

## マグネシウム海水電池の特性について

渡邊智毅<sup>1)</sup>・望月将志<sup>2)</sup>・塩原 肇<sup>3)</sup>・金沢敏彦

<sup>1)</sup> 日本学術振興会特別研究員, 海半球観測研究センター, 東京大学地震研究所

<sup>2)</sup> 日本学術振興会特別研究員, 海半球観測研究センター, 東京大学地震研究所

<sup>3)</sup> 富山大学理学部

地震地殻変動観測センター, 東京大学地震研究所

## Performance Tests on Seawater Battery Kongsberg Simrad SWB 600

Tomoki WATANABE<sup>1)</sup>, Masashi MOCHIZUKI<sup>2)</sup>, Hajime SHIOBARA<sup>3)</sup>, Toshihiko KANAZAWA

<sup>1)</sup> JSPS research fellow, Ocean Hemisphere Research Center, Earthquake Research Institute, University of Tokyo

<sup>2)</sup> JSPS research fellow, Ocean Hemisphere Research Center, Earthquake Research Institute, University of Tokyo

<sup>3)</sup> Faculty of Science, Toyama University

Earthquake Observation Center, Earthquake Research Institute, University of Tokyo

### Abstract

Generally, we have to prepare a special battery system for long-term (around one year) ocean bottom observations. To perform very long ocean bottom experiments of more than one year, there remains difficulty in the trade-off between physical size and lifetime in developing a battery system. A seawater battery solves this problem.

In this paper we report the results of performance tests on the Kongsberg Simrad seawater battery system SWB 600 carried out from beginning of Dec. 1998, in the Sea around Japan. This battery has a magnesium rod anode, and a cathode composed of a carbon fiber assembly. In performance tests, a set of nine parallel cement-resistors of 10 ohm was used. Voltage generated by the SWB 600 was measured during the experiment.

Just after being dipped in sea water, the battery began to produce electric power with a voltage of about 1.8 V, which corresponds to 3 W. At an ocean bottom depth of 692 m, the voltage produced by the SWB 600 was about 1.5 V, and the corresponding power was 2 W. Because the amount of dissolved oxygen is one of the important factors in generating electric power, further knowledge about the chemical properties of sea water may be needed for actual

<sup>1)</sup> 現在) 北海道大学地震火山研究観測センター非常勤研究員  
060-0810 札幌市北区北10条西8丁目

<sup>2)</sup> 現在) 東京大学地震研究所海半球観測研究センター COE 研究員

<sup>3)</sup> 現在) 海半球観測研究センター, 東京大学地震研究所

<sup>1)</sup> now) COE researcher, Institute of Seismology and Volcanology, Hokkaido University

<sup>2)</sup> now) COE researcher, Ocean Hemisphere Research Center, Earthquake Research Institute, University of Tokyo

<sup>3)</sup> now) Ocean Hemisphere Research Center, Earthquake Research Institute, University of Tokyo

observations.

**Key words:** seawater battery, long-term ocean bottom observation, Kongsberg Simrad SWB600

## 1. はじめに

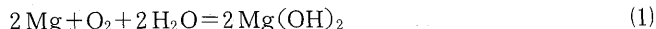
海底での観測には、常に電源の確保という問題がついてまわる。大容量アルカリ電池やリチウム電池を用いたり、あるいは引退した商用通信ケーブルを途中で切断し、そこにセンサーを入れるなどの工夫をすることにより、これまでの海底観測は成り立ってきた。数十ギガバイトを越える大容量ハードディスクの登場により、オフラインでの長期観測の可能性は開けてきたものの、広い大洋底で、かつ場所を選ばずに長期観測をおこなうには、電源の確保の問題は未解決である。デジタル記録方式の自己浮上型海底地震計では、海半球ネットワーク計画で開発されたもので、6カ月間がこれまでの最長記録である。回収時の浮力を考慮に入れ、観測期間に見合った膨大な量の電池を耐圧容器に詰め込めば長期観測は可能となるが、コストパフォーマンスは悪くなる。このほか、1989年に日本海で行われたODP (Ocean Drilling Program) では、孔内地震観測での一次電池として鉛蓄電池を使用した (Suyehiro *et al.*, 1992)。長期観測を行うには、このような一次電池の利用では不十分であり、この問題を解決するには、画期的な電源開発が必要である。

