

## マグネシウム空気電池の電解質水溶液と内部構造の改良

愛媛県立西条高等学校 (科学部)

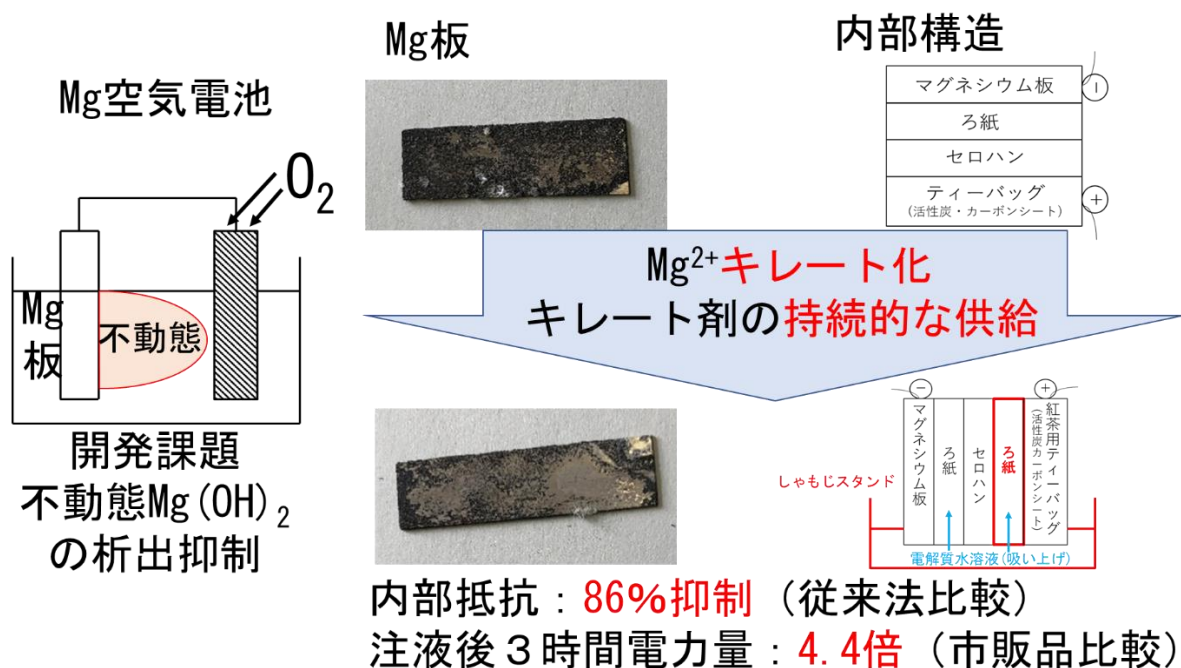
村上大芽・新本友季・横井良音・白川琴梨

谷崎信也・高橋圭吾・宗崎拓斗・寺田菜々子

指導教員：大屋智和

### 研究概要

現在、南海トラフ大地震に備えた非常用電源の開発が求められており、注液するまで長期間保存できるMg空気電池が注目を浴びている。この電池の開発課題の一つに、負極Mg板への不動態Mg(OH)<sub>2</sub>析出がある。そこで、本研究では、不動態の析出抑制を目指して、電解質水溶液と内部構造の改良による高電圧化と長寿命化を研究目的とした。その結果、電解質水溶液にキレート剤であるEDTA・2Na塩やクエン酸・3Na塩を用いることで、放電後1時間では、従来法の約14%まで内部抵抗を抑制でき、Mg板表面への不動態の析出が抑制されていることを明らかにした。また、従来法の紅茶用ティーバッグを用いる「ティーバッグモデル」から、しゃもじ立てとろ紙を使ってキレート化を持続させる「Rice Scoop Standモデル」を開発し、内部構造を改良した。その結果、注液後3時間においては、市販品の最大4.4倍の電力量を示した。



