

メカニカル充電方式マグネシウム空気電池の 車載充電システム

Onboard Charging System for Electric Vehicle
using Prototype Refuelable Magnesium-Air Battery with Mechanical Charging System

斉藤純*, 小原宏之**

Jun Saitoh* and Hiroyuki Obara **

*玉川大学工学部エンジニアリングデザイン学科, 194-8610 東京都町田市玉川学園6-1-1

**玉川大学TSCP, 194-8610 東京都町田市玉川学園6-1-1

*Department of Engineer Design, College of Engineering, Tamagawa University,

6-1-1 Tamagawagakuen Machida-shi Tokyo 194-8610

** TSCP, College of Engineering, Tamagawa University,

6-1-1 Tamagawagakuen Machida-shi Tokyo 194-8610

Abstract

There is a need to shift from petroleum-based resources to other earth-friendly resources. Magnesium is listed as one of the possible energy carriers. It has the potential to be used as one of the sustainable energy carriers for converting, storing, and transporting energy by smelting magnesium with renewable and unused energy. In this study, we developed a prototype refuelable Mg-air battery system. The power generation reaction produces by-products in the electrolyte. These byproducts have the effect of lowering the power generated. Therefore, an electrolyte treatment system was developed to reduce the concentration of byproducts in the power generation reaction area.

Keywords: magnesium-air battery, photovoltaic, solar-car, chemistry-powered-vehicle

1. はじめに

石油由来の資源から他の地球環境に優しい資源への移行が求められている。再生可能エネルギーは環境負荷低減に寄与するエネルギー源であるが、地域的・時間的な偏在がある。そのため電力系統と連動するなかで送電網の容量や電力の需給バランスにより系統制約を生じうる。再生可能エネルギーを活用するにはその余剰分などを貯蔵・輸送するためにエネルギーキャリアに変換することが有効である。また、持続可能な社会の

実現のためにはエネルギー源やエネルギーキャリアを多様化することが重要であり、地域環境に合わせたエネルギーの創生やエネルギーの地産地消、エネルギーセキュリティの強化につながる。

マグネシウムは地殻表層や海水から得られる資源であり、現在は軽量構造材料やアルミニウム合金への添加材としての利用が多い。マグネシウムは再生可能エネルギーや未利用エネルギーによる製錬や、電池の電極として使用した後の化合物から再製錬できるため、資源循環型のエネルギー

一キャリアのひとつとして利用できる可能性を持つ。現時点では金属-空気電池の多くは正極・負極ともに可逆性が不十分であり一次電池での利用が主となる。

本研究では、マグネシウムの燃料利用を目的として、発電により消耗したマグネシウム電極を差し替えることで発電を継続させるメカニカル充電方式のマグネシウム空気電池システムを開発している。この電極の差し替えは内燃機関や燃料電池での燃料の補充に相当する。

本システムは離島や遠隔地、災害時などに送電網に依らずマグネシウムを燃料にした充電スタンドなどのインフラとしての利用が見込まれる。またこれを可搬型にすることにより、マグネシウム空気電池を電源とした電気自動車やハイブリッド・ソーラーカーの実証試験を行っている^{1),2),3)}。これらの車両で用いるマグネシウム空気電池のセル数はシステム電圧への昇圧を考慮して32直列で構成される。マグネシウムの燃料利用を検証するにあたり電池や関連システムの試作・試験・改良サイクルを短くするために、少ないセル数の車載充電システムを開発した。

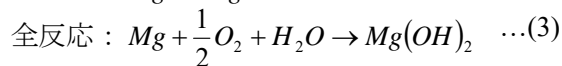
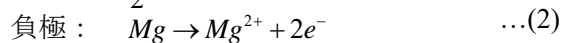
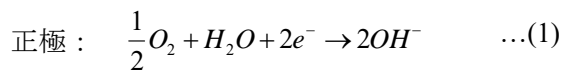
また、同システムのマグネシウム空気電池で走行できる小型試験車両を開発した。マグネシウムを燃料として利用することの有用性と課題を検討するために、開発した小型試験車両で、実用車による運用のスマールスケールモデルとして実証実験を行った。

