



筑波大学

朝永振一郎記念

## 第15回「科学の芽」賞 応募用紙

受付番号 : GH0071

応募部門 : 高校生部門

応募区分 : 団体応募

題名 : マグネシウム空気電池の高電圧化と長寿命化

学校名 : 愛媛県 愛媛県立西条高等学校

学年 : 2年生

代表者名 : 谷崎信也

※ 個人情報保護のため、入力された項目から抜粋して出力しています。



## 1. 背景・目的

現在、さまざまな分野で電池の開発が求められている。私たちが住む愛媛県でも南海トラフ大地震に備えた非常用電源の確保は課題の1つである。例えば、地震による土砂災害で停電が数日間続くななどの被害が想定される。このような状況で安否確認や情報収集を行うには、携帯電話などの充電が必要不可欠である。そこで、近年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、図1のような構造を有しており、負極にマグネシウム板、電解質水溶液にNaCl水溶液などを用いて、以下の反応が進行することが知られている。<sup>1)</sup>

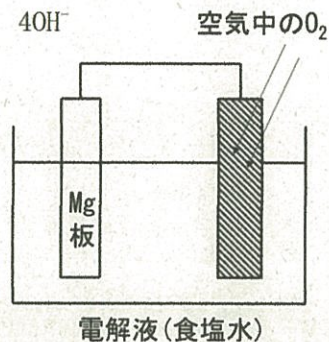
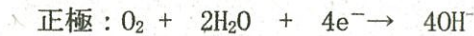
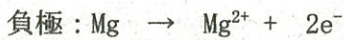


図1 マグネシウム空気電池の構造<sup>1)</sup>

この電池は理論上は2.76Vの高電圧を得ることができ、高い電圧を取り出せることが期待されている。<sup>2)</sup> また、乾電池の規格のように電池の大きさや形状が決まっておらず、Mg板の大きさを変えることで電圧を自在に変えることができる。さらに、この電池は災害が発生した後に注液して用いることができるので、注液するまでは長期間保存できる利点がある。

しかし、この電池には課題がいくつか存在する。例えば、負極の極板表面について、放電時に不動態の $\text{Mg(OH)}_2$ が析出し、長時間放電することが困難である。<sup>2)</sup> そこで、本研究では、これまで研究や教材などで用いられてきたマグネシウム空気電池の問題点について実験を通して把握し、電解質水溶液と正極材に注目してマグネシウム空気電池の高電圧化と長寿命化に取り組んだ。

## 2. 従来法の問題点の検討

### (1) 先行研究を踏まえた電池の構造

まず、濱野らが考案したマグネシウム空気電池の電極の構造として、図2のようなティーバッグモデルがある。<sup>3)</sup> また、この電池の正極材には、銅メッシュからカーボンシートに変更している。そこで、ティーバッグモデルを用いた実験を踏まえて問題点を整理する。

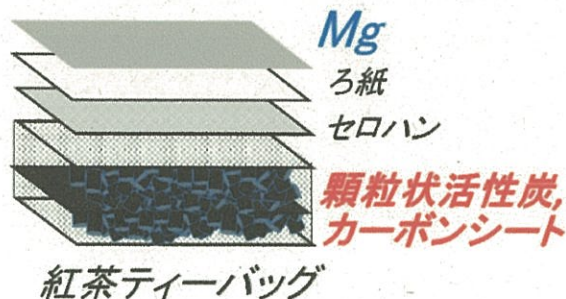
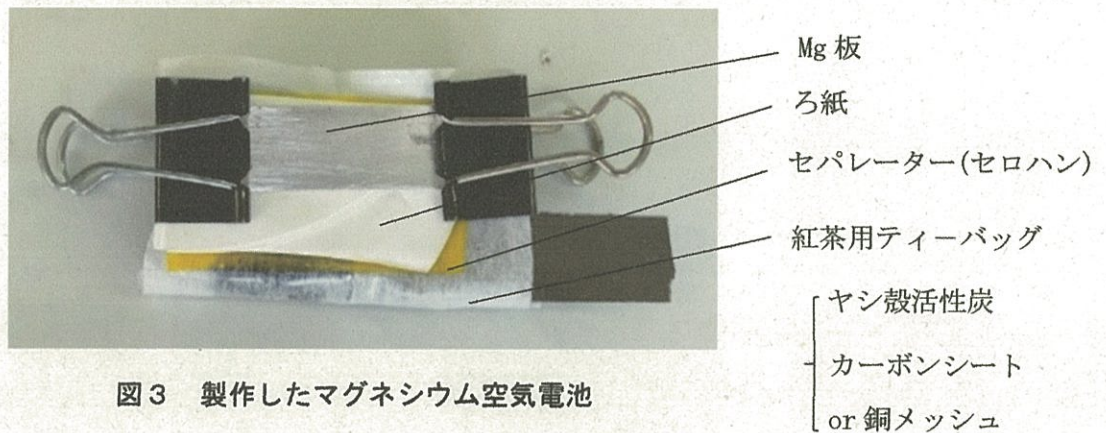


