

研究論文

金属処理繊維を用いたシート状海水電池の開発

安田 篤司^{*1}、三浦 健史^{*1}

Development of a sheet seawater battery using metal processing fiber

Atsushi YASUDA^{*1} and Kenshi MIURA^{*1}Owari Textile Research Center, AITEC^{*1}

金属が海水に塩分の作用で電気が起きることに注目し、金属処理繊維を用いたシート状の海水電池の開発を試みた。その結果、正極に次亜塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬した銀めっき糸、負極に銀めっき糸と交差したラメ糸及びアルミナ糸を用いて、10Ωの負荷をかけた状態で、単一シートで2mA以上の電流を1時間維持できる海水電池が開発できた。また、負極にマグネシウムをスパッタリングすることで、短時間ではあるが、無負荷の状態で、単一シートで1.5V以上の起電圧を発生することが確認できた。

1. はじめに

めっき糸に用いられている銀と、ラメ糸で用いられているアルミニウム等イオン化傾向の高い金属とを、海水等の塩分を含む水の中に漬すことで、イオン化傾向の高い金属から電子が生成し、電気が生じる。この原理を応用して、めっき糸、ラメ糸等金属処理繊維を用い、金属と繊維の特性を兼ね備えたフレキシブルで高性能なテキスタイルとして、ライフジャケットの表面に装着可能なシート状の海水電池の開発を行った。具体的には、金属処理繊維の表面加工、新規材料の導入等を行い、単一シートで、出力される電気が高い、シート状海水電池を目指した。

2. 実験方法

2.1 シート状電池の構造

通常、電池の構造としては、集電材・正負極の活物質・電解液が含浸しているセパレータで構成されている。今回研究を進めるに当たり、表1の材料を使用した。ボタン電池等の薄型の電池は正極と負極の間にセパレータを挟んだ構造をしているが、今回、ライフジャケットの表面材としても使用することを考慮して、海水を吸水・保持するセパレータの裏側に正極・負極とも貼り付けた構造とした。

池等の薄型の電池は正極と負極の間にセパレータを挟んだ構造をしているが、今回、ライフジャケットの表面材としても使用することを考慮して、海水を吸水・保持するセパレータの裏側に正極・負極とも貼り付けた構造とした。

2.2 ビーカー試験

銀めっきポリエステル糸（以下、銀めっき糸）、ラメ糸等の繊維材及び、その繊維材料に施した加工が電池に使用の際に有効かどうか判断するため、60mmにカットした繊維材料12本を幅12.5mm・長さ70mmの銅箔テープに貼り、海水に見立てた3.6%の塩水100ccが入ったビーカーに浸漬した。基準電極として、金箔を貼った試験片と同サイズの銅箔やプラチナ線・グラファイトロッドを同ビーカーに浸漬し、試験片と基準電極との間の電気特性（電圧、I-V特性（電圧と電流の関係）、インピーダンスを計測することで、電池の活物質としての有効性を評価した（図1）。

ープに貼り、海水に見立てた3.6%の塩水100ccが入ったビーカーに浸漬した。基準電極として、金箔を貼った試験片と同サイズの銅箔やプラチナ線・グラファイトロッドを同ビーカーに浸漬し、試験片と基準電極との間の電気特性（電圧、I-V特性（電圧と電流の関係）、インピーダンスを計測することで、電池の活物質としての有効性を評価した（図1）。

表1 電池の構造と使用材料

電池構造		役目	使用材料
正極	集電材	流れてきた電子を正極活物質に渡す	銀めっきポリエステル糸
	活物質	受け取った電子を消費する。	銀めっきポリエステル糸
セパレータ		電極同士が直接接触しないようにすると同時に電解液を保持する。	水溶性ビニロン綿・レーヨン等
負極	活物質	電解液のイオンと反応して電子を生成する。	ラメ糸、アルミナ糸、マグネシウム
	集電材	負極活物質で生成した電子を受け取り流す。	銀めっきポリエステル糸

