

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04676

研究課題名（和文）電池高出力化実現に向けたMg酸化物皮膜生成・成長・破壊のリアルタイムイメージング

研究課題名（英文）Real-time Imaging of Mg Oxide Film Formation, Growth, and Breakdown for Realization of Higher Battery Output

研究代表者

星 芳直 (Hoshi, Yoshinao)

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：20632574

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：Mg電池の高出力化実現のため、Mg酸化物皮膜生成・成長・破壊の動的過程をリアルタイムに追跡できる電気化学計測システムを開発した。チャンネルフローセルを用いた電気化学計測中において、Mgの溶解形態の動画撮影を実施するとともに、Mg溶解により発生した水素ガスをガスクロマトグラフにより解析することで、Mg溶解にともなうpH変化を考慮した電極反応解析に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Mg電池の高出力化を実現には、Mgの溶解により形成される酸化物皮膜の生成・成長・破壊のプロセスを明らかにし、電池開発における課題を精査する必要がある。本研究ではこれらのプロセスをリアルタイムに追跡できる電気化学計測システムの開発に成功した。このシステムではフローセルを用いることでMg溶解にともない発生した水素ガスをガスクロマトグラフィーにより定量分析が可能であるとともに、Mg溶解にともなうpH変化を抑制した環境で電気化学計測ができることは、電池開発指針を確立するうえで意義深い。本開発技術は、ガス発生する電極材料の分析に適用可能であり、稼働する実際の電池環境に基づく材料開発へ展開できる。

研究成果の概要（英文）：An electrochemical measurement system has been developed for the monitoring the dynamic processes of Mg oxide film formation, growth, and breakdown in real time in order to realize a high-power Mg battery. During electrochemical measurement using a channel flow cell, the movie of Mg dissolution was taken and the hydrogen gas generated by Mg dissolution was analyzed by gas chromatography, and the electrode reactions were successfully analyzed while suppressing the pH change caused by Mg dissolution.

研究分野：複合材料・界面

キーワード：マグネシウム 酸化物皮膜 リアルタイムイメージング 水素ガス分析 ガスクロマトグラフィー 3D インピーダンス チャンネルフロー電極 オペランド計測

## 様式 C - 19 , F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

軽量かつ 2 価の電荷キャリア・低い酸化還元電位を有するマグネシウムは、リチウムイオン電池を凌駕する電池負極材料として期待されている金属材料である。マグネシウムは電解液中において活性であるという特長を有するが、溶解反応にともない酸化物皮膜形成や水素ガス発生が観察されるとともにマグネシウム近傍において pH が上昇する。これらの課題解決に向け、近年では添加合金元素の効果や電解液組成探索に関連した研究が盛んであるが、電池の高出力化・長寿命化には溶解に起因した電気化学反応プロセスに基づくマグネシウムの溶解・皮膜形成、破壊(水素発生)現象を究明する必要がある。この現象解明が添加合金元素の効果や電解液組成探索をはじめとする研究へのアシストになるとともに、最適なマグネシウム電池の材料選定への貢献となる。したがって、電気化学計測におけるマグネシウム溶解にともなう酸化物皮膜の生成・成長・破壊と水素ガス発生(pH 変化)の現象解明から電池開発へアプローチすることを指針とし、これらの実現に向けた新たな計測技術開発が必要であると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、フローセルを用いた電池負極材料マグネシウムの溶解にともなう酸化物皮膜生成・成長・破壊の動的過程をリアルタイムに追跡できる電気化学計測法とマグネシウム溶解にともない発生した水素ガスの *in-situ* 分析法のオペランド計測技術の開発を目的とする。負極材料としてマグネシウムを適用する電池の高出力化および長寿命化実現には、マグネシウムの溶解と水素発生の過程を同時に追跡することが必要であると考えられる。すなわち、電気化学計測により取得する電気化学データに加え、マグネシウム表面のリアルタイムイメージングにより得られる溶解形態とマグネシウム溶解にともない発生する水素ガスの発生挙動を同時に解析する手法の開発が必要となる。このオペランド計測技術開発により、電気化学反応プロセス解明に基づくマグネシウム電池高出力化・長寿命化手法を確立する。

