

マグネシウム金属蓄電池をドライルームだけで作製可能にする基盤技術の開発

～酸素の透過を抑制する人工亜鉛被膜が鍵～

配布日時：2023年5月16日14時

国立研究開発法人物質・材料研究機構

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）は、乾燥した空気中でのマグネシウム金属負極の電気化学的活性の喪失（不活性化）の原因を明らかにし、それに基づく人工保護被膜を開発しました。この開発を実用化すれば、既存のリチウムイオン電池の生産ラインを、マグネシウム金属蓄電池生産用に転換して利用できるという、画期的な基盤技術です。

2. 資源制約がなく、リチウムイオン電池を凌駕する高エネルギー密度化が見込めるマグネシウム金属蓄電池は、大規模蓄電池としての応用展開に大きな期待を持たれ、研究開発が進められています。しかし、マグネシウム金属は、酸素や水分に触れると表面に酸化物被膜が形成され、不活性化してしまう物質です。そのため、マグネシウム金属蓄電池の生産には、材料の保管から評価に至るまで、アルゴンや窒素などの不活性ガス中での作業が必要です。外気を完全に遮断するためには膨大なコストがかかることや、作業効率が大幅に低下することなどから、これまでマグネシウム金属蓄電池の実用化は困難とされてきました。

3. 今回、研究チームは、電解液・溶存酸素・マグネシウムの三相境界面に生じる超高抵抗が、大気下でのマグネシウム金属負極の電気化学活性の喪失を引き起こすことを発見しました。さらに研究チームは、イオン交換反応を利用して、酸素透過を抑制する人工亜鉛被膜をマグネシウム金属表面に形成させることで、乾燥した空気中でのマグネシウムの酸化を抑え、不活性化を抑制することに成功しました（図 a, b）。ドライルームでの電池製造を可能とする本成果（図 c）は、マグネシウム金属蓄電池の実現可能性を飛躍的に高める、学術的・工業的・産業的に重要な、世界初の技術です。

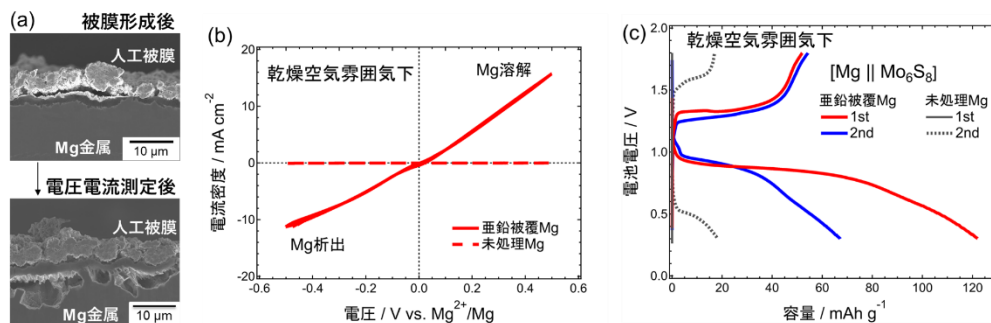


図. (a) 人工被膜を被覆したマグネシウム金属断面の電子顕微鏡像。電圧電流測定後の断面観察から、被膜を介してマグネシウム金属が溶解していることが分かります。(b,c) 乾燥空気雰囲気下における亜鉛被覆および未処理マグネシウムの、(b) 電圧電流応答、ならびに、(c) これらを負極に用いたマグネシウム金属蓄電池の充放電試験結果。

4. これらの結果に加え、研究チームは世界最高水準の電解液およびマグネシウム金属の負極材料を開発しています。今後、正極材料の研究開発を加速し、マグネシウム金属蓄電池の早期実用化につなげます。

5. 本研究は、エネルギー・環境材料研究センター 電池材料分野 二次電池材料グループの万代主任研究員らにより、国立研究開発法人科学技術振興機構 共創の場形成支援プログラム 先進蓄電池研究開発拠点（JPMJPF2016）ならびに日本学術振興会 科学研究費助成事業（21K05263）の一環として行われました。

6. 本研究成果は、英国王立化学会誌「Journal of Materials Chemistry A」にて現地時間2023年4月10日にオンラインで先行公開されました。また、本成果は5月14日に発刊される雑誌（vol 11, issue 18）の裏表紙を飾ります。