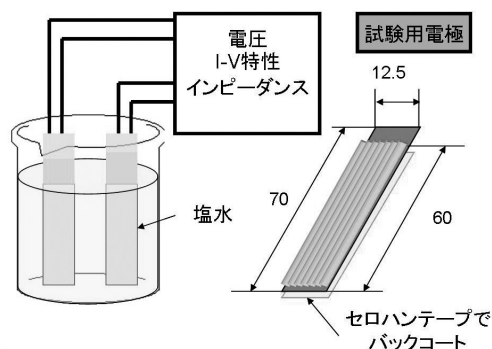


図1 ビーカーでの試験及び試験片

*1 尾張繊維技術センター 開発技術室

2.3 シートでの試験

シートの状態で実用上の電気特性を評価するため、セパレータに水溶性ビニロンを巻いた綿糸を用いた織物（電極の幅 20mm）、や水溶性ビニロンを用いた織物に電極を縫い付けたシート（電極幅 50mm）で電極の長さ（100mm、150mm、200mm、300mm、400mm、500mm）に変えた試験片を作製した。海水に見立てた 3.6% の塩水 2 l を入れたパットにセパレータ面を浸漬し、シートの電極部分に電流計やインピーダンスメーター等で、電気特性を測定した。なお、電流を測定する際には、実際の使用を想定して、10 Ω の抵抗を直列に接続し、負荷をかけた状態での評価を行った（図 2）。

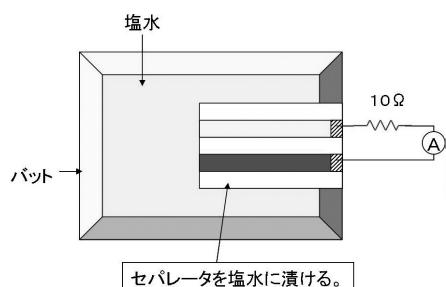


図 2 シート状試験片を用いた電流の測定（上面図）

3. 結果・考察

3.1 集電材付き電極の最適サイズ

銀めっき糸を集電材とした時、集電材の長さが、電池の性能の及ぼす影響を評価した。正極・負極共に銀めっき糸を用いた織物を作製し、電極サイズを変えた電池のインピーダンスを周波数分析し、測定結果を複素平面上にプロット（コールコールプロット¹⁾）した（図 3）。このプロットで、複素インピーダンスの実数部が小さい程溶液による抵抗が小さく、低周波数領域で現れる円弧の半径が小さい程、反応に抵抗が小さいことを示している。そのことにより、400mm で極小になることが分かり、銀めっき糸を集電材とした時、電極長は 400mm が最適であることが分かった。この原因としては、銀めっき糸の電気抵抗が影響していると思われる。

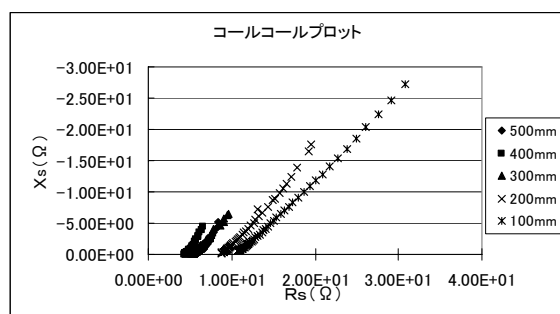


図 3 電極長変えた試料の周波数分析

3.2 負極材の機能強化

ラメ糸はスリット状のアルミ蒸着フィルムをポリエステル糸にカバリングした糸を用いた。そのため、ラメ糸単独で用いた場合、急激な電圧低下等、不安定な電圧挙動を示すことがあった。その原因としてアルミニウムの露出が少ない、あるいは電気抵抗が問題となっていると考えられた。そこで、ラメ糸を 50% 解燃したものや、銀めっき糸を用い、ラメ糸が解燃する方向に交燃した糸を長さ 60mm 幅 12.5mm の銅箔に貼り、基準電極に金箔を貼った同サイズの銅箔を用いてそれぞれの起電圧を比較した（図 4）。その結果、銀めっき糸と交燃した糸を用いた方が、電圧が安定することが分かった。

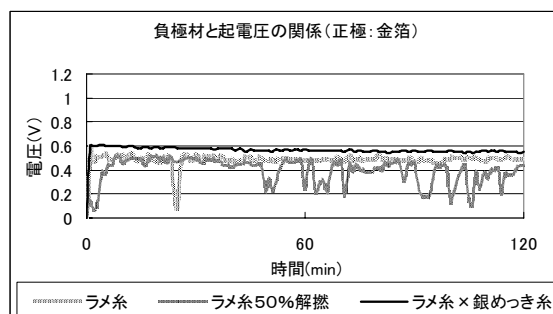


図 4 ラメ糸加工と起電圧の関係

ラメ糸を解燃しただけでは、アルミニウムの露出は増えるものの、電気抵抗が大きいため、電極の方に流れず溶液に流れて短絡状態となり、電圧が不安定になると考えられる。ラメ糸と交燃することにより、電気抵抗がさがり、電極に流れやすくなったため、電圧が安定したと思われる。

