

メカニカル充電方式マグネシウム空気電池を用いた 車載用充電システムの改良

Improvement of Onboard Charging System for Electric Vehicle
using Prototype Refuelable Magnesium-Air Battery

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 has the potential to be used as one of the sustainable energy carriers for converting, storage, 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 generates byproducts in the electrolyte. These byproducts have the effect of reducing power generation. Therefore, an electrolyte treatment system was developed to reduce the concentration of byproducts in the power generation reaction area. This paper describes the problems found from the measurement of the system's output characteristics and trial operation, and their solutions to these problems.

Keywords: magnesium-air battery, magnesium, refuelable, energy carrier

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。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。

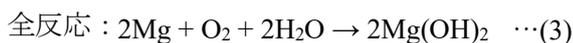
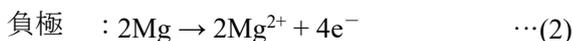
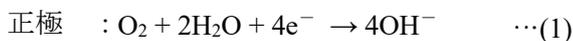
本研究では、マグネシウムの燃料利用を目的として、発電により消耗したマグネシウム電極を差し替えることで発電を継続させるメカニカル充電方式のマグネシウム空気電池システムを開発している。この電極の差し替えは内燃機関や燃料電池での燃料の補充に相当する。太陽電池と本システムを組み合わせ、太陽電池の発電が天候の影響を受けた際にそれを補って電力を安定供給す

る。離島や遠隔地の脱炭素化や安全な非常電源を目的に、オフグリッドあるいはマイクログリッドで種々の発電と組み合わせた充電スタンドや電源供給システムとしての展開を目指す。

本稿では開発を進めているメカニカル充電方式マグネシウム空気電池による発電システムの出力行と、これを車両に搭載して行った試験走行の結果、電解液処理に関する課題と対策について報告する。

2. メカニカル充電方式マグネシウム空気電池 (試作充電システムA)

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。電解液はNaCl水溶液を用いる。負極のマグネシウム金属が電解液中でイオン化して電子を放出し、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素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。



発電反応で生じる副生成物の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は不導体であるため電解液中での濃度が上昇すると出力電力が低減する。また、発電反応領域に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が堆積することでさらに出力が低減する。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は水溶性が低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。電解液の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。

試作した電池モジュールの外観を図1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。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。セル容器の底部には電解液の注入口と排出口を

配置し、チューブを介して分離槽に接続する。容器上部は解放され、発電時に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。またこの電極プレートには最大6枚のマグネシウム電極を固定でき、発電時に生じた水素を排出する排気ポートが組み込まれる。マグネシウム電極は図2のような電極プレートごと交換する。作業は2分ほどで完了できる。

試作充電システムAは図3に示す構成で、電池モジュール2個で11セルを直列接続する。分離槽、外部リザーバタンクを設けて2つのポンプで電解液を循環する。分離槽の内部には隔壁を設けて電解液を滞留させて流速を下げること副生成物の多くを沈殿させて集約することを図る。



