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*
(第3報, 発泡金属を利用した電流リード構造の性能)田中 耕太郎*¹, 根岸 明*², 増田 俊久*²Fundamental Study on the Electrodes
for Alkali Metal Thermoelectric Converter
(3rd Report, The Performance of Current Collection Structure
with Porous Metal)

Kotaro TANAKA, Akira NEGISHI and Toshihisa MASUDA

The alkali metal thermoelectric converter (AMTEC) is an efficient device for the direct conversion of heat to electricity. A new method to supply thermal energy to beta"-alumina solid electrolyte (BASE) tubes is proposed in this paper. Porous metal inserted between a high-temperature thermal source and the BASE tubes not only collects current generated from electrodes but also enhances the heat transfer. An experimental study has been conducted on the disturbance of vapor flow through the porous metal. Its effect on the AMTEC performance has been examined. The calculated results indicate that the sodium vapor flow resistance converted into temperature difference is in the range from 20 K to 50 K and the expected increase of power density with porous metal current collection structure is ~50%. The influence of potential drop along the electrode is also discussed.

Key Words: Energy Conversion, Thermal Efficiency, Porous Media, Heat Transfer Enhancement, Direct Energy Conversion, Solid Electrolyte

1. はじめに

β'' アルミナ固体電解質 (BASE) の Na イオン導電性を利用して熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換するアルカリ金属熱電変換 (AMTEC) は, 高い出力密度 ($\sim 1 \text{ W/cm}^2$) と変換効率 ($\sim 35\%$) が原理的に期待できる。第1報⁽¹⁾では AMTEC の基本出力特性と内部抵抗の影響について, 第2報⁽²⁾では電極部の交流インピーダンス測定結果と分極抵抗を含む出力特性評価について報告した。AMTEC は電極面積あたりの出力密度が高いことを特徴とするため電極部に供給する熱流束も大きくなる。これまで高温側熱源からの熱供給には放射伝熱による方法が採用されているが, 温度差が大きく, また電極部における温度分布も大きくなるのが問題点であった。

本報では電極部の伝熱促進と集電の二つの役割をする発泡金属を利用するリード構造を提案する。この方法は高温側熱源と電極部の間に気孔率の高い発泡金属を挿入し, 伝導による伝熱促進を計るとともに, 電極面からの電力の集電を行うものである。ここでリード

構造は電極部を通過する Na の物質移動を妨げないことが必要である。本報では, 発泡金属リードを利用した場合の集電接点密度と電極面内の電圧降下の関係, 気孔サイズと圧力損失の実験結果, 発泡金属リード厚さと AMTEC 発電特性について報告する。

主要記号

d, d_p : 直径, 発泡金属の圧力損失に関する孔径
 $E, \Delta E$: Na 液相を基準とする電位, 電位差
 G : 発泡金属の細孔に関する係数
 i, i_0 : 電流密度, 交換電流密度
 $\dot{m}$: 面積あたりの質量流量
 N : 面積あたりの孔数
 P : 出力密度
 $p, \Delta p$: 圧力, 圧力損失
 T : 温度
 t : 厚さ
 ζ : 電極効率
 η : 分極電圧

添字

1: Na 低温側 2: Na 高温側 e : 蒸発
 c : 凝縮 pe : 電極面 pl : 発泡金属リード
 l : リード

* 原稿受付 平成3年9月9日。

¹ 正員, 工業技術院電子技術総合研究所 (●305 つくば市梅園 1-1-4)。² 工業技術院電子技術総合研究所。

2. 原 理

AMTEC サイクルの原理図を図1に示す。AMTECの発電原理については前報⁽¹⁾においてすでに報告しているので、ここでは発泡金属リードについて説明する。

β'' アルミナ固体電解質 (BASE) と電極面には Na が液相から気相に相変化するための潜熱、Na 昇温のための顕熱などが高温側熱源より供給される。通常 BASE は直径 15 mm 程度の円筒形状のものが使用されるため、Na 液相は BASE 管の内側、電極は管の外側という配置が採用される。この逆の配置である Na 液相を管の外側、電極を内側とする方式は周囲からの熱供給の点で有利であるが、BASE 管内側に電極を均一に作製できないことが問題点となっている⁽²⁾。BASE 管外側から加熱する場合、BASE の電極側、すなわち図1の右側に高温側熱源が位置することになる。

