

Mg 二次電池の開発研究

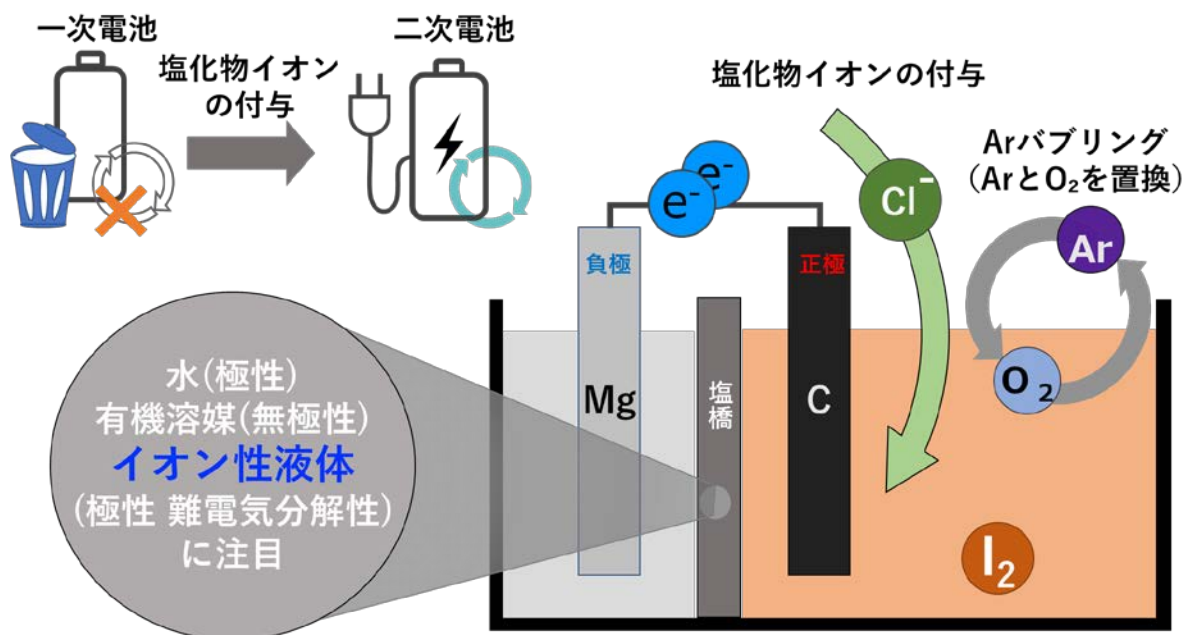
福島県立福島高等学校 (スーパーサイエンス部)

岡部和・松本大和・松田汐良・飯塚遙生

指導教員：高橋昌弘

研究概要

近年、デジタル化によるスマートフォンやパソコンの普及によるリチウムイオン電池の使用量の増加に伴い、発火事故が増加している（文献1）。このような事故はリチウムの反応性の大きさによっておこることが多い。さらに、リチウムは高価な物質であるため、電池も高価なものとなる。そこで我々は安価で安全な物質である、マグネシウムとヨウ素を用いて電池を作成した。先行研究でこの電池は1.67Vの電圧が計測された。しかし、1000Ωの抵抗で電圧（以降、端子電圧）が0.67V、電流値が計測不可能であり、内部抵抗が大きいことが課題であった。さらに、一次電池であるため充電ができないことも課題であった。本研究ではまず、新たな物質を電池に付与し、二次電池化して、充電可能にすることを試みた。次に、溶媒同士を隔てる塩橋に注目し、塩橋の構成物質を変え、内部抵抗を小さくすることで端子電圧の値と電流値を大きくすることを試みた。



1. 背景と目的

現在普及しているリチウムイオンバッテリーは、リチウム(Li)を使うことで高い電圧と高いエネルギー密度を実現している。その利点を生かし、スマートフォンやノートパソコン、電気自動車など身近なものに利用されている。しかし、このリチウムは反応性が非常に高いためバッテリーの発火事故が後を絶たない(文献1)。また、近年ではリチウムの枯渇も危惧されている。そこで我々はリチウムイオン電池の代替となる新たな二次電池を提案することを考え、マグネシウム(Mg)とヨウ素(I₂)という二つの物質に着目した。まず、MgはLiに比べて反応性が低いため安全性が高い。さらに、海水中に3番目に多く含まれている元素であり、Liの約1700倍の埋蔵量があるため資源の枯渇の心配が少ない。またI₂についても、海藻に含まれており、地下資源の乏しい国でも採取することができる。このようなことから、我々はMgとI₂を用いてリチウムイオン電池の代替となる二次電池を開発することを目標に研究を始めた。

2. 研究方法

私たちは先行研究から次のような一次電池を作成した。負極にマグネシウム、正極に炭素を用いた。正極溶媒には炭酸ジエチルと炭酸エチレンを等しい体積比で混ぜた混合溶液(以降、混合液Aとする)(40mL)にヨウ化カリウム(2.0g)とヨウ素(1.5g)を溶かした溶液を用いた。負極溶媒には混合液A(10mL)にヨウ化カリウム(0.50g)を加えた溶液を用いた。塩橋には混合液A(2.5mL)にヨウ化カリウム(0.12g)とゲル化剤(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)(0.10g)を加えた溶液を加熱しゲル化させたものを使用した。この電池は起電力が1.67V、端子電圧が0.67V、電流の値が計測不可能、と内部抵抗が非常に大きいことが課題であった。