図1 メカニカル充電方式
マグネシウム空気電池モジュール

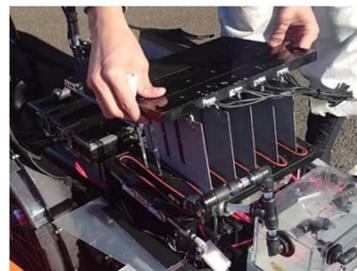


図2 マグネシウム電極の交換作業

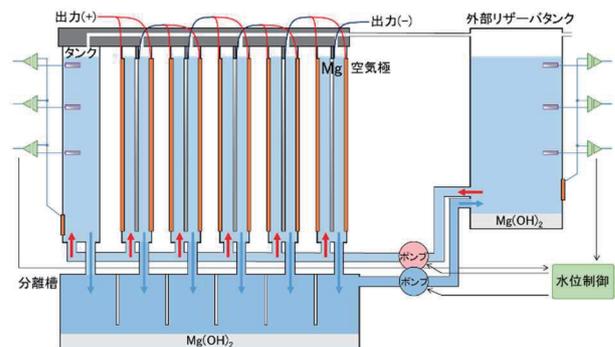


図3 試作充電システムAの構成

電解液の総量は約 11L で、2 つのポンプでセルとリザーバタンクが同水位になるように制御する。図 4 に本システムの車載状態を示す。



図 4 試作充電システム A の車載状態

試作充電システム A の定電流放電と出力特性を測定した。電子負荷装置 (菊水電子工業 PLZ1005WH2) で電流 $I_{CC}=22A$ に設定し、定電流が維持できなくなるまで放電し、電圧の変化と電解液の循環を観察する。電解液は濃度 13wt% の NaCl 水溶液を用いる。図 5 に定電流放電特性、図 6 に放電開始後 82 分経過時点での出力特性を示す。解放電圧 $V_{oc}=15.5V$ 、短絡電流は近似線より $I_{sc}=69.0A$ 、最大電力 $P_{max}=249W$ を出力する。

放電開始後 5 分程度まではマグネシウム電極の表面に形成される酸化膜があることと、電解液温

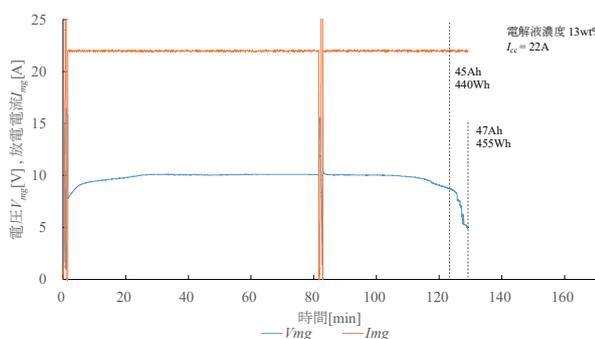


図 5 定電流放電(試作充電システム A)

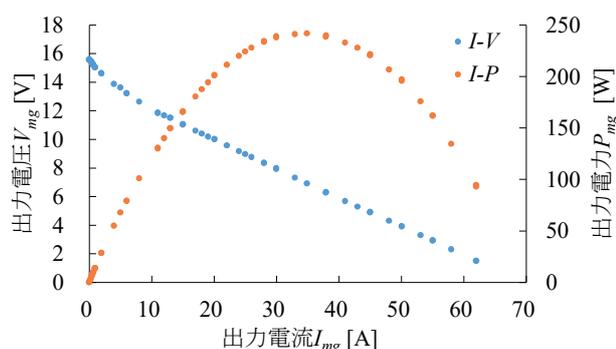
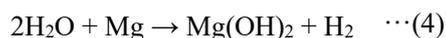


図 6 出力特性(試作充電システム A)

度が低いため出力電圧が低い。それ以降は 107 分程度経過するまでは 10.0V, 22.0A, 220W を維持した。125 分経過時からマグネシウム電極の主要部分の消耗により反応面積が減少しはじめ、出力電圧の低下が顕著になっている。出力電流が 22A を維持できなくなったのが 129 分で、そこまでで 47Ah, 455Wh を出力した。

電解液の水位は 41 分経過時で標準水位に対して -23mm 低下、161 分経過時で -27mm 低下したため、それぞれの時点で標準水位まで電解液を補充した。本試験では電解液の温度を計測していなかったが、発電領域での温度が上昇して、式(4)の副反応により水が分解されて減少したものと推察される。



この副反応は発電に寄与しない Mg 電極の消耗や電解液中の副生成物濃度の上昇、水素発生量の増加を招くため、電解液の温度上昇をより抑制する必要がある。

出力電圧の低下が始まり放電終期に近づくると電解液の粘度が高まりスラリー状に変化する。これはマグネシウム電極が薄くなり、発電反応によって生じる水酸化マグネシウムにマグネシウム粒子も含まれるようになるためと考えられる。電解液は粘度が低い状態では白色で、粘性が高まると灰色に変化することから上記の現象が推察される。粘度が高まると電極表面から生じる微細な気泡がスラリー中に含まれるようになり電解液の体積が増大する。また、流路配管内の一部で微細な気泡が集約されることで電解液の連続性が失われてポンプによる循環が維持できなくなる現象が確認された。これらの課題については後述する試作発電システム B で対策を施した。

