カリウム β'' アルミナ固体電解質を用いた
アルカリ金属熱電変換の性能評価*田中 耕太郎*¹, 根 岸 明*², 増 田 俊 久*²Evaluation of the Performance of Alkali Metal Thermoelectric Converter
with Potassium β'' -Alumina solid Electrolyte

Kotaro TANAKA, Akira NEGISHI and Toshihisa MASUDA

The replacement of working fluid of the alkali metal thermoelectric converter (AMTEC) is eminently suitable for achieving higher performance under lower operating temperatures. Potassium is a reasonable candidate because it has lower latent heat of vaporization and higher vapor pressure than sodium over the AMTEC operating conditions. The performance of the AMTEC cycle with potassium as the working fluid has been evaluated and discussed based on the recently reported ionic conductivity data of potassium- β'' -alumina solid electrolyte. The calculated results show that the replacement of working fluid increases the peak efficiency from 28% to 31% at 1100 K with 1 mm thick β'' -alumina solid electrolyte. If the thinner solid electrolyte is practically developed, the improvement of the performance can obviously be recognized because of the decrease of ionic conductivity.

Key Words: Energy Conversion, Direct Energy Conversion, Solid Electrolyte, Thermal Efficiency, Alkali Metal, Ionic Conductivity

1. は じ め に

アルカリ金属熱電変換 (以下 AMTEC と略記する) は β'' アルミナ固体電解質のイオン導電性を利用した直接発電方式で, 高効率(〜35%), 高出力密度(〜1W/cm²)が期待できることから, 新しい発電方式としての研究が最近積極的に進められている⁽¹⁾⁽²⁾.

AMTEC の作動媒体には通常ナトリウム (Na) を使用するが, β'' アルミナ固体電解質は他の Ag, K, Li, Rb, Hg などのイオンによっても置換されることが知られている⁽³⁾. これらの置換イオンの利用は AMTEC サイクルの作動温度領域の変更を可能とし, 応用範囲を広げると考えられる.

本報ではカリウム (K) を作動媒体とするサイクルに注目し, その可能性を検討する. 現在までに K を使用した発電実験は実施されていない. ここでは, 著者らの Na の実験結果より得た発電特性評価方法⁽¹⁾より, K 置換が行われたときの性能を計算した. β'' アルミナ固体電解質の薄膜化の影響, K 以外の置換の可能性も報告する.

* 原稿受付 平成4年3月17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.

主 要 記 号

 c_p : 作動媒体の比熱 E : 電圧 ΔE : 活性化エネルギー F : ファラデー定数 G : 電極の細孔に関する係数 j, j_0 : 電流密度, 交換電流密度 k : ボルツマン定数 L : 作動媒体の蒸発潜熱 p : 圧力 Δp_e : 作動媒体の蒸発による圧力損失 Δp_{pe} : 多孔電極内の作動媒体蒸気圧力損失 P : 出力電力密度 R : 抵抗 t_{BASE} : 固体電解質の厚さ T : 温度 α : 移動係数 ζ, ζ_c : 効率, エクセルギー効率 η : 分極電位 σ : イオン導電率

添 字

1: 低温側

2: 高温側

2. AMTEC の原理と発電特性

AMTEC の発電原理はすでに報告⁽⁴⁾ しているの、ここでは各記号との対応を含めて簡単に説明する。AMTEC は図 1 に示すように β'' アルミナ固体電解質 (BASE) を挟む作動媒体の圧力差がイオンの駆動力となり、外部回路に直流電力を発生する。固体電解質の左側が高温側 T_2 、右側凝縮面が低温側 T_1 である。ここで固体電解質内のイオンは固体電解質とアソード側多孔電極の界面において中性化され、低温側に向かって蒸発する。蒸発の際の圧力差を Δp_e 、多孔電極通過の際の圧力差を Δp_{pe} 、電極通過後の圧力を p_1 とすると、AMTEC の出力電流密度 j と分極電位 η の関係は次式で与えられる⁽¹⁾。

$$j = j_0 \left\{ e^{-\alpha \eta f} - \frac{\Delta p_e + \Delta p_{pe} + p_1}{p_2} e^{(1-\alpha) \eta f} \right\} \quad \dots (1)$$