海水電池 (seawater battery) は、アノードにマグネシウムやアルミニウムをもつものなど多くの種類がある。今回紹介する海水電池は、マグネシウムをアノードとした電池で、アノードの交換をROV (Remotely Operated Vehicle) などでおこなえば、くりかえし発電可能であり、数年にわたる長期観測ができるという利点がある。今回この電池の性能試験を駿河湾で行った。本稿ではその結果について報告する。

## 2. 海水電池の動作原理と概要

地震研究所で購入した海水電池は、ノルウェー Kongsberg Simrad AS (以下 Simrad) 製の SWB 600 (Kongsberg Simrad AS (1998), Hasvold *et al.* (1997)) である。Simrad では、数百メートルの浅海用にこの海水電池システムを開発した。ヨーロッパ近海の石油井での電源確保が目的だからである。日本周辺では、数千メートルをこえる水深をもつ海底が少なくない。今回水深 6,000 m に耐えられるシステムとして、専用の耐圧容器を制作した。大きさは幅 1 m、奥行き 1 m、高さ 1.1 m で、空中重量は 80 kg、水中重量は 40 kg である。この海水電池は、アノードにマグネシウムを、カソードにファイバー・カーボンをもつ。海水電池自体は、チタン製のフレームをもっており、長期の腐食環境に耐える構造になっている。マグネシウム棒は直径 0.4 m、長さ 1.1 m の円筒で、空中重量は 50 kg である。海水電池の発電のメカニズムは次のように説明される (Hasvold *et al.* (1997))。

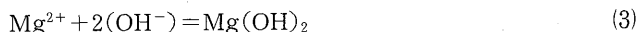
アノードの単純化された化学式は



である。マグネシウムのイオン化



に水酸化イオンが付加されて水酸化マグネシウムになる。



### マグネシウム海水電池の特性について

生成される水酸化マグネシウムが難溶性である(理科年表(1998))ことから, アノードには水酸化マグネシウムが付着するか, あるいは海底へ沈殿する。

カソードでは酸素が消費されて,



アルカリイオンが生成され, pHの増加が起こる。しかし



などの過程により炭酸カルシウムなどが生成され, pHの増加は解消される。

海水電池の化学反応式(1)では, 水酸化マグネシウムが生じる。この物質は白色の粉状で, 溶けにくい物質の代表である(理科年表(1998))。マグネシウムの還元で, アノードに水酸化マグネシウムが付着するが, アノード周辺の化学的環境を変え, 反応を起こしやすくするために, 海水の循環が必要である。カタログ(Kongsberg Simrad AS(1998))によると, 最低で25 mm/secの海水の循環が必要である, と記述されている。

購入したシステムは一次電池として海水電池を, 二次電池として鉛蓄電池をもつシステムである。両者の間に, DC-DCコンバータが介在して, 二次電池で消費された電力を海水電池が補う。カタログ値(Kongsberg Simrad AS(1998))では, この海水電池の最大電力は3 W, 出力は50-60 kWhである。

### 3. 実験の目的と概要

海水電池システムを実際の観測に使用するためには, この電池がどのような特性を持っているのか知る必要がある。Hasvold *et al.* (1997) は, イタリアの石油井でのバルブの開閉システムに海水電池を用いるために, 試験観測を行った結果を報告している。彼らは, 長期的な電力特性についてふれているが, 着水直後の海水電池の挙動については報告していない。もし通電後の電池の立ち上がりに遅れ時間があれば, 海底観測に支障が出る。さらに日本近海での観測実績もまだないことから, 海水電池の着水・放置試験を行った。

観測は1998年12月5日と6日, 新日本海事(株)所有の新日丸の航海で行った。12月5日の実験(実験1)では, 伊豆半島南西沖の水深およそ1,400 mの海底に着底・放置試験を試みた。実験1では, 海水電池システムを着底できなかったため, 12月6日の試験(実験2)では, 清水港沖の水深約700 mの海底に着底させ, 1時間の放置試験を行った。

海水電池から出力される電圧を測定するために, 二次電池およびDC-DCコンバータを耐圧容器から外した。購入先の日本海洋掘削(株)によると(関野, 私信(1998)), 適当な負荷を用いれば海水電池は, 遅れ時間なく着水直後から発電を開始するが, そのための疑似抵抗は3 W程度であればよい, との指摘を受けた。このことを確かめるため, 本研究では, 3 W 10 Ωのセメント抵抗を9個並列につなぎ両端の電圧を測定した。測定には白山工業(株)のLS3000 PtVをサンプリング間隔10秒で使用した。