研究の背景

環境問題は年々深刻化しており、持続可能な社会を実現するためには、地球にやさしい再生可能エネルギー技術の開発が急務となっています。しかし、リチウムやコバルト、ニッケルなどの希少資源を使用するリチウムイオン電池の大型化や量産化が進むことで、環境破壊や経済格差の拡大を引き起こす可能性があります。このようなグローバルな資源問題や社会問題に対処するため、資源制約が少ない金属マグネシウムを利用した蓄電池が次世代のエネルギー蓄積技術として注目されています。マグネシウム金属蓄電池は、既存のリチウムイオン電池を超える高いエネルギー密度を持ち、コストや生産性にも優れているため、その実用化が急がれています。

現状では、マグネシウム金属蓄電池の開発はまだ途上であり、正極、負極、および電解液材料が個別に研究されています。これらの要素材料が改良され、実用電池が作られた場合、生産性の向上が重要になります。

一般的なリチウムイオン電池は、ドライルーム（相対湿度約0.60%）で作られますが、この環境下ではマグネシウム金属を負極材料として使用することができません。マグネシウムはイオン化しやすく、空気中の酸素と反応して表面に酸化物主体の不動態を形成し不活性化するためです。したがって、電池材料の保管から電池作製までを、アルゴンや窒素などの不活性ガス雰囲気中で行う必要があります。しかし、外気と完全に遮断された空間を作るには多額の設備投資が必要であり、作業性も低下します。そのため、マグネシウム金属蓄電池を実用化することは、非常に困難とされています。

研究内容と成果

この状況を打開するためには、マグネシウム金属を不活性化させない技術の開発が不可欠です。そこで、本研究チームは、様々な雰囲気下でマグネシウム金属の電気化学特性を系統的に精査し、不活性化のメカニズムの解明に取り組みました。

まず、蓄電池の評価セルをドライルームと同じ環境の乾燥チャンバー内で組み立て、一定の速度で電圧を変化させ、電流応答を測定しました（電圧電流測定）。ところが、電流応答が全く観測されませんでした。その後、乾燥チャンバー内で研磨したマグネシウムを使用して、アルゴンで満たしたグローブボックス内で再度、電圧電流測定を行いました。すると、マグネシウム金属の溶解析出反応を示す電流応答が観測されました。この結果は、これまでの通説を覆す実験結果であり、乾燥した空気下で形成した被膜は電気化学反応を阻害せず、他の要因でマグネシウムが失活していることを示唆しています。

そこで研究チームは、マグネシウムの電気化学活性に影響を与える要因を調べるため、乾燥空気の成分である窒素、酸素、アルゴンの各ガスを一定時間導入し、再び電圧電流測定を行いました。その結果、酸素ガスを導入した場合にのみ、電気化学活性が失われることが判明しました（図1a）。また、各ガスを導入しながら、マグネシウム金属負極の電位と電解液中の酸素濃度の時間変化を測定すると、酸素導入によるそれぞれの変化の様子が非常に似ていることが判明しました（図1b）。酸化マグネシウムの電極電位は金属マグネシウムよりも高いため、酸素導入に伴うマグネシウム金属負極電位の上昇は、マグネシウムの酸化が進行していることを示唆しています。さらに、電解液は酸素に対して化学的に安定であり、酸素導入後に電解液にアルゴンを吹き込んで酸素を除去しても活性が回復しないことから、これらを総合的に考慮すると、電解液-溶存酸素-マグネシウム金属の三相境界面に不動態被膜が形成され、これによりマグネシウム金属が不活性化するという仮説にたどり着きます。

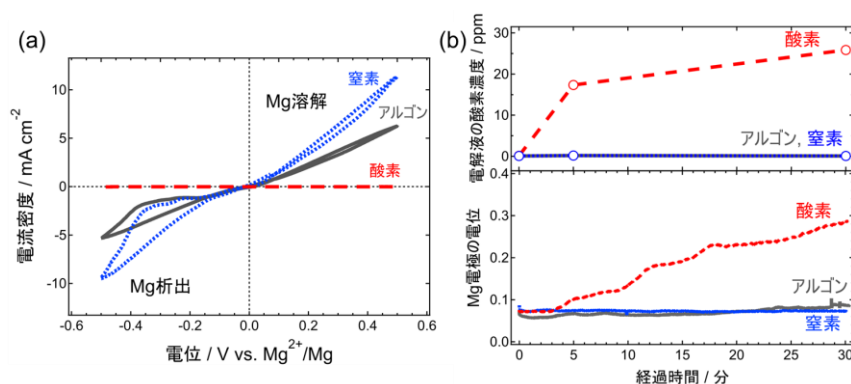


図1. (a) 各ガス雰囲気下における電圧電流応答。(b) 各ガスフロー条件下における酸素濃度および電極電位の時間変化。

この仮説によれば、溶存酸素とマグネシウム金属が接触しなければ、乾燥空気中でもマグネシウムの電気化学反応（溶解析出反応）が起こり、電池負極として機能することになります。そこで、研究チームは、酸素の透過を防ぐ効果がある亜鉛に注目しました。