実験① アルゴンバブリング

起電力と端子電圧に差が見られることから溶媒中にある酸素が内部抵抗となっていると仮定し、その酸素の除去を試みた。アルゴンを正極溶媒、負極溶媒、ゲル化させる前の塩橋の溶液にそれぞれ、20分、5分、5分の時間でバブリングした。さらに、アルゴン下で実験をするためにグローブボックス内で実験を行った。その後、電圧値、端子電圧値、電流値を測定した。

実験② 塩化物イオンの付与

前述した一次電池に塩素を付与することで充電が行えるようになるのではないかと考えた。

その理論式は「4.まとめと考察」に記述がある。

そこで以下の(a)、(b)、(c)の方法で付与した。

(a)塩化マグネシウム・六水和物を溶解させる。

正極溶媒に塩化マグネシウム・六水和物(1.0g)を溶かした。

(b)塩化マグネシウム無水物を溶解させる。

正極溶媒に塩化マグネシウム無水物(1.0g)を溶かした。

(c)塩素バブリングをする。

正極溶媒に次亜塩素酸カルシウム(0.70g)と濃塩酸(6.0mol/L、1.0mL)から発生させた塩素をバブリングした。

(a)、(b)、(c)はそれぞれ放電を一日行った後、3Vで充電を行った。

実験③ 塩橋の検討

塩橋が内部抵抗の主な要因であると考え、以下、(a) (b)の2通りの塩橋を作成した。

(a) 混合液A (2.5mL) にゲル化剤(0.10g)と塩化カリウム(0.12g)を加えた。

(b) 塩化カリウム水溶液 (2.5mL) に寒天材 (1.7g) を加えた。

3. 結果

実験①

起電力が1.67V、端子電圧が1.23Vで、電流は1.2mAであった。

従来電池は酸化被膜が形成されたのに対して酸化被膜は形成されなかった。

実験②(a)

起電力が1.75V、端子電圧が0.91Vで、電流は2.8mAであった。また、1日放電させて充電を試みたが、電圧は回復しなかった。

実験②(b)

起電力が1.43V、端子電圧が0.81Vで、電流は0.50mAであった。また、1日放電させて充電を試みたが、電圧は回復しなかった。

実験②(c)

起電力が1.70V、端子電圧が0.89Vで、電流は2.5mAであった。また、1日放電させ、電圧を計測すると0.74Vから0.77Vに回復した。

実験③ (a)

起電力が1.67V、端子電圧が0.67Vで、電流は測定できなかった。

実験③ (b)

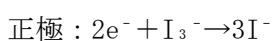
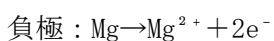
起電力が1.70V、端子電圧が1.50Vで、電流は1.5mAであった。

しかし、1日後に短絡現象が起こった。

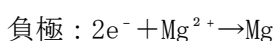
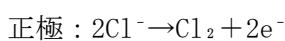
4. まとめと考察、今後の課題

結果からアルゴンをバブリングし、溶液中に存在する空気を除去することによって端子電圧や電流の値を上げることができた。これはMgに酸化被膜が作られなく、反応性が向上したためと考えた。また、塩素を付与し、塩化物イオンという新たな陰イオンを電池の溶媒に付与した。このことにより、塩化物イオンが電子を放出し、充電反応が起こったと考えられる。起こったと思われる反応は以下の通りである。

放電について



充電について



放電ではマグネシウムがイオン化し電子を放出する。放出された電子は三ヨウ化物イオンが受け取り回路が成立する。

充電では、まずヨウ化物イオンと塩素が反応して、ヨウ素と塩化物イオンが生成される。その塩化物イオンが電子を放出しマグネシウムイオンが電子を受け取る。一見逆反応が起きてないように見えるが、 $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ の反応が起こっており、つり合いが取れていて、逆反応が起きている。そのためこれは充電といえる。

塩橋については実験③の (a) では粘性の影響で内部抵抗が増加したと考えられる。一方実験③ (b) で水塩橋を作成したが、1日後に短絡が起こった。それは自身の起電力によって水が電気分解し、その水がなくなった隙間を溶媒が通るようになってしまい短絡が起きたと考えられる。

今後の展望として主に2つ挙げられる。1つ目は充電可能回数の特定だ。たった1回の充電では意味がないため、充電可能回数を調べていくつもりだ。2つ目には、塩橋の改良があげられる。そこで、我々はイオン液体を用いた塩橋を考えている。イオン液体を用いた塩橋はイオン電導性にも優れており、塩橋としての作成も進んでいる (文献2)。そこで我々は文献3を参照して、イオン液体に、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートを使用する予定だ。そしてゲル化剤として、ラスパラギニル-L-フェニルアラニンメチルエステル(アスパルテーム) (100g) を3,7-ジメチル-1 オクタノール(59.2g)でエステル化し、加熱して制作する予定だ。イオン液体を用いた塩橋によって更なる端子電圧、電流値の向上を図っている。

5. 文献

1. 平成30年における製品事故の発生状況及び課題 平成31年3月4日経済産業省産業保安グループ製品安全課
2. ポテンショメトリーにおける イオン液体塩橋の意義と意味 垣内隆
3. K. Hanabusa, H. Fukui, M. Suzuki, H. Shirai, *Langmuir* 2005, 21, 10383-10390.
“Specialist Gelator for Ionic Liquids” 英謙二