### 3. 研究の方法

マグネシウム溶解にともなう pH 変化を考慮した酸化物皮膜生成・成長・破壊の動的過程リアルタイム追跡を目的とし、本研究ではチェンネルフロー電極とガスクロマトグラフを用いた電気化学計測システムの開発を実施した。チェンネルフローセルは透明な 2 枚のアクリル板を用いて作製し、マグネシウム電極を埋め込んだアクリルブロックとチャンネルを有するアクリルブロックにより構成されている。層流条件を満たした電解液がチャンネル内を流れるため、マグネシウムの溶解にともなう電極近傍の pH 変化を考慮した電気化学測定が可能となる。この測定では、チャンネル内において対極は作用極に対して下流に設置しているため、対極における電気化学反応に起因した pH 変化はマグネシウム溶解に影響がない。加えて、チャンネルフローセルは透明なアクリル板により作製されているため、三電極系により実施される電気化学測定において、溶解中におけるマグネシウムの表面変化を透明なアクリル板を介してデジタルマイクロスコープにより動画撮影が可能である。この測定においてマグネシウムの溶解にともない発生した水素ガスはチャンネルフローセルに接続されているガスクロマトグラフへ Ar キャリアガスとともに運ばれるため、ガスの *in-situ* 分析が可能となる。本研究では、電気化学計測中においてマグネシウム溶解のリアルタイムイメージングとマグネシウム溶解にともない発生するガス分析のオペランド計測技術により、マグネシウムの自然電位、アノード分極曲線、および電気化学インピーダンスの測定を実施し、マグネシウム溶解にともなう皮膜生成・成長・破壊のプロセスを解析した。

### 4. 研究成果

#### (1) マグネシウム溶解のリアルタイムイメージングと水素ガス分析のオペランド計測技術の開発

図 1(a)に本研究で開発したオペランド計測技術におけるマグネシウムの酸化物皮膜の生成・成長・破壊の評価システムの模式図を示す。このシステムは、チャンネルフローによる計測系とガスクロマトグラフによる計測系(チャンネルフローセル, 流量計, 駆動ポンプ, デジタル顕微鏡, 気液セパレータ, 使用済み溶液タンクおよび Ar ガスボンベ, ガスクロマトグラフ)により構成されている。図 1(b)は、チャンネルフローセル断面の模式図を示している。チャンネルフローセルは、上部と下部により構成されており、それぞれ透明アクリル板を用いている。下部にはシリコンゴム製ガスケットが使用されており、チャンネルの高さ, 幅, 長さは、それぞれ 0.5 mm, 12 mm, 120 mm である。作用電極(WE)はチャンネルの下部に埋め込まれ、対極(CE)はチャンネル出口に設置されている。チャンネル内の CE 室は、CE で発生したガスが水素ガス検出に影響しないように高分子膜で隔離されている。参照極(RE)は、下部の透明アクリル板に開けられた小さな穴(= 2 mm)を介して電解質に接続されている。マグネシウムを電解液中に浸漬させると、静止浴中においてマグネシウム溶解にともない電極近傍の pH が上昇するが、本計測システムでは電解液をフローさせるため、マグネシウム溶解(電気化学反応)による WE 近傍の pH の変化は、測定中の電解液の流れによって最小限に抑制することが可能性となる。したがって、マグネシウム溶解

