アルカリ金属熱電変換素子の電極性能に関する基礎研究*

田中耕太郎*¹, 根岸 明*², 増田俊久*²Fundamental Study on the Electrodes
for Alkali Metal Thermoelectric Converters

Kotaro TANAKA, Akira NEGISHI, and Toshihisa MASUDA

The present study aims to conduct fundamental research on the electrodes for alkali metal thermoelectric converters (AMTEC). The AMTEC utilizing β'' -alumina solid electrolytes is a thermally regenerative electrochemical device for the direct conversion of heat to electric energy. Voltage versus current characteristics have been measured on various electrodes. Thin, porous molybdenum electrodes deposited by magnetron sputtering have achieved the highest power density of 0.34 W/cm^2 at 1075 K , which is 65 % of the theoretical value. The effects of internal resistance are discussed in detail.

Key Words: Thermal Engineering Equipment, Heat Engine, Direct Energy Conversion, Thermoelectric Conversion, Solid Electrolyte

1. はじめに

アルカリ金属熱電変換の発電原理は, Ford Motor 社の Kummer らにより 1968 年に提案され⁽¹⁾, 以後 Sodium Heat Engine (SHE), あるいは, Alkali Metal Thermo-Electric Converter (AMTEC) と呼ばれている。この発電方式は, Na イオン導電性の高い β'' アルミナ固体電解質の利用を特徴とし, 軽量, 高効率(15~40%), 高出力密度($\sim 2 \text{ W/cm}^2$)が期待できる。さらに駆動部のない直接発電方式であるため, 信頼性, 保守性の点でも優れている。また, 発電規模を自由に設定可能なこと, 各種の熱源に対応可能であることも大きな魅力である。

現在, 地上用⁽²⁾ならびに宇宙用⁽³⁾としての新しい熱電変換方式として注目されており, 著者らもすでに基礎発電実験に成功している⁽⁴⁾⁽⁵⁾。ここで, 今後高い変換効率と長期の出力安定性を達成するためには, 適切な電極膜ならびに集電方法の開発が重要な課題であることが明らかとなった。本報ではその電極膜の性能を評価するための実験装置ならびにその実験結果について

報告する。

2. 発電原理

アルカリ金属熱電変換の動作原理を図 1 に示す。発電部では高温側と低温側が β'' アルミナ固体電解質を挟んで位置し, 高温側には低温側で凝縮した液相の Na がポンプにより供給され, $900 \sim 1300 \text{ K}$ に加熱される。この温度に対応する Na 蒸気圧は $5 \times 10^3 \sim 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。固体電解質の高温側界面では Na がイオンと電子に分かれ, イオンとして固体電解質を通過した Na は電極膜で中性化された後に蒸発し, $400 \sim 800 \text{ K}$ の低温側冷却面と接して凝縮する。この低温側冷却面温度に対応する Na 蒸気圧は $3 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^3 \text{ Pa}$ である。すなわち, Na イオンは固体電解質の中を温度差に起因する蒸気圧差により駆動され, この Na^+ イオンの移動により電極膜と高温側 Na 液相の間に電力が発生する。

同様の発電原理をもつ燃料電池の場合には, 出力電圧は活物質により決定されるが, この熱電変換方式では高温側と低温側の蒸気圧差, すなわち温度差に依存する。高温側 Na の圧力, 温度を P_2, T_2 , 凝縮面での圧力, 温度を P_1, T_1 とし, 固体電解質内での温度降下, 電極膜内での温度, 圧力降下を小さいと仮定する

* 昭和 62 年 8 月 20 日 第 65 期全国大会講演会において講演, 原稿受付 昭和 63 年 7 月 21 日。

*¹ 正員, 電子技術総合研究所 (〒305 つくば市梅園 1-1-4)。

*² 電子技術総合研究所。

と出力電圧 V は次式より求められる⁽⁶⁾。

$$V = \frac{RT_2}{F} \ln \left[\frac{R_2}{(T_2/T_1)^{0.5} P_1 + (2\pi MRT_2/F^2)^{0.5} I} \right] - R_0 I \quad (1)$$

ここで R は気体定数, F はファラデー定数, M は分子量, R_0 は内部抵抗である。

電極膜は図1に示すように固体電解質の低温側界面において Na イオンに電子を与える役目をするが, ここで電極膜には相反する二つの性能要因が要求される。すなわち, 集電抵抗の点では緻密な厚い膜が望まれ, 一方, 電極膜を Na 蒸気が通過することを考慮すると圧力損失の小さい, 粗な薄い電極膜が必要となることである。この両者の要求を満足すべき電極膜, 集電方法の開発はこの発電方式の性能向上の鍵を握る研究課題の一つといえる。

