

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-234799

(P2012-234799A)

(43) 公開日 平成24年11月29日 (2012.11.29)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 12/06 (2006.01)		HO 1 M 12/06	D	5 H O 3 2
HO 1 M 4/46 (2006.01)		HO 1 M 12/06	G	5 H O 5 0
		HO 1 M 4/46		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2012-71644 (P2012-71644)	(71) 出願人	504157024
(22) 出願日	平成24年3月27日 (2012. 3. 27)		国立大学法人東北大学
(31) 優先権主張番号	特願2011-92297 (P2011-92297)		宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(32) 優先日	平成23年4月18日 (2011. 4. 18)	(71) 出願人	301021533
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		独立行政法人産業技術総合研究所
			東京都千代田区霞が関1-3-1
		(71) 出願人	592200338
			日本素材株式会社
			宮城県仙台市青葉区折立1丁目15番10号
		(74) 代理人	110001508
			特許業務法人 津国
		(74) 代理人	100078662
			弁理士 津国 肇

最終頁に続く

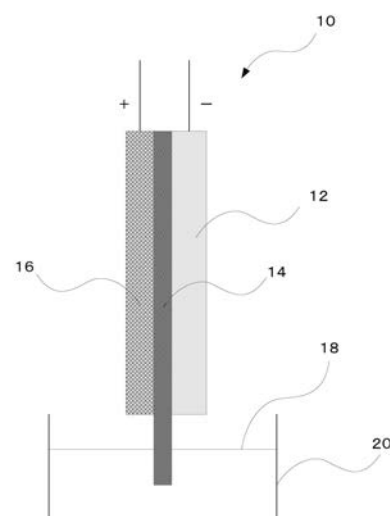
(54) 【発明の名称】 マグネシウム燃料電池

(57) 【要約】

【課題】負極材の自己放電を防止できるとともに、長時間に亘って安定的に電気を流すことのできるマグネシウム燃料電池を提供する。

【解決手段】マグネシウム燃料電池10は、マグネシウム合金からなる負極材12と、負極材12からマグネシウムイオンを溶出させる電解液18と、を備えている。前記マグネシウム合金は、アルミニウム及びカルシウムを含む。電解液18は、塩化ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、過炭酸ナトリウム水溶液、もしくはこれらのうち2つ以上の混合液であることが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

マグネシウム合金からなる負極材と、
前記負極材からマグネシウムイオンを溶出させる電解液と、を備え、
前記マグネシウム合金は、アルミニウム及びカルシウムを含むことを特徴とするマグネシウム燃料電池。

【請求項 2】

前記マグネシウム合金には、アルミニウムが 3 重量 % 以上 9 重量 % 以下、カルシウムが 1 重量 % 以上 3 重量 % 以下含まれている請求項 1 に記載のマグネシウム燃料電池。

【請求項 3】

前記電解液は、塩化ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、及び過炭酸ナトリウム水溶液からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである請求項 1 または請求項 2 に記載のマグネシウム燃料電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、マグネシウム燃料電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、空気（酸素）を正極材とし、金属マグネシウムまたはその合金を負極材として用いたマグネシウム燃料電池が知られている。たとえば、特許文献 1 には、アルミニウム及び / 又はスズ及び / 又は亜鉛を含むマグネシウム合金を負極材として用いたマグネシウム燃料電池が開示されている。特許文献 2 には、負極材としてマグネシウム合金、電解質溶液として多価カルボン酸塩の水溶液を用いたマグネシウム燃料電池が開示されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開 2004 - 537151 公報

【特許文献 2】特開 2010 - 182435 公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

マグネシウムは資源的に豊富な元素であり（地球上で 8 番目、海水中に 0.13 % の埋蔵量）、リチウムと比べてはるかに安価である。また、金属マグネシウムは単位体積あたりのエネルギー容量が大きく、金属リチウムよりも高いエネルギー密度を有する。さらに、マグネシウム燃料電池は正極が空気であり、電池の容積の大部分を負極材としてのマグネシウムが占めるために、よりコンパクトで高容量の電池を実現できる。このため、マグネシウム燃料電池は、リチウムイオン電池に代わる次世代高容量電池として大きく期待されている。

【0005】

しかし、従来のマグネシウム燃料電池は、マグネシウムが電解液中において自己放電してしまうためにあまり大きな電気容量が得られないという問題があった。この自己放電とは、負極の金属が溶解すると同時に、発生した電子と電解液中の水素イオンが反応して水素が発生するために、電子が正極に移動せずに電流が流れない現象のことである。この自己放電は、水素イオン濃度が高い酸性の電解液中で顕著に生じる。

【0006】

そこで、自己放電を防ぐために、電解液をアルカリ性にすることが考えられる。しかし、電解液をアルカリ性にした場合、負極のマグネシウム合金の表面に不溶性の水酸化マグネシウムからなる被膜ができてしまう。この被膜は電気もイオンも通さないために、電池反応が停止してすぐに電気が流れなくなってしまうという問題があった。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

本発明は上記のような事情に鑑みてなされたものであり、負極材の自己放電を防止できるとともに、長時間に亘って安定的に電気を流すことのできるマグネシウム燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明は、マグネシウム合金からなる負極材と、前記負極材からマグネシウムイオンを溶出させる電解液と、を備え、前記マグネシウム合金は、アルミニウム及びカルシウムを含むことを特徴とするマグネシウム燃料電池である。

【 0 0 0 9 】

前記マグネシウム合金には、アルミニウムが3重量%以上9重量%以下、カルシウムが1重量%以上3重量%以下含まれていることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

前記電解液は、塩化ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、及び過炭酸ナトリウム水溶液からなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、負極材の自己放電を防止できるとともに、長時間に亘って安定的に電気を流すことのできるマグネシウム燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図1】マグネシウム燃料電池の構成例を示している。

【図2】サンプル1を18重量%の塩水に浸漬させたときの様子を示す写真である。

【図3】サンプル3を18重量%の塩水に浸漬させたときの様子を示す写真である。

【図4】サンプル4を18重量%の塩水に浸漬させたときの様子を示す写真である。

【図5】18%塩水中に122時間浸漬させた後のサンプル1の表面の状態を示す写真である。

【図6】18%塩水中に122時間浸漬させた後のサンプル2の表面の状態を示す写真である。

【図7】条件1の電池によって14日間(336時間)電流を流したときの電圧、電流、及び電力量の変化を示すグラフである。

【図8】条件1の電池によって14日間電流を流した後の正極集電体及び負極材(マグネシウム合金)の状態を示す写真である。

【図9】条件2の電池によって14日間(336時間)電流を流したときの電圧、電流、及び電力量の変化を示すグラフである。

【図10】条件2の電池によって14日間電流を流した後の正極集電体及び負極材(マグネシウム合金)の状態を示す写真である。

【図11】条件3の電池によって14日間(336時間)電流を流したときの電圧、電流、及び電力量の変化を示すグラフである。

【図12】条件3の電池によって14日間電流を流した後の正極集電体及び負極材(マグネシウム合金)の状態を示す写真である。

【図13】条件4の電池によって14日間(336時間)電流を流したときの電圧、電流、及び電力量の変化を示すグラフである。

【図14】条件4の電池によって14日間電流を流した後の正極集電体及び負極材(マグネシウム合金)の状態を示す写真である。

【図15】条件5の電池によって14日間(336時間)電流を流したときの電圧、電流、及び電力量の変化を示すグラフである。

【図16】条件5の電池によって14日間電流を流した後の正極集電体及び負極材(マグネシウム合金)の状態を示す写真である。

10

20

30

40

50

【図 17】条件 6 の電池によって電流を流したときの電圧の変化を示すグラフである。
 【図 18】条件 6 の電池によって電流を流したときの電流の変化を示すグラフである。
 【図 19】条件 6 の電池によって電流を流したときの電力量の変化を示すグラフである。
 【図 20】条件 6 の電池によって電流を流した後の負極材（マグネシウム合金）の表面の状態を示す写真である。

【図 21】条件 7 の電池によって電流を流したときの電圧の変化を示すグラフである。
 【図 22】条件 7 の電池によって電流を流したときの電流の変化を示すグラフである。
 【図 23】条件 7 の電池によって電流を流したときの電力量の変化を示すグラフである。
 【図 24】条件 7 の電池によって電流を流した後の負極材（マグネシウム合金）の表面の状態を示す写真である。

【図 25】条件 8 の電池によって電流を流したときの電圧の変化を示すグラフである。
 【図 26】条件 8 の電池によって電流を流したときの電流の変化を示すグラフである。
 【図 27】条件 8 の電池によって電流を流したときの電力量の変化を示すグラフである。
 【図 28】条件 8 の電池によって電流を流した後の負極材（マグネシウム合金）の表面の状態を示す写真である。

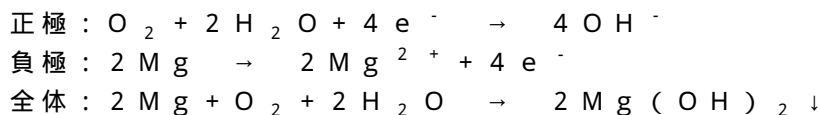
【図 29】活性炭製の炭素板 6 枚を正極とする難燃 Mg 電池の電圧変化を示す。
 【図 30】白金触媒を用いた場合の難燃 Mg 電池の発生電圧を示す。
 【図 31】白金触媒を用いた場合の Mg - 3 Al - 0.2 Mn 電池の発生電圧を示す。
 【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

本発明のマグネシウム燃料電池は、アルミニウム及びカルシウムを含むマグネシウム合金からなる負極材を備えることを特徴とする。ここで、「マグネシウム燃料電池」とは、例えばマグネシウム空気電池のことであり、空気中の酸素を正極活物質（電子を受け取る物質）とし、マグネシウムを負極活物質（電子を放出する物質）とする電池のことである。負極のマグネシウムは、電子を放出してマグネシウムイオンとなって電解液中に溶出する。一方、正極では、酸素と水が電子を受け取って水酸化物イオンとなる。電池全体で見ると、マグネシウム、酸素、及び水から水酸化マグネシウム（ $Mg(OH)_2$ ）が生成することで両極間に起電力が発生する。正極及び負極でのそれぞれの反応式は、以下の通りとなる。

【0014】



【0015】

図 1 は、本発明の一実施形態に係るマグネシウム燃料電池 10（以下、単に、電池 10 と呼ぶ場合がある）の構成を示す図である。

図 1 に示すように、電池 10 は、マグネシウム合金からなる負極材 12 と、正極材としての空気（酸素）に電子を供給する正極集電体 16 と、負極材 12 と正極集電体 16 との間に配置されるセパレータ 14 と、負極で発生したマグネシウムイオン（ Mg^{2+} ）を溶出させるための電解液 18 と、電解液 18 を貯留しておくための電解液槽 20 とを備えている。

【0016】

負極材 12 は、マグネシウム合金によって構成される。マグネシウム合金とは、マグネシウム（Mg）を主成分とする合金、例えば、マグネシウムを 50 重量%以上含有する合金のことである。マグネシウム合金としては、例えば、Mg - Al 系、Mg - Mn 系、Mg - Zn 系、Mg - Al - Zn 系、Mg - Zn - Zr 系などが知られているが、本発明では、アルミニウム（Al）及びカルシウム（Ca）を含有するマグネシウム合金を用いる。マグネシウム合金中のアルミニウム（Al）の含有量は、特に制限するものではないが、マグネシウム合金全体に対して 3 重量%以上 9 重量%以下であることが好ましく、より

10

20

30

40

50

好ましくは 5 重量 % 以上 7 重量 % 以下であり、最も好ましくは 6 重量 % である。マグネシウム合金中のカルシウム (Ca) の含有量は、特に制限するものではないが、マグネシウム合金全体に対して 1 重量 % 以上 3 重量 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 1 . 5 重量 % 以上 2 . 5 重量 % 以下であり、最も好ましくは 2 重量 % である。

【0017】

マグネシウム合金には、アルミニウム及びカルシウム以外の元素を添加してもよい。例えば、Zn、Mn、Si、Cu、Li、Na、K、Fe、Ni、Ti、Zr、などの他の元素を添加しても良い。これらの元素は、マグネシウム合金全体に対して例えば 1 重量 % 以下の割合で添加することができる。特に、Zn は、マグネシウム合金全体に対して例えば 2 重量 % 以下の割合で添加することができる。

10

【0018】

負極材 12 として用いるマグネシウム合金の形状は特に制限するものではなく、例えば、板状、粒状、あるいは粉体状に加工されたマグネシウム合金を用いることができる。

なお、マグネシウム合金を粒状あるいは粉状に加工した場合、通常のマグネシウム合金は容易に発火してしまうおそれがある。この点、本発明において用いるマグネシウム合金はアルミニウム及びカルシウムを含んでおり、難燃性が極めて高く、粒状あるいは粉状に加工した場合であっても容易に発火しないために安全性が高い。

【0019】

本発明のマグネシウム燃料電池では、アルミニウム (Al) 及びカルシウム (Ca) を含有するマグネシウム合金を用いる。このような組成のマグネシウム合金は、適当な反応性を有しており、電池材料として優れている。また、このような組成のマグネシウム合金は、燃焼を抑制する能力 (反応を抑制する能力) を有しており、工業用材料として価値が高い。本発明において用いるマグネシウム合金は、これらの相反する特性の相乗効果によって、電池材料として優れた性能を発揮することができる。アルミニウムとカルシウムを含むマグネシウム合金は、通常は金属 Mg 相 (固溶体) と化合物相 (Al_2Ca) の 2 相からなる複層組織を持つ。化合物相が比較的不活性なので、この合金はマクロ的には反応性が低くなる。このことは、経験によって確かめられている。また、この複相組織が十分に微細な場合は、全体として腐蝕反応 (溶解反応) は均一になり、穏やかに進行する。このことも、上記の反応性と反応抑制能に一役買っているものと推測される。つまり、マグネシウム合金の反応性の高い母相と不活性な第 2 相による反応抑制が、電池の負極材としての優れた性能に大きく寄与していると考えられる。

