

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 8 月 17 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14029

研究課題名（和文）高抵抗酸化皮膜の成長挙動解明とその制御に基づくマグネシウム電池出力向上指針確立

研究課題名（英文）Improvement of magnesium battery output based on understanding and control of growth behavior of high resistance magnesium oxide film

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） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：マグネシウム電池の出力向上指針を確立するため、マグネシウムの電気化学測定中に発生した水素ガスをその場分析できる測定法を開発し、この手法を用いてマグネシウムの溶解電流と水素発生電流の関係を明らかにした。マグネシウム表面に形成する酸化皮膜の局所的な破壊が水素発生電流の増加に起因しており、この電流値はマグネシウムの溶解電流と相関があることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マグネシウム電池の出力向上指針を確立するためには、マグネシウムの溶解やこれにともない表面に形成する酸化皮膜と電池の自己放電の原因となる水素発生挙動の関係を明らかにする必要がある。本研究ではこれらの知見を見出すことができる新技術の開発に成功した。さらに、マグネシウムの溶解挙動と水素発生挙動をそれぞれ電流値として定量的に評価できることは、電池開発指針を示すうえで意義深い。本技術は水素ガスに加えて酸素ガスや窒素ガスの分析の可能であるため、電池稼働環境を踏まえた電極材料開発へ応用可能である。

研究成果の概要（英文）：A new measurement method, which can analyze hydrogen gas generated during electrochemical measurement of magnesium in-situ, was developed to clarify the relationship between the dissolution current of magnesium and the hydrogen generation current. The oxide film breakdown on the magnesium surface led to increase of the hydrogen generation current, and this current value was correlated with the dissolution current of magnesium.

研究分野：材料加工・組織制御工学

キーワード：マグネシウム電池 自己放電 水素発生 電気化学測定 ガスクロマトグラフィー アノード分極曲線  
アノード部分分極曲線 酸化皮膜

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

マグネシウムは軽量という利点に加え、2 価の電荷キャリア・低い酸化還元電位を有しており、電池負極材料として魅力的な金属材料である。マグネシウムは電解液中で極めて活性な金属であり溶解しやすいという特長があるが、この進行とともに水素ガスが発生するため、電池使用時における自己放電が危惧される。したがって、電池作動中の電流変動（電気化学反応）によるマグネシウムの溶解進展と水素発生の原因を究明し、高出力電池開発への新しい指針を確立する必要がある。

マグネシウムの溶解とこの溶解中に観察される水素発生に関する研究は、腐食科学の分野において耐食性の観点から実施されており、その報告の多くはマグネシウムの電気化学測定と水上置換法による水素ガスの捕集を組み合わせたものである。この測定では定電流分極下のマグネシウムから発生した水素ガスを水上置換法により捕集するため、時間分解能に優れている。電気化学測定から得られる電流値と水上置換により捕集した水素ガスから換算した電流値を比較することにより、水素発生効率を解析することが可能となる。一方、電池作動中の環境を踏まえ、マグネシウム（負極）は電流変動により電極電位が大きく変化する。すなわち、電位走査を考慮したマグネシウムの溶解電流と水素発生電流の関係を明らかにすることが、電池作動環境を反映したマグネシウム表面における溶解と水素発生の関係解明につながるるとともに、表界面設計指針（皮膜形成・局部溶解・水素発生抑制）に必要な知見の取得に直結すると考える。

### 2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究では電気化学測定中にマグネシウムから発生する水素ガスの *in-situ* 分析手法を開発する。この手法を用いて、電気化学データ（電気化学測定）と水素発生データ（ガスクロマトグラフィー）の同時取得を実施し、マグネシウムの溶解と水素発生量の関係を各々の電流値の観点から整理する。

### 3. 研究の方法

本研究では電気化学測定中に溶解するマグネシウムから発生するガスの *in-situ* 分析を可能とする電気化学測定システムを開発した。開発した電気化学測定システムを図 1 に示す。このシステムでは、電気化学セルにアルゴンガスボンベ、ポテンシostat (Bio-Logic Sciences Instruments, SP-200)、ガスクロマトグラフ (Shimadzu Corporation, GC-2014) が接続されている。電気化学セルは透明なアクリルにより作製した。作用極で発生した水素ガスと対極で発生した水素ガスが混ざらないよう電解質膜とガラスフィルターにより作用極室と対極室を分けてある。作用極と対極の試験面積は  $1.00 \text{ cm}^2$  とし、参照極は作用極側の上部に設置した。この電気化学セルでは、アルゴンキャリアガスはガスボンベから電気化学セル作用極の上部を通り、ガスクロマトグラフ内の計量管に流れる。このとき作用極で発生した水素ガスは、溶液内部から浮上して電気化学セル上部のガス流路に移動する。そこを流れるアルゴンキャリアガスとともにガスクロマトグラフ内の計量管に運ばれる。この計量管に溜まった気体をガスクロマトグラフィーにより分析する。本研究では、電気化学測定中に作用極のマグネシウムから発生した水素ガスを分析するため、電気化学測定の条件とガスクロマトグラフィーの最適な条件を明らかにした。