3. 実験装置

電極膜の性能評価を目的として製作した実験装置の概要を図2に示す。発電部は SUS 316 L 製の上槽 (Na 液相側, Ar 雰囲気) と下槽 (真空側) より成り, 上下槽の間に β'' -アルミナテストピース (直径 16 mm, 厚さ 2 mm) を金属 O リングを介して固定する。電極膜はテストピースの下面に位置し, 電極膜からの電流の取出しは周囲と絶縁してある電極棒により行われる。ここで, 電極棒の先端は交換可能となっており, 接触形状 (1 点, 3 点, リングおよび網接触) を変えることができる。また, 電極棒下部のばねはベローズにより接触圧を調整可能である。

電極膜はテストピースの片面に Mo をマグネトロンスパッタ法により直径 9 mm (0.64 cm²) に析出させて作製した。実験は上槽に Na を入れ, 発電部全体は管状電気炉により加熱される。また下層は, 真空ポンプにより 6 Pa 以下 (約 600 K の Na 飽和蒸気圧に相当) に保持した。なお, 今回の実験装置には Na 循環装置は備えていないため, 発電時間は 2 h 間程度に制約される。

4. 実験結果および検討

4.1 電圧・電流特性結果 図3は電流密度と出力電圧の関係を示したもので, 測定結果を実線で示した。この結果より, Na 液温度 $T_2=1075$ K において開放電圧は約 1 V, 短絡電流密度は約 1.8 A/cm² が得られていることがわかる。ここで, 図2に示した実験装置では凝縮面温度 T_1 が明らかでないために, 測定結果を式(1)と直接比較することはできない。そこで, 式(1)において $I=0$ とした場合の凝縮面温度 T_1 を

逆に開放電圧の測定値より計算した。この場合の計算結果は $T_1=543$ K である。

図3中の破線は $T_1=543$ K とし, 最大出力密度が得られたときの内部抵抗 $R_0=0.44 \Omega\text{cm}^2$ を式(1)に代入して求めた性能特性である。ここで, 式(1)は電極膜内での圧力損失ならびに固体電解質, 電極膜内での温度差が小さいと仮定して導いた理論式である。実験条件より, 後者の温度差は小さいと考えられる。したがって, 図3に実線で示す測定値と破線で示す計算値の差は主に電極膜内での Na 蒸気圧損失に起因するものと考えられる。しかし, 図3中の実線と破線の差に注目すると, 電流密度の小さい範囲で両者の差が大

図1 発電原理

図2 実験装置

きく、逆に電流密度が大きい、Na 移動量の多い範囲でその差が小さい傾向にある。このことより、両者の差は電極膜内における圧力損失以外の影響にも起因していると考えられる。この原因は電極界面の反応および固体電解質のイオン導電特性の影響によることが予想できるが、これらの影響に関しては現在検討中である。

図 4 に図 3 と同条件の測定値と計算値を電流密度と電力密度の関係として示した。測定値の最大電力密度 0.34 W/cm^2 は、動作電圧 0.38 V 、動作電流密度 0.88 A/cm^2 の条件時に得られた。一方、破線で示す電力密度の最大値は 0.41 W/cm^2 、一点鎖線で示す理論電力密度の最大値は 0.52 W/cm^2 である。

図 5 は実験後の電極膜表面写真(a)と断面写真(b)である。この実験に使用した電極膜の成膜条件は、膜厚 $2.5 \mu\text{m}$ 、成膜速度 51 Å/S 、成膜時のガス(Ar)圧力 1.1 Pa 、温度約 570 K である。この写真より電極膜は直接約 $1\sim 3 \mu\text{m}$ の円柱状結晶が成長してできていることがわかる。

図 3 電流密度と出力電圧の関係

図 4 電流密度と出力密度の関係

以上の測定値によりスパッタ法による Mo 電極膜はかなり高い発電性能を示すことが明らかとなった。しかし、最大電力密度で比較すると今回の測定値は一点鎖線で示した理論性能の約 65 % であり、今後電極膜の内部抵抗に改善の余地が残されていると考えられる。

4・2 内部抵抗に関する検討 4・1 節で述べた測定結果からも明らかなように、内部抵抗は発電性能に大きく影響する要因である。ここでは主に内部抵抗成分に関する検討と内部抵抗をパラメータとした発電性能について述べる。