$$\eta = E + jR - \frac{1}{f} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \dots (2)$$

$$f = F/R_0 T_2 \quad \dots (3)$$

$$\Delta p_e = (2\pi MR_0 T_2)^{1/2} J/F \quad \dots (4)$$

$$\Delta p_{pe} = 0.75G(MR_0 T_2/2\pi)^{1/2} J/F \quad \dots (5)$$

ここで E は電圧、 R は内部抵抗、移動係数 α は 0.5、 F はファラデー定数、 R_0 は一般ガス定数である。また Na を使用した実験結果⁽¹⁾ より Δp_{pe} を計算する際に

必要な電極細孔に関する係数 G は 15、交換電流密度 j_0 は次式により計算した。

$$j_0 = 600 \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\alpha} \quad \dots (6)$$

図 2 に固体電解質の厚さ、 $t_{BASE}=1.2$ mm、電極面積 $A_e=6.97$ cm² のときに得た測定結果を示す。実験装置および実験方法の詳細は既報に報告されている⁽⁵⁾。

図 2 中の実線は上述の式による計算結果であり、測定結果とよく一致することが確認できる。

上述の計算条件で作動媒体 K に適用する際に問題と考えられるのは、電極細孔の係数 G である。ここで G は電極膜に細い円柱状の穴が多数あいていると仮定した無次元形状のパラメータで、穴の直径 d 、長さ (電極の厚さ) l 、穴の数密度 N より次式で定義される。

$$G = 8l/(d^3 N) \quad \dots (7)$$

既報にて、実験より決定される G 値は電極構造より計算される値の 1/10 程度と大きく異なることを報告した⁽¹⁾。原因は電極膜内のイオン導電性の効果による反応界面の拡大と考えられ、K の場合にその効果がどのようになるかは問題である。しかし現在の段階の電極構造と反応界面のモデル化は十分でないため、今回の計算では Na と同様 $G=15$ として計算した。ここで $G=150$ としたときの性能への影響は 20~30% である。

3. $K^+-\beta''$ アルミナのイオン導電率

固体電解質を挟む化学ポテンシャルの差は作動媒体の飽和蒸気圧力差により生じる。図 3 に Na と K の飽和蒸気圧力と温度の関係を示した。Na を利用した場合の高温側温度 T_2 は通常 1000~1200 K が選択され、このときの圧力は 0.1 MPa 程度となる。一方、K を利用すると Na と比較して約 100 K 圧力上昇が低温側

図 1 AMTEC の発電原理

図 2 $Na^+-\beta''$ アルミナによる測定値と計算値の比較

図 3 K, Na の飽和蒸気圧力

に移動するため、発電システムとしてはより低い温度域での作動が可能となる。

作動媒体をKとした場合、性能に大きな影響を与える要因は $K^+-\beta''$ アルミナのイオン導電率である。 $K^+-\beta''$ アルミナ単結晶のイオン導電率の測定値は現在までに多く報告されている。しかし、実際の発電システムに使用される多結晶の測定例は少なく、特に高温域の測定値は最近の Williams らによる測定値⁽⁶⁾ だけである。その理由は、単結晶の β'' アルミナは KNO_3 溶液に浸すことにより比較的容易にK置換が行えるのに対し、多結晶は同様の方法では安定した結晶体が得られず、気相での置換が必要となるためである⁽⁶⁾。

図4にイオン導電率 σ と温度 T の関係を示す。 $K^+-\beta''$ アルミナ多結晶のイオン導電率は、Williams らの測定値に低温域の Crosbie ら⁽⁷⁾ の測定値を加え、次式により近似した。

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT) \dots\dots\dots (8)$$

ここで ΔE は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 σ_0 は係数である。図4中の近似直線において、 $\Delta E = 0.414$ eV、 $\sigma_0 = 3 \times 10^4$ K/($\Omega \cdot \text{cm}$) である。単結晶のイオン導電率は Briant-Farrington⁽⁸⁾ の報告値、Na 多結晶のイオン導電率は Hunt らの式⁽⁹⁾ による計算値を示した。