本稿では開発したメカニカル充電方式マグネシウム空気電池による車載用充電システムについて報告する。

2. 発電反応によるマグネシウム電極の消耗

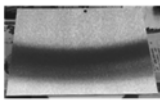
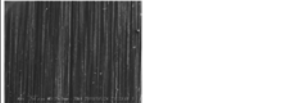
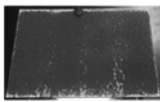
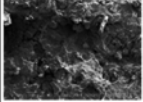
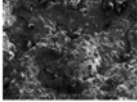
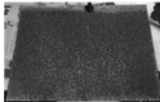
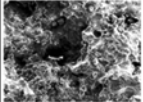
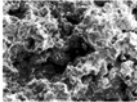
マグネシウム空気電池は、空気中の酸素を正極活物質、マグネシウム金属を負極活物質とした構造を持つ。電解液中の負極でマグネシウム金属が反応して電子を放出し、外部回路を電流として流れる。電子は正極で受け取られマグネシウムイオ

ンと酸化還元反応して水酸化マグネシウムが生成される。主たる発電に関わる反応式は以下で示される。



これまでの試験走行において、走行中に車両電源のマグネシウム空気電池が定格容量の半分程度で発電が停止してしまう現象がごくまれに確認された。そこで、定格電流 I_{std} で定電流放電した電極1と、車載電源で使用する際と同様の出力電流 $2.5I_{std}$ で定電流放電した電極2を、積算電力量を定格値の半分まで放電した後に電極表面を走査型電子顕微鏡で観察した。電極の外観と電子顕微鏡による電極中央部の拡大図を表1に示す。

表1 マグネシウム電極の表面の状態

電極	外観	表面状態(電極中央部)		質量[g]
未使用				49.0
電極1				40.0
電極2				37.5

両電極とも穴隙の大きさや密度はまばらであり有意な差異は見られなかったが、 $2.5I_{std}$ 定電流放電の電極2は穴隙が深い傾向が見られた。同じ電流量の発電であるが、未使用電極の質量が49[g]に対して、放電後の電極は I_{std} 定電流放電の電極1は40.0[g]、 $2.5I_{std}$ 定電流放電の電極2は37.5[g]であった。質量減少量に差異が生じているのは、高い出力電流に加えて電解液の温度上昇による副反応でマグネシウム電極の消耗が進んだことによるものと考えられる。これが進行することで穴隙が貫通して電極の破断を招く。これが生じると反応面積が減少するだけでなく、電池容器内部の電極固定部からマグネシウム電極が外れる場合も

ある。この場合、電解液の流動により空気極との電極間ギャップが広がり、出力抵抗が増大して出力の低減を招く。

本研究で開発するマグネシウム空気電池では、図1に示すようにマグネシウム電極を電極中央部で固定して消耗に偏りが生じても大きな範囲での電極の欠落を防ぎ、電極間ギャップが変化しない固定方法を導入した。



図1 マグネシウム電極の固定方法

3. 電解液の副生成物濃度の低減

試作するマグネシウム空気電池の電解液にはNaCl水溶液を用いる。電解液の状態にはNaCl濃度、液体温度、水素イオン濃度、副生成物濃度などが挙げられ、これらは電池の出力特性に影響を及ぼす。

市販のマグネシウム空気電池で電解液を初期に注入した分のみで定電流放電した場合と、発電反応領域から副生成物濃度を低減させるために電解液を外部水槽と循環させる機能を付与して定電流放電した場合を比較すると、表2に示す出力が得られた。

表2 電解液処理による効果

電解液処理	なし	なし	あり
定電流放電	I_{std}	$2.5I_{std}$	$2.5I_{std}$
放電時間[h]	12.47	4.05	5.58
積算電流量比	1.00	0.78	1.11
積算電力量比	1.00	0.72	1.00
電解液最高温度[°C]	62	92	49

副生成物濃度を低減しない場合は出力電流 $2.5I_{std}$ では定格電流 I_{std} と比較して積算電力量が28%低減した。これは電解液の副反応と温度上昇で減少が早いことと発電反応領域に副生成物が

堆積することで出力抵抗が増大して出力電圧が低減したことによる。対して電解液を循環させて副生成物濃度を低減する機能を付与した場合は、出力電流 $2.5I_{std}$ で定格電流 I_{std} と同様の積算電力量を得られている。電解液を循環することで外部水槽に副生成物を移動して発電反応領域内の濃度を低減したことと、電解液量が増大することで温度上昇を抑制できたことによる。