20

30

なお、このような推測は、本発明の範囲を何ら制限するものではない。

【0020】

負極材 12 として用いるマグネシウム合金の製造方法は特に制限するものではなく、例えば、特開平 10 - 280062 号公報に開示された方法を用いて製造することができる。

【0021】

セパレータ 14 は、負極材 12 と正極集電体 16 との間に配置されている。セパレータ 14 は、負極材 12 と正極集電体 16 の間での短絡を防止するとともに、電解液槽 20 に貯留されている電解液 18 を吸い上げて当該電解液 18 を保持する役割を有している。セパレータ 14 としては、特に制限するものではないが、例えば、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ガラス繊維、樹脂不織布、ガラス不織布、濾紙等を用いることができる。

40

【0022】

正極集電体 16 は、正極材としての空気中の酸素に電子を供給する役割を有している。正極集電体 16 の材料は、導電性を有する材料であれば特に制限されるものではなく、例えば、活性炭、炭素繊維、カーボンフェルトなどの炭素質材料や、鉄、銅などの金属材料等を用いることができる。正極集電体 16 の材料としては、空気中の酸素との接触面積が大きく集電効率に優れているという観点から、炭素粉末を用いることが特に好ましい。

【0023】

50

電解液 18 は、負極材 12 で発生したマグネシウムイオン (Mg^{2+}) を溶出させるともに、酸素と反応する水 (H_2O) を正極に供給する役割を有している。電解液 18 としては、酸性、アルカリ性、あるいは中性の水溶液を用いることができる。例えば、塩化ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、及び過炭酸ナトリウム水溶液からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを用いることができる。あるいは、フッ化物の水溶液、ハロゲンを含む水溶液等を用いることができる。あるいは、特開 2010-182435 号公報に開示されているような多価カルボン酸の水溶液等を用いることができる。

【0024】

電解液槽 20 の形状や材料などは特に制限されるものではなく、電解液 18 を貯留することのできるのであればどのようなものでも用いることができる。例えば、ポリプロピレン等の合成樹脂によって形成された容器を電解液槽 20 として用いることができる。

【0025】

正極集電体 16 の空気に接する側の表面に対して、銅などの導電性材料からなるワイヤ等を取り付けても良い。これにより、酸素と正極集電体 16 との接触面積を増加させることが可能であり、電池 10 の正極における集電効率をさらに高めることができる。

【0026】

なお、図 1 では、負極材 12、セパレータ 14、及び正極集電体 16 が順番に積層されることで電池 10 が構成されている例を示しているが、電池 10 の構成はこのようなものに限定されるものではない。例えば、板状の負極材 12 の周囲に、セパレータ 14 及び正極集電体 16 を順番に巻き付けることで電池 10 を構成することもできる。

【実施例】

【0027】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0028】

[実施例 1]

実施例 1 では、様々な組成のマグネシウム合金を塩水中に浸漬させる試験を行った。

【0029】

まず、以下の 5 種類のサンプルを準備した。

サンプル 1 : Al を 6 重量%、Ca を 2 重量%含むマグネシウム合金

サンプル 2 : Al を 6 重量%含むマグネシウム合金

サンプル 3 : Ca を 2 重量%含むマグネシウム合金

サンプル 4 : Ca を 5 重量%含むマグネシウム合金

サンプル 5 : 純度 99.95% の単体マグネシウム金属

【0030】

つぎに、上記 5 種類のサンプルを、18 重量% の塩水中に浸漬させた。

この結果、サンプル 1 については、塩水中でほとんど溶解しなかった。一方、サンプル 5 については、塩水中で水素を激しく発生しながら溶解した。サンプル 2 ~ 4 についても、塩水中で水素を発生しながら溶解した。図 2 ~ 図 4 に、これらの様子を写真で示す。

【0031】

上記のサンプル 1 ~ 5 を 18% 塩水に浸漬させた後の重量の減少量を測定した。その結果、サンプル重量の減少量の順番は、次の通りとなった。

サンプル 1 < サンプル 2 < サンプル 3 < サンプル 4 < サンプル 5

【0032】

以上の実験結果より、アルミニウム及びカルシウムを含むマグネシウム合金 (サンプル 1) は、単体マグネシウム金属 (サンプル 5)、あるいは、他のマグネシウム合金 (サンプル 2 ~ 4) よりも、塩水中での溶解速度が著しく小さいことが判明した。つまり、アルミニウム及びカルシウムを含むマグネシウム合金からなる負極材 12 を用いることによって、電解液 18 (塩水) 中での負極材 12 の自己放電をほぼ確実に防止できることが判明

10

20

30

40

50

した。

【 0 0 3 3 】

図 5 は、18%塩水中に122時間浸漬させた後のサンプル1の表面の状態を示す写真である。図 6 は、18%塩水中に122時間浸漬させた後のサンプル2の表面の状態を示す写真である。それぞれのサンプルの減少量は、サンプル1が19mgであったのに対して、サンプル2が295mgであった。

【 0 0 3 4 】

図 5 を見ればわかる通り、塩水中に浸漬させた後のサンプル1の表面には白い粉の膜が密着していた。この白い粉の膜は、ナイフの刃先でこすると無くなって、下から光沢のある金属面が現れた。常識的には、マグネシウムを塩水に浸漬させると表面が溶解してがさがさになり、塩化マグネシウム ($MgCl_2$) が付着するはずである。単体マグネシウム金属 (サンプル5) の場合はまさしくその通りであり、サンプルを塩水に一晩浸漬させると、その表面に澱粉のような真っ白い粉だけが残った。一方、アルミニウム及びカルシウムを含むマグネシウム合金 (サンプル1) の場合はまったく異なり、サンプルは塩水中でほとんど溶解せず、サンプルの表面に白いムラのある膜が付着していた。この膜は、おそらく塩化カルシウム ($CaCl_2$) あるいは $MgCl_2 + CaCl_2$ からなる膜であり、この膜によってサンプル表面の溶解が防止されたものと推測される。そして、この膜は、膜が弱い、膜に隙間がある、及び、膜に導電性があるなどの理由 (あるいは、これらのうちいずれかの理由) により、後述するように、マグネシウム合金を電池の負極材として用いた場合にのみ、マグネシウム合金を塩水中に少しずつ溶解させる効果があり、マグネシウム合金から理論値に近い電流を生み出すことができたものと推測される。

なお、このような考察は、現時点での知見に基づく本発明者らの推測であり、本発明の範囲を何ら制限するものではない。

【 0 0 3 5 】

上記の実験結果より、アルミニウム及びカルシウムを含有するマグネシウム合金 (サンプル1) を電池の負極材として用いることによって、塩水中での負極材の自己放電を防止できることが判明した。また、負極材が安定的に溶解して理論値に近い電流を生み出すことができることが判明した。

【 0 0 3 6 】

[実施例 2]

実施例 2 では、以下の条件 1 ~ 5 でマグネシウム燃料電池を作製してモータに電流を流す実験を行った。

【 0 0 3 7 】

(条件 1)

負極材 : Al を 6 重量 %、Ca を 2 重量 % 含むマグネシウム合金

正極集電体 : 厚い炭素繊維布

電解液 : 18 重量 % 塩水

(条件 2)

負極材 : Al を 6 重量 %、Ca を 2 重量 % 含むマグネシウム合金

正極集電体 : 薄い炭素繊維布

電解液 : 18 重量 % 塩水

(条件 3)

負極材 : Al を 6 重量 %、Ca を 2 重量 % 含むマグネシウム合金

正極集電体 : カーボンフェルト

電解液 : 濃縮海水 (塩化ナトリウム濃度 18 重量 %)

(条件 4)

負極材 : Al を 6 重量 %、Ca を 2 重量 % 含むマグネシウム合金

正極集電体 : カーボンフェルト

電解液 : 海水

(条件 5)

負極材 : A l を 6 重量 %、C a を 2 重量 % 含むマグネシウム合金

正極集電体 : カーボンフェルト

電解液 : 海水 + N a O H 水溶液

【 0 0 3 8 】

図 7 は、条件 1 の電池によって 1 4 日間 (3 3 6 時間) 電流を流したときの電圧、電流、及び電力量の変化を示すグラフである。図 8 は、条件 1 の電池によって 1 4 日間電流を流した後の正極集電体及び負極材 (マグネシウム合金) の状態を示す写真である。

条件 1 での 1 4 日間の実験の結果は、平均電圧 0 . 2 5 1 v、平均電流 1 1 . 6 m A、平均電力 3 . 0 8 m W、総電流 3 8 9 0 m A h、総電力 1 0 3 6 m W h であった。

【 0 0 3 9 】

図 9 は、条件 2 の電池によって 1 4 日間 (3 3 6 時間) 電流を流したときの電圧、電流、及び電力量の変化を示すグラフである。図 1 0 は、条件 2 の電池によって 1 4 日間電流を流した後の正極集電体及び負極材 (マグネシウム合金) の状態を示す写真である。

条件 2 での 1 4 日間の実験の結果は、平均電圧 0 . 2 2 3 v、平均電流 1 0 . 2 8 m A、平均電力 2 . 5 9 m W、総電流 3 4 5 6 m A h、総電力 8 6 9 m W h であった。

【 0 0 4 0 】

図 1 1 は、条件 3 の電池によって 1 4 日間 (3 3 6 時間) 電流を流したときの電圧、電流、及び電力量の変化を示すグラフである。図 1 2 は、条件 3 の電池によって 1 4 日間電流を流した後の正極集電体及び負極材 (マグネシウム合金) の状態を示す写真である。

条件 3 での 1 4 日間の実験の結果は、平均電圧 0 . 3 4 4 v、平均電流 1 5 . 7 1 m A、平均電力 6 . 7 5 m W、総電流 5 7 5 1 m A h、総電力 2 4 7 1 m W h であった。

【 0 0 4 1 】

図 1 3 は、条件 4 の電池によって 1 4 日間 (3 3 6 時間) 電流を流したときの電圧、電流、及び電力量の変化を示すグラフである。図 1 4 は、条件 4 の電池によって 1 4 日間電流を流した後の正極集電体及び負極材 (マグネシウム合金) の状態を示す写真である。

条件 4 での 1 4 日間の実験の結果は、平均電圧 0 . 2 1 3 v、平均電流 9 . 7 6 m A、平均電力 2 . 4 2 m W、総電流 3 5 7 4 m A h、総電力 8 8 6 m W h であった。

【 0 0 4 2 】

図 1 5 は、条件 5 の電池によって 1 4 日間 (3 3 6 時間) 電流を流したときの電圧、電流、及び電力量の変化を示すグラフである。図 1 6 は、条件 5 の電池によって 1 4 日間電流を流した後の正極集電体及び負極材 (マグネシウム合金) の状態を示す写真である。ただし、この条件 5 の電池で電流を流す実験では、最初の 4 日間は水酸化ナトリウム水溶液を電解液として用いており、その後、電解液に海水を追加して実験を行っている。このため、最初の 4 日間は電流が生じておらず、海水を追加した後の 1 0 日間のみ電流が生じている。

条件 5 で海水を追加した後の 1 0 日間の実験の結果は、平均電圧 0 . 3 6 1 v、平均電流 1 6 . 2 7 m A、平均電力 6 . 5 2 m W、総電流 3 9 4 0 m A h、総電力 1 5 7 9 m W h であった。

【 0 0 4 3 】

実施例 2 の実験結果より、以下の知見が得られた。

(1) 上記 5 つの条件で作成した電池は、1 4 日間起電力を維持することができた。その間の総電流は 3 4 5 6 m A h ~ 5 7 5 1 m A h であり、総発電量は 8 6 9 m W h ~ 2 4 7 1 m W h であった。

(2) 1 8 % の塩水よりも、それと同濃度に濃縮した海水を電解液として用いた電池の方が、より大きい電圧及び電流を発生することができた。

(3) 水酸化ナトリウム水溶液に海水を追加した溶液を電解液として用いた電池は、他の電池よりも大きな電圧及び電流を発生することができた。

【 0 0 4 4 】

[実施例 3]

実施例 3 では、以下の条件 6 ~ 8 でマグネシウム燃料電池を作製してモータに電流を流

10

20

30

40

50

す実験を行った。なお、この実施例 3 では、板状のマグネシウム合金の片面をテープで被覆して、マグネシウム合金の一方の面だけを露出したものを負極材として用いた。

【 0 0 4 5 】

(条件 6)

負極材 : A l を 6 重量 %、C a を 2 重量 % 含むマグネシウム合金

正極集電体 : カーボンフェルト

電解液 : 1 8 重量 % 塩水

(条件 7)

負極材 : A l を 6 重量 %、M n を 0 . 3 重量 % 含むマグネシウム合金

正極集電体 : カーボンフェルト

電解液 : 1 8 重量 % 塩水

(条件 8)

負極材 : C a を 2 重量 % 含むマグネシウム合金

正極集電体 : カーボンフェルト

電解液 : 1 8 重量 % 塩水

【 0 0 4 6 】

図 1 7 ~ 図 1 9 は、条件 6 の電池によって 1 0 0 時間電流を流したときの電圧、電流、及び電力量の変化を示すグラフである。図 2 0 は、条件 6 の電池によって電流を流した後の負極材 (マグネシウム合金) の表面の状態を示す写真である。

条件 6 の電池によって電流を流す実験の結果は、負極材 (マグネシウム合金) の減少量が 0 . 6 0 1 g であり、マグネシウム合金 1 g 当たりの電流量が 1 6 3 0 m A h / g であり、電力量が 4 7 6 m W h / g であった。

また、図 2 0 を見れば分かる通り、負極材 (マグネシウム合金) の表面は全面的にほぼ均一の深さに腐食した状態であった。

【 0 0 4 7 】

図 2 1 ~ 2 3 は、条件 7 の電池によって 1 0 0 時間電流を流したときの電圧、電流、及び電力量の変化を示すグラフである。図 2 4 は、条件 7 の電池によって電流を流した後の負極材 (マグネシウム合金) の表面の状態を示す写真である。

