

アルカリ金属熱電変換器によるカソード側電極の性能特性及びシステム設計

機械工学専攻
エネルギー移動工学研究

408052-9 はなわ としひこ 嶋 敏彦
指導教員 田中 耕太郎

1. 緒言

アルカリ金属熱電変換(AMTEC)は、温度差に起因するNa濃度差を電気エネルギーに変換する濃度差電池の一種である。セル内はβ”アルミナ固体電解質(BASE)により仕切られ、そのカソード電極側のNa蒸気圧力は通常の作動条件下で10~100 Paの低圧である。そのためカソード電極側では、小さな圧力損失がセル全体の発電性能に大きく影響する。本研究では、発電部をより小型・緻密化し発電性能の向上を図ることに注目している⁽¹⁾。その際、緻密化した流路と薄膜電極内の物質移動の把握と低減化が課題となっている。

本研究では、カソード側多孔薄膜電極内の圧力損失を通常の発電装置ではなく、Na低圧蒸気雰囲気を利用するSETC(Sodium Exposure Test Cell)により評価した結果を報告する。また、仮想的に設定した太陽光集光レーザを用いた発電性能のシミュレーション計算を実施した。

2. 実験装置並びに実験方法

AMTEC発電装置では、固体電解質を挟むNa濃度差により固体電解質内のNa⁺イオン移動が生じる。低圧側はNa凝縮部温度の飽和蒸気圧力に対応し、400 K~700 Kに相当する圧力は 3×10^{-4} Pa~ 1×10^2 Paである。この低圧条件を維持するためAMTEC発電装置には高い気密性が必要である。また発電実験による出力には電極薄膜以外の電極集電部、Na循環部等の物質移動抵抗ならびに電気的內部抵抗の影響が含まれて測定される。

本研究では、比較的簡単な装置で多孔電極内の物質移動圧力損失項が測定可能なSETCと呼ばれる方法に関して述べる。この方法はRyan⁽²⁾らによりAMTECへの適用が最初に報告されている。本研究では同氏らとほぼ同様なFig.1に示す実験装置によりMo電極の評価を行う。Fig.2は高温側電気炉内に収める電極部である。この装置において固体電解質内のNa移動方向は、通常の厚さ方向ではなく、外部より電極間に与えられる電位差によりBASE管の長手方向に沿って生じる。ここで今回の電極材料はMo高周波スパッタ薄膜を使用した。電極面積はそれぞれ2.97, 3.23, 2.93, 3.05cm²、電極厚さは0.5, 1, 2, 4μmの4種類とした。

外部から電位差を与えると、アノード側では周囲のNa蒸気は電極膜を通過して固体電解質に向かい、カソード側ではその逆の方向にNa移動が生じる。ここで電位差を徐々に大きくして電流値を大きくしていくと、電極反応速度は反応界面への多孔電極を通過する物質移動が律速条件となってくる。ここで電極内物質移動の律速条件により電極内に生じることのできる最大圧力差は、電極外側界面のNa蒸気圧力 p_{co} と等しく、 $p_{co} = \Delta p_e + \Delta p_{pe}$ と表すことができる。ここで電極内物質移動の律速条件により電極内に生じることのできる最大圧力差は、電極外側界面のNa蒸気圧力 p_{co} と等しく、 $p_{co} = \Delta p_e + \Delta p_{pe}$ と表すことができる。ここで Δp_e は固体電解質と電極界面でNaが相変化する際の圧力差、 Δp_{pe} は多孔質電極内の物質移動による圧力差である。

Δp_{pe} は電極内の物質移動が自由分子流であると仮定すると式(1)で表すことができる。律速条件において物

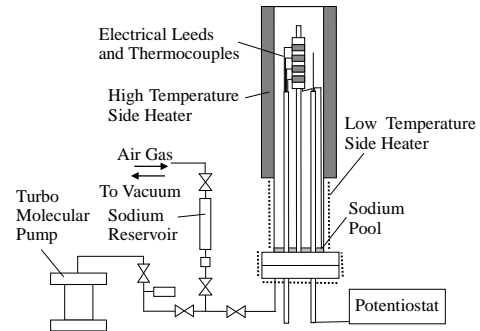


Fig1 Experimental setup of SETC



Fig.2 Photo of electrodes

質移動が最大となった際の限界電流密度を i_{lim} とすると、式(1)の係数 G は式(2)のように表すことができる。

$$\Delta p_{pe} = 0.75G(MR_0T_e/2\pi)^{0.5}i/F \quad \dots (1)$$

$$G = \frac{8\pi}{3} \left[\frac{p_{sv}(T_e/T_{sv})^{0.5}F}{i_{lim}(2\pi MR_0T_e)^{0.5}} - 1 \right] \quad \dots (2)$$

