

海水で自己発電し、充電も可能な新電池の開発

～天然素材を活用したフレキシブルマグネシウム海水電池正極材の開発～

川畑 俊彦

〒899-5203 鹿児島県姶良市加治木町小山田 1584-3

TEL:0995-62-8404

要旨

ゴム、硫黄、活性炭、銅とを組み合わせ銅板を用いた加熱加圧処理を行うことで、柔軟で、導電性が良いフレキシブルな正極材を製作することが出来た。この正極材はフレキシブルなエアカソードの特性を持っており、マグネシウムを負極活物質とした負極材と、海水を電解液とすることで、薄く、軽く、曲げることができる燃料電池の一種のマグネシウム海水電池を安価に製作することが出来た。

1. 緒言

当初、海水で自己発電し、充電も可能な新電池の開発をテーマに、ゴムと硫黄とを銅板との接触加熱加圧処理による硫化物とリチウムからなる正極材を用いた海水二次電池の研究開発を目的としていた。しかしながら電池の強い酸化還元反応の抑制が効かず、正極材の劣化、セパレート材の目詰まり、負極材の酸化被膜生成の課題が解決に困難を極めた。組み合わせる材料の検討を重ねているうちにゴム、硫黄、活性炭、銅とを組み合わせ銅板を用いた加熱加圧処理を行うことで正極材の酸化の抑制と発電特性の改善もできる様になった。さらに実験を繰り返すうちに電気の良い良導体である硫化銅は集電体として、活性炭は正極活物質としての機能を持つエアカソード向きの特性であることも分かった。

通常のエアカソードは、通気性および導電性のためにカーボンペーパー等の炭素素材を用いている。また電極には電極反応促進用の触媒として白金を担持させることが一般的である。このため電極材には柔軟性がなくフレキシブルに使うことができない。また白金は高価であり、安価な電極反応促進用触媒が望まれている。

マグネシウム海水電池は希少金属を用いないため資源の確保を心配することがなく、有害物質を含む電解液を用いずに発電ができる安価で環境に優しい次世代の電池である。マグネシウム海水電池はマグネシウムを燃料とするため充電時間の課題が無く、燃料として使用したマグネシウムも再生できる再循環型の電池で原料であるマグネシウムも、太陽エネルギーを用い海水から低コストでマグネシウムを生成する技術が実用化されつつあり、マグネシウムの大量生産の環境が整った場合では、マグネシウムは安定した金属体で貯蔵可能なことから特別な供給インフラを整備することもなく家電量販店やコンビニ等から供給することも可能である。また海水や水に浸さない限り化学反応を起こさないので長期の保存も可能で災害時の非常用電源としての期待も出来る。

マグネシウム海水電池は、これまでの再生可能エネルギーである太陽光発電や風力発電と異なり、気象や昼夜に影響されることなく、海水に浸しておけば環境に優しく24時間安定して電力を取り出せることもできる。今回開発したエアカソード向きの電極材はマグネシウム海水電池に向いていることと、フレキシブルな燃料電池も無いことでフレキシブルなマグネシウム海水電池の正極材を研究開発することにした。

2. 理論

2.1. フレキシブルマグネシウム海水電池の発電のメカニズム

フレキシブルマグネシウム海水電池は空気電池、燃料電池の一種であり、負極に金属マグネシウムを使用し、正極に大気中の酸素を使用する。電極での化学反応を式1に示す。負極活物質のマグネシウムは、電子を放出してマグネシウムイオンとなり、電解液の海水に溶け出す。正極活物質は活性炭内の空気中の酸素と水が電子を受け取り水酸化イオンとなり、マグネシウムと酸素、水から水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$) が生成することで発電する。