Fig. 1に実験装置の概略を示した。海水電池を鉄製のフレームにくくりつけ(Photo 1), その下に耐圧容器をとりつけた(Photo 2)。Photo 1において, 写真手前の箱の中にある円筒形のものがマグネシウム棒である。海水電池の棒がチタンで作られているため, チタンと鉄の間で腐食を起こさないように間にビニール性のチューブを挟むなど, 海水電池のフレームへの取り付けには注意を払った。着底時の海水の流れを考慮に入れ, 海底から1 m高いところに海水電池がくるよう, フレームを作成した。2つの耐圧容器のうち, 海水

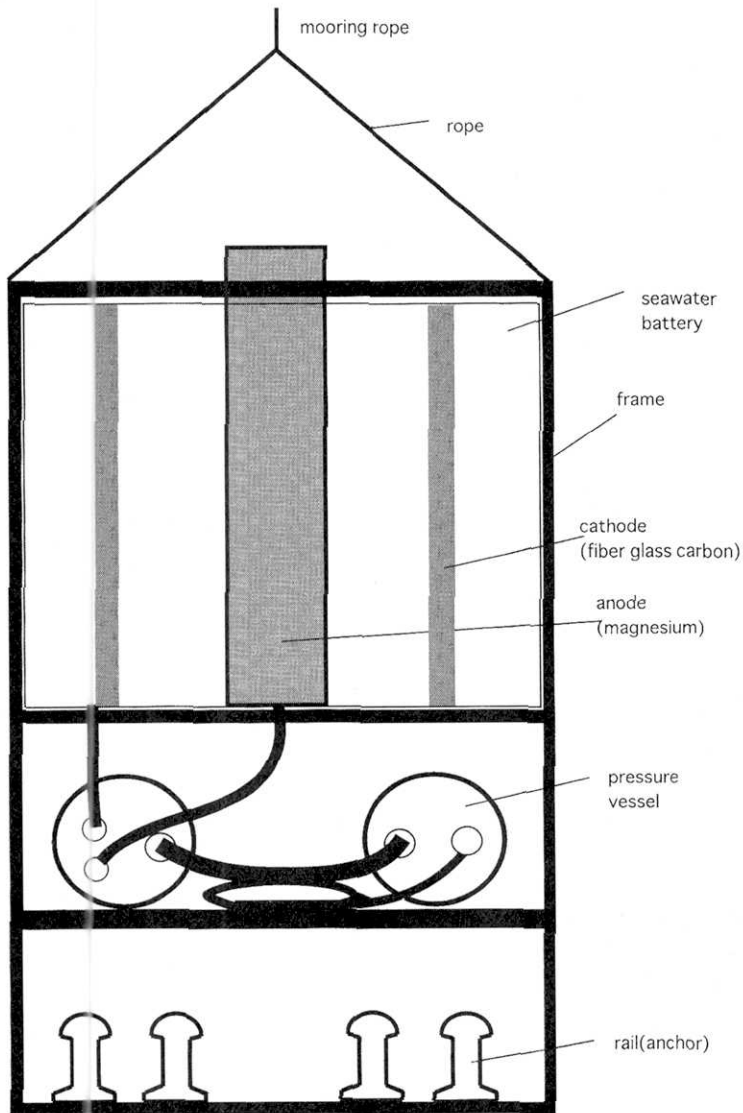


Fig. 1. Layout for evaluation system for the magnesium seawater-battery Kongsberg Simrad SWB 600.

電池につながっている方の容器に組抵抗およびレコーダを収納した (Photo 3)。一方の耐圧容器は空のまま使用した。実際の使用では、水中ケーブルを介して観測機器に電源を供給することになるが、この水中ケーブルの末端からの海水の流入を防ぐために、めくらぶたをとりつけた。

この実験装置を係留ロープで海底まで吊り下げ、着底後の放置試験は、俵ブイをロープの端にとりつけて行った。

なお、着水時の化学反応を起こしやすくするため、アノードをフレームにとりつける前

マグネシウム海水電池の特性について



Photo 1. Whole scape of Kongsberg Simrad SWB 600 before experiment. The cylindrical metal in the wooden box is a magnesium anode.

