

マグネシウムとヨウ素を用いた次世代型電池開発の研究

福島県立福島高等学校 スーパーサイエンス部

齋藤優之介 小野寺葵 中村心音 飯塚遥生 岡部大和 松田汐良 松本大和

1、研究の背景・目的

現在、携帯電話や、スマートフォンなどの、充電可能なデバイスに広く使われている電池として、リチウムイオン電池がまず挙げられる。このリチウムイオン電池にはリチウム(Li)が使われており、Li を使用したことにより高電圧、高容量を実現している。しかし、このLiは反応性が高いため、電池による携帯電話や電子タバコの爆発事故も発生している。また、Liは希少性も問題視されており、埋蔵量が1100万トンとほかの元素に比べて少なく、生産国がチリなどの一部の国に独占されている。

それを受け、私達はマグネシウム(Mg)という金属に着目した。Mgを電池材料として使用するメリットとして代表的なものは、以下の通りである。

・Mgは海水中に存在し、海洋国である日本にとって半永久的に産出可能な資源である。

・MgはLiに比べて水との反応性が低く、

常温で水と反応しないことから、安全性に優れており、扱いやすい。

・ Mg^{2+} が2価のカチオンであるため、高容量な電池を作成することが可能である。

また、私達は正極側で反応させる物質として、ヨウ素(I_2)を考案した。 I_2 は日本での生産量が世界第二位と日本国内で数多く生産されており、海水中の海藻に多く含まれていることから、 I_2 に関しても、海洋国である日本で容易に生産が可能であると考えられる。

以上のことから、このMgと I_2 の二種類の物質を電極として使用した電池は、日本で自給可能な電池であると考えられる。また、これは日本が海洋国であるからであるため、国外においても、日本同様に海洋国である国に関しても、電池の生産が可能になると考えられる。よって、国際的に見ても、再生可能エネルギー需要が増加し、リチウムイオン電池の需要も増加している現在において、この二次電池が実現されれば、経済的にも大き

な影響力を持つことが可能である。

このような背景から、私達は、Mg と I_2 を用いた二次電池の作成を最終目標として、実用化可能な電圧をもった一次電池の開発から研究を始めることとした。

2、研究方法

<作成する電池の構想>

作成する電池に使用する物質として背景で述べた理由から正極に I_2 、負極に Mg を用いた。溶媒に関しては、最終的に充電可能な電池を作成したいと考えているため、電位窓の大きい有機溶媒を使用することとした。

<昨年までの研究>

有機溶媒である炭酸プロピレン(PC)に I_2 と塩化カリウム(KCl)を溶解させて作成した溶媒に、炭素棒とマグネシウムリボン(6cm、6本)を入れ電池を作成した。観測された電圧は 0.040V であった。Mg と I_2 を PC 中で反応させる電池の起電力の理論値が 2.66V であることを考えると、著しく低い値であると考えられる。これは、褐色の物質の負極側への拡散と、マグネシウムリボンの変色から、Mg と I_2 が直接反応する短絡現象が起きたと考えられる。短絡現象を抑制するために、

参考文献の通りにゲル化剤を作成した。

このゲル化剤とヨウ化カリウム(KI)を PC に溶解させ、湯煎してから冷やすことで塩橋を作成し、これを用いて正極溶媒と負極溶媒を分けて電池を作成した(図1)。負極側の溶媒の変色が確認されず、マグネシウムリボンの変色が見られなかったことから、 I_2 の拡散は完全に抑制され、短絡現象も完全に抑制できたと考えられる。

図1 塩橋を用いた電池



<実験①溶媒の検討>

昨年までの研究において、PC 溶媒は理論電圧と端子電圧に大きな差がみられた。そこで、起電力を算出する際に溶媒の比誘電率を考えていることから、溶媒を変化させた電池を作成し、実験することとした。溶媒として、PC のみのもの、PC と炭酸ジエチル(DEC)を体積比 1:1 で混合させたもの、DEC と炭酸エチレン

(EC)を混合させ、EC が結晶として析出しないように0℃まで一度冷やし、その後室温にしたものの3種類を用意し、その後それぞれで放電を行い、起電力と端子電圧(1000Ω)を測定した。この際の結果を表①に示す。

<表①> 溶媒による起電力・電圧

	起電力	電圧 1000Ω
PC	1.67V	0.99V
PC+DEC	2.11V	1.54V
DEC+EC	1.66V	0.87V

<考察①>

PC と DEC と EC は、いずれも電位窓からすると充電を行った際でも分解が発生しないものを使用した。PC のみのものに比べ、DECとPCの混合液の電圧は低かった。これは、DECの比誘電率がPCの比誘電率64.4とECの比誘電率89.7に比べると2.8であり著しく低いことから、Mgがイオン化しにくくなり、電圧が低下してしまったと考えられる。DECとECの混合液の電圧が高いのは、比誘電率が最も低いDECがあることでI₂の状態でもある程度存在できたため、電子が流れやすくなったと考えられる。