フレキシブルマグネシウム海水電池の反応式・・・式1



2.2. フレキシブルマグネシウム海水電池の構造と発電原理

フレキシブルエアーカソードの構造を Fig1 に示す。

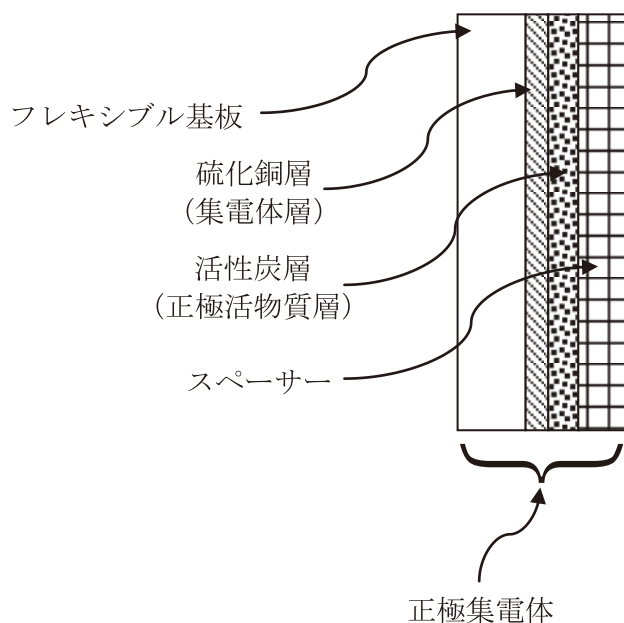


Fig1 フレキシブルエアーカソードの構造図

Fig1 のように活性炭と硫黄と銅を混合し、銅板で加熱加圧処理を行うことで、ゴム、硫黄、活性炭、銅を組み合わせた柔軟で、通気性がよく、導電性が良い電極材を安価に製作することができた。なおゴムは柔軟性と活性炭を担持させるためのもので、硫黄は加硫による架橋反応による特性改善と後述する硫化銅生成に関与するもの、活性炭は、活性物質である空気の通気性および電極全体に集電性を付与するためのものである。ゴムと硫黄の混合物を銅との接触加熱加圧処理をすることで、混合物中の硫黄と銅により硫化銅を生成することができた。この硫化銅は電気の良い導体であり、かつ電極での反応性を向上させる作用も期待できる。また白金と比べはるかに安価である。また加圧下において接触面で硫化銅が生成するため正極活物質である活性炭との密着性も良い。

フレキシブルマグネシウム海水電池の構造と発電原理を Fig2 にしめす。Fig1 の電極とセパレータ、マグネシウム電極を組み合わせ海水に浸すことによってフレキシブルマグネシウム海水電池として機能する。