## 1. 背景と目的

私たちが住む愛媛県では、南海トラフ大地震に備えた非常用電源の開発が地域課題の一つである。ここで、注目を浴びているのがマグネシウム空気電池である。この電池は、単位体積当たりのエネルギー密度が高く、注液するまで長期間保存できる利点があり、防災備蓄品として既に製品化されている。<sup>1) 2)</sup> この電池は、図1のような構造からなり、電解質水溶液に食塩水などを用い、正極では  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{O}_2$  が反応することが知られている。<sup>1)</sup> 一方、開発課題として、負極 Mg 板上で生成する不動態  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の析出があり、これが電池の電圧低下や寿命の短さの主な原因である。そこで、本研究では、電解質水溶液と内部構造の改良により、不動態析出抑制を目指した Mg 空気電池の高電圧化と長寿命化を研究目的とした。

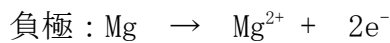
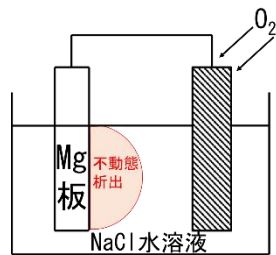


図1 Mg 空気電池の構造<sup>1)</sup>

## 2. 方法

### (1) 電解質水溶液の改良による高電圧化

濱野らが開発した「ティーバッグモデル」を参考に、図2の電池を製作した。<sup>3)</sup> 活性炭は市販のヤシ殻活性炭を摩砕してふるいにかけて粒子径 (1 mm~3 mm) を揃えたヤシ殻の顆粒状活性炭を使用した。電解質水溶液は、pH を 8~10 に調製した  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  系緩衝溶液 10 mL と所定の濃度に調製した EDTA・2Na 塩とクエン酸・3Na 塩水溶液 5 mL の混合溶液をそれぞれろ紙に染み込ませ、 $\text{Mg}^{2+}$  のキレート化を試みた。また、電池の性能評価は、図2の電池を図3の回路につなぎ、抵抗値: 30  $\Omega$  のときの端子電圧を 10 分ごとに 60 分間測定した。次に、可変抵抗器で抵抗を変えながら電流と端子電圧を 10 分ごとに 60 分間測定して内部抵抗を求めた。

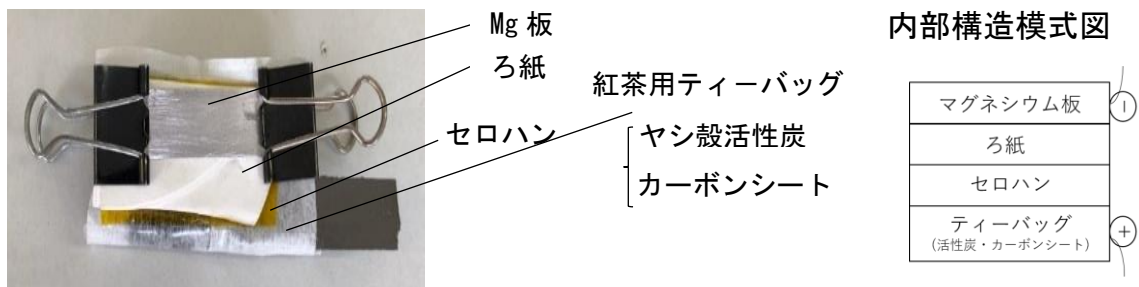


図2 制作した電池「ティーバッグモデル」と構造模式図

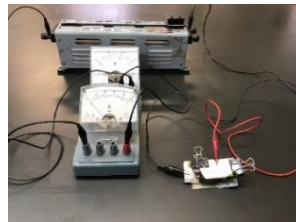
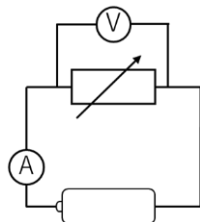


図3 電池の電圧測定 (回路図と実際の実験装置)

