

## Mg と I<sub>2</sub> を用いた二次電池の開発

福島県立福島高等学校SSH部

大谷温樹

### 1. 概要

比較的安かつ資源的に豊富で、エネルギー密度の高いマグネシウム (Mg) と、日本で豊富に生産されるヨウ素 (I<sub>2</sub>) を用いて、現在主な二次電池として利用されているリチウムイオン電池の代替となるような比較的安価な二次電池の開発を目指している。本研究では、従来から課題となっていた電池の内部抵抗が高いことによる端子電圧の低さ等を解決するため、イオン液体の利用、塩橋構造の検討、電極面積の拡大といった観点に着目した実験を行い、私たちが作製する電池においてさらなる性能向上を試みている。

### 2. 問題提起と研究目的

現在、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、リチウムは高い禁水性や引火性を持つなど取り扱いが難しい。近年では、リチウムイオン電池の発火・爆発による事故が増え続けている。さらにリチウムの希少性による製造コストの高騰、将来的な資源の不足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、マグネシウムとヨウ素という 2 つの元素に着目して電池開発を行うことにした。マグネシウムに着目した理由として代表的なものを以下に示す。

- ・マグネシウムのクラーク数 1.93 とリチウムのクラーク数  $6 \times 10^{-3}$  からわかるように、マグネシウムはリチウムに比べて地表付近に豊富に存在している。
- ・海水中にも存在するため海洋国の日本にとって半永久的に産出可能である。
- ・二価の陽イオンとなり、単位体積当たりのエネルギー密度が一価の陽イオンとなるリチウムの 1.45 倍であるためより高容量な電池の作製が可能である。
- ・リチウムに比べ水との反応性が低く常温で水と反応しないため安定性に優れ、扱いやすい。

また、ヨウ素に着目した理由として代表的なものを以下に示す。

- ・日本は地下かん水のヨウ素濃度が高く、ヨウ素の世界生産量がチリに次いで第 2 位である。
- ・海水中の海藻に多く含まれることから海洋国の日本で容易に生産が可能だと考えられる。以上のことから、マグネシウムとヨウ素を用いた電池はリチウムイオン電池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、マグネシウムとヨウ素を用いた二次電池の開発を最終的な目標として、実用化可能な電圧、電流をもつ電池の開発を行っている。

### 3. 研究方法

電池の構造を図1、電池の各部に用いた材料を図2に示す。上述の理由から、負極側の溶媒にMg、正極側の溶媒に $I_2$ を溶解させて用いた。

一昨年までの研究では、溶媒にトリエチレングリコールジメチルエーテル（以下トリグライム）を用い、支持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  $AlCl_3$  を使用していたが、昨年度の研究で、トリグライムより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）の方が溶媒に適していると考え、溶媒にジグライムを用いた電池を作製した。

電池の作製方法を以下に示す。本研究ではこの作成方法を i ～ vi の通り改変して実験を行っている。

- ①  $AlCl_3$  3.33g をガラス棒を用いてできるだけ細かく粉砕し、 $MgCl_2$  2.38g と偏りなく混ぜ合わせる。
- ② ジグライム 50ml に ① の  $AlCl_3$  と  $MgCl_2$  の混合物を加えて十分に攪拌する。以下これを混合溶液Aとする。この混合溶液Aに対して、アルゴンガスボンベからガス調節器、チューブと他端に接続した注射器を経由し、Arガスによるバブリングを20分間行う。この際用いているジグライムについては保存容器内にモレキュラーシーブを加えることによって、ジグライム中の水分を除去している。
- ③ 混合溶液A 50ml を 40ml と 10ml に分け、10ml の方を負極用電解液とする。また、40ml の方に  $I_2$  1.53g を加えこれを正極用電解液とする。
- ④ 塩橋については、内径 37.4 mm のガラス管を型として用いる。まず、ジグライム 7.5ml に  $KI$  1.2g を加え溶かした後、さらにゲル化剤（N-カルボベンゾキシ-L-イソロイシルアミノオクタデカン） 1.8g を加えゲル化剤が溶けきるまで湯煎によって加熱しながら混ぜ合わせる。この際の湯煎の温度は 70～80 度に設定している。その後ガラス管の片側を、パラフィルムを 2 重にしてふさぎ、もう一方の口から湯煎した液体を流し入れ冷やし固める。ここで完成したものを塩橋として用いる。
- ⑤ 塩橋が完全に固まったことを確認した後、パラフィルムを外し、正極用電解液が入ったビーカーにクリップで塩橋を固定する。そして、塩橋内に ③ で取り分けた負極用電解液 10ml を流し入れる。この際、正極側と負極側で、電解液の液面が同じ高さになるように塩橋の位置を調節する。
- ⑥ 負極には、紙やすりで磨いた 12 cm のマグネシウムリボンを三つ折りにし 4 cm の長さに調整したものを用いる。正極には、負極と同程度の長さの炭素棒を用いる。その後図 1 のように組み立て、電池が完成する。

