

## 次世代蓄電池技術研究開発

### —マグネシウム蓄電池の開発—

栗原英紀\*<sup>1</sup> 稲本将史\*<sup>2</sup>

## Development of Next-Generation-Battery

### —Development of Magnesium Rechargeable Battery—

KURIHARA Hideki\*<sup>1</sup>, INAMOTO Masashi\*<sup>2</sup>

#### 抄録

マグネシウム蓄電池の製品化を図るにあたり、Mg合金負極の研磨工程が支障となることが見出された。その解決方法として無水マレイン酸溶液による処理を検討した。酸化被膜を形成したマグネシウム合金に対して、この溶液処理を行い、これを負極に、活性炭を正極に用いて電池を構成し、充放電試験を行った。無水マレイン酸溶液処理により充放電サイクル特性が向上する結果が得られた。この結果から、この溶液処理は工業化しにくい不活性雰囲気での研磨処理の代替となる可能性が見出された。

キーワード：マグネシウム蓄電池，マグネシウム合金，酸化被膜，無水マレイン酸

## 1 はじめに

電動車両の普及や自然エネルギー利用システムの進展により、蓄電池の高性能化が求められている。こうした背景の中、マグネシウム (Mg) 金属は高い体積理論容量 (リチウム金属を超える)、資源の豊富さ、デンドライト析出しないことによる安全性の高さから、次世代蓄電池材料の一つとして挙げられている。しかしながら、このMg金属を用いた蓄電池には正負極、電解液いずれにも課題がある。近年、これらを解決する要素技術について種々の研究成果が報告されているが<sup>2-6)</sup>、Mg蓄電池は実用化には至っていない。

これまでに我々は、バナジウム酸化物正極、Mg銅合金負極、無水コハク酸電解液を開発し、これらを構成したMg蓄電池を提案した<sup>7)</sup>。専用治具を用いて、室温で蓄電池動作することを確認している<sup>7)</sup>。

本年度は、この電池のラミネートセルでの製品化を検討した。製品化のための課題を抽出し、解決方法の検討を行った。その一つとして、Mg合金負極の研磨工程が製品化の支障となることが見出された。

Mg合金は表面に酸化被膜が形成されるため、これを電池材料として使用するには、不活性雰囲気中での研磨によって、酸化被膜を除去して金属面を露出させる必要がある。しかし、この研磨工程は雰囲気制御中での作業や水噴霧なしでの研磨粉塵処理が必要になり、工業化しにくいことが判明した。

一方、我々は、電解液に環状酸無水物を添加することにより、Mg合金に良好な被膜が形成され、Mg合金が室温付近で安定して酸化還元することを見出した<sup>8)</sup>。しかしながら、環状酸無水物の一つである無水マレイン酸 (MA) を用いた場合は被膜が溶解し、挙動が異なる知見が得られていた。

\*<sup>1</sup> 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

\*<sup>2</sup> 化学技術担当

そこで、MA溶液に浸漬することによりMg合金の酸化被膜除去を試みた。すなわち、工業化しにくい不活性雰囲気中での研磨工程を溶液処理で代替することを検討した。

## 2 実験方法

一定の酸化被膜が形成された Mg 合金 (Mg-O) は以下のように作製した。Mg 合金 (AZ31、日本金属) を水中で研磨したのち、35°C 大気中で24時間放置して作製した。酸化被膜の処理は、アルゴン (Ar) 雰囲気のグローブボックス中で、MA をジメチルアセトアミド (DMA) に溶解した溶液に浸漬し、その後、DMA で洗浄することにより行った。

Mg 蓄電池は T 型電池セル治具 (三桜工業) を用いて、以下のように構成した。負極には Mg-O、MA 処理した Mg-O および Ar 雰囲気中で研磨した Mg-O を用いた。正極には活性炭電極 (AC) 電極を用いた<sup>9)</sup>。電解液には無水コハク酸 (SA、キシダ化学) および、MgTFSA<sub>2</sub> (キシダ化学) を DMA (キシダ化学) に溶解したものを用いた<sup>9)</sup>。充放電試験は、35°C で放電3時間、充電9時間で行った。

