

合金設計技術を応用してマグネシウム金属電池の容量向上に成功

～構造材開発の見解を電池に生かす 低コストかつ大容量蓄電池の実現へ前進～

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS)

国立研究開発法人 科学技術振興機構 (JST)

1. NIMS は、従来の材料よりも電気化学的活性に優れるマグネシウム合金材を開発し、マグネシウム金属電池の容量を約20%向上させることに成功しました。これまで手付かずだった負極材の開発の方向性を示したことで、低コストかつ大容量なマグネシウム金属電池のさらなる性能向上が期待されます。

2. 風力や地熱、太陽光など再生可能エネルギーや、発電所から生じる余剰電力を有効活用するためには、これらのエネルギーを貯蔵し、必要ときに供給できる大容量の蓄電池が必要です。現状のリチウムイオン電池は、コバルトやリチウムなど希少な金属が使われており、大型化には膨大なコストがかかります。そこで注目されているのがマグネシウム金属電池です。マグネシウムは地殻埋蔵量がリチウムの1700倍以上であるため安価で、かつ多くの電気エネルギーを貯蔵できます。しかしマグネシウムは加工しにくい金属のため、マグネシウム金属が使われる負極に対する研究はほとんど実施されておらず、マグネシウムの扱いにくさが電池としての特性向上を妨げる大きな要因となっていました。

3. 今回、マグネシウム電池電解質開発を専門とする研究者と、構造材料としてのマグネシウム合金の開発を専門とする研究者が共同研究を展開し、電池特性を向上させるマグネシウム合金の探索を行いました。その結果、結晶方位を制御し、20 μm 程度の微小な結晶粒で構成されたマグネシウム合金材に、原子濃度0.3%という極微量の異種金属を添加することで、電気化学的な活性を大きく向上させることに成功しました。例えば、カルシウム (Ca) を添加した合金材 (Mg-Ca) を負極に用いた電池を試作しその特性を評価したところ、純マグネシウム金属 (pMg) を用いた電池と比較して、容量が約20%向上しました (図1)。これは、マグネシウム金属の合金化と組織制御で電池特性の改善を達成した、世界初の成果です。

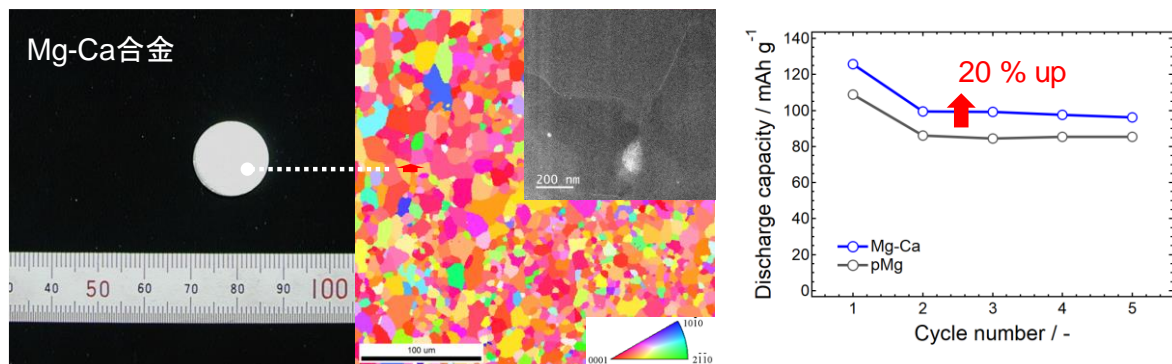


図1. (左) 開発 Mg-Ca 合金材の写真 (中央) 開発材の微細組織観察例 (右) pMg および Mg-Ca 材を負極に用いた電池の充放電試験結果。

4. 本研究により、マグネシウム金属電池の電池特性の改善に、冶金学的アプローチが有効であることが分かりました。マグネシウム金属は、構造材料分野で精力的に研究されてきた材料です。今後この成果をもとに、大容量マグネシウム金属電池の実現に向けて、金属組織構造の最適化に取り組んでいきます。