## (2) 内部構造の改良による長寿命化

「ティーバッグモデル」の問題点を踏まえ、図4の「Rice Scoop Standモデル」(以下、RSSモデル)を考案した。この電池は、「ティーバッグモデル」にプラスチック製のしゃもじスタンドとろ紙を1枚追加した単純な改良である。この構造により、 $Mg^{2+}$ のキレート化が持続的に可能になる。この「RSSモデル」と従来法「ティーバッグモデル」の2つの電池を用いて、10分毎に180分間電圧と電流を測定した。その後、消費電力 $P$  [mW] = 電流 $I$  [mA] × 電圧 $V$  [V] の時間推移から、注液後3時間の電力量をスマートフォンを20回充電できる市販品MgBOX slimと比較した。<sup>4)</sup>



図4 「RSSモデル」とその構造模式図

## 3. 結果

### (1) 先行研究の問題点

0.10 mol/Lの $NH_4Cl$ 水溶液の条件では不動態が多く析出した。<sup>5)</sup> (以降、従来法と呼ぶ)そこで、キレート剤のEDTAやクエン酸を用いて、図5の $Mg^{2+}$ キレート化による不動態析出抑制を試みた。

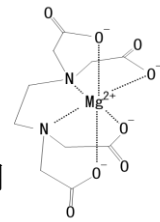


図5  $Mg^{2+}$ -EDTA

### (2) 電解質水溶液の改良による高電圧化

まず、0.010 mol/LのEDTAを用いた条件においてpHが及ぼす影響を図6に示す。pHが9で最も高電圧を維持し、従来法よりもはるかに高い電圧を示した。pHが高すぎる場合は塩基性に偏ったことで、低すぎる場合はキレート錯体の安定度定数が低くなったことで電圧が低下しやすいと考えられる。<sup>6)</sup> また、pHを9に固定したときの濃度の影響を図7に示す。0.030 mol/Lのとき最も高電圧を維持した。濃度が低すぎる場合はキレート剤が少なく、多すぎる場合は安定度定数が低くなるため電圧が低下したと考えられる。<sup>6)</sup> クエン酸も同様に検討すると、pH8の緩衝液を用いて1.0 mol/Lのときが最も高電圧を維持していた。

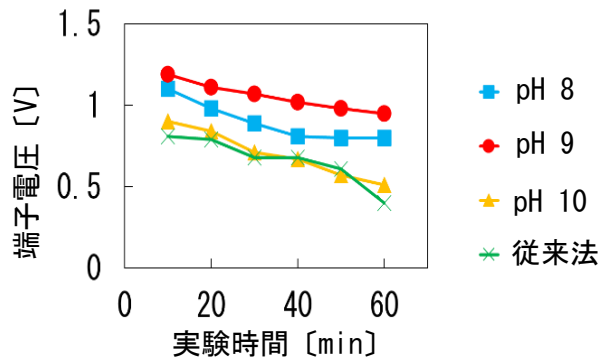


図6 pHの影響(EDTA)

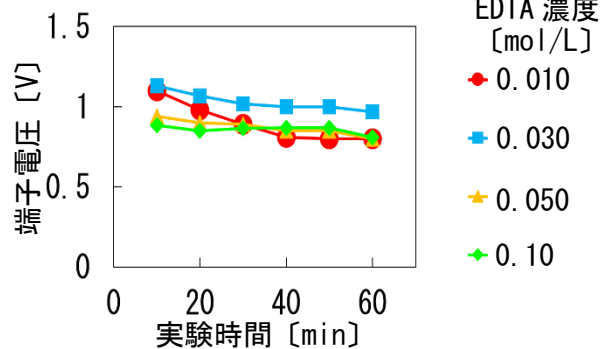


図7 EDTA濃度の影響(pH 9)

60 分放電後の Mg 板表面の観察と内部抵抗を図 8 に示す。以上のように、キレート剤を用いることで不動態析出が抑制され、内部抵抗が従来法の約 14% まで低減できることを明らかにした。

