

## 革新的マグネシウム蓄電池用負極材料に関する研究開発

栗原英紀\* 田畑裕信\*\* 附田之欣\*\*\*<sup>1</sup> 会田哲夫\*\*\*<sup>1</sup> 鈴木真由美\*\*\*<sup>2</sup>

## Development of Innovative Anode Materials for Magnesium Rechargeable Battery

KURIHARA Hideki\*, TABATA Hironobu\*\*, TSUKEDA Tadayoshi\*\*\*<sup>1</sup>,  
AIDA Tetsuo\*\*\*<sup>1</sup>, SUZUKI Mayumi\*\*\*<sup>2</sup>

## 抄録

液滴急冷凝固法を用いて、微小電池に使用する小サイズの高活性Mg合金の製造を検討した。その結果、製造条件を制御することにより数cmサイズの箔体（0.1mm）を連続的に製造することができた。Mg合金の電気化学活性はCaを添加することにより向上した。しかし、電気抵抗が増大する微粉化も進行することが示唆された。また、微粉化はAlを添加することにより抑制されることが判明した。

キーワード：マグネシウム蓄電池，マグネシウム合金，液滴急冷凝固法

## 1 はじめに

マグネシウム (Mg) 蓄電池は、負極であるMg合金が高容量であり、安全性も高いことから次世代電池の候補の1つとして注目されている。しかしながら、Mg合金は耐食性が高い、すなわち、電気化学活性が低いため、充放電に時間がかかることが課題であった<sup>1)~5)</sup>。近年、この課題を解決する方法が提案されている<sup>6)~9)</sup>。Mg合金を多孔質化する方法<sup>6),7)</sup>、耐食性を下げる銅を添加する方法<sup>8)</sup>、高い耐食性の原因である表面集合組織（表面に六方晶0001面の配向）の方位をランダム化する方法が報告されている<sup>9)</sup>。

一方、電極のような箔体製造には一般に押出・圧延が用いられる。このため、ロール状で10m単位で製造される。それに対して、センサー系で用いられる組込み型の電池等はcm単位である。

Mg蓄電池のコストの半分をMg合金が占めるため、Mg合金のコストがそのまま電池コストに反映される。このため、センサー系の微小電池には、使用サイズで無駄なく製造できる方法が求められていた。そこで、我々はcm単位で合金を製造できる液滴急冷凝固法を用いて、高活性なMg合金の製造を検討した。

## 2 実験方法

## 2.1 小サイズ箔体の製造

液滴急冷凝固法による製造装置を図1に示す。本方法によりMg合金箔体を製造した事例はなく、また、製造したMg合金を電池に適用した報告もない。このため、本製法により電池に使用できる箔体の製造可能性を検討した。製造条件として、原料温度、噴射圧、周速度、ギャップ距離を調整した。

## 2.2 Mg合金の電気化学活性

カルシウム (Ca) 等を添加することにより結晶方位が変動し電気化学活性が向上する知見<sup>9)</sup>から、Ca添加を検

\* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

\*\* 中越合金鋳工株式会社

\*\*\*<sup>1</sup> 富山大学\*\*\*<sup>2</sup> 富山県立大学

討した。また、活性向上は微粉化も促進されることから構造安定化を図るため、アルミニウム (Al) の添加を検討した。さらに、銅ロールに溝を形成し、表面形状に凹凸を施した。これにより表面積を増大させ、電解化学活性の向上を図った。

### 2.3 電気化学評価

Mg 合金の電気化学活性は 3 極式ビーカーセルを用いた定電流充放電試験により評価した。作用極に作製した Mg 合金、対極には、作用極が律速となるように過大な活性炭電極<sup>4)</sup>、参照極に純 Mg 金属を用いた。電解液には、0.35M マグネシウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド (MgTFSI) と 1.2 M 無水コハク酸 (SA) を溶解したジメチルアセトアミド (DMAc) 溶液を用いた<sup>4)</sup>。定電流充放電試験はサイクル数とともに電流値を増大し、このときのマグネシウム合金の電位変化を測定した。