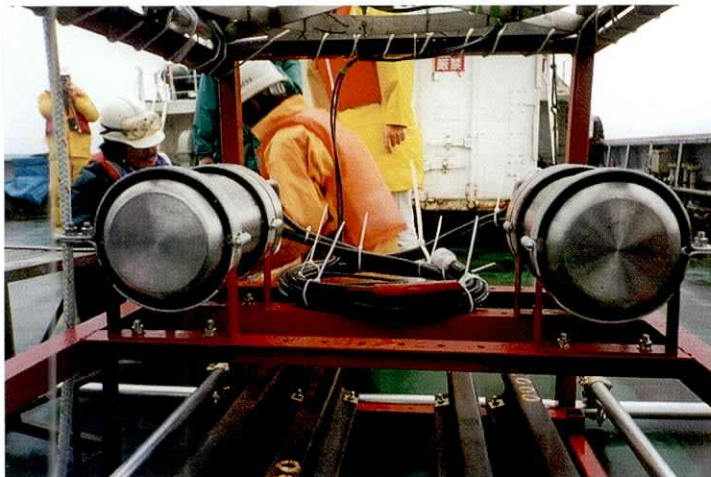


Photo 2. Pressure vessels. One of the vessels used for voltage measurements is shown in Photo 3. In actual observations these vessels are used for installing a DC-DC converter and a lead seal battery.

に、マグネシウム棒の表面を紙ヤスリで磨いた。着底時のショックでマグネシウムの棒が飛び出したり、カソードとショートしたりしないように、アノードの挿入口にふたをとりつけた。Photo 1 の実験装置フレームの右横においてある木製の板がそれである。

実験は2回行ったが、水深を測定する装置をつけなかったために、実際的水深は分からない。以下の文では、ロープの繰り出し長を深度とする。

#### 4. 実験結果

##### 1) 実験 1. 水深 1,400 m 地点での試験

実験 1 では、伊豆半島の南西沖の水深 1,400 m の地点で着底を試みた。この時は天候が悪かったこと、係留用のロープが足りなかったことから、海水電池を係留ロープで 1,400 m まで降下させ、5 分ほど吊り下げた後、巻き上げた。得られた電圧の変化を図 2 に示す。図中に記入してある数値はロープ長である。

海水電池は、着水後瞬時に発電を開始した。そのときの電圧は、今回行った 2 回の実験のうちで最大の 1.83 V であった。投入前にアノード表面を紙ヤスリで磨き、金属表面を出したことから、化学反応が最も速く進んだためと思われる。深度が増すにつれて電圧は次第に減少し、1,200 m でほぼ 1.5 V で落ちついた。その深度に保った状態で船を走らせ、海水電池のまわりに海水の流れを作ったが、アノードの化学反応にとくに寄与した証拠を認めずような電圧の変化は見られなかった。

1,400 m になると電圧は 1.5 V を下回った。ここでの水深は 1,400 m と見積もられている。従って、このとき電池システムは着底はしていないが、海底の近く (100 m 以内) に吊り下げられていると思われる。ここでロープの繰り出しを停止し、吊った状態でしばらく放置したが、電圧は 1.45 V 付近ではほぼ一定であった。その後、ロープの巻き戻しを開始した。巻き戻しを開始した後、電圧は少し上昇して 1.5 V 程度に落ちついた後、400 m までは電圧の変動はみられなかった。その点より短くなると、電圧は次第に上昇した。

##### 2) 実験 2. 着底試験

実験 2 では、清水沖の水深 692 m の平坦な海底面に海水電池を着底させ、ロープの上に俵ブイを付けた後、1 時間の放置試験を行った。得られた電圧の変化を図 3 に示す。この実験でも、海水電池は着水直後から発電を開始した。200 m まで次第に電圧が減少し、その後の電圧はほぼ一定になり、600 m からさらに減少を始めた。着底時の電圧はおよそ 1.43 V である。1 時間放置した後にロープを巻き取った。巻き戻しを開始すると、電圧は少し上昇し、1.47 V 付近で落ちついた。水深 600 m から 400 m までは電圧はほぼ一定であった。400 m を切ると電圧は次第に上昇し、海水から離れる直前の電圧は 1.55 V であった。Photo 4 は実験 2 直後のアノード表面である。実験 1 直前の写真 (Photo 1) と比較すると、表面が白くなっている。これはアノードの化学反応で析出された水酸化マグネシウムである。