従来の方式は放射伝熱により高温側熱源から電極部に熱を供給していた。供給熱流束は AMTEC の発電特性に依存するが、概算として出力密度を 0.3 W/cm^2 、電極効率を 25% とすると供給熱流束は 1.2 W/cm^2 となる。電極の材質は Mo、熱源側は SUS などの金属であり、それらの放射率は 0.5 以下と考えられる。詳細な検討は後に述べるが、同心円筒2面間とした場合、放射伝熱による加熱方式では電極面温度を 1100 K とするための高温側熱源温度は約 1200 K と計算され、温度差は 100 K となる。

次に高温側熱源と電極の間に発泡金属を挿入し、伝熱促進を採用した場合について検討する。発泡金属の

材質、気孔率などは多種多様であるが、今回使用した発泡金属の気孔率は 95%、材質は Ni である。発泡金属の有効熱伝導率は平澤ら⁽⁴⁾の報告をもとに $1.4 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}^{\circ}$ とした。高温側熱源と電極の間隔を 10 mm とすると、同じく電極面を 1100 K に加熱するための温度差は 55 K と計算され、放射伝熱の場合の約半分となる。

発泡金属を挿入した場合には電極面から低温側凝縮面に向かう Na 蒸気の圧力損失が大きくなり、AMTEC 発電特性を低下させる要因となる。したがって、Na 蒸気の圧力損失による性能低下と伝熱促進による性能向上を同時に検討する必要がある。

3. 発泡金属リードの特性評価モデル

3.1 電極面における電圧降下 今回使用した発泡金属は図2に示すように金属部分が三次元の網目状の構造で、柱の太さは $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}$ 、気孔サイズは $1 \sim 3 \text{ mm}$ 程度である。このような多孔形状の発泡金属と電極面が接触した場合にどの程度の割合で、どのような形で両者が接触するかをモデル化することは難しいが、ガラス面に接触させた観察などより気孔一つにつき一つの接触があると仮定した。図3はリード接点と電極面のモデルで、1接点は直径 d_{pe} に対応する電極の電流を集電する。また接触点においては直径 d_{pi} の面積がリードによる陰として無効とした。ここで d_{pi} は 0.2 mm とした。

電極面の横方向の抵抗値に関しては、BASE 上に実

図1 AMTECの発電原理

図2 発泡金属の形状

図3 電極面の集電抵抗評価モデル

際と同様の高周波スパッタ法による電極を作製し、4端子直流法による測定値を得ている⁽⁵⁾。電極膜厚さ $t_{pe}=3\mu\text{m}$ の場合の体積抵抗率は 1100 K で $7\times 10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ 、これは Mo の体積抵抗率の約 $1/3$ である。

AMTEC の出力特性の計算式と計算に必要な各係数は前報⁽²⁾と同様であるが、今回は発泡金属リード内の圧力損失 Δp_{pl} 、凝縮面までの流れの圧力損失 Δp_f 、凝縮の際の圧力損失 Δp_c の項を加えた次式により計算した。

$$i=i_0\left\{e^{-\alpha\eta f}-\left(1+\frac{\Delta p_e+\Delta p_{pe}}{p_1+\Delta p_{pl}+\Delta p_f+\Delta p_c}\right)e^{(1-\alpha)\eta f}\right\} \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで i, i_0 は電極面積あたりの電流密度と交換電流密度、 α は移動係数、 Δp_e は Na 蒸発の際の圧力損失、 Δp_{pe} は電極内の圧力損失である。また係数 f と分極電圧 η は次式で表される。

$$f=F/(R_0T_2)\dots\dots\dots(2)$$

$$\eta=E+iR_i-\frac{1}{f}\ln(p_2/p_1)\dots\dots\dots(3)$$

F はファラデー定数、 R_0 は一般ガス定数、 E は内部抵抗による電圧降下を含む出力電圧、 R_i は内部抵抗である。今回の計算では図3に示す電極モデルを円周方向に100分割し、式(1)より計算される電流により電極面内に生じる電圧降下 ΔE_{pe} を数値積分により評価した。