5. 本研究は、国立研究開発法人物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点の万代俊彦主任研究員および構造材料研究拠点の染川英俊グループリーダーにより、JST 戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発・特別重点技術領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING) の一環として行われました。本研究成果は、英国王立化学会誌「Chemical Communications」にて現地時間2020年9月25日にオンライン公開されました。また、本成果は10月13日に発刊される雑誌 (vol 56 issue 81) の表紙を飾ることが決まっています。

研究の背景

リチウムイオン電池をはじめとした蓄電技術の発展が、近年の劇的な産業技術革新を推し進めてきました。IoT の本格普及や再生可能エネルギーの高効率利用によるスマートシティの実現には、蓄電技術のさらなる革新、特に大容量化が求められています。しかし、コバルトやリチウムなど希少金属を使うリチウムイオン電池では、大型化や大容量化に膨大なコストがかかってしまいます。そこで、地殻埋蔵量がリチウムの1700倍以上もあるマグネシウム金属を負極に用いたマグネシウム金属電池が注目されています。

マグネシウム金属電池は近年、電池の3大要素である電解質に大きな進展があり、それに伴い国内外で研究開発競争が過熱しています。さらにマグネシウム金属が、一般的なりチウムイオン電池の負極として利用されている炭素材料と比較して、4.7倍の電気を貯蔵することができる点^{*1}も、マグネシウム金属を負極に利用する利点の一つです。しかしながら、マグネシウム金属電池の研究はこれまで、正極および電解質を中心に展開され、マグネシウム金属負極に対する研究はほとんど実施されてきませんでした。これは、マグネシウム自身が加工しにくく、扱いにくいからです。

本研究チームは、マグネシウム電池電解質開発を専門とする万代主任研究員と、構造材料としてのマグネシウム合金の開発を専門とする染川グループリーダーが共同研究を展開し、NIMSで醸成されてきた金属加工技術など冶金学的アプローチを電池研究に適用したことに、独創性と新規性があります。異分野が融合できるNIMSならではの成果ともいえます。本研究では、マグネシウム金属の組織構造に着目し、結晶方位および結晶粒サイズの制御、さらには微量Caの精密添加により、従来のマグネシウム材をはるかに上回る活性を持つマグネシウム合金材の開発に成功しました。

研究内容と成果

単一組成の金属であっても、その物理特性・機械特性は金属組織構造によって大きく異なります。また実際の金属材料には、多くの場合極微量の不純物が混入しており、不純物の種類のみならずその混ざり方までもが金属の性質に多大な影響を及ぼします。それは電気化学的な性質も例外ではありません。そこで本研究では、どのような組織構造のマグネシウム金属が、電池材料として最適かを明らかにするため、以下の3つの点に着目しました。『①結晶方位、②結晶粒の大きさ、そして③添加元素の種類』です。

まず、①結晶方位とマグネシウム金属の電気化学的性質がどのように関係しているかを評価するため、結晶方位の異なる2つのマグネシウム単結晶試料について、電圧電流測定を実施しました。電圧電流測定では、電圧を時間に対して一定速度で変化させ、それに対する電流応答を観測します。物質が酸化還元する電圧（酸化還元電位）はその物質ごとに固有の値をとりますが、電気の流れやすさ（電流値）には材料の物理・化学状態が反映されます。マグネシウム金属は六方晶格子からなり、六方晶格子は底面（0001面）の原子配列が稠密な一方、柱面（1010面）の原子配列は希薄です。予想通り、これらの試料は底面と柱面で異なる電気化学的応答を示し、底面配向の単結晶の方が柱面配向の単結晶よりも電流が流れやすい、つまり電気化学的に容易に溶解・析出することが分かりました（図2）。原子配列が稠密な底面は柱面よりも電子伝導性が高いことが認知されており、それが関係していると考えられます。金属を負極に用いた蓄電池では、電池を放電・充電する際に金属電極表面において、それぞれ溶解・析出が起きます。したがって、溶解・析出がしやすい電極ほど、電池動作においてエネルギーロスが小さく、有利であると言えます。