図4においてまず単結晶に注目すると、450 K 以下(横軸で2.2より右)の領域では $K^+-\beta''$ アルミナのイオン導電率が $Na^+-\beta''$ アルミナより高いことがわかる。一方、高温域では Na^+ のほうが高い値を示し、例えば 1000 K のときの Na^+ イオンの導電率は K^+

図4 K^+ と $Na^+-\beta''$ アルミナ固体電解質のイオン導電率

の約1.5倍である。多結晶の場合、 K^+ のイオン導電率は Na^+ と比較してかなり低く、特に温度の低い領域では両者の差は約10倍である。AMTEC システムの作動する 1000 K 程度でその差は数倍と縮む傾向にあるが、それでも単結晶と比較するとその比はまだ大きい。 $K^+-\beta''$ アルミナ多結晶の研究は少なく、特に高温域のデータは現在のところ前述のように Williams らの測定値だけである。今後の研究により、より高いイオン導電率をもつ材料が開発される可能性は高いと考えられる。

4. 結果および検討

4.1 出力特性と効率の比較 図5に高温側温度 $T_2 = 1100$ K、低温側温度 $T_1 = 400$ K としたときの電極面積あたりの電流密度 j と電圧 E 、電力密度 P の関係を示した。計算条件として、固体電解質の厚さは 1 mm、分極電位 η の計算に必要な総内部抵抗は、固体電解質の抵抗成分とリード・電極膜の抵抗成分 ($0.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$) の和として求めた。図5において、破線で示す Na の性能は電流密度の大きい範囲で K の性能を上回る。これは電流密度が大きくなると、イオン導電率に起因する内部抵抗の影響が顕著となり、K の場合の性能低下を招くためである。この温度条件における Na、K の総内部抵抗はそれぞれ $0.36, 0.49 \Omega \cdot \text{cm}^2$ である。電流密度が 0.9 A/cm 以下ではわずかに K の性能が上回る。これは高温側、低温側の温度条件が同じであれば圧力差は K のほうが大きいためである。この条件の圧力差は、Na のときに約 0.06 MPa 、K のときに約 0.18 MPa である。

図6は図5と同様の温度条件における電力密度 P と効率 ζ の関係である。効率 ζ は熱から電気エネルギーの変換効率として次式で定義した。

$$\zeta = \frac{P}{P + \{L + C_p(T_2 - T_1)\}j/F + Q_i} \dots\dots\dots (9)$$

図5 電圧、電力密度と電流密度の関係

ここで, L , C_p は作動媒体の蒸発潜熱と比熱, Q_i は電極面積あたりに換算した熱損失, F はファラデー定数である。ポンプ仕事は出力電力の1%未満であるので無視した。熱損失 Q_i は温度差 $T_2 - T_1$ に比例すると仮定し, 700 K のとき $Q_i = 0.3 \text{ W/cm}^2$ とした。K の物性値は増田らの式⁽¹⁰⁾を用いた。図6よりK使用による最大効率 $\zeta_{\max}$ の向上は3%程度期待できることがわかる。その原因として, K の mol あたりの蒸発潜熱が約20%小さい効果が大きい。一方, この結果より最大電力密度の向上は期待できないことがわかる。

図7は縦軸を効率 ζ , エクセルギー効率 ζ_c とし, 低温側温度 T_1 を変化させたときの性能比較である。エクセルギー効率 ζ_c は次式により計算した。

$$\zeta_c = \zeta / (1 - T_1/T_2) \dots\dots\dots (10)$$

効率 ζ に注目すると, 両者ともに30%程度のほぼ一定値を示すが, ある温度を境に急に低下する。最大効率 $\zeta_{\max}$ の得られる温度 T_1 は, K の場合 475 K, Na の場合 550 K となり, この温度に対応する Na と K の飽和蒸気圧力 p_i は両者とも約1 Pa である。エクセルギー効率 ζ_c は, 温度上昇に伴い40%程度から増加傾

向を示すが, K の場合 520 K, Na の場合 630 K のときに得られる最大エクセルギー効率 $\zeta_{c\max}$ より高い温度範囲では急な低下傾向を示す。 $\zeta_{c\max}$ に対応する Na と K の飽和蒸気圧力 p_i は約10 Pa である。