図2 ティーバッグモデルの電池の内部構造<sup>3)</sup>



## (2) 実験方法

図2のティーバッグモデルを参考に、図3の電池を製作した。上から順に、負極のマグネシウム板(15mm×45mm)、電解質水溶液をしみ込ませたろ紙、正極と負極を分離させるセパレーターとしてセロハン、活性炭と正極材として銅メッシュまたはカーボンシートを搭載した紅茶用ティーバッグを用いた。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を揃えた粒子径(1mm~3mm)のヤシ殻の顆粒状活性炭を使用した。電解質水溶液は、先行研究を参考に、0.10mol/LのNaCl水溶液15mLと0.10mol/LのNH<sub>4</sub>Cl水溶液15mLを用いた。<sup>4)</sup>電池の電圧測定は、電極に端子をつないで、図3の状態のまま端子をつないで電圧を測定した。



## (3) 電池の性能評価

図3の電池を図4の回路のようにつなぎ、抵抗値:30Ωのときの端子電圧を10分ごとに60分間測定した。また、可変抵抗器で抵抗を変えながら電流と電圧を10分ごとに60分間測定して内部抵抗を求めた。性能評価は、端子電圧の時間推移の測定と内部抵抗から行った。

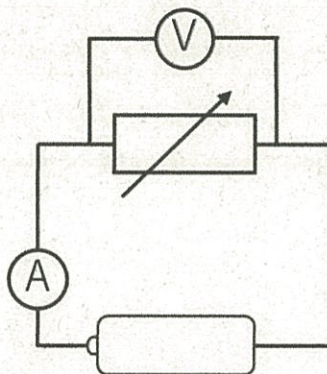


図4 電池の性能測定

## (4) 実験結果

図5に電圧の推移を示す。正極に銅メッシュを用いたものとカーボンシートを用いたものを比較すると、銅メッシュを用いた場合は電圧が急激に低下した。また、図6に放電後の銅メッシュの写真を示す。このように、銅メッシュを用いた場合は劣化する材質であることが分かる。それに対して、カーボンシートを用いると、先行研究と同様に高い電圧を示していた。また、放電60分後のMg板の表面を観察すると、いずれの条件でも表面が黒ずんだ不動態が図7のように多く析出していることが分かる。以上から、先行研究と同様に、正極材にカーボンシート、電解質水溶液にNH<sub>4</sub>Cl水溶液を用いた電池が高い電圧を示すが、Mg板表面上に不動態が多く析出していた。以降、電解質水溶液としてNH<sub>4</sub>Cl水溶液、正極の集電材としてカーボンシートを用いた条件を従来法と呼ぶ。



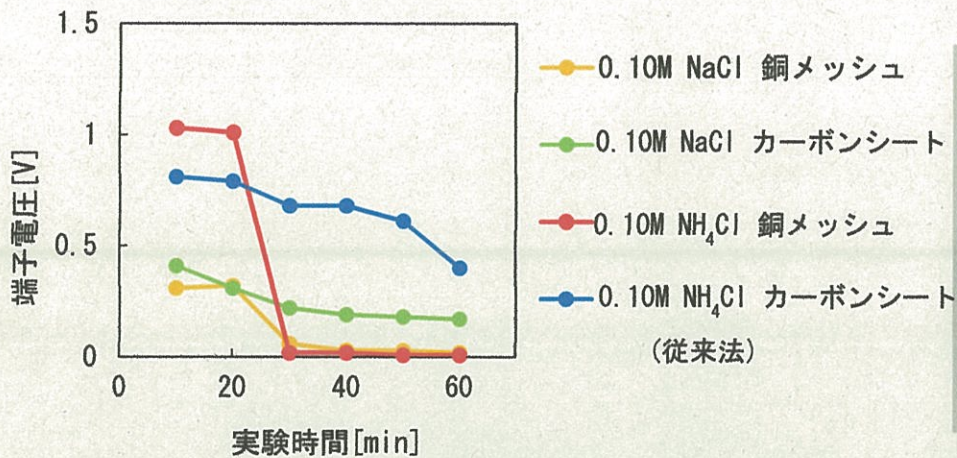


図5 電圧の推移 (従来法)

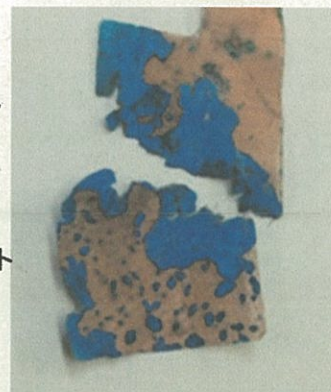


図6 放電後の銅メッシュ

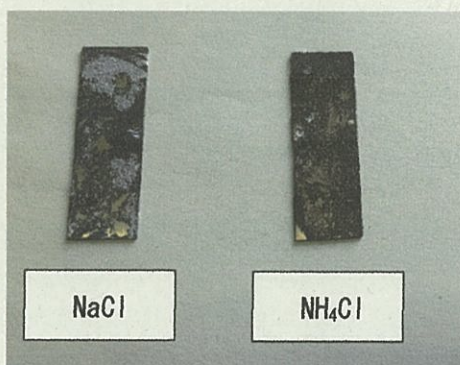


図7 Mg板表面の観察 (NaCl と NH<sub>4</sub>Cl)

### (5) 従来法の問題点整理

最も端子電圧が高かった NH<sub>4</sub>Cl の水溶液を用いた従来法の問題は、電解質水溶液の pH である。電池の負極にマグネシウム板を用いていることを考えると、電解質水溶液の pH が酸性の場合は自己放電が生じて Mg そのものが水溶液中の H<sup>+</sup> と反応する。つまり、電解質水溶液が中性または塩基性であることが求められる。しかし、NaCl 水溶液を用いた場合は高い電圧が取り出せていない。これらのことから、pH 7 以上で高電圧を取り出せる電解質水溶液が条件を見つけ出す必要がある。また、不動態 Mg(OH)<sub>2</sub> の析出も大きな課題の 1 つである。濱野らは、マグネシウム板の合金を作ることで、不動態析出の抑制に取り組み、CaO や Al を添加することで高電圧を維持できることを明らかにしていた。<sup>3)</sup> Mg 合金の製作は実験を行う上で発火のリスクが高いため、電解質水溶液や電池内部構造の改良により安全に不動態を抑制できる代替の方法を確立したい。

