

硝酸と炭素繊維を用いた温度差電池

(豊橋技科大) 稲垣道夫, 松本昭, 逆井基次.

1. 緒言

黒鉛層間化合物を各種の電池の電極材料として用いる試みがなされて¹⁾いる。フッ化黒鉛をリチウムの対極として用いた一次電池はすでに市販されている。さらに各種のフッ化物、塩化物の黒鉛層間化合物をリチウムの対極として用いた結果も報告されている。また、苛性カリを活性物質とし、炭素繊維を用いた二次電池が開発され、炭素表面でのリチウムの層間化合物の生成が、電池作用発現の基本であると報告されている。NiCl₂の黒鉛層間化合物とカドミウムを組み合わせた二次電池も開発されたと云う。

我々は、さきに、黒鉛-臭素層間化合物を用いた温度差電池を開発した^{2,3)}。これは100°程度の温度差をつけた二つの電極間を、気相ブリッジと、臭素で飽和したKBr水溶液の液相ブリッジで結び、臭素を両極間に循環させることにより、起電力をうるものである。起電力は両電極での層間化合物の生成・分解に起因する活性の差に由るものと考えられ、温度差を用いた濃炭電池と呼ぶべきかも知れない。セルの幾何学的形状を改良するとともに、電極材料として気相成長炭素繊維を3000°Cに加熱処理してえた黒鉛繊維を用いることにより、発生起電力を向上するとともに、電池の寿命をほとんど無限とすることができた。

本研究においては、硝酸を活性物質として用い、同様の温度差電池を試作し、その性能を検討した。

2. 実験

セルの構成を Fig. 1 に模式的に示した。高温側電極はニクロム線ヒーターによって20~90°Cの種々の温度に保ち、低温側電極は冷水を流すことにより、2~12°Cの一定温度に保った。電極温度は白金電極に沿って入れたアルメル・クロメル熱電対を用いて測定した。下部の液相ブリッジには硝酸を入れて電解質とした。電極物質としてはPAN系炭素繊維を3000°Cに加熱処理したものを白金線にしばりつけて用いた。開路電圧 V_{op} は両電極間に記録計をつけて記録した。なお、このセルの構成と寸法では、さきの経験²⁾から、小さな内部抵抗は望めないもので、開路電圧に主眼を置き、硝酸濃度、炭素繊維の効果について検討した。

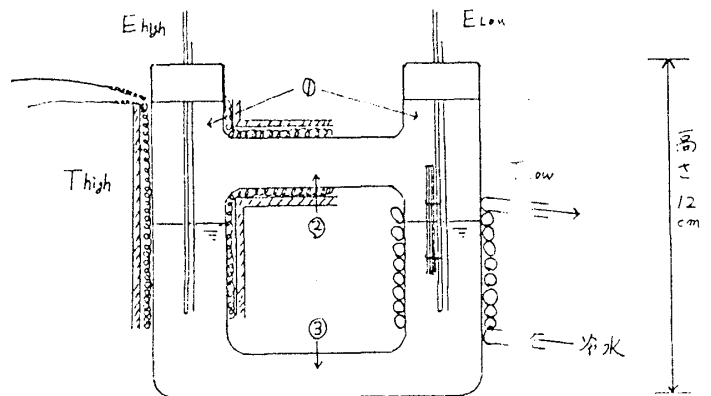


Fig. 1 温度差電池の構成

- ① 電極部分 (20 mm中), ② 気相ブリッジ (12 mm中), ③ 液相ブリッジ (12 mm中)

3. 実験結果および結果

3.1. 開路電圧に対する炭素繊維の影響

Fig. 2 に炭素繊維を高・低温側電極のいづれかに用いた場合と、全く繊維を用いない場合の開路電圧を高温側電極の温度 T_{high} の関数として示した。繊維を低温側のみに用いた場合は、繊維を用いない場合の約2倍の V_{op} を示し、高温側のみに用いた場合は繊維なしの場合とほとんど変わらなかった。繊維を両極に用いた場合は、低温側のみに用いた場合とほとんど同じ V_{op} がえられた。また、炭素繊維を用いた方が、 V_{op} が安定しており、一定となるために要する時間も短時間であった。

