

炭電池の性能評価と小型化

米子工業高等専門学校 松本 爽良

1. 緒言

東日本大震災後、災害時に備えて様々な形態の電源開発が進められている^{(1), (2)}。特にバイオマス電池などの身近なものや廃材を利用した簡易電源へのニーズが高まっている。一方、廃材を利用した発電では、炭発電がその簡便性から注目を集めている^{(3), (4)}。

私の住む鳥取県は自然豊かで森林に囲まれており木材や、その製造過程で生じる間伐材が豊富にある。また、間伐材等から作られた木炭も身近に多く存在している。そのような中で、木炭とアルミホイルだけで容易に発電ができる炭電池に興味を持った。

炭電池の原理を図1に示す。

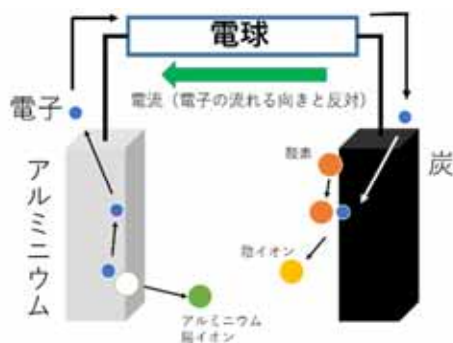
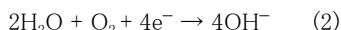


図1 炭電池の原理

炭電池は、木炭を正極、アルミホイルを負極、食塩水を電解質とし、電離の反応を利用して発電する電池である。アルミホイルが電解質中でアルミニウムイオン(Al^{3+})として溶けだす。その際に生じた電子は炭(正極)側に移動し、木炭の表面に吸着している酸素と電解質の水を取り込んでマイナスイオンを生成する。



この2つの反応が同時に起こることで、アルミホイルから木炭に電子が移動する。また、アルミニウムは電解質中で酸化され、電子は酸素と反応することで電気を発電している。そのため、消費したアルミホイルを付け替えるだけで何度も発電が可能である。

しかしながら、出力電圧が $\sim 0.8[V]$ と小さく、また市販の木炭をそのまま用いているため大型となりエネルギー密度が低いという問題がある。

そこで本研究では、炭電池の出力が大きくなる条件(炭の種類・形状)を調査した。また、炭電池の実用性を向上させるため、小型化を図った。

2. 実験方法

まず、炭電池に最適な炭の種類を調べるため、備長炭・黒炭・グラファイト(炭単結晶)の3種類の材質を用いた。図2(a)に示すように3種類それぞれの炭の表面に飽和食塩水に浸したキムワイブを巻き付けた。

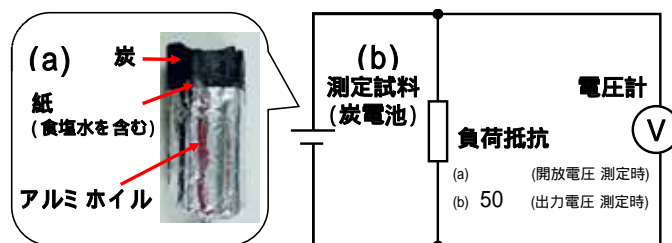


図2 作製した炭電池の光学写真および特性測定回路次に、その外側にアルミホイルを巻き付けた。その後、図2(b)に示す回路を作製し、開放電圧と $50[\Omega]$ 負荷接続時の電圧(以降、出力電圧)を、電圧計を用いて測定した。

3. 実験結果

3.1. 材質による比較

はじめに、炭電池に最適な材質を調べるため、結晶構造の異なる黒炭・備長炭・グラファイトの起電力を測定した。尚、3つの炭の製造温度および、抵抗値はそれぞれ、黒炭($600^{\circ}C$ 、 $200M\Omega$ 以上)、備長炭($1000^{\circ}C$ 、 65Ω)、グラファイト($600^{\circ}C$ 、 20Ω)であった。

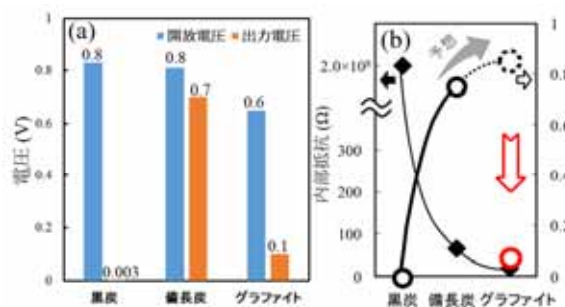


図3 炭の種類を変えて作製した電池の
(a) 電圧-発電時間特性 ($50[\Omega]$ 負荷)、
(b) 出力電圧と内部抵抗

図3は炭ごとの電圧測定の結果を示す。

図 3(a)の開放電圧値の比較から開放電圧はいずれの炭においても 0.8[V]程度であることが分かった。一方、図 3 の出力電圧値の比較から黒炭の出力電圧は 0.003[V]とグラファイトの 0.7[V]に比べて大幅に減少していることが明らかとなった。これは、黒炭を用いた炭電池の内部抵抗が非常に大きく(200[M]以上)外部に接続した負荷抵抗に電流が流れず、大きな電圧が観測できなかつたためと考えられる。従って、高効率発電には、炭自体の抵抗が低くなければならないことが分かった。

