

平成27年度革新的ものづくり産業創出連携促進事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「非常用電源としてのマグネシウム空気電池を実現する難燃性マグネシウム
合金鑄造薄板による革新的電極素材の開発」

研究開発成果等報告書

平成28年 3月

委託者 九州経済産業局

委託先 公益財団法人北九州産業学術推進機構

―目次―

第1章 研究開発の概要	- 1 -
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	- 1 -
1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）	- 3 -
1-3 成果概要	- 8 -
1-4 当該研究開発の連絡窓口	- 10 -
第2章 本論	- 11 -
①自己放電特性に優れたマグネシウム合金の開発	- 11 -
①-1 自己放電特性に優れたマグネシウム合金の開発	- 11 -
①-2 表面観察・分析による反応メカニズムの解明	- 12 -
②発火抑制特性の最適化	- 15 -
③製造プロセス技術の開発	- 16 -
③-1 鋳造条件の最適化	- 16 -
③-2 塑性加工の適用性評価	- 17 -
③-3 マグネシウム電極の試作評価	- 18 -
第3章 プロジェクトの管理・運営	- 21 -
第4章 今後の課題と事業化展開	- 23 -

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

再生可能エネルギー、蓄電等のニーズが高まり、非常用電源としてのマグネシウム空気電池の実用化が期待されるが、マグネシウム電極の自己放電による短寿命、発火リスク、高コスト等の問題で実施例は限られている。本開発では高効率・発火抑制特性に優れた合金開発、薄板化・低コストを実現する製造技術開発を行い、難燃性マグネシウム合金薄板 casting による革新的電極素材を開発することで、マグネシウム空気電池の実用化に大きく貢献する。

本開発は、川下企業が進めるマグネシウム空気電池の実用化のために求められる、電極素材として最適化したマグネシウム合金 casting 薄板の開発を目標とし、下記のテーマで数値目標を設定する。

①自己放電特性に優れたマグネシウム合金の開発

①-1 自己放電特性に優れたマグネシウム合金の開発

非常用電源の仕様(5V-180Wh:スマートフォン 20 台を充電可能)を実現するためには、電池容量・寿命への要求から自己放電特性の指標である Mg 重量減少率 1.5%/日が目標となる。試験実績のある AMX602 (Mg-6mass%Al-0.4mass%Mn-2mass%Ca) 合金を基に、主要元素である Al、Ca を中心に添加量を調整し、最適化を図る。

①-2 表面観察・分析による反応メカニズムの解明

難燃性マグネシウム合金の押出材を用いることで、自己放電特性や発火リスクは大幅に改善されているが、これらは実験的評価に基づくものであり、合金組成や組織、析出物、集合組織が及ぼす影響は解明されていない。合金組成と組織が自己放電特性に与える影響を体系的に評価し、影響因子を解明する。

<目標>

①-1 Mg 重量減少率 1.5(%/日)

①-2 合金組成と組織が自己放電特性に与える影響のメカニズムを解明する。

②発火抑制特性の最適化

製造時および使用時の発火危険性を回避するために、素材の発火温度は 750℃以上を目標とする。発火試験による体系的な評価を行い、自己放電特性と発火温度のバランスを最適化する。

<目標>

②マグネシウム素材の発火温度 750℃以上を確保する。

③製造プロセス技術の開発

③-1 casting 条件の最適化

電極素材が厚い(体積が大きい=反応量が多い)状態では、自己放電による電解液中の水の消費量が増加するため水不足が避けられず、さらに水の消費とともに生成する水酸化マグネシウム発生量の増加に起因する電池の膨張を避ける必要があるため、現状の板厚 3mm から 1mm への薄板化を目標とする。

非常用電源(5V-180Wh)の販売価格(量産単価 1 万円程度を想定)から、電極素材としてのコストは、現状の 30,000 円/m² 程度から 6,000 円/m² へのコストダウンを目標とする。

③-2 塑性加工の適用性評価

テーマ①で開発した合金を対象に、さらなる高機能化(薄板・積層等)の可能性を検証するため、押出加工が組織に及ぼす影響を調査し、マグネシウム電極組織と電池性能の関係性を体系的に評価することで、マグネシウム電極に求められる鋳造組織要素を明らかにする。また、輸送機器分野等、高いエネルギー密度が要求される分野を想定し、塑性加工による薄板材(板厚 0.5mm)の実用可能性を検証する。

③-3 マグネシウム電極の試作評価

開発した電極が仕様を満足していることを、実証用電池(5V-180Wh 程度)を用いて評価する。各テーマの開発成果を実証試験で検証することで、実用化までに起こり得る課題を抽出し、各テーマに反映させる。

<目標>

③-1 鋳造材 : 板厚 1mm、6,000 円/m²

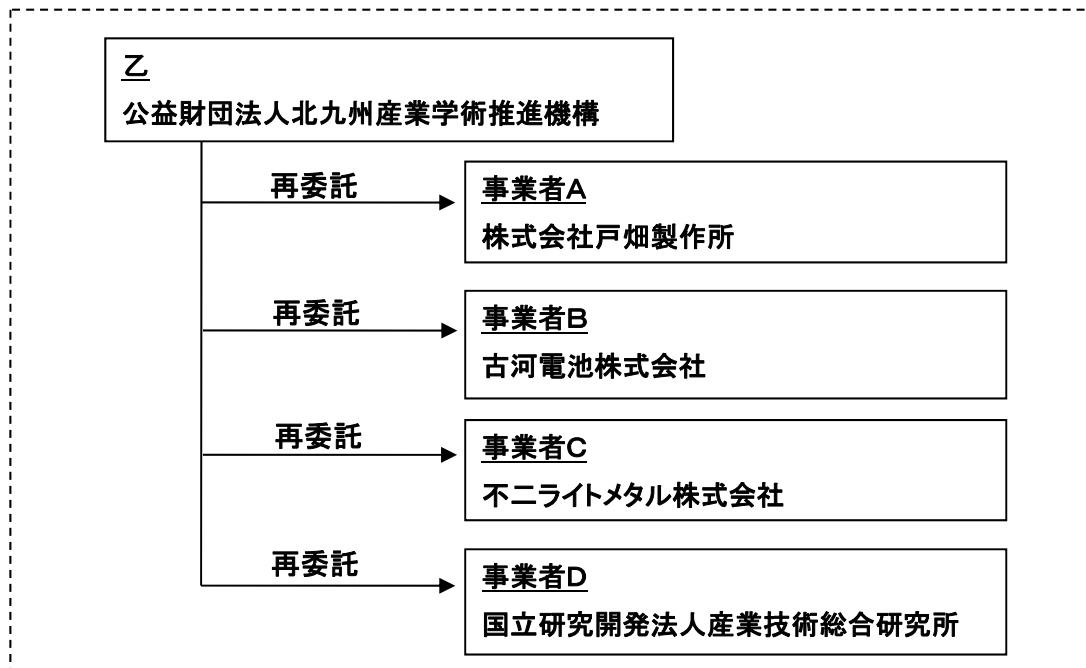
③-2 塑性加工材 : 板厚 0.5mm、10,000 円/m²

③-3 マグネシウム電極材としての仕様を満たす。

1－2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織(全体)