いったん低温側で用いた炭素繊維を高温側の電極に用いると、最初は V_{op} の符号が逆転していることが認められた。このことは、炭素繊維が単に表面積を大きくするだけの役割を持っているのではなく、活物質と繊維がなんらかの化学反応を起していることを暗示している。

炭素繊維を用いることは、電池の内却抵抗を著しく低くし、高温側に炭素繊維を用いることは開路電圧には影響しないが、内却抵抗を低める役割をはたしている。

3.2. 開路電圧に対する硝酸濃度の影響

Fig. 3 に、低温側電極に 0.25g の炭素繊維を用い、硝酸濃度を 10, 30, 60% と変えた場合の V_{op} を示した。硝酸濃度を高くすることは高い V_{op} を与えるための条件ではなく、30% 硝酸が最も高い V_{op} を示した。これは、30% 硝酸が最も高い比電導度を持つことに原因しているものであろう。

3.3. 電極の極性

硝酸を用いたこの電池の極性は、高温側が正、低温側が負であった。これは、黒鉛-臭素層間化合物を用いた電池²⁾とは逆である。硝酸も臭素と同様、黒鉛層間ではアクセプターとなつていふと云われくおり、この硝酸を用いた温度差電池の出力機構は、さきの臭素を用いたものとは、かなり異なっていることが予想される。

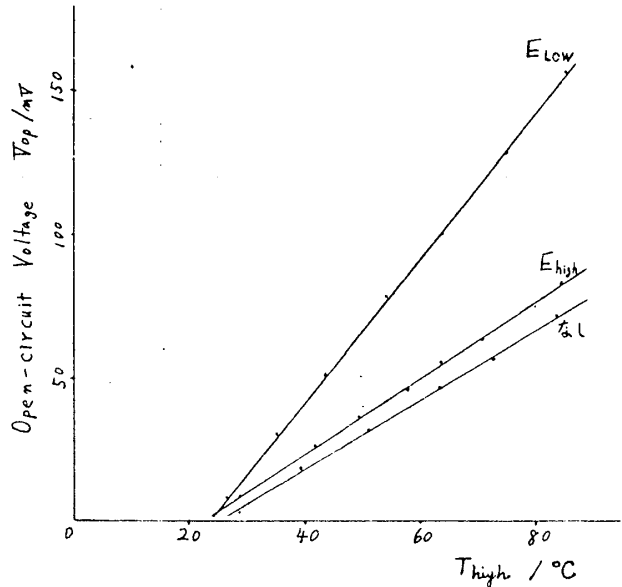


Fig. 2 低温側電極、高温側電極に 0.5g の炭素繊維を用いた場合の開路電圧 V_{op}

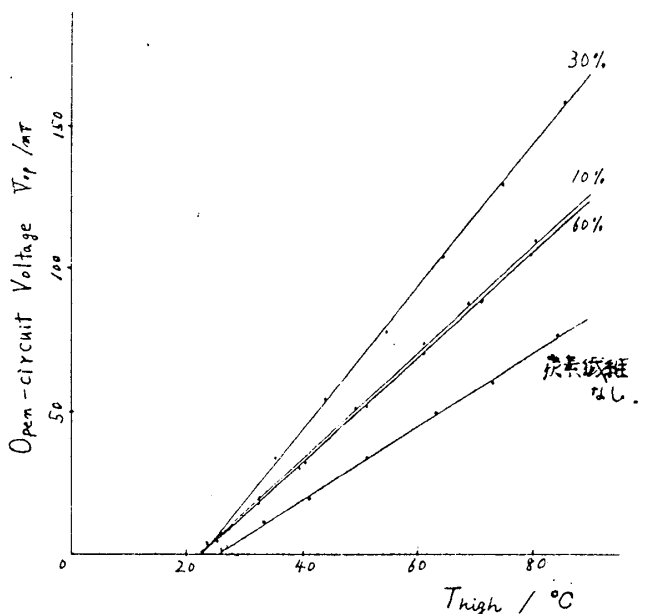


Fig. 3 硝酸濃度の開路電圧 V_{op} の影響

3.4. 開路電圧に対する炭素繊維の相対的位置の影響——電極に付いた炭素繊維の硝酸に対する相対的位置関係が V_{op} にどのように影響するかを検討した結果を、Fig. 4 に示した。硝酸液中に炭素繊維をすっかり浸してしまつた場合は、 V_{op} は繊維なしの場合とほとんど変わらず、繊維を気相中に置いた場合が最も高い V_{op} を示した。