これらの点を踏まえ、本研究では電解質水溶液と電池内部構造の改良に取り組み、高電圧を長時間維持できる電池を製作することを目指した。

## 2. 従来法の問題点の検討

### (1) 先行研究を踏まえた電池の構造

まず、電解質水溶液の Cl<sup>-</sup> の効果に注目する。マグネシウム空気電池の多くは、電解質水溶液として Cl<sup>-</sup> を含む電解質水溶液が用いられた研究が多く行われている。<sup>4)</sup> そこで、Cl<sup>-</sup> の影響を確認するために、pH が中性の 7、塩基性の 10 になる緩衝溶液を用いて、Cl<sup>-</sup> の濃度が電圧に与える影響を検討した。また、不動態 Mg(OH)<sub>2</sub> の析出抑制と自己放電を防ぐため、Mg<sup>2+</sup> と EDTA のキレート錯体に



注目した。Mg<sup>2+</sup>はエチレンジアミン四酢酸(以下、EDTA)と図8のようなキレート錯体を生成することで知られている。<sup>5)</sup> また、このMg<sup>2+</sup>のキレート滴定では、pH 10のNH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl緩衝溶液が用いられる。<sup>6)</sup> そこで、pHを10に調製したNH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl緩衝溶液を用いてMg<sup>2+</sup>をキレート化することで、不動態析出の抑制を狙った。同様に、多価のカルボン酸として身近なクエン酸も同様にキレート錯体を形成することが知られている。<sup>7)</sup> 本研究では、これらのキレート錯体を合成する化合物を電解質水溶液に加えることで、不動態の析出が抑制され、内部抵抗を低減することを狙いとした。

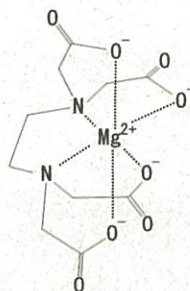


図8 Mg<sup>2+</sup>-EDTAのキレート<sup>5)</sup>

## (2) 実験方法

2. (2) で用いた実験方法を用いて、以下の表1の電解質水溶液を用いて電圧を測定した。

また、0.10mol/LのEDTAとクエン酸三ナトリウム塩の水溶液のpHをpHメーター(セムコーポレーション PC5 ペン型)で測定した。

表1 電解質水溶液の調製一覧

検討条件	pH	緩衝溶液	NaCl	EDTA or クエン酸 Na
Cl <sup>-</sup> の影響(中性)	7	0.1M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 混合溶液 NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 10mL (リン酸系緩衝液)	0.1M~1.3M 5mL	
Cl <sup>-</sup> の影響(塩基性)	10	0.1M~1.3M NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl 混合溶液 10mL (アンモニア系緩衝液)	(緩衝液にCl <sup>-</sup> が含まれる)	
EDTAの濃度の影響(pH 10)	10	0.1M~1.3M NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl 混合溶液 10mL		0.01M~0.25M EDTA(EDTA二ナトリウム塩) 5mL
クエン酸三ナトリウム塩の濃度の影響(pH 10)	10	0.1M~1.3M NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl 混合溶液 10mL		0.01M~1.0M クエン酸三ナトリウム塩 5mL

EDTA二ナトリウム塩…分子式: C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O クエン酸三ナトリウム塩…分子式: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O

## (3) 実験結果と考察 1 Cl<sup>-</sup>の影響(中性)

pHを7に保ち、NaClを徐々に加えたときの電圧の変化を図9に示す。このように、リン酸系緩衝液だけのときは電圧も0.3V程度と低いことが分かる。しかし、Cl<sup>-</sup>が水溶液中に存在することで電圧が向上していることが確認できる。また、Cl<sup>-</sup>の濃度を徐々に高くすると、1.0mol/LのNaCl水溶液を加えたときが最も電圧が高く、1.3mol/Lの条件の方がやや低い電圧を示している。これは、負極で生じるMgの酸化反応をCl<sup>-</sup>が触媒的に促進していると考えられる。海水中で金属の腐食が速いことは広く知られているが、この反応系でも同様の現象が生じていると思われる。