##### 3) 両実験の共通点

われわれの行った実験は、電池の寿命からすれば非常に短い期間の挙動をみただけにすぎない。しかし、2 つの実験とも、以下に示すような共通の特徴が見られた。

- 1) 着水後すぐに発電を開始した。
- 2) 実験 1 の場合には 1,000 m まで、実験 2 の場合には 600 m までの降下時の電圧は、

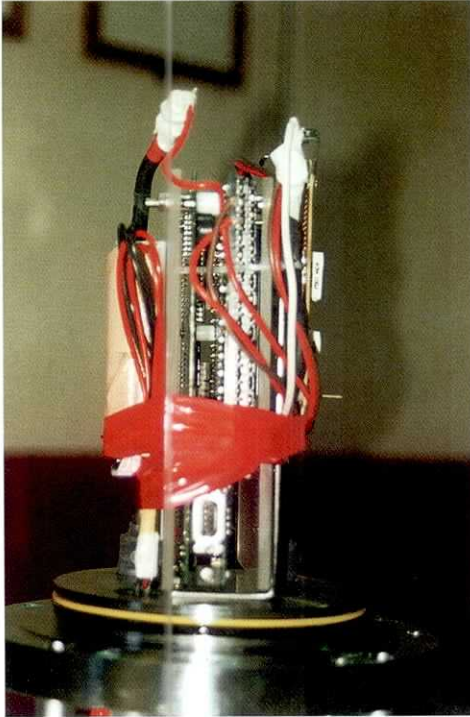


Photo 3. Inside pressure vessel for voltage measurements in this study. We used a digital recorder of Hakusan Kogyo Co. LS3000PtV (Center) and nine parallel cement-resistors (upper right) with 10 ohm.

アノード表面の状態によらず 1.5 V 付近で落ちついた。

3) 海水電池の位置が徐々に降下し、海底面まで 100 m を切ると、電圧は 1.5 V を割り 1.45 V 付近で落ちついた。

4) ロープ巻き戻し時には、ロープ長によらず電圧はほぼ一定 (1.5 V) であったが、200 m を切ると電圧は上昇した。

5) 海水電池が水から離れると、発電は停止した。

## 5. 議 論

以上、2 回の実験結果をもとに、出力された電力値と発電効率について考察することにする。

Fig. 4 に、今回の実験で使用した組抵抗の電圧と抵抗値の関係を示した。この組抵抗は 0.7~2.4 V で  $1.11 \pm 0.06 \Omega$  であった。このことから、出力電圧 1.82 V のときには電力は 2.97 W であり、実験 1 では着水後瞬時に 3 W 程度の発電をしていたことになる。

次に発電効率について考察することにする。Table 1 に Simrad の計算による海水電池 SWB 600 の発電効率を示す。DC-DC コンバータおよび鉛蓄電池を接続したときの、全体のシステムから見たときの海水電池の効率を計算したものであり、今回行った海水電池そのものの電圧の立ち上がりを評価した実験とは使用条件がことなる。しかし、電池は基本的に化学反応で起電力を生産するのであり、その際に生産されるものは電子の流れである。電圧は、化学反応の速度および反応の効率を反映したものであるので、この表を参考

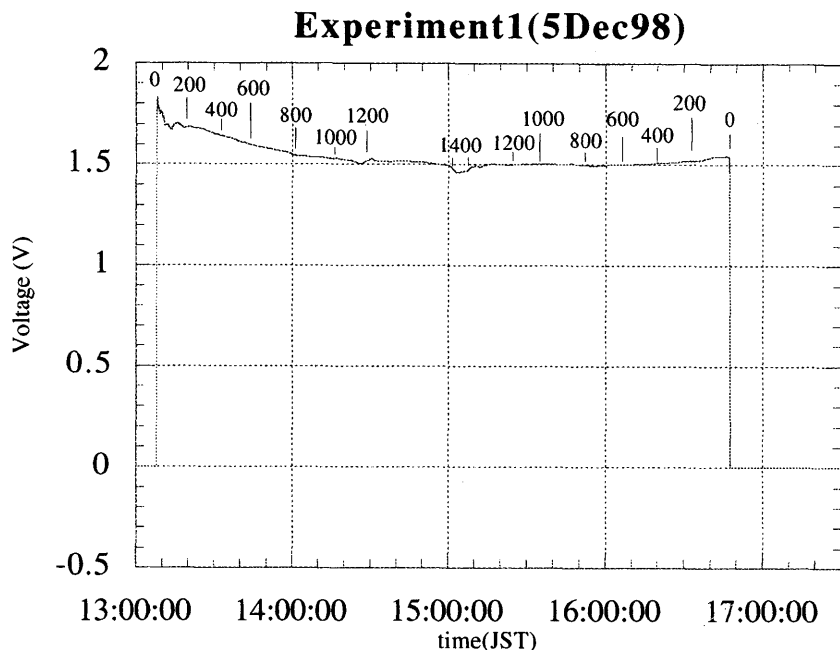


Fig. 2. Voltage change with time in experiment 1, on Dec. 5th, 1998, southwest off Izu Peninsula (down to 1,400 m rope length). The horizontal axis is time in JST. The seawater battery system was sank to about 1400 m depth. Numbers written in the figure are the lengths of the mooring rope. The voltage rose to 1.83 V just after dipping the battery into the seawater, and decreased slightly to be proportional to the increase of mooring rope length. When the length was over 1,200 m, the battery voltage had been about 1.5 V. Less than 1.5 V (1.45 V) was observed at 1,400 m rope length. Rewinding the mooring rope, the voltage of the SWB 600 was stable to 400 m. The voltage slightly increased at lengths of less than 400 m. The voltage recovered to 1.55 V.