内部抵抗は図 1 の原理図からも理解できるように、固体電解質と電極膜の両者に関係するパラメータである。前者の固体電解質の成分は、電解質の厚さを薄くすることにより改善されるが、 β'' アルミナの成形、機械的強度、信頼性の点から最低でも 1 mm 前後の厚さが必要と考えられる。また、 β'' アルミナの Na イオン導電性は図 6 に示すように温度が高くなるにつれて急激に高くなる⁽⁷⁾が、 β'' アルミナの安定性の点からその使用温度範囲は 1400 K 程度に限定される。したがって、 β'' アルミナの体積抵抗率は $1.4\sim 2 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度となり、 1 mm 厚として内部抵抗 R_0 に換算すると $0.14\sim 0.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に相当する。

(a) 電極膜表面写真

(b) 電極膜断面写真

図 5 Mo 電極膜

図 6 β'' アルミナの抵抗

図 6 の図中のプロットは、本研究の測定値より求めた内部抵抗 R_0 を示したものである。したがって、この値には電極膜の内部抵抗、ならびに電極棒と電極膜の間の接触抵抗なども含まれている。数値において測定された内部抵抗について検討すれば、1075, 973 K, における内部抵抗測定値は $0.44, 0.47 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であるのに対し、固体電解質の内部抵抗成分は 2 mm 厚でそれぞれ $0.33, 0.35 \Omega \cdot \text{cm}^2$ である。この差 $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ が電極膜などの抵抗成分と考えられる。この値は固体電解質の内部抵抗と比較して小さいと感ずるが、電解質を薄肉化した場合にはほぼ同等の抵抗値となり、今後電極膜からの集電方法を考慮してさらに内部抵抗を小さくすることが課題として考えられる。また、電極膜の作製方法ならびに作製条件を考慮して、より気孔性が高く、集電性能の高い電極膜構造を開発することも重要な課題である。

スパッタ法で作製される Mo 電極膜の形状は、スパッタされる物質の表面形状に大きく依存するため、 β'' アルミナ以外の表面に作製して評価することは難しい。また、電極材料と Na の電気化学的反応が起こることも予想される。これらの点を含めて電極膜を評価するためには、電気化学的な界面電荷の挙動についても知る必要がある。現在交流によるインピーダンス測定による電極膜評価を進めている。

図 7 は高温側温度 $T_2=1200 \text{ K}$ 、低温側温度 $T_1=500 \text{ K}$ とし、固体電解質を 1 mm 厚とした場合の性能を式(1)により計算した結果である。パラメータとし

図 7 内部抵抗成分 R_{0e} を変化させた場合の性能

図 8 内部抵抗と最大出力密度の関係

た R_{0e} は固体電解質以外の内部抵抗成分を示す。図 7 から、 R_{0e} が大きくなると出力密度が大幅に減少することがわかるが、その際に最大出力密度の得られる電流密度も小さくなることがわかる。また図 8 は、横軸を内部抵抗 R_0 とし、高温側温度 T_2 、 β'' アルミナ固体電解質の厚さ $t_{\beta''}$ をパラメータとして最大出力密度を縦軸に示した計算結果である。図 8 より、 $T_2=1100 \text{ K}$ とし、固体電解質の厚さ $t_{\beta''}$ を 1.5 mm とすれば、この条件で得られる最大出力は図 8 中の交点より約 0.75 W/cm^2 であることがわかる。

5. 結 論

(1) β'' アルミナを利用したアルカリ金属熱電変換により, 最大出力密度 0.33 W/cm^2 を Na 液温度 1075 K において得た。この値は理論出力密度 0.52 W/cm^2 の約 65 % である。

(2) マグネトロンスパッタ法により β'' アルミナ上に作製した Mo 電極膜は, 直径 $1\sim 3 \mu\text{m}$ の円柱状の結晶構造となり, 低い内部抵抗と圧力損失が得られることがわかった。

(3) 内部抵抗はこの発電方式の性能に大きく影響することを計算結果により示した。また, 今回測定された内部抵抗は $0.4\sim 0.5 \Omega\cdot\text{cm}^2$ である。固体電解質

の薄肉化, 高性能な電極膜の開発により, $0.2 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下の内部抵抗を達成することが可能と考えられる。

文 献

- (1) Kummer, J. T. and Weber, N., U. S. Patent 3, 458, 356 (1968).
- (2) Abbin, J. P., Andraka, C. E., Lukens, L. L., and Moreno, J. B., SAND-87-1258 (1987), 11.
- (3) Bankston, C. P. and Shirbacheh, M., NASA-TM-89321, 2, Sec. 5 (1987), 715.
- (4) 増田・根岸・田中, 電気化学, 55-3 (昭 62), 197.
- (5) 田中・根岸・本田・増田, 水素エネルギーシステム, 13-1 (昭 63), 23.
- (6) Cole, T., Science, 221-4614 (1983), 915.
- (7) Hunt, T. K. and Weber, N., DOE/ER/10347-T 1 (1982).