3. 試験走行 (試作充電システム A)

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 7 に示す実験車両に搭載して

試験走行を実施した。実験車両の電装システムは図8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。主要諸元を表1に示す。



図7 ハイブリッド・ソーラーカー “S-Mg concept”

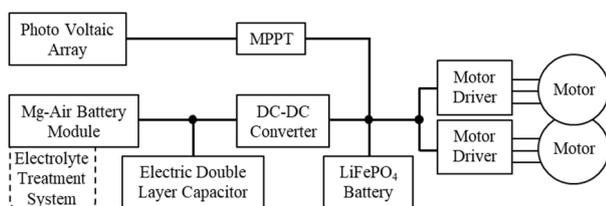


図8 電装システム構成

表1 「S-Mg concept」の主要諸元

車両寸法	3000×690×630mm
車両質量	58kg
車輪	4輪、後2輪駆動
太陽電池	Trina solar Si単結晶, 21%, 150W(公称値)
MPPT	柏会 3ch
マグネシウム空気電池	メカニカル充電方式 11セル直列
電気二重層キャパシタ	日本ケミコン 150F,20V
電池	リン酸鉄リチウム(LiFePO ₄) 24V
モータードライバ	小野塚精機 OMC4850
モーター	CQ DCブラシレス 低損失コア Φ0.8×49T 2直3並 150W ×2輪

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した。試験路は電極セット1では高低差10m、最大勾配7.1%を

含む630mの周回路、電極セット2では高低差5m、最大勾配3.8%を含む530mの往復路で実施した。走行ログデータを図9に、マグネシウム空気電池の動作領域を図10、DC-DCコンバータの動作領域を図11に示す。

電極セット1はマグネシウム電極の端子締結部が切断され、出力可能と推定される容量の22%程度で発電が停止した。端子締結部の異種金属接触による腐食と走行時の振動によるものと考えられる。電極セット2には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²⁾。マグネシウム空気電池の電圧を昇圧する。DC-DCコンバータからはバッテリーとモーターの負荷変動にあわせて電力を供給する。ただしマグネシウム電極の極端な消耗を避けるために、マグネシウム空気電池が22A以下で発電するようにDC-DCコンバータの出力電流の上限値を5.5Aに制限した。走行中はバッテリーに対して140W前後を常時供給できている。しかし図11に示すようにDC-DCコンバータの変換効率 η が75~85%の領域で動作しており、高効率化が必要である。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。補充回数は3回であった。

エネルギー収支を表2に示す。問題なく継続的な発電ができたセット2について、天候は曇天であったため、太陽電池による発電は5.0Whと、全供給電力の1%に留まった。その分マグネシウム空気電池による発電で補って327Whで68%、加減速時を中心にバッテリーから147.5Whで31%が出力された。走行距離は42.4kmで、これをマグネシウム電極1kgに換算すると、マグネシウム空気電池の発電電力量は933Wh/kg(Mg)に相当する。走行距離は曇天時のハイブリッドシステムで96km/kg(Mg)、マグネシウムの発電のみで走行することを想定すると、65km/kg(Mg)という走行結果を得た。

