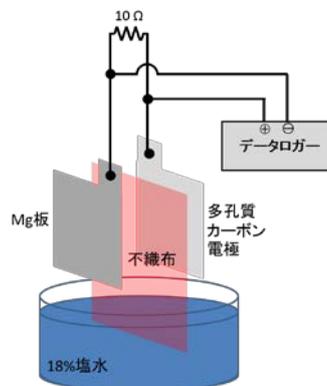


図 2 Mg 試料-空気電池セル構成

4. 研究成果

(1)単ロール液体急冷凝固法による非晶質合金試料の作製

通常、純 Mg などの純金属単体の非晶質化は困難であるため、第二、第三元素を添加した多成分系合金としてのみ Mg 基非晶質合金を得ることが出来る。そこで本研究では、Mg 基合金急冷試料として、Mg-Cu-Y、Mg-Cu-Y-Pd、Mg-Ni-Pd、Mg-Ca-Al 合金などを作製した。本報告では代表的なものとして、Mg-Ca-Al 合金について特に説明する。

図 3 に $Mg_{85}Ca_{10}Al_5$ 合金急冷薄帯の外観写真を示す。厚さ約 $30\mu m$ 、幅約 1mm の急冷薄帯を得た。

図 4 にはこの薄帯試料の XRD 図形を示す。



図3 Mg₈₅Ca₁₀Al₅合金急冷薄帯の外観

図から明らかなように、低角度側の両面テープと見られるピーク以外には明瞭なピークは見られず、非晶質（アモルファス）相を示すブロードなハローパターンのみが見られ、本試料が非晶質単相であることが示された。

さらに図5には、Mg₈₅Ca₁₀Al₅非晶質合金急冷薄帯のDSC曲線を示す。昇温速度40K/s、Ar雰囲気中での測定である。測定の結果、Mg₈₅Ca₁₀Al₅非晶質合金の結晶化温度はTx=144.9°Cであり、かなり温度が低く不安定であることが分かった。

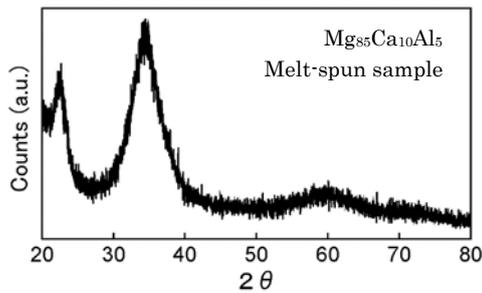


図4 Mg₈₅Ca₁₀Al₅合金急冷薄帯のXRD図形

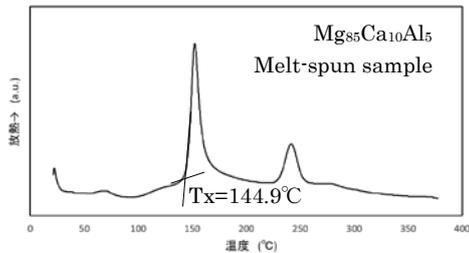


図5 Mg₈₅Ca₁₀Al₅非晶質合金のDSC曲線

(2)Mg 試料の金属-空気電池への適用と発電特性評価

次に、本研究で作製したMg合金試料を負極材として用いて図2に示したような空気電池セルを作製し、電極間の電圧を測定・記録した。測定は全て常温で行った。

図6にはMg₈₅Ca₁₀Al₅非晶質合金急冷薄帯試料を負極材として用いた場合の、発生電圧の時間変化を示す。本測定では、試料は12.56mg使用し、不織布上に並べて背面からSUS304板で押さえて負極とした。図6から明らかなように、発生電圧は最大約1.1Vを示し、その後徐々に低下し、約5分程度で放電を終了した。発生電圧(V)と抵抗を流れる電