電極効率 ζ は電極部における熱エネルギーから電気エネルギーの変換効率として次式で定義される。

$$\zeta=\frac{P}{P+\{L_s+C_s(T_2-T_1)\}i/F+Q_i}\dots\dots\dots(4)$$

ここで L_s, C_s は Na の蒸発潜熱と比熱、 P, Q_i は電極面積あたりの出力密度と熱損失である。 Q_i の値は AMTEC システムをパイプ形状とする設計値より 0.2 W/cm^2 程度と計算されている⁽⁶⁾。出力密度 P は式(1)~(3)より計算される E, i と ΔE_{pe} より次式で求められる。

$$P=E_0i=(E-\Delta E_{pe}-\Delta E_{pl}-\Delta E_i)i\dots\dots\dots(5)$$

発泡金属リード内の電圧降下 ΔE_{pl} は最大でも ΔE_{pe} の3%程度であり、計算では零とした。また外部取出しリード部の電圧降下 ΔE_i も今回は零として計算した。式(4)より計算される電極効率 ζ は出力特性と同様に数値積分し、電極面あたりの平均値として求めた。

図4は Na 液相電位を基準とする電流リードと電極面接点の電圧 E_{pl} ($=E_0+\Delta E_{pl}+\Delta E_i$ 、今回は $=E_0$) を変化させたときの電極面内の電圧降下 ΔE_{pe} の計算結果である。出力密度 P 、電極効率 ζ の計算結果も示した。計算条件は高温側温度 $T_2=1100\text{ K}$ 、低温側温度

$T_1=450\text{ K}$ 、リード1本あたりの電極直径 $d_{pe}=10\text{ mm}$ 、電極厚さ $t_{pe}=3\mu\text{m}$ 、BASEの厚さ $t_{\text{BASE}}=1.12\text{ mm}$ である。またここでは $\Delta p_{pl}, \Delta p_f, \Delta p_c$ は零としている。

図4より E_{pl} が $0.1\sim 0.7\text{ V}$ の範囲では ΔE_{pe} がほぼ直線的に減少することがわかる。これはこの範囲における AMTEC の出力特性で電圧と電流が同様の直線関係となるためである。出力密度の最大値 P_{max} は E_{pl} が約 0.5 V のときに得られ、そのときの ΔE_{pe} は 0.08 V 、この値は出力電圧の15%に相当する。すなわちこの条件では出力電力の15%が電極面の抵抗ロスであり、十分な出力を外部に取り出せないことがわかる。最大効率 ζ_{max} は E_{pl} が 0.7 V のときに得られる。このときの ΔE_{pe} は 0.04 V 、電圧降下の割合は6%である。このように電極膜内の電圧降下 ΔE_{pe} は E_{pl} に大きく影響されることがわかる。

AMTEC の運転条件として出力密度と効率のどちらを優先させるかはシステムの目的により決定されるが、電極面の電圧降下の点では効率優先のほうが有利

図4 電流リードと電極面の接点電圧 E_{pl} と電圧降下 ΔE_{pe} の関係

図5 1接点あたりの電極直径 d_{pe} と電圧降下 ΔE_{pe} の関係

であるといえる。

図5はリードの電圧 E_{pl} を 0.5, 0.7 V とし, d_{pe} を変化させた場合の計算結果である。 $E_{pl}=0.5, 0.7$ V はそれぞれ最大出力, 最大電極効率の得られる条件にほぼ対応している。縦軸は図4と同様の電極面内の電圧降下 ΔE_{pe} , 出力密度 P , 電極効率 ζ である。 d_{pe} が 1 mm 以下で出力密度と電極効率が急激に低下するのは電流リードによる陰の部分 d_{pl} の影響である。 ΔE_{pe} に関しては破線で示した 0.5 V の値が 0.7 V の値の約 2 倍となる。また最大出力密度 P_{max} に関しては 0.5 V の 0.44 W/cm² に対し 0.7 V の値は 0.34 W/cm² である。電極効率 ζ は, 0.7 V が 30% でほぼ一定であるのに対し, 0.5 V のときは 25% から d_{pe} の増加とともに緩やかに増加する。この原因は d_{pe} が大きくなると, 中心より離れた電極面の電圧 E_{pl} は電圧降下の分だけ高い値となり, 出力密度は低下するが逆に電極効率は高くなるためである。図5の計算結果より d_{pe} が 5 mm 以下であれば電極面内の抵抗による電圧降下 ΔE_{pe} は E_{pl} の 3% 以内となることがわかる。

