

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-192009

(P2014-192009A)

(43) 公開日 平成26年10月6日(2014.10.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/46 (2006.01)	HO 1 M 4/46	4 K 0 5 7
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 B	5 H 0 5 0
C 2 3 F 1/14 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	
C 2 3 F 1/22 (2006.01)	C 2 3 F 1/14	
C 2 2 C 23/02 (2006.01)	C 2 3 F 1/22	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-66812 (P2013-66812)
 (22) 出願日 平成25年3月27日 (2013. 3. 27)

(71) 出願人 000243434
 本田金属技術株式会社
 埼玉県川越市大字的場字亀ヶ淵1620
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 附田 之欣
 埼玉県川越市大字的場字亀ヶ淵1620
 本田金属技術株式会社内
 (72) 発明者 柴田 顕弘
 埼玉県川越市大字的場字亀ヶ淵1620
 本田金属技術株式会社内
 Fターム(参考) 4K057 WA05 WB01 WE02 WE03 WE04
 WE05 WE07 WE08 WE12 WE30
 WN02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウム合金を用いた二次電池用負極及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 表面積が大きく、高エネルギー密度を有し、かつ繰り返し充放電特性に優れたマグネシウム合金を用いた二次電池用電極材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 初晶マグネシウム相(以下、初晶 相と表記する)と晶出物からなる混合組織を有するマグネシウム合金素材に溶体化処理を施して前記晶出物の少なくとも一部を固溶させ、溶体化処理した素材をマグネシウム腐食性溶液に浸漬して、マグネシウムを部分的に溶解して多孔質層を形成する、多孔質層を有するマグネシウム合金素材からなる電極材料の製造方法。初晶 相と晶出物からなる混合組織を有するマグネシウム合金からなるバルク相と、前記バルク相表面の少なくとも一部に多孔質層を有する電極材料。晶出物は、過飽和マグネシウム固溶体であり、多孔質層は、過飽和マグネシウム固溶体及び初晶 相を含有し、多孔質層は、レーザー顕微鏡により200 μm × 250 μmの面積について測定した表面積から算出した表面積/面積が3 ~ 10の範囲である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

初晶マグネシウム相(以下、初晶 相と表記する)と晶出物からなる混合組織を有するマグネシウム合金素材に溶体化処理を施して前記晶出物の少なくとも一部を固溶させる工程、及び

溶体化処理した前記素材をマグネシウム腐食性溶液に浸漬して、前記素材に含まれるマグネシウムを部分的に溶解して、前記素材の表面の少なくとも一部に多孔質層を形成することを含む、多孔質層を有するマグネシウム合金素材からなる電極材料の製造方法。

【請求項2】

前記マグネシウム合金素材に含まれる晶出物は、少なくとも過飽和マグネシウム固溶体及び金属間化合物 $Mg_{17}Al_{12}$ (以下、 相と表記する)を含有し、前記溶体化処理した前記素材は、前記溶体化処理前の素材に比べて少なくとも 相の含有量が低い、請求項1に記載の製造方法。

10

【請求項3】

前記溶体化処理のための加熱温度は、350～450 の範囲である請求項1～2のいずれかに記載の製造方法。

【請求項4】

マグネシウム腐食性溶液が塩酸、硝酸、酢酸、硫酸、フッ酸、リン酸、及びクロム酸の一種若しくは二種類以上の酸を含む酸性水溶液、またはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、及びグリセリンの一種若しくは二種類以上のアルコールを含むアルコール溶液である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

20

【請求項5】

初晶 相と晶出物からなる混合組織を有するマグネシウム合金からなるバルク相と、前記バルク相表面の少なくとも一部に多孔質層を有する電極材料であって、前記晶出物は、過飽和マグネシウム固溶体であり、前記多孔質層は、過飽和マグネシウム固溶体及び初晶 相を含有し、前記多孔質層は、レーザー顕微鏡により $200\mu m \times 250\mu m$ の面積について測定した表面積から算出した表面積/面積が3～10の範囲である、電極材料。

【請求項6】

前記マグネシウム合金は、マグネシウムと少なくともアルミニウム、亜鉛、マンガン、ケイ素、希土類元素、カルシウム、ストロンチウム、スズ、ゲルマニウム、リチウム、ジルコニウム、ベリリウムから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属からなる、請求項5に記載の電極材料。

30

【請求項7】

前記バルク相は、初晶 相の含有量が10～90%の範囲であり、晶出物の含有量が10～90%の範囲である、請求項5～6のいずれかに記載の電極材料。

【請求項8】

前記晶出物は、過飽和マグネシウム固溶体の含有量が10～90%の範囲であり、 相の含有量が10～90%の範囲である、請求項5～7のいずれかに記載の電極材料。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、マグネシウム合金を用いた二次電池用負極及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラなどの携帯型電子機器向け電池として化学電池が使用されてきた。近年では大型のエネルギー貯蔵用途として、ハイブリッド車や電気自動車、燃料電池車などの自動車向けと、電力の送配電網や工場、一般家庭などに設置する定置向けである。これらの新用途に向けた化学電池には、従来の携帯型電子機器向けと比較して、高エネルギー密度(単位体積/重量に蓄えられるエネルギー量)、高

50

出力密度（瞬間的に出力できるエネルギー量）、長充放電サイクル寿命、低コスト、そして高い安全性が必要とされる。

【0003】

化学電池は一次電池、二次電池、そして燃料電池に大別される。一次電池は一度しか使えず、Mn電池、アルカリMn電池、Li電池、Ag電池などがある。二次電池は充電を行うことで繰り返し使用でき、Pb電池、Ni-Cd電池、Ni-H₂電池、Liイオン電池、Liポリマー電池などがある。また燃料電池は、H₂とO₂の反応を利用して電力を得るタイプで、リン酸型、熔融塩型、固体電解質型などがある。