にして電池の電圧から発電効率を考察することにする。今回得られた観測事実は着水時の電圧が1.83 V、水深400 mより深くなると1.5 Vを切り、着底時の電圧は1.4 V前半であった、ということである。このことから海水電池の発電効率を推測すると、着水時には80%であった発電効率は、水深400 mより深くなると60%程度に減少し、着底前後で60%を割っていたことが推測される。アノードでの化学反応により海水電池に起電力が発生し、水酸化マグネシウムが生成する。このことから、化学反応にもっとも寄与するのは海水中の溶存酸素量であり、それが水深によって異なるために、電気化学効率が減少するのである、と解釈できる。

以上の仮説を検証するために、海水中の溶存酸素量の分布をみることにする。海洋環境図(1975)には、日本周辺海域の溶存酸素量の分布が報告されている。平均値で見ると、日本周辺の海域における溶存酸素量は北に行くほど多く、同じ場所でも水深が大きくなると少なくなる。しかし、それは水深1,000 m付近までであって、それ以上になると溶存酸素量は逆に増大する。海洋環境図(1975)の資料は少し古い観測データの平均値であるので、最近の実測値を三陸沖(38-40 N, 143-145 E)について日本海洋データセンターに収



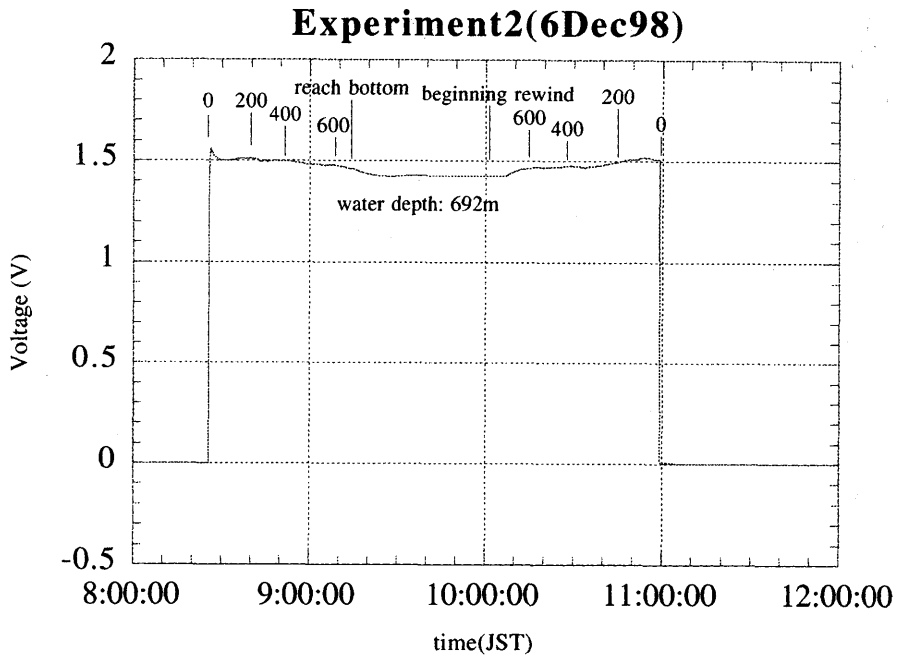


Fig. 3. Voltage change with time in experiment 2, Dec. 6th, 1998, off-Shimizu, Shizuoka Prefecture. Time is in JST. The seawater battery was set down on a flat floor a 692 m at depth. The battery system was left on the seafloor with the mooring rope attached for about one hour. Numbers in this plot show the length of mooring rope. Voltage was stable at under 600 m. On the seafloor, the voltage of the SWB 600 was 1.43 V. Upon rewinding the rope, the voltage slightly increased when the rope was less than 300 m.