亜鉛はマグネシウムよりもイオン化しにくい金属であり、亜鉛イオンを含む溶液にマグネシウム金属を浸すと、表面に亜鉛が析出し、同時にマグネシウムイオンが溶出します。また、亜鉛はマグネシウムと合金を形成するため、析出した亜鉛はマグネシウム表面に強く結着することが期待されます（図 2a）。研究チームは、様々な亜鉛化合物⁽¹⁾を含む前処理液を網羅的に検討した結果、ジエチル亜鉛のエーテル溶液を使用すると、特に良好な酸素バリア特性が現れることがわかりました（図 2b）。ジエチル亜鉛溶液で処理されたマグネシウムは、乾燥空気中でも 5 時間以上、電気化学的な反応が持続することが確認されました（図 2b の赤い破線）。亜鉛被膜の化学分析から、マグネシウムと亜鉛の境界面は合金化され、電解液との境界面に近づくほど亜鉛の割合が増加し、表面は酸化亜鉛で覆われていることがわかりました。また、電圧電流測定後にマグネシウム金属の断面を電子顕微鏡で観察すると、被膜を介してマグネシウム金属が溶解していることがわかります（図 2c）。以上から、亜鉛被膜が酸素をブロックする能力を持っており、亜鉛被覆したマグネシウム金属負極は、乾燥空気中でも電気化学的な反応が持続することが示されました。

最後に、マグネシウム金属をこの研究で開発した人工被膜で覆い、乾燥チャンバーとグローブボックス内の両方でマグネシウム金属蓄電池を作成しました。そして、同等の充放電特性を示すことを確認しました。この結果から、既存のリチウムイオン電池の製造システムをマグネシウム金属蓄電池の製造に転用することができるが示されました。この人工被膜技術は、マグネシウム金属蓄電池の実現可能性を大幅に高める画期的な基盤技術として、学術的・工業的・産業的に重要です（図 3）。

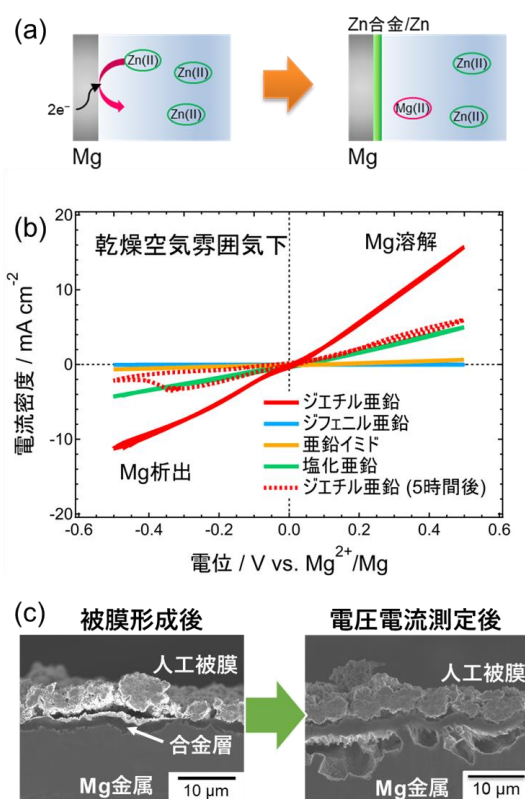


図 2. (a) 亜鉛溶液とマグネシウム金属の反応模式図。溶液中の亜鉛イオンがマグネシウムで還元され、マグネシウム表面に亜鉛由来の被膜が形成します。(b) 各種亜鉛化合物を含む溶液で処理したマグネシウム金属の乾燥空気雰囲気下における電流電圧応答。ジエチル亜鉛溶液で処理したマグネシウムは特に優れた電気化学活性を発現しました。(c) 人工被膜を被覆したマグネシウム金属断面の電子顕微鏡像。電圧電流測定後の断面観察から、被膜を介してマグネシウム金属が溶解していることがわかります。