【0004】

中でもLi電池は酸化還元電位が金属の中で最も卑（3.03V）であり、エネルギー密度が非常に高い化学電池として注目されている。しかし、Liの確認埋蔵量は1,100万トン程度と少なく、偏在性が高いという欠点がある。また、Li金属は反応性が極めて高いため、安全性を確保することが難しい。NaはLiと比較して埋蔵量は1000倍で価格は1/10、また理論容量は30%であるがC₈Naの理論容量はC₆Liの66%となり特性として遜色ない。さらに、安価なFeを用いた3V級の正極材が報告され、近年注目を浴びてきた。しかし、Naを扱うための環境として酸素量と水分量を十分に低減した特殊なグローブボックスが必要となり、普及を妨げている。

10

【0005】

これらアルカリ金属の活物質に対して、Ca、Mgは2価の電子が反応に寄与することから2倍の容量を有する。さらに、Alは3倍の容量が期待されている。特にMgは、酸化還元電位も高く（2.76V）、電解液に水も使える上に資源量も豊富であり、理想的な化学電池用の負極材料と言え、近年注目されてきている（例えば、特許文献1、2）。

20

【0006】

一般に化学電池の負極材の形態としては、表面積を大きくするために多孔質であることが望まれる。本発明者らは、マグネシウム合金について鑄造後にエッチング処理を行い、溶質濃度の差から初晶マグネシウム相（以下、初晶相と表記する）のみを選択的に腐食して、粒界に晶出したネットワーク状の金属間化合物を骨格とした構造を有する負極材を開発した（特許文献3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0007】

【特許文献1】特開2009-21085号公報

【特許文献2】特開2009-117126号公報

【特許文献3】特開2011-249175号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献3に記載の負極材は、圧延材などのように表面が平滑な材料に比べれば、表面積を増大させたものであり、電極反応効率が高いものであった。しかし、この負極材を用いた電池の性能はさらに向上させることが望まれ、そのため表面積をさらに増大させることが望まれる。また、この負極材について充放電を繰り返すと金属間化合物が基材表面から脱落し、容量が小さくなるという課題も見つかった。

40

【0009】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであって、表面積が大きく、高エネルギー密度を有し、かつ繰り返し充放電特性に優れたマグネシウム合金を用いた二次電池用電極材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

特許文献3に記載の電極材料の製造方法は、初晶相と晶出物からなる混合組織を有するマグネシウム合金素材をマグネシウム腐食性溶液に浸漬して、前記鑄造材に含まれるマ

50

グネシウムを溶解して、前記素材の表面の少なくとも一部に多孔質層を形成することを含む方法である。この方法により、多孔質層を有するマグネシウム合金素材からなる電極材料が得られる。本発明者らは、上記マグネシウム腐食性溶液に浸漬する、初晶相と晶出物からなる混合組織を有するマグネシウム合金素材について、浸漬処理前に行うマグネシウム合金素材に対する熱処理が、浸漬処理により形成される多孔質層に対して与える影響を検討した。その結果、マグネシウム合金素材に対して所定の溶体化処理を施した後に浸漬処理を行うことで、優れた機械的強度を有する多孔質層が得られることを見出して本発明を完成させた。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、表面積が大きく、高エネルギー密度を有し、かつ繰り返し充放電特性に優れたマグネシウム合金を用いた二次電池用電極材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】XRDによる溶体化処理及びエッチング後の化合物の同定結果を示す。

【図2】XRDによる溶体化処理及びエッチング後の化合物の同定結果を示す。

【図3】XRDによる溶体化処理及びエッチング後の化合物の同定結果を示す。

【図4】XRDによる溶体化処理及びエッチング後の化合物の同定結果を示す。

【図5】溶体化処理及びエッチングによって生じた表面の凹凸の観察結果を示す。

【図6】溶体化処理及びエッチングによる表面積変化に関する結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0013】

<<電極材料の製造方法>>

本発明は、電極材料の製造方法に関する。本発明の電極材料の製造方法は、以下の工程(1)及び(2)を含む。

工程(1):初晶相と晶出物からなる混合組織を有するマグネシウム合金素材に溶体化処理を施して前記晶出物の少なくとも一部を固溶させる工程、

工程(2):溶体化処理した前記素材をマグネシウム腐食性溶液に浸漬して、前記素材に含まれるマグネシウムを部分的に溶解して、前記素材の表面の少なくとも一部に多孔質層を形成する。

本発明の電極材料の製造方法により、多孔質層を有するマグネシウム合金素材からなる電極材料を製造することができる。この方法では、より高い表面積を有する多孔質層を形成でき、かつ形成された多孔質層は、繰り返し充放電における剥離を生じにくいものである。

【0014】

工程(1)

工程(1)は、初晶相と晶出物からなる混合組織を有するマグネシウム合金素材に溶体化処理を施して、マグネシウム合金素材中の晶出物の少なくとも一部を固溶させる工程である。

【0015】

<マグネシウム合金素材>

本発明の製造方法では、電極材料の原料として初晶相と晶出物からなる混合組織を有するマグネシウム合金素材を用いる。マグネシウム合金は、金属マグネシウムを主成分とし、マグネシウム以外の金属を副成分として含有する合金である。前記晶出物は、粒界晶出物であって、例えば、過飽和マグネシウム固溶体と金属間化合物を含むものであることができる。粒界晶出物は、一般に酸等のマグネシウム腐食性溶液に対する耐食性が初晶相よりも高い。そのような粒界晶出物の一例である金属間化合物としては、例えば、 $Mg_{17}Al_{12}$ （以下、相と呼ぶことがある）を挙げることができる。

【0016】

副成分として含有することができる金属には制限はないが、マグネシウム合金に副成分

10

20

30

40

50

として含有することができる金属は、例えば、アルミニウム、亜鉛、マンガン、ケイ素、希土類元素、カルシウム、ストロンチウム、スズ、ゲルマニウム、リチウム、ジルコニウム、ベリリウムから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属であることができ、前記マグネシウム合金は、マグネシウムと少なくともアルミニウム、亜鉛、マンガン、ケイ素、希土類元素、カルシウム、ストロンチウム、スズ、ゲルマニウム、リチウム、ジルコニウム、ベリリウムから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属からなるものであることができる。なお、鉄、銅、ニッケル、塩素は不純物として含まれることができる。

【0017】

初晶 相と晶出物からなる混合組織を有するマグネシウム合金素材は、例えば、代表的には、鑄造材を挙げることができる。但し、鑄造材以外に、展伸または粉末冶金プロセス等を経た合金素材であっても、初晶 相と晶出物からなる混合組織を有するマグネシウム合金素材であれば、同様に、出発原料として用いることができる。