この結果は、起電力発現の原因が炭素繊維と気相にある活物質との反応であることを示している。なお、炭素繊維をしばらくつけた白金線を硝酸液から浮かすと電圧は全く生じない。

3.5. 温度差、炭素繊維重量による内部抵抗の変化——Fig. 1 に示したセルでは、その形状、寸法からみて、低い内部抵抗を望むことはできないが、温度差および炭素繊維の存在がどのように内部抵抗へ影響するかを検討した。Table 1 および 2 にその結果をまとめた。

Table 1 は両電極間の温度差が増すほど内部抵抗が低くなることを示している。低温側の温度を 6°C と一定とし、高温側電極を 70°C 付近とした時、温度差が 1°C 増すごとに、内部抵抗は約 $0.4 \text{ k}\Omega$ づつ減少する。表 2 は低温側に用いる炭素繊維の重量にともなう内部抵抗の変化を示すもので、繊維重量が増しても開路電圧はほとんど増加しないのに対して、内部抵抗は著しく減少する。

4. 結言.

30%程度の硝酸を用いて、 80°C 程度の温度差から 200 mV 以上の開路電圧を取り出しうることが明らかとなった。今後、セルの幾何学的形状、寸法を改良して内部抵抗を減少し、より大きな出力を実現するとともに、出力機構、繊維の構造の影響などを明らかにする必要がある。

文献 1) 稲垣進夫, 表面 (印刷中) 2) 遠藤, 小山, 福原, 応用物理 49, 583 (1980). 3) 本誌合研究 研究会資料

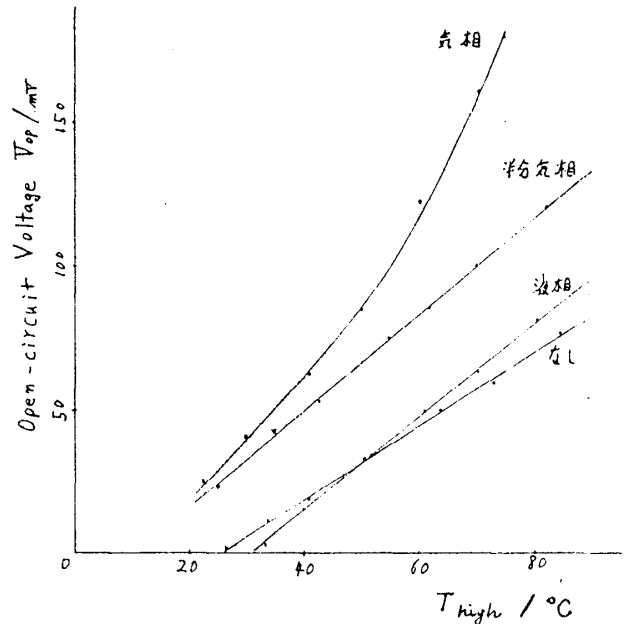


Fig. 4 炭素繊維の相対的位置の開路電圧 V_{op} に対する影響

Table 1 温度差による内部抵抗の変化

繊維重量	$T_{low} / ^{\circ}\text{C}$	$T_{high} / ^{\circ}\text{C}$	温度差 $^{\circ}\text{C}$	開路電圧 V_{op} / mV	内部抵抗 $\text{k}\Omega$
0.10^{g}	13	16	3	118	106
0.10	6	74	68	236	7.6
0.10	6	78	72	242	6.0
0.10	6	83	77	245	3.7

Table 2 繊維重量による内部抵抗の変化

繊維重量 g	$T_{low} / ^{\circ}\text{C}$	$T_{high} / ^{\circ}\text{C}$	温度差 $^{\circ}\text{C}$	開路電圧 V_{op} / mV	内部抵抗 $\text{k}\Omega$
0	6	75	69	125	190
低温側 0.10	6	83	77	245	3.7
低温側 0.25	6	82	76	206	3.6
低温側 0.25	6	84	78	220	2.6
高温側 0.22					
低温側 0.50	6	85	79	255	0.8
低温側 0.50	7	81	74	168	0.3