続いて②結晶粒のサイズの影響を検討しました。マグネシウム金属における結晶粒のサイズは、圧延や押出などの加工法や加工温度によって制御可能です。本研究では、底面が優先的に配向しつつも、結晶粒サイズの異なる2種類の多結晶マグネシウム試料を作製し、電圧電流測定からその電気化学的性質を評価しました。その結果、20ミクロン以下の微細な結晶粒からなるマグネシウム材の方が、100ミクロン以上の粗大粒からなるマグネシウム材よりも良好な応答を示し、単位面積あたりの電流値（電流密度： mA/cm^2 ）は約3倍となりました（図2）。このことから、結晶粒サイズの微細化は、マグネシウム金属の電気化学的活性を向上させるのに有効な手段であることが分かります。結晶粒同士が接する界面あるいは隙間を結晶粒界といいます。微細粒子からなる金属材はより多くの粒界があるため、電気化学的溶解析出反応は、粒界の多寡および粒界における自由エネルギーが関係していると考えられます。事実、結晶粒の電子的性質は粒界の自由エネルギーによって決定付けられることが、理論的に証明されています。つまり、粒界の自由エネルギーに摂動を与えることで、金属材の電気化学的性質が変化することが予想されます。

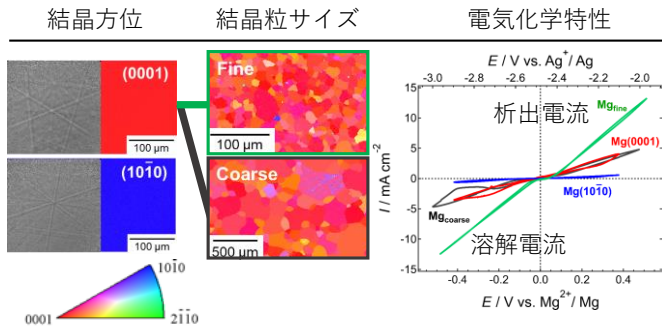


図 2. 純マグネシウム材の微細構造と電気化学特性の関係。微細組織観察にて赤色および青色の粒子は、それぞれ底面(0001)および柱面(1010)面配向を表す。底面配向の微細粒子からなる純マグネシウム材が、最も優れた電気化学特性を発現(一定電圧において、大きな電流値を観測)。

そこで、極微量(0.3at.% : 原子 1000 個のうち 3 個)の異種元素(Al, Ag, Bi, Ca, Li, Mn, Pb, Y, Zn)をマグネシウム材に添加した微細粒からなる多結晶マグネシウム合金材を作製し、③どの元素を添加した場合に最も優れた電気化学特性を発現するか調査しました。極微量としたのは、大量すなわち高濃度の異種元素を加えることで、マグネシウム金属の性質を喪失してしまうことを避けるためです。また、本研究では、元素添加の効果を詳細に検証するために、マグネシウムに対して 0.3at.%以上固溶する元素を選択しました。開発合金材の詳細な微細組織観察から、結晶粒はいずれの合金材においても 20 ミクロン程度かそれ以下であること、程度の違いはありますが、底面が優先的に配向していること、添加元素は個々の結晶粒内に存在しているだけでなく、結晶粒界に偏析(凝集)していることを確認しています。図 3 に、純マグネシウム材を含め、10 種類の開発材における電圧電流測定結果、および顕著な挙動を示した 5 種類の開発材を用いて実施した定電流電圧測定結果を示します。添加元素の効果は顕著に現れ、Ca を添加した Mg-Ca 合金材は、純マグネシウム材よりも電流密度にして約 3 倍という、各段に優れた電気化学特性を発現しました。より実電池動作環境に近い、定電流電圧測定においても、特に Mg-Ca 合金材は最初期の溶解・析出サイクル以降、極めて安定な溶解・析出挙動を 80 サイクル以上継続しています。Ca は Mg よりも結晶格子が大きいので、Ca が Mg の結晶粒界に偏析すると粒界近傍に格子歪みが生じます。格子歪みは粒界破壊を誘起し、その結果粒界が不安定化するために、より安定な状態を求めてマグネシウムが溶解しやすくなると考えられます。マグネシウムマンガン酸化物 $MgMn_2O_4$ を正極材としたマグネシウム電池の放電試験においても、Mg-Ca 材はその溶解析出特性を反映した優れた特性を発揮し、純マグネシウム材を負極に用いた場合に比べて、20%も放電容量が向上しました(図 1)。正極および電解質材料の研究開発が中心に展開されてきたマグネシウム金属電池研究において、本研究ではマグネシウム負極に着目し、マグネシウム材の組織構造の緻密な制御により、世界で初めて電池特性を向上させることに成功しました。