図 3(b)は各炭毎の出力電圧と内部抵抗を示す。図から分かるように、内部抵抗の大きい黒炭では出力電圧が 0.001[V]と非常に小さい。一方で、内部抵抗の小さい備長炭では、出力電圧が 0.6[V]と大きくなっている。内部抵抗のより小さいグラファイトでは出力電圧がより大きくなると予想された。しかしながら、実際にはグラファイトの出力電圧は 0.1[V]と備長炭より小さな値となった。

そこで、導電性に加えて別の要因も発電量に関係しているのではないかと考えた。そこで炭電池の発電原理を見直し、炭が吸着している酸素に着目した。そして炭素と結合する酸素の量を調べることができる X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)で分析を行った。

3.2. XPS による酸素含有量の測定

XPS による化学結合状態の分析結果を図 4 に示す。

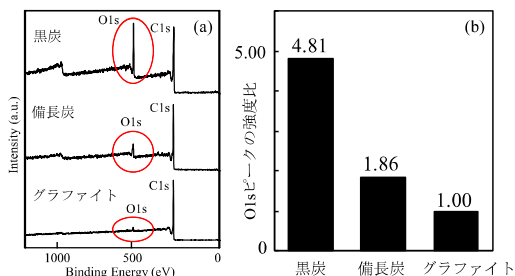


図 4 各炭における XPS スペクトルおよび O1s ピークの強度比 (I_{O1s}/I_{C1s}) (グラファイトで規格化)

図 4 は黒炭などの各試料において XPS 測定を行った結果である[(a)ワイドスキャン、(b)各試料の C1s XPS ピーク強度に対する O1s ピーク強度の比率(I_{O1s}/I_{C1s})]である。図 4 に示すように各試料は主に炭素(C)と酸素(O)から構成されていることが分かる。

一方 I_{O1s}/I_{C1s} は試料ごとに異なっていた。特に黒炭の I_{O1s}/I_{C1s} がもっとも大きく、次に備長炭、そしてグラファイトの順

である。この傾向は 3.1 節で示した開放電圧の大小関係と傾向が似ている。このことから炭素と結合する酸素量が多いほど発電量も多くなることが示唆された。

尚、グラファイトにおいて酸素量が少ない理由は、グラファイトは C 原子が二次元平面内で規則的につながった結晶構造(グラファイト構造)をしているためと考えられる。そのためグラファイト構造では酸素と結合できる結合手が少ない。

一方で、黒炭は備長炭やグラファイトに比べて結晶化度が低く、酸素と結合できる

結合手がより多く存在していると考えられる。加えて、表面に無数の細孔があり、表面積が非常に大きいことも吸着酸素量が多い要因の一つであると考えられる。

3.3. 発電量と形状の関係性の調査

炭の種類と比較および XPS 測定の結果より、高出力の炭電池には導電性に加えて炭に吸着している酸素量が重要であることが分かった。

この知見に基づき、導電性と酸素量がともに大きい備長炭を以後の研究の対象として選んだ。また、炭の表面積を 1 層増やし、酸素吸着量を増加させるため、備長炭を粉碎し粉末状にしてから炭電池に用いた。

図 5 は各種形状の備長炭を用いて炭電池作製をした時の出力電圧-時間特性である。

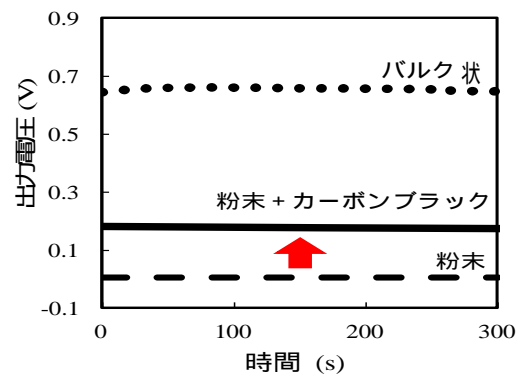


図 5 備長炭の電圧-時間特性

図からわかるように予想に反し、粉末化した備長炭で作製された炭電池の出力電圧は 0.004[V]とバルクの備長炭の電池に比べて 185 分の 1 まで減少した。

このように出力電圧が減少した原因は、炭粉末の粒子間の接触が不十分で、抵抗値が高くなったためであると考えた。この仮説を確かめるため炭粉末の粒子の状態を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)で調べた。

図 6(a)の SEM 像からわかるように予想通り炭の粒子間に空隙が存在し、電気が流れにくくなっていることが分かった。

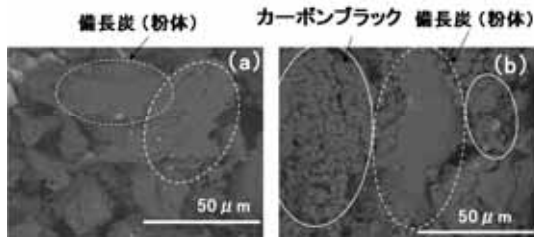


図6 粉体状炭のSEM像[(a) 備長炭、
(b) 備長炭+カーボンブラック]