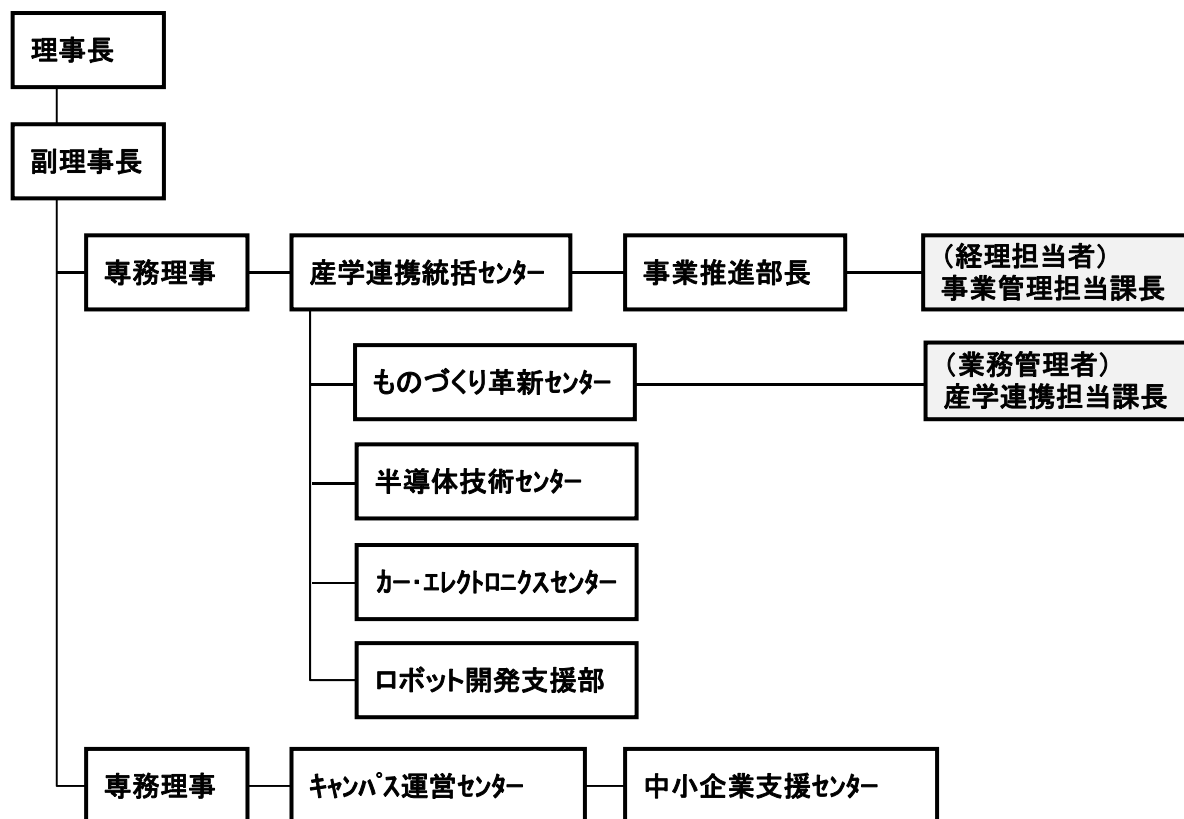
総括研究代表者（P L）
所属：株式会社戸畑製作所
役職：常務取締役
営業部・技術センター統括
氏名：松本 敏治

副総括研究代表者（S L）
所属：(国研)産業技術総合研究所
役職：構造材料研究部門軽量金属
設計グループ・研究グループ長
氏名：千野 靖正

2) 管理体制

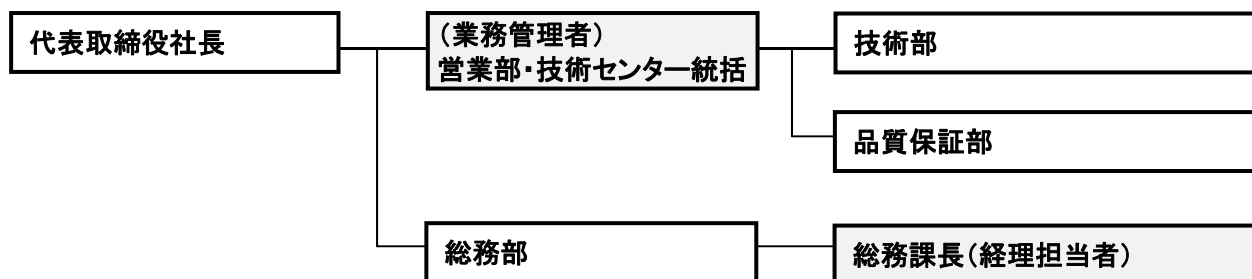
① 事業管理機関

公益財団法人北九州産業学術推進機構

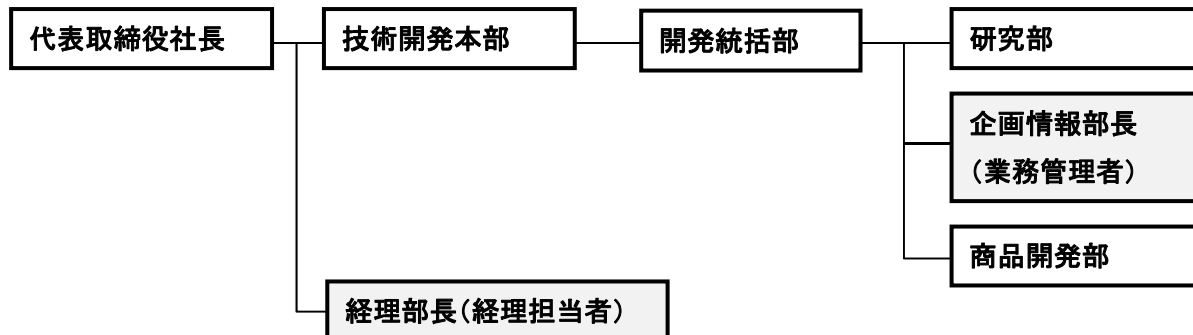


② 再委託先

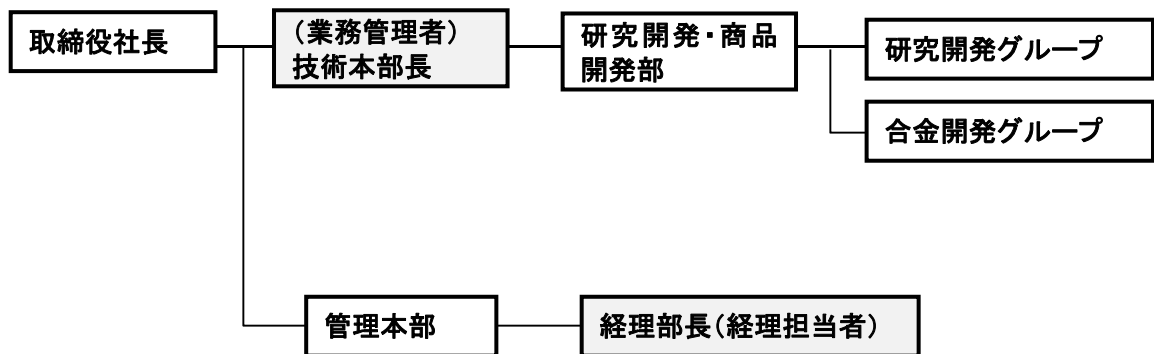
株式会社戸畑製作所



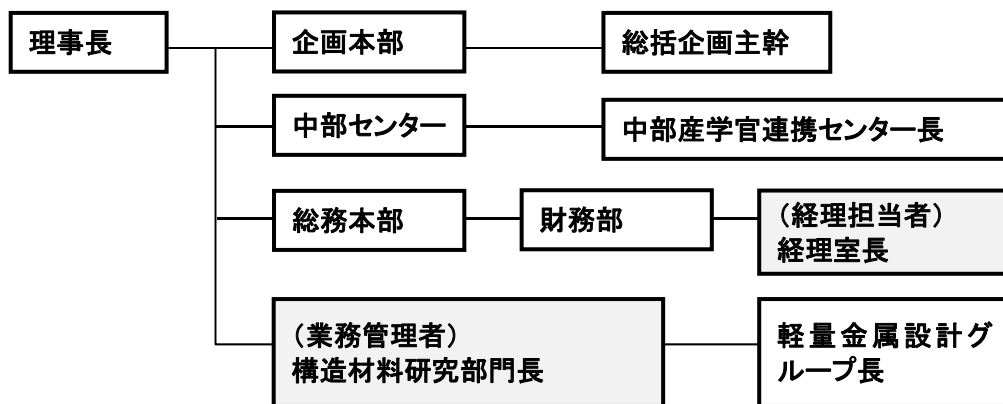
古河電池株式会社



不二ライトメタル株式会社



国立研究開発法人産業技術総合研究所



(2) 管理員及び研究員

【事業管理者】公益財団法人北九州産業学術推進機構

①管理員

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
長 廣 裕	産学連携統括センターものづくり革新センター ・産学連携担当課長	④
熊高 宏之	産学連携統括センター産学連携部 ・事業管理担当課長	④
宮崎 さやか	産学連携統括センター産学連携部 ・事業推進担当課員	④

【再委託先】

②研究員

株式会社戸畑製作所

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
松本 敏治	常務取締役 営業部・技術センター統括	①－１、②、③－１
与田 靖之	製造部鑄造工場・専門部長	③－１
春山 康徳	製造部鑄造工場・マネージャー	①－１、②、③－１
城戸 太司	技術部・マネージャー	①－１、②、③－１

古河電池株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
阿部 英俊	技術開発本部 開発統括部 研究部・部長	③－３
久保田 昌明	技術開発本部 開発統括部 研究部・主任	③－３
小出 彩乃	技術開発本部 開発統括部 研究部・部員	③－３
小野 陽洋	技術開発本部 開発統括部 商品開発部・部員	③－３