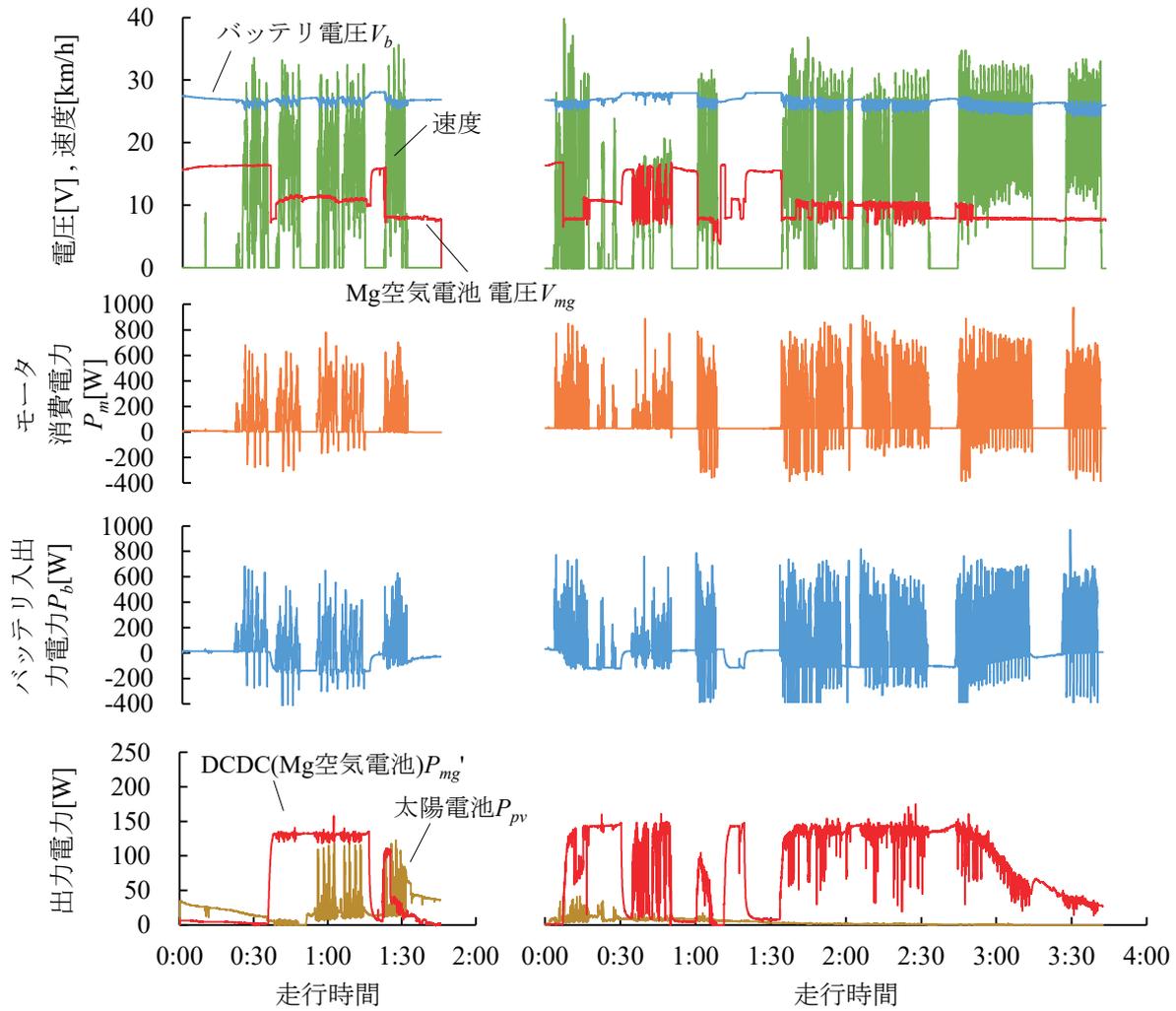


図9 試験走行ログデータ

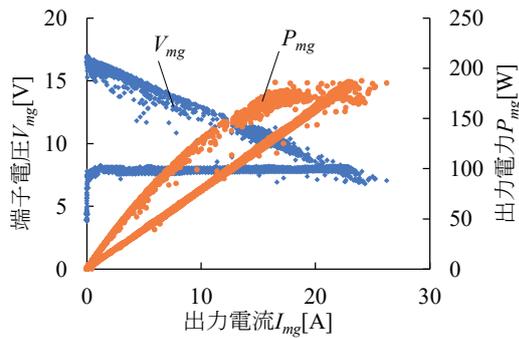


図10 マグネシウム空気電池動作領域

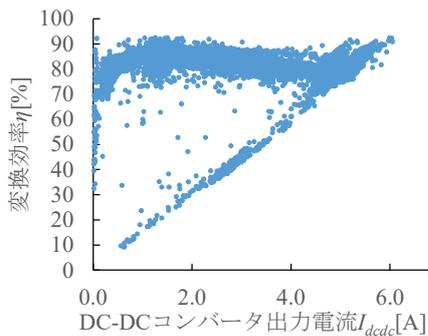


図11 DC-DC コンバータ動作領域

表2 試験走行のエネルギー収支

	電極セット1	電極セット2
走行時間	0.8h	2.4h
平均速度	16.9km/h	19.4km/h
走行距離	13.0km	42.4km
Mg空気電池	64g(Mg) 11.0Ah	439g(Mg) 45.0Ah
	118.3Wh	409.5Wh
DCDCコンバータ	97.0Wh (82.4%)	327.9Wh (68%)
バッテリー	-0.7Wh (-0.6%)	147.5Wh (31%)
太陽電池	21.4Wh (18.2%)	5.0Wh (1%)
モーター	107.5Wh	465.0Wh

一般の自動車利用で1回の走行での走行距離は5kmが半数近くである³⁾。これを基準にすると、ハイブリッドシステムの場合でマグネシウム電極52g、マグネシウムの発電のみの場合は76gの消費で走行できることに相当する。

4. メカニカル充電方式マグネシウム空気電池 (試作充電システムB)

試作充電システムAの課題を下記に挙げる。

- (1) 車載のため寸法に制約があり、電池モジュールの高さを60mm下げる必要がある。
- (2) 電解液中の微細な気泡が流路中で集約されてポンプによる循環が妨げられる。
- (3) 流路中に電解液を外部に排出する経路が無く、電解液の入れ替えが困難。

(1)については、セルと分離槽の間をつなぐチューブを排し、セルを分離槽の直上に配置した。この部分のチューブは電解液の流路を狭くすることで、隣接するセルの電極が相互に反応して生じてしまうセル間電流を低減する役割がある。そこで図12に示すように分離槽内に同等の距離のチューブを配置した。このレイアウト変更により高さを65mm下げることができた。分離槽を縮小した分、リザーバタンクを大型化して電解液の総量を約12.5Lに増量した。