められている J-DOSS (JDOC Data Online Service System) データベースを引用した。これによると、水深 1,000 m 付近までは溶存酸素量は減少するが、水深 2,000 m を越えると逆に増大する。データのばらつきも水深 1,000 m より浅いところでは非常に大きく、水深 2,000 m より深いところでは、ばらつきは小さい。これは地域性、季節変化などによるものと思われるが、今回実験を行った地点は溶存酸素量の極小域であった可能性が大きく、その結果として化学反応にかかる出力電圧が小さな値になったと説明できる。

## 6. まとめ

海水電池の着水・着底試験により、長期海底観測の可能性を探ってきた。適当な負荷で使用すれば、着水後に 3W 程度の出力を得ることができることが実験より確認できた。定常的な起電力は 1.5 V、約 2 W で、電気化学効率に換算すると約 60% である。また、アノード周辺の海水の流れ同様、溶存酸素量の水深による違いが海水電池の起電力に大きく寄与する可能性が高い。このことから海底観測機器に海水電池を利用する際には、観測海域における海水の化学的性質（特に海水中の溶存酸素量）についても考慮する必要がある。



Photo 4. Anode surface after experiment 2. White material on the anode surface is hydrated Magnesium.

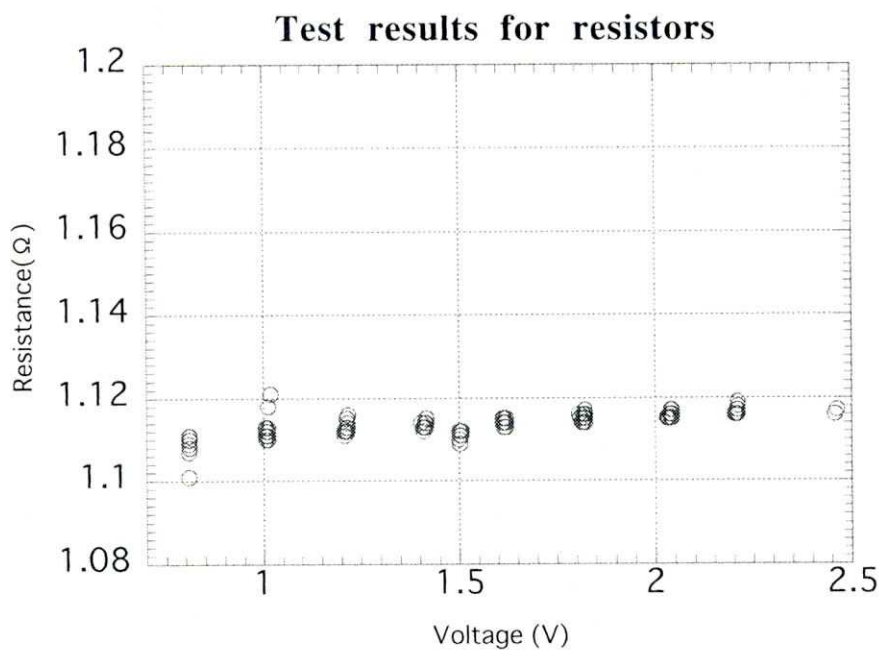


Fig. 4. A plot of voltage to resistance in the performance tests. Horizontal axis is voltage (VDC) and vertical axis is resistance (ohm). The resistance of the set of resistors was about 1.1 ohm (0.7-2.4 VDC).

Table 1. Expected life of magnesium anodes, calculated by Kongsberg Simrad AS (1998).

Seawater battery SWB 600 with carbon fiber cathodes - Expected life of Magnesium anodes