10

【0018】

マグネシウム合金素材は、初晶 相と前記晶出物を含有するものであることができる。初晶 相の含有量は、例えば、10～90%の範囲であり、晶出物の含有量は、例えば、10～90%の範囲であることができる。晶出物は、過飽和マグネシウム固溶体と金属間化合物を含むものであることができる。過飽和マグネシウム固溶体と金属間化合物を含む晶出物においては、過飽和マグネシウム固溶体の含有量は、例えば、10～90%の範囲であり、金属間化合物の含有量は、例えば、10～90%の範囲である。

【0019】

出発原料であるマグネシウム合金の鑄造材の具体例としては、以下に示すもののような全世界で入手しやすく安価なMg-Al系合金新塊あるいは再生塊インゴットが望ましい。但し、酸等のマグネシウム腐食性溶液に対する耐食性が初晶 相より高い晶出物を含有し、かつ晶出物の一部が後述する溶体化処理において固溶し得る、その他の各種Mg合金であってもよい。鑄造材中の初晶 相と粒界晶出物の存在量及び存在状態(組織)は、合金組成及び鑄造方法(条件)により適宜調整することができ、多孔質層を調製するという観点からは、初晶 相の結晶粒径が0.1mm以下で粒界晶出物の被覆率が0.5以上であることが好ましい。

20

【0020】

AZ91 : Mg-9mass%Al-0.7mass%Zn-0.3mass%Mn

30

AZ80 : Mg-8mass%Al-0.7mass%Zn-0.3mass%Mn

AZ61 : Mg-6mass%Al-1mass%Zn-0.3mass%Mn

AZ31 : Mg-3mass%Al-1mass%Zn

AM60 : Mg-6mass%Al-0.3mass%Mn

AM50 : Mg-5mass%Al-0.3mass%Mn

AS41 : Mg-4mass%Al-1mass%Si-0.4mass%Mn

【0021】

目的とする電極材料の形態に応じ、これらインゴットを粉末、薄板、または箔状等に適宜加工することができる。

【0022】

例えば、粉末は、1)インゴットを旋盤などで機械的に切削後、分級して直径0.1mm以下の微粉を取り除く機械的粉末製造法、2)いったん溶解させた状態から急冷操作により直径数十 μ m程度に粉末化する溶融るつぼ遠心法、溶解電極遠心法、遠心アトマイズ法、ガスアトマイズ法、噴霧ロール法などにより作製される。

40

【0023】

また薄板は、1)厚さ数百mm程度のインゴットあるいはスラブを熱間圧延により5mm程度の厚みを持つ端板状の製品あるいはホットコイルにした後、冷間圧延で1mm弱程度の板厚まで仕上げる圧延法、2)インゴットやピレットを熱間でダイスを通して1mm弱程度の板厚まで仕上げる押出法、3)溶湯を直接ロールに導き一気に圧延することで薄板を製造するストリップキャスティング法、4)溶湯を金型内に高速で射出するダイカストなどの高圧鑄造

50

法により作製される。

【0024】

また箔は、1)冷間圧延した薄板をさらに0.1mm未満の厚さまで仕上げる圧延法、2)溶湯をスリット状のノズルからガス圧により高速回転する水冷したCu製ドラムに噴射して急速に凝固させて0.1mm未満の箔を得る急冷凝固箔帯製造法で製造される。

【0025】

<溶体化処理>

本発明における溶体化処理は、上記マグネシウム合金素材を所定の温度で所定時間加熱する処理を意味する。所定の温度とは、上限がアルミニウムとマグネシウムの共晶温度であり、下限は、マグネシウム合金に含まれる晶出物のマグネシウムへの溶体化が進行し得る温度であり、かつ所定時間内に所望の溶体化処理が完了し得る温度である。このような観点から、溶体化処理のための加熱温度は、350~450 の範囲であることが適当であり、好ましくは380~420 の範囲である。溶体化処理のための加熱時間は、溶体化処理のための加熱温度を考慮して、所望の溶体化の状態が得られる範囲で適宜決定できる。例えば、5~60分の範囲である。但し、この範囲に限定される意図ではない。

10

【0026】

前述のようにマグネシウム合金素材に含まれる晶出物は、少なくとも過飽和マグネシウム固溶体及び金属間化合物 $Mg_{17}Al_{12}$ (相)を含有し、溶体化処理を施すことで、相の一部が固溶して処理前の素材に比べて相の含有量が低下する。換言すると、溶体化処理は、溶体化処理前の素材に比べて少なくとも相の含有量が低下する条件で行う。好ましくは、溶体化処理は、マグネシウム合金素材が、XRDによる回折ピーク中に相に由来する回折ピークを含まない、状態まで行うことが、本発明の効果を得るという観点から好ましい。ここでのXRDは以下の条件で測定される。但し、粒界近傍のAl濃度は初晶相中央部に比較して高く、このことが腐食後の凹凸が強調される原因となっている。

20

【0027】

<マグネシウム腐食性溶液への浸漬>

上記のように溶体化処理された、粉、薄板、または箔等のマグネシウム合金素材をマグネシウム腐食性溶液に浸漬する。マグネシウム腐食性溶液は、溶質元素をほとんど固溶していない初晶相を、合金素材中の初晶相以外の相に比べて、選択的に溶解する溶液である。そのようなマグネシウム腐食性溶液は、例えば、酸水溶液またはアルコール溶液であることができる。

30

【0028】

酸水溶液としては、例えば、塩酸、硝酸、酢酸、硫酸、フッ酸、リン酸、及びクロム酸の一種若しくは二種類以上の酸を含む酸水溶液を挙げることができる。酸水溶液における酸の濃度は、使用するマグネシウム合金の鑄造材の種類や浸漬温度、時間、所望の多孔質層の構造や厚み等を考慮して適宜決定することができる。酸水溶液における酸の濃度は、例えば、0.5~50%の範囲であることができる。