不二ライトメタル株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
井上 正士	技術本部長	③－２
島崎 英樹	研究開発・商品開発部 研究開発グループ長	③－２
上田 祐規	研究開発・商品開発部 研究開発グループ 研究開発ライン長	③－２
小場佐 翔一	研究開発・商品開発部 合金開発グループ員	③－２

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
千野 靖正	構造材料研究部門・研究グループ長	①－１、①－２
湯浅 元仁	構造材料研究部門・研究員	①－１、①－２

(3)他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

推進委員会委員

(外部推進委員)

氏 名	所属・役職	備 考
南 守	福岡県工業技術センター機械電子研究所 材料技術課・研究員	アドバイザー
小原 久	一般社団法人日本マグネシウム協会・専務理事	アドバイザー
坂本 満	国立研究開発法人産業技術総合研究所 九州センター 所長	アドバイザー

(内部推進委員)

氏 名	所属・役職	備 考
松本 敏治	株式会社戸畑製作所・常務取締役 営業部・技術センター統括	
春山 康德	株式会社戸畑製作所 製造部鑄造工場・マネージャー	
城戸 太司	株式会社戸畑製作所 技術部・マネージャー	
阿部 英俊	古河電池株式会社 技術開発本部 開発統括部・研究部長	委
久保田 昌明	古河電池株式会社 技術開発本部 開発統括部・研究部主任	委
井上 正士	不二ライトメタル株式会社 技術本部長	委
島崎 英樹	不二ライトメタル株式会社 研究開発・商品開発部 研究開発グループ長	委
上田 祐規	不二ライトメタル株式会社 研究開発・商品開発部 研究開発グループ 研究開発ライン長	委
千野 靖正	国立研究開発法人産業技術総合研究所 構造材料研究部門・研究グループ長	
湯浅 元仁	国立研究開発法人産業技術総合研究所 構造材料研究部門・研究員	
長廣 裕	公益財団法人北九州産業学術推進機構 産学連携統括センターものづくり革新センター・産学連携担当課長	委

1-3 成果概要

本開発は、川下企業が進める非常用電源としてのマグネシウム空気電池のために求められる、電極素材として最適化したマグネシウム合金鑄造薄板の開発を目標とし、合金開発と製造プロセス開発の両面から研究開発を進めた。

合金開発においては、難燃性マグネシウム合金(Mg-Al-Ca 合金:三元系合金)における主要元素(Al、Ca)量と組織の違いが自己放電特性に及ぼす影響を評価し、平成26年度目標である【Mg 重量減少率<2.0%/日】および【発火温度>750℃】を達成することができた組成範囲について開発合金①と定めた。この開発合金①に微量元素としてのMn添加量の違いおよび許容可能な不純物元素(Cu、Fe、Ni)の量が自己放電特性に及ぼす影響を評価し、平成27年度目標である【Mg 重量減少率<1.5%/日】および【発火温度>750℃】を達成したものを開発合金②と定めた。さらに、組織や表面状態が自己放電特性や放電特性に及ぼす影響を抽出することができた。

製造プロセス開発においては、開発合金②を対象に鑄造材の数値目標である【板厚:1.0mm、コスト:6000円/m²】を達成することができた。また、開発合金①および開発合金②において塑性加工条件を最適化することによって塑性加工材の数値目標である【板厚:0.5mm、コスト:10000円/m²】を達成することができた。さらに、実証用セルの設計・開発を行い、開発合金①および開発合金②において数値目標である【放電容量≥30Ah】を達成することができた。

各テーマにおいては、以下の成果を得た。

①自己放電特性に優れたマグネシウム合金の開発

①-1 自己放電特性に優れたマグネシウム合金の開発

(担当:㈱戸畑製作所、(国研)産業技術総合研究所)

試験実績のあるAMX602(Mg-6mass%Al-0.4mass%Mn-2mass%Ca)合金を基に、難燃性マグネシウム合金(Mg-Al-Ca 合金:三元系合金)における主要元素(Al、Ca)量の違いが自己放電特性に及ぼす影響を「Mg 重量減少率」により体系的に評価することを行った。その結果、平成26年度目標である【Mg 重量減少率<2.0%/日】を達成することができた合金範囲に対して開発合金①(Mg-Al-Ca 合金)と定め、特許出願を行った(特願 2015-5269「一次電池負極用合金」)。この開発合金①において、電極用部材として実際に使用することを想定した条件(1週間程度)について「Mg 重量減少率」により評価を行い、【Mg 重量減少率<2.0%/日】を達成したことから評価の整合性を確認できた。また、微量元素としてMn添加量の違いが自己放電特性に及ぼす影響を「Mg 重量減少率」により評価することを行い、平成27年度目標である【Mg 重量減少率<1.5%/日】を達成することができた合金について開発合金②(Mg-Al-Mn-Ca:四元系合金)と定めた。また、開発合金②において【Mg 重量減少率<1.5%/日】を達成するために許容可能な不純物元素(Cu、Fe、Ni)の量について自己放電特性に及ぼす影響を調査した結果、各不純物元素の量は30ppm以下にする必要があることが明らかとなった。

開発合金②の熱物性値を取得し、テーマ③-1における鑄造シミュレーションに反映させることができた。

①-2 表面観察・分析による反応メカニズムの解明 (担当:(国研)産業技術総合研究所)

テーマ①-1 にて開発した開発合金①、開発合金②および比較材(Mg-Al、Mg-Ca 合金: 二元系合金)を対象として、その鑄造材および展伸材を空気電池の負極として利用した際の放電特性並びに、表面反応状態を調査した。その結果、合金組成と組織が自己放電特性に与える影響を体系的に評価、解明することができた。具体的には、開発合金②鑄造材は、合金中に形成される Al_2Ca 相の連続的なネットワークが母相の溶解の進行を抑制し(バリア効果)、一方でカソードとしての役割も果たし、母相の溶解を均一にするため、比較材よりも優れた放電特性を有することを明らかにした。また、Mg-Al 合金鑄造材は、合金中に形成される $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相が強いバリア効果を示すが、カソードとしての役割が相対的に低く、母相の溶解が局所化し($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相が疎な部分に集中し)、結果として、開発合金②よりも低い放電特性を示すことを明らかにした。Mg-Ca 合金鑄造材は、合金中に形成される Mg_2Ca 相がアノードとして作用し、自己放電を激しく促進するため、最も劣った放電特性を示した。さらに、開発合金②押出材を評価した結果、 Al_2Ca 相のネットワークが不連続であるため、相対的にバリア効果が小さくなり、鑄造材よりもやや劣った放電容量を示すことを確認した。

②発火抑制特性の最適化 (担当:(株)戸畑製作所)

テーマ①-1における主要元素(Al、Ca)および微量元素(Mn)量の違いが自己放電特性に及ぼす影響の評価結果から定めた、開発合金①および開発合金②について発火試験を行った。その結果、開発合金①および開発合金②において、Ca による調整を行うことなく数値目標である【発火温度 $>750^\circ\text{C}$ 】を達成した。

③製造プロセス技術の開発

③-1 鑄造条件の最適化 (担当:(株)戸畑製作所)

試験実績のある AMX602 合金、開発合金①および開発合金②を対象に、新規鑄造プロセスにおける鑄造シミュレーションおよび鑄造試験の結果を比較・検証することで、薄板を対象とした鑄造条件を最適化することができた。この結果、平成 27 年度目標である薄板($200 \times 100 \times 1.0\text{mm}^3$)を鑄造により成形することができた。また、本事業において導入した、「試験金型・加熱装置」「試験用金型・鑄造機」「試験用鑄型・注湯機」「マグネシウム合金板材切断機」を用いた製造プロセスにより、鑄造歩留の向上、鑄造サイクル時間の短縮、切断加工時間の短縮を実現でき製造コストを大幅に削減することができた。さらに開発合金①では他の元素の影響を排除するために高純度材料を用いて成分調整していたが、開発合金②では市販材料を適用可能であることを示したため、材料コストを大幅に削減することができた。

以上の成果により、開発合金②の鑄造材について数値目標である【板厚: 1.0mm 、コスト: $6000 \text{ 円}/\text{m}^2$ 】を達成した。

③-2 塑性加工の適用性評価 (担当:不二ライトメタル(株))