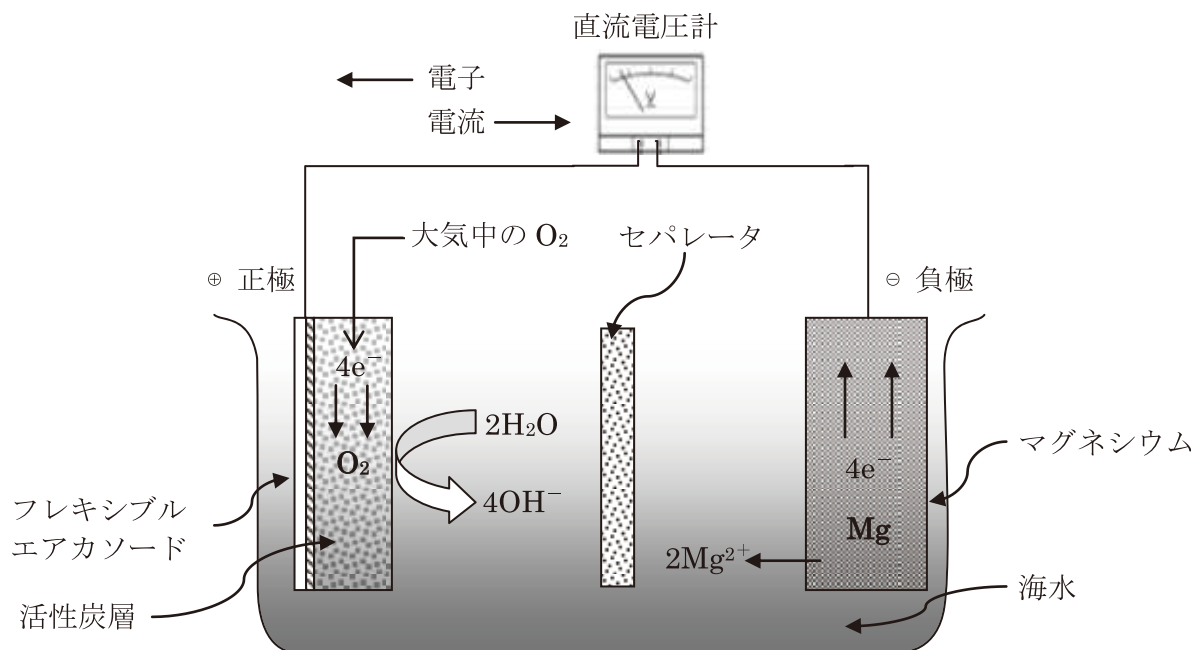


Fig2 フレキシブルマグネシウム海水電池の構造と発電原理図

3. 実験

3.1. 材料

天然ゴムラテックスは(株)レヂテックスの ULACOL、硫黄は細井化学工業(株)の微粉硫黄粉末 200 メッシュ、ラミーパウダーはトスコ (株) のトスコ麻セルロースパウダー平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、シラスバルーンは鹿児島県工業技術センターの試料品 $10\mu\text{m}$ 、銅粉は秦豊トレーディング(株)の銅粉、活性炭は和光純薬工業株式会社製の Charcoal, Activated, Powder (活性炭素、粉末) を用いた。

3.2. ベースのフレキシブル基板の作成 ラミーパウダー：シラスバルーン：硫黄粉末を 5.5:4:0.5 の割合で(株)ジャパンユニックス製の汎用ペーストミキサー (UM102 型)で攪拌速度 2000rpm、攪拌時間 30sec で混合し、60%希釈した天然ゴムラテックスとブラベンダー製の PLASTI-CORDER で混練速度 10rpm、混練時間 20min で混練する。混練した混合物は 24 時間自然乾燥を行った後、1mm 厚のステンレス製の型枠に収め安田精機製作所製の試験用プレス機で加熱温度 120℃、加熱時間 20min、加圧力 98N/mm²で加熱加圧処理を行い、シート状のゴム組成物からなるフレキシブル基板を作成した。

3.3. エアカソードの作成

乳鉢を用いて銅粉：硫黄粉末を 2:1 の割合で混合、この混合粉を上記のフレキシブル基板上に塗布した後に、安田精機製作所製の試験用プレス機で加熱温度 120℃、加熱時間 20min、加圧力 98N/mm²で加硫加圧処理を行い、続いて銅板と接触硫化処理を温度 120℃、加熱時間 20min 行うことで電気の良電体の硫化銅層を形成する。さらに銅粉と硫黄粉末の混合粉 1 に対し活性炭を 0.5 の割合で塗布し、安田精機製作所製の試験用プレス機で加熱温度 140℃、加熱時間 30min、加圧力 98N/mm²で加圧加熱処理を行うことで正極活物質の活性炭層からなるエアカソードを形成する。

3.4. 正極集電体

シート状ゴムをベースにエアカソードを形成した正極集電体は、ゴムの弾性力を損なわずに、曲げてもエアカソード層が剥がれることもなく導電性も良好なものができる。

試作した正極集電体の写真を Pic1 に示す。



Pic1 薄く軽く曲がる正極集電体

3.5. 起電力と起電時間の確認

起電力と起電時間に用いたフレキシブルマグネシウム海水電池の正極材は H:50mm×W:50mm×t:1.1mm の物を用いた。また負極材のマグネシウムは大阪富士工業株式会社製のマグネシウム合金板 AZ31B の板厚 0.3mm の物を 50mm 角にカットしたものを、不織布は市販の不織布収納袋を加工して、またスペーサーは東京硝子器械株式会社製 TFE 網を加工した物を用いた。

フレキシブルマグネシウム海水電池の起電力と起電時間の実験には、横河電機株式会社製ダイヤル型可変抵抗器 YOKOGAW 2786 DECADE RESISTANCE BOX で 500Ω の負荷をかけ、株式会社ティアンドディ製 Voltage Recorder VR-71 を用い、海水にフレキシブルマグネシウム海水電池を半分浸すような形で、約 20 時間の起電力と起電時間を測定した。