【0029】

また、アルコール溶液としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコールを含有する溶液を挙げることができる。アルコールは、一種若しくは二種類以上の混合物として用いることができる。アルコール溶液におけるアルコールの濃度は、使用するマグネシウム合金の鑄造材の種類や浸漬温度、時間、所望の多孔質層の構造や厚み等を考慮して適宜決定することができる。アルコール溶液におけるアルコールの濃度は、例えば、1~99%の範囲であることができる。また、これらの酸水溶液とアルコールを混合して用いることもできる。

40

【0030】

マグネシウム腐食性溶液への浸漬条件(例えば、温度及び時間)は、使用するマグネシウム合金の種類、溶体化処理の条件、浸漬温度、時間、所望の多孔質層の構造や厚み等を考慮して適宜決定することができる。浸漬温度は、例えば、1~90 の範囲とすることができる。浸漬時間は、例えば、0.1~100分の範囲とすることができる。マグネシウム腐食

50

性溶液への浸漬条件を調整することで、多孔質層の厚みを適宜調整することができる。

【0031】

上記マグネシウム腐食性溶液に、所定の形状及び寸法に調整されたマグネシウム合金素材を浸漬することで、表面から所定の深さまで多孔質層を形成できる。多孔質層は、過飽和マグネシウム固溶体を含み、マグネシウム腐食性溶液への浸漬条件によっては、未溶解の初晶 相も含む。

【0032】

多孔質層の形成は、溶体化処理を施したマグネシウム合金素材に、溶体化処理後も残存する過飽和マグネシウム固溶体で構成されたネットワーク状の多孔質層を形成する。このとき、粒界近傍の過飽和固溶体中のAlは初晶 相中心部に向かって拡散するが、溶体化処理後も連続的な濃度勾配が存在する。Mg相中のAl濃度が高いほど、マグネシウム腐食性溶液に溶解しづらくなることより、粒界から初晶 相中央部に向かって、連続的に凹凸が強調されるようになる。マグネシウム腐食性溶液は、上述のように初晶 相を鑄造材中の初晶 相以外の相に比べて選択的に溶解する溶液であるため、溶体化処理を施した素材中の初晶 相は表面から順次溶解し、溶体化処理を施した素材の溶体化処理後も残存する過飽和マグネシウム固溶体が溶解せずに残り、その結果、多孔質層を形成する。マグネシウム腐食性溶液への浸漬時間が長くなればそれだけ、多孔質層の厚みは増すことになる。

10

【0033】

多孔質層の厚みは、製造された電極材料の用途によって適宜選択できるが、例えば、1~50 μm の範囲で選択できる。多孔質層は、表面積が大きく、電極として用いる場合、表面における固液反応(電荷移動)面積が増大し、電流密度が増加する。また、多孔質層には未溶出の初晶 相も存在する場合があります。多孔質層中の過飽和マグネシウム固溶体に含まれるマグネシウムと未溶出の初晶 相に含まれるマグネシウムが、マグネシウムイオンとして溶解することで負極として機能する。

20

【0034】

特許文献3に記載の方法においては、三次元構造を有する晶出化合物 相と初晶 相との複合組織である素材表面は、腐食性溶液に浸漬されると、表面に露出している耐食性の低い 相が選択的に溶解し、耐食性の高い 相が三次元構造を維持したまま、多孔質状の形態となる。即ち、特許文献3に記載の方法により製造された多孔質層は、三次元構造を有する晶出化合物 相が主体である。これは、Mg-Al系合金が凝固する過程において共晶反応により主として粒界に晶出する過飽和Mgと 相は、初晶 相等に比べて耐食性が高く、腐食性溶液浸漬によって 相がネットワーク状の形状を維持するためである。そのため、特許文献3においては、 相は溶体化熱処理により初晶 相に固溶してネットワーク構造が失われることから、薄板状に加工するための熱処理を必要とする圧延や押し出しよりも、高圧鑄造、ストリップキャスト、あるいは急冷凝固箔帯法などの鑄造したままの組織を用いる方が望ましい、と記載している。

30

【0035】

それに対して、本発明の製造方法においては、溶体化処理した素材は、溶体化処理前の素材に比べて少なくとも 相の含有量が低く、好ましくは、溶体化処理した素材は、XRDによる回折ピーク中に 相に由来する回折ピークを含まない。さらに、多孔質層もXRDによる回折ピーク中に 相に由来する回折ピークを含まない。それにも関わらず、本発明の製造方法で得られた多孔質層が、高い表面積を有し、かつ特許文献3に記載の方法で得られた多孔質層に比べて高い靱性を有するのは、脆い 相が徐々に分解すると共に過飽和固溶体中のAlも初晶 相中に向かって拡散するため、靱性が増加すると推察されるからである。

40

【0036】

マグネシウム合金素材に含まれる相は、特に中央部が選択的に溶解されてクレータ状になった初晶 相とそれほど溶解されずに残存した過飽和マグネシウム固溶体であり、これらが、多孔質層を構成しているものと推察される。

【0037】

50

<後処理>

上記のようにマグネシウム腐食性溶液に浸漬して、表面から所定の深さまで多孔質層を形成したマグネシウム合金素材は、必要により、洗浄及び乾燥をすることで、本発明の電極材料とすることができる。

【0038】

[電極材料]

本発明は、初晶相と過飽和固溶体からなる混合組織を有するマグネシウム合金からなるバルク相と、前記バルク相表面の少なくとも一部に多孔質層を有する電極材料に関する。本発明の電極材料において、晶出物は、過飽和マグネシウム固溶体を含み、多孔質層は、過飽和マグネシウム固溶体及び初晶相を含み、かつ前記バルク相に比べて相はほとんど存在せず、多孔質層は、レーザー顕微鏡により $200\mu\text{m}\times 250\mu\text{m}$ の面積について測定した表面積から算出した表面積/面積が3~10の範囲である。

10

【0039】

本発明の電極材料は上記本発明の製造方法により製造することができるものであり、バルク相を形成するマグネシウム合金素材の種類等については製造方法で説明したと同様である。本発明の電極材料は、バルク相表面の少なくとも一部に多孔質層を有するものであり、多孔質層を設けるバルク相表面は適宜決定することができる。

