

身近な材料を用いた固体電池プロトタイプの構築と性能評価

～高校生も固体電池を作りたい！～

広尾学園高等学校 成田響生、小野寺弘輝、姜準、山藤緑夏、宮崎大雅、 渡邊真理、レニン・カンダサミ

1. 背景、目的

スマートフォンやパソコンなどの電子機器から、電気自動車や再生可能エネルギーの蓄電に至るまで、電池は現代社会の基盤を支える極めて重要な技術である。その安全性と性能の向上は、持続可能な未来社会の実現に向けた重大な課題となっている。従来の液体電池は高いエネルギー密度を有する一方で、漏洩や発火などのリスクが存在し、環境負荷や安全面における課題が指摘されている。これに対して固体電池は、液体電解質を使用せず難燃性の固体電解質を用いることで、発火や漏洩のリスクを大幅に低減できるとともに、クリーンエネルギー社会の実現に不可欠な技術と考えられている。

固体電池については、過去にも研究が行われている。トヨタ自動車株式会社は、硫化物系固体電解質に焦点を当てた。彼らは出光興産との共同開発により、高い柔軟性、接着性、耐亀裂性を備えた硫化物系固体電解質材料を開発することで固体電池のサイクル寿命の課題を克服した。トヨタの硫化物材料は、体積変化に耐えられるほど柔軟かつ弾力性があるように設計されており、電極と電解質の界面での密着性を維持することが可能だ。この解決策により、耐久性の問題が解消され、トヨタは電気自動車向け固体電池の量産に注力できるようになった。

しかし、これらの固体電池に必要な材料は、希少性やコストの面で入手が制限されている。そのため、固体電池の研究は通常、研究機関、企業、大学に限定されている。本研究では、高校生6人が学校のラボという限られた環境と身近な材料を用いて固体電池を構築することを目的とする。また、固体電池の基礎技術を簡便に検証することで、将来のエネルギー革命への第一歩を踏み出すとともに、環境負荷の低い材料や製造方法を探求することで、持続可能で安心できる社会の実現に貢献することを目指す。

2. 実験方法

本研究は現時点で以下の3段階に整理される。

1. ゲル電解質を用いた基礎概念の検証

ポリビニルアルコール(PVA)、寒天ゲルと CuSO_4 、およびNaClを含む水溶液を組み合わせ、ゲル電解質を作製。亜鉛板を負極、銅板を正極として使用し、その開回路電圧(OCV)をテストした。

2. MnO_2 正極を用いた固体電池の作成

固体電池のプロトタイプを作製。粉末状の MnO_2 、粉末状のカーボンブラック、PバインダーとしてPVA、および精製水を加えスラリーにした後ドライすることにより正極を作成。アノードとして銅板を、電解質として上記ステージ1の方法で作製したゲル電解質を使用した。マルチメーターを使用してOCVを測定した。

3. ビスマス正極を用いた固体電池の作成

ビスマスペースのカソードを用いたさらに2つのプロトタイプを作成。一つ目では微粉末に粉碎したビスマスをカーボンブラックとPVAでペースト状にしたものを正極として利用。それを外周に配置したリング状のバッテリーを作製した。二つ目では溶融したビスマスをリング型に流し込み固めたものを正極として利用。どちらのプロトタイプでも、亜鉛板(負極)と上記ステージ1の方法で作製したゲル電解質を中央に配置した。マルチメーターを使用してOCVを測定し、測定値と理論値を比較することでバッテリーを評価した。

3. 研究成果

段階 1:

