

## 急凝固法による蓄電池用マグネシウム合金の開発

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 Magnesium Alloy for Rechargeable Batteries  
by Rapid Solidification Method

KURIHARA Hideki\*, HIRONOBU Tabata, TADAYOSHI Tsukeda, TETSUO Aida, MAYUMI Suzuki

## 抄録

次世代電池の目標を達成するため、マグネシウム蓄電池用のマグネシウム合金の開発を行った。高活性Ca添加Mg合金の課題である充放電に伴う崩壊を抑制するため、CaとAlの添加を検討した。Alの添加量を増大することにより崩壊が抑制された。しかしながら、完全に崩壊を防ぐことはできず課題が残った。また、コスト低減を図るため、金属スクラップ回収材の適用を検証した。回収材で混入可能性が高いFeまたはCuを添加しても同程度の電気化学活性が得られ、回収材を適用できる可能性が見出された。

キーワード：マグネシウム合金，マグネシウム蓄電池，急凝固法

## 1 はじめに

カーボンニュートラルの実現から、世界中で急速な車両の電動化が進められている。このため、蓄電池の主原料であるリチウム (Li) が高騰し、Liに代わる材料を用いた蓄電池 (次世代電池) が求められている。次世代電池には、①パック体積エネルギー密度が 800 Wh/L、②価格が 10,000円/kWhを見越せることが求められている。①については、マグネシウム (Mg) 金属は全材料の中で最大の体積エネルギー密度 (3800Ah/L) を有する。しかしながら、Mg合金を実際に蓄電池として利用するには、電気化学活性が低いこと、すなわち、充放電レートが上がらないことに課題がある (課題1)。②については、目標価格を見越せる負極コストは、30 $\mu$ m $\times$ 10cm $\times$ 50mで2500円程度と算出さ

れる。現在のMg合金は5000円程度であり、安価な製法の開発および金属スクラップからの回収材の適用が課題となる (課題2)。課題1に関しては、近年、Mg合金の電気化学活性が低い原因が解明されつつあり<sup>1)-5)</sup>、これ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>、カルシウム (Ca) 添加により、表面集合組織 (表面に六方晶 0001 面が配向: 電気化学活性が低い原因) をランダム化する方法<sup>9)</sup> が報告されている。ただし、Caを過剰に添加すると電極としての強度が低下し、充放電中に電極が崩壊するおそれがある。これに対して、我々はアルミニウム (Al) を添加することにより崩壊が抑制される可能性を見出している<sup>10)</sup>。課題2に関しては、金属スクラップ回収材では鉄 (Fe) や銅 (Cu) の混入は避けられないので、これらの元素が含まれるMg合金を想定しなければならない<sup>11)</sup>。また、安価な製法の1つには急凝固法がある。我々は、これまでに、この製法により電極箔が製造できる結果を得ている<sup>10)</sup>。

本研究では、この急凝固法を用いて、所望するMg

\* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

\*\* 中越合金鑄工株式会社

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

合金の製造可能性を検討した。課題1への対応として、CaとAlを添加することによる高活性Mg合金の崩壊抑制、すなわち、充放電サイクルでの安定性、課題2への対応として、回収剤の適用、すなわち、Fe、Cu添加Mg合金の検証を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 サイクル安定性

任意のCaとAl添加して、急冷凝固法によりMg合金を製造した。Mg合金のサイクル安定性は3極式ビーカーセルを用いた定電流充放電サイクル試験により評価した。作用極に作製したMg合金(4×5 mm)、対極には、作用極が律速となるように過大な活性炭電極(10×5 mm)、参照極に純Mg金属を用いた。電解液には、0.35 M マグネシウムビス(トリフルオロメタンスルホン)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。35°Cで、放電は8mAcm<sup>2</sup>で1.5 h、充電は3mAcm<sup>2</sup>で4 h電流を印加した。

### 2.2 Fe、Cu 添加合金の検証

2.1でサイクル安定であった配合のMg合金にさらにFeまたはCuを添加して、急冷凝固法によりMg合金を製造した。この合金の電気化学的活性は、定電流充放電試験により評価した。2.1と同様の系で、サイクル数とともに電流値を増大し、このときのMg合金の電位変化を測定した。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 サイクル安定性

Al : 6%、Ca : 3%添加したMg合金 (AX63)、Al : 6%、Ca : 5%添加したMg合金 (AX65) およびAl : 9%、Ca : 3%添加したMg合金 (AX93)の充放電サイクル特性を図1に示した。ここで、過電圧が0.4 V程度から1.0 Vになる変化は、導電パスが失われ、崩壊が進行したことを意味する。図1の結果はAX65およびAX93はAX63に比べて崩壊が抑制されたことを示している。ただし、AX65は機械的強度が低く、ハンドリング上の問題があった。したがって、AX93が最も安定な合