3.3 正極活物質の高機能化手法の検討

船舶の非常用電源として用いられている海水電池は、正極活物質として塩化銀が用いられている²⁾。そこで銀めっき糸の塩素化手法について検討した。塩素化は、繊維の漂白に用いられる次亜塩素ナトリウム水溶液を用い、濃度や浸漬時間を変えて反応させること、あるいは銀めっき糸使った織物を電極に用いて、塩化カリウムを電気分解することにより行った。試料の電極幅を 20mm、電極長を 400mm として、10 Ω の負荷をかけた状態での電流を比較した結果を図 5 に示す。図 5 から、10% の次亜塩素酸ナトリウム水溶液に 10 分間浸漬させた物が電流の持

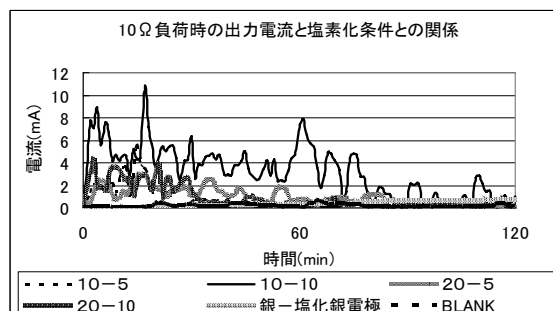


図 5 塩素化処理方法と起電流の関係

続時間が長く、2 mA 以上の電流を 1 時間維持することが分る。

3.4 負極活物質の検討

3.4.1 活物質の選択

本来、ラメ糸は、アルミニウムの金属光沢を利用するものなので、アルミニウムが露出して導電性のあるラメ糸を入手することは難しい。そのため、ラメ糸以外で負極の活物質となりうる糸を探索した。船舶用の海水電池の負極活物質は、酸化マグネシウム等のイオン化傾向の高い金属の酸化物が利用されているため、アルミニウムの酸化物であるアルミナの糸に検討した。

アルミナ糸、導電性を付与するため銀めっき糸と交換したアルミナ糸と、前項の銀めっき糸巻ラメ糸で正極を炭素棒とした場合の I-V 特性を測定し、0.5 V 時の電流を比較した（基準電極：グラフアイトロッド）（図 6）。その結果アルミナ糸は、銀めっき糸巻ラメ糸と同等の値を示した。しかし、銀めっき糸を巻くと正の値を示し電池として機能しない可能性があることが分かったアルミナ糸に銀めっき糸を巻くことで、導電性が改善され、活物質としての性能が向上することを期待したが、原因はわからないが、銀めっき糸の影響が強くてため、電池として機能しなくなったと思われる。

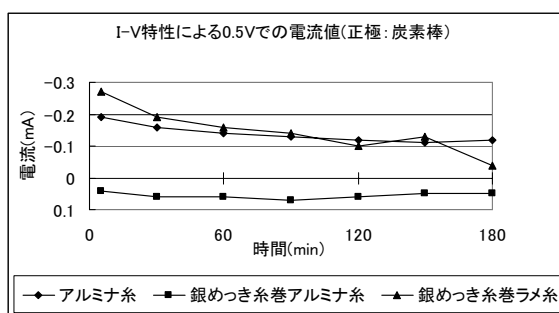


図 6 負極活物質の 0.5 V での電流の変化

3.4.2 マグネシウムスパッタリング

海水電池の負極にはマグネシウム合金が用いられているため²⁾、電池の機能向上手段としてマグネシウムを付与する方法を検討した。繊維上に付与するため、付与方法としてイオン化傾向の高い金属でも比較的低温での付与が可能なスパッタリングを用い、ターゲットは金属マグネシウムを用いた。銀めっき糸、ラメ糸、アルミナ糸にスパッタリングし、基準電極として、10%次亜塩素酸ナトリウムに浸漬した銀めっき糸を貼った銅箔を用い、起電力を測定した（図 7）。その結果、浸漬後 1 分間は非常に高い電圧を示すが、急速に電圧が降下することが分かった。その中でもアルミナ糸にスパッタリングしたもの比較的高い電圧が維持できることが分かった。マグネシウムは海水に浸漬と同時に急激に反応する。そのため、電圧は急激に上昇するものの、長時間持続できない