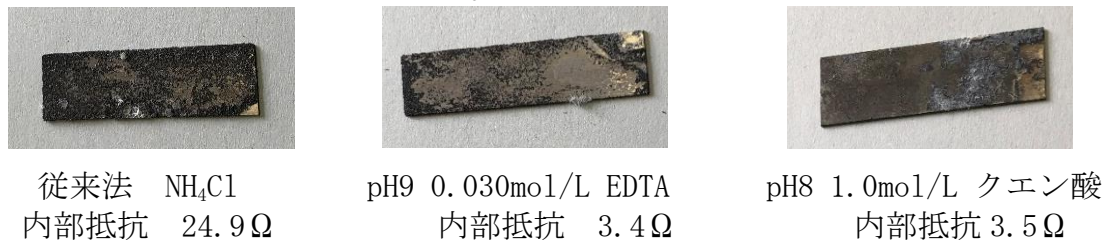


図 8 Mg 板表面の様子と各条件の内部抵抗

## (2) 内部構造の改良による長寿命化

注液後 3 時間の消費電力の推移を図 9、Mg 板 1cm<sup>2</sup> 当たりの電力量 [mWh/cm<sup>2</sup>-Mg 板] を表 1 に示す。このように、内部構造の改良によりキレート剤の持続的な供給が可能となり、高い消費電力を維持できることを明らかにした。また、注液後 3 時間では、市販品 MgBox Slim に比べて EDTA では 4.4 倍、クエン酸では 3.2 倍の電力量を示すことを明らかにした。

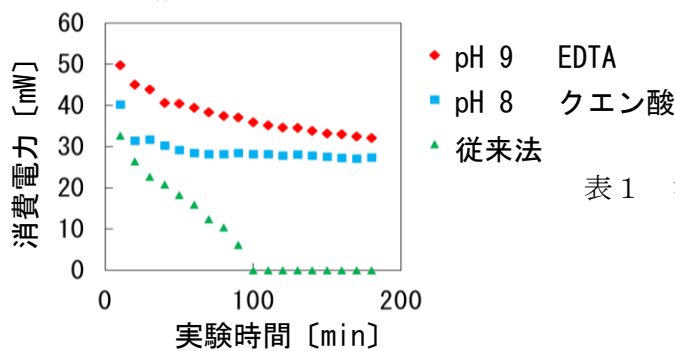


表 1 注液後 3 時間の電力量 [mWh/cm<sup>2</sup>-Mg 板]

EDTA	20.3
クエン酸	14.7
市販品(平均)	4.6

図 9 消費電力の推移 (RSS モデル)

## 4. まとめ・今後の課題

EDTA・2Na 塩やクエン酸・3Na 塩を用いた Mg<sup>2+</sup> のキレート化により不動態 Mg(OH)<sub>2</sub> 析出が抑制され、従来法の約 14% まで内部抵抗を抑えて高電圧を維持できることを見出した。また、RSS モデル開発により持続的なキレート化が可能となり、注液後 3 時間の電力量について Mg 板 1cm<sup>2</sup> 当たりで市販品と比較すると、最大 4.4 倍を示した。

今後の課題は、市販品のように 5 日以上放電できる電池の開発に向けて、非水系溶媒を利用した Mg と H<sub>2</sub>O の副反応の抑制に取り組み、さらに長寿命化を目指したい。

## 5. 参考文献

- 古河電池 製品情報「MgBOX(マグボックス)」(最終閲覧日: 2021 年 7 月 29 日)  
<https://corp.furukawadenchi.co.jp/ja/products/mgbox/mgbox.html>
- 佐藤義久(2014) 金属空気電池の実用化に関する研究 大同大学紀要 第 50 巻 p. 115~119
- 濱野柊歩 第 61 回日本学生科学賞作品(2017) 新型 Mg 空気電池の開発
- 古河電池 製品情報「MgBOX slim」(最終閲覧日: 2021 年 7 月 29 日)  
<https://corp.furukawadenchi.co.jp/ja/products/mgbox/mgboxslim.html>
- 東京理科大学 I 部化学研究部(2016) マグネシウム空気電池における電解液の検討
- 村上雅彦(2015)キレート滴定法—各種金属イオンへの適応のための基礎・条件・応用— 化学と教育, 63, 5, p246-251