<実験② アルゴンの使用>

実験①より起電力と端子電圧に差があったことから内部抵抗の原因は、溶媒の比誘電率のみではないことが分かる。実験の際、空気中で薬品の調合・放電等をしていたため、このときに含まれる酸素が内部抵抗の原因と考えた。この酸素を除去するためアルゴン(Ar)雰囲気下での実験及びArバブリングによる酸素除去を試みた。この際溶媒には実験①で最も性能の良かったDEC+ECを用いた。Arガスボンベからガス調整器、チューブと他端に接続した注射器を経由し、正極溶媒と負極溶媒、湯煎前の塩橋溶媒の3つに対してArガスによるバブリングを各20分間施して電池を作成し、起電力と電圧を測定した。Arバブリングの様子を図2に示す。この実験はグローブボックス内にArガスを満たしたAr雰囲気下で行った。ArバブリングとAr雰囲気を適用したものと空気中で実験を行ったものの比較を下に記す。

<表②> Arの効果

	起電力	端子電圧
Arあり	1.67V	1.23V
Arなし	1.67V	0.67V

<考察②>

酸素を除去することで内部抵抗の減少を試みたところ、端子電圧に向上がみられた。これは Ar バブリングにより電極表面の酸素被膜が剥離したためだと考えられる。一方起電力と端子電圧に差がみられたのは Ar バブリング時間が足りなかったため、また溶媒中の酸素が取り除けなかったためだと考えられる。

図2 Ar バブリングの様子



<実験③塩橋表面積の拡大>

電圧降下の原因をイオンの移動度だと考え塩橋の表面積拡大を行なった。

これまでの研究では試験管を切断したものを使用していた。ここで、正極と負極の接触面積をなるべく大きくするため、プラスチック板を用いて塩橋を作製した(側面:図3、上:図4)。計測した電圧を下の表③に示す。この時の実験は、空気中で行なった。

<表③>起電力・電圧の違い

塩橋の容器	起電力	端子電圧
試験管	1.67V	1.23V
ボックス	2.18V	1.38V

<考察③>

空気中での実験であったが、Ar バブリング及びアルゴン雰囲気下で試験管を用いた実験よりも高い起電力と端子電圧を記録した。これは塩橋の表面積が拡大したことでイオン化したMgの移動度が向上したためだと考えられる。

図3 塩橋(側面) 図4 塩橋(上)



4. 結論

本研究では、Mg と I₂を用いた二次電池の実用化を目標として、実験を行った。昨年までの研究では、始めに、Mg と I₂をPC に反応させることによって実験を行なったが、電圧は 0.040v、100 Ωの抵抗につないだ際は 0.02mV と低かった。そこで、Mg の変色から、Mg と I₂が直接反応する短絡現象が起こっていると考え、塩橋を用いた電池の作成を行った。起電力は 1.530V、10 Ωが 30.5mV に向上し、I₂の拡散を完全に抑制することに成功した。

実験①では、イオン伝導に着目して、PC のみ、DEC と PC の混合液、DEC と

EC の混合液に関して実験を行い、溶媒を変化させたところ、DEC+EC を使用した際に起電力の大きな向上が見られ、乾電池として実用的な電圧を得ることができたため、これ以降の実験において溶媒にこのDEC+ECを使用することとした。

次に、実験②では端子電圧と起電力の間に大きな差が残っていたため、この原因を溶媒内に含まれる酸素が反応を阻害していると考え、各溶媒に 20 分ずつArバブリングを施し Ar 雰囲気下で実験したところ、Ar なしの場合と比較して端子電圧が大きく向上した。よって、Ar バブリング及び Ar 雰囲気下での実験は有用であるといえる。また、塩橋の表面積を拡大したところ、大幅な電圧の向上が見られた。

4. 今後の展望

現在、塩橋中に含ませている物質が、KI であるが、イオンの伝導を考えると、KClなどの物質に関しても実験を行ない、電圧などとの関連を見る必要があると考えられる。さらに、今回の研究では、内部抵抗の原因として溶媒のイオン伝導度や比誘電率を上げ、実験を行なったが、その反応が電池のどこで起きる反応

であるかを特定したい。

また、今回行った実験③は空気中で行ったものであり、今後この実験を Ar 雰囲気下においた上で行ないたい。

また、現在は電位窓を考慮して有機溶媒を使用しているが、新たな溶媒の案として高濃度水系電解水溶液を使用した電池作成を検討している。

今回の研究では、二次電池化に向けた充電性能に関して言及しなかったが、充電の際に分解しないと考えられる電位窓の大きい溶媒で十分な電圧を得ることが出来たため、充電性能の付与・向上に関しても、実験を行ない、さらに二次電池として実用化を目指していきたい。

《参考文献》

「Easy Preparation and Useful Character of Organogel Electrolytes Based on Low Molecular Weight Gelator」Kenji Hanabusa, Kaori Hiratsuka, Mutsumi Kimura, and Hirofusa Shirai 1998