AMX602 合金において塑性加工条件の改善を実施した。現行の押出条件 $1.0 \text{ m}/\text{min}$ より 50 %向上させた $1.5 \text{ m}/\text{min}$ において安定した電極用押出板材良品の取得が可能となった。さらに、開発合金①および開発合金②においても同様に押出速度の向上に取り組み、全ての合金について押出速度 $1.5 \text{ m}/\text{min}$ 以上の押出加工条件で板材良品の安定した取得が可

能となった。さらに、AMX602 合金、開発合金①および開発合金②の塑性加工薄板材(厚さ 0.5 mm)の試作およびコスト試算・評価を行い、開発合金②の塑性加工薄板材について、数値目標である【板厚:0.5 mm コスト:10,000 円/m²】を達成可能な製造条件を見出した。

③-3 マグネシウム電極の試作評価

(担当:古河電池株)

マグネシウム合金の放電特性の評価方法として 3 極式セルによる単極試験を実施し、分極特性や放電容量の評価が可能であることを確認した。また、実証用セルの設計検討において、マグネシウム合金を放電に有効利用できるセル構造を決定し、開発合金①の放電特性を調査した結果、優れた性能を有することを見出した。この結果は単極試験と同様の傾向であることも確認した。

開発合金①に Mn が少量添加された開発合金②の放電性能を調査した結果、開発合金①と同等の特性を有することが示された。さらに、この開発合金②を使用した 5V 級モジュールを作製し、放電性能を調査したところ、約 5.2V の平均電圧、約 177Wh の電気量を示した。このとき、電池内の開発合金②は、空気極と対向した箇所のがほとんどが消費されており、良好に反応が進んだことが示唆された。

以上のとおり、各テーマ毎に設定した本事業の開発目標を達成することができた。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

公益財団法人北九州産業学術推進機構 産学連携統括センター

ものづくり革新センター 産学連携担当課長 長廣 裕

連絡先 tel : 093-695-3006 fax : 093-695-3018

e-mail : h-nagahiro@ksrp.or.jp

第2章 本論

①自己放電特性に優れたマグネシウム合金の開発

①-1 自己放電特性に優れたマグネシウム合金の開発

(担当: (株)戸畑製作所、(国研)産業技術総合研究所)

(研究内容)

本節では自己放電特性の向上(自己放電の低減)を目的に、マグネシウム合金中の主要元素(Al、Ca)および微量元素(Mn)量の違いが自己放電特性に及ぼす影響を「Mg 重量減少率」により体系的に評価した。

マグネシウム合金中の化合物相の種類、量、比率が自己放電特性にどのような影響を及ぼすのかを把握するために組成の異なるマグネシウム合金インゴットの作製を行った。Mg-Al-Ca 三元系マグネシウム合金中に存在する化合物相を選択的に晶出させた Mg-Al 二元系合金、Mg-Ca 二元系合金、Mg-Al-Ca 三元系合金のインゴットを高純度材料により作製し、開発合金①を定めた。次に、微量元素としての Mn 添加量の違いが自己放電特性に及ぼす影響を評価するため、Mg-Mn 二元系合金および開発合金①へ Mn を添加したインゴットを作製した。また、本事業目標である【Mg 重量減少率<1.5%/日】およびテーマ③-1 のコスト目標【6000 円/m²】を達成するため市販材料に Ca を添加した合金(開発合金②)のインゴット、および不純物元素を所定量に調整したインゴットを作製して許容可能な不純物元素(Cu、Fe、Ni)の量を評価した。

各種合金インゴットを用いて塩水浸漬試験用の試験片の作製を行った。鑄造条件の違いが自己放電特性にどのような影響を及ぼすのか解明されていないため、鑄造条件を統一し、塩水浸漬試験への影響を排除するようにした。作製した試験片は#1000 の研磨紙で表面を研磨し、Mg(OH)₂を添加して pH を 10 に調整した 10mass%NaCl 水溶液(35℃)に、試験片を 72h 浸漬した。浸漬後、試験片に付着した腐食生成物を除去して質量測定を行い、重量減少率 $\Delta W_R = (W_f - W_i) / W_i$ (W_i: 初期試験片重量、W_f: 塩水浸漬試験後試験片重量)を算出した。

開発合金②の熱物性値を示差走査熱量計により測定し、テーマ③-1 の鑄造シミュレーションへ反映させた。

(研究結果)

Mg-Al-Ca 三元系マグネシウム合金中に存在する化合物相を選択的に晶出させた Mg-Al 二元系合金、Mg-Ca 二元系合金における各試験片の塩水浸漬試験により得られた Mg 重量減少率を図-1 に示す。Mg-Al-Ca 三元系マグネシウム合金における所定の組成範囲において、平成 26 年度目標である【Mg 重量減少率<2.0%/日】を達成することができ、これを開発合金①とし特許出願を行った(特願 2015-5269「一次電池負極用合金」)。微量元素である Mn 量の違い、および不純物元素(Cu、Fe、Ni)量の違いが自己放電特性に及ぼす影響を調査し、図-2 に示すように市販合金を用いて調整した開発合金②において平成 27 年度目標である【Mg 重量減少率<1.5%/日】を達成することができた。

AMX602、開発合金①および開発合金②を対象に熱物性値を測定し、その測定結果をテーマ③-1 で実施する鑄造シミュレーションに反映させた。

以上の結果から、Mg-Al 系および Mg-Ca 系の二元系合金および Mg-Al-Ca 系の三元系

合金について自己放電特性を評価し、各化合物相が自己放電特性に及ぼす影響についての知見を得ることができ、本事業目標である【Mg 重量減少率<1.5%/日】を達成することができた。また、開発合金②における熱物性値を取得し、テーマ③-1 で実施する鋳造シミュレーションに反映させた。

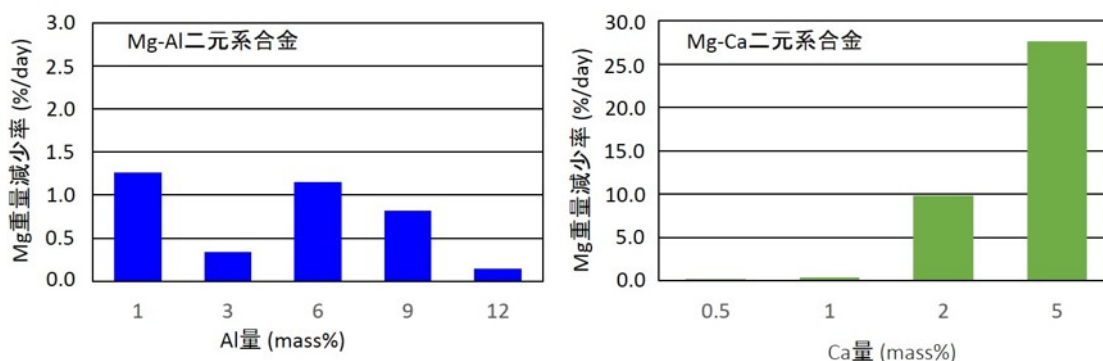


図-1 塩水浸漬試験結果①

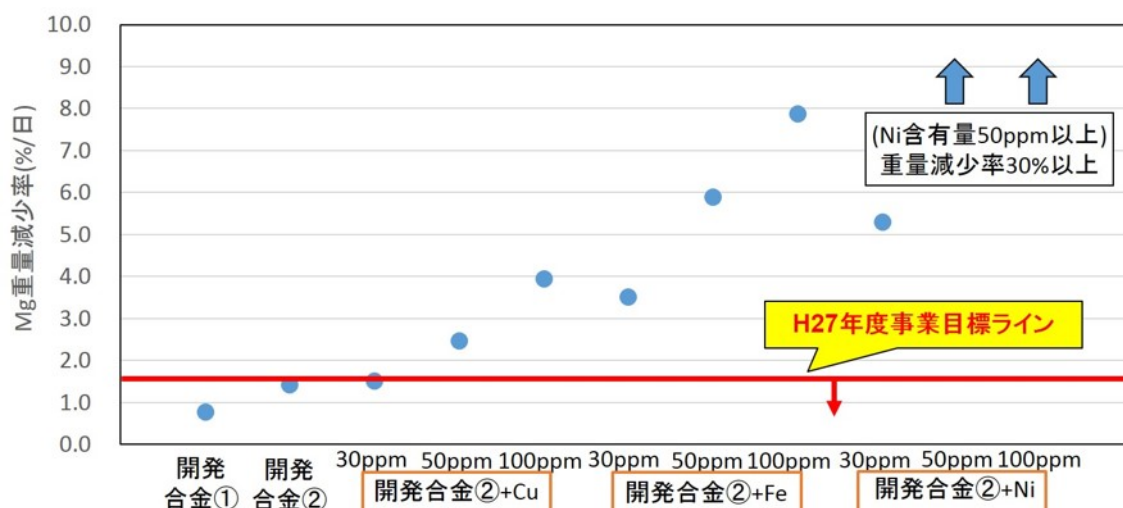


図-2 塩水浸漬試験結果②

①-2 表面観察・分析による反応メカニズムの解明

(担当:(国研)産業技術総合研究所)