4. 結果

ゴムと硫黄と活性炭と混合物ではシート状の成型が困難な上、通気性の良いエアカソードを形成することができなかった。しかしながらシート状のゴム成型した後に、銅と硫黄の混合物を塗布し、さらに活性炭を塗布した後に銅板との接触加熱加圧処理を行うことにより、ベースのゴムの弾性を損なわずに通気性が良く導電性も良いエアカソード層を形成したフレキシブルな正極集電体ができることが確認できた。また正極集電体を曲げててもエアカソード層が剥離しないことも確認できた。

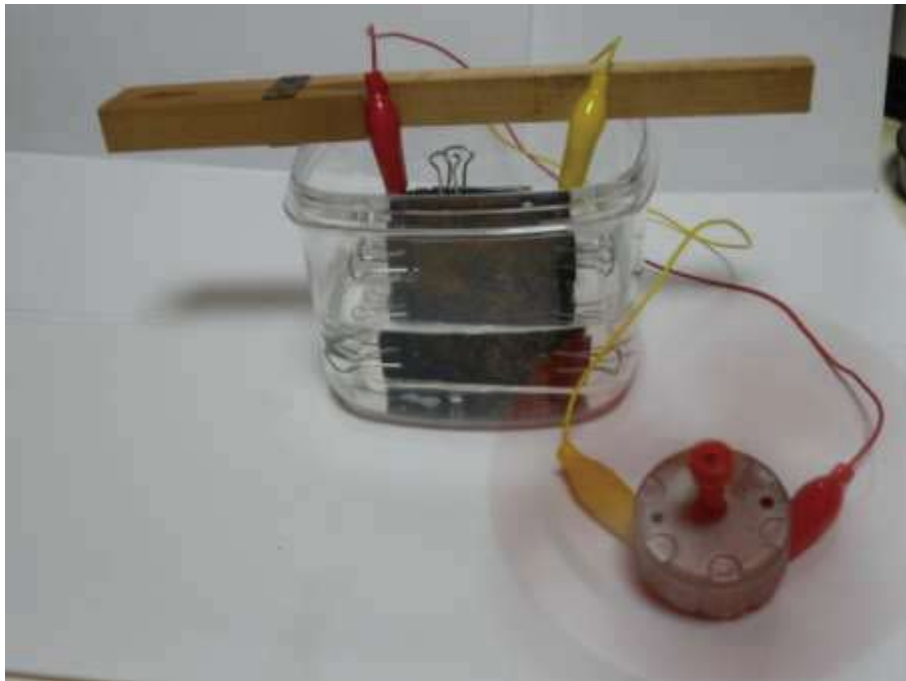
フレキシブルマグネシウム海水電池の外観写真と電池構成部材の写真を Pic2, 3 に示す。また、フレキシブルマグネシウム海水電池の発電状態の写真を Pic4, 5, 6 に示す。モータは MABUCHI 製 SOLAR MOTOR RF-500TB を用いた。



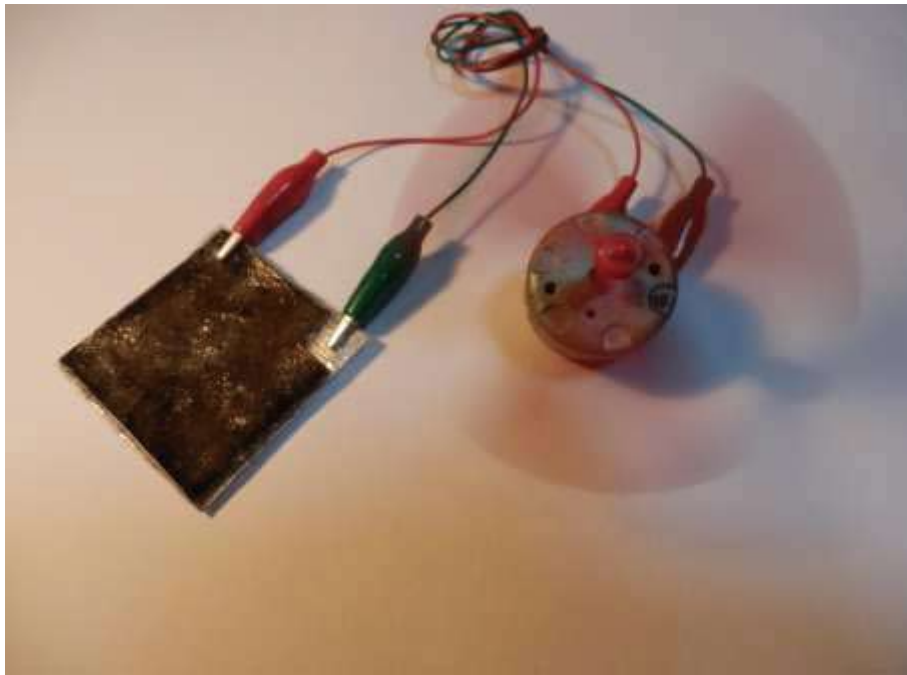
Pic2 フレキシブルマグネシウム海水電池の外観写真 (厚さ 2mm)