#### 本研究 i：電解液へのイオン液体の付加

イオン液体とは、常温常圧でも液状で存在する塩のことである。一般に有機溶媒は、その蒸気圧によって使用温度が制限されることや引火性の高さによって、電池への利用において問題がみられる。しかしイオン液体は熱安定性、イオン密度、熱容量が高いという特性を持ち、溶媒としての利用に関心が高まっている。そこで私たちはイオン液体を電解液に付加することによって、電解液全体のイオン電導度が向上し電池の内部抵抗が低下するという仮説を立てた。

高極性かつ難電気分解性を持つイオン液体である 1 ブチル 3 メチルイミダゾリウムテトラフルオボラート 5ml を元の電解液に加えた電池を作製した。その後元の電池と、性能を V-I グラフを作成することで比較した。この時の値は二電極法を用いて測定している。以下、電池性能の比較は V-I グラフを用いて行うものとする。

#### 本研究 ii：塩橋へのイオン液体の付加

塩橋のイオン電導度を向上させるために、本研究 i で用いたものと同様のイオン液体を 1.5ml、2.5ml、3.5ml ずつ塩橋に付加した電池をそれぞれ作製した。この際、塩橋の総体積は 7.5ml のままになるようにジグライムの体積を調整した。

#### 本研究 iii：塩橋構造の変更

私たちは塩橋構造を変更し、ガラス管の底部に塩橋を取り付ける形から、図 3 のように塩橋を円柱状に作成し塩橋自体を容器として負極用電解液を入れる形にした。このようにして塩橋の表面積を大幅に拡大することによって、イオンの通過効率が上がり内部抵抗が低下するという仮説を立てた。変更後の塩橋を用いて作成した電池と元の電池で性能を比較した。

#### 本研究 iv：塩橋の除去

私たちは本研究 iii の結果を踏まえて塩橋が電池における主な内部抵抗になっていると考え、塩橋の除去を試みた。塩橋を除去することができる根拠及び方法を 2 点ほど以下に示す。

- ① 正極用電解液と負極用電解液の違いは  $I_2$  の有無のみであるため、両者を混合した際も総括反応に大きな違いはないと推測できる。
- ② 負極で電解液中に放出されるマグネシウムイオン  $Mg^{2+}$  と正極で電解液中に放出される電子  $e^-$  が結びつき、炭素棒上に  $Mg$  が析出してしまうことも予測される。しかしこの問題は、負極と正極間の距離をできるだけ大きくすることで解決できる。

以上の 2 点を踏まえ、元の電池での正極用電解液と同様の材料を用いて塩橋を除去した電池を作成し、元の電池と性能を比較した。塩橋除去後の電池の材料を図 4 に示す。

#### 本研究 v：塩橋を除去した電池での電極面積拡大

本研究 iv で作製した電池は電流及び電圧の値に大幅な変動が見られた。そこで、私たちは下の①②を根拠として電極面積を拡大することで、電流・電圧の値が改善するという仮説を立てた。

