

マグネシウムとヨウ素を用いた 二次電池の開発

福島県立福島高等学校

スーパーサイエンス部

小山拓希 平野陽太 大谷温樹 小林嵐

1. 動機および目的

現在、広く普及している二次電池として、リチウムイオン電池が挙げられる。このリチウムイオン電池は、リチウムLiを用いることで高電圧、高容量を実現している。一方、Liはその反応性や引火性の高さやその希少性による資源の枯渇などが問題視されている。そこで私たちは、誰もが安全に利用することができる二次電池を開発するため、マグネシウムMgとヨウ素Iという2つの元素に着目して電池開発を行うことにした。Mgに着目した理由としては、体積あたりのエネルギー密度がLiの約1.5倍であることと、海水中に豊富に含まれているため価格が安いことがあげられる。また、I₂は日本が世界全体の約3割を生産し、チリに次いで世界で2番目に生産量が多い。以上のことから、MgとI₂を用いた電池はリチウムイオンバッテリーのより安全で安価な代替案になりうると考えられ、また、それらは日本で自給可能であると考えられる。そこで、私たちは、MgとI₂を用いた二次電池の開発を最終的な目標として、まずは実用化

可能な電圧をもつ一次電池の開発を行っている。

2. 電池の基本情報

	正極	負極	塩橋
電極	C	Mg	
トリグリライム	(40mL)	(10mL)	
MgCl ₂	2.45g		
AlCl ₃	3.33g		
DEC+EC			2.5mL
ゲル化剤			0.10g

図 1 電池に用いた材料

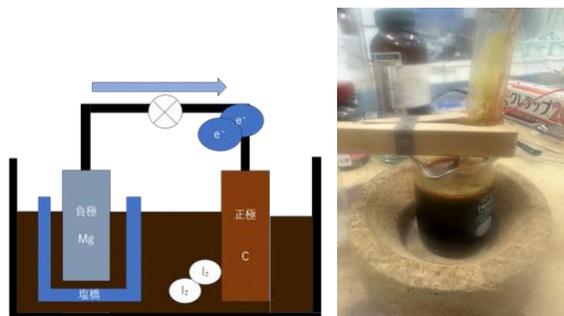


図 2 電池の構造 写真 1 電池の外観



図 3 トリグリライム (左)とジグリライム(右)の構造式

先行研究までで使用していた電池の材料を図1、電池の構造を図2、電池の外観を写真1に示す。上記の理由から負極にはマグネシウムリボン、正極の溶質としてヨウ素を用いた。なお、MgCl₂とAlCl₃は、正極と負極に共通する溶媒のトリエチレングリコールジメチルエーテル(以下トリグリライム)に溶解させた後、負極側に用いる溶液10mLを別に分け、残った40mLの溶液にI₂を溶解して正極溶液とした。

なお、 $MgCl_2$ と $AlCl_3$ は正極側では支持電解質として働き、負極側では錯体を形成する。

3. 先行研究

今までの実験では、カーボネート系溶媒にヨウ化カリウム KI を溶かして使用していたが、溶媒にトリグリム、指示電解質として無水塩化マグネシウム $MgCl_2$ と無水塩化アルミニウム $AlCl_3$ を用いることで錯体が形成され、溶媒全体の電気伝導率が上昇して端子電圧が上昇すると考え、電池を作製したところ、仮説通り従来のものに比較して性能の向上がみられた。また、この電池では溶液中に結晶が析出し、負極に Mg とはイオン半径の異なる金属を用いたところ結晶は析出しなかったため、電池内では Mg と溶媒で錯体が形成されているといえる。

4. 本研究

(i) 溶媒の変更

トリグリムよりも極性の高いジエチレングリコールジメチルエーテル(以下ジグライム)の方が溶媒として適していると考え、溶媒をジグライムに変更して電池を作成した。他の材料や分量は変えずに溶媒のみを変更して電池を作製した。この電池の性能を図4に示す。グラフの傾きがトリグリムのものよりジグライムの方が小さいため、電池の内部抵抗が低くなっていることがわかる。

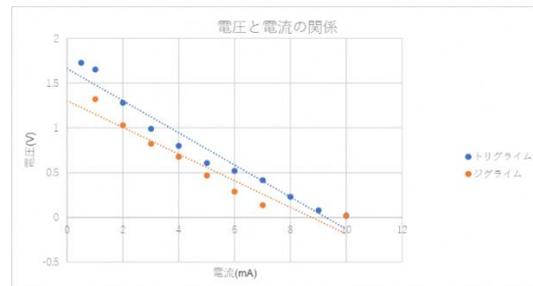


図 4 (i) の結果

(ii) 塩橋の断面積の拡大

使用する塩橋の断面積を大きくすることによってイオンの通過効率が上がり、電池の内部抵抗が低下すると考え、断面積の大きな塩橋を用いて電池を作製した。(i)の結果を踏まえて、溶媒にはジグライムを用いた。従来使っていたガラス管に比較して断面積が約4倍のガラス管を購入し、塩橋の厚さを従来のものと合わせるため、用いる溶媒とゲル化剤の量は従来の6倍にして電池を作製した。