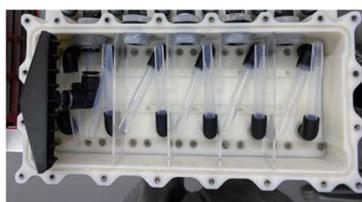


図12 分離槽内部

(2)については(1)の分離槽内部のチューブを利用して分離槽上部に空気溜まりを確保し、これを水素の排出経路に接続するバイパス経路を追加した。分離槽内で電解液中の微細な気泡の一部が分離されて一定量まで溜まると、追加されたバイパス経路を通過して水槽外に排気される。これにより循環流路中に気泡が集約されて電解液の連続

性を損ないポンプで循環できなくなる現象を抑制できた。

(3)については、循環流路とは別に分離槽に注入と排出の流路を追加した。この流路を用いて外部からポンプで電解液を注入・排出することができる。

上記の対策を施した試作充電システムBの構成を図13に示す。図14,15にモジュールとシステム外観を示す。

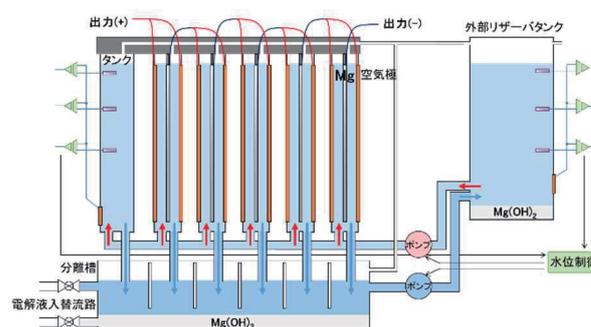


図13 試作充電システムBの構成



図14 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15 試作充電システムB

試作充電システムBの定電流放電と出力特性を測定した。電子負荷装置(菊水電子工業PLZ1005WH2)で電流 $I_{CC}=18A$ に設定し、試験走行時の出力電流量と同量の45Ahまで定電流放電した。電解液は濃度13wt%のNaCl水溶液を用いる。

電極セット 1 の定電流放電特性を図 16 に、電極セット 2 を図 17 に示す。

電極セット 1 では放電開始から 14 分程度で出力電圧が 11V まで上昇して、その後は放電が終了する 150 分後まで緩やかに 10.8V まで低下した。電解液温度は放電開始時点での 18°C から上昇し、140 分経過して 63°C 程度で安定した。