(研究内容)

難燃性マグネシウム合金は優れた自己放電特性を有するため、空気電池の負極として有効な材料であることが試作実験の結果から得られている。しかしながら、その主要元素(Al, Ca)や不純物元素が自己放電特性に及ぼす影響は解明されていない。そこで、本テーマでは、テーマ①-1 で開発された開発合金②(Mg-Al-Mn-Ca 合金)およびその比較材(Mg-Al、Mg-Ca 合金:二元系合金)を対象として、その鋳造材および開発合金②については押出材を空気電池の負極として利用した際の放電特性並びに、表面反応状態を調査した。その結果、合金組成と組織が自己放電特性、空気電池の負極としての放電特性に与える影響を解明することができた。

(研究結果)

小型の空気電池セルを用いて開発合金②並びに比較材の放電特性を評価した。電流密度は 10 mA/cm^2 、放電時間は 48 h とし、電解液として $10\text{mass\%NaCl}$ 水溶液を用いた。なお、電解液をポンプにより循環させ、電解液の容量が放電特性に及ぼす影響を極力小さくした系で評価を行った。放電試験の結果から算出される各合金の平均放電容量を表-1 に示す。開発合金②鑄造材は開発合金②押出材および Mg-Al 合金鑄造材(以後、 Mg-Al 合金)よりも高い放電特性を示した。また、開発合金②押出材は Mg-Al 合金とほぼ同じ放電特性を示した。 Mg-Ca 合金鑄造材(以後、 Mg-Ca 合金)は最も低い放電容量を示した。

表-1 開発合金②及び比較材の
平均放電容量

(放電時間 48 h , 電流密度 10 mA/cm^2)

	平均放電容量 (mAh/g)
開発合金②鑄造材	1324
開発合金②押出材	1171
Mg-Al 合金鑄造材	1172
Mg-Ca 合金鑄造材	886

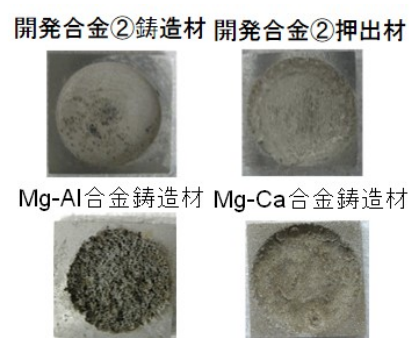


図-3 開発合金及び比較材の
放電試験後の外観

放電試験後の試験片の外観を図-3 に示す ($10\text{mass\% CrO}_3$ 水溶液を用いて腐食生成物を除去)。開発合金②の放電試験後の負極界面は比較的平滑であり、均一に母相の溶解が起こったことが確認された。特に、押出材よりも鑄造材において、その傾向が顕著であった。 Mg-Al 合金は、試料の溶解が局所的に起こっており、一部試料を貫通している部分が確認された。 Mg-Ca 合金は、開発合金②に比べると大きな凹凸が観察された。

図-4 は、 30 分 放電試験を実施した後の試験片の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した結果である (放電生成物の除去は未実施)。開発合金②鑄造材の表面には、白矢印で示すように、母相の溶解が起こらない個所が散見された。一方、開発合金②押出材の表面は全体的に放電生成物で覆われており、開発合金②鑄造材に比べて自己放電が起こりやすいことが示唆された。 Mg-Al 合金の表面には、開発合金②鑄造材に比べて母相の溶解が起こらない個所が多く観察された。その一方で、局所的に深い孔食が観察され、自己放電が局所的に起こることが示唆された。 Mg-Ca 合金の表面には、開発合金②押出材よりも多くの放電生成物が観察され、最も自己放電が激しいことが確認された。

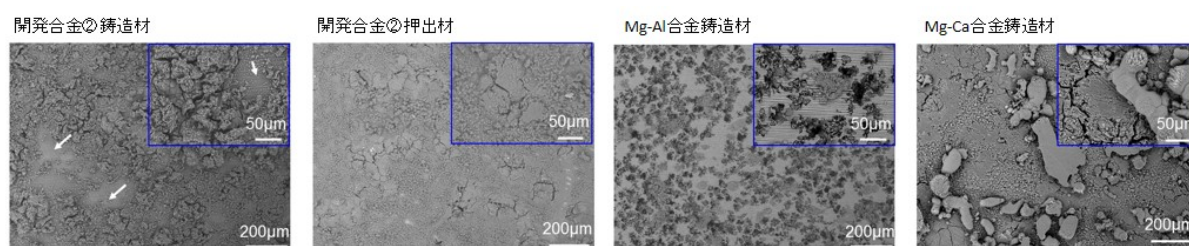


図-4 30 分 空気電池放電試験後の各種合金の表面観察 (右上青枠内は拡大図)

次に、30 分放電試験を実施した後の試験片の断面を電子線マイクロアナライザー (EPMA) により測定した結果を図-5 に示す (放電生成物の除去は未実施)。開発合金②鋳造材には、連続的なネットワークを形成する Al_2Ca 相が分布し、それが母相の溶解の進行を部分的に妨げていた (白矢印)。開発合金②押出材には、 Al_2Ca 相が不連続に分布しており、母相の溶解を妨げる効果 (以下、バリア効果) が鋳造材よりも低いことが確認された。Mg-Al 合金には、 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相が相対的に厚いネットワーク構造を形成されており、バリア効果が強いことが確認された (白矢印)。Mg-Ca 合金に関しては、 Mg_2Ca 相そのものの脱離が観察され (赤丸部)、 Mg_2Ca 相自身がアノードとなり、自己放電を促進していることが分かった。なお、開発合金②においても、 Al_2Ca 相の脱離が一部に観察されており、 Al_2Ca 相にはバリア効果に加えて、カソードとして母相の溶解を促進する役割があることが示唆された。 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相は Al_2Ca 相と比較してカソードとしての役割を果たしにくいことが推測された。

以上のことから、表-1 において開発合金②鋳造材が優れた放電特性を示した理由としては、 Al_2Ca 相の連続的なネットワークがバリア効果を示し、一方でカソードとしての役割も果たし、母相の溶解を均一にすることを挙げることができる。Mg-Al 合金が相対的に低い放電特性を示した理由としては、合金中に形成される $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相が強いバリア効果を示すが、カソードとしての役割が相対的に低く、母相の溶解が局所化する ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相が疎な部分に集中する) ことを挙げることができる。Mg-Ca 合金が相対的に低い放電特性を示した理由としては、合金中に形成される Mg_2Ca 相がアノードとして作用し、自己放電を激しく促進することを挙げることができる。この様に、合金中の組成・組織は母相の溶解挙動に一定の影響を与え、放電特性を変化させることを見出した。

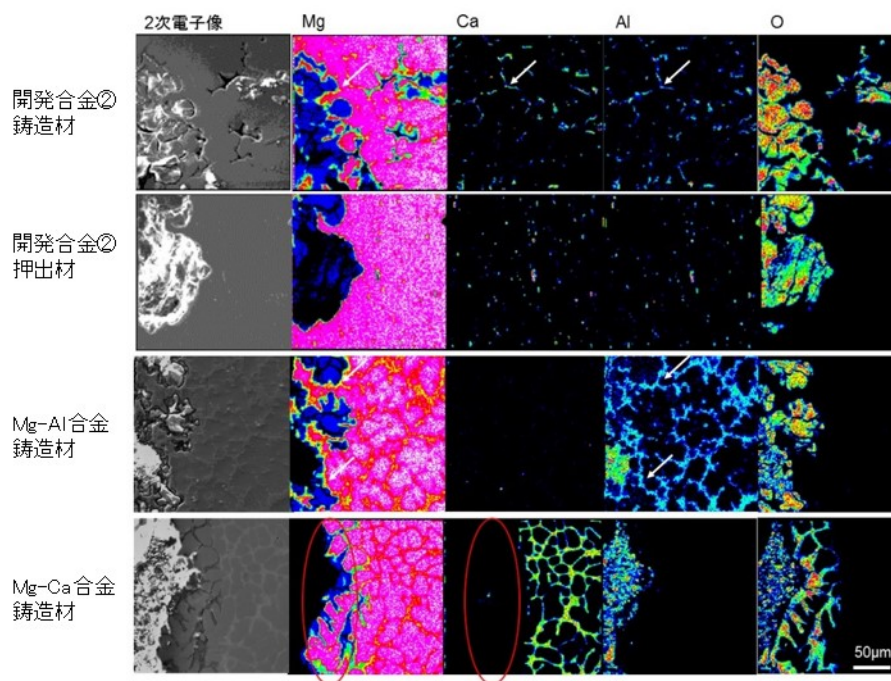


図-5 EPMA により得られた 30 分空気電池放電試験後の各種合金の断面観察: 2 次電子像および元素マッピング結果
(各写真の左端部、Mg を含まず Al を含む酸化物は樹脂を示す)