発電反応で生じる副生成物の $Mg(OH)_2$ は不導体であるため前述のように電解液中の濃度が上昇すると出力電力が低減する。 $Mg(OH)_2$ 濃度が出力特性に及ぼす影響の一例で、直流内部抵抗の変化が+0.73 [%/wt%($Mg(OH)_2$)]という結果が得られ電解液中の $Mg(OH)_2$ 濃度が増大すると導電率が低減し、出力が低下することがわかる。また、発電反応領域に $Mg(OH)_2$ が堆積することでさらに出力が低減する。 $Mg(OH)_2$ は水溶性が低いいため電解液中での濃度が高くなると粘性を持つスラリー状になる。流路中に直列に回収用フィルターを配置した場合、短時間でフィルターが閉塞してしまい電解液が循環しなくなる。そこで、本研究の試作マグネシウム空気電池では電池外部にリザーバタンクと分離槽を設け、2つのポンプで電解液を循環することで発電反応領域の $Mg(OH)_2$ の濃度の低減を図る。

セル容器の構造は内部に電解液を蓄え、中央にマグネシウム電極、その両面に空気極を配置する。容器上部は解放され、発電時に図1に示す電極プレートに固定されたマグネシウム電極が挿入される。セル容器の底部には電解液の注入口と排出口を配置する。発電反応時のセル内部の電解液は発電反応や生じる気泡により、電極中央で上昇、端部で降下する左右対称の環状の流動が生じる。この流動経路をCFD(Computational Fluid Dynamics)にてシミュレートし、図2のように中央の上昇部分に電解液の吸入口を配置し、そこから75[mm]離れた、降下方向に流速が早い箇所に排出口を配置した。

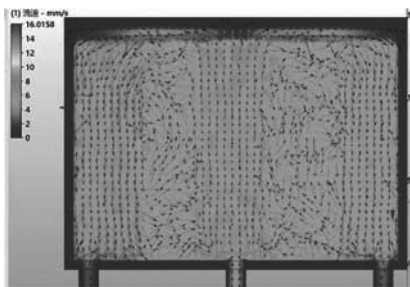


図2 電解液供給分配管内部での電解液の流動シミュレーション

注入口には電解液に供給する分配管を接続する。単純に流路を並列接続しただけでは電解液の供給量を均等にできない。そこでCFDで電解液の流動経路や圧力の分布を検討し、図3に示すように経路を迂回させて圧力を平滑化したうえで流路の断面積を調整することで供給量を均等にできる分配管を設計した。

電解液中の不純物濃度や液体温度の上昇を抑制するためにリザーバタンクを設けて電解液量を増大する。また、分離槽は図4に示すように内部に隔壁を設けて電解液の滞留を促し流速を下げることで副生成物の多くを沈殿させて集約する構造とした⁽⁴⁾。

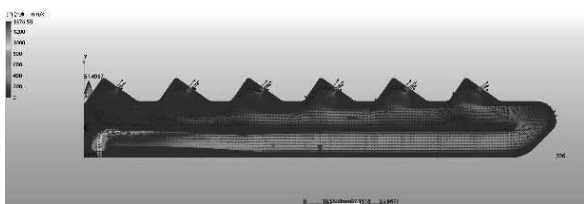


図3 発電時のセル内部での電解液の流動シミュレーション

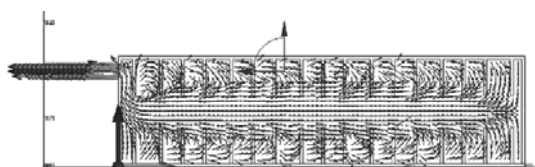


図4 分離槽内部での電解液の流動シミュレーション

約11[L]の電解液をセルへの注入用ポンプと排出用ポンプで循環させる。電解液処理システムの構成を図5に示す。セル内の電解液の水位と外部リザーバタンクの水位を同程度に維持するよう

に2つのポンプの流量を同期して常時循環する。液体の水位を検知するには一般的にはフロート式やセンサーや光学的な距離センサーなどが用いられるが、マグネシウム空気電池の電解液の場合は検知部分に $Mg(OH)_2$ が固着して機能が失われる。そこでリザーバタンク内に、電池の発電反応に影響を与えないように水位センサーとして小型のマグネシウム空気電池を構成した。水槽内に小型の空気極と水位ごとに小型のマグネシウム電極を設けた。センサーであるマグネシウム電極が水没すると起電力を生じて1.4[V]程度の電圧を出力する。これを絶縁アンプで計測して水位を検知する。この信号をもとにポンプの出力を制御する電解液処理システムを開発した。

本システムでは11セルを直列接続している。電解液の循環と水位制御に用いる回路とポンプと消費電力は13[W]である。この消費電力を差し引いても電解液処理システムによって出力電力量を27%増加できた。