【0040】

本発明の電極材料において、バルク相と多孔質層は初晶相と過飽和マグネシウム固溶体で構成される。多孔質層の相の含有量は、例えば、XRDによる回折ピーク中に相に由来する回折ピークを含まない程度に低い含有量であることが、本発明の効果を効果的に得るという観点から好ましい。XRDの測定条件は前述のよう製造方法で説明したものと同様である。

20

【0041】

本発明の電極材料が有する多孔質層の比表面積は、原料として用いるマグネシウム合金素材の組織(初晶相と晶出物の存在量と状態等)、溶体化処理条件及びマグネシウム腐食性溶液への浸漬による多孔質層の形成条件により変動する。多孔質層は、レーザー顕微鏡により $200\mu\text{m}\times 250\mu\text{m}$ の面積について測定した表面積から算出した表面積/面積が、例えば、3~10の範囲であることができ、好ましくは4~10の範囲であり、さらに好ましくは4~8の範囲である。

30

【0042】

本発明の電極材料は、粉末、薄板または箔状であることができる。粉末は、一次粒子の平均粒子径が例えば、10nm~2mmの範囲であることができる。薄板は、厚みが0.1~2mmの範囲であることができる。箔状は、厚みが1~100 μm の範囲であることができる。多孔質層の厚さは、合金素材の表面から厚さ5~25%または合金素材の直径の5~25%の範囲とすることが、十分な厚さの多孔質層とするという観点から適当である。

【0043】

本発明の電極材料は、そのまま電池の電極として用いることができる以外に、本発明の電極材料とそれ以外の炭素系や金属系粉末の導電助剤、及びバインダー材料を組合せて電池の電極として用いることもできる。本発明の電極材料とそれ以外の材料を組合せて電池の電極を構成する場合は、以下のようにすることができる。

40

【0044】

[電池]

本発明は、上記本発明の方法で製造された電極材料または本発明の電極材料を用いた負極、この負極上に電解質及びセパレータを介して対向して設けられる正極を含む電池に関する。本発明の電池は、前記負極、電解質、セパレータ及び正極を1組または2組以上収容するハウジングを有することができる。本発明のこの電池は、一次電池、または二次電池であることができる。

【0045】

上記本発明の方法で製造された電極材料または本発明の電極材料と、炭素系や金属系粉

50

末の導電助剤、及びバインダー材料を組合せて作製した電極を負極とし、これに電解質、セパレータ及び正極を組合せることで、電池を構成できる。電解質は、少なくともマグネシウムイオンを含有するものであれば良く、例えば、電解液又は固体電解質からなることが好ましい。具体的には、例えば、 $Mg(AlCl_2EtBu)_2$ のテトラヒドロフラン(THF)溶液等を挙げることができる。セパレータは、例えば、ポリエチレングリコールからなるものを挙げることができる。但し、これに限定される意図ではない。

【0046】

正極としては、特許文献2に第1極として記載された電極を用いることができる。前記第1極は、活物質が、周期表1B族、2B族、6A族、7A族及び8族からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の化合物からなり、前記電解質と前記活物質との間の相互作用によって前記イオンの吸蔵又は放出が行われるように構成したものであることができる。前記活物質は、一般式(1)MXで表される金属酸化物又は金属硫化物、或いはこれらのうち少なくとも二種以上の混合物であることが望ましい。一般式(1)において、Mは、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pd、Ag、Pt又はAuであり、Xは、O又はSである。一般式(1)における前記Mとしては、特にCo、Cu、Fe、Niが好ましい。これは、より高容量が得られるためである。一般式(1)で表される前記金属酸化物又は金属硫化物において、MとXとの元素比(M/X)が0.3~3であることが好ましく、より好ましくは0.5~0.7である。

10

【0047】

前記活物質の平均一次粒子径が1nm以上、100µm以下であることが好ましく、より好ましくは1~1000nmであり、更に好ましくは10~300nmである。前記活物質の表面積が大きい程、前記イオンとの前記相互作用に関わる反応面積が増えるので、前記活物質の平均一次粒子径は小さい程望ましく、特にナノオーダーが望ましい。

20

【0048】

さらに、前記活物質が非導電性なので電気化学反応をスムーズに進行させるために、前記第1極が、前記活物質と導電材料と高分子バインダーとの混合物によって形成されていることが好ましい。前記導電材料としては、例えばグラファイトとカーボンの混合物等が挙げられる。前記高分子バインダーは、前記活物質と前記導電材料とを結着させるためであり、その材質としては特に限定されないが、例えばポリフッ化ビニリデン(PVdF)等が挙げられる。

30

【0049】

本発明は、空気電池も包含し、本発明の方法で製造された電極材料または本発明の電極材料を用いた負極、この負極上に電解質及び対向して設けられる空気極を含むものである。空気電池は金属-空気電池と呼ばれることもある。空気電池は、正極として空気中の酸素を用い、空気中の酸素を正極として用いるための空気極を構成する触媒材料を用いる。空気電池は、充放電が可能な電池である。空気電池は、正極部分に相当する材料の容積を小さくでき、電池の軽量化、コンパクト化が可能である。空気電池は、前記負極、電解質、及び空気極を1組または2組以上収容するハウジングを有するものであることもできる。

【実施例】

【0050】

以下、本発明を実施例によりさらに説明する。

40

実施例1

ダイカスト用高純度マグネシウム合金AZ91D(Mg-9%Al-1%Zn(mass%)合金(ASTM規格)(JISではMDC1D)(組成を表1に示す(mass%))の片面にディンプル加工を施した金型を用いて射出成形した試料を用いた。射出成形した試料の表面は、レーザー顕微鏡による表面凹凸測定の結果(図示せず)、200mm程度の窪みが表面に加工されていた。

【0051】

【表 1】

	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Mg
AZ91D	8.3~9.7	0.35~1.0	0.13~0.5	<0.50	<0.030	Bal.