- ① 電極面積を増やし電流密度が低くなることで、電極の過負荷を防止し安定した反応が期待できる。
- ② 反応にかかわる電極面積が増えることで、電極での反応速度が向上する。

そこで、塩橋を除去した上で電極面積を 2 倍にした電池を作成し、塩橋を除去し電極面積は変えていない電池と性能を比較した。

本研究 vi：塩橋を用いた電池での電極面積拡大

本研究 v の①②を仮説とし、塩橋を用いた電池においても電極面積を拡大することによって同様に電池性能が向上すると考えた。そこで、塩橋を用いた上で電極面積を2倍に拡大した電池を作成し、塩橋を用いて電極面積は変えていない電池と性能を比較した。

#### 4・5.結果と考察

〈本研究 i〉

結果を図5に示す。イオン液体を電解液に付加した場合、付加後の電池では、起電力・端子電圧が低下し内部抵抗がわずかに増加した。起電力が低下したのはイオン液体を付加したことで総括反応が変化したからであり、内部抵抗が増加したのは、ジグライムより粘度の高いイオン液体を使用したため電解液全体の粘度が増加し、イオンの移動度が低下したからであると考えられる。

〈本研究 ii〉

結果を図6に示す。イオン液体を塩橋に付加した場合、起電力は1.5mlと2.5ml付加した場合のどちらも増加し、内部抵抗は2.5ml付加した電池のみで低下した。起電力が上昇したのは液間電位の調節がより円滑に行われるようになったからであり、内部抵抗が低下したのは、塩橋自体の抵抗が低下したからだと考えられる。3.5mlのイオン液体を付加した場合、完全にゲル化せず塩橋を作製することができなかった。これはこのイオン液体が現在使用しているゲル化剤によって固められないことが原因と考えられる。しかし現時点ではイオン液体の割合が高いほどイオン電導度が増加すると考察しているため、今後の実験ではイオン液体を固めることのできるゲル化剤を使用したい。

〈本研究 iii〉

結果を図7に示す。塩橋変更後の電池では、内部抵抗が大幅に増加した。これは十分な強度となる塩橋の厚さを維持しつつ塩橋の表面積を拡大したため、塩橋自体の体積が増加してしまったことが原因と考えられる。

〈本研究 iv〉

結果を図8に示す。塩橋を用いずに作製した電池では、塩橋を用いた電池に比べて内部抵抗が大幅に低下した。しかし端子電圧及び電流の値を測定する際に、データが安定せずかなり大きく変動し続けていた。塩橋を用いて電解液を分けていないため電解液内に拡散した  $Mg^{2+}$  が電池内の反応に影響を与えていると考えられる。

また、起電力の低下も見られた。これは、電解液全体のヨウ素濃度をそろえたことによって、元の電池における正極でのヨウ素濃度と塩橋を除去した電池における正極でのヨウ素濃度が増変化したことによると考えている。

#### 〈本研究 v〉

結果を図9に示す。電極面積を2倍に拡大した電池では内部抵抗が改善し、起電力は変わらず電流値の向上が見られた。また、測定時のデータの乱れについてもわずかだが改善見られた。これは、仮説で言及した、電流密度の低下と反応速度の上昇によるものだと考えられる。

#### 〈本研究 vi〉

結果を図10に示す。塩橋を用いている場合では、電極面積を2倍に拡大しても電圧、電流の値に大差は見られなかった。これは、塩橋を用いている電池では負極側の電解液でのMgのイオン化が促進されていないことを意味している。現状の塩橋によってMgのイオン化が制限されてしまっていると考えられる。私たちはこの原因は塩橋の表面積にあり、塩橋の表面積と電極面積の比率を変えることによって、マグネシウムのイオン化にも影響し電流値の値にも影響が出ると考えている。この仮説は現在検証中である。

### 6. 結論

イオン液体を塩橋に付加した場合、課題であった内部抵抗の低下が見られたが、イオン液体を電解液に付加すると仮説に反して起電力が低下し内部抵抗が増加してしまった。そのため、イオン液体が電解液中の反応に与える影響を解明する必要がある。また、本研究の電池の詳細な反応を分析する必要性もあると感じている。さらに低粘度のイオン液体を利用し電解液におけるイオンの移動度の低下を防ぎたいと考えている。