にともなう pH 変化を考慮した解析が実施可能となる。さらに、このチャンネルフローセル内のマグネシウム溶解にともない発生したガスをガスクロマトグラフで分析するために、チャンネルフローセルの下流に気液セパレータを配置した。気液セパレータの概略図を図 1(c)に示す。気液セパレータ (40 × 40 × 30 mm) は透明なアクリル板を使用して作製し、チャンネルフローセルはガスクロマトグラフ, Ar キャリアガスおよび使用済み溶液リザーバーに接続されている。このとき、WE 表面で発生した溶液とガスの混合物は、チャンネルフローセルから気液セパレータに流れ込む。マグネシウムの電気化学測定中には、Ar キャリアガスは、気液セパレータ内のガラスフィルターを介して、溶液と WE の表面で発生したガスの混合物に流れ込む。その結果、溶液に溶解したガスが Ar キャリアガスと置き換わり、定量分析と定性分析のためにガスクロマトグラフに流れ込む。電解液は、気液セパレータを通して使用済み溶液タンクに流れ込むことになる。本測定においてガスクロマトグラフ内の計量管に蓄積されたガスはガスクロマトグラフの分析に使用され、電気化学測定中に H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ガスを区別することができる。本研究では、ガス分析時間を短縮するために H<sub>2</sub> ガスを分析し、圧力 250 kPa の Ar キャリアガスを使用した。ガスクロマトグラフの校正は、Ar キャリアガスに標準ガス (H<sub>2</sub> 1.29%) を使用した。流量 10 ml min<sup>-1</sup> のガスは、気液セパレータと計量管の間の接続管を介してガスクロマトグラフの計量管に流れ込む。測定開始後 104 秒間隔でガスを収集し、ガスクロマトグラフのカラムからガスを完全に除去する。

チャンネルフローセルを使用した電気化学測定とガスクロマトグラフを使用したガス検出に関連する遅れ時間は、次のように算出した。チャンネル内の溶液の流速は 16.7 cm s<sup>-1</sup> (1.0 ml s<sup>-1</sup>) で層流を示し、WE の幅は 1.0 cm であった。チャンネルの入口と WE、WE からチャンネルの出口、チャンネルの出口から気液セパレータまでの距離は、それぞれ 10, 2.0, 2.0 cm であった。気液セパレータの溶液の体積と Ar キャリアガスの流量は、それぞれ 40 ml と 100 ml min<sup>-1</sup> であった。この場合 Ar キャリアガスが気液セパレータ内の WE 表面で生成されたガスに到達するまでに 0.24 秒かかった。ガスがサンプルループに均一に流入すると仮定すると、ガスは気液セパレータから接続チューブ (2.2 ml) に 1.3 秒で流入し、サンプルループ (0.5 ml) に 0.3 秒で蓄積される。したがって、ガスクロマトグラフを使用して WE 表面で発生したガスを検出する遅延時間は約 1.84 秒となった。

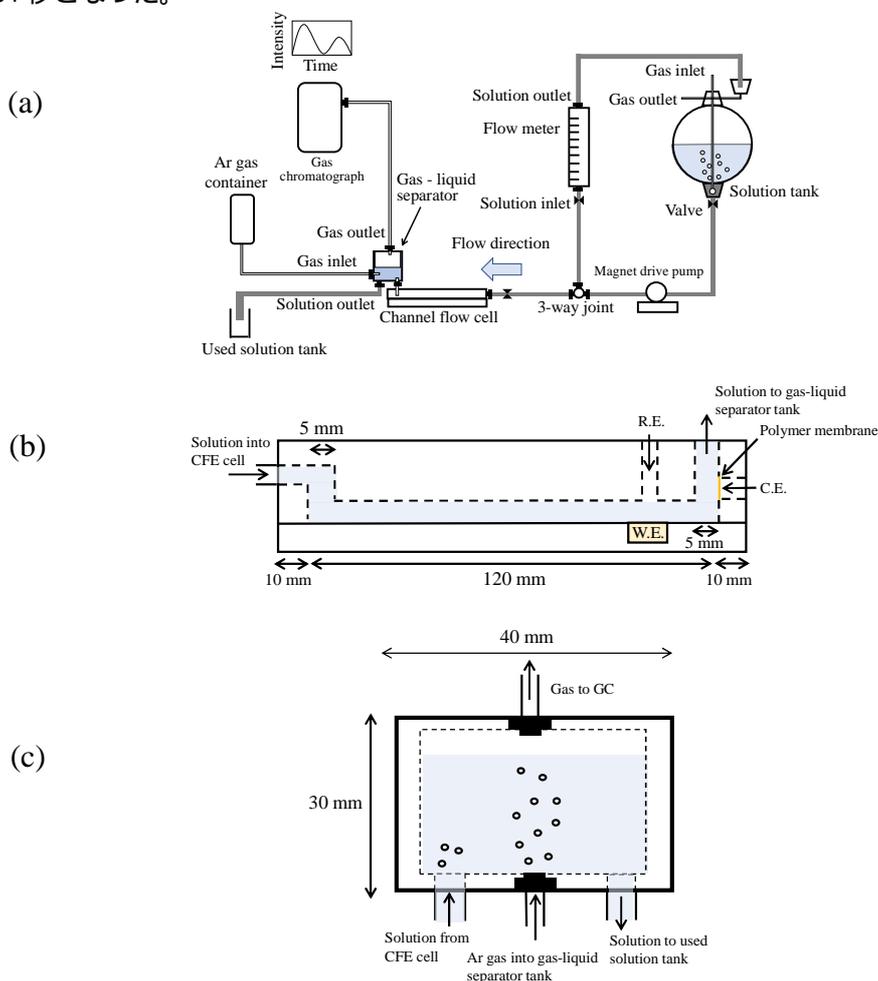


図 1 本研究で開発したオパール計測技術におけるマグネシウムの氧化物皮膜の生成・成長・破壊の評価システム, (a) 評価システム, (b) チャンネルフローセル, (c) 気液セパレータ

## (2) 白金電極を用いた水素ガス検出による精度評価

開発したオペランド計測システムを使用して、チャンネルフローセルにおいて発生した水素ガスのガスクロマトグラフによる分析の精度評価を実施した。WE に白金電極を用いた際の電気化学データと水素ガス分析の結果を図2に示す。1.0 M NaCl 水溶液中の Pt 電極に  $-0.1 \sim -4.0$  mA  $\text{cm}^{-2}$  のカソード電流密度を 420 秒間印加することにより、水素ガス検出の精度を評価した。図2は、印加電流密度 ( $i_{\text{app}}$ ) が  $-3$  mA  $\text{cm}^{-2}$  のときの Pt 電極の電極電位と GC で測定した Pt 電極で発生した水素ガスから算出された電流密度を示している。図中の赤と青のプロットはそれぞれ  $i_{\text{app}}$ , Pt の電極電位を示しており、これらとともに GC で測定した  $\text{H}_2$  ガスから算出された電流密度  $i_{\text{HGC}}$  を示している。 $i_{\text{HGC}}$  は次の式で求めることができる。

$$i_{\text{HGC}} = nFv_{\text{HGC}} \quad (1)$$

ここで、 $n$  は電子数、 $F$  はファラデー定数 ( $\text{C mol}^{-1}$ )、 $v_{\text{HGC}}$  はガス検出によって算出された水素ガス発生速度 ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) である。Ar キャリアガスと電解液が気液セパレータに流入する際、 $v_{\text{HGC}}$  を算出するための圧力補正は式(2)で表される。

$$v_{\text{HGC}} = P_{\text{std}} v_{\text{GC,H}_2} / P_{\text{g}} \quad (2)$$

この式において、 $P_{\text{std}}$  (kPa) は標準ガス測定時の大気圧、 $P_{\text{g}}$  (kPa) はサンプルガス測定時の大気圧、 $v_{\text{GC,H}_2}$  はガスクロマトグラフ内の計量管に運ばれた水素ガスから算出された水素ガス発生速度である。図2に示すように、ガス検出時間は 109, 213, 317 秒であり、この方法で得られたクロマトグラム (図2 (a) ~ (c)) には 0.88 分に  $\text{H}_2$  ピークが表示されている。この方法を使用して、定性分析と定量分析を行うことが可能となる。図中の  $i_{\text{H}_2}$  は、水素ガス発生反応が 2 電子反応 ( $n = 2$ ) で発生すると仮定して式 (1) に基づき計算されており、各ガス検出時間で  $i_{\text{H}_2}$  が  $i_{\text{app}}$  が良い一致を示していることがわかる。これらの結果は、精度 5% 以内であるため、本研究により開発された検出法により、作用極から発生した水素ガスの解析が可能であることが示された。

## (3) マグネシウムの酸化物皮膜の生成・成長・破壊における水素ガス検出

図3は、式(1)を使用して計算された  $i_{\text{HGC}}$  を  $i_{\text{app}}$  に対してプロットしたものである。○は、600 秒間に 5 回測定した  $i_{\text{HGC}}$  の平均値を表し、エラーバーは 95% 信頼区間を示している。偏差は、ガス検出における気液セパレータ内の液面の変動に関係している可能性がある。太線は、 $i_{\text{app}}$  が  $i_{\text{HGC}}$  に等しいこと、つまり水素ガス発生効率が 100% であることを示している。 $i_{\text{app}}$  が  $-0.7$  mA  $\text{cm}^{-2}$  より低い場合、 $i_{\text{app}}$  と平均  $i_{\text{HGC}}$  は、 $i_{\text{app}}$  が  $-0.7$  mA  $\text{cm}^{-2}$  より高い場合に観察されるものと比較して良好な線形関係を示しており、 $0 \sim -0.7$  mA  $\text{cm}^{-2}$  の範囲の  $i_{\text{app}}$  は、気液セパレータ内の電解液溶液 (40 ml) の  $\text{H}_2$  溶解度に関連していることを示している。図4は、各々の印加電流密度でのマグネシウム電極における  $i_{\text{HGC}}$ ,  $i_{\text{Mg,H}_2}$  を示している。○は 5 回の測定に基づく  $i_{\text{Mg,H}_2}$  の平均を表し、エラーバーは 95% 信頼区間を示している。 $i_{\text{Mg,H}_2}$  は、 $\text{H}_2\text{O}$  の還元による水素発生をともなう 2 電子反応によるマグネシウム溶解を仮定して算出している。

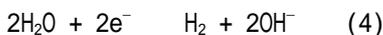
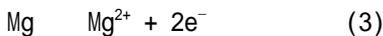


図4に示すように、反応式(3)と(4)に基づいて  $n = 2$  における  $i_{\text{Mg,H}_2}$  を計算すると、任意の電流密度で  $i_{\text{Mg,H}_2}$  を算出できることから、 $i_{\text{Mg,H}_2}$  は印加アノード電流と印加カソード電流の絶対値の増加とともに増加することがわかる。これらの結果に基づいて、各々の電流密度での水素ガス発生速度効率  $|i_{\text{Mg,H}_2}/i_{\text{app}}|$  を算出した。○は  $|i_{\text{Mg,H}_2}/i_{\text{app}}|$  を表し、これは任意の電流密度での  $i_{\text{Mg,H}_2}$  と  $i_{\text{app}}$  の比の大きさである。印加カソード電流の大きさが増加すると、 $|i_{\text{Mg,H}_2}/i_{\text{app}}|$  は増加し、ほぼ 1 になる。したがって、還元電流は、 $i_{\text{app}}$  を印加する前に Mg 表面に形成された酸化膜に関係している可能性がある。また、印加するアノード電流密度を増加させると、 $|i_{\text{Mg,H}_2}/i_{\text{app}}|$  は 0.5 になることがわかる。

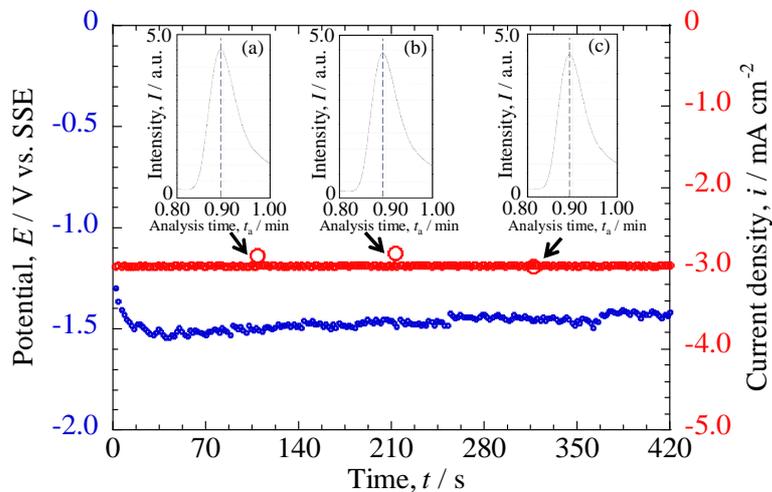


図2 WEに白金電極を用いた際の電気化学データと水素ガス分析の結果。

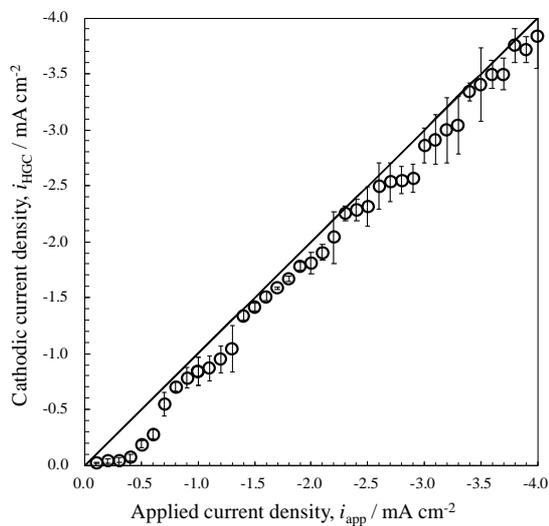


図3 式(1)を使用して計算された  $i_{HGC}$  と  $i_{app}$  の関係。

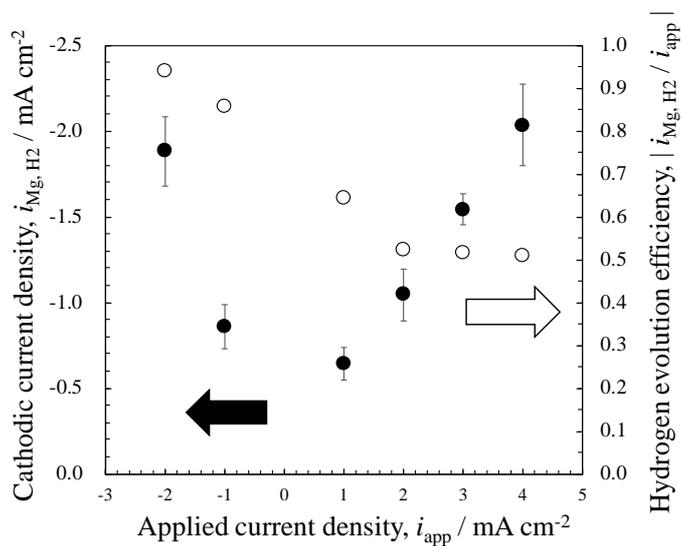


図4 各々の印加電流密度でのマグネシウム電極における  $i_{HGC}$  と  $i_{Mg,H2}$  の関係。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hoshi Yoshinao, Hirayama Yusuke, Watanabe Hikari, Shitanda Isao, Itagaki Masayuki	4. 巻 170
2. 論文標題 Detection of Hydrogen Gas Generated upon Magnesium Dissolution Using a Gas Chromatograph?Channel Flow Electrode System	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 021509 ~ 021509
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/acba4a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 星 芳直
2. 発表標題 電気化学インピーダンス法を駆使した自動車・エネルギー材料の腐食劣化機構解析
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮田 裕都、星 芳直
2. 発表標題 ファラデーインピーダンスシミュレーションによるMgのアノード溶解挙動の解析
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮田 裕都、星 芳直
2. 発表標題 ファラデーインピーダンスシミュレーションによるMg のインピーダンススペクトル解析
3. 学会等名 コロージョン・ドリーム 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮田 裕都, 星 芳直
2. 発表標題 電極表面のリアルタイムイメージングとインピーダンス測定によるMgのアノード溶解挙動の解析
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Hoshi, Y. Hirayama, H. Watanabe, I. Shitanda, and M. Itagaki
2. 発表標題 In-situ Detection of Hydrogen Gas Evolved from Dissolving Mg by Gas-Chromatographic Analysis
3. 学会等名 240th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮田裕都, 星 芳直, 宮澤 慧, 渡辺日香里, 四反田 功, 板垣昌幸
2. 発表標題 pH sensing 電気化学セルを用いた3Dインピーダンス測定によるMgのアノード溶解と水素発生挙動の解析
3. 学会等名 材料と環境2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長屋 亘輝, 星 芳直, 山口祐貴
2. 発表標題 3Dインピーダンス測定によるMgの溶解挙動評価と機械学習への適用
3. 学会等名 2023年電気化学秋季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------