3.2 発泡金属内の圧力損失 発泡金属の形状は複雑なため圧力損失は実験により評価した。所定の長さの発泡金属を流路に取付け, 流量と両端の圧力差を測定した。ここで AMTEC の電極側は 1 Pa 程度の低圧であることを考慮し, 実験は真空ポンプで低圧とし, 圧力差はピラニ真空計で測定した。圧力差の測定誤差は 1 Pa 以内, 流したガスは空気, 入口側圧力は 5~10 Pa, また測定時の圧力差は 5 Pa 程度である。

測定結果を図6に示す。図6中の No. 1~3 は図2の発泡金属の番号と対応している。測定値より流量と圧力損失はほぼ比例する結果が得られた。図6中の実線は発泡金属の孔直径 d_p が長い円筒状と仮定した場合の計算結果で, 計算には連続流, 自由分子流の両領域で有効な次式を使用した⁽⁷⁾。

図6 発泡金属内の圧力損失測定結果

$$\frac{\dot{m}}{\Delta p_{pl}} = \frac{\dot{m}_c}{\Delta p_{pl}} + \frac{Kn + 2.507}{Kn + 3.095} \left(\frac{\dot{m}_f}{\Delta p_{pl}} \right) \quad \text{..... (6)}$$

ここで $\dot{m}_c$ は連続流, $\dot{m}_f$ は自由分子流に対する質量流量, Kn はクヌッセン数である。実験条件に対応する Kn 数は 0.05~0.07 である。また発泡金属の形状パラメータ G は次式で定義した。

$$G = 8t_{pl}/(d_p^3 N) \quad \text{..... (7)}$$

t_{pl} は発泡金属リードの流れ方向長さ, N は面積あたりの孔の数で, 今回の計算では断面積の 90% が孔と仮定した。

図6より No. 1 の発泡金属の測定プロットは $G=140$ のときの計算値, No. 2 は $G=120$, No. 3 は $G=100$ のときの計算値とそれぞれ近いことがわかる。 d_p の値は実際の気孔サイズ (図2) より多少大きめとなるが, 網目形状は三次元的であり厳密な両者の比較は意味がない。ここでは圧力損失に対応する相当孔径としての d_p が求められる。

図7 発泡金属厚さ t_{pl} と圧力損失 Δp_{pl} の関係

図8 発泡金属厚さ t_{pl} の出力密度 P に対する影響

図9 t_{pl} を変化させたときの T_2 と電極効率 ζ の関係

4. AMTEC 発電性能に関する検討

4・1 圧力損失を含む AMTEC 出力特性 図7は実際の AMTEC の発電条件にける発泡金属の流れ方向長さ t_{pl} と Na 圧力損失 Δp_{pl} の関係を計算したものである。 d_p の小さい No.1 で $t_{pl}=10$ mm のときの圧力差は 3 Pa, No.3 では約 2 Pa である。この発泡金属内の Na 圧力差 Δp_{pl} の出力密度 P , 電極効率 ζ に対する影響を計算した結果が図8である。 t_{pl} が大きくなると圧力損失も大きくなり、出力密度、電極効率ともに減少する。特に出力密度は t_{pl} が 10 mm 以下の範囲での減少の割合が大きく、発泡金属のない場合 ($t_{pl}=0$ mm) と $t_{pl}=10$ mm の場合を比較すると約 40% の減少である。電極効率に関しては、30% の効率が 25% 程度となるが、減少の割合は小さい。

次に発泡金属を挿入することによる性能低下と高温側温度の関係について検討する。図9は $E_{pl}=0.7$ V, 発泡金属は孔径の細かい No.1 のときの計算結果で、 t_{pl} をパラメータとして Na 液相温度 T_2 と電極効率 ζ の関係を示した。 $\Delta p_f, \Delta p_c$ は Na が発泡金属を通過した後の流路と凝縮面における圧力損失である。Na 凝縮の際の圧力差は Schrage の式⁽⁶⁾ において凝縮係数を 1, 凝縮面積は電極面積と同じとすると 0.7 Pa 程度となり、流路の圧力差と合せて計算では 1 Pa で一定とした。

図9より例えば $\zeta=20\%$ に対応する温度 T_2 を読取ると、 $t_{pl}=0$ mm のときは 1017 K, $t_{pl}=10$ mm のときは 1037 K である。このことは、発泡金属 10 mm に相当する圧力損失は AMTEC の発電特性としての温度差で 20 K に相当することを示している。したがって、この場合発泡金属による伝熱促進の効果により Na 液温が 20 K 以上高くなれば、発泡金属リードが電極効率を向上させ、それ以下では逆に効率は低下することになる。