高温側温度 T_2 の影響を図8に示す。計算の際の低温側温度は, 図7に示したそれぞれの最大値の得られる条件に対応している。 ζ , ζ_c は温度上昇にしたがい緩やかに増加するが, これは主に固体電解質のイオン導電率が温度上昇により高くなるためである。K と Na の値を比較すると, エネルギー効率 ζ に関しては, K のほうが多少上回る。しかし, エクセルギー効率 ζ_c は Na のほうが上回り, $K^+ - \beta''$ アルミナ固体電解質のイオン導電性の低さによるサイクル損失の大きいことがわかる。

以上の図5～8の結果より, $K^+ - \beta''$ アルミナ固体電解質の利用により, 作動媒体の圧力差の増加と蒸発潜熱の減少による効率向上の効果が認められる。しかし, イオン導電率の低下による内部抵抗増加が性能低下の原因となり, 現在の状況ではK置換によるAMTECサイクルの性能向上はほとんど期待できないといえる。

4.2 固体電解質の薄膜化の影響 固体電解質の薄膜化は内部抵抗損失を抑え, AMTEC の性能を大幅に改善する方法として有望である。固体電解質の厚さを薄くすると電圧降下は比例して減少するが, ここで総内部抵抗に対する割合も低下する。このため, イオン導電率の低下が問題であるK置換は薄膜化と組み合わせることによる性能向上が大いに期待できる。

薄膜化の難しい点は固体電解質の支持構造にある。現在の研究段階では, 作動媒体の移動を妨げない基盤上に0.1 mm以下の β'' アルミナ固体電解質の膜を作製する方法は開発されていない。米国ジェット推進研究所では, 0.2 mmの平板状の固体電解質を多孔金属

図6 効率と電力密度における性能比較

図7 低温側温度と効率, エクセルギー効率の関係

図8 高温側温度と効率, エクセルギー効率の関係

で支持する方法を提案している⁽¹¹⁾。

図9は固体電解質の厚さ l_{BASE} をパラメータとしたときの発電特性で、温度条件は図6と同様である。厚さを現状の実験に使用される1mmより薄くしていくと特に電力密度 P の値が大きく増加することがわかる。さらに厚さを0.1mm以下とするとリード・電極膜の抵抗成分が支配的となり、性能向上はわずかなる。したがって、これ以上の薄膜化には、これらの抵抗成分の低減方策の開発も必要となる。

次に図10に示した高温側温度 T_2 と効率 ζ の関係図により薄膜化の影響を検討する。例えば $T_2=1100$ K、厚さ1mmに対応するNaの場合の効率を破線で示した性能曲線より29%と読取れる。一方、これと同じ効率をKで達成するための温度は $T_2=1055$ Kとなる。したがって、この場合は45Kの高温側温度の低減化が可能ということになる。同様に厚さが0.1mmのときの条件で計算すると温度差は96Kとなり、厚さが薄くなるにしたがい温度差は大きくなることがわ

かる。

図11は上記の計算方法により求めた温度差 ΔT_2 と固体電解質の厚さ l_{BASE} の関係を示したものである。固体電解質の厚さ l_{BASE} を薄くしていくとほぼ比例して高温側の低減温度幅 ΔT_2 が増加することがわかる。

図11より0.2mm程度の固体電解質の薄膜化が可能となれば高温側温度 T_2 は約90K下げることができ、K置換による性能向上の有効性が認められる。

4.3 カリウム(K)以外の置換の可能性 NaK を作動媒体として利用した場合には $\text{Na}^+\text{K}^+-\beta''$ アルミナ固体電解質のイオン導電率が問題となる。一般に混合物のイオン導電率は純物質より低くなる効果が知られている。NaとKの混合物で β アルミナを置換すると、Naのときの σ と比較して最大 10^6 けたもイオン導電率が低下する⁽¹²⁾。しかし、 β'' アルミナ固体電解質の導電率はNaとKの混合物に対してほとんど低下しないことが報告されている⁽¹²⁾。NaKの飽和蒸気圧力は図4に示したようにNaとKの間であり、NaKの利用による大きなサイクル作動温度の変更は期待できない。