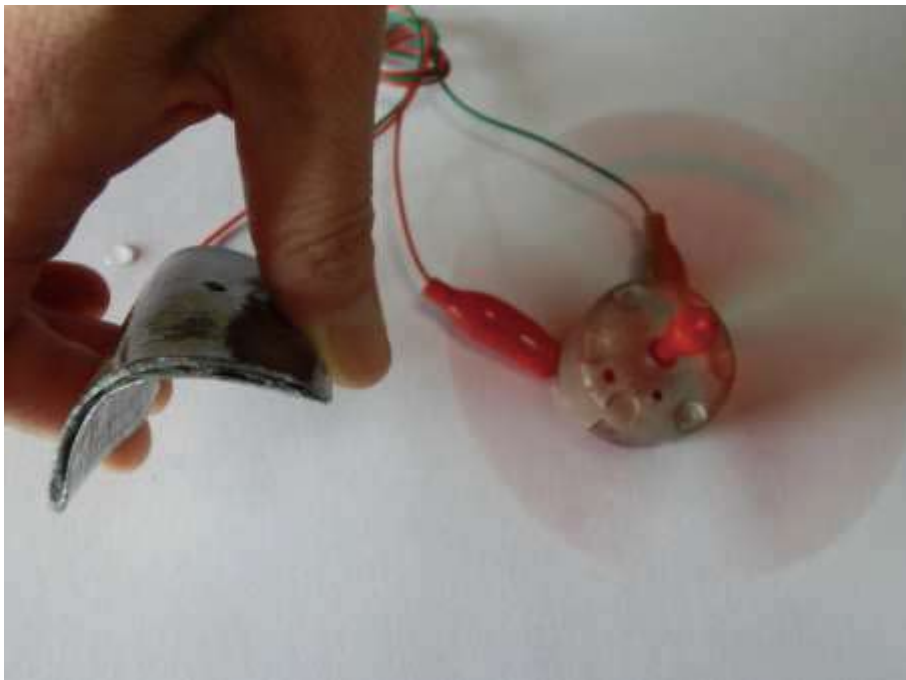
Pic3 電池構成（下から正極材・セパレータ・マグネシウムの順）



Pic4 海水内での発電状態



Pic5 大気環境での発電状態



Pic6 曲げても発電が可能

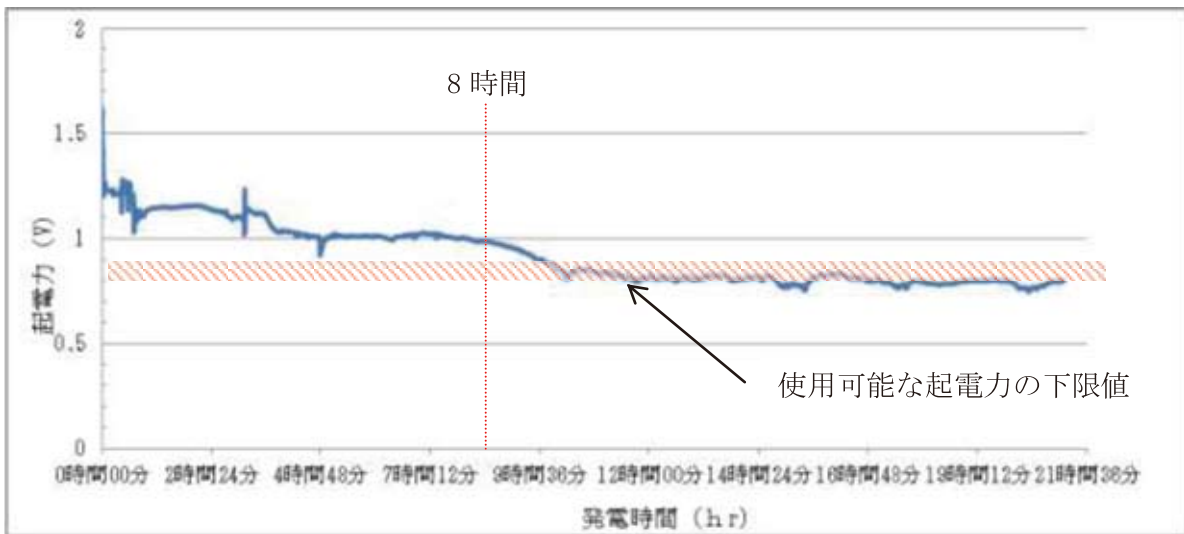


Fig3 フレキシブルマグネシウム海水電池の発電状態

発電状態のグラフを Fig3 に示す。

フレキシブルマグネシウム海水電池を海水に浸した瞬間約 1.6V の起電力が 10 秒程度あり、その後約 15 分間は約 1.2V、15 分後から約 9 時間は 1.0V 以上の起電力が確認できた。

アルカリ乾電池の終止電圧が 0.8V~0.9V であることから、約 10 時間は負荷をかけ続けても起電力が十分あることが確認できた。

また、負荷をかけない状態でのフレキシブルマグネシウム海水電池の起電力は電圧約 2.0V 電流約 120mA であった。

5. 考察