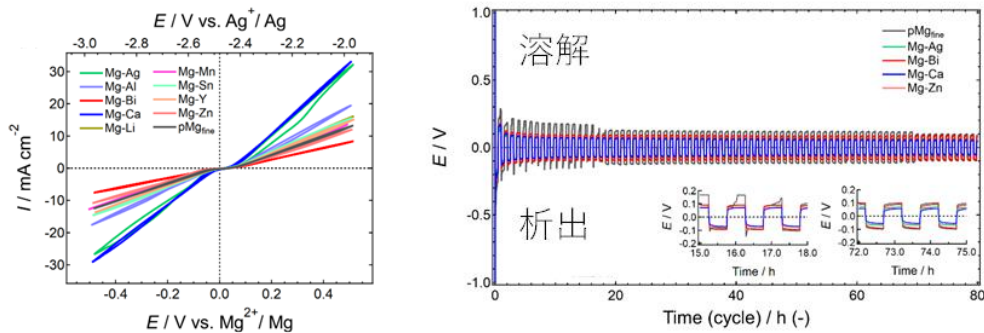


図 3 多結晶マグネシウム合金材における、(左) 電圧電流測定、および(右) 定電流電圧測定結果。Mg-Ca 合金材は少しの電圧を印可するだけで電流が流れ、定電流条件下では過電圧が最も小さい。

今後の展開

本研究により、マグネシウム金属電池の電池特性の改善に、冶金学的アプローチが有効であることが分かりました。マグネシウム金属は、構造材料分野で精力的に研究されてきた材料であり、本研究で検討対象とした材料はその中の一部に過ぎません。未検討のマグネシウム材料には、本研究成果よりも優れた電気化学特性を有するものもあるかもしれません。今後、この成果をもとに、大容量マグネシウム金属電池の実現に向けて、マグネシウム材の金属組織構造の最適化に取り組んでいきます。世界的にも、電池研究に冶金学の要素を取り入れた異分野融合研究は例がありません。新たな潮流の先駆けとして新規材料をい

ち早く見だし、本研究分野を先導していきたいと思ひます。

一方、本研究では、厚さ 100 ミクロンのマグネシウム金属を使用し、通電する電氣量を約 1 ミクロン厚の金属溶解析出に相当する量に規制して（利用率 1%）、電氣化学特性試験を実施しました。実際の電池では、地金に対して半分の厚みを利用しないと（利用率 50%）、電池としては効率が悪く使えません。今回のマグネシウム金属材を実電池に適用する場合、50 ミクロン分のマグネシウムを放電と充電のサイクル中に溶解・析出させることとなります。金属負極やその他の部材が置かれる電池内部環境が刻一刻と変化する中で、金属組織構造をどれほど制御できるか、元々の金属組織構造がサイクル後も保持できるのかという点は、今後、必ず検証すべき課題です。異種元素を添加した際の電氣化学特性の変化についても、実験的・理論的に要因を究明することが、マグネシウム金属材の組織構造を最適化する上で、極めて重要であると考えられます。

掲載論文

題目：Metallurgical approach to enhance electrochemical activity of magnesium anodes for magnesium rechargeable batteries

著者：T. Mandai and H. Somekawa

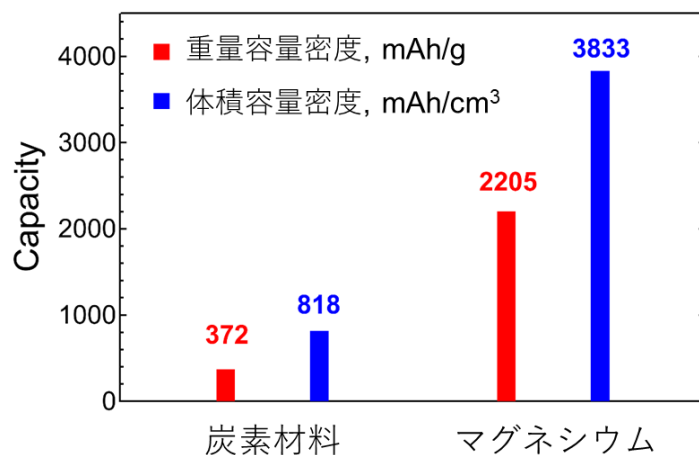
雑誌：Chemical Communications, Royal Society of Chemistry