(研究内容)

本節ではテーマ①-1 で得られた合金組成の自己放電特性を低下させることなく、合金の製造時および使用時の発火危険性を回避するため、発火温度 750℃以上を達成するように Ca 量を調整し、合金組成を定めた。以下に具体的な試験条件を示す。

テーマ①-1 で主要元素(Al、Ca)量の違いによる自己放電特性に及ぼす影響について評価を行うことで得られた【重量減少率<2.0%/日】を達成した開発合金①について、発火試験を行った。また、平成 27 年度目標【Mg 重量減少率<1.5%/日】を達成した開発合金②に対しても発火試験を行った。試験は大気開放中で発火温度を測定し各合金において 3 回測定を行うことによって評価した。

(研究結果)

Mg-Al-Ca 三元系合金に対して発火試験を行った結果、Al 量および Ca 量が増加するにつれて発火温度が上昇する結果となり、開発合金①について Ca による調整を行うことなく【発火温度>750℃】を達成することができた。また、テーマ①-1 において【Mg 重量減少率<1.5%/日】を達成した開発合金②に対して発火試験を行い、【発火温度>750℃】を達成することができた。発火試験の結果の例を図-6 に示す。

以上のことから、Mg-Al-Ca 三元系合金および Mg-Al-Mn-Ca 四元系合金に対して発火試験を行った結果、Al 量および Ca 量が増加するにつれて発火温度が上昇する結果となり、テーマ①-1 において【Mg 重量減少率<1.5%/日】を達成した所定の組成範囲の開発合金②において Ca による調整を行うことなく【発火温度>750℃】を達成することができた。

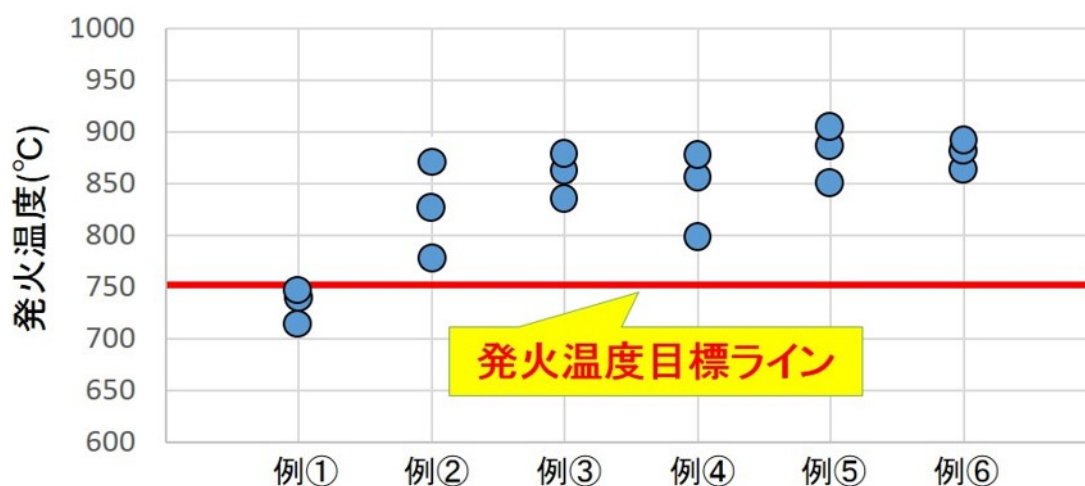


図-6 発火試験の結果例

③製造プロセス技術の開発

③-1 鑄造条件の最適化

(担当: (株)戸畑製作所)

(研究内容)

本節では、重力鑄造により板厚 2mm 以下の薄板を作製するために機能面とコスト面を両立させた新規鑄造プロセスの鑄造条件の最適化を行った。

AMX602 およびテーマ①-1 で開発した開発合金②(Mg-Al-Mn-Ga 合金)を対象にテーマ①-1 で取得した物性値を用いて新規鑄造プロセスでの鑄造シミュレーションを実施し、鑄造条件の事前検討を行った。

次に鑄造シミュレーションにより算出した鑄造条件で鑄造試験を実施し、鑄造試験結果とシミュレーション解析結果の比較・検証を行った。鑄造試験には本事業で導入した「試験金型・加熱装置」「試験用金型・鑄造機」「試験用鑄型・注湯機」を使用した。設備外観を図-7 に示す。

コストの評価を行うために方案部の切断条件の評価を実施した。方案部の切断には本事業で導入した「マグネシウム合金板材切断機」を使用した。

(研究結果)

AMX602 およびテーマ①-1 で開発した開発合金②を対象に鑄造シミュレーションを行い、主に固相率分布および引け巣位置の解析結果を基に、実際の鑄造試験を行った。鑄造試験の結果と鑄造シミュレーションの結果が異なっていた場合はその原因を考察して鑄造シミュレーションの解析条件に反映させて再度解析および鑄造試験を行った。その結果、図-8 に示したように平成 27 年度目標である $200 \times 100 \times 1.0\text{mm}^3$ の薄板を鑄造により達成することができた。

また、鑄造歩留、鑄造サイクル時間、加工(切断)時間を基にコストの評価を行った。導入した「試験金型・加熱装置」「試験用金型・鑄造機」「試験用鑄型・注湯機」により鑄造サイクルを短縮することができた。この他に、「マグネシウム合金板材切断機」の導入による加工費の削減、市販合金を用いたことによる材料費の削減により、平成 27 年度目標である 6000 円/m²(板厚 1.0mm、120 円/枚)を達成することができた。

以上のことから、テーマ①-1 で開発した開発合金②を対象に鑄造シミュレーションにより鑄造条件を算出し、その算出した鑄造条件で鑄造試験を行い、結果の比較・検証を行うことによって【板厚 1.0mm、コスト 6,000 円】を達成することができた。