塩橋については表面積以上に体積が電池の内部抵抗に影響を及ぼすことは明らかである。現在は塩橋の体積を最小化できる電池の構造を検討中である。また、塩橋を除去した電池は、データの大幅な変動やヨウ素濃度の最適化など課題が多々見られるため、今後の研究においても塩橋を用いる方向性を継続していきたい。また、電池の二次電池化についてはまだ手が届いていないのが現状であるが、グリニャール試薬の利用を視野に入れ研究を進めていきたい。

### 7. 参考文献

- 1) 「マグネシウム二次電池」 山口大学大学院理工学研究科 吉本信子 森田昌行、表面技術 62(4) 211-211, 2011
- 2) 「イオン性液体の重要性と展望」 東京農工大学 工学部 大野弘幸、CMC Publishing Co. , Ltd, 2008
- 3) 「マグネシウムとヨウ素を用いた二次電池開発」 岡部和, 松本大和, 松田汐良, 飯塚遙生 まてりあ 61(3), 172-173, 2022

8. 謝辞

本研究にあたり、実験や考察に関するアドバイスを下さった指導教諭の菅野俊樹先生に深く感謝申し上げます。また、オンライン研修の際にお世話になった山口大学の高橋陽子様、山吹一大先生にも心より感謝いたします。多くの方のご支援があったからこそ本研究を進めることができました。

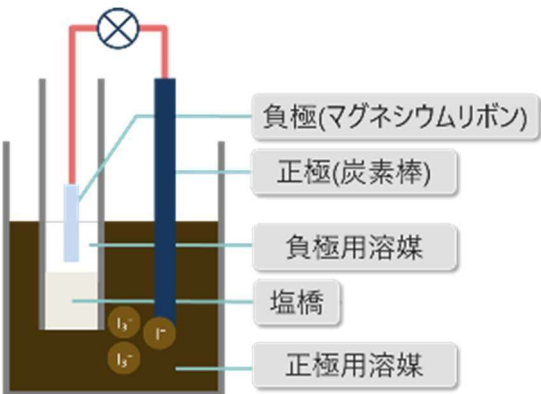


図1 電池の構造

|                   | 正極    | 負極 | 塩橋    |
|-------------------|-------|----|-------|
| 電極                | C     | Mg |       |
| ジグライム             | 50ml  |    | 7.5ml |
| MgCl <sub>2</sub> | 2.38g |    |       |
| AlCl <sub>3</sub> | 3.33g |    |       |
| I <sub>2</sub>    | 1.53g |    |       |
| KI                |       |    | 1.2g  |
| ゲル化剤              |       |    | 1.8g  |

図2 電池の各部に用いた材料



図3 構造変更後の塩橋

|                   | 電解液   |    |
|-------------------|-------|----|
| 電極                | C     | Mg |
| ジグライム             | 50ml  |    |
| MgCl <sub>2</sub> | 2.38g |    |
| AlCl <sub>3</sub> | 3.33g |    |
| I <sub>2</sub>    | 1.53g |    |