そこで、導電性が非常に高く、かつ粒径が炭粉体の 1/10 (約5[μm])であるカーボンブラックを炭粉末に混合することで導電性の向上を図った[混合比(体積)1:1 で混合]。そして、この試料で発電を行ったところ 50[Ω]負荷において平均電圧が0.18[V]とカーボンブラック添加前に対して約46倍に上昇した。

この特性改善は、図6(b)のSEM像に示すように炭粒子の隙間にカーボンブラックの粒子が入り込むことによって電気のパスにつながり、導電性が改善されたためと考えられる。

このように粉末状の炭を用いることで従来のバルク状の炭に比べて体積当たりの発電効率が約20倍になった。

また、粉末状の炭を用いるというメリットがある。この利点を活かして積層型の電池を作製することで、コンパクトながら高い電圧を発生できると考えた。

3.4. 炭粉末を用いた積層型炭電池の作製

炭粉末をアルミホイル上に薄く敷き詰めて作製する電池は、省スペース・軽量のため、ポータブル電源として利用できる。また、積層型にすることで、層数に比例した電圧の増加を簡単に実現できるのではないかと考えた。具体的には炭粉末を用いた薄型炭電池を層数1~3層の間で、積み重ねながら、積層構造を作る。そして、層数に応じて出力電圧がどのように変化するかを調べた。

図7に備長炭粉末とカーボンブラックの混合粉末を用いた積層型電池(1層分)の構成を示す。上部電極には銅箔、下部電

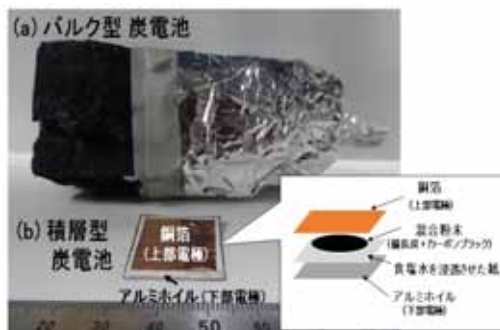


図7 積層型炭電池の光学写真と構造の概略

極にはアルミホイルを用いた。積層型は、この最小構成ユニットを単純に垂直方向に積み上げて作製した。なお、各層間の接触は、上層の下部電極と下層の上部電極を物理的に接触させることで実現した。

図8に(a)積層型炭電池の積層数と出力電圧の関係および(b)バルク型と積層型の体積の違いを示す。

図8(a)より、積層数が1~3層と増加するにつれて、出力電圧が0.4~0.8[V]と増加していることが分かる。0.8[V](3層)はバル

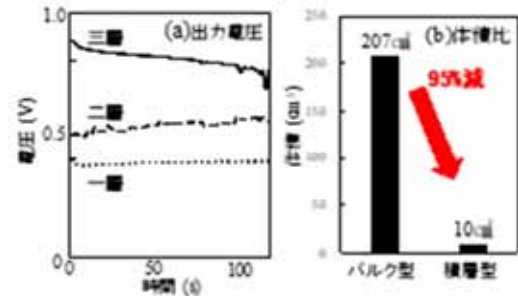


図8 積層型炭電池(1~3層)の

[(a) 出力電圧-時間特性、
(b) バルク型と積層型の体積変化]

ク型炭電池の出力電圧0.7[V]を上回る値である。また、電池サイズは、積層数3層でも20[mm]×20[mm]×2.5[mm]と非常に小型であり、バルク型に比べて、体積を1/20以下に抑えることができた。また、積層数を更に増やすことで出力電圧の値をさらに大きくすることができると考えられる。

以上の結果から、炭粉末を用いた積層型炭電池は省スペースかつ高出力な簡易型電池として、高いポテンシャルを秘めていることを示すことができた。

4. 結言

炭電池の高出力化と小型化を目指して調査および電池構造の改良を行った。その結果、炭電池の電圧の大きさは「炭に吸着している酸素量」と「炭の導電性」が密接にかかわっていることが分かった。

また、備長炭の粉末とカーボンブラックの混合粉末を用いて積層型の炭電池を作製した。その結果、積層数に比例した電圧を取り出すことができた。そして、積層数3層の時に約0.8[V]とバルク型炭電池を上回る出力電圧を実現できた。

加えて電池サイズをバルク型の1/20以下に改善することができ、超省スペースかつ高出力な炭電池を実現することに成功した。

参考文献

- (1) JFS ニュースレター No.126
https://www.japanfs.org/ja/news/archives/news_id032630.html
- (2) 東日本大震災からの復興と被災地のエネルギー需給変化について
https://www.rieti.go.jp/jp/special/special_report/045.html
- (3) 企画物語メディア
<http://www.biglife21.com/society/12616/>
- (4) 三菱重工
https://www.mhi.com/jp/special/kids/techno_world/natural/experience/experiment01.html