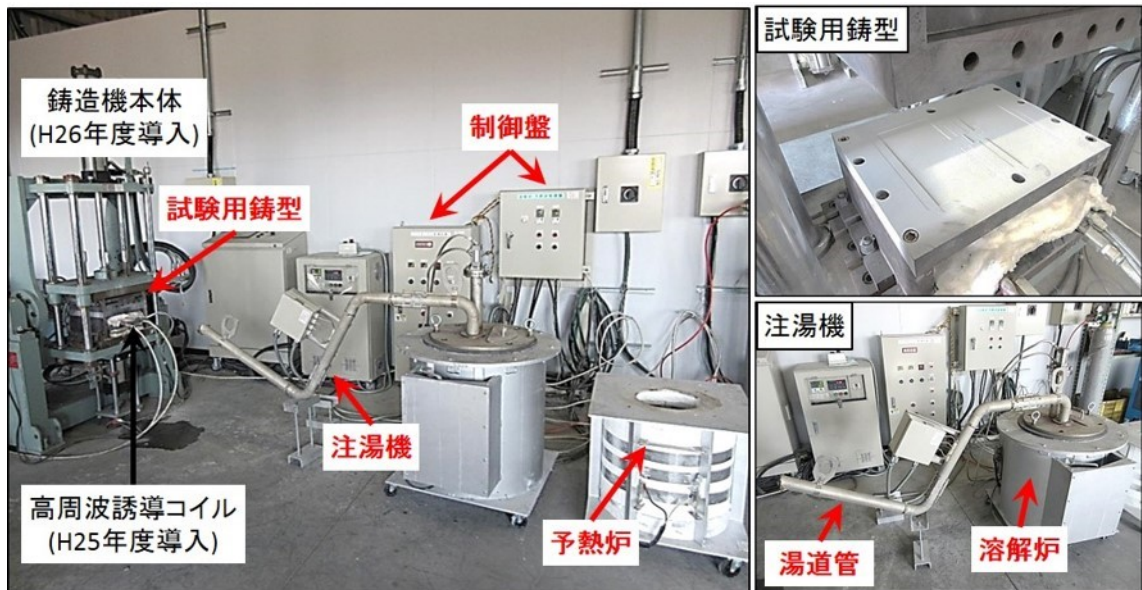


図-7 鑄造設備外観

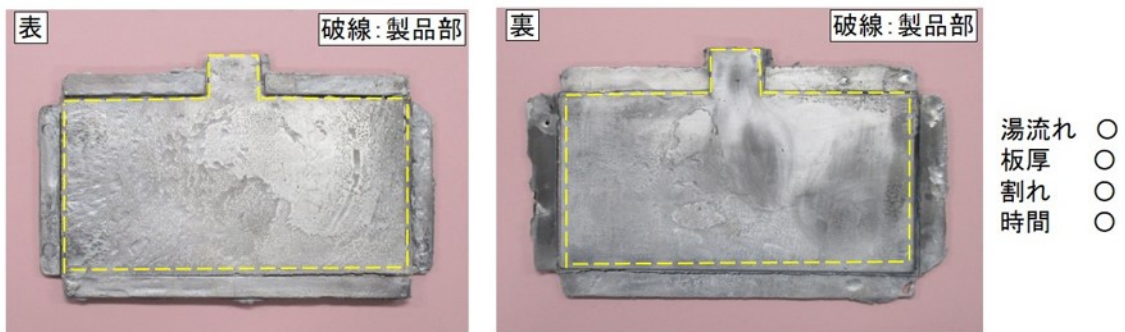


図-8 鑄造薄板外観(板厚 1.0mm)

③-2 塑性加工の適用性評価

(担当: 不二ライトメタル(株))

(研究内容)

試験実績のあるAMX602およびテーマ①-1で開発した開発合金①および開発合金②を、空気電池の負極として用いられる板材形状へ押出加工するプロセスについて研究開発を行った。具体的には、製造コスト低減のための押出速度の改善、電池反応(電極性能)と金属組織(塑性加工組織)の関係を明らかにするための開発合金塑性加工材の組織評価、より高出力な電池の可能性を検討するための塑性加工による薄板の試作およびコスト評価を行った。

(研究結果)

AMX602およびテーマ①-1で開発した開発合金①および開発合金②について、塑性加工板材の押出加工速度を向上させた。ダイス設計の改良を中心に、押出加工プロセスの改善を行い、AMX602 合金で形状不良なく板材が安定して取得できる押出速度を基準として、従来と比較して 50～150 %の押出加工速度向上を達成した。

押出加工に供することで、鑄造組織でネットワークを形成していた化合物相が破壊され、押出方向と平行に帯状に分散した組織が得られた。また、結晶粒径の微細化も認められた。

開発合金②は最も微細かつ均一な組織を呈していることが判明し、電極として安定した反応が期待できることが分かった。

さらに押出板材を圧延加工に供して薄板材を試作し、厚さ 0.5 mm の良品薄板が安定して作製できる条件を見出した。得られた薄板は、母材である押出板材と比較してさらに微細かつ均一な組織となっていた。

板材の塑性加工(押出加工および圧延加工)に関して改善の結果、開発合金①および開発合金②について従来合金 AMX602 と同等以下のコストでの製造が可能となり、本事業目標である【板厚:0.5mm、コスト:10000 円/m²】を満足する製造条件を見出した。

今後の課題としては、本事業により、金属組織因子と電極性能の関係について明らかとなった。その結果、塑性加工材は鋳造材に比べてコストで劣るが、より高出力な空気電池の負極として向く可能性を見出すことが出来た。求められる電極性能に対して、それを満足する金属組織・プロセスの指針が明らかになりつつあり、さらなる研究開発を推進することで、本事業で対象とした非常用電源用以外の電極への拡大・新規市場獲得が期待できる。

表-2 AMX602 合金、開発合金①および開発合金②の最大押出速度、押出材の組織評価結果

		最大押出速度 (m/min.)	平均結晶粒径 (μm)	標準偏差	塑性(押出) 加工性
AMX602		2.0	23	6.33	⑤
開発合金①	開発合金①-1	2.0	25	6.66	④
	開発合金①-2	1.5	29	9.42	⑦
	開発合金①-2 熱処理	2.0	41	11.41	②
	開発合金①-3	2.0	24	8.65	③
	開発合金①-3 熱処理	2.5	51	23.88	①
開発合金②		1.5	19	5.74	⑥
↓圧延加工↓					
開発合金②圧延薄板材(厚さ0.5mm)			8	3.00	-

③-3 マグネシウム電極の試作評価

(担当: 古河電池株)

(研究内容)

テーマ①-1 において開発したマグネシウム合金の電気学特性について評価を進めるために、単極式セルによるマグネシウム極の評価方法の検討、マグネシウム極を有効利用できるフルセル(空気電池)の設計検討を実施した。また、これらのセルを使用して、種々の合金組成からなるマグネシウム合金の放電性能を調査し、電池用に適した合金組成についての知見を得た。さらに、非常用電源としての製品に近い仕様である 5V 級モジュール(USB 対応機器への給電を想定)での放電性能を調査し、開発合金②が負極材として良好に機能することを確認した。

(研究結果)

マグネシウム合金の評価方法の検討として、試験実績のある AMX602 合金を使用した単極試験による放電特性の調査を実施し、分極特性や放電容量についての評価が可能であることを確認した。また、Mg-Al 二元系合金および Mg-Ca 二元系合金の単極試験により、合

金成分の適正値を確認した。

実証用セルの設計は、セルのサイズ、空気極の配置、空気極とマグネシウム極の距離、電解液の量などを検討した結果、空気極をセルの両面に配置した図-9に示すセルが、マグネシウムを有効に使用するために最適な設計であった。この実証用セルを使用して、種々の開発合金①について電気化学特性を調査した結果、図-10に示すように、開発合金①-1が、電圧特性、容量共に優れていることが示された。試験に使用したマグネシウム合金の量、電解液である食塩水の量は同じであることから、開発合金①-1は自己放電に使用されるマグネシウムと水の量が少ない、つまりは自己放電が小さいために、最も大きい放電容量を示したことが推察された。またこの結果は、別に実施した単極試験の結果と同じ傾向であった。

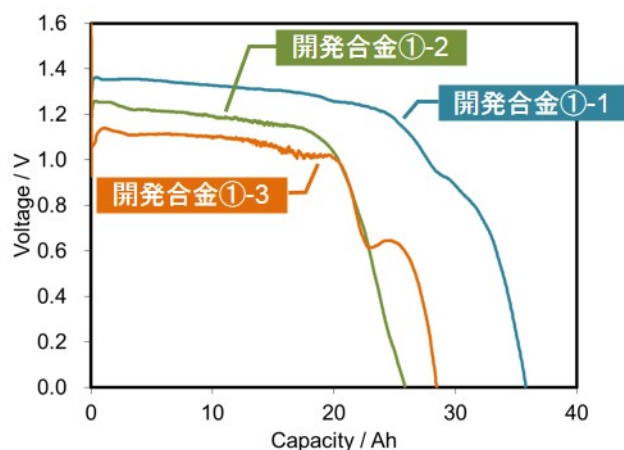
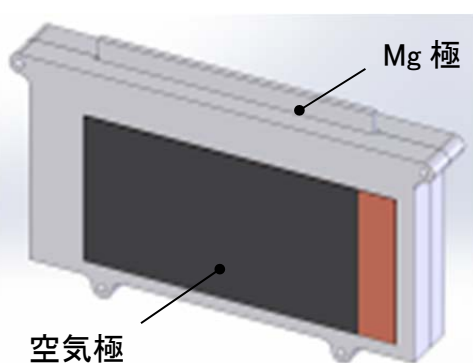


図-9 実証用セルのイメージ

図-10 開発合金①の 0.6A 放電特性

開発合金②の 0.6A 定電流放電特性を実証用セルにて評価した結果、図-11に示すように、開発合金①と同等の容量と電気量が得られた。このことから、微量元素としてマンガンが添加された場合においても、電池の放電性能に大きな影響が無いことが示された。また、放電電流値を 0.6A、1.0A、2.0A としたとき、2.0A では大きな電圧の低下が確認されたが、1.0A では 0.6A の場合と同程度の性能であった。2.0A での電圧低下は空気極や電解液の抵抗が大きく影響していることが推察されるため、今後は電池構成部材の最適化が必要である。