マグネシウム海水電池の電圧は標準電極電位だけから求めると 2.76V になるが、大気環境下では起電圧約 2.0V、海水に浸けると起電圧約 1.5V になる。海水に付けることで起電力が低下してしまうことはマグネシウムと水と酸素の反応が影響していると思われる。

標準電極電位と起電力を Fig4 に示す。

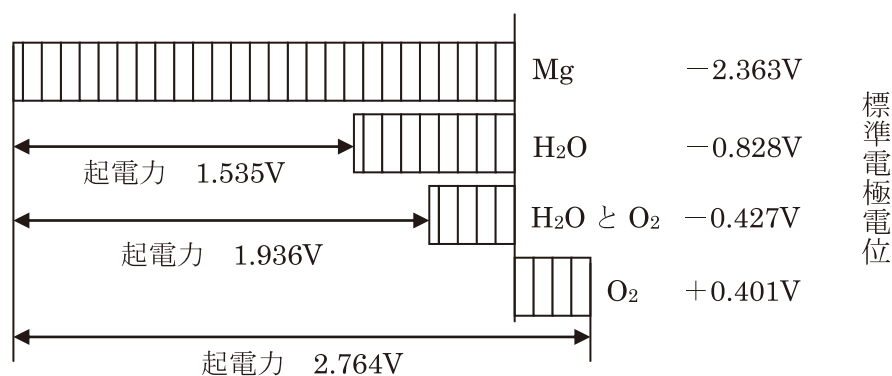


Fig4 標準電極電位と起電力

マグネシウムは原子量が 24.3、比重が 1.74、一モルの重さは 24.3 グラムでファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4$ C/mol とすると、一グラムあたりの電荷は $9.65 \times 10^4 \times 2$ (価) $\div 24.3 \approx 7880$ クーロンとなり、マグネシウム 1 g につき約 2Ah の電池が可能となる。またマグネシウムの比重が 1.74 なので陰極物質 1cc あたり 3.8Ah となる。