ため、酸化するなどして反応を穏やかする必要がある。

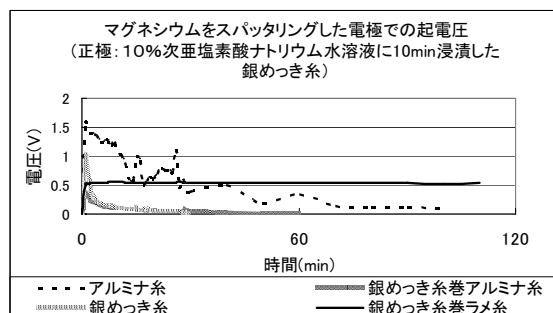


図 7 マグネシウムスパッタリングの影響

3.4.3 負極活物質の構造

3.4.1 の試験結果より良好な結果をえたラメ糸とアルミナ糸について、この 2 つの糸を組み合わせることで、相乗効果により電気特性が良くなると考えた。そこで、ラメ糸とアルミナ糸を 1 本ずつ、3 本ずつ、6 本ずつ交互に並べた試験片を作製し、10%次亜塩素酸ナトリウムに浸漬した銀めっき糸を貼った銅箔を基準電極で I-V 特性を測定し、0.5 V 時に流れる電流値で比較した（図 8）。その結果、濡れてから 30 分は 1 本ずつ交互に並べた試験片が他の試験片に比べ、高い電流値を示し、それ以降は同じような電流値を示すことが分かった。また、この試験片にマグネシウムをスパッタリングし、同様に I-V 特性を測定したところ、マグネシウムをスパッタリングすることで、電流値もさらに向上することも分かった。

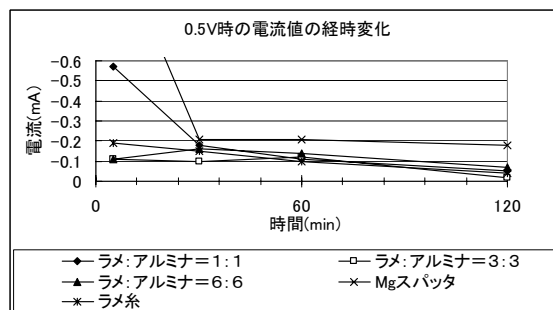


図 8 ラメ糸とアルミナ糸の糸配列の影響

3.5 海水の塩分濃度の影響

ライフジャケットは、海水域だけではなく、河川の河口付近の汽水域や河川・湖沼・池等淡水域でも使用される。そこで、正極に 10%次亜塩素酸ナトリウムに浸漬した銀めっき糸を貼った銅箔を、負極にラメ糸とアルミナ糸を 1 本ずつ交互に貼った銅箔、およびラメ糸だけを貼った銅箔を用い、塩分濃度海水に見立てた 3.6%塩水に加え、汽水に見立てた塩分濃度 1.6%の塩水、淡水に見立てた水道水に浸漬した時の I-V 特性を測定し、0.5 V 時に流れる電流値で比較した（図 9）。その結果、アルミナ糸を用いた電極がわずかに高い電流値を示すものの、淡水では、ほとんど電流が流れず、電池として機能しないことが分かった。