図4 塩橋を除去した電池の材料

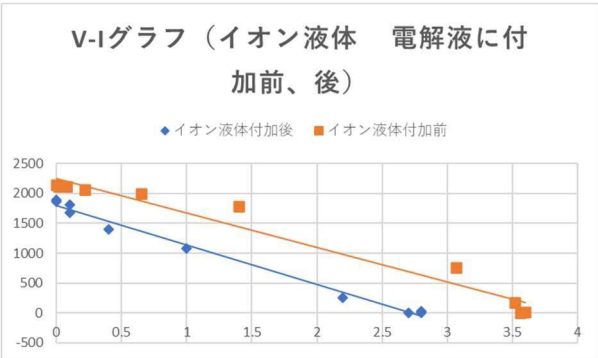


図5 本研究 i の結果

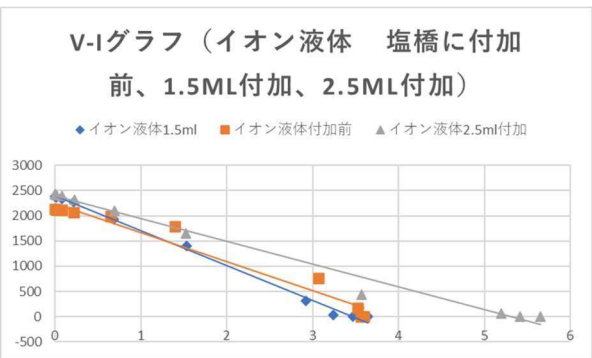


図6 本研究 ii の結果

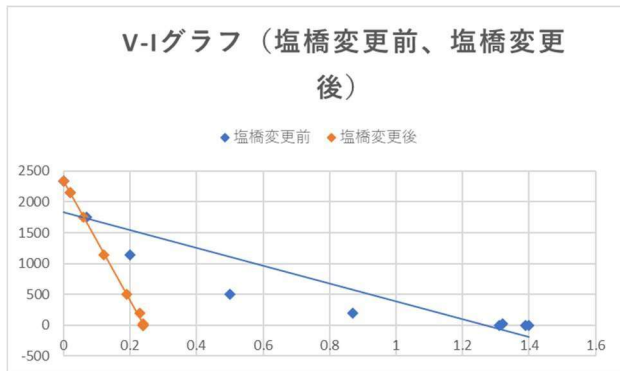


図 7 本研究 iii の結果

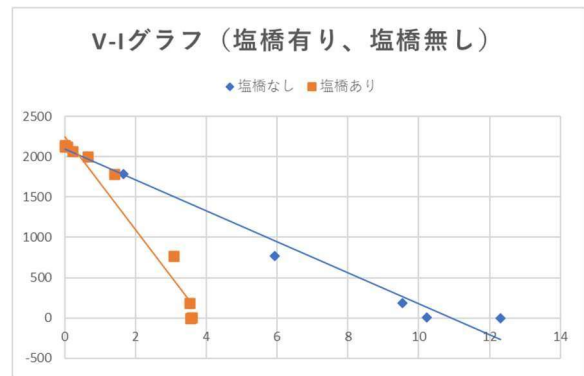


図 8 本研究 iv の結果

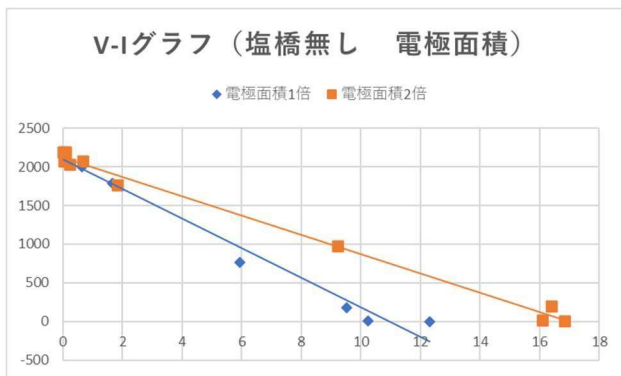


図 9 本研究 v の結果

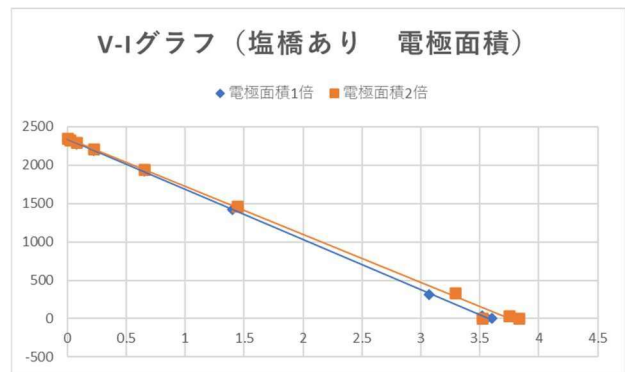


図 10 本研究 vi の結果