図10 t_{pl} を変化させたときの T_2 と出力密度 P の関係 図11 熱源温度 T_s 一定の場合の供給熱流束 P/ζ と Na 高温側温度 T_2 の関係

図10は図9と同様の検討を出力密度 P について求めた結果で、 $E_{pl}=0.5$ V の場合を示した。図9と同様に $P=0.2$ W/cm² の場合を例として読取ると、発泡金属リードのない $t_{pl}=0$ mm では 1033 K, $t_{pl}=10$ mm で 1070 K である。したがって、同じ出力密度を得るための温度差は 37 K ということになる。図9と図10より、電極効率と出力密度のいずれに注目しても 15 mm 以下の発泡金属の圧力損失は温度差に換算すると 50 K 程度以内となることがわかる。

4・2 伝熱促進の効果と発電特性 図11は高温側熱源温度 T_s を 1100 K としたときの比較である。縦軸 P/ζ は電極部に供給される熱流束であり、式(4)右辺の分母と等しい。1100 K の点から左上に向かう線は放射・伝導による熱移動の計算値で、距離 t_{pl} の二重円筒と仮定し、電極面、熱源側の放射率は 0.4, 0.5 として求めた。右上りの線は電極面内の電圧降下と発泡金属内の圧力損失を含む AMTEC の出力特性である。両者の交点より T_2 が求められる。この計算条件において、発泡金属のない場合は $T_2=1039$ K, 出力密度

0.12 W/cm², 電極効率 23% が得られる。発泡金属 5 mm のときは $T_2=1\,082\text{ K}$, $P=0.18\text{ W/cm}^2$, $\zeta=26\%$ が得られ, 出力密度では約 50% の性能向上となる。一方, $t_{pl}=15\text{ mm}$ のときの T_2 は 1 069 K, $P=0.12\text{ W/cm}^2$, $\zeta=23\%$ と発泡金属のない場合と性能は同様である。このことより発泡金属を電流リードに利用する際, 厚さに換算して 15 mm 以内の圧力損失のときに性能向上が期待できることがわかる。

5. 結 論

AMTEC 電極部と高温側熱源の間に挿入する発泡金属を利用した電流リード構造を提案, その有効性について検討し, 以下の結論を得た。

(1) 発泡金属リードと電極面の接点密度と電極面内の電圧降下を検討した。その結果, 電圧降下の割合はリードの電位 E_{pl} により大きく影響されること, d_{pe} が 5 mm 以下であれば電圧降下は 3% 以内となることを明らかにした。

(2) 発泡金属による圧力損失と電極面内の電圧降下を含めた AMTEC 発電特性を計算した。圧力損失による性能低下は特に出力密度に関して顕著であり, 厚さ 10 mm で約 40% の減少となる。電極効率に関して

は 30% が 25% 程度となるが, その減少割合は小さい。

(3) 圧力損失と伝熱促進の効果を比較した。圧力損失による性能低下は高温側 Na 温度 T_2 に換算して通常 20 K 程度, 大きくて 50 K 程度の温度差となる。発泡金属の厚さ 5 mm に相当する圧力損失の場合, 電極効率は 3%, 出力密度は 50% の向上が期待できることがわかった。また厚さ 15 mm 以内であれば発泡金属による伝熱促進の効果が圧力損失の効果を上回ることを明らかにした。

文 献

- (1) 田中・根岸・増田, 機論, 55-510, B(1989), 499.
- (2) 田中・根岸・野崎・増田, 機論, 57-544, B(1991), 4229.
- (3) Lukence, L. L., Andraka, C. E. and Moreno, J. B., SAND-88-0458(1988).
- (4) 平澤・竹越, 第 10 回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1989), 111.
- (5) 堀・本間・増田・田中・根岸・本多, 平成 2 年度電気学会電力・エネルギー部門全国大会論文集, II(1990), 101.
- (6) 田中・根岸・増田, 太陽エネルギー, 18-1(1992), 29.
- (7) 日本機械学会編, 機械工学便覧, 流体工学, (1986), A 5-167.
- (8) 日本機械学会編, 伝熱工学資料(改訂第 4 版), (1986), 109.