ここで M はモル比質量、 R_0 は一般ガス定数、 i は電極面積あたりの電流密度、 F はFaraday定数、 T_e は電極部温度、 p_{sv} 、 T_{sv} は電極周囲のNa飽和蒸気圧力とその圧力に対応するNa液温度である。

式(1)における G は多孔電極内の流路を円柱孔状と仮定すると $G = 8l/(d^3N)$ と表される無次元数である。ここで l は流路長さ(電極膜厚さ)、 d は孔直径、 N は電極単位面積あたりの孔個数である。しかし実際の電極膜内の流路形状は複雑である。 G は具体的な孔形状を示す係数ではなく、 Δp_{pe} に比例する無次元の電極内の物質移動抵抗を示す係数の意味をもつといえる。

またRyanらは同様に交換電流密度に関する係数 B の値を報告している⁽³⁾。 B の値は以下の式によって表すことができる。

$$B = \left(\frac{T_e}{P_e P_{sv}} \right)^{0.5} \frac{R_0 T_e l}{R_{act} F} \quad \dots (3)$$

ここで P_e は電極部のNa飽和蒸気圧力 R_{act} は電極の抵抗である。 B の単位は $AK^{0.5}/m^2Pa$ と無次元数ではないが温度に依存する性能を導くのに大変重要な値である。

3. 実験結果及び考察

Fig.3に電位差-電流密度の測定結果例を示す。電極はMo高周波スパッタ薄膜で厚さ約0.5μm、面積は2.97cm²、測定時の電極部温度 T は823Kである。測定結果から設定電位が0.7V以上の領域で電流値はほぼ一定の限界電

流密度を示すことが理解できる。測定時間は各々約 1h で限界電流密度の値になる直前に小さなヒステリシスが観測された。

前述した G の値を一定と仮定すると次式の関係が導かれる。

$$i_{lim} \propto p_{sv} T_{sv}^{-0.5} \quad \dots (4)$$

上式を検討した測定結果を Fig.4 に示す。 G を一定とした直線と比較すると比例関係が成り立つとはいえない結果が得られた。この原因としては、低温部の温度測定が正確に測定されていないことが指摘できる。今回の結果から単純に G 値を個別に計算すると、負の値や 100 程度に達するものもあるが、概略で 5 から 25 の範囲にあり、大きくても 100 以下の値を示しているといえる。

次に高周波インピーダンス測定結果について示す。 Fig.5 は高温側を 823K とした際の時間経過とインピーダンス測定結果の関係を示している。この図より 2 週間経過後に抵抗値の下がるのが落ち着き、ほぼ定常状態に達していることが理解できる。この時間変化に対する性能向上の原因は明らかではないが、性能変化により分極抵抗値がある値に収束することが予測される。収束後の Z' 値を式(3)に代入すると $B=50$ が得られた。

