

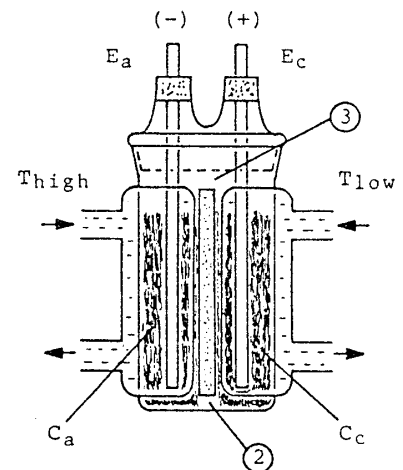
黒鉛繊維-Br₂ 層間化合物を用いた温度差電池

信州大・工
豊橋技科大

遠藤守信 山岸義男
稲垣道夫

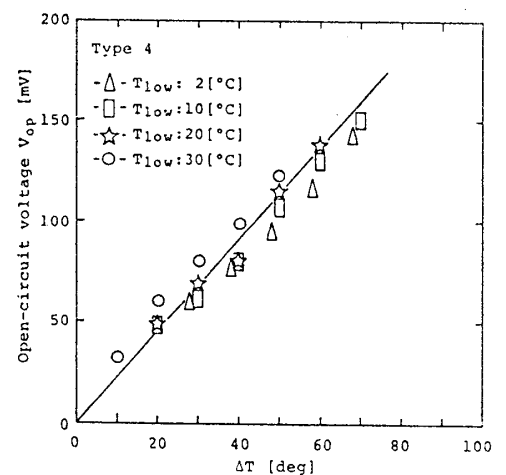
炭化水素ガスの熱分解により生成される気相成長カーボン・ファイバー(▽GCF)は、一般のPAN, Pitch 系カーボン・ファイバーと比較して極めて高い黒鉛化性を有しており、2800~3000℃で熱処理して得られるグラファイト・ファイバー(GF-2800, 3000)はHOPGに匹敵した結晶性を有しており、インターカレーション母材として好適である。ここでは▽GCFを3000℃で熱処理して得られるGF-3000を用いて臭素と繊維状層間化合物(Fibrous Graphite Intercalation Compounds, FGIC)を形成し、温度差電池の電極材料への適用を検討した。これまでLalancetteらと同タイプのtype 1~type 3の電池を用い、繊維状層間化合物(F·GIC)を応用する場合の有効性を明らかにしてきた⁽²⁾⁽³⁾。ここでは電池構造を改良したtype 4なる電池を用いてGF-3000の電極の有効性や電池反応メカニズムについて検討した結果を報告する。

第1図は、用いたtype 4電池を示す。電池容器は耐熱性ガラスで構成し、Ca, CcにはBr₂-F·GICを1.0gずつそれぞれ充てんする。そして、Br₂(3.6重量%)で飽和したKBr 10%水溶液を電解液として②に注入する。③はBr₂ガス拡散ブリッジである。電極を被うジャケットには一定温度に保たれた温水(T_{high})、冷水(T_{low})を循環させ、両極を一定温度差に保つ。その結果高温部がanode、低温部がcathodeを形成する。電池出力は白金電極Ea, Ecより取り出す。



第1図 Type 4 Cell の構造

第2図は、両極温度差 ΔT (T_{high}-T_{low})と開放端電圧V_{op}の関係を表わしており、これまでのタイプ同様にV_{op}= $\alpha\Delta T$ という関係を示している。定数 α はここでは2.2mV/℃であった。



第2図 V_{op}- ΔT の関係

第3図は本電池の負荷特性を示す。測定はT_{low}=2℃, T_{high}=70℃の条件でV_{op}が十分に安定した状態で行った。一般の電池同様、負荷が電池内部抵抗に等しい点で出力は最大となる。

本研究ではGF-3000の有効性を検討するため、市販のPAN系グラファイト質繊維を用いて電池性能の比較を行った。第4図はcathode温度T_{low}=10℃一定とした場合のV_{op}とT_{high}の関係を示す。PAN系繊維の場合は、