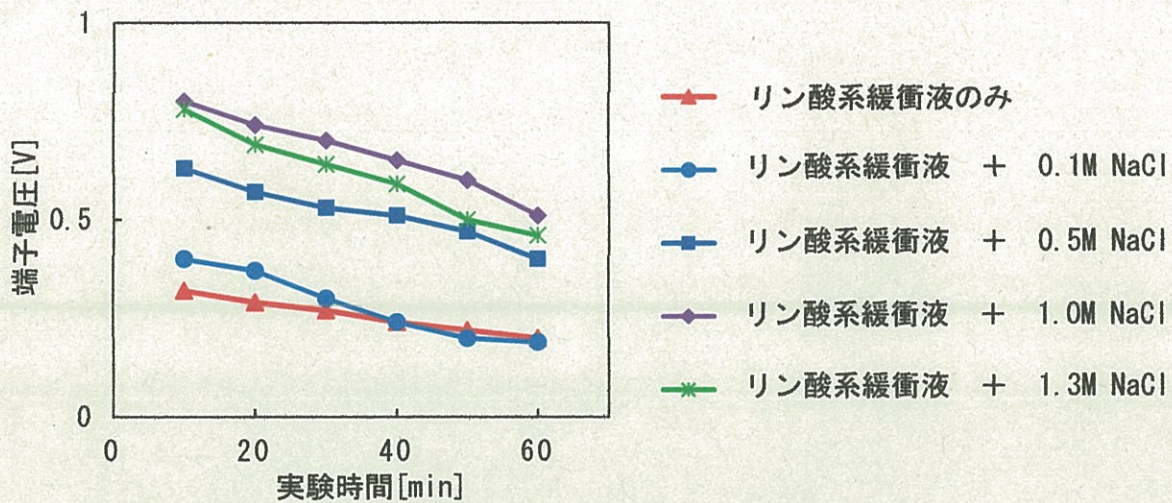


図9 pH 7におけるCl<sup>-</sup>の影響

#### (4) 実験結果と考察2 Cl<sup>-</sup>の影響(塩基性)

pHを10に保ち、緩衝液中のCl<sup>-</sup>の濃度を変化させたときの電圧の推移を図10に示す。リン酸系緩衝液と同様にCl<sup>-</sup>の濃度が高くなるほど電圧が高い傾向がある。これは、リン酸系緩衝液と同様にCl<sup>-</sup>がMgの酸化反応の触媒作用を果たしていると考えられる。しかし、0.1mol/Lと0.5mol/Lの低濃度では、リン酸系緩衝液のときより電圧が高い。これは、pHによってMg酸化反応の反応速度が異なるためであると考えられる。pHが10のときはCl<sup>-</sup>が低濃度でもMgの酸化反応の反応速度が速い一方、pHが7のときは反応がそれほど進行しないと思われる。

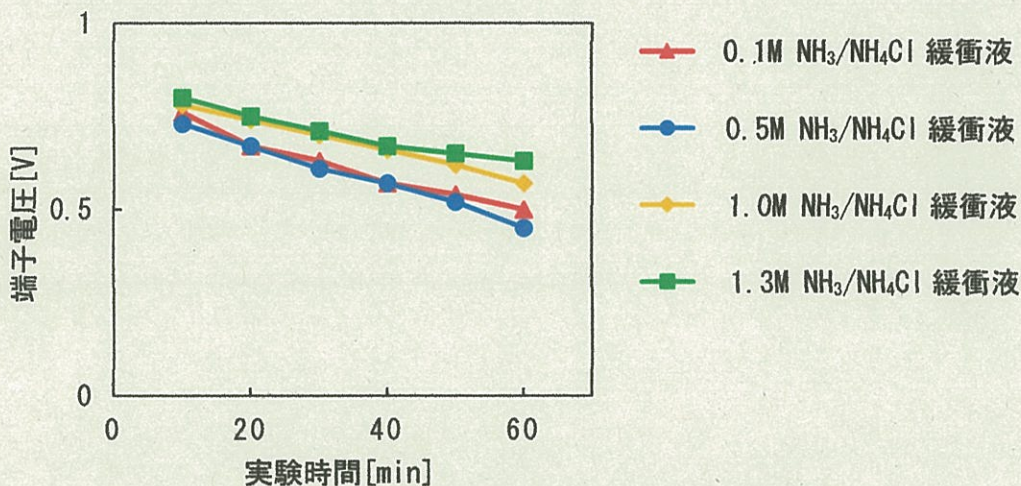


図10 pH 10におけるCl<sup>-</sup>の影響

#### (5) 実験結果と考察3 EDTAの濃度の影響

EDTAを用いた水溶液の場合の電圧の推移を図11に示す。pHが10の緩衝溶液と0.030mol/L EDTA混合水溶液を用いると、従来法よりも高い電圧を示した。また、1.3mol/Lアンモニア系緩衝液のときのみの条件に比べて、0.2V程度電圧が高くなっている。また、それぞれの60分後の内部抵抗を表2のように比較すると、従来法に比べて内部抵抗を10.9Ωまで抑制されていた。これらのことから、放電後に負極付近に生成するMg<sup>2+</sup>がEDTAとキレート化し、Mg(OH)<sub>2</sub>の不動態の生成が抑制されたと推察される。

ここで、0.030mol/Lのときの放電60分後のMg板表面の写真を図12に示す。EDTAを用いた場合でもやや黒い物質が析出しているが、明らかに従来法と比べて析出が抑制されている。この条件で



も不動態が析出しているのは、塩基性水溶液中の  $\text{OH}^-$  と  $\text{Mg}^{2+}$  が反応しているためであると考えられる。EDTA で  $\text{Mg}^{2+}$  をキレート化するためには pH 10 の緩衝液が必要であるが、塩基性水溶液であるために  $\text{OH}^-$  が多く存在している。この点に関しては、電圧の推移と Mg 板表面の観察結果をもとに、高電圧化の条件を慎重に決める必要がある。

その一方で、0.010mol/L の濃度の低い条件では電圧が全体的に低い。これは、EDTA が少なく、キレート化が十分促進されていないと考えられる。また、濃度の高い 0.25mol/L の条件では、EDTA が酸の水溶液の役割を果たし、pH が 10 以下になりキレート錯体が安定する pH を十分保てなかったためであると思われる。<sup>6)</sup> 以上から、電解質水溶液に 0.030mol/L の EDTA を用いることで内部抵抗を 10.9Ω まで抑制し、高電圧を維持できることを明らかにした。

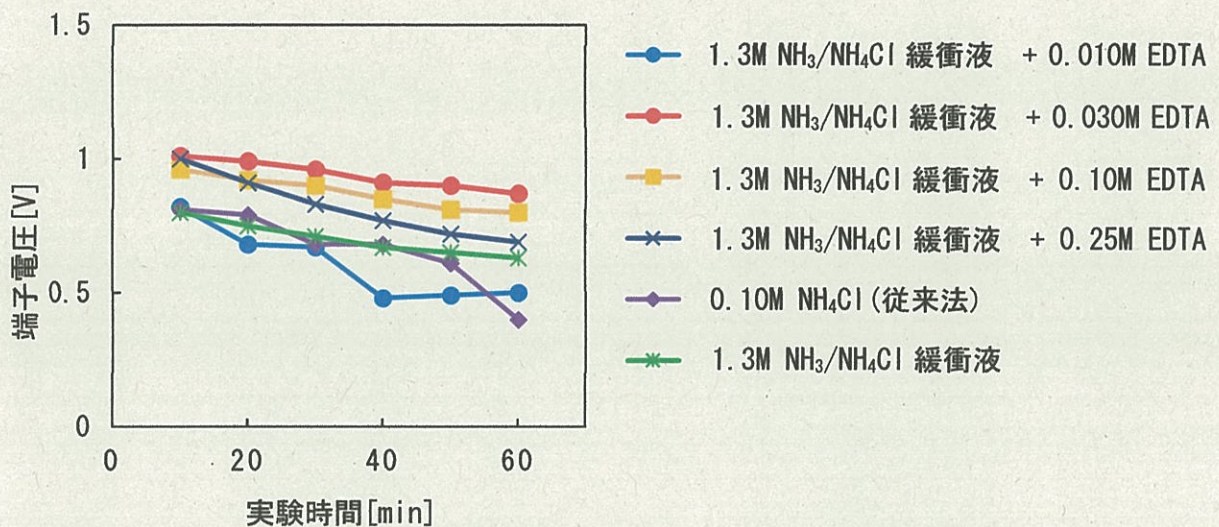


図 11 電圧の推移 (EDTA の効果)

表 2 内部抵抗の比較 (EDTA の効果)

実験条件	内部抵抗 [Ω]
従来法	24.9
0.030mol/L EDTA	10.9



図 12 Mg 板表面の様子 (0.030M EDTA)

#### (6) 実験結果と考察 4 クエン酸三ナトリウム塩の水溶液濃度の影響

クエン酸三ナトリウム塩を用いた水溶液の場合の電圧の推移を図 13 に示す。この条件でも、従来法に比べて明らかに電圧が高くなり、1.0mol/L のときが最も電圧が高くなることが示された。EDTA と同様にキレート化が進行したことが大きな要因であると思われる。また、図 14 に Mg 板表面の写真を示す。Mg 板表面がこれまでと同様に少し黒ずんでいるものの、不動態の析出が明らかに減少している。以上のように、EDTA のときに比べて、さらに不動態の析出が抑制されていると考えられる。その結果、表 3 のように内部抵抗も抑制されていることが明らかになった。

ここで、多価のカルボン酸である EDTA とクエン酸三ナトリウム塩の条件を比較する。例えば、0.030mol/L の EDTA とクエン酸三ナトリウム塩水溶液のときは EDTA の方が高電圧を示している。このことから、EDTA の方がキレート錯体を形成しやすく、錯体安定度数が大きい可能性が高い。この結果を踏まえると、同濃度では EDTA の方が不動態の析出を抑制しやすいと考えられる。しかし、EDTA の場合は 0.030mol/L のときに高電圧を維持していたが、その前後の濃度では電圧がや



や低かった。それに対して、クエン酸三ナトリウム塩は濃度を高めるほど高電圧を維持していた。この違いは、使用した多価のカルボン酸 Na 塩中の Na の組成が影響していると思われる。今回用いた EDTA はキレート滴定で頻繁に用いられる EDTA 二ナトリウム塩であり、0.10mol/L のときの水溶液の pH は 4.43 であった。さらに、残り 2 つのカルボキシ基上の H がキレート錯体形成時に  $H^+$  として放出される。その結果、pH がさらに低下すると考えられる。緩衝溶液で pH の変化は少なくなっているが、錯体安定定数は pH に大きく依存するため、キレート化が十分促進されなくなっている可能性が高い。<sup>8)</sup> 一方、クエン酸三ナトリウム塩のときは EDTA に比べて錯体形成能力が劣るものの、0.10mol/L のときのクエン酸三ナトリウム塩水溶液の pH は 8.61 であり、カルボキシ基中の H は存在しない。そのため、濃度を極端に高め、高濃度にするほどキレート化を促進できたと考えられる。以上から、1.0mol/L のクエン酸三ナトリウム水溶液の条件で高電圧を維持し内部抵抗を 4.3Ω まで抑制できた。

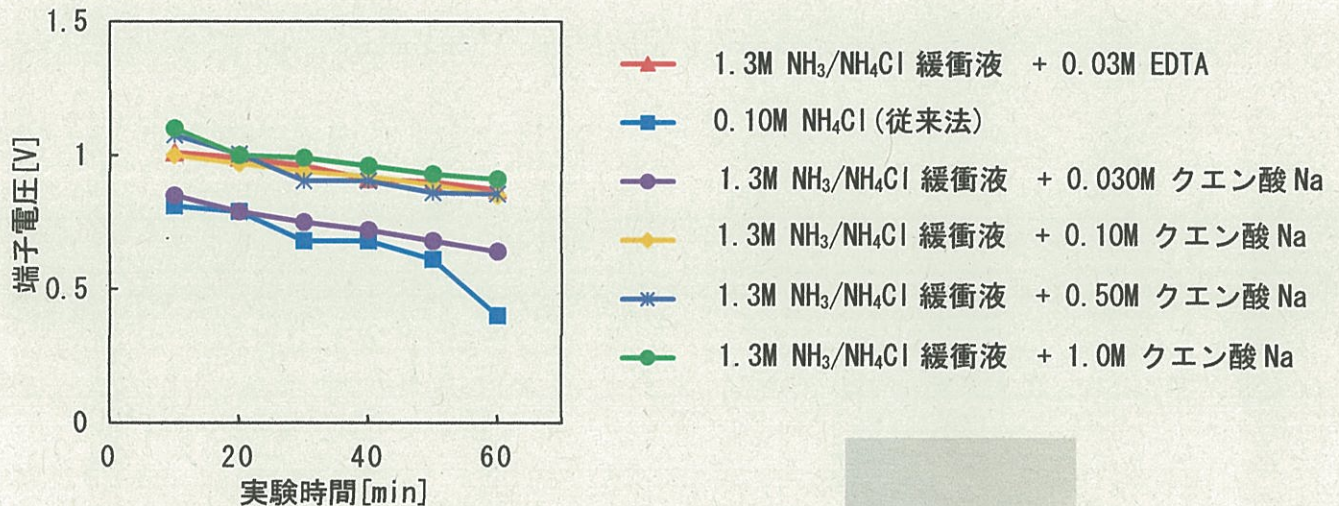


図 13 電圧の推移(クエン酸三ナトリウム塩の効果)

表 3 内部抵抗の比較(クエン酸三ナトリウム塩の効果)

実験条件	内部抵抗[Ω]
従来法	24.9
1.0mol/L クエン酸 Na	4.3

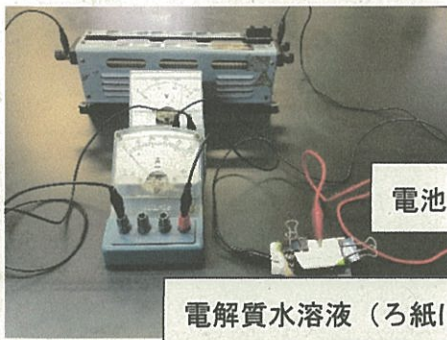


図 14 Mg 板表面の様子(1.0M クエン酸三ナトリウム)

## 6. 電池の内部構造の改良

これまでは、図 15 のように電池を横に寝かせた状態で電極に端子をつないでろ紙に電解質水溶液をしみこませるだけで電圧を測定していた。この電池をティーバッグ横型と呼ぶこととする。しかし、電解質水溶液の供給の観点からは、ろ紙に電解質水溶液をしみ込ませるだけではなく、ろ紙を用いて電解質水溶液を吸い上げるタイプの方が電解質水溶液を持続的に供給しやすく、長時間キレート化される可能性が高い。そこで、ティーバッグモデルを参考に、図 16 のように内部構造を変え、電池を縦にして電解質水溶液をろ紙で吸い上げる電池を製作した。1 つは、セパレーター(セロハン)を取り除いてろ紙 1 枚で電極をはさむ「シングル縦型」、もう 1 つは、セパレーター(セロハン)を組み込んでろ紙 2 枚で挟んだ「ダブル縦型」と呼ぶこととする。この 3 つの電池について、これまで検討した電解質水溶液と市販のヤシ殻活性炭を用いて、これまでと同様に電流・電圧を 90 分または 180 分測定して消費電力の推移を求めた。

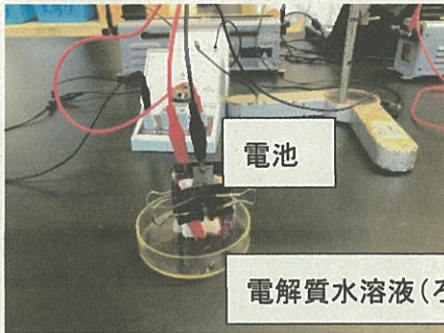
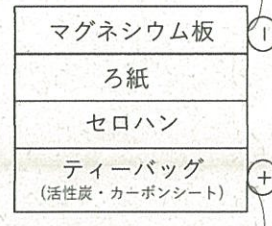