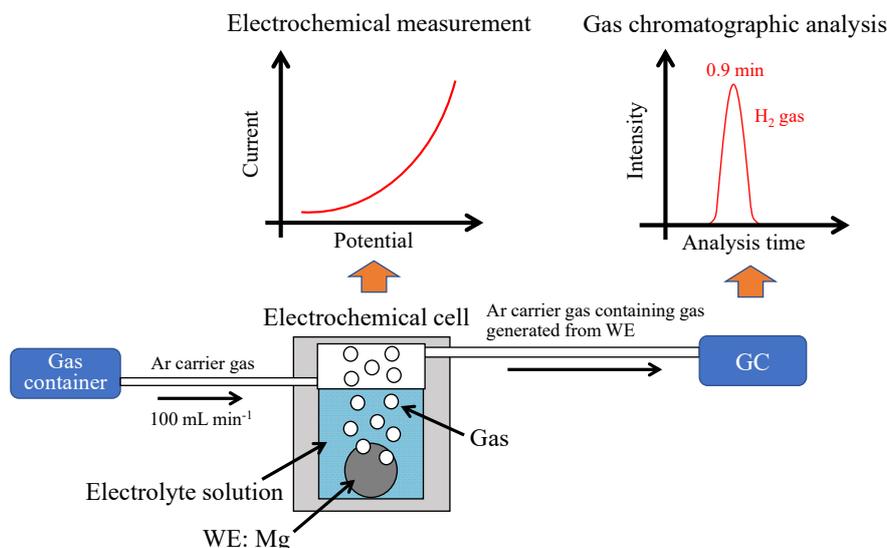


図 1 電気化学測定中に溶解するマグネシウムから発生する水素ガスの *in-situ* 分析を可能とする電気化学測定システム

#### 4. 研究成果

##### (1) 電気化学測定中に発生する水素ガスの *in-situ* 分析条件

測定システムの開発および高度化を実施し、ガスクロマトグラフィーの分析条件（流量およびカラム圧力）を精査することで、水素ガスの分析時間の短縮を試みた。ガスクロマトグラフィーによる水素ガスの分析では、熱伝導度検出器の温度を 80°C とし、カラムと気化室の温度を 60°C とした。アルゴンキャリアガスの流量は、ガスのサンプリングタイム短縮を考慮して 100 mL min<sup>-1</sup> とした。この流量において、装置内の配管の長さ・体積の点から水素ガスの分析時間の短縮を試みた。本測定システムでは計量管の体積は 0.5 mL であるため、電気化学セルから運ばれてきたガスが計量管を満たすには 0.3 s かかる。したがって、0.3 s 間に作用極から発生したガスをカラムに流し、ガスクロマトグラフィーにより分析することになる。また、電気化学セルと計量管を接続する配管の長さは 243 cm であることから配管の体積が 2.2 mL であるため、電気化学セルから計量管へ気体を運ぶ時間は約 1.32 s かかる。以上より、本測定では電気化学セルから計量管へ運ばれる気体のサンプリングタイムを 104 s、ガス分析時間を 54 s まで短縮に成功した。

##### (2) 白金電極を用いた水素発生速度解析

(1) で検討した測定方法の精度を評価するため、作用極に白金板を使用した定電流分極下での水素ガスの *in-situ* 分析をおこなった。この測定は 2 電極法により 1.0 mol/dm<sup>3</sup> NaCl 中で実施した。異なる印加電流密度での白金電極から発生した水素ガスの発生速度をプロットした結果を図 2 に示す。白、黒、青、赤のプロットは、それぞれ -20、-40、-60、-80 mA cm<sup>-2</sup> の印加電流密度において *in-situ* 分析によって決定された水素発生速度から算出された水素発生電流を示す。定電流分極下における水素ガスの検出時間は、それぞれ 109、213、317、421、525 秒である。検出時間から 0.3 秒間生成された水素ガスは計量管に蓄積され、分析のためにカラムに流入する。図 2a、2b、2c、および 2d は、水素ガスをカラムに流した際の代表的なクロマトグラムを示している。クロマトグラムで観察される水素のピークは、印加される電流値の増加に起因しており、水素発生速度の増加を示している。ここで、水素発生速度  $v_{GCH_2}$  (mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) は式(1)により表すことができる。

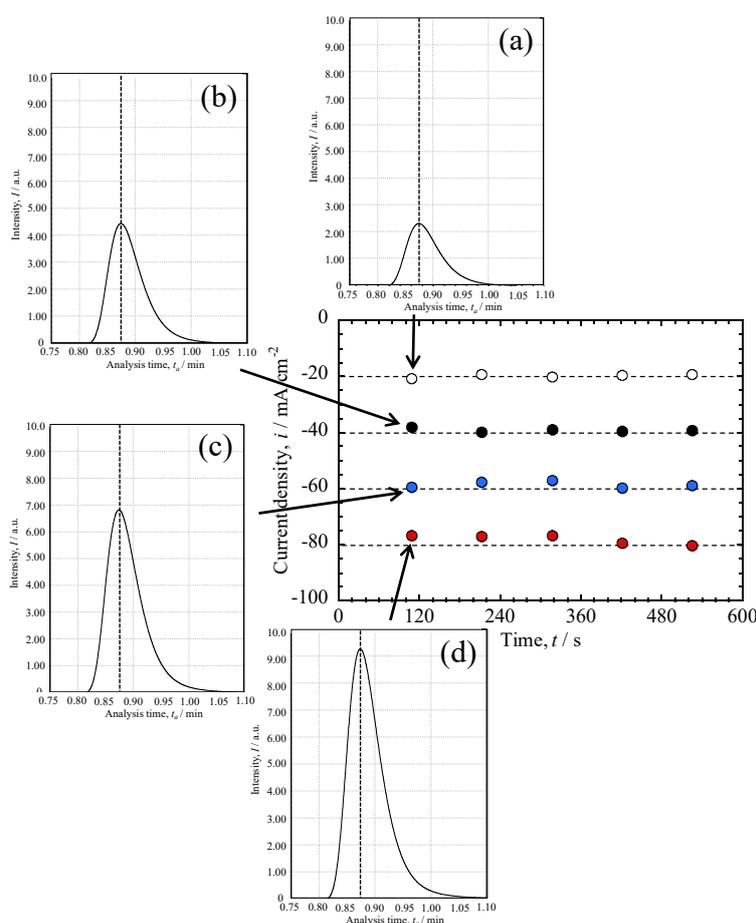


図 2 作用極に白金板を使用した定電流分極下での水素ガスの *in-situ* 分析

$$v_{GCH_2} = V_{GCH_2} \xi_{GC} / 22400 V_{Gloop} A \quad (1)$$

ここで、 $V_{GCH_2}$  (mL) は水素ガスの体積、 $\xi_{GC}$  はキャリアガスの流量 (mL s<sup>-1</sup>)、22400 (ml mol<sup>-1</sup>) は体積から物質量を計算するための変換係数である。 $V_{Gloop}$  は計量管の体積 (mL) であり、 $A$  は試験面積 (cm<sup>2</sup>) である。 $v_{GCH_2}$  は以下の式により求めることができる。

$$V_{GCH_2} = A_{GC} C_{H_2} V_{Gloop} / 100 A_{H_2} \quad (2)$$

ここで、 $A_{GC}$ はクロマトグラムの水素ガスのピーク面積 ( $\text{cm}^2$ )、 $C_{H_2}$ は標準  $H_2$  ガスの濃度 (%)、 $A_{H_2}$ はクロマトグラムの標準水素ガスのピーク面積 ( $\text{cm}^2$ ) である。式(3)より、カソード電流  $i_{H_2}$  ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) は、図 2 に示す各ガス検出時間での  $v_{GCH_2}$  から算出できる。

$$i_{H_2} = n F v_{GCH_2} \quad (3)$$

式(3)において、 $n$ は電子数、 $F$ はファラデー定数 ( $\text{C mol}^{-1}$ ) である。この測定では、2 電子反応により水素ガスが発生していると仮定しているため、式(3)による算出では  $n=2$  としている。図 2 の結果から、 $i_{H_2}$  の連続ガス検出は電気化学測定中に実施できており、各検出時間での  $i_{H_2}$  の値は、定電流分極における電流値とよい一致を示していることが明らかとなった。

### (3) マグネシウムのアノード分極中における水素発生速度の解析

図 3 は、マグネシウムのアノード分極曲線と *in-situ* 分析によって決定された  $v_{GCH_2}$  を示している。ここでは  $v_{GCH_2}$  は式(1)によって算出し、得られた代表的なクロマトグラムとともに示している。各ガス検出時間でのクロマトグラム (図 3 (a) ~ (d)) で観察された水素ピークは、分極する電位の値に比例し、 $v_{GCH_2}$  が増加することを示している。 $i_{H_2}$  は、式(3)を使用して、図 3 の各電位での  $v_{GCH_2}$  から算出した。マグネシウムのアノード分極曲線測定中のマグネシウムのアノード溶解と水素発生反応は以下の反応式を仮定した。

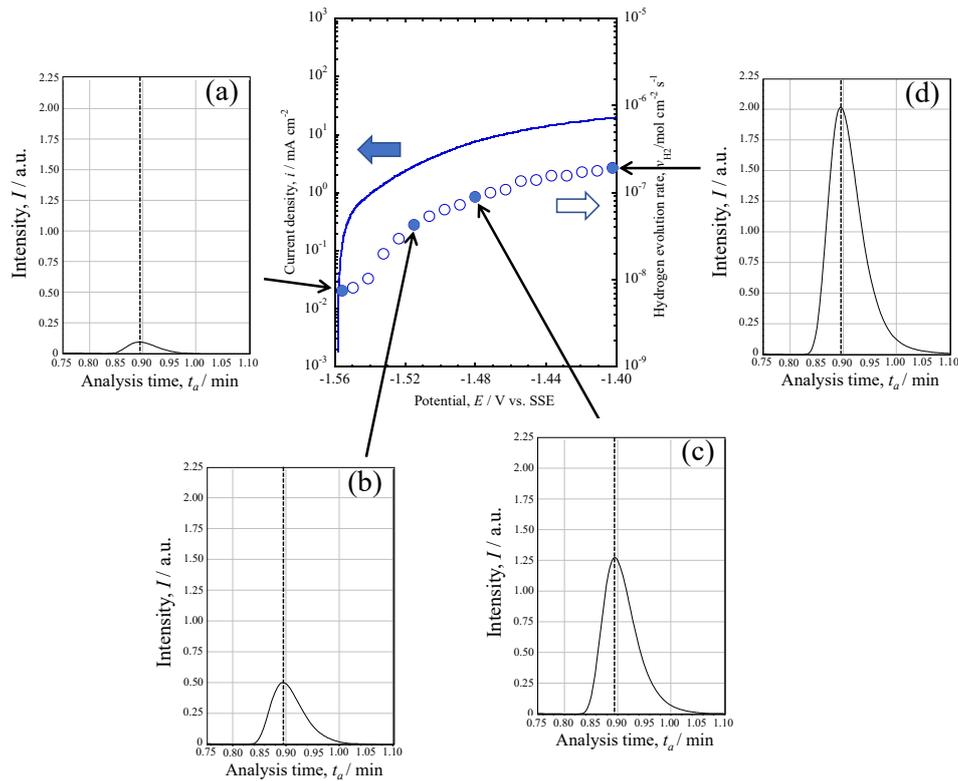
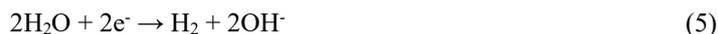


図 3 マグネシウムのアノード分極曲線と *in-situ* 分析によって決定された  $v_{GCH_2}$



マグネシウムのアノード分極曲線  $i_{a,p}$ 、 $i_{\text{H}_2}$  および  $i_{\text{H}_2}$  の絶対値のプロットを図4に示す。この図では、式(3)によって算出された  $i_{\text{H}_2}$  の絶対値がプロットされている。これらの値は分極するとともに増加することが明らかとなった。これらの値は、分極される前のマグネシウムの表面状態に強く起因しており、マグネシウムを電解液に浸漬した直後や長時間浸漬後では大きな差が現れることが明らかとなった。ここで、式(6)よりマグネシウムのアノード部分分極曲線を算出した。

$$i_{a,p} = i_{a,m} + |i_{\text{H}_2}| \quad (6)$$

この式では、 $i_{a,p}$  は、 $i_{a,m}$  および  $i_{\text{H}_2}$  の絶対値  $|i_{\text{H}_2}|$  の合計によって算出される。図4のアノード部分分極曲線ではターフェル勾配が観察できることから、マグネシウムの腐食電流密度の推定や反応機構解析へ展開できると考えられる。

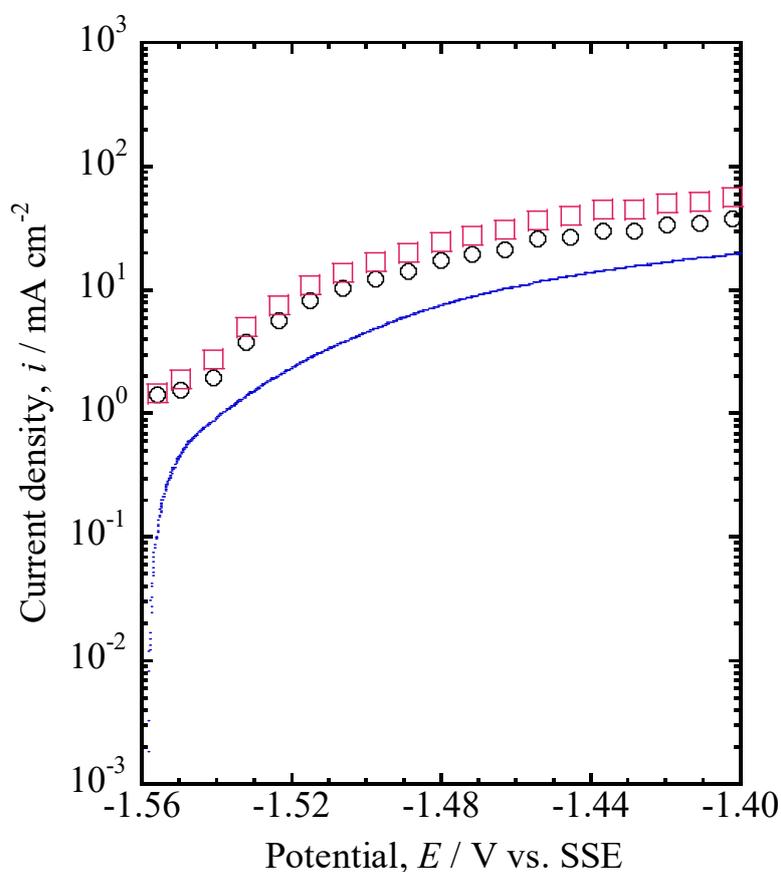


図4 マグネシウムのアノード分極曲線  $i_{a,p}$  および  $i_{\text{H}_2}$  の絶対値のプロット

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 168
2. 論文標題 In Situ Hydrogen Evolution Detection from Mg Electrode During Anodic Potentiodynamic Polarization Measurement with Gas-Chromatographic Analysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 031510 ~ 031510
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/abebb0	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6件（うち招待講演 1件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Yusuke Hirayama, Yoshinao Hoshi, Isao Shitanda, Masayuki Itagaki
2. 発表標題 Determination of Corrosion Current Density of Magnesium by In-situ GC-EC Cell
3. 学会等名 3rd Asian Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yusuke Hirayama, Yoshinao Hoshi, Isao Shitanda, Masayuki Itagaki
2. 発表標題 Analysis on Anodic Partial Current of Magnesium by In-situ GC-EC Cell
3. 学会等名 236th ECS Meeting（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平山祐輔, 星 芳直, 四反田 功, 板垣昌幸
2. 発表標題 In-situ GC-ECセルによるMgのアノード部分分極曲線の解析
3. 学会等名 材料と環境2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshinao HOSHI, Yusuke HIRAYAMA, Hikari WATANABE, Isao SHITANDA, Masayuki ITAGAKI
2. 発表標題 Detection of Anodic Partial Current of Mg Dissolution by Gas-Chromatographic Analysis
3. 学会等名 PRiME 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 星 芳直, 平山祐輔, 渡辺日香里, 四反田 功, 板垣昌幸
2. 発表標題 In-situ EC-GC Cell を用いた水素ガス解析による Mg のアノード部分電流の検出
3. 学会等名 第67回材料と環境討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 星 芳直, 平山 祐輔, 四反田 功, 板垣 昌幸
2. 発表標題 In-situ GC-ECセルを用いたアノード部分電流測定によるMgの溶解挙動の評価
3. 学会等名 表面技術協会第140回講演大会
4. 発表年 2019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
---------	---------