Output from DC converter to load 3w

Max. acceptable load per SWB 600 cell 4.3w

Anode weight 50 kg

Electron charge  $e=1.60e-19$  C

Unit atomic mass  $u=1.66e-27$  kg

Atomic mass for Mg  $A_{Mg}=24.312$  u

Number of atoms per kg  $N=1/(u \cdot A_{Mg})=2.48e+25$

Chemical reaction in seawater:  $2Mg=2Mg^{++}+4e^{-}$

Charge from 1kg Mg:  $Q=2 \cdot N \cdot e=7.94e+06$  C

Variations depending on environmental conditions	2205	2205	2205	2205	2205	2205	2205	2205	2205	2205	2205	2205	2205
Minimum charge 1kg Mg=Q/3600(AH)	40	45	50	55	60	65	70	75	80	80	80	80	80
Electro-chemical efficiency(%)	882	992	1102	1213	1323	1433	1543	1653	1764	1764	1764	1764	1764
Capacity(Ah/kg)	1.5	1.5	1.5	1.6	1.5	1.7	1.7	1.7	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Voltage, carbon fibre cell(V)	1323	1488	1653	1940	1984	2249	2436	2623	3175	3175	3175	3175	3175
Available energy content from carbon fiber cell(Wh/kg)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	80
Mass fraction of anode used(%)	50	50	55	55	70	70	70	70	75	75	75	75	80
Electrical efficiency(DC-conv. etc)	496	558	682	800	1042	1279	1377	1786	1786	1786	1786	1786	2032
Available energy(Wh/kg)	24802	27902	34102	40014	52084	63947	68666	89286	89286	89286	89286	89286	101588
Available SWB 600 battery energy	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Continuous power consumption(w)	8.267	9.301	11.367	13.338	17.361	21.316	22.955	29.762	29.762	29.762	29.762	29.762	33.863
Anode life (hours)	0.94	1.06	1.30	1.52	1.98	2.43	2.62	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.87
Anode life(years)													

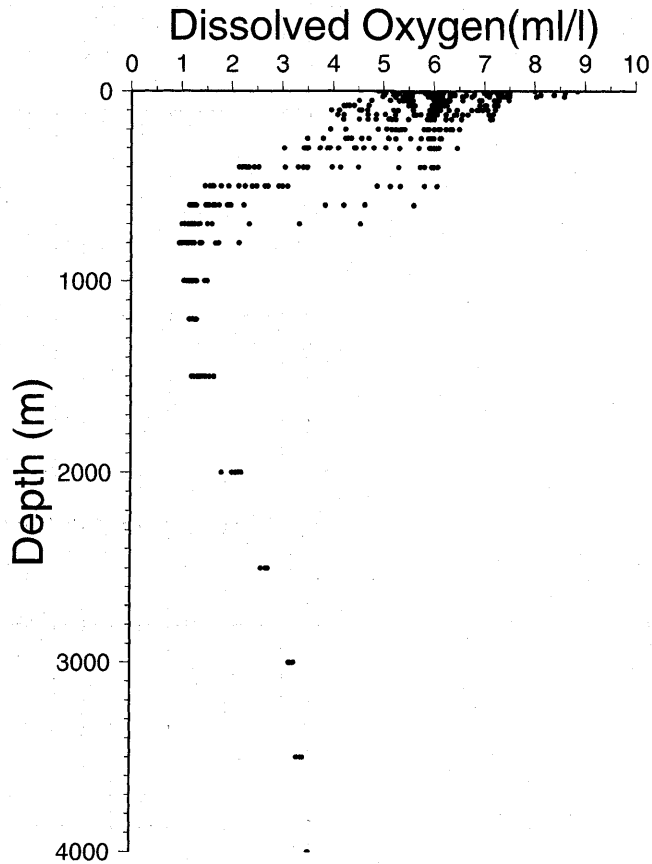


Fig. 5. Vertical profile of dissolved oxygen off Sanriku area, cited from J-DOSS.

#### 謝 辞

日本海洋掘削(株)の関野宏之氏との議論は非常に有益でありました。また、海水電池の洋上試験を行うにあたっては、新日本海事(株)新日丸の船長をはじめ、多くの人々の協力によって行われたことを感謝します。溶存酸素量の分布を提供して下さった海上保安庁・海の相談室に感謝します。溶存酸素量の実測値については、日本海洋データセンターのJ-DOSS データベースを使わせていただきました。

#### 参考文献

- HASVOLD, Ø, H. HENRIKSEN, E. MELVÆR, G. CITI, B. Ø. JONASEN, T. KJØNIGSEN, R. GALETTI, 1997, Seawater battery for subsea control system, *Journal of Power Sources*, **65**, 253-261.
- KONGSBERG SIMRAD AS, 1998, SIMRAD SWB 600 SEA WATER BATTERY SUPPLIER FINAL DOCUMENTATION.
- 丸善株式会社, 1998, 理科年表平成 11 年, pp 1058.
- 日本海洋データセンター, J-DOSS データベース, <http://www.jodc.jhd.go.jp/online-j.html>.
- 日本水路協会, 1975, 海洋環境図, 外洋編, 北西太平洋.

マグネシウム海水電池の特性について

SUYEHIRO, K., T. KANAZAWA, N. HIRATA, M. SHINOHARA and H. KONOSHITA, 1992, Broadband downhole seismometer experiment at site 794 : a technical paper, *Proc. ODP Sci. Results, Vol 127/128 Pt. 2*, 1061-1073.

(Received January 22, 1999)

(Accepted January 26, 2000)