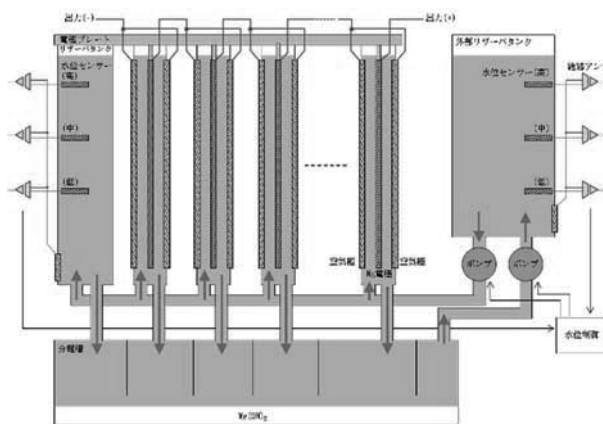


図5 メカニカル充電方式マグネシウム空気電池システムの構成

4. メカニカル充電方式マグネシウム空気電池モジュール

発電により消耗したマグネシウム電極を新しいマグネシウム電極に差し替えることで発電を継続させる方式を採る。この電極の差し替えは内燃機関や燃料電池での燃料の補充に相当する。

試作した電池モジュールの外観を図6に示す。1モジュールあたりセル容器を6個まで連結できる。

別体で、排気ポートが組み込まれた電極プレートにマグネシウム電極を固定する。外部リザーバタンクや電解液循環システムを含めた全システムが搭載されている状態を図7に示す。図8に示すように最大6枚までのマグネシウム電極を一度に交換することができる。電極の交換作業は2分ほどで完了できる。

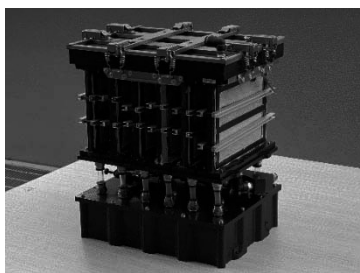


図6 メカニカル充電方式マグネシウム空気電池モジュール

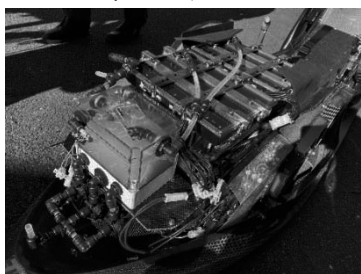


図7 電池モジュールの車載状態

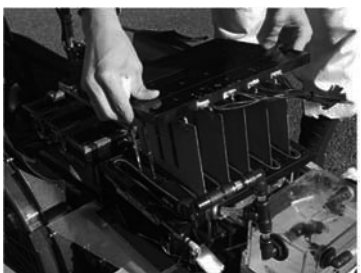


図8 マグネシウム電極の交換作業

本電池モジュールを電子負荷装置で $2.75I_{std}$ で定電流放電した場合、発電が停止するまでに50[Ah]、473[Wh]を出力することができた。出力特性を図9に示す。解放放電電圧15.5[V]、短絡電流 $8.66I_{std}$ という出力特性であった。

本電池モジュールを車載して走行試験を行う場合は、出力電圧、電極の消耗、発電継続時間、副生成物の生成などを考慮して、 $2.75I_{std}$ を出力電流の上限、出力容量は交換作業時に電極が崩壊

しないように全容量の90%にあたる49[Ah]と設定する。

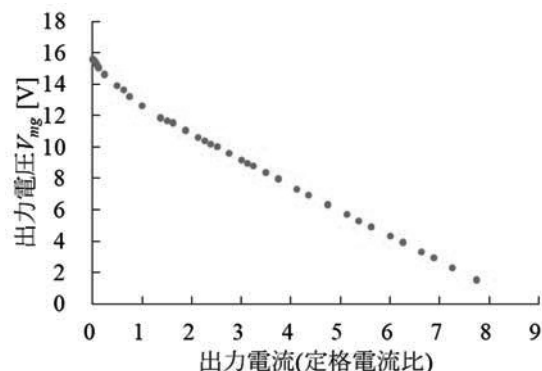


図9 電池モジュールの出力特性

5. 今後の課題

開発したメカニカル充電方式マグネシウム空気電池システムを図10に示す実験車両に搭載し、電池と車両の動作を確認する走行試験を実施した。実験車両の電装システムは図11に示す構成で、メカニカル充電方式マグネシウム空気電池システムと太陽電池で発電した電力をシステム電圧にあわせて昇圧してバッテリーを充電しながらモーターで走行する。モーターは左右の後輪を独立で駆動する。



図10 ハイブリッド・ソーラーカー "S-Mg concept"