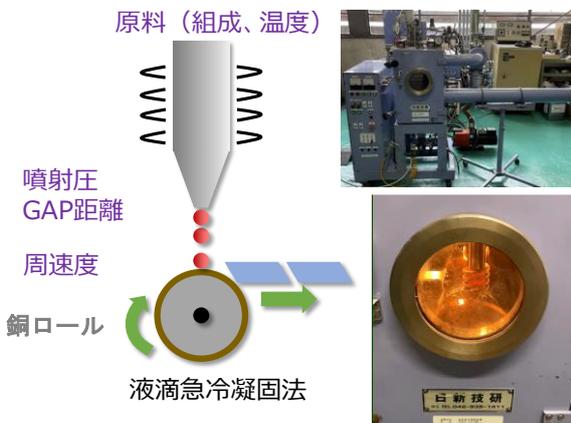


図 1 液滴急凝固法の概念図と製造装置

## 3 結果及び考察

### 3.1 小サイズ箔体の製造

作製した Mg 合金 (AX63 合金、Al: 6 wt% Ca: 3 wt%) の外観を図 2 に示す。周速度および GAP 距離が Mg 合金の形状に影響することが示唆された。GAP 距離 1mm では、周速度によっては箔体化困難であった。周速度を 30 ~ 50 m/s、GAP 距離を 5 mm 程度に制御することにより、15 mm × 50 mm × 0.1 mm の箔体を製造することができた。

### 3.2 Mg 合金の電気化学活性

押出・圧延により製造した AZ31 合金 (Al: 3 wt% Zn: 1 wt%)、本製法による AZ31 合金および本製法による AX63 合金の電位プロファイル (酸化電流密度: 0.6 mA cm<sup>-2</sup>、還元電流密度: 0.2 mA cm<sup>-2</sup>) を図 3 に示す。AX63 合金 (本製法) はフラット電位が維持された。それに対して、AZ31 合金 (本製法) および AZ31 合金 (押出・圧延) は、電位の絶対値が容量の増大とともに増大した。Mg の溶解析出反応では電位はフラットになる。電位の絶対値が増大した現象は、設定電流に対して電気化学反応が追従できず、電解液の分解等が生じたことを意味している。この結果から、AZ31 (押出・圧延)、AZ31 (本製法)、AX63 合金 (本製法) の順に電気化学活性が高くなることが示唆された。

押出・圧延および本製法により製造した AZ31 合金の電子顕微鏡像を図 4 に示す。この結果から、本製法による AZ31 合金は結晶粒径が小さく、押出・圧延合金の 1/100 程度であった。Mg 合金では結晶粒界が高い電気化学活性を有することから、本製法による電気化学活性の増大は、小さい結晶粒径に起因すると推察される。

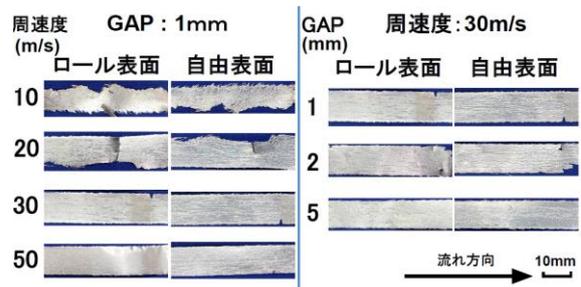


図 2 液滴急凝固法で製造した Mg 合金の外観

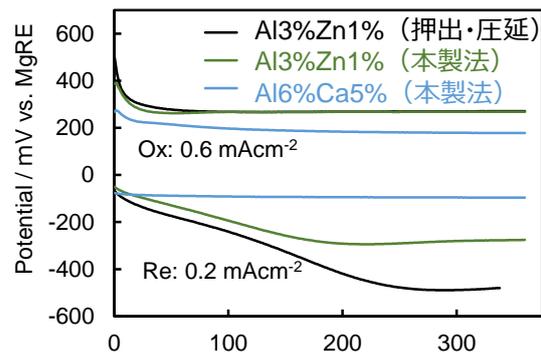


図 3 Mg 合金の電位プロファイル (押出・圧延と本製法の比較)