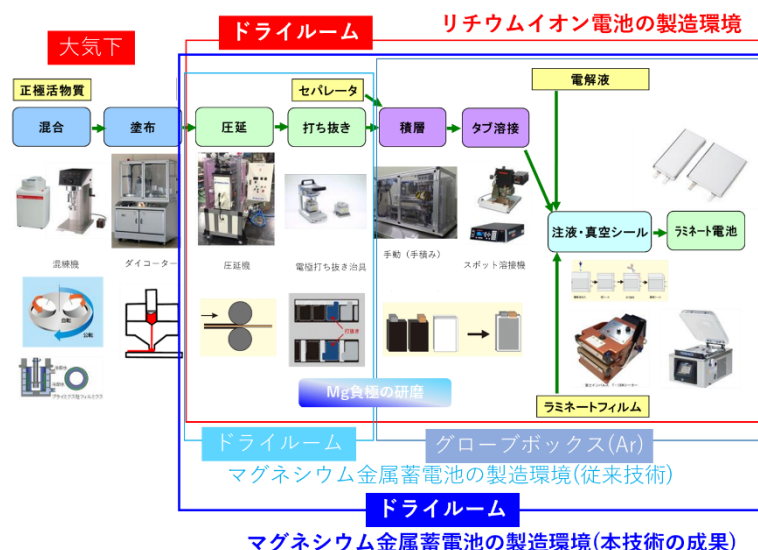


図3. リチウムイオン電池およびマグネシウム金属蓄電池の製造工程。本技術を適用することにより、マグネシウム金属蓄電池の製造にかかる全工程をドライルームで実施可能となります。

今後の展開

この研究から、マグネシウム金属負極をドライルームで活性状態に保つために、表面化学処理が有効であることがわかりました。また、マグネシウムは多様な金属と合金を形成できるため、今後はこの研究で扱われていない他の金属や合金を用いた研究に取り組む予定です。被膜の特性には様々なアニオンが影響を与える可能性があるため、人工被膜の成分や構造を最適化する研究にも取り組む予定です。

本研究では、マグネシウム金属負極の電気化学的特性に水分以外の空気成分がどのように影響するかを詳しく調査し、実際の電池製造過程における問題点を解決するための提案を行いました。この成果は、学術的な意味はもちろん、産業的・工業的な意味も非常に大きく、今後のマグネシウム金属蓄電池の開発に貢献することが期待されます。今後も潜在的な課題に取り組み、より大容量のマグネシウム金属蓄電池を実現する新技術や材料を開発していく予定です。

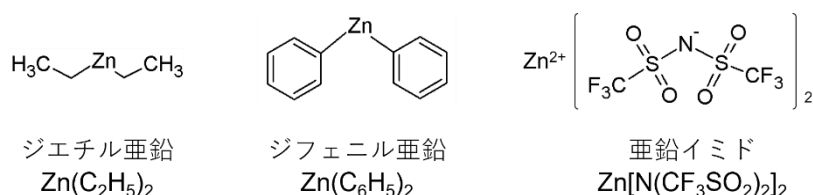
掲載論文

題目：Oxygen – A Fatal Impurity for Reversible Magnesium Deposition/Dissolution
 著者：Toshihiko Mandai and Mariko Watanabe
 雑誌：Journal of Materials Chemistry A
 掲載日時：英国時間 2023 年 4 月 10 日オンライン公開
 DOI: 10.1039/D3TA01286G

用語解説

(1) 亜鉛化合物

亜鉛元素を含む2種類以上の元素が化学結合で結びついた純物質を指します。本研究では亜鉛イオンをマグネシウムで還元し、亜鉛金属として析出させる必要があるため、その反応を阻害する成分が含まれるのは好ましくありません。そこで亜鉛イオン以外の成分がマグネシウムに対して化学的に安定とされる、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、亜鉛イミド、塩化亜鉛の4種の亜鉛化合物を検討対象としました。



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・環境材料研究センター

電池材料分野 二次電池材料グループ

先進蓄電池研究開発拠点 元素戦略チーム

主任研究員 万代俊彦 (まんだいとしひこ)

E-mail: MANDAI.Toshihiko@nims.go.jp

TEL: 029-860-4464

URL: <https://www.nims.go.jp/research/group/rechargeable-battery/>

(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 国際・広報部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

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

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp