

スポットライト

～第8回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

マグネシウム2次電池の実用化に向けたイオン拡散に関する研究

兵庫県立宝塚北高等学校 化学部

上田悠人 金古雄大
山脇佳奈 大庭颯来

1. はじめに

現在広く利用されているリチウムイオン電池には、リチウム、コバルト、ニッケルといったレアメタルが多く使用されており、これらのレアメタルの省資源化が望まれている。そこでリチウムに比べて地球上に豊富に存在するマグネシウムを用いた電池に注目した⁽¹⁾⁽²⁾。マグネシウムは2価の陽イオンとなるため、電池として利用した際のエネルギー密度が大きいのが特徴であるが、一方イオンの拡散速度が遅いといった課題があり、その克服に向けて盛んに検討されている⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。そこで、我々もこの課題について考察すべく、電解液と電極板に分けて検討していくこととし、今回は電解液の性能評価に向けて、まずマグネシウム1次電池の電荷移動の速度について考察することとした。

この電荷移動については、マグネシウムからマグネシウムイオンを生じる電荷移動と生じたイオンが拡散する電荷移動に影響されるが、正極電解液、負極電解液中のマグネシウムイオンを定量することにより考察しようとした。そして、電池を放電している時の正極、負極での反応は以下の通りであり、

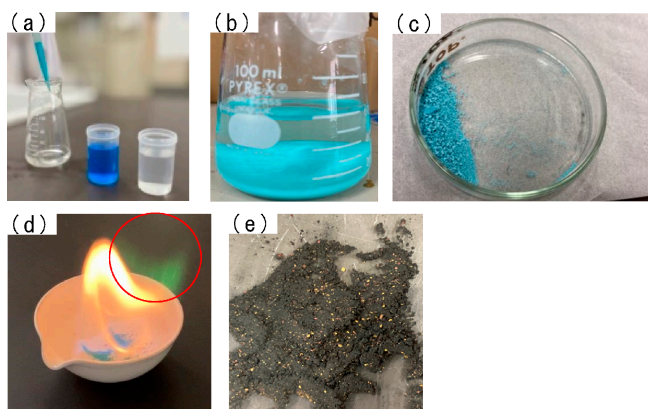
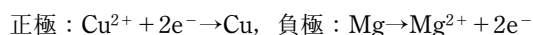


図1 電解液からの沈殿物の生成および観察時の様子。
(a) 硝酸銅(Ⅱ)水溶液と硝酸マグネシウム水溶液の混合溶液の調整、(b) 沈殿Aの生成、(c) 明るい青色固体B、(d) 炎色反応による緑色炎、(e) 粉末C。(オンラインカラー)



Cuと Mg^{2+} の係数が等しいことから、銅(Ⅱ)イオンが単体になる物質と単体のマグネシウムがイオンとなって拡散する物質は等しいと考えられるため、放電により減少した銅(Ⅱ)イオンの量をマグネシウムイオンの拡散量と捉え、各電解液中の銅イオンを定量することで、マグネシウムイオン量を算出できると考えている。そこで本稿ではまず電解液中の銅イオンの定量方法について検討を行ったので報告する。

2. 研究(方法・結果および考察)

【実験1】銅イオン量の測定方法の検討

電解液である硝酸マグネシウム水溶液と硝酸銅(Ⅱ)水溶液に水酸化バリウム水溶液をそれぞれ加えpHによる溶解度の差を利用して銅イオンのみを水酸化銅の沈殿として取り出し、銅イオン量を算出できないか検討した。

まず、両極の電解液として用いる1.00 mol/Lの硝酸銅(Ⅱ)水溶液、1.00 mol/Lの硝酸マグネシウム水溶液を1:1の割合で混合し、そこへ0.100 mol/Lの水酸化バリウム水溶液をpHが7になるまで加えて攪拌すると、青白色の沈殿Aが生成した(図1(a), (b))。次に、この沈殿物を吸引ろ過によりろ別し、自然乾燥することで、明るい青色の固体Bを得た(図1(c))。その後、この青色の固体Bにエタノールを加えて点火すると緑色の炎が見られた。このことより銅の存在を確認した(図1(d))。次に、先行程によって得られた青白色の沈殿Aに炭素粉末を加え加熱した。こうして得られた粉末Cの中には赤褐色の粉末が見られ、還元により生じた銅が含まれることが示唆された(図1(e))。

一方、1.00 mol/Lの硝酸マグネシウム水溶液(pH4)20 mLに0.100 mol/Lの水酸化バリウム水溶液をpHが7になるまで攪拌しながら加え、しばらく放置した。水溶液からは沈殿が生じなかった。

以上の実験結果から、生じた青白色の沈殿Aは水酸化銅(Ⅱ)であり、これにはマグネシウム化合物が含まれないことから、これをろ別、乾燥し質量を測定することで、電解液中の銅イオン量を算出できる可能性を見出した。

【実験2】放電時間による沈殿量の変化

本実験では、正極電解液に1.00 mol/Lの硝酸銅水溶液(pH6)、負極電解液に1.00 mol/Lの硝酸マグネシウム水溶液(pH4)、正極板に短冊状(15×45 mm)の銅板、負極板に短冊状(15×45 mm)のマグネシウム板を使用した。正極電解液を100 mLビーカーに50 mL入れ、セロハンチューブ(直径23.8 mmφ、長さ25 m、平面幅36.9 mm、分画分子量約10000～14000、孔径2.4 nm)を開き、末端を捻りたこ糸で括って作った内側の空間内に10 mL入れて使用した(図2)。

この電池を6つ作製し、それぞれ0分、2分、4分、6分、8分、10分間放電した後、電極をセロハンチューブごと引き上げ、銅板(正極板)に付着した正極電解液とマグネシウム板

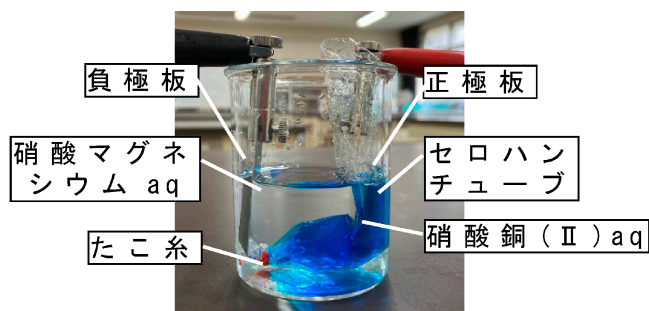


図2 作製したマグネシウム電池。(オンラインカラー)

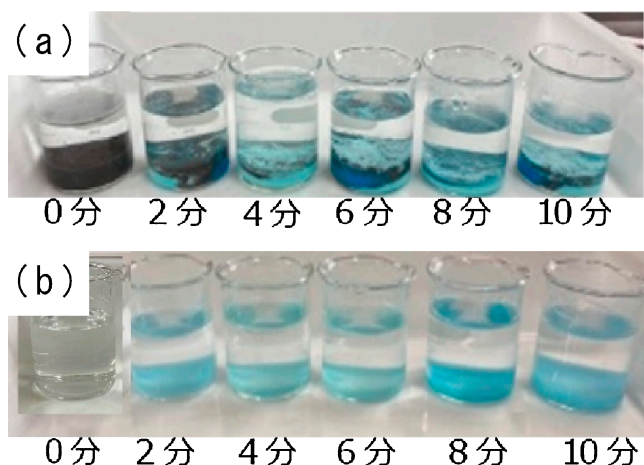


図3 水酸化バリウム水溶液による沈殿の生成。(下部の時間は放電時間), (a) 正極電解液, (b) 負極電解液。(オンラインカラー)

(負極板)に付着した負極電解液を蒸留水で複数回洗い流し、正極、負極ごとにそれぞれ保存した。

次に、放電していない両極電解液(放電0分)及び、先行程で保存した電解液に水酸化バリウム水溶液を加えて攪拌し、静置して沈殿物の生成を待った。ここで、正極電解液の様子を図3(a)、負極電解液の様子を図3(b)に示す。

それぞれの電極の沈殿物を吸引ろ過によりろ別後、静置して自然乾燥させた。そして、デシケーターで十分に乾燥させたのち、質量を測定した。得られた沈殿物の質量を図4に示した。未放電の負極電解液からは沈殿は生じなかった。

正極の電解液から生じた沈殿物の質量は放電とともに減少する傾向が見られ、銅イオンの定量の可能性を見出せた。しかし結果にばらつきが見られることからその精度の向上が課題となった。実験1では沈殿物を乾燥して明るい青色の物質のみを得ていたため、沈殿物はすべて水酸化銅(II)であると考えていたが、実験2では、乾燥した沈殿物の一部に、水酸化銅(II)が脱水して酸化銅(II)になったと考えられる黒色の固体も併せて得られたことがばらつきの要因の一つだと考えている。そして、今回の実験では、これらの沈殿物中の酸化銅(II)の割合が不明なため、沈殿物の質量から銅イオンの物質量を算出することが出来ず、マグネシウムイオン量の算出にも至らなかった。さらに、実験装置によりセロハンチ

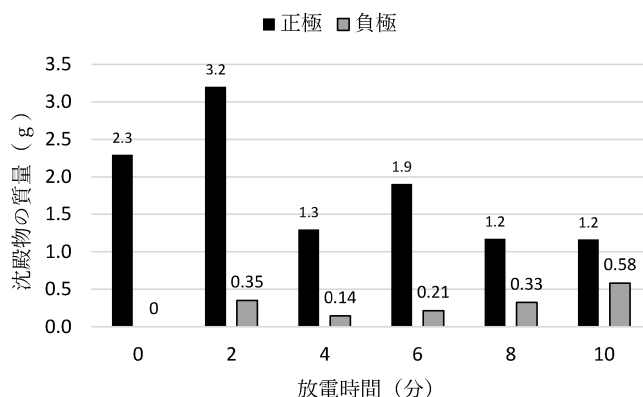


図4 放電時間による沈殿物の質量。

ューブがビーカーの底について折れ曲がっていたことがあったり、セロハンチューブをたこ糸で縛ったことで先端部分にしわが生じていたりし、正極電解液の濃度に部分ごとの差が生じたこと、また放電時間が短かすぎたため、イオン濃度の変化が小さく、測定誤差が結果に与えた影響が大きかったことなどもばらつきの要因と考えられる。さらに実験2では負極の電解液からも沈殿が確認されたことから、放電により生じたマグネシウムイオンがセロハン膜を介して正極側へ拡散するとともに、正極の銅イオンが負極側へ拡散したためではないかと考え、マグネシウムイオンの半透膜を介しての拡散を示唆した。今後その定量へつなげたい。

3. 展 望

これらの結果を踏まえて、実験2での沈殿のばらつきの低減を目指し実験装置の改良を検討しつつ、得られた沈殿物を強力に加熱することですべて酸化銅(II)に変換してから計測し、銅イオンの物質量の算出を行う実験を進めている。こうしてイオンの物質量を正しく測定することで、マグネシウム1次電池の電荷移動の速度についての考察⁽⁵⁾⁽⁶⁾につなげていきたい。

文 献

- (1) M. Walter, M. V. Kovalenko and K. V. Kravchyk: New J. Chem., **44**(2020), 1677-1683.
- (2) 物質・材料研究機構 “マグネシウム金属電池実現へ一歩—合金設計で蓄電容量20%上昇” つくばサイエンスニュース.
- (3) H. Li, N. L. Okamoto, T. Hatakeyama, Y. Kumagai, F. Oba and T. Ichitsubo: Adv. Energy Mater., **27**(2018), Wiley Online Library.
- (4) H. Miyoshi: J. Ion Exchange, **7**(1996), 186-199.
- (5) Y. Yoshida, T. Yamada, Y. Jing, T. Toyao, K. Shimizu and M. Sadakiyo: J. Am. Chem. Soc., **144**(2022), 8669-8675.
- (6) 三好航太: エネルギー・資源, **35**(2014), 250-253.

(2023年2月7日受理)[doi:10.2320/materia.62.481]
(連絡先: 〒665-0847 宝塚すみれが丘4-1-1)