DOI：10.1039/D0CC05373B

用語解説

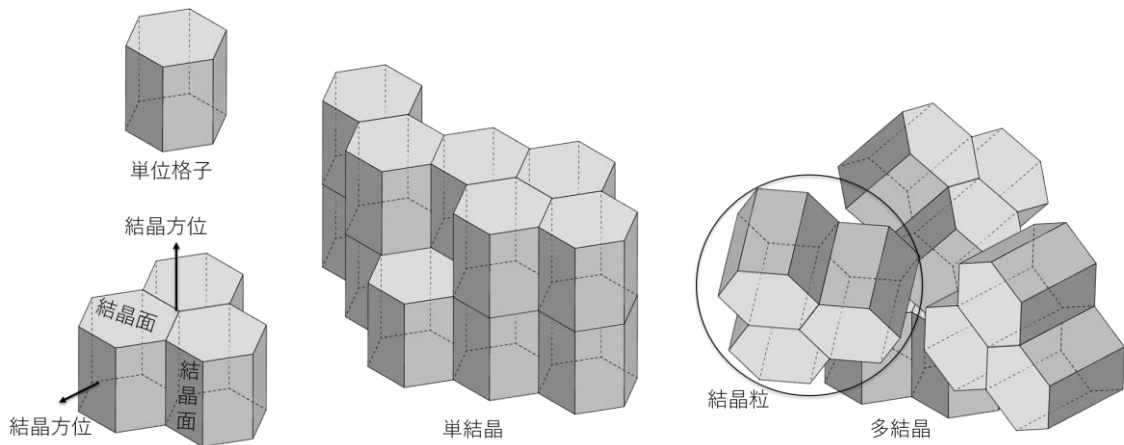
[1] 電氣容量

ある物質が貯めることができる電氣の量で、電池材料分野では一般的に、単位重量あるいは単位体積当たりの電氣容量（容量密度; mAh/g あるいは mAh/cm³）として表します。リチウムイオン電池の負極である炭素材料とマグネシウム金属の容量密度は下図となり、マグネシウム金属は炭素材料よりも、はるかに沢山の電氣を貯蔵することができます。



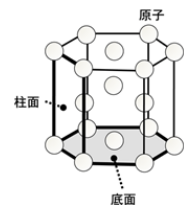
[2] 結晶方位、単結晶、多結晶、結晶粒

金属を形成する最小単位である原子は、固体中で規則的に配列しています。配列には周期性があり、その最小単位を単位格子といいます。単位格子は、原子の配列の仕方によって大きく 6 種類に分類され、マグネシウム金属は六方晶格子からなります。単位格子の面を結晶面といい、単位格子の集合体である結晶では、この結晶面が等間隔に並んでいます。この結晶面の並びの方向を結晶方位といいます。また単位格子が完全に一つの配向で集合した結晶を単結晶といい、単結晶が寄り集まったものを多結晶、多結晶中の個々の単結晶を結晶粒といいます。



[3] 六方晶格子

右図のように一般に正六角柱で表し、正六角柱の上面および底面の各角および中心と、六角柱の内部で高さ 1/2 のところに 3 つの原子が存在する。底面の方が、原子配列が稠密なことが図から分かる。



本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 二次電池材料グループ
主任研究員 万代俊彦 (まんだい としひこ)

E-mail: MANDAI.Toshihiko[at]nims.go.jp

TEL: 029-860-4464 URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/mandai_toshihiko?locale=ja

※万代が不在時の担当

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点 軽金属材料創製グループ
グループリーダー 染川英俊 (そめかわ ひでとし)

E-mail: SOMEKAWA.Hidetoshi[at]nims.go.jp

TEL: 029-859-2473 URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/somekawa_hidetoshi?locale=ja

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: pressrelease[at]ml.nims.go.jp

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

国立研究開発法人 科学技術振興機構 広報課
〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

E-mail: jstkoho[at]jst.go.jp

TEL: 03-5214-8404, FAX: 03-5214-8432

(JST 事業に関すること)

国立研究開発法人 科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部 低炭素研究推進グループ
大矢克 (おおや まさる)

E-mail: alca[at]jst.go.jp

TEL: 03-3512-3543