T_{high} 全般にわたり V_{op} の変動が生じ、 $T_{high} = 70^{\circ}\text{C}$ では10%程度に達した。一方、GF-3000 は $T_{high} = 50^{\circ}\text{C}$ 以下では V_{op} の変動はほとんど見られず、 $T_{high} = 60^{\circ}\text{C}$ 以上でも変動率は2%以下である。また V_{op} の値にも大きな差が見られ、PAN系繊維を用いる場合はGF-3000 の53~61%程度の値にすぎない。かかる V_{op} の差異は繊維自身の結晶性の違いに起因し、得られる層間化合物に差異があるためと推定される。すなわち、PAN系グラファイト繊維の結晶は SP^2 炭素のグラファイト結晶類似の網目が乱れをもって積層しているいわゆる乱層構造であり、グラファイトの三次元的規則性の発達の度合いは極めて低い。一方、電池の内部抵抗は両繊維とも14~18 Ω と大きな差はみられず、主としてブリッジの形態に依存したものであるとして説明される。

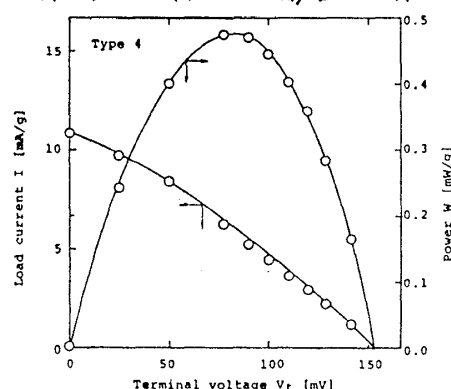
次に、第5図に温度差電池電極にGF-3000を充てんした時の効果を示す。計算値として示される直線は温度差電池を Br_2 の気体電極として飽和蒸気圧曲線を使って理論式から導いたものであり、繊維を電極に充てんせず、電解液のみの場合の電池構成に相当する。一方、測定値として示されるのはGF-3000を両極に1.0 g 充てんした場合の値である。

これまで、本電池のエネルギー変換メカニズムは第6図に示すような電池反応によって起電力を発生することを示した。この Br_2 理論値と電池実測値の差が繊維電極を充てんした効果である。つまり V_{op} をより大きくするためにはインターカレーションが良好な繊維が好ましく、GF-3000は有機系繊維に比較してより有効であると思われる。

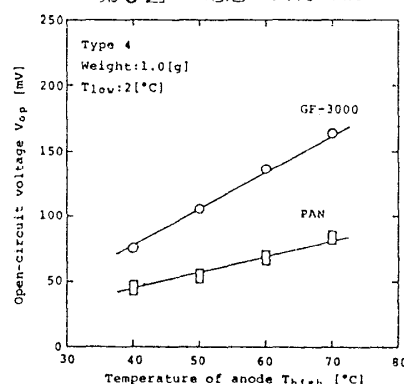
本電池ではGF-3000を使用して両極温度差 80°C の条件で開放電圧184 mV、短絡電流10 mA の出力を得た。エネルギー変換効率も熱力学第2法則に支配され、約10%と低いと比較的低い温度差で動作可能であり未利用となっている各種温排水や太陽熱、地熱などのいわゆる低質熱エネルギーへの応用が期待される。

[参考文献]

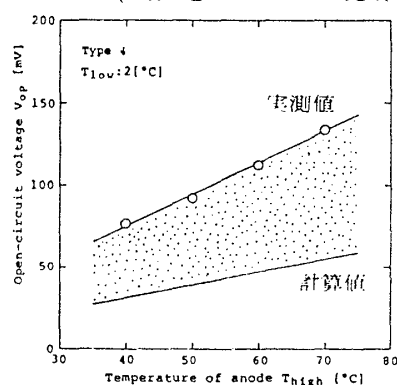
- 1) J.M.Lalancette and R.Roussel : Can.J.Chem. 54 (1976) 3541.
- 2) 遠藤・小山・稲垣 : 応用物理 49 (1980) 563.
- 3) M.Endo, H.Nakajima, T.Koyama and M.Inagaki : 14th Biennial Conference on Carbon, Pennsylvania, 1979, p.284.



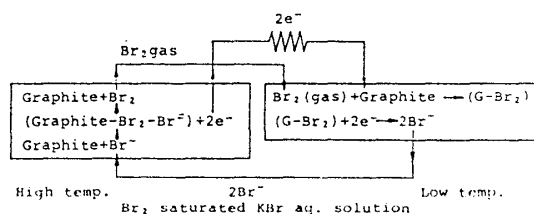
第3図 電池の負荷特性



第4図 V_{op} - T_{high} 特性
(PAN と GF-3000 の比較)



第5図 Br_2 中間化合物ファイバーの効果



第6図 電池メカニズム