条件 7 の電池によって電流を流す実験の結果は、負極材 (マグネシウム合金) の減少量が 0 . 7 8 1 g であり、マグネシウム合金 1 g 当たりの電流量が 1 1 8 1 m A h / g であり、電力量が 2 7 3 m W h / g であった。

また、図 2 4 を見れば分かる通り、負極材 (マグネシウム合金) の表面は局部的に深く腐食した状態であった。

【 0 0 4 8 】

図 2 5 ~ 2 7 は、条件 8 の電池によって 1 0 0 時間電流を流したときの電圧、電流、及び電力量の変化を示すグラフである。図 2 8 は、条件 8 の電池によって電流を流した後の負極材 (マグネシウム合金) の表面の状態を示す写真である。

条件 8 の電池によって電流を流す実験の結果は、負極材 (マグネシウム合金) の減少量が 1 . 5 9 7 g であり、マグネシウム合金 1 g 当たりの電流量が 7 3 3 m A h / g であり、電力量が 2 0 0 m W h / g であった。

また、図 2 8 を見れば分かる通り、負極材 (マグネシウム合金) の表面は全面的に深く腐食した状態であった。

【 0 0 4 9 】

実施例 3 の実験結果より、条件 6 の電池は、条件 7 及び条件 8 の電池よりも多くの電流を取り出すことができることが判明した。この結果より、アルミニウム及びカルシウムを含むマグネシウム合金を負極材として用いた場合には、従来のマグネシウム合金を用いた場合よりも、長期間に亘って安定的に電気を取り出すことができることが判明した。

【 0 0 5 0 】

電池の特性は、(1) 単位重量当たりの金属極 (負極) から取り出すことができる総電流 (= 電気容量 Ah/g) と、(2) 総電流に電圧を乗じた総電力 (= エネルギー密度 Wh

10

20

30

40

50

/g) の 2 つの値で評価される。電気容量 (Ah/g) は、金属の原子量と、イオンの電荷数と、電子の電荷から求まる値であって、金属極の特性が直接的に反映される。純粋なマグネシウムの理論電気容量は、 2.2Ah/g である。本発明で用いるマグネシウム合金は、マグネシウムを例えば 92 重量% 含んでいる。このマグネシウム合金の電気容量は、上述したように、例えば、 1.63Ah/g である。このように、本発明で用いるマグネシウム合金は、理論電気容量の約 80% の電気を取り出すことが可能であり、高い効率で電気を取り出すことが可能である。

【0051】

一方、エネルギー密度は、電池で発生する電圧に関係している。金属のイオン化電位によれば、マグネシウム電池は、 2.37V の電位を得られる可能性がある。

しかしながら、電池で発生する電圧、従って利用できるエネルギー密度は、正極の特性に大きく影響される。特に、燃料電池は、空気中の酸素が正極物質であるため、いかにマグネシウムイオンを酸素と反応させて、効率よく電荷を取り出すかが課題となる。

このために、エネルギー密度は、金属極 (負極) の性能と同様に、正極 (空気極) の材質、触媒、構造などの影響を受ける。

【0052】

空気極の能力を向上させるために、直径 5cm の 6 枚の並列の炭素板を正極に用いた以外は、上記の条件 6 と同じ条件で電池を作成した。この電池の電圧特性を、図 29 に示す。

【0053】

図 29 に示すように、直径 5cm の 6 枚の並列の炭素板を正極に用いた場合には、1600 時間の平均電圧は 1.30V であった。図 17 と比較すると、時間が経過しても電圧が低下しておらず、電圧特性が著しく向上していることが分かる。このように電圧特性が向上したのは、空気極の材質をカーボンフェルトから表面積が多い活性炭に換えたこと、及び、電極の枚数を 6 枚に増やしたことによる。

【0054】

空気極 (正極) の特性は、触媒を使用することによって著しく高めることが可能である。

【0055】

微量の白金を発泡 Ni に担持させて、その上に活性炭を塗布して得られた正極を用いた以外は、上記の条件 6 と同じ条件で電池を作成した。この電池の電圧特性を、図 30 に示す。

【0056】

微量の白金を発泡 Ni に担持させて、その上に活性炭を塗布して得られた正極を用いるとともに、Al を 3 重量%、Mn を 0.2 重量% 含むマグネシウム合金を負極材として用いた電池を作成した。この電池の電圧特性を、図 31 に示す。

【0057】

図 29 に示したように、大面積の炭素板電極を用いた場合は、200 分ほどかけて徐々に電池の電圧が 1.3V まで上昇する。これに対して、微量の白金触媒を使用した場合には、図 30 及び図 31 に示すように、最初から 1.3V 程度の電圧が発生する。

【0058】

図 30 と図 31 を比較すると、触媒を使用した正極を用いた場合においても、本発明のマグネシウム合金 (Mg-6Al-2Ca) を用いた電池の発生電圧は、従来のマグネシウム合金 (Mg-3Al-0.2Mn) を用いた場合の発生電圧よりも高かった。これにより、本発明のマグネシウム合金が、負極材料として優れた特性を示すことを実証することができた。