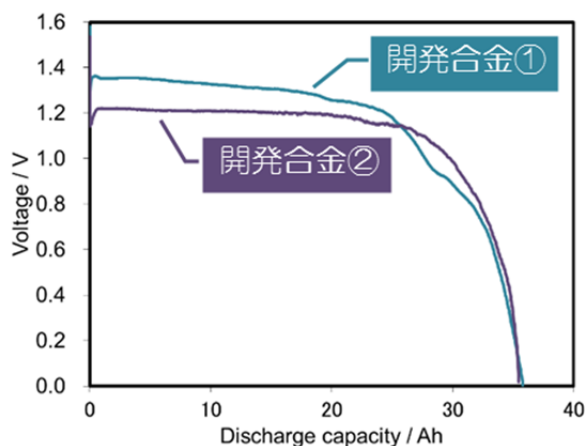


図-11 開発合金①と開発合金②の 0.6A 放電特性

5V 級モジュールの試験の外観を図-12、1.0A 放電試験の結果を図-13 に示す。各セルともに安定した電圧特性を示した。さらに、モジュールの放電平均電圧は約 5.2V、放電電気量は約 177Wh で、ほぼ要求仕様どおりの性能が得られた。試験後のセルを解体して開発合金②の消費状況の調査を実施した結果、全てのセルで開発合金②の空気極と対向している部分がほとんど消費されていることが確認された。このことから、電池をモジュール化した場合においても、開発合金②はマグネシウム空気電池の負極として良好に機能することが示された。

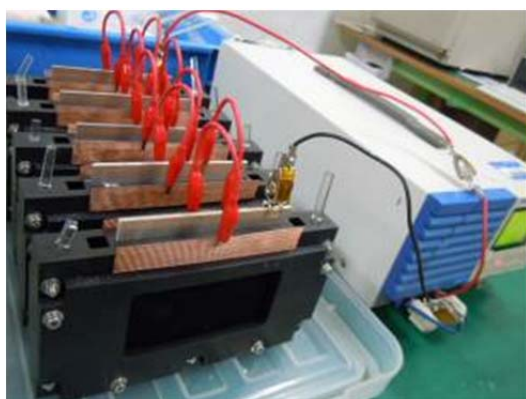


図-12 モジュール評価の外観

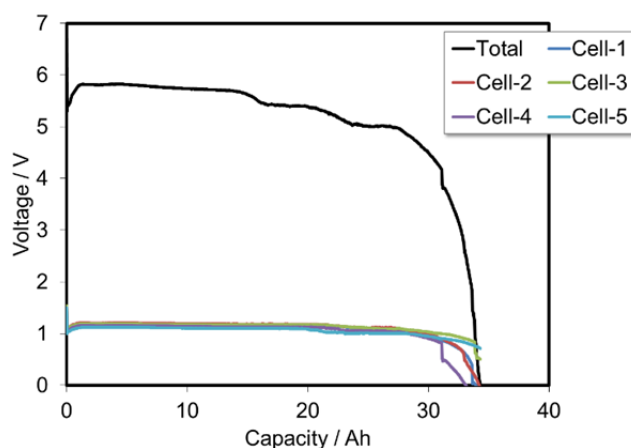


図-13 モジュールの 1.0A 放電特性

今後は、開発合金②を使用するマグネシウム空気電池の開発、および既存電池の開発合金②への置き換えなどを検討したい。

第3章 プロジェクトの運営管理

[1] 推進委員会

平成25年度第1回推進委員会

日時：平成25年12月20日（金）10:30～12:30

場所：福岡県福岡市駅東一丁目16-14

リファレンス駅東ビル貸し会議室 4階G会議室

参加人数：19名

議題：

- ・研究開発者紹介
- ・平成26年度研究開発概要（全体）及び今後のスケジュールについて
- ・平成26年度研究開発進捗状況の報告（各機関）
- ・アドバイザーコメント
- ・研究開発総括

平成25年度第2回推進委員会

日時：平成26年2月24日（金）14:00～16:00

場所：福岡県福岡市駅東一丁目16-14

リファレンス駅東ビル貸し会議室 5階V-4会議室

参加人数：17名

議題：

- ・研究開発者紹介
- ・平成25年度研究開発進捗報告（全体）、及び来年度全体スケジュールについて
- ・平成25年度研究開発進捗状況の報告、及び来年度の予定について（各機関）
- ・アドバイザーコメント
- ・研究開発総括

平成26年度第1回推進委員会

日時：平成27年10月29日（水）15:00～17:00

場所：福岡県北九州市若松区ひびきの2番1号

公益財団法人北九州産業学術推進機構

産学連携統括センター 2階特別会議室

参加人数：16名

議題：

- ・平成26年度研究開発概要（全体）及び今後のスケジュールについて
- ・平成26年度研究開発進捗状況の報告（各機関）
- ・アドバイザーコメント
- ・研究開発総括

平成26年度第2回推進委員会

日時：平成27年1月26日（月）14:00～16:00

場所：会議場 福岡県福岡市駅東一丁目16-14

リファレンス駅東ビル貸し会議室 7階C会議室

参加人数：19名

議題：

- ・平成26年度研究開発全体の進捗（成果）、及び今後の予定について
- ・平成26年度研究開発の進捗（成果）、今後の予定（各機関）
- ・アドバイザーコメント
- ・研究開発総括

平成 27 年度第 1 回推進委員会

日時：平成 27 年 10 月 30 日（金）14:00～15:50

場所：福岡県福岡市駅東一丁目 16-14

リファレンス駅東ビル貸し会議室 4 階 R 会議室

参加人数：17 名

議題：

- ・平成 27 年度研究開発の概要及び今後の予定について
- ・平成 27 年度研究開発の進捗、成果及び今後の予定（各機関）
- ・アドバイザーコメント
- ・研究開発総括

平成 27 年度第 2 回推進委員会

日時：平成 28 年 2 月 12 日（月） 13:00～16:00

場所：福岡県北九州市小倉南区新曽根 8-21

株式会社戸畑製作所

参加人数：16 名

議題：

- ・機械設備及び戸畑製作所工場見学
- ・平成 27 年度研究開発の概要及び今後の予定について
- ・平成 27 年度研究開発の進捗、成果及び今後の予定（各機関）
- ・アドバイザーコメント
- ・研究開発最終総括

第4章 今後の課題と事業化展開

[1] 今後の課題

本研究を実施するに当たり、合金開発、製造プロセス開発の成果を、川下企業が評価、開発にフィードバックする、というサイクルで研究を進め、目標を達成することができた。今後、事業化を進めるためには、マグネシウム空気電池の仕様に基づく負極用素材（ casting material、 plastic processing material）の量産体制を構築することが必要である。このための課題として「品質管理」「量産技術」の確立が挙げられる。

1) 品質管理

(1) 成分範囲（ casting material、 plastic processing material 共通）

- ・電池仕様を満足するために必要な主要元素の成分範囲を定める必要がある。

(2) 不純物・介在物（ casting material、 plastic processing material 共通）

- ・不純物元素量および介在物量のしきい値を定める必要がある。

2) 量産技術

(1) 溶湯保持（ casting material）

- ・主要元素および不純物元素、介在物の制御方法を確立する必要がある。

(2) 鑄型（ casting material）

- ・鑄型材質の選定や鑄造条件、鑄造方案を策定する必要がある。

(3) 表面状態（ casting material）

- ・表面状態が電池特性に与える影響を体系的に評価する必要がある。

※塑性加工での負極材、すなわち板材の量産技術はすでに確立されている。

[2] 事業化展開

上記の課題は、特定のマグネシウム空気電池の仕様に基づく負極素材の課題であるため、電池自体の応用や展開により、負極素材にも様々な応用が求められることが予想される。このため、電池の仕様に応じて、負極素材に求められる合金組成および不純物量、寸法・形状等が定まり、これに応じた製造プロセスと品質管理が必要になる。

これらに対応するためには、 casting material および plastic processing material の特徴を生かすことが重要となるため、コスト競争力や1枚毎の形状自由度の高さ、小ロットへの対応という面では casting material、高機能化を意図した薄板・積層等への対応では plastic processing material、等といった選択肢を用意し、素材を供給することが望まれる。また、前述の通り事業化を進めるためには量産体制の構築が必須であるため、品質管理・量産技術の確立を進める必要がある。

さらに、このような技術開発の成果は積極的に知財化を推進し優位性を保つと同時に、インゴット、 casting material、板材、等を対象としたマグネシウム合金の成分や、電池および負極材としての規格について、標準化にも協力していく所存である。

リサイクル適性 

この印刷物は、印刷用の紙へ
リサイクルできます。