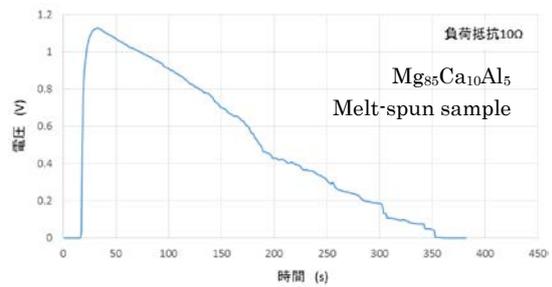


図6 Mg₈₅Ca₁₀Al₅非晶質合金を負極材とした場合の放電曲線

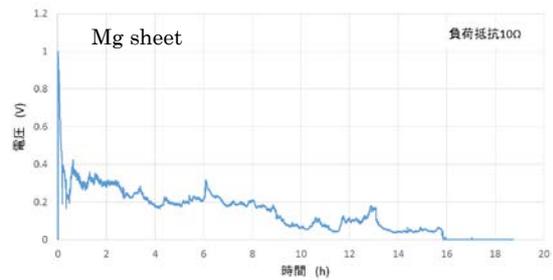


図7 Mg板を負極材とした場合の放電曲線

流(I)から電力を求め、積分することによって総発生電力を計算した。その結果、放電量は325.5mWh/gであった。一方、比較材としてMg板を負極材として使用した場合の放電曲線を図7に示す。試料重量は199.1mgであり、薄帯試料に比べて発電は長時間持続した(図6の横軸の単位は秒(s)であるのに対し、図7の横軸の単位は時間(h)であることに注意)。これらのMg₈₅Ca₁₀Al₅非晶質合金およびMg板を負極材とした場合の発電量をグラム重量当たりの値に規格化すると、それぞれ325.5mWh/gおよび319.2mWh/gであり、Mg₈₅Ca₁₀Al₅非晶質合金の発電量が僅かに上回っていた。Mg₈₅Ca₁₀Al₅非晶質合金はMg含有量が85原子%であるものの、Mg板(Mg100原子%)よりも高い放電量を示すことが分かった。この値は一般的なリチウムイオン電池の放電容量約200mWh/gを大幅に超え、Mg基非晶質合金を用いた金属-空気電池の可能性を示すことが出来た。

一方、他のMg基合金では、Mg₉₀Ni₅Pd₅合金急冷薄帯試料を負極材とした場合の発電量は、74.3mWh/gと極めて少なかった。Mg-Cu-Y、Mg-Cu-Y-Pd合金の場合も極めて少ない発電量しか示さなかった。本研究の中ではMg₈₅Ca₁₀Al₅非晶質合金急冷薄帯試料が最も高い発電量を有し、負極材としての可能性を示したものの、Mg空気電池の理論容量には及ばなかった。この点は今後、正極材の最適化が進めば、改善されると思われる。

また、興味深い実験事実として、Mg₈₅Ca₁₀Al₅合金や純Mgの場合は、発電実験後の電解液の液色は白色であった(図8左図)一方、Mg₉₀Ni₅Pd₅合金を使用した場合(図8右図)、発電後の電解液は黒色であり、黒色沈殿物が生成した。次に黒色沈殿物を回収し、SEM観察やXRD測定を行った。

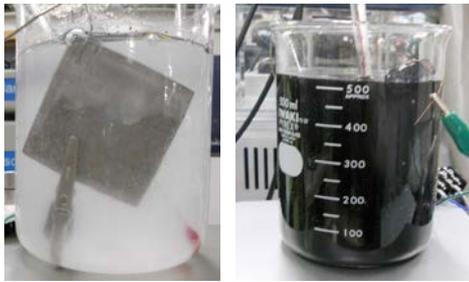


図 8 $Mg_{85}Ca_{10}Al_5$ 合金(左)と $Mg_{90}Ni_5Pd_5$ 合金(右)の溶解後の電解液色の比較

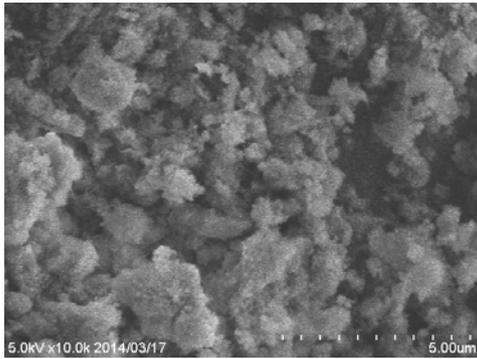


図 9 $Mg_{90}Ni_5Pd_5$ 合金溶解後の黒色沈殿物の SEM 像

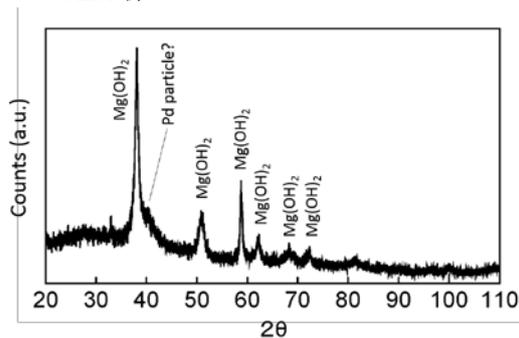


図 10 $Mg_{90}Ni_5Pd_5$ 合金溶解後の黒色沈殿物の XRD 図形

図 9 に $Mg_{90}Ni_5Pd_5$ 合金が電解液中で溶解する際に生成した黒色沈殿物の SEM 像を示す。図を見ると、サブミクロンレベルの微細粒が生成していることが分かる。

図 10 には $Mg_{90}Ni_5Pd_5$ 合金溶解後の黒色沈殿物の XRD 図形を示す。生成物の大半は水酸化マグネシウム($Mg(OH)_2$)であったが、その中に、金属(Pd, Ni)微粒子からのものと思われるブロードなピークも見られた。 $Mg_{90}Ni_5Pd_5$ 合金の溶解は、脱合金化によるNi、Pd 金属微粒子の作製法としても有効であることが示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 1 件)

① 山浦真二、Mg 基非晶質合金を負極活物質とした金属空気電池の発電特性、日本金属学会春季大会、2014 年 3 月 21 日、東京

[産業財産権] (計 0 件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

山浦 真一 (YAMAURA SHIN-ICHI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：50323100