【符号の説明】

【0059】

- 10 マグネシウム燃料電池
- 12 負極材
- 14 セパレータ
- 16 正極集電体

10

20

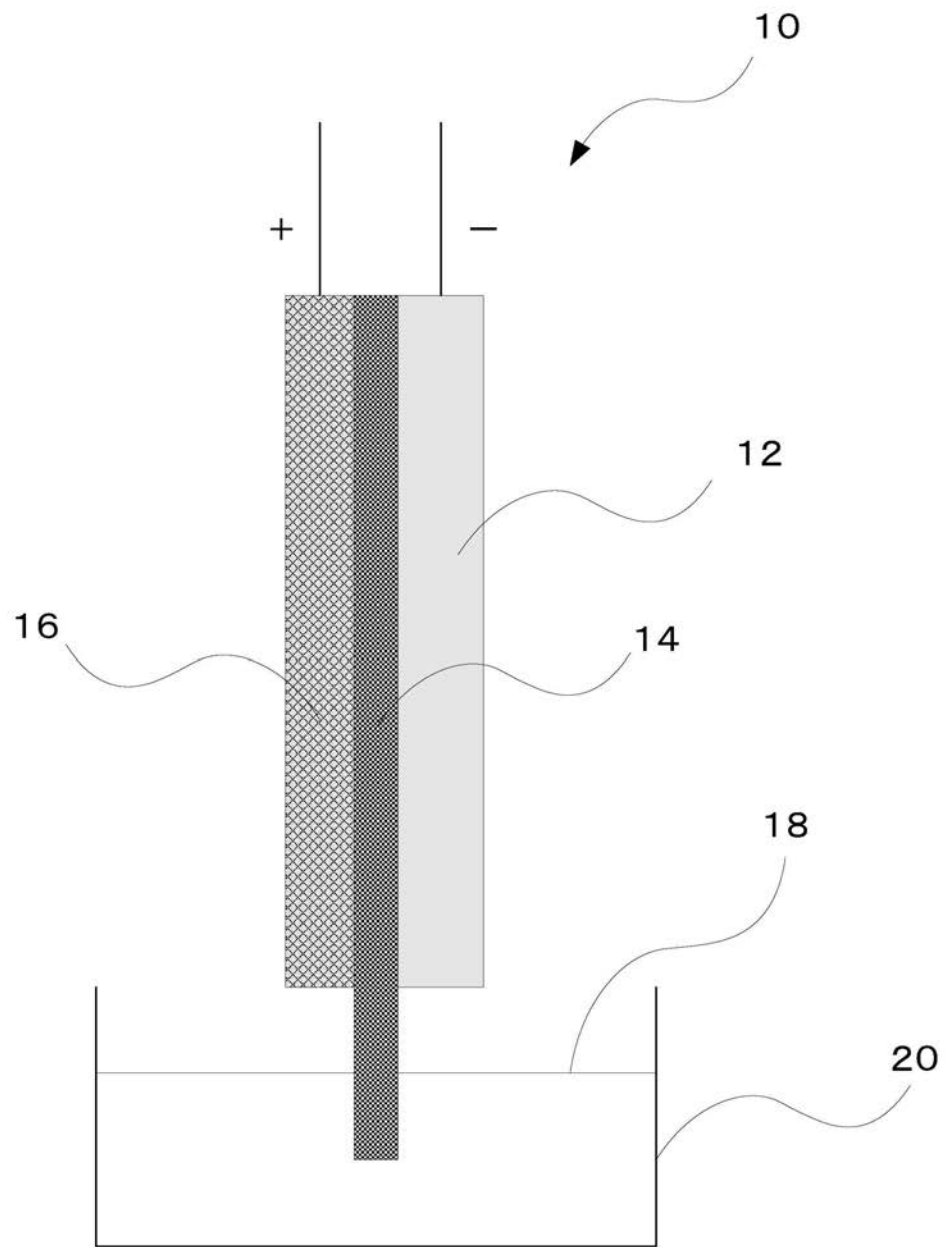
30

40

50

1 8 電 解 液
2 0 電 解 液 槽

【図 1】



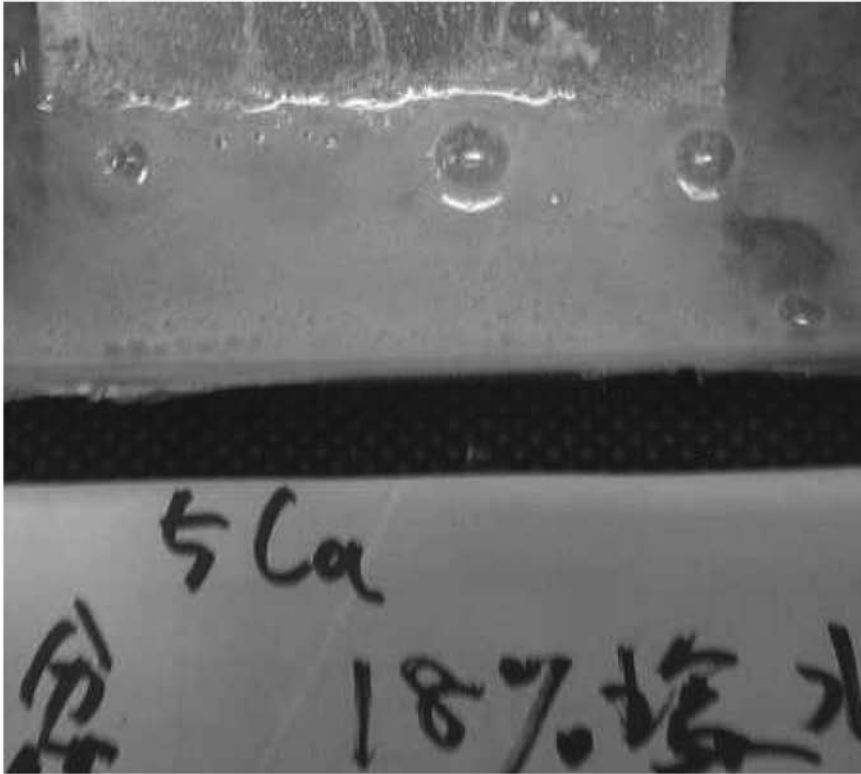
【 図 2 】



【 図 3 】



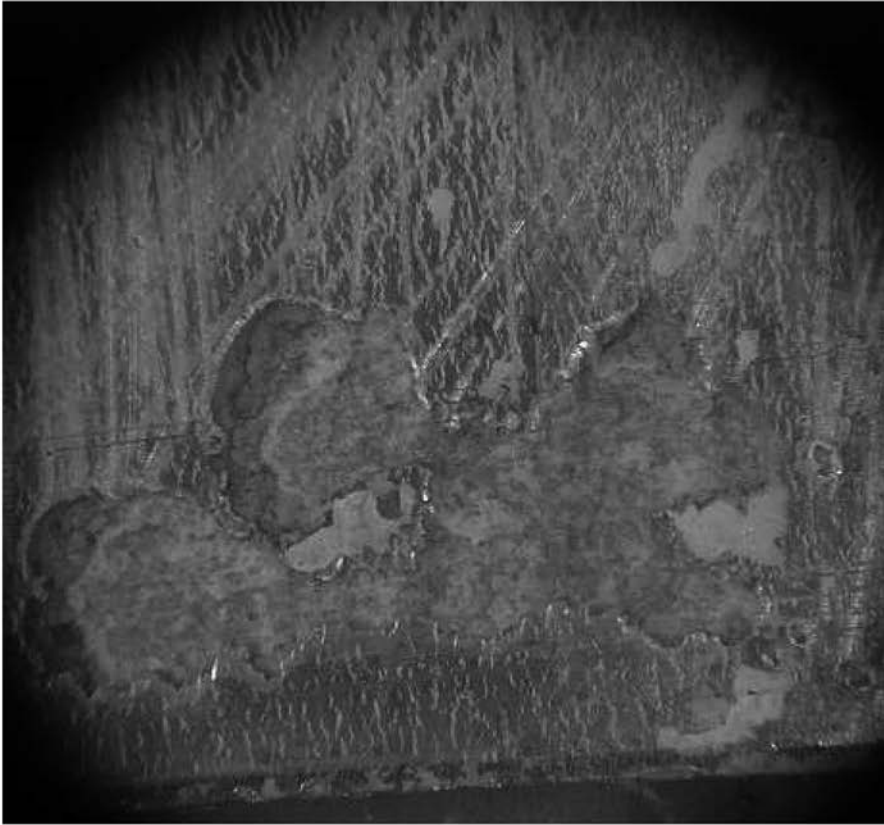
【 図 4 】



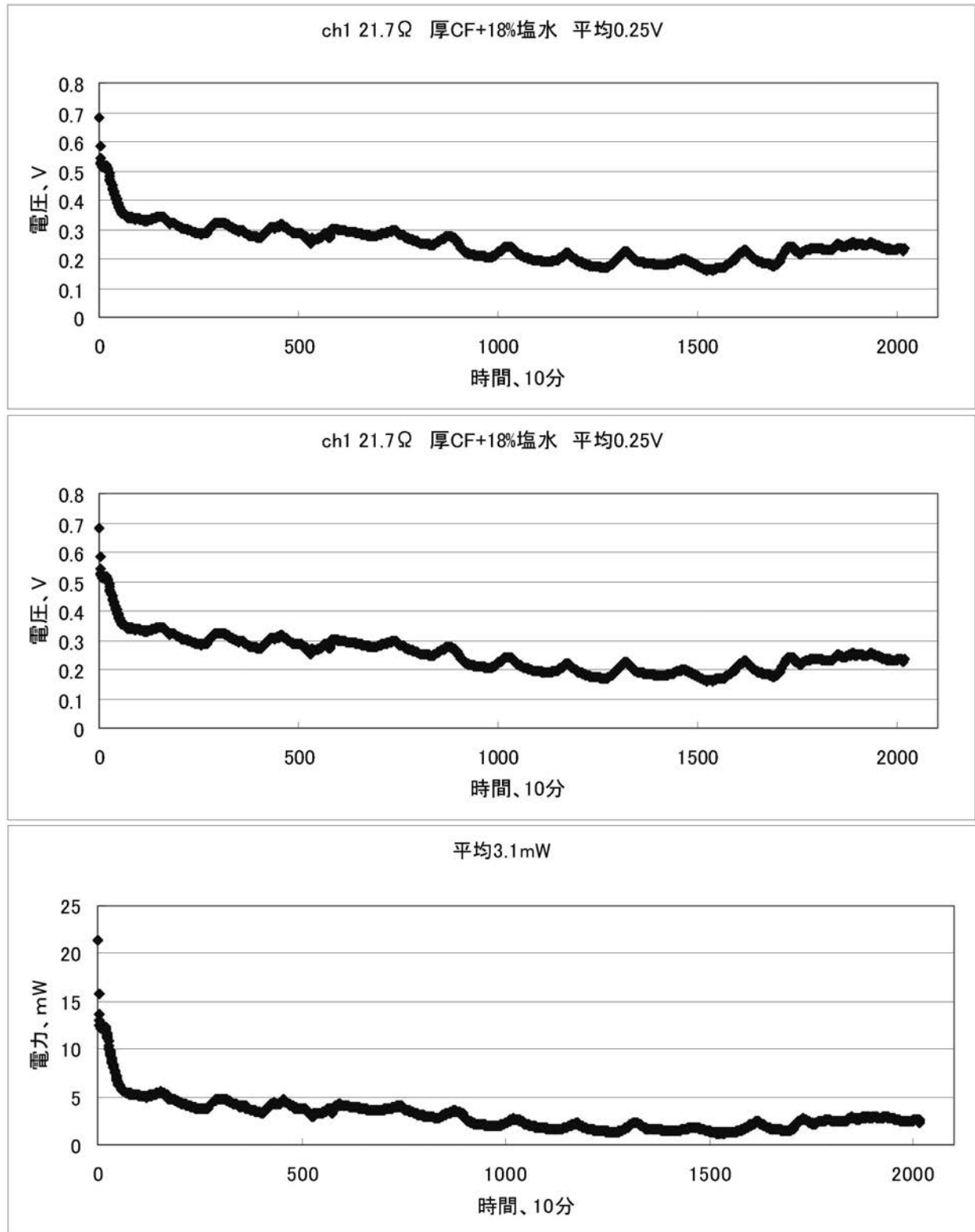
【 図 5 】



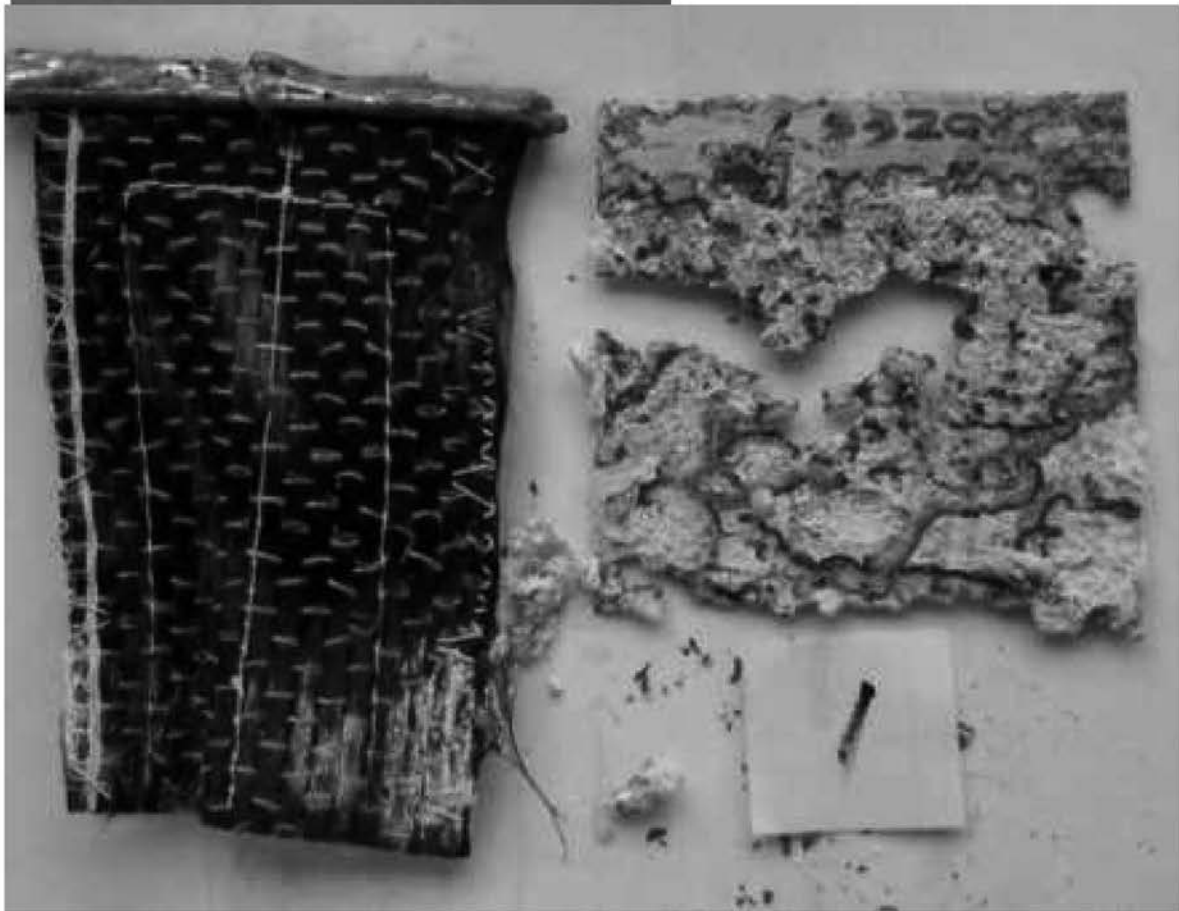
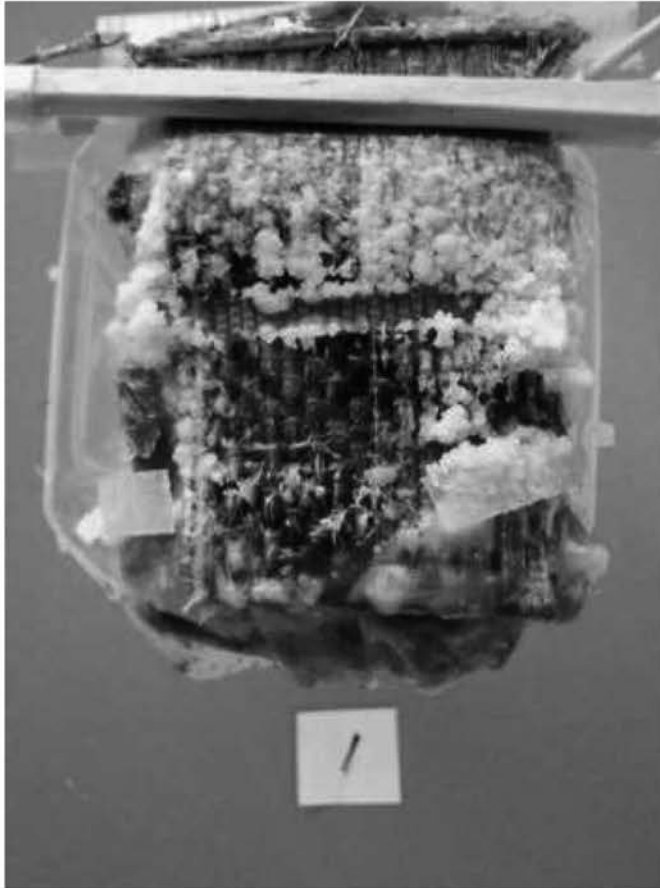
【 図 6 】