Sandia 国立研究所ではHg置換を提案している⁽¹³⁾。Hgの飽和蒸気圧はNaと比較して500Kも低温側であり、また室温で凝固しないという利点がある。現在のところ置換率60%の単結晶体が得られているが、そのイオン導電率は非常に低い。図4の関係で比較すると、 $1000/T=2$ のときの σT の値は $0.5 \text{ K}/(\Omega \cdot \text{cm})$ 、Na, Kの $1/600 \sim 1/800$ 程度に相当する。このイオン導電率では0.1mm以下の固体電解質の薄膜化が必要と考えられる。

図9 固体電解質薄膜化の効率、出力電力密度に対する影響

図10 薄膜化の際のK, Naの高温側温度と効率の関係

図11 K置換と薄膜化による高温側温度の低減効果

5. 結 論

AMTEC の作動媒体としてカリウム (K) 利用の可能性を検討し、以下の結論を得た。これらの結果は今後の固体電解質材料開発にも指針を与えるものである。

(1) 現在の AMTEC 発電装置で使用する厚さ 1 mm の固体電解質の場合、 $\text{Na}^+-\beta''$ アルミナと $\text{K}^+-\beta''$ アルミナを利用した発電特性を同温度条件で比較すると、効率に関しては 3% 程度の向上が期待できるが、電力密度はほとんど変化しないことがわかった。

(2) 低温側温度、高温側温度を変化させたときの性能比較を行った。例えば $T_2=1100\text{ K}$ のときの最大効率 $\zeta_{\max}$ は両者 30% 程度、最大エクセルギー効率 ζ_{cmax} は Na のときに 64%、K のときに 58% となった。K のときのエクセルギー効率の低い原因は、 $\text{K}^+-\beta''$ アルミナのイオン導電率が低いためである。またこれらの結果より、現状の厚さ 1 mm 程度の固体電解質では K 置換による利点は小さいことを明らかにした。

(3) 固体電解質の薄膜化は、総内部抵抗に対するイオン導電率抵抗成分の割合を低下させ、K 置換の際の性能向上に有効である。固体電解質の厚さと発電特性の関係を明らかにした。厚さ 0.2 mm の β'' アルミナが可能であれば、高温側は Na に対し 90 K の低温化が期待できる。

(4) $\text{Hg}^+-\beta''$ アルミナ固体電解質の開発は十分進んでいないが、現在報告されているイオン導電率は低く、AMTEC に使用するためには 0.1 mm 以下の薄膜化が必要と考えられる。

文 献

- (1) 田中・根岸・野崎・増田, 機論, 57-544, B(1991), 4229.
- (2) 増田・根岸・田中・本多, 電学論, 110-B, 2(1990), 147.
- (3) 工藤・笛木, 固体アイオニクス, (1986), 83, 講談社サイエンスティフィク.
- (4) 田中・根岸・増田, 機論, 55-510, B(1989), 499.
- (5) Tanaka, T., Negishi, A. and Masuda, T., *Proc. 27th IECEC*, No. 929008(1992).
- (6) Williams, R. M., Nakamura, B. J., Underwood, M. L., Ryan, M. A., O'Connor, D. and Kikkert, S., *Proc. 26th IECEC*, 5(1991), 450.
- (7) Crosbie, G. M. and Tennenhouse, G. J., *J. Am. Ceramic Soc.*, 65-4(1982), 187.
- (8) Briant, J. L. and Farrington, G. C., *J. Solid State Chem.*, 33(1980), 385.
- (9) Hunt, T. K. and Weber, N., DOE/ER/10347-T 1(1982).
- (10) 増田・今井・是永, 第 4 回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1983), 209.
- (11) Underwood, M. L., Williams, R. M., Nakamura, B. J., Ryan, M. A. and O'Connor, D., *Proc. 8th Symp. Space Nucl. Power Syst.*, (1991), 472.
- (12) Tsurumi, T., Singh, G. and Nicholson, S., *Solid State Ionics*, 23(1987), 81.
- (13) Hammett, W. F., Farrington, G. C. and Hellstrom, E. E., *Proc. 22nd IECEC*, 3(1987), 1429.