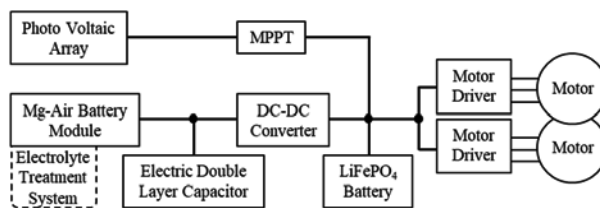


図11 電装システム構成

燃料として11枚のマグネシウム電極を2セットで使用して走行可能な距離を計測する予定であったが、電極1セット目で図12に示すようにマグネシウム電極の配線締結部が切断され、出力可能

と推定される容量の22%程度で発電が停止した。配線を接続する圧着端子は無酸素銅に電気すずメッキが施されている。この端子をステンレスのリベットでマグネシウム電極に締結する。NaCl水溶液中で異種金属接触であることと、電極内で電流が端子締結部に集中することでその部分の周辺の腐食が進行するが、定置試験においてはマグネシウム電極の切断を生じるほどではなかった。これは走行による振動の伝達が電極ホルダーの電極固定部分と配線締結部分とで差が生じ、腐食が進行した部分にそれが集中したことが原因で切断されたものと考えられる。

電極2セット目には急遽、電極締結部周辺にコーキングを施してNaCl水溶液と接しないよう対策した。この対策により腐食による電極の切断を生じることなく、図13のように電極のほぼ全体を発電反応させることができた。発電中は電解液が減少するため、液量を目視で確認しながら必要に応じて補充した。



図 12 電線締結部での電極の切断

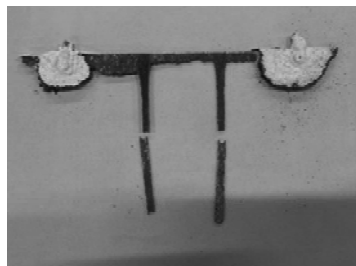


図 13 発電後に残存した電極(腐食対策済)

この走行試験にて、車両の電装システムやマグネシウム空気電池システム、電解液処理システムなどの動作を確認できた。電池システムについては電解液を補充する頻度を低減させるために電解液の容量を増大する必要がある。電装システムについては昇圧DC-DCコンバータの高効率化な

ど改善点が挙げられる。

車両電源としての詳細な電池の出力特性や、実験車両の性能評価、マグネシウムを燃料にした実証試験、長時間走行での課題の抽出などは、今後実施する試験走行で得られる結果で検討する。

6. おわりに

本研究では、発電過程でのマグネシウム電極の消耗を観察し、定格以上の出力電流でも電極の欠損を起こさずに反応させる方法を検討した。また、副生成物による発電電力の低減を抑制する電解液処理を開発し、これらを反映した可搬型のメカニカル充電方式マグネシウム空気電池システムを開発した。

都市における小型モビリティの利用が議論される場面も増えており、本研究での走行試験で得た結果は小型モビリティなどの燃料としてマグネシウムを利用できる可能性を示唆するものであると考える。

今後も本研究で得られた知見をもとに、メカニカル充電方式マグネシウム空気電池の出力特性の評価、車載システムの動作安定性の向上、昇圧DC-DCコンバータの高効率化、電解液に含まれる副生成物のシステム外部への回収除去、充電ステーションのプロトタイプ構築など、マグネシウムのエネルギーキャリア利用の実現に向けて研究を進める。

参考文献

- 1) 齊藤, 小原: マグネシウム空気電池のみを電源とする電気自動車の開発, 第65回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 2018, p. 01-127
- 2) 齊藤, 小原: マグネシウム空気電池を電源とする電気自動車の運用試験, 第66回応用物理学会春季学術講演会, 2019, p. 01-103
- 3) 齊藤, 小原: マグネシウム空気電池のハイブリッド・ソーラーカーへの応用, 技術史教育

学会誌, 第20巻 第2号, 2019, pp. 22-28

- 4) 齊藤, 小原: メカニカル充電方式マグネシウム空気電池の試作, 第67回応用物理学会春季学術講演会, 2020, p. 01-069

謝辞

本研究の一部は公益財団法人フジクラ財団の研究助成を受けて行われました。メカニカル充電方式マグネシウム空気電池の電極を藤倉コンポジット株式会社、電気二重層キャパシタを日本ケミコン株式会社にご提供いただきました。深く感謝申し上げます。

2021年12月25日原稿受付, 2021年12月31日採録決定
Received, December 25th, 2021; accepted, December 31st, 2021