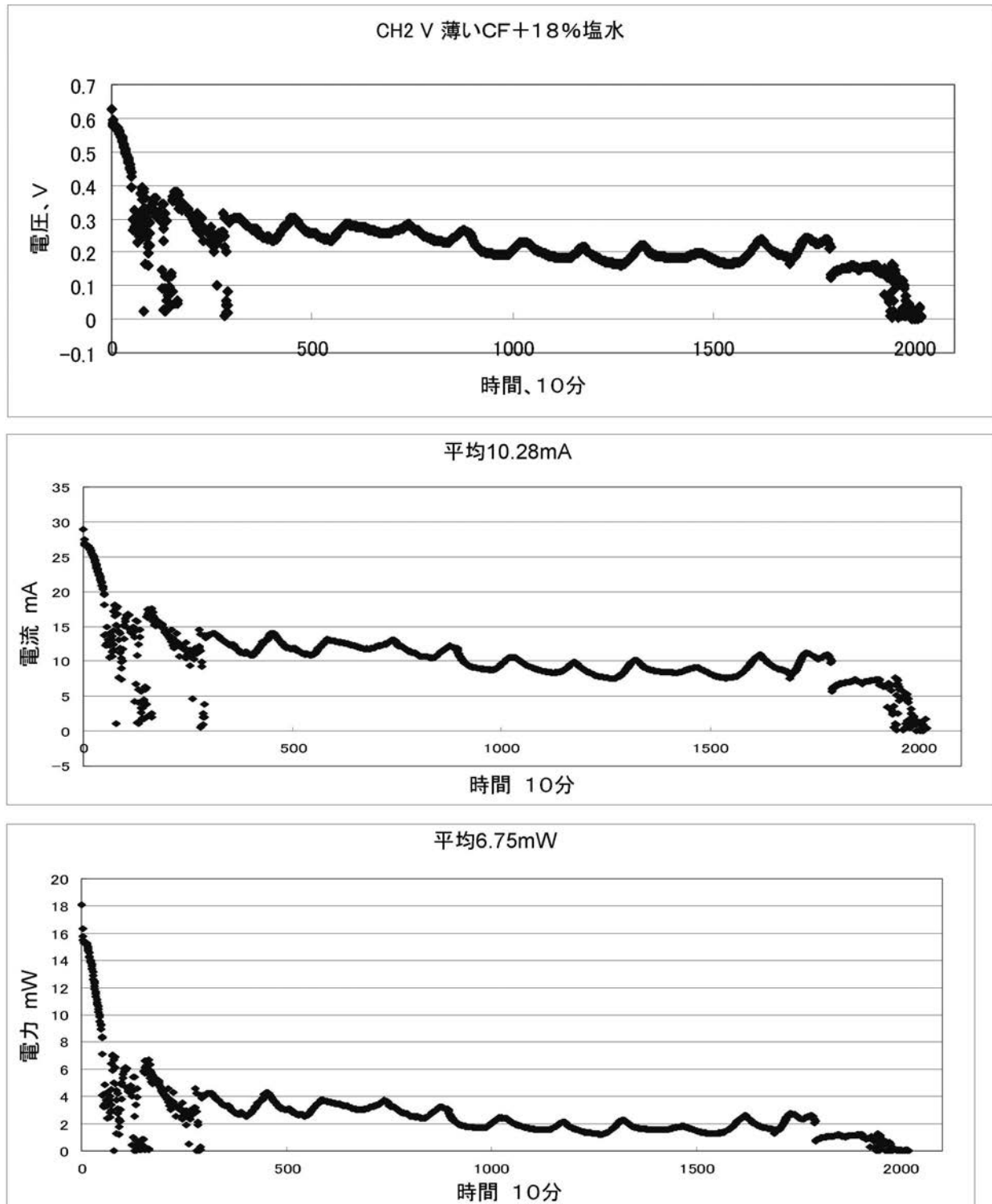
【 図 7 】



【 図 8 】



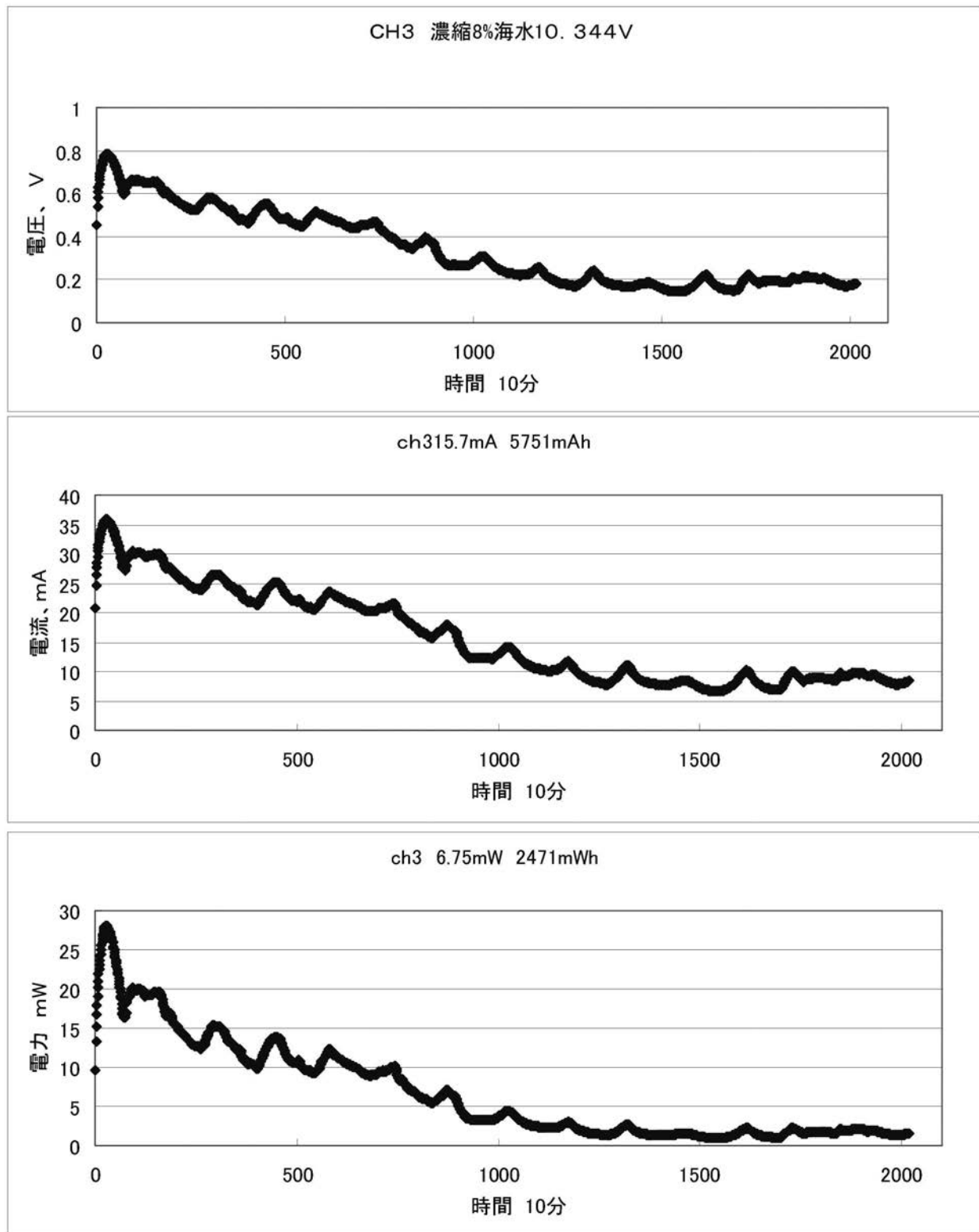
【図9】



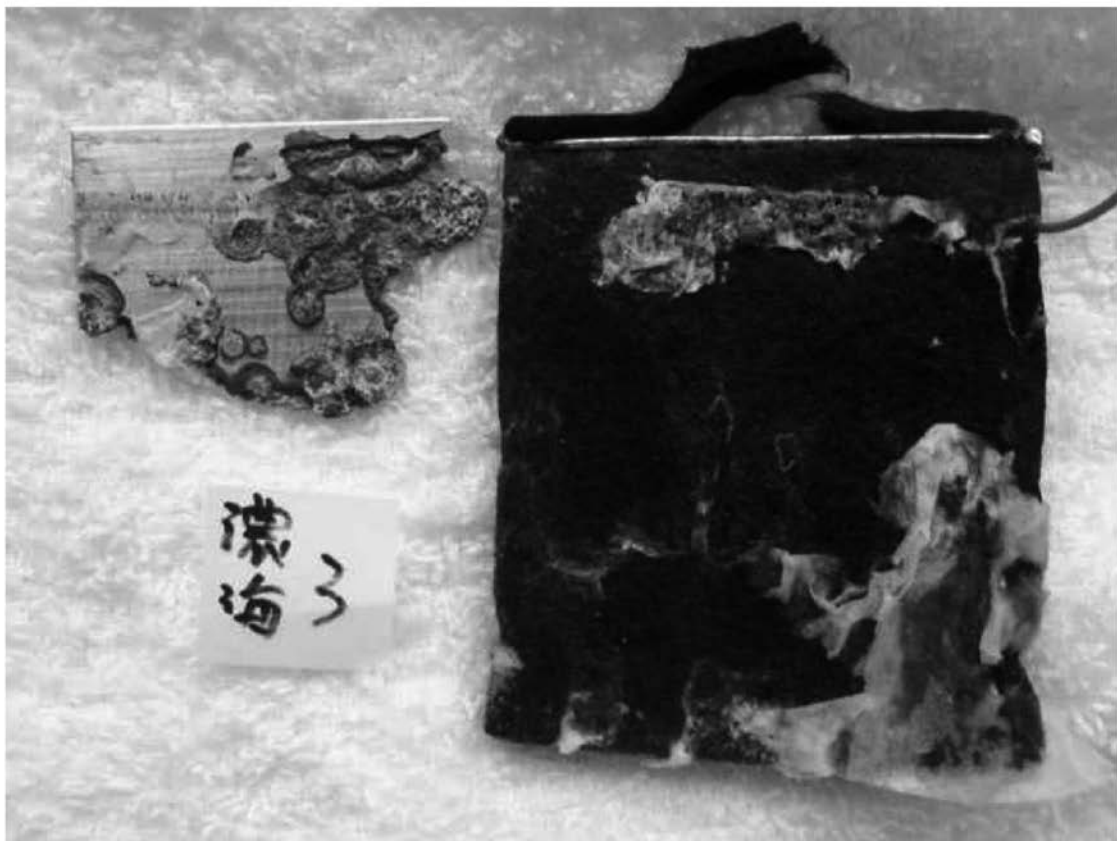
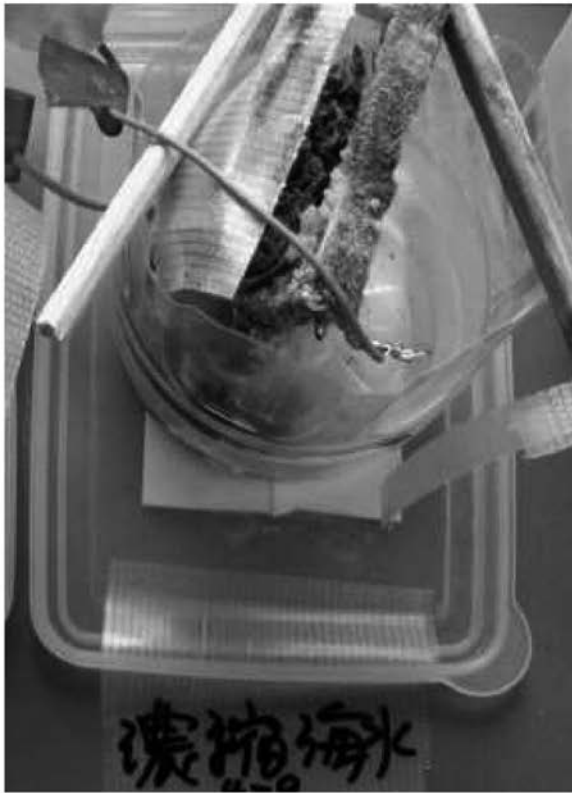
【図 10】