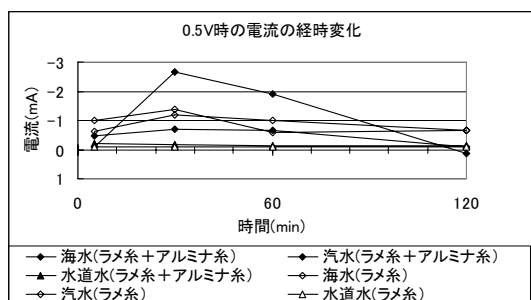


図9 塩分濃度の影響

3.6 シート状電池構造での評価

ライフジャケット表面に取りつけた場合、電極部分のみをライフジャケットに取り付けても電池として機能する。しかし、この場合、複数の電池を直列につないでも、同一電解液の状態となり、シート1枚分の電圧しかを取り出すことができない。そのため、シート状電池をポケットのような袋にいれ、塩水を吸水させた後、袋を閉じることで回りの海水と隔離する構造を検討した。テフロンの粘着シートに幅50mm、長さが電極長の穴をあけ、水溶性ビニロンの織物を貼り付けた。また、塩素量5.0%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を10倍に希釈した溶液に10分間浸漬した銀めっき糸使い織物と銀めっき糸を交差したラメ糸とアルミナ糸を交差した織物及びその織物にマグネシウムをスパッタリングした織物に銀めっき糸使い織物を縫いつけ、銀めっき糸使い織物の端部に銅箔テープを貼って電極とした。水溶性ビニロン布の上に接触しないように固定し、その上から透明シートを貼った(電極幅50mm、電極長200mm(ラメ糸・アルミナ糸交差織物)・150mm(マグネシウムスパッタリング))(図10)。

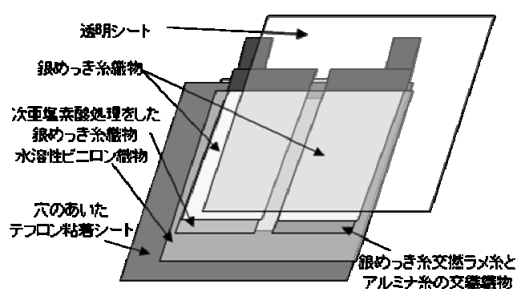


図10 シート状試験片の構造

10Ωの抵抗下で電流を測定した結果を図11に示す。マグネシウムをスパッタリングした試験片は、電極サイズが小さいのが原因と思われるが、期待していた程高い値を示さなかった。また、ラメ糸とアルミナ糸を用いたシート状電池について、電極長100mmの試験片で10Ωの抵抗にかかる電圧を測定したところ(図12)、0.2Vの電圧以下で、2時間維持できないことが判明した。このことにより、電池の容量としてはかなり低く、実用化するためにこの問題を解決する必要がある。

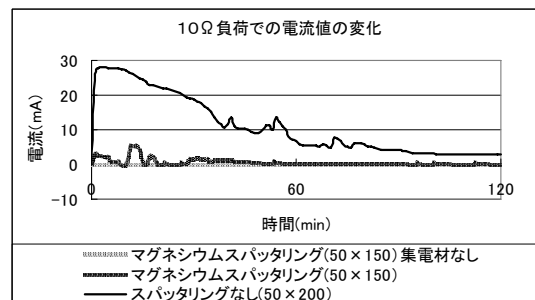


図11 シート状試験片の電流値

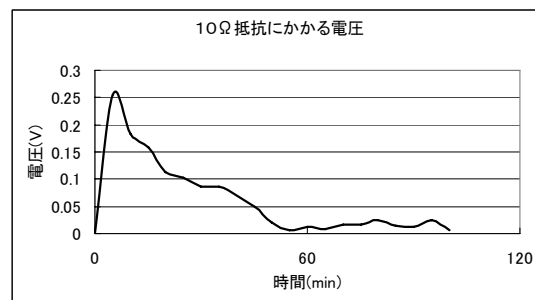


図12 抵抗にかかる電圧

4. まとめ

金属処理繊維を用い、シート状の海水電池により濡れを検出するセンサ織物について以下の知見を得た。

- ・正極の銀めっき糸を次亜塩素酸ナトリウム水溶液で塩素化することで、電流の持続時間が長くなる。
- ・ラメ糸は銀めっき糸とラメ糸を解燃する方向で交差することで、起電圧が安定する。
- ・マグネシウムを付与することで、瞬間的ではあるが起電圧は大幅に増大するが、反応が早く電圧の持続性はない。
- ・ラメ糸とアルミナ糸を交互に配した方が、数本ずつまとめたものより、初期の電流は高くなる。また、マグネシウムスパッタリングするとその度合いは増える。
- ・塩分濃度により出力する電流値が変化し、淡水では、電流はかなり低い。
- ・電池の容量は小さいため、通電中の電圧はかなり低くなる。

付記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構 地域イノベーション創出総合支援事業 重点地域研究開発プログラム 平成20年度「シーズ発掘試験」により行った。

文献

- 1) 電気化学会編:電気化学測定マニュアル基礎編, P98, 丸善
- 2) <http://www.gs-yuasa.com/gyt/jp/products/sea/index.html>