【0052】

試験片は、作製された試料から10×30mmの寸法で切り出した。試験片に施した溶体化処理条件とエッチング条件を以下に示す。ディンプル加工を施した側の試験片の組織観察(表面及び断面)により、溶体化処理とエッチングの影響を評価した。断面観察する際に、試験片を樹脂に埋め込み、Auコーティングにて導電性を確保した。

【0053】

表面積の変化や試験片中の化合物の同定については、レーザー顕微鏡及びX線回折(XRD)で行った。

【0054】

<溶体化処理条件>

- ・熱処理装置：電気炉(トランジアップオープン)
- ・処理温度：400
- ・処理時間：3または30min(400±5 に暴露された時間)
- ・冷却方法：空冷(室温11 で放置)

【0055】

<エッチング条件>

- ・エッチング液(アセティックグリコール液)：
- ・エチレングリコール(和光純薬工業(株)製 純度99.5% 60ml)
- ・酢酸(大成化学(株)製 純度99%以上 20ml)
- ・純水(小堺製薬(株)製 20ml)
- ・硝酸(和光純薬工業(株)製 純度69% 1ml)
- ・洗浄液：エチルアルコール(純正化学(株)製 純度99.5%)
- ・浸漬時間：室温11 で44min
- ・試験方法：

(1)シャーレにエッチング液を満たし、試験片を浸す。蓋はせずに大気開放状態で放置。(2)発生した気泡で試験片が液表面に浮上する場合があります。ピンセットで液中に沈める。(3)エッチング終了後、速やかに10sほどエチルアルコールにくぐらせ、エッチング液を除去する。

【0056】

<超音波洗浄>

- ・試験片：(1)鋳造後にエッチング44minを施したもの
(2)溶体化処理30minにエッチング44minを施したもの
- ・洗浄液：アセトンまたはエチルアルコール
- ・洗浄条件：超音波のあり/なしで3min浸漬

【0057】

<レーザー顕微鏡観察条件>

- ・装置：(株)Keyence製VK-9700
- ・レーザー光源：バイオレットレーザー(波長408nm)
- ・表面積は倍率1000倍にて10箇所測定し、その平均値で算出。

【0058】

<XRD条件>

- ・測定法：ステップスキャン

- ・測定軸： 2θ
- ・ステップ間隔： 0.04deg
- ・係数時間 0.5s/step
- ・管電圧/電流： 40.0kV/40.0mA
- ・ターゲット： Cu(X線としてCuKα線)
- ・発散/散乱スリット： 1deg/1deg
- ・受光スリット： 0.2mm

【0059】

<XRDによる試験片中の化合物の同定>

前節の結果において、組織観察の結果から溶体化処理を施すことで試験片中の相が分解・再固溶すると述べた。本節では、上記の結果を確認するため、試験片中の化合物をXRDにて同定した。図1～4は、鑄造後の試験片に溶体化処理30minやエッチング44minを施したときのXRD結果である。溶体化処理によって相のピークが消滅している一方で、エッチングでは相が残存していた。

10

【0060】

レーザー顕微鏡による表面凹凸観察

レーザー顕微鏡で測定した表面の凹凸の観察結果を図5に示す。さらに、溶体化処理時間に伴う表面積変化に関する結果を図6に示す。エッチング前において、溶体化処理時間に伴う表面積変化はほぼ見られない。エッチング後では、溶体化処理時間が長いほど、表面積が著しく増加している。特に、溶体化処理時間30minのときには、鑄造後(エッチング前、溶体化処理時間0min)のよりも、およそ3.5倍になった。