今回使用したマグネシウムは約 1g 使用した。このマグネシウムが 90%燃料として活用できれば最大電力量は $2.764V \times 2Ah \times 90\% =$ 約 5Wh から最小電力量 $1.535V \times 2Ah \times 90\% =$ 約 2.7Wh の発電が可能である。しかしながら今回試作したフレキシブルマグネシウム海水電池の陰極材に用いたマグネシウムとセパレータにはマグネシウムの酸化皮膜生成の抑制処理を行っておらず、そのためセパレートが目詰まりを起こし、正極集電体のエアカソードの活性炭層とも密着することで空気中の酸素を取り込むことが出来なくなり電力を取り出せなくなってしまった。今回セパレートと正極集電体が密着する防止対策として、セパレートと正極材の間にエアカソードの活性炭層に空気を通るスペーサーを用いた。

理論値に近いマグネシウム海水電池にするためには正極集電体の活性炭層の改善と、セパレータの不織布における抵抗を減らすこと、陰極材のマグネシウムの酸化皮膜生成の抑制が課題であったが、株式会社TSCと埼玉県産業技術総合センターはマグネシウムの酸化被膜を抑える不織布を開発している。また東北大学、産総研、古河電池、日本素材の共同研究で難燃マグネシウム (Mg-Al-Ca 合金) を開発している。それらを応用し正極集電体に用いている活性炭の材料および賦活法を検討することで理論値に近い高性能のマグネシウム海水電池の開発もできると思われる。

今回試作したフレキシブルマグネシウム海水電池は例えば救命胴衣に装着する救命胴衣灯電源用として利用法も考えられる。

6. 結言

高価な白金等を用いずに硫化銅と活性炭で、安価な電極反応促進用触媒を兼ねた柔軟で、通気性の良く導電性が良いフレキシブルな電極材を安価に製作できる可能性を確認できた。また、この電極をもちいてフレキシブルマグネシウム海水電池を組み立てその起電力特性を調べたところ、十分な起電力を得られることが確認出来た。

今後は、①電極集電体の硫化銅層を均一な成膜、②正極活性層の通気性の向上、③セパレータに張り付く水酸化マグネシウムの対策、④負極材のマグネシウムの酸化被膜の抑制の課題について検討し、起電力の改善と起電力時間の向上をめざし、マグネシウム海水電池の大容量化と二次電池化の研究開発、薄く、軽く、曲がるフレキシブル性を生かした用途向けの開発、全固体電池での電極材としての活用を研究開発を行っていきたい。

7. 謝辞

本研究を遂行するにあたり研究助成をいただいた公益財団法人サンケイ科学振興財団に深くお礼を申し上げます。また設備及び機器の使用について協力をいただいた鹿児島県工業技術センターに深謝申し上げます。

8. 引用文献矢部孝、本田財団レポート No. 126 マグネシウム・エネルギー社会の到来
- 2) 矢部孝、山路達也著、「マグネシウム文明論」、PHP 新書
- 3) 宮崎譲、固相イオン交換法を用いた次世代マグネシウムイオン電池正極材料の開発
- 4) 栗原英紀、矢嶋龍彦、マグネシウム二次電池正極材料 S ドープ金属酸化物の電極特性、NEDO 第 50 回電池討論会プログラム
- 5) 小林明郎 空気マグネシウム電池の製作と活用
- 6) 渡辺知毅、望月将志、塩原肇、金沢敏彦、マグネシウム海水電池の特性について、地震研究所情報彙報 Bull. Earthq. Res. Inst. Univ. Tokyo Vol. 74 (1999) pp. 287-299
- 7) 平成 19 年度 救命胴衣用位置検索装置の技術開発 成果報告書 社団法人日本舶用工業会

Development of the new battery which carries out self-power generation in sea water and which can also be charged

～Development of the flexible magnesium sea water battery anode material which utilized the natural material～

Toshihiko Kawabata

Postcode899-5203 1584-3, Koyamada, Kajiki-cho, Aira, Kagoshima-ken

TEL:0995-62-8404

By combining rubber, sulfur, activated carbon, and copper and performing heating pressurization processing using a copper plate, it was flexible and conductivity was able to manufacture good flexible anode material.

This anode material had the characteristic of flexible air cathode, and by the cathode material which made magnesium cathode active material, and using sea water as an electrolysis solution, it was thin, was light and was able to manufacture cheaply a kind of magnesium sea water battery of the fuel cell which can be bent.