## 3 結果及び考察

各 Mg 合金負極と AC 正極で構成した電池の充放電曲線を図1-3に示す。Mg-O を図1に MA 溶液処理した Mg-O を図2に、Ar 中で研磨した Mg-O を図3に示す。Mg-O を用いたものは、サイクルとともに充電電圧が増大し、著しくサイクル劣化した。これは Mg-O が不動態化したことを示唆している。一方、MA 溶液処理した Mg-O は、研磨した Mg-O と同様に電圧が上昇した状態で安定してサイクルした。ただし、MA 処理した Mg-O は、研磨した Mg-O よりもやや電圧が低かった。これらの結果は MA 処理では Mg 合金の酸化被膜は除去しきれないが、Mg 合金が動態化したことを示唆している。このことから、MA 溶液処理が不活性雰囲気中での研磨工程の代替となり、Mg 合金の実用的な酸化被膜処理方法となる可能性が見出された。

## 4 まとめ

Mg 合金を電池負極として使用するため必要となる不活性雰囲気中での研磨工程は、MA 溶液処理で代替できる可能性を見出した。これにより、工業化が促進されると推測される。

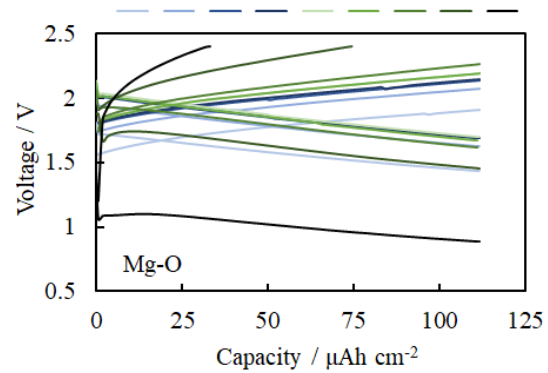


図1 Mg-O 負極と AC 正極から構成した電池の充放電曲線 (25°C、2-10サイクル)

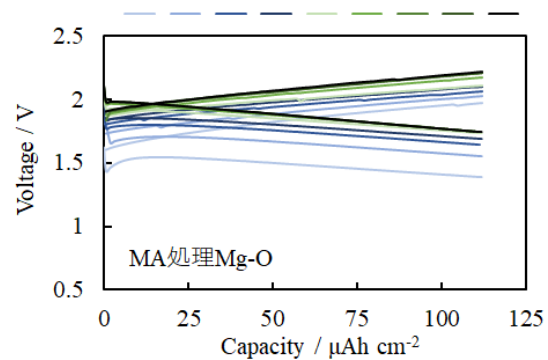


図2 MA 処理した Mg-O 負極と AC 正極から構成した電池の充放電曲線 (25°C、2-10サイクル)

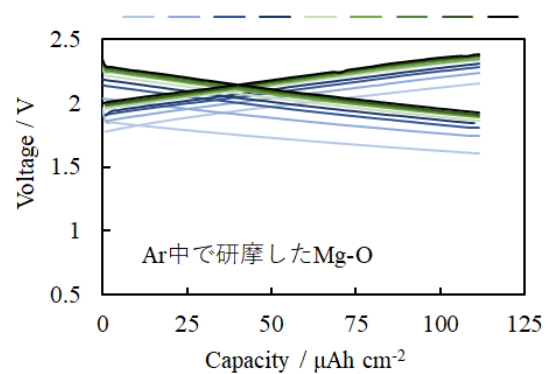


図3 Ar 雰囲気中で研磨した Mg-O 負極と AC 正極から構成した電池の充放電曲線 (25°C、2-10サイクル)

参考文献

- 1) M. Hattori, et al., *J. Phys. Chem.* **122**-44, 25204-25210 (2018).
- 2) Y. Orikasa, et al., *Sci. Rep.* **4**, 5622 (2014).
- 3) Q. D. Truong, et al., *J. Pow. Sou.*, **361**, 195-202 (2017).
- 4) N. Ishida, et al., *Chem. Lett.*, **46**, 1508-1511 (2017).
- 5) D. Aurbach, et al., *Nature*, **407**, 724-727 (2000).
- 6) Y. Gofer, et l., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A257 (2006).
- 7) 栗原英紀, 稲本将史, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第17巻 (2019)
- 8) 第57回電池討論会要旨集2D07.
- 9) 第58回電池討論会要旨集3D07.