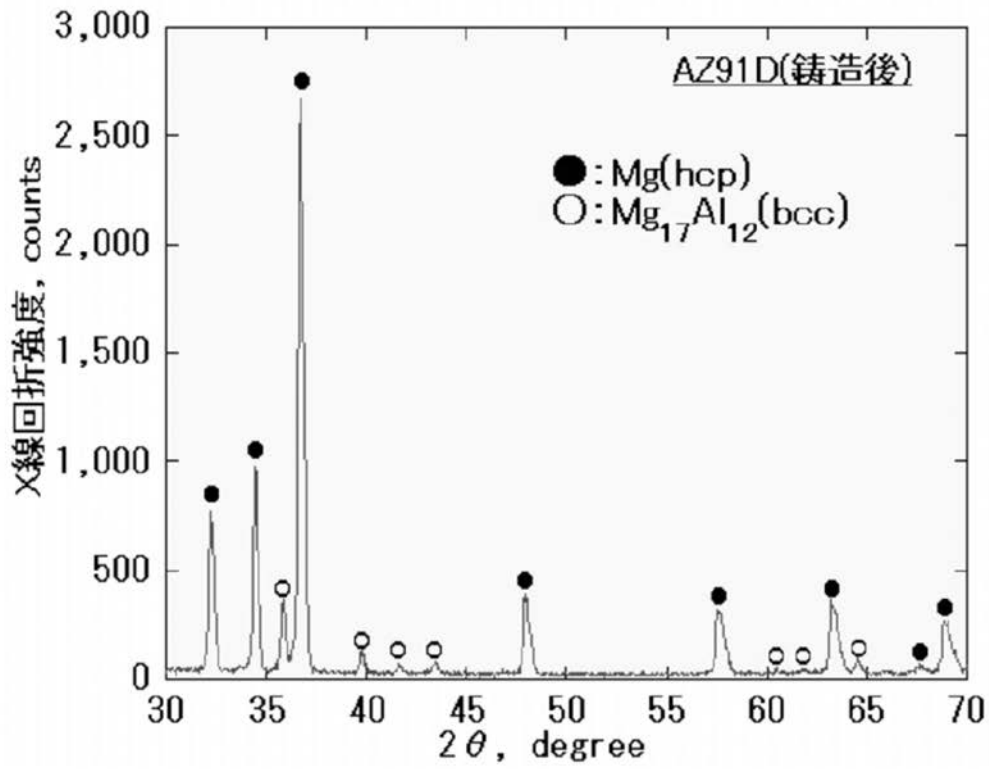
20

【産業上の利用可能性】

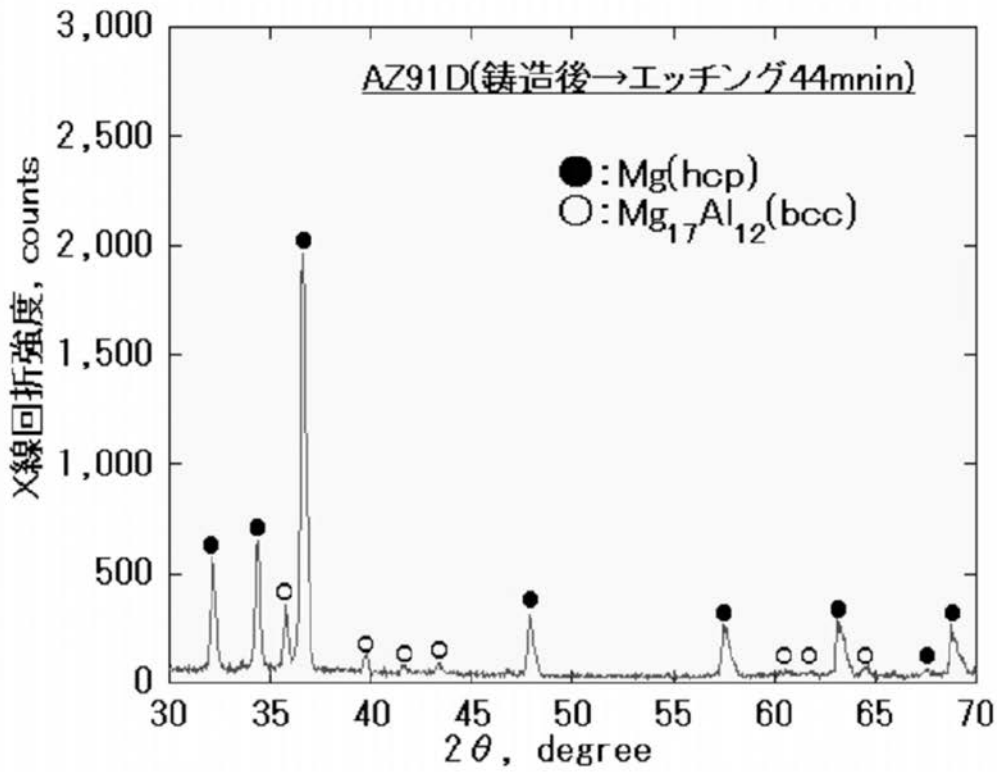
【0061】

本発明のマグネシウム電池は電流密度が高いため、携帯機器や情報機器等の電子機器のみならず、ハイブリッド車、プラグイン・ハイブリッド、電気自動車、燃料電池車などの自動車用電源として有用である。