電解質水溶液（ろ紙に染み込ませるだけ）

図 15 ティーバッグモデル横型

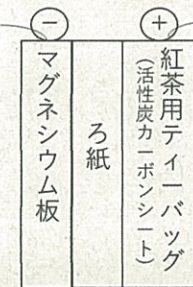
電池の内部構造



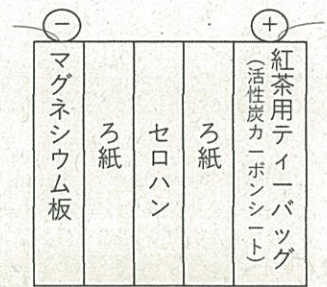
電解質水溶液（ろ紙で吸い上げ）

図 16 シングル縦型・ダブル縦型

電池の内部構造



シングル縦型



ダブル縦型

(1) ティーバッグモデル横型における消費電力の比較

図 17 に電解質水溶液ごとの 90 分間の消費電力の推移を示す。ティーバッグモデル横型で EDTA やクエン酸三ナトリウム水溶液を用いた場合、従来法に比べてかなり消費電力が高い状態を維持していることが読み取れる。特に、1.0mol/L のクエン酸三ナトリウム水溶液では 30mW 以上を常に推移し、EDTA の条件より高い消費電力になっている。以上から、本研究で検討した EDTA やクエン酸三ナトリウムを用いた  $Mg^{2+}$ キレート化によって長寿命化できることを示した。

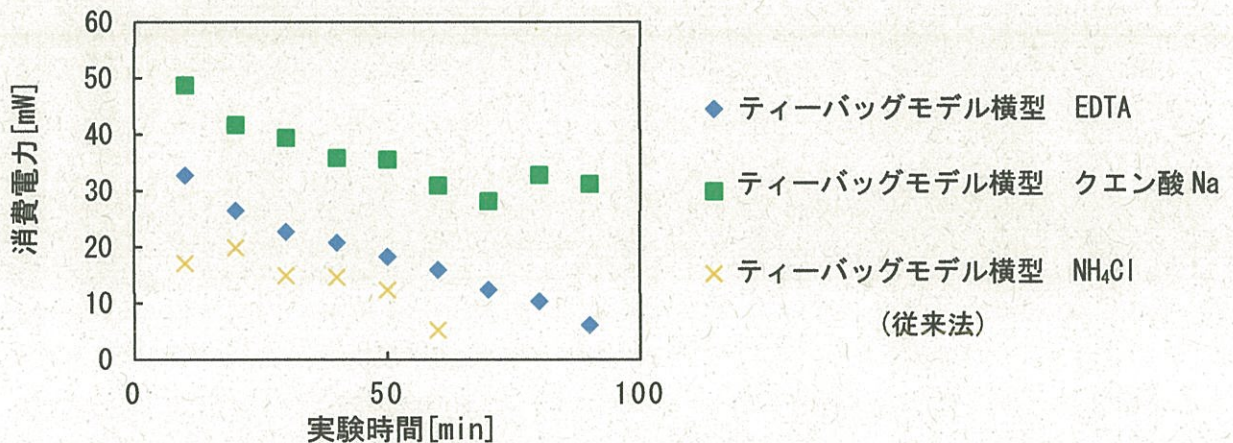


図 17 消費電力の推移（ティーバッグモデル横型）

(2) EDTA を用いた内部構造ごとの消費電力の比較

90 分間の消費電力の実験結果を図 18 に示す。EDTA を用いたとき、ティーバッグモデル横型では徐々に消費電力が低下していたが、縦型の条件は 2 つともある程度の消費電力を維持していることが明らかになった。つまり、ろ紙で電解質水溶液を染み込ませて徐々に吸い上げることで長時間キレート化が促進されていると考えられる。また、シングル縦型は徐々に電圧が低下している影響で



消費電力が低下しているのに対して、ダブル縦型はほぼ一定の消費電力を示している。これは、セパレーターが電気的中性条件を保つ役割を果たして電圧が一定に保つことができていると考えられる。なお、縦型のいずれの条件でも 20 分以降は 30mW を下回る消費電力であることが分かる。この結果を踏まえて、クエン酸三ナトリウム塩の条件と比較する。