理論電圧を計算するための標準電極電位の式

$$E_{cell}^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0$$

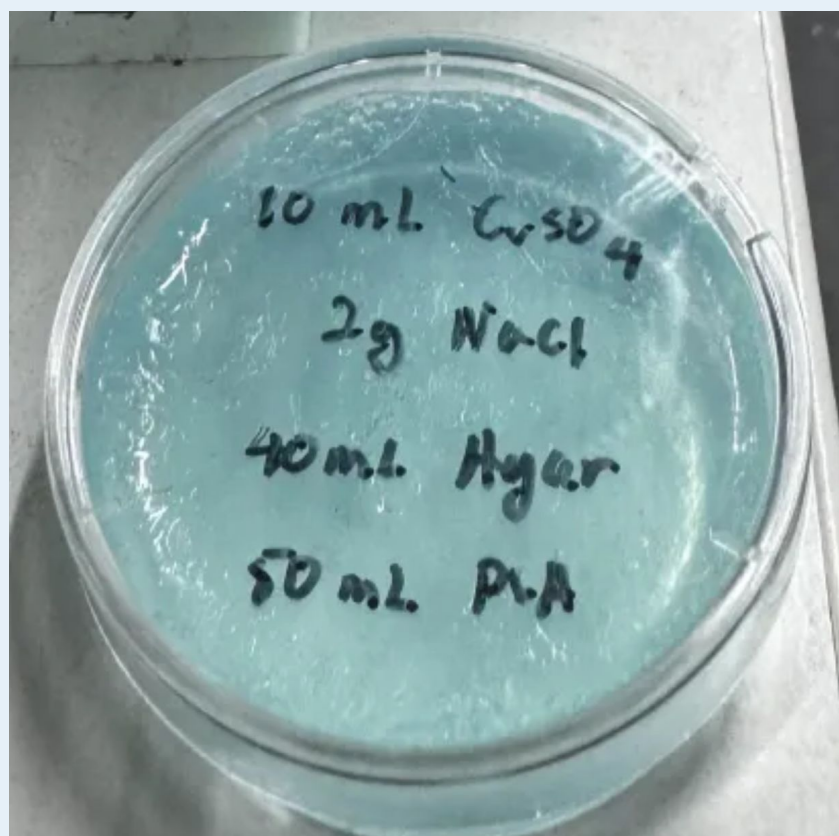


図1 ゲル電解質

	電圧(V)
理論電圧	1.10
測定電圧	0.74
差	0.36

図2 OCV値

OCVは0.74Vと測定され、計算された理論値(1.10V)よりも低かった。また、これは同じ負極と電解質を使用して液体バッテリーを作製した場合に測定された電圧よりも低い値であった。電圧の低下は水溶液と比較してゲルではイオン移動の経路が複雑になったことによるものと考えられた。電極と電解質の界面での相互作用が不十分であったことも、抵抗の増加を引き起こした要因であろう。固体電解質の利点である液漏れ防止と安全性は認識され、期待できる一方で、低いイオン伝導率や接触抵抗などの欠点も表面化した。

段階 2:

図3 MnO_2 の正極

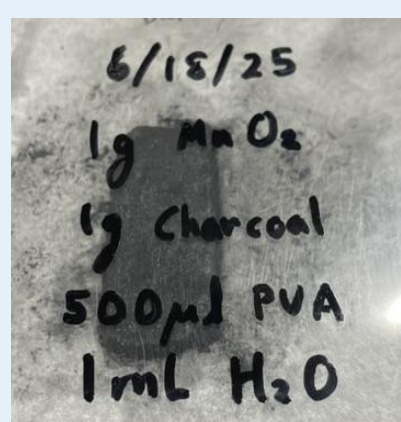


図4 プロトタイプの構成

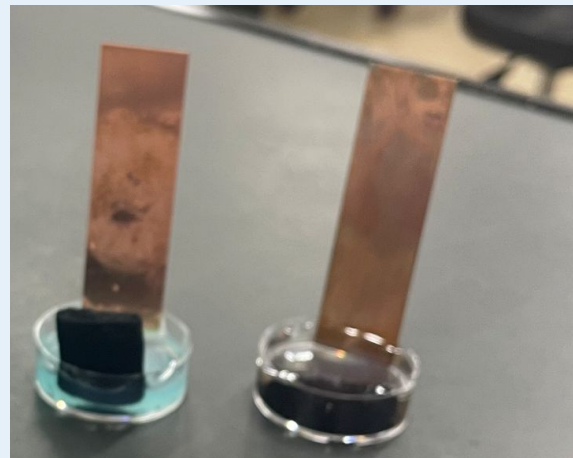


図5 OCV値

	電圧(V)
理論電圧	1.43
測定電圧	0.20
差	1.23

OCVは0.2Vと測定され、計算された理論値(1.10V)よりも著しく低かった。電解質が CuSO_4 を含んでいたため、負極として銅を利用したのが失敗の要因と考えられる。 Cu^{2+} イオンが副反応として還元された可能性があった。また、ここでは電極と電解質の界面の表面積が不十分であった可能性もある。しかし、この実験により高校生でも入手可能で安価な材料のみを使用するという制限内で、固体電池が製作可能であるという概念の検証が達成された。正極のより高い性能を得るためには、各材料の最適な比率をさらに調査する必要がある。

段階 3:

ビスマスの正極

図6 ペースト状



図7 固体状



	ペースト状	固体状
理論電圧	1.068	1.068
測定電圧	0.89	0.90
差	0.18	0.17

図8 OCV値



図9 プロトタイプ(固体状)の構成

2つのプロトタイプのOCVは0.89Vと0.9Vと測定され、本研究で評価された3段階の中で、これらは理論電圧との差が最も小さい値を示した。円形バッテリーの利点である電極と電解質の界面の面積の増加も、他の2つのステージと比較したOCVの増加に貢献した可能性がある。この実験によって立証された、ビスマスが他の金属と比較して融点が高いこと、2つのプロトタイプの高い電圧は、ビスマスの正極材料としての実現可能性を裏付けている。

4. 結論

本研究では、段階的に固体電池の作製に取り組んだ。段階1では、ゲルで作製した半固体電解質を試した。ある程度の電圧が得られ、私たちの概念が検証された。ステージ2では、正極を MnO_2 を使用し作成し、実際に固体電池のプロトタイプを作製した。予想よりも低い電圧しか得られなかったが、電圧が発生したことで、私たちの設計が機能することが検証された。ステージ3では、正極材料をビスマスに変更し、粉碎しペースト状にしたものと溶融させて形状に固めたもの、2種類の正極を作成した。電圧はステージ2から上昇し、形状を成形できるカソードとしてビスマスを使用できることが検証された。

5. 将来展望

現状として、本研究では、二次電池である固体電池を作成するまでには至っていない。完了した3段階の実験は、固体電池を作成する上での素材を選定すること、そして高校生が固体電池を作成することの実現可能性を検証するために行われた。実際に再充電可能であり、安全性や環境への配慮が保たれた固体電池を作成するために、今後も研究を進めていく。

6. 参考文献

- Corporation., Toyota Motor. "Idemitsu and Toyota Announce Beginning of Cooperation toward Mass Production of All-Solid-State Batteries for Bevs: Corporate: Global Newsroom." Toyota Motor Corporation Official Global Website, global.toyota/en/newsroom/corporate/39865919.html.
- Koopman, Andrew. "The Real Story behind Toyota's 745-Mile Solid-State Battery." TopSpeed, TopSpeed, 26 Sept. 2024, www.topspeed.com/toyota-745-mile-solid-state-battery-real-story/.