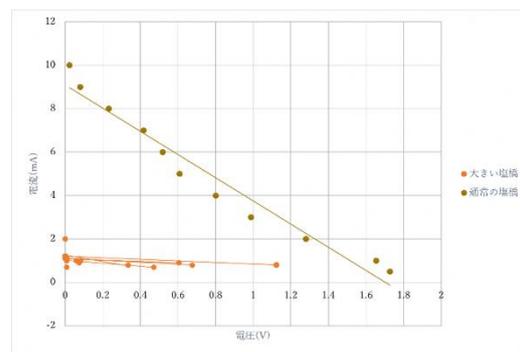


図 5 (ii) の結果

結果は図5のとおりであり、予想に反して(i)で作製した電池に電流、電圧の値が共に劣る結果となった。これに考えられる原因として、塩橋の厚さという条件を合わせるために、塩

橋自体の体積が大幅に上がってしまったことなどが挙げられる。よって、今後は断面積を大きくしたまま、厚さを可能な限り薄くして実験を行いたい。なお、以降の実験では、塩橋の大きさは従来のものと同じにして実験を行っている。

(iii) 溶液の濾過

これまでの実験で、ジグライムに溶解していた $MgCl_2$ と $AlCl_3$ はほとんど溶媒中に溶解しておらず、粒子が溶液中に浮遊しているだけの状態であった。そのため、浮遊している粒子は支持電解質としての効果がなかったり、溶解していない粒子が電池内での反応を阻害していたりする可能性があると考えた。そこで、可能な限り溶液を攪拌して指示電解質を溶解させた上で吸引濾過を行い、溶け残った $MgCl_2$ と $AlCl_3$ を除去して電池を作製した。この実験を複数回行ったところ、初めに行った2回の実験では正常に吸引濾過を行えたものの、3回目以降の実験から濾過時に吸引漏斗の下から白色でゲル状の物質が滴って吸引瓶内に沈殿し(写真2)、通常時に比べて濾過の速度が著しく低下した。



写真 2 白色沈殿の様子

この結果から、湿度が高い時期に実験をしていたため、また、支持電解質として用いた $AlCl_3$ が強い潮解性を持つため、空気中の水と反応を起こしてしまい、白色沈殿が発生してしまったと考えた。

(iv) 白色沈殿の同定

次に、(iii)で発生した白色沈殿の同定を試みた。(iii)の考察に述べたように、白色沈殿は電池に使用している $AlCl_3$ が空気中の水分と反応して生成された水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ であるという仮説をたてた。この仮説を検証するため、次の2つの実験を行った。 $Al(OH)_3$ の特徴のうち、水に不溶である、熱すると白色の酸化アルミニウム Al_2O_3 へと変化するという2点に着目した。まず、白色沈殿に十分な量の水を加えたところ、すぐに溶けて沈殿は確認できなくなった。次に、白色沈殿を蒸発皿に取りガスバーナーで熱したところ、灰褐色の粉末が得られた。また、この粉末は水には不溶であった。これらの結果は $Al(OH)_3$ やそれを熱して得られる Al_2O_3 の性質とは異なるため、仮説に反して白色沈殿は

Al(OH)₃ではなかったと考えられる。よって、白色沈殿の正体は、AlCl₃と同様に強い潮解性をもつ MgCl₂と水やジグライムとの反応物である可能性が高いと考えられる。今回はこの実験しかできなかったが、他の物質である仮説も立てて同定の実験をしてみたい。また、グローブボックスを用いて、水や酸素を除去した不活性気体雰囲気中での実験も行いたい。

5. 今後の展望

本研究の結果を受けて、断面積の大きく薄い塩橋を作成したり、白色沈殿のさらなる同定実験を行ったりしたい。また、不活性ガス雰囲気中で酸素や水を除去した状態で実験を行いたい。また、エーテル系溶媒ではなくグリニャール試薬やイオン液体などを用いた実験を行うことや、塩橋の溶解を防ぐ方法について考えている。

6. 謝辞

この研究を進めるにあたって、日々研究を見守り、化学の知識全般や実験についてのアドバイスをくださった高橋昌弘先生、同様のマグネシウム電池を研究していらっしゃった経験から研究に関して丁寧かつ緻密なアドバイスをくださった京都大学の安部武志先生に心から感謝いたします。

7. 参考文献

・英謙二「ゲル化剤や増粘剤の開発とその特徴」（2015年7月9日）

・英謙二「イオン性液体用ゲル化剤の開発とそのイオン性液体ゲルの特徴（特集/機械能性色素の魅力）」（収録刊行物化学工業）

・大塚利行加納健司桑畑進『ベーシック電気化学』（株）化学同人、2007年9月20日）

・Specialist Gelator for Ionic Liquids
Kenji Hanabusa et al. August 22, 2005

・株式会社 合同資源 ホームページ

<https://www.godoshigen.co.jp/learn/iodine/base/>