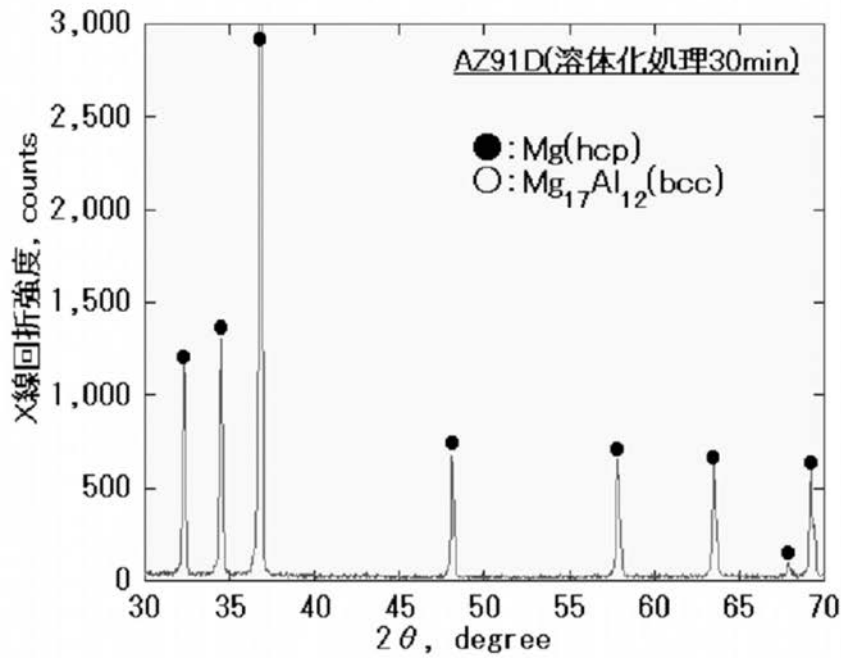
【 図 1 】



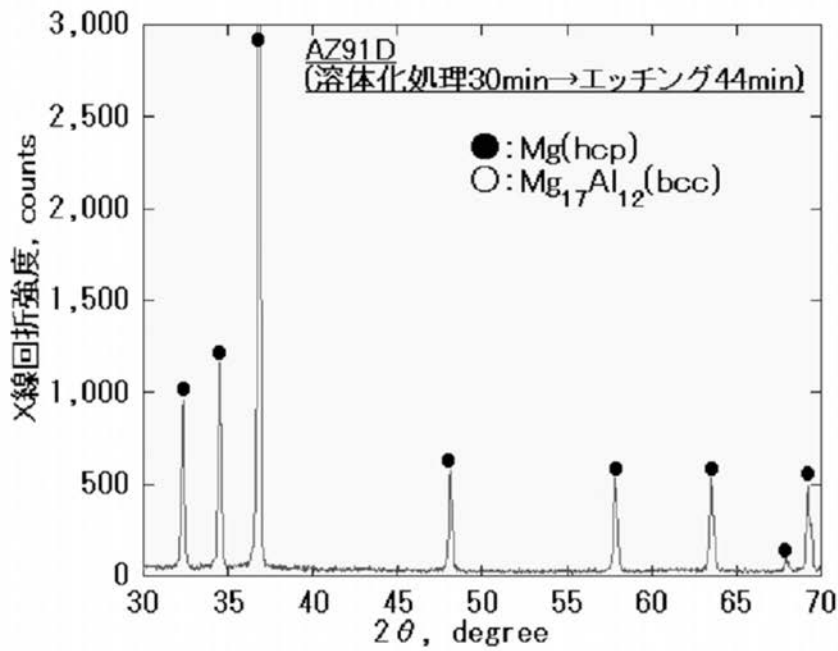
【 図 2 】



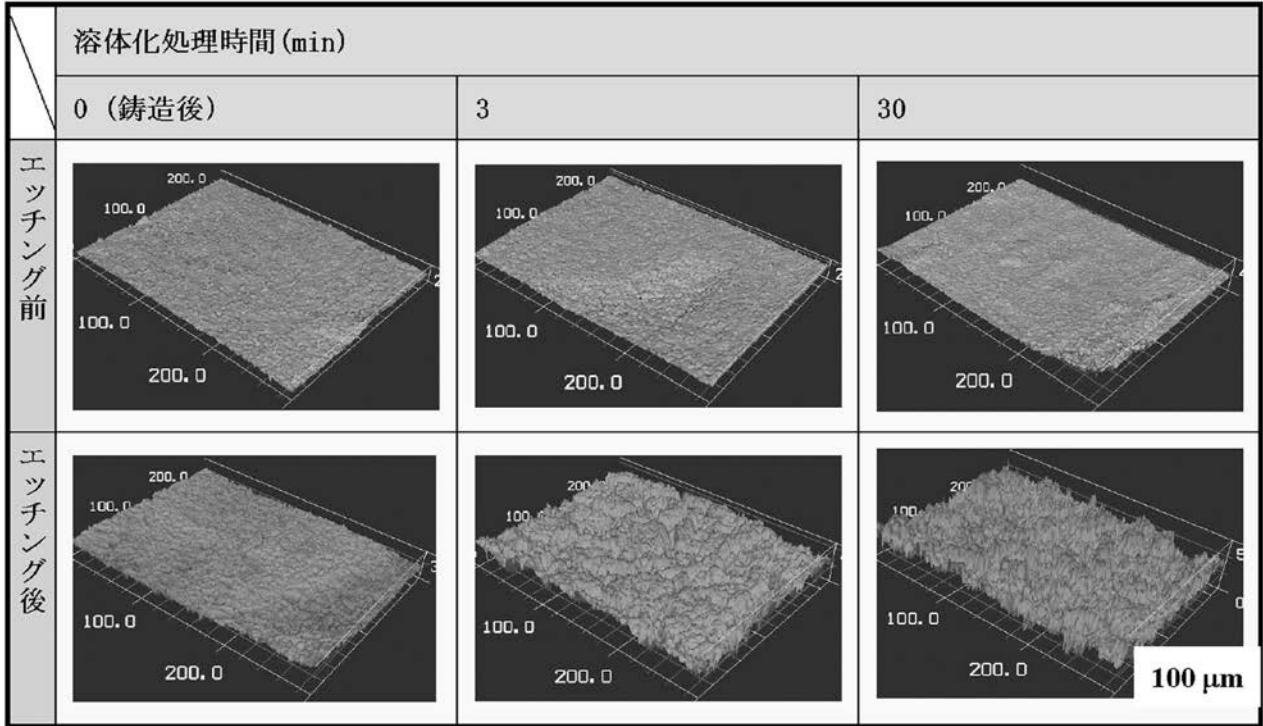
【 図 3 】



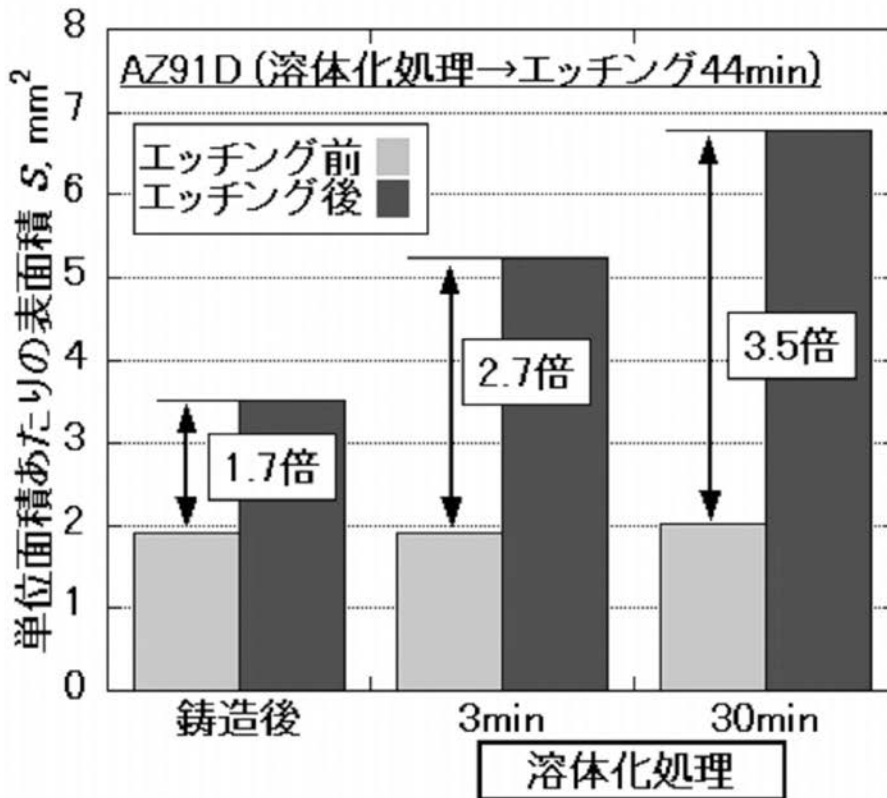
【 図 4 】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 2 2 F 1/06 (2006.01)	C 2 2 C 23/02	
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/06	
C 2 2 C 23/04 (2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 0 2	
C 2 2 C 23/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 1 1	
	C 2 2 F 1/00 6 2 1	
	C 2 2 F 1/00 6 2 2	
	C 2 2 F 1/00 6 2 3	
	C 2 2 F 1/00 6 6 1 C	
	C 2 2 F 1/00 6 8 1	
	C 2 2 F 1/00 6 8 2	
	C 2 2 F 1/00 6 9 1 B	
	C 2 2 F 1/00 6 9 1 C	
	C 2 2 F 1/00 6 1 3	
	C 2 2 F 1/00 6 9 2 Z	
	C 2 2 C 23/04	
	C 2 2 C 23/00	

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 AA08 BA02 BA05 BA08 BA15 CA02 CA11 CB11
 FA08 FA13 FA15 FA18 GA02 GA12 GA14 GA25 HA02 HA07
 HA14