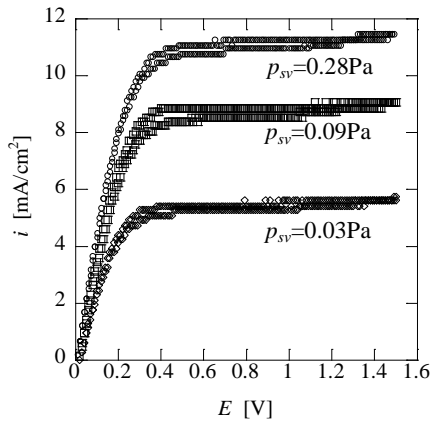


Fig.3 Typical current-voltage curves for different sodium pressure p_{sv}

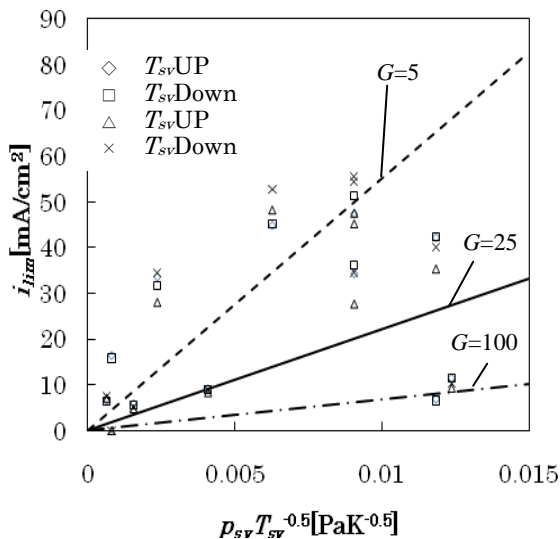


Fig.4 Relation between $p_{sv} T_{sv}^{-0.5}$ and i_{lim}

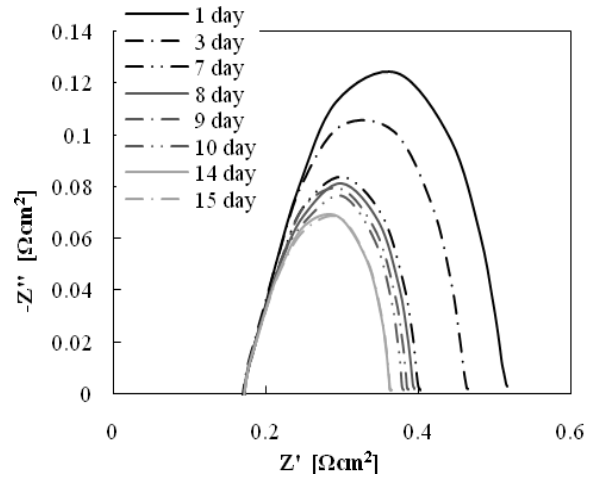


Fig.5 Relation between Z' and $\ln Z''$

4. 太陽集光レーザ発電装置の性能

Fig.6 は本研究で得た結果を元に設計したレーザのモデル図である。Ryan らの係数 G, B に関しては、本研究で得た数値である $G=100, B=50$ で計算を行った、高温側 1200K 低温側 550K とすると電極面積あたりの出力は 0.38 W/cm^2 となる。このレーザの電極の面積は直径 100mm、長さ 1500mm とすると 6 本設置で 10.7kW、8 本設置で 14.3kW が性能値として得られ、高効率な発電装置が可能であることが理解できる。また電極の管内の固体電解質管の直径を小さくすることで本数を増加させ、電極面積を増やして小型・高性能化することが考えられる。

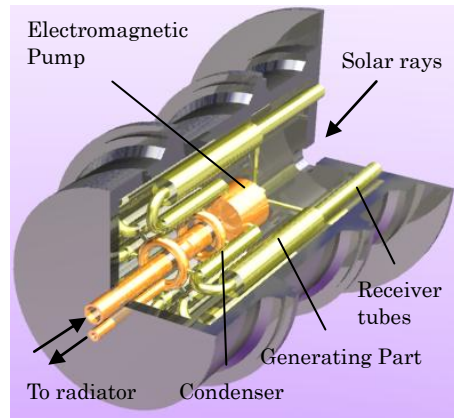


Fig.6 Receiver model

5. 結言

AMTEC 発電性能に大きく影響するカソード側の電極特性に関する測定を行なった。物質移動に関する係数 G は 100 以下、交換電流密度 B に関して 50 以上の結果を得た。ただし係数 G に関しては誤差が大きく、その原因は低温側温度の影響と考えられ、今後より精度の高い測定が必要と言える。これらの結果より、太陽熱集光レーザの設計を行なった。集熱温度 1200K とした際、直径 1m 長さ 2m 程度の小型レーザ装置で出力 10~15kW の出力が可能であることを示した。

参考文献

- (1) Tanaka, K., Proc. 4th IECEC, (2006), No. 4109.
- (2) Ryan, M.A.・他 7 名, Proc. 33rd IECEC, (1998), 335.
- (3) Schuller, M. et al. Proc. 35th IECEC, (2000), 699