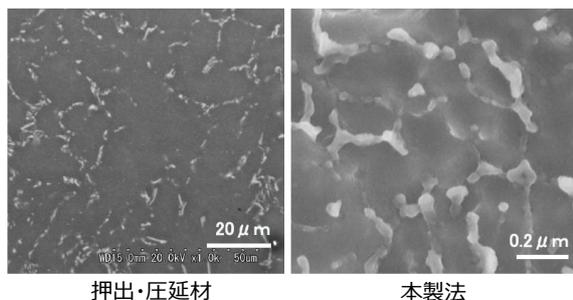


図4 AZ31合金の電子顕微鏡像  
(押出・圧延および本製法)

次に、溝形成ロールを用いて製造したAX63合金の表面形状を図5に示す。60 μm程度の凹凸が形成され、粗化される結果が得られた。溝形成ロールを用いて粗化した合金の電位プロファイル(酸化電流密度: 0.6 mA cm<sup>-2</sup>、還元電流密度: 0.2 mA cm<sup>-2</sup>)を図6に示す。AX63合金の電位は大きな絶対値(過電圧)を示した。試験後、AX63合金は微粉化して電解液中に分散する様子が観察された。この結果は、粗化により充放電に伴う微粒子化が進行し導電パスが失われ、電気抵抗が増大したためと推察される。それに対して、Alを9 wt%添加したAX93合金はフラット電位が維持され、過電圧も小さかった。また、微粉化も観察されなかった。この結果から、Al添加が微粉化を抑制することが示唆された。

#### 4 まとめ

液滴急凝固法を用いて小サイズで高活性なMg合金の製造を検討した。

##### (1) 小サイズ箔体の製造

液滴急凝固法により小サイズ(15 mm × 50 mm × 0.1 mm)のMg合金箔体を連続的に製造することができた。

##### (2) Mg合金の電気化学活性

液滴急凝固法により製造したMg合金は結晶粒径が小さくなり電気化学活性が増大した。Ca添加により、さらに活性が増大するが、微粉化が進行しすぎると、電気抵抗が増大することが判明した。さらに、微粉化の進行はAl添加により抑制されることが示唆された。

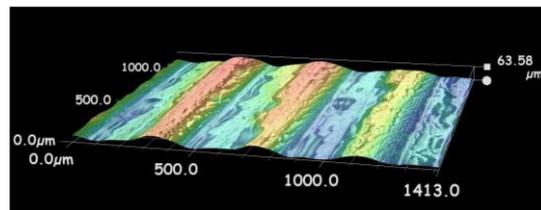


図5 レーザ顕微鏡を用いて測定したMg合金の表面形状

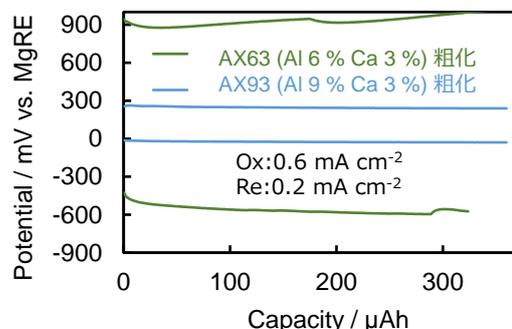


図6 粗化したMg合金の電位プロファイル

#### 参考文献

- 1) G. L. Song, R. Mishra, Z. Q. Xu, "Crystallographic orientation and electrochemical activity of AZ31 Mg alloy", *Electrochem. Comm.* **12**, 1009–1012 (2010).
- 2) F. Tuerxun, etc, "Determining Factor on the Polarization Behavior of Magnesium Deposition for Magnesium Battery Anode", *Appl. Mater. Int.*, **12**, 25775–25785 (2020).
- 3) T. Mandai, H. Someka, "Metallurgical approach to enhance the electrochemical activity of magnesium anodes for magnesium rechargeable batteries", *Chem. Commun.*, **56**, 12122–12125 (2020).
- 4) H. Kurihara, M. Inamoto, H. Ogasa, "Effect of Succinic Anhydride Addition on Electrochemical Behavior of Magnesium Metal Electrodes", *Chem. Lett.*, **50**, 1213–1216 (2021).
- 5) H. K. Tian, etc, "Tuning the performance of a Mg negative electrode through grain boundaries and alloying toward the realization of Mg batteries", *J. Mater. Chem. A*, **9**, 15207–15216 (2021).

- 6) 特開 2019-119902.
- 7) 特開 2020-84312.
- 8) WO-A-2020/013328.
- 9) WO-A-2020/013327.