金であると推察された。しかしながら、AX93も完全に崩壊を防ぐことはできず課題が残った。

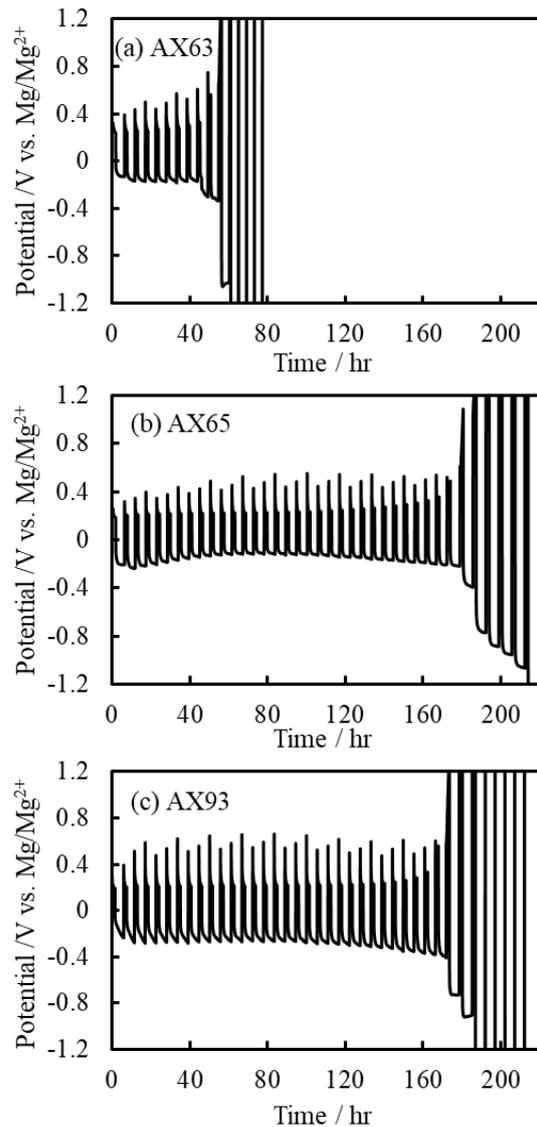


図1 Mg合金のサイクル特性、  
(a)AX63、(b)AX65、(c)AX93

### 3.2 Fe、Cu 添加合金の検証

AX93に3 wt%のFeを添加したMg合金 (AX93+Fe) およびAX93に3 wt%のCuを添加したMg合金 (AX93+Cu)の定電流印加時の電位挙動を図2に示した。いずれの合金を用いても充電、放電の電位挙動に大きな変化はなかった。これはFeまたはCuを添加しても無添加の場合と同程度の電気化学活性があることを示している。

4 まとめ

(1) 高活性 Ca 添加 Mg 合金の課題である充放電に伴う崩壊を抑制するため、Ca と Al の添加を検討した。その結果、Al の添加量を増大することにより崩壊が抑制された。しかしながら、完全に崩壊を防ぐことはできず課題が残った。

(2) 課題であるコスト低減を図るため、金属スクラップ回収材の適用を検証した。回収材で混入可能性が高い Fe または Cu を添加しても同程度の電気化学活性が得られ、回収材を適用でき可能性が見出された。