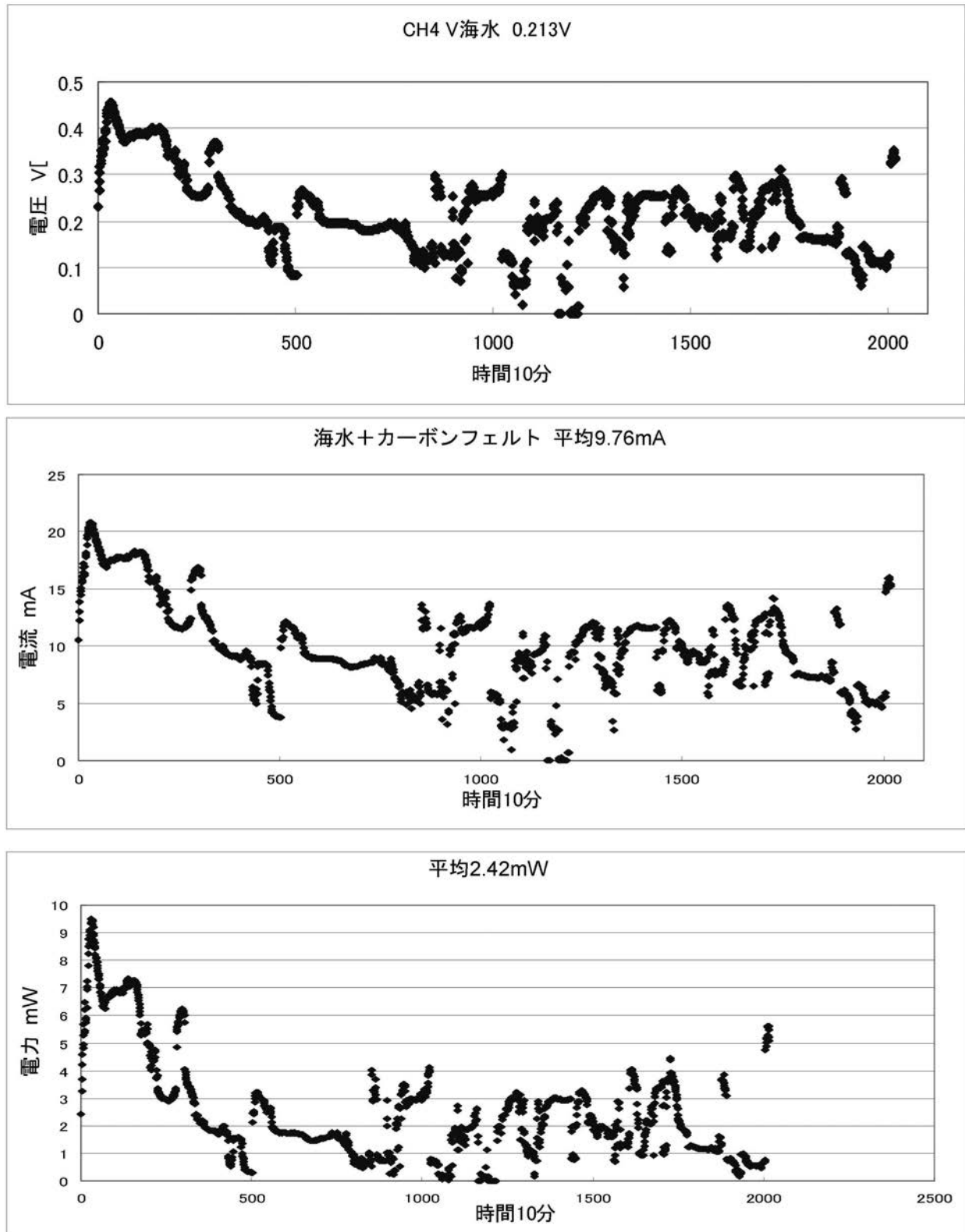
【図 1 1】



【図 12】



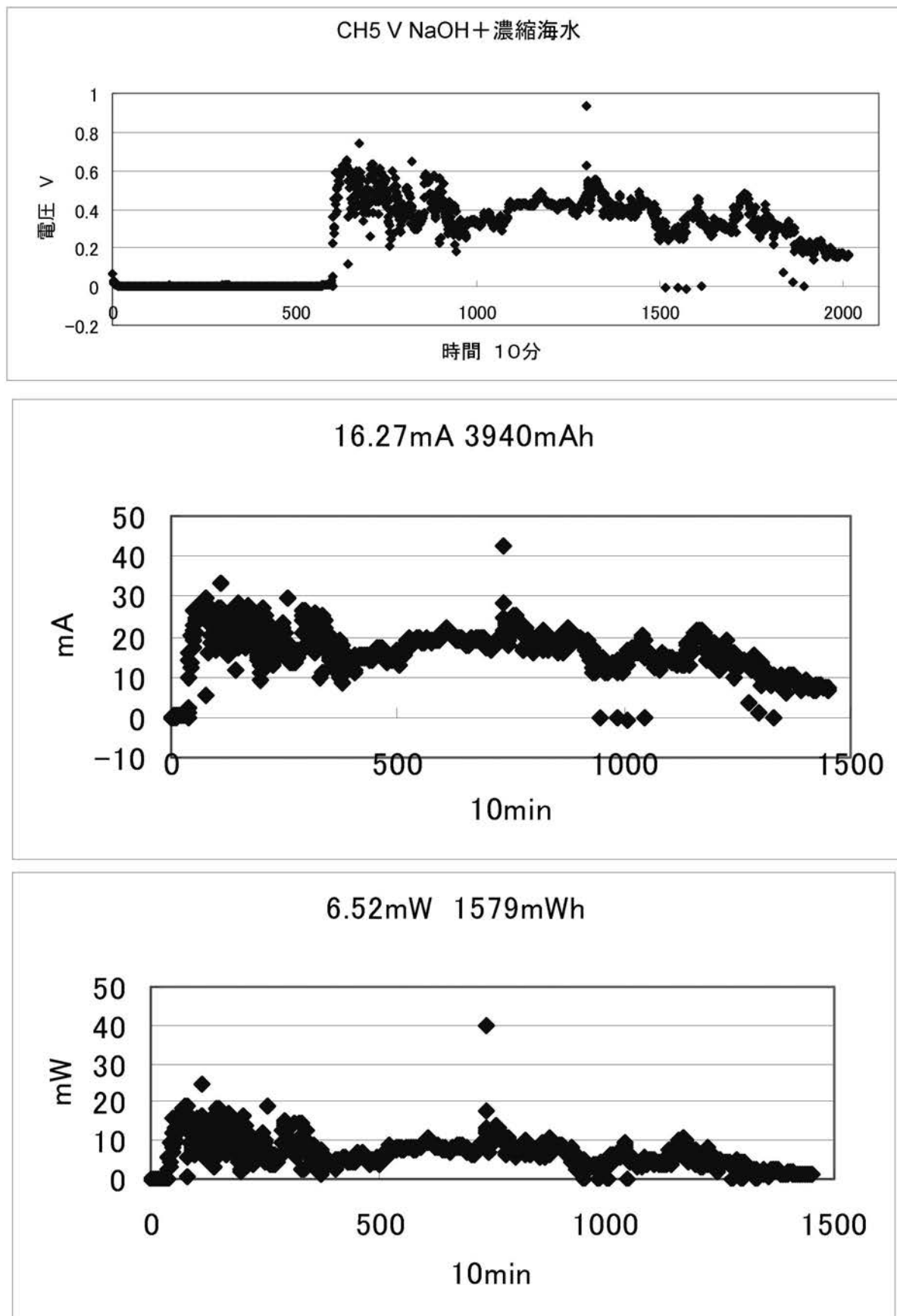
【図 13】



【図 14】



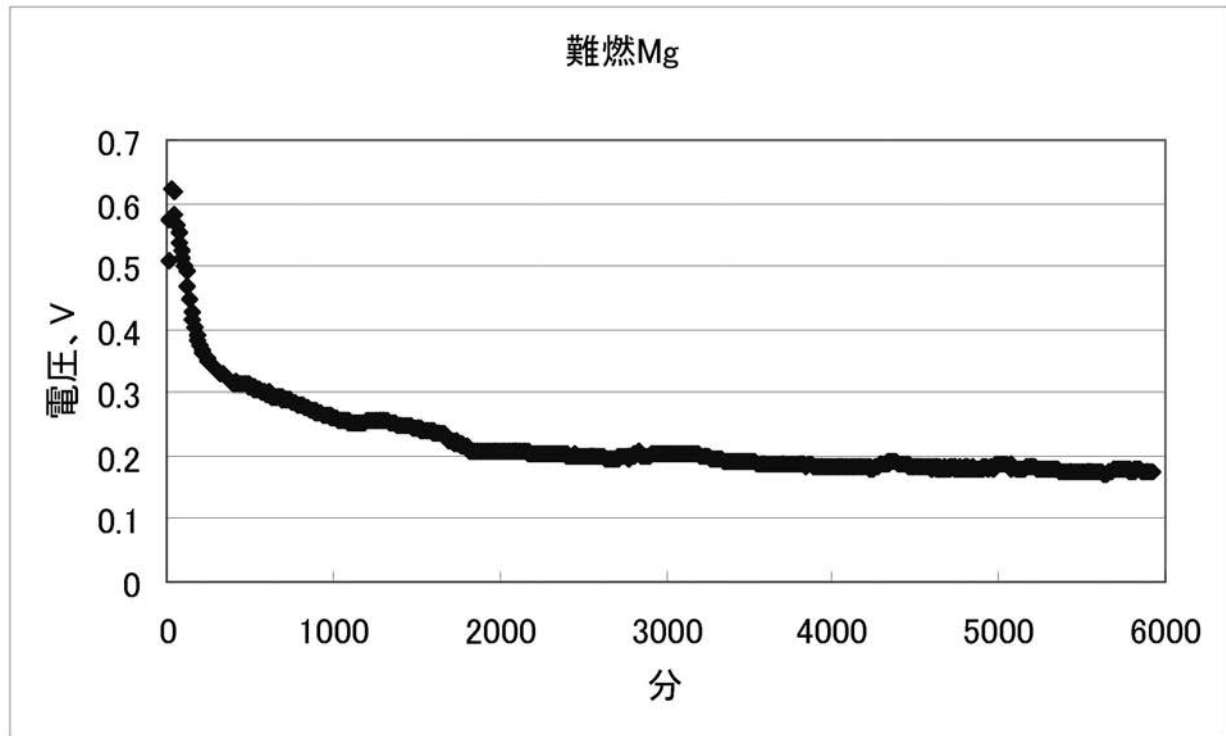
【図 15】



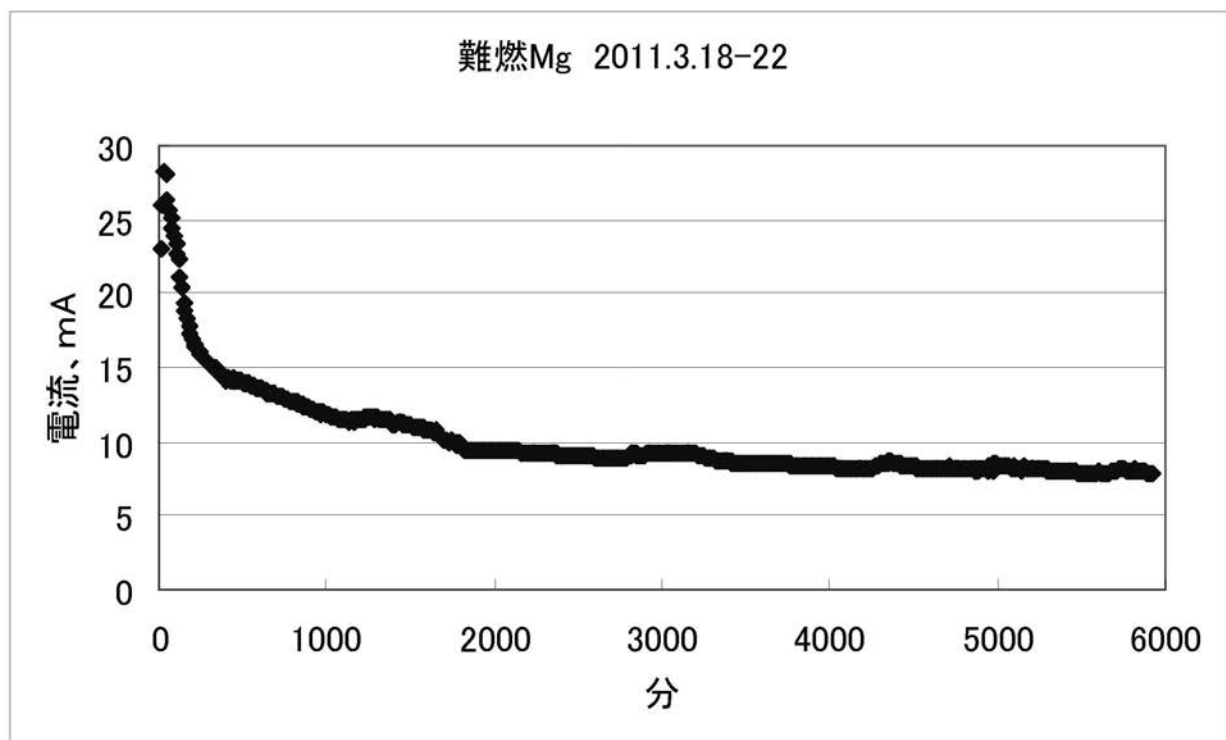
【図 16】



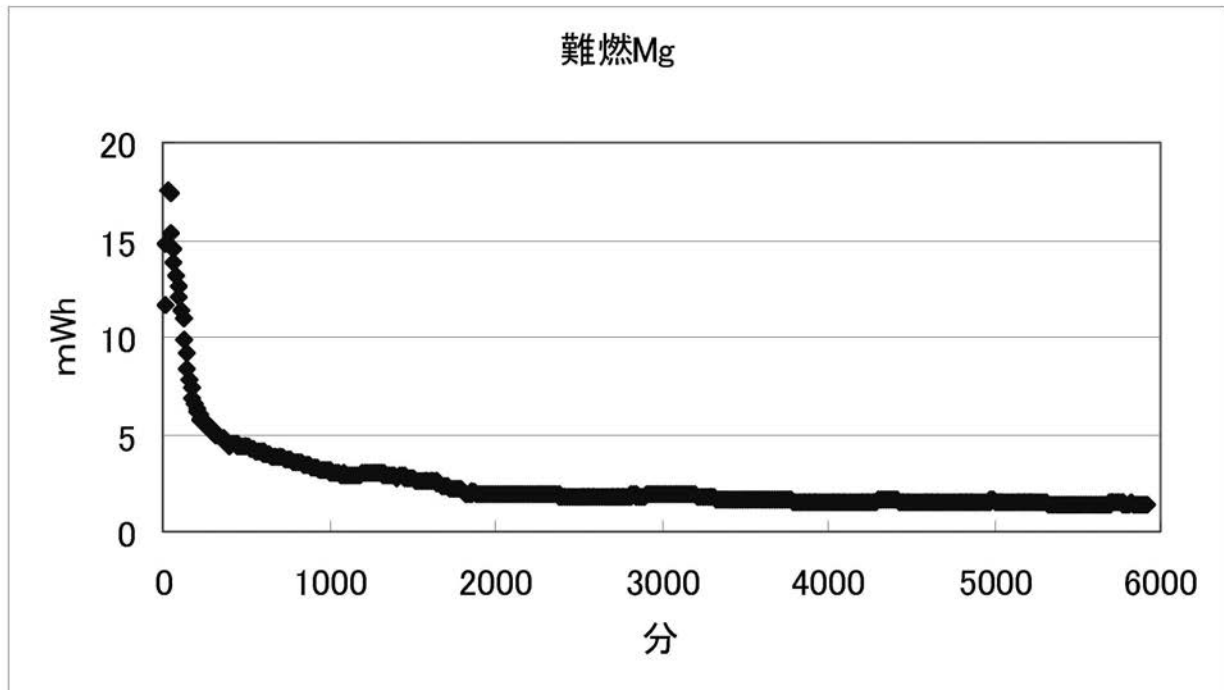
【図 17】



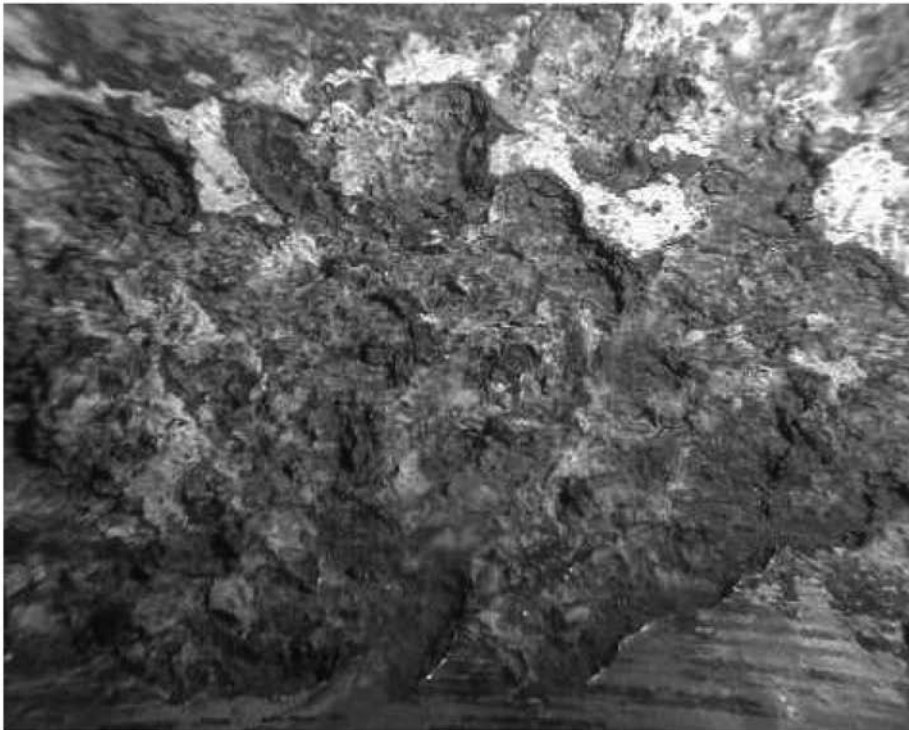
【図 18】



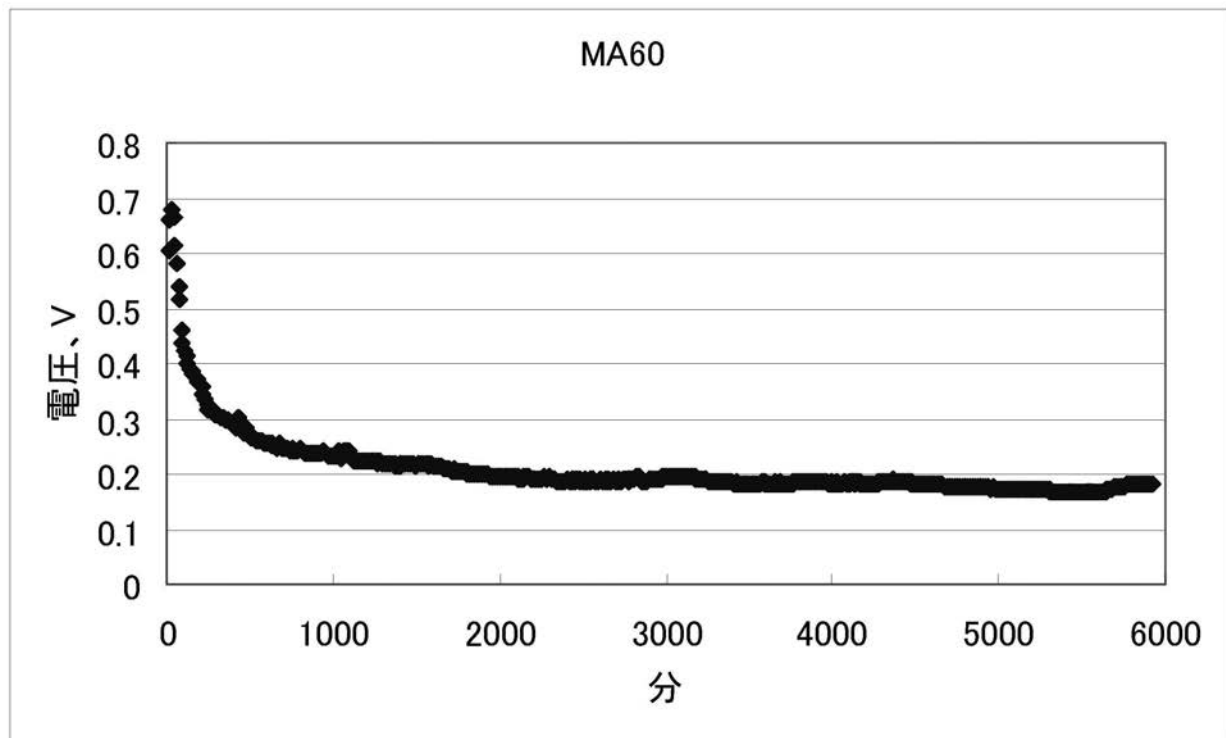
【図 19】



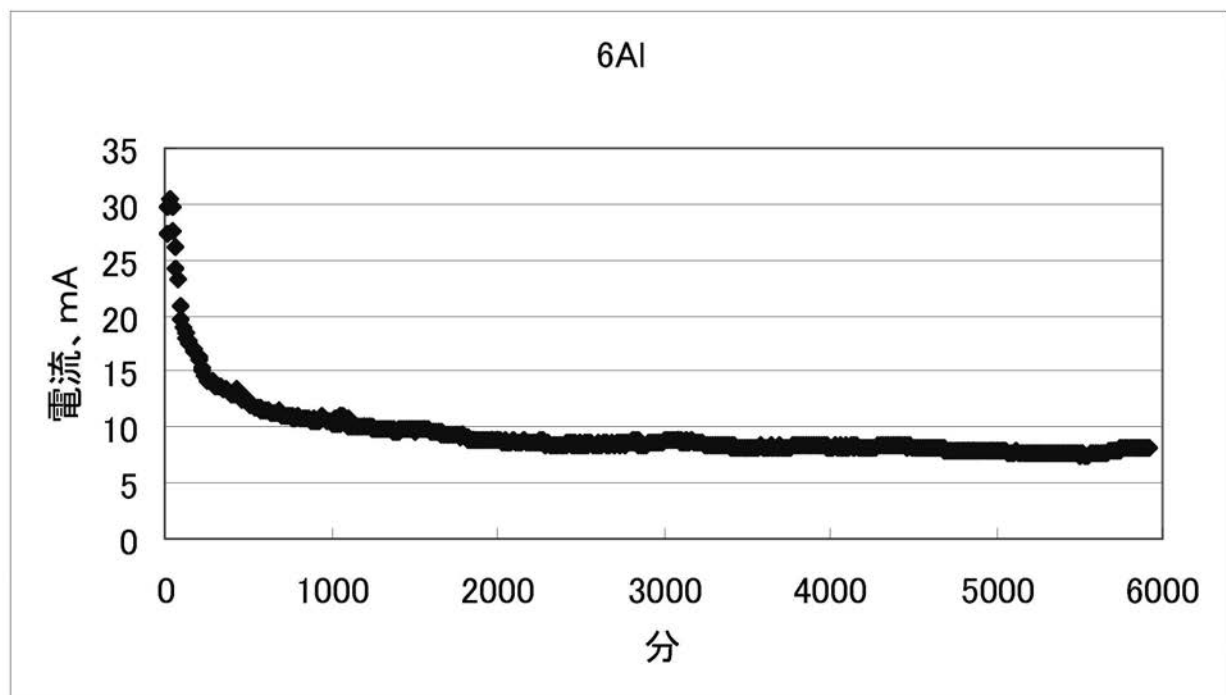
【図 20】



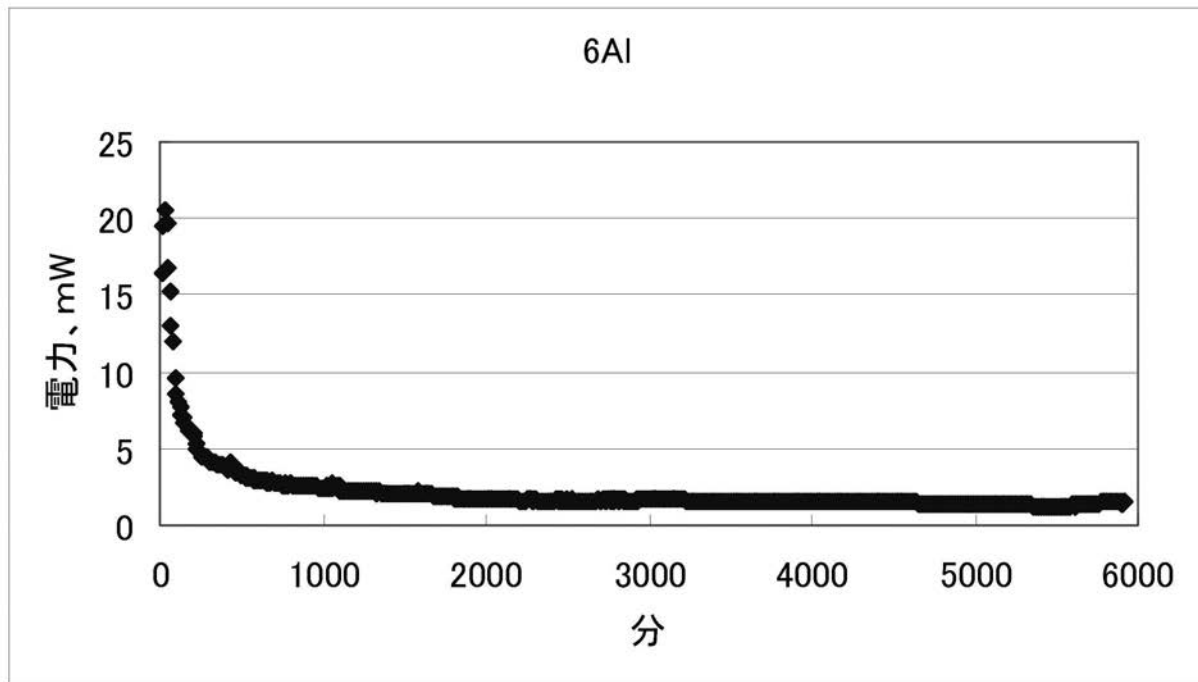