電極セット 2 では放電開始から 10 分程度で出力電圧が 10.8V まで上昇して、その後は放電が終了する 150 分後まで緩やかに 9.8V まで低下した。電解液温度は放電開始時点での 25°C から上昇し、140 分経過して 62°C 程度で安定した。

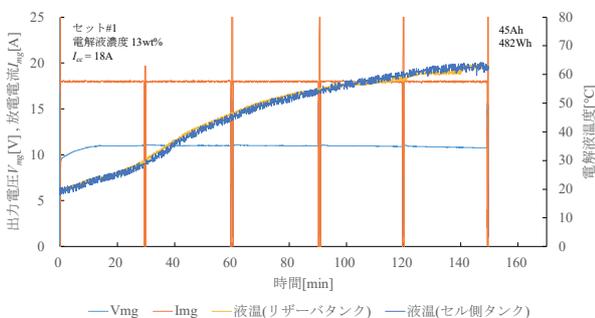


図 16 定電流放電 1(試作充電システム B)

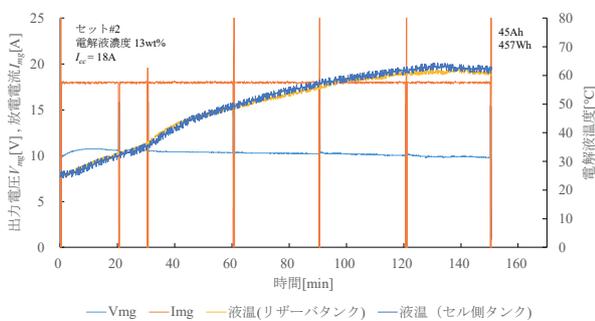


図 17 定電流放電 2(試作充電システム B)

電極セット 1,2 で共通して電解液の補充は不要であった。これは電解液温度の上昇が 63°C 程度に留まっており、試作充電システム A と異なり式 (4) の副反応が起こらず電解液の減少を避けることができているものと考えられる。

電極を交換する際に電解液入替流路を用いて電解液を入れ替えた。入れ替える手順は、まず電解液を全て排出し、その後新しい電解液を注入した。この手順が不適切で、一度空気極表面から電

解液が離れると電解液中を浮遊していた水酸化マグネシウムが空気極表面に吸着して安定化してしまい、再度電解液を満たしてもその流れだけでは表面から剥離することができなかった。電極セット 1 に比べて電極セット 2 の出力が低下しているが、その原因は空気極に吸着した水酸化マグネシウムによって酸素還元反応が低減したことによるものと推察する。

図 18,19 に各電極セットで最大電力を得られた出力特性を示す。電極セット 1 は放電開始後 60 分経過時点で電解液温度は 45°C である。電極セット 2 は放電開始後 30 分経過時点で電解液温度は 37°C である。特性は同傾向であるが、出力電流が低減していることが分かる。

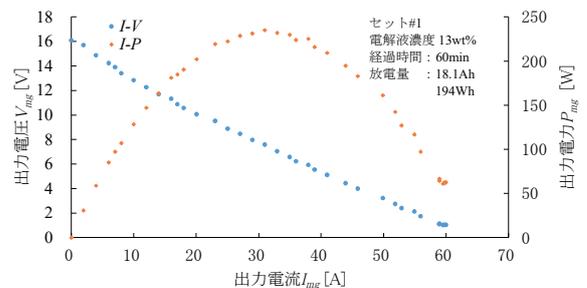


図 18 出力特性 1(試作充電システム B)

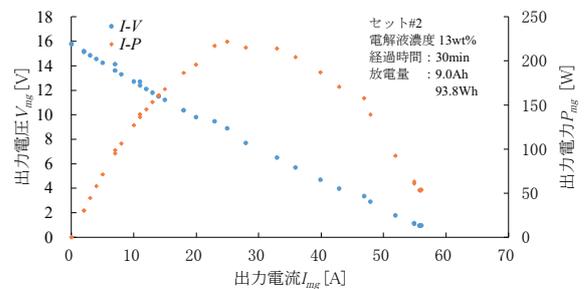


図 19 出力特性 2(試作充電システム B)