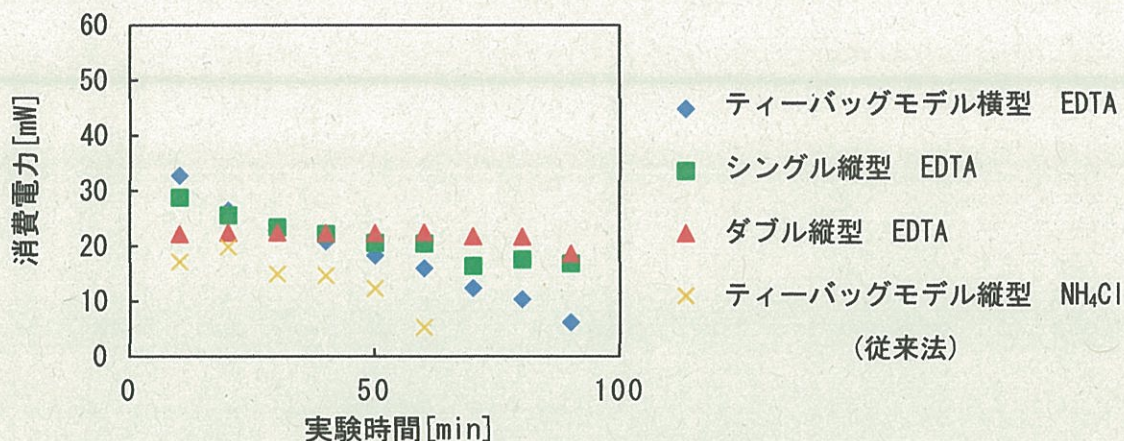


図 18 EDTA を用いた電池の構造による消費電力の比較

### (3) クエン酸三ナトリウム塩を用いた内部構造ごとの消費電力の比較

180 分間の消費電力の実験結果を図 19 に示す。クエン酸三ナトリウム塩の条件はこれまでで最も消費電力が高かったため、実験時間を 90 分から 180 分に延長して消費電力の推移を確認した。まず、EDTA よりも全体的に高い消費電力で推移し、ダブル縦型は 30mW 以上を少なくとも 3 時間以上維持できることを明らかにした。また、ティーバッグモデル横型の条件では、100 分以降電圧が一定ではない。これは、不動態が徐々に析出し、はがれるなどの物理的作用で上下しているものと考えられる。3 時間以上は使えないことを意味する。しかし、シングル縦型およびダブル縦型にすると消費電力が比較的安定している。また、シングル縦型ははじめの消費電力が高いが、徐々に電圧が低下している。一方、ダブル縦型はそれほど低下することなく 30mW 以上を常に維持している。セパレーターが本来の電気的中性条件を果たしている可能性が高い。以上から、ダブル縦型の電池の構造は、電解質水溶液を吸い上げることで長時間キレート錯体の形成を促進し、従来法を上回る長寿命の電池を開発できることが期待できる。

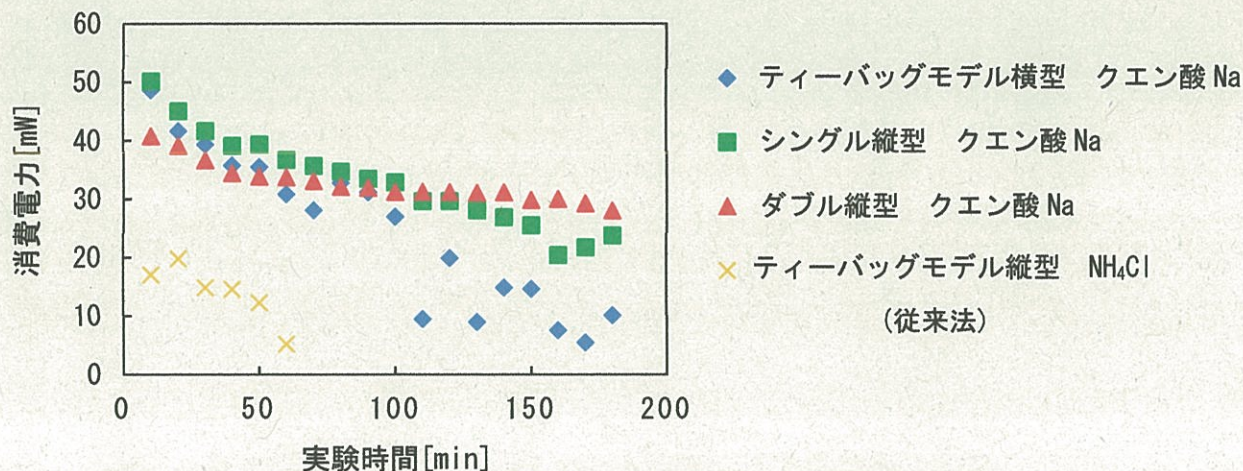


図 19 クエン酸三ナトリウムを用いた電池の構造による消費電力の比較



## 7. 結論

本研究では、マグネシウム空気電池の従来法の問題点である不動態の析出抑制を目標に、電解質水溶液と電池の内部構造に注目した高電圧化と長寿命化に取り組んだ。その結果、pH を 10 に調製した 1.3mol/L  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  緩衝液と 0.030mol/L EDTA 水溶液の混合溶液を電解質水溶液として用いたティーバッグモデルでは、従来法では 24.9 $\Omega$  だった内部抵抗を 10.9 $\Omega$  まで抑制することができた。また、1.0mol/L クエン酸三ナトリウム塩水溶液を用いた場合は 4.3 $\Omega$  まで抑制できることを明らかにした。これらは、 $\text{Mg}^{2+}$  とのキレート錯体が生成することで、不動態の析出をある程度抑制しているものと考えられる。

また、電池の長寿命化の検討について、ティーバッグモデルの内部構造を改良したダブル縦型で 1.0mol/L クエン酸三ナトリウム塩水溶液を用いると、長時間キレート化が促進され、30mW 以上の消費電力を少なくとも 3 時間維持できる電池が製作できた。この方法は、従来法に比べて高電圧かつ長寿命である電池であることを明らかにした。

## 8. 今後の課題

EDTA について、今回はキレート滴定の着想から EDTA 二ナトリウム塩を用いたため、高電圧を維持する濃度が 0.030mol/L までしか高められなかったと考えられる。もし濃度を高めることができれば、1.0mol/L のクエン酸三ナトリウム塩の条件より高電圧を示す可能性が高い。そこで、EDTA 四ナトリウム塩を用いて同様の実験を行いたい。また、電池の構造については縦ダブル型をさらに改良して高電圧・長寿命化を図ることができると思われる。電池の構造についてもさらに探究したい。

## 9. 参考文献

- 1) 古河電池 製品情報「MgBOX(マグボックス)」(最終閲覧日:2020年9月1日)  
<https://corp.furukawadenchi.co.jp/ja/products/mgbox/mgbox.html>
- 2) 佐藤義久(2014) 金属空気電池の実用化に関する研究. p115-p119
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 実教出版編集部(2019) サイエンスビューー p184
- 6) 東京南江堂京都(1960) キレート滴定法 p275
- 7) 安江任、小澤聡、荒井康夫(1985). 水溶液中のカルシウムとマグネシウムに対する各種錯化剤のイオン封鎖能の測定. 日本化学会誌, (6), pp. 767-770.
- 8) 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