【図 2 1】



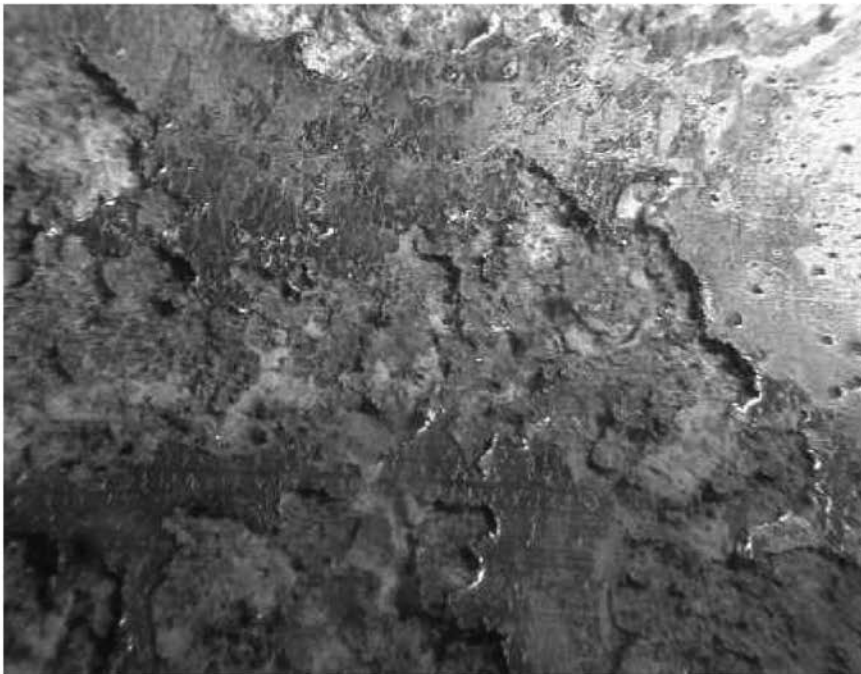
【図 2 2】



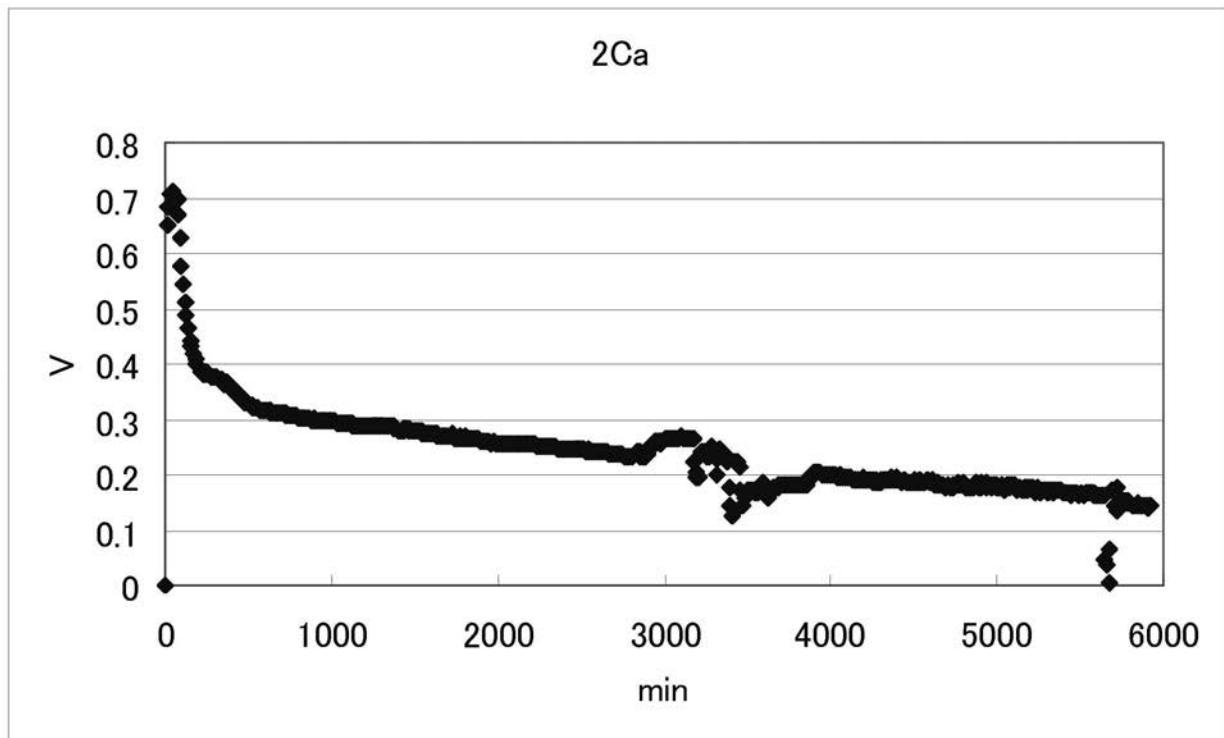
【 図 2 3 】



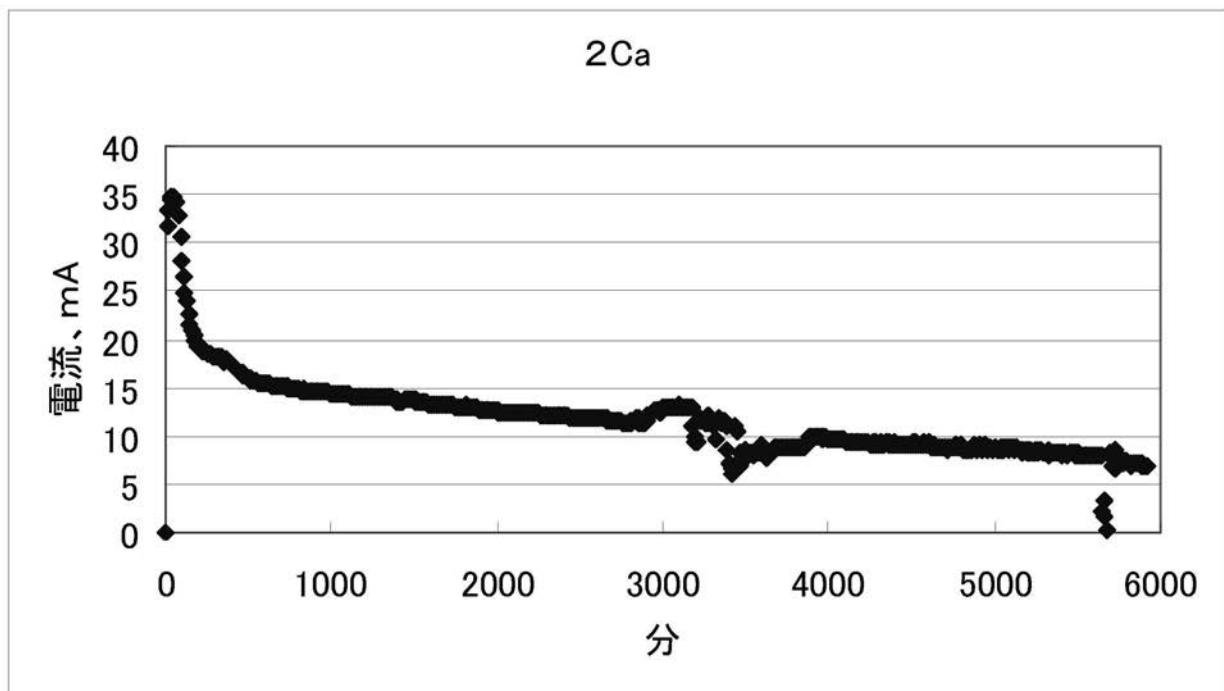
【 図 2 4 】



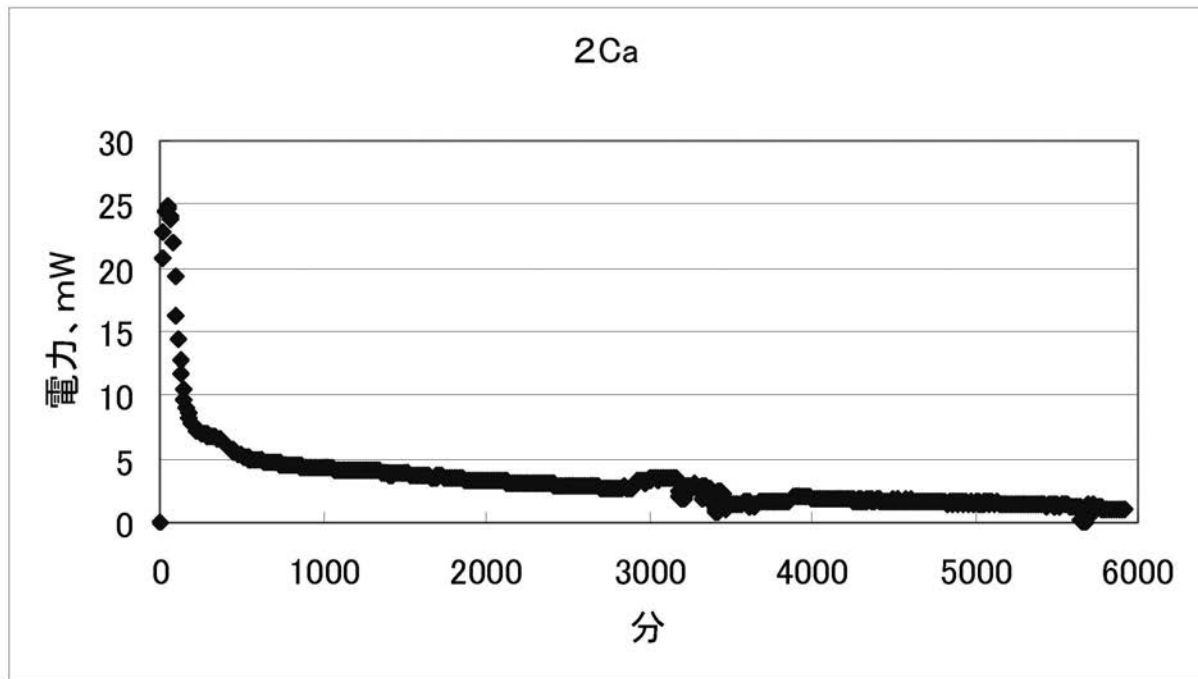
【図 2 5】



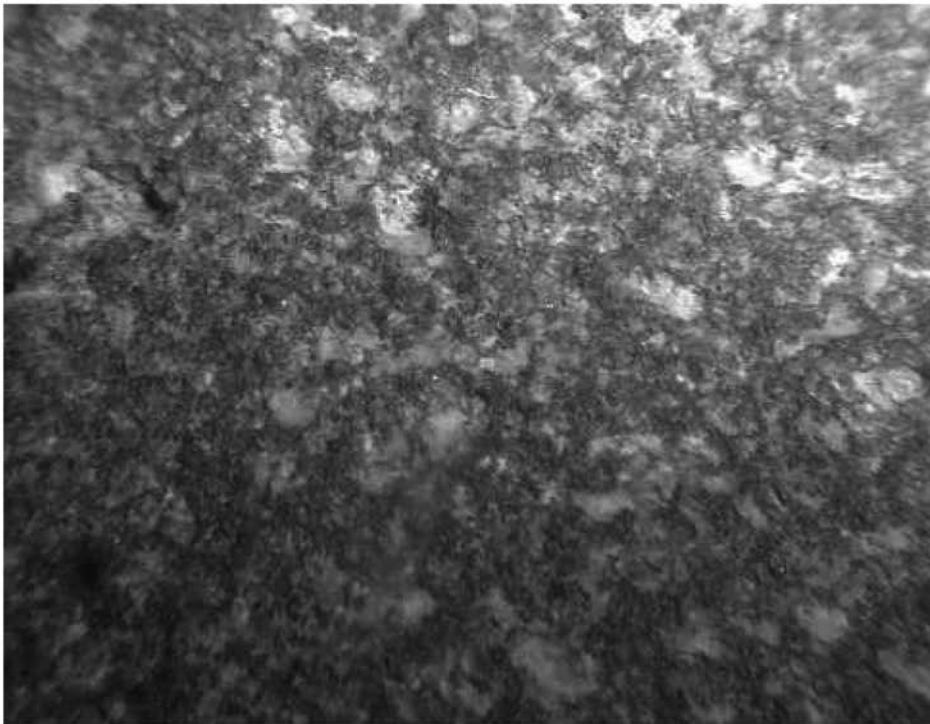
【図 2 6】



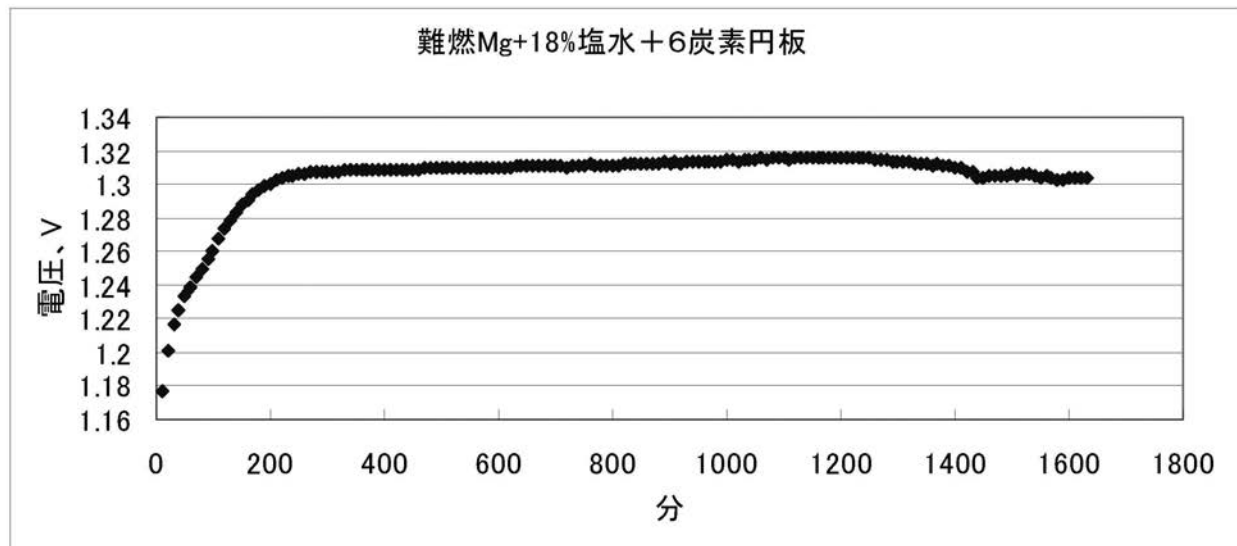
【図 27】



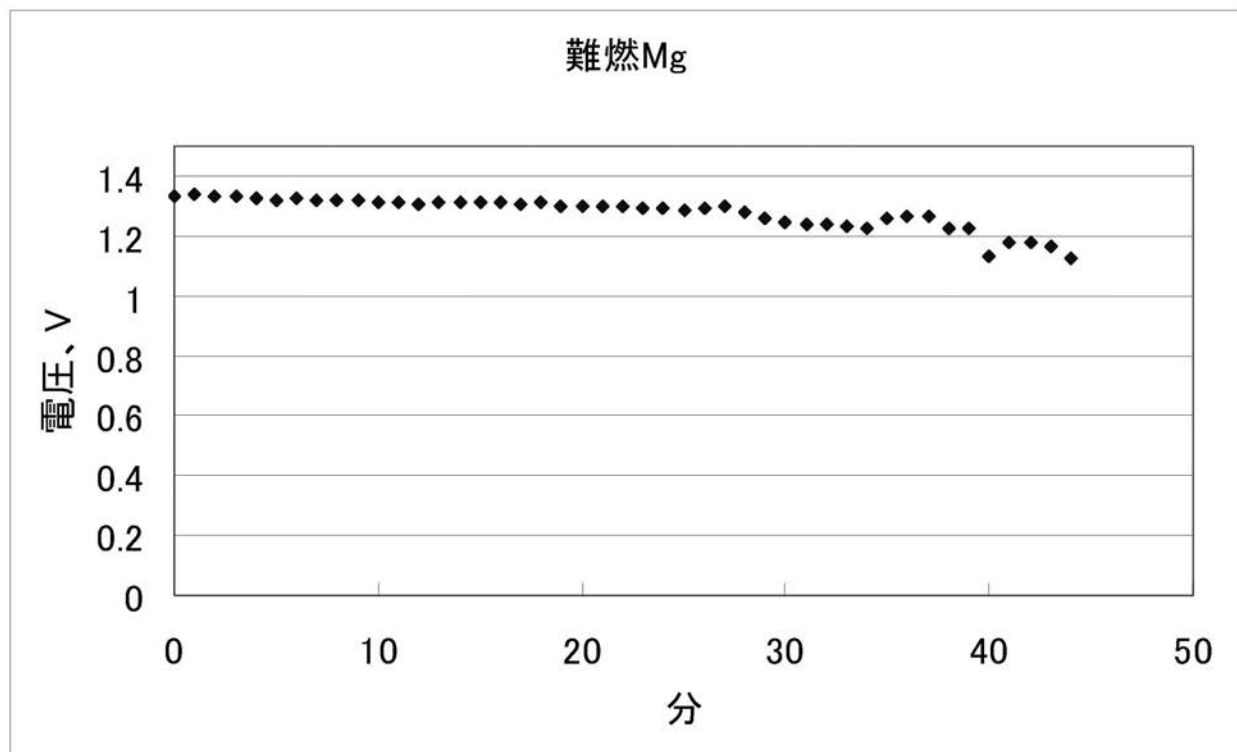
【図 28】



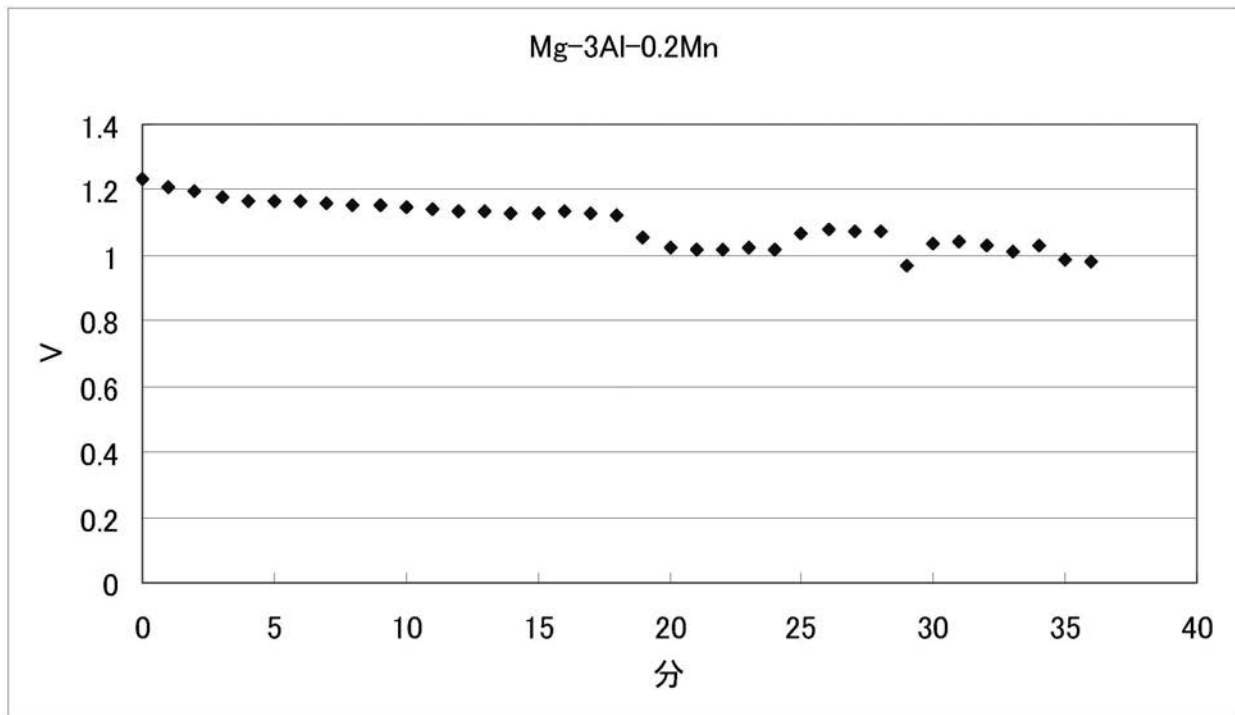
【図 29】



【図 30】



【図 3 1】



フロントページの続き

(74)代理人 100131808

弁理士 柳橋 泰雄

(74)代理人 100119079

弁理士 伊藤 佐保子

(74)代理人 100132540

弁理士 生川 芳徳

(74)代理人 100125106

弁理士 石岡 隆

(74)代理人 100146031

弁理士 柴田 明夫

(72)発明者 小濱 泰昭

宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内

(72)発明者 坂本 満

佐賀県鳥栖市宿町 8 0 7 番地 1 独立行政法人産業技術総合研究所 九州センター内

(72)発明者 阿部 利彦

宮城県多賀城市東田中 2 - 4 0 - 2 7 - 6 0 1

F ターム(参考) 5H032 AA01 AS01 AS11 CC16 EE01 HH01

5H050 AA08 AA09 BA20 CA12 CB11 DA13 EA11 EA12 EA15 HA01