図 20,21 に各電極セットの 30 分ごとの出力特性の変化を示す。0 分での計測結果は出力電流が低いですが、これは未使用のマグネシウム電極の表面に酸化膜が形成されていることと、電解液温度が低いためである。放電を開始すると酸化膜は除去され、電解液の温度上昇に伴って出力電流が増加する。その後、120 分以降の放電終期にかけて減少している。0 分での計測結果を除いた出力電流の低減は電極セット 1 で-4%、電極セット 2 で-8%に

収まっている. 先行研究での出力電流の変化¹⁾と比較して大幅な改善が見られた.

表3に定電流放電での積算出力と出力特性の各値を示す. 積算出力を試作充電システムAと比較すると, 同システムの45Ahの時点で440Whである. 放電電流値が異なるが, 試作充電システムBでは出力電圧を安定させることもでき, 出力が向上出来ていると言える. 発電電力量をマグネシウム電極1kgに換算すると電極セット1は1.52kWh/kg(Mg), 電極セット2は1.62kWh/kg(Mg)に相当する. 発電条件が悪く出力電圧が低かった電極セット2の方が高いエネルギー密度を示していることについては今後の検討としたい.

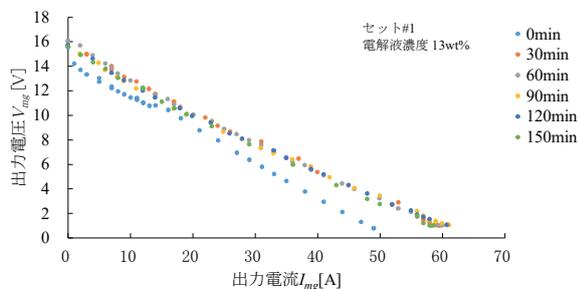


図20 出力特性の変化1(試作充電システムB)

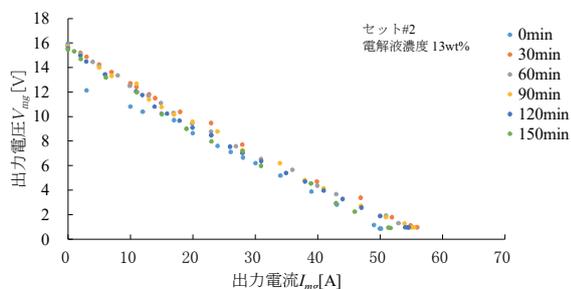


図21 出力特性の変化2(試作充電システムB)

表3 試作充電システムBの出力特性

	電極セット1	電極セット2
解放電圧 V_{oc}	15.5V	15.8V
短絡電流 I_{sc}	64.0A	59.1A
最大電力 P_{max}	235W	224W
放電時間	150min	150min
積算電流量	45Ah	45Ah
積算電力量	482Wh	457Wh
電極使用量	318g	284g

5. まとめ

メカニカル充電方式マグネシウムによる充電システムを車載用に開発して, 実験車両で走行試験を行った. 走行距離は曇天時のハイブリッドシステムで96km/kg(Mg), マグネシウムの発電のみで走行することを想定すると65km/kg(Mg)という走行結果を得た. 電解液処理の改良を行った試作充電システムBでは放電中の電解液の保守無しで放電することができ, 出力容量も向上できた. 継続的な発電で出力低減を避けるためには, 空気極表面を劣化させない電解液の入れ替え方法の検討が必要である.

今後は, 本充電システムで得た知見をもとに, 太陽電池と組み合わせた据置型の充電システムを構築する.

参考文献

- 1) 斉藤, 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
- 2) 斉藤, 小原: 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, 玉川大学工学部紀要, 第57号, 2022, pp.43-49
- 3) 国土交通省: 超小型モビリティの利活用に関する実証実験等による調査業務, 2014, p.93

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.

2023年3月1日原稿受付, 2023年3月10日採録決定

Received, March 1st, 2023; accepted, March 10th, 2023