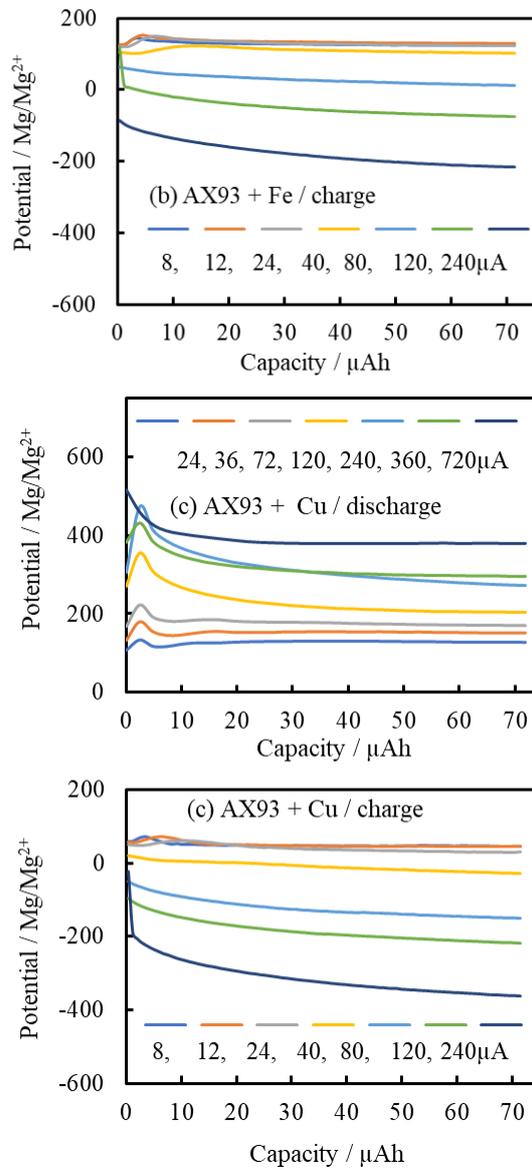
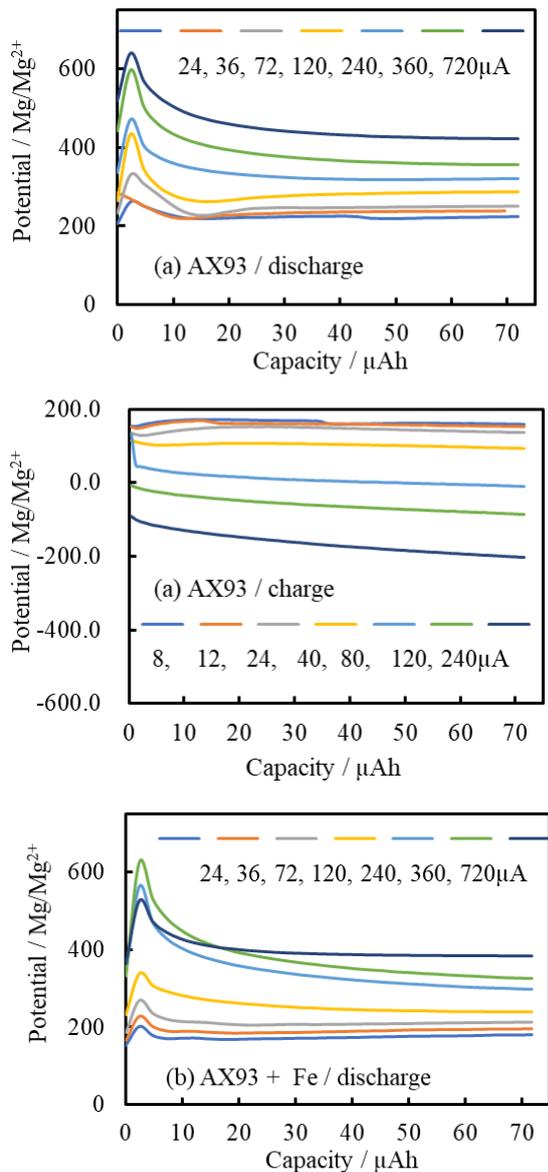


図2 定電流印加時のMg合金の電位挙動 (a)AX93、(b)AX93+Fe、(c)AX93+Cu

参考文献

- 1) G. L. Song, R. Mishra, Z. Q. Xu, "Crystallographic orientation and electrochemical activity of AZ31 Mg alloy", *Electrochem. Com. m.* vol.12, pp.1009–1012 (2010).
- 2) F. Tuerxun, etc, "Determining Factor on the Polarization Behavior of Magnesium Deposition for Magnesium Battery Anode", *Appl. Mater. Int.*, vol.12, pp.25775-25785 (2020).
- 3) T. Mandai, H. Someka, "Metallurgical approach to enhance the electrochemical activity

- of magnesium anodes for magnesium rechargeable batteries”, *Chem. Commun.*, vol.56, pp.12122-12125 (2020).
- 4) H. Kurihara, M. Inamoto, H. Ogasa, “Effect of Succinic Anhydride Addition on Electrochemical Behavior of Magnesium Metal Electrodes”, *Chem. Lett.* vol.50, pp.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*, vol.9, pp.15207–15216 (2021).
  - 6) 産業技術総合研究所, 特開2019-119902.
  - 7) 島根県工業技術センター, 特開2020-84312.
  - 8) 日本金属, 中央工産, 埼玉県, WO-A-2020/013328 (埼玉県等) .
  - 9) 日本金属, 埼玉県, WO-A-2020/013327
  - 10) 栗原英紀, 田畑裕信, 附田之欣, 会田哲夫, 鈴木真由美, “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”, 埼玉県産業技術総合センター研究報告 vol.20, pp.46-49 (2022).
  - 11) 森重大樹, 竹中俊英, “マグネシウム合金のリサイクルにおける不純物除去プロセス”, 関西大学理工学会誌, vol.19, pp.81-84 (2012).