

5. 研究論文

DEVELOPMENT OF ALKALI METAL THERMOELECTRIC CONVERTER

Kotaro Tanaka, Akira Negishi,
Takeo Honda and Toshihisa Masuda

Electrotechnical Laboratory
1-1-4, Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305

The Alkali Metal Thermoelectric Converter (AMTEC) or Sodium Heat Engine (SHE) is a thermally regenerative electrochemical system operating between a high temperature source at 900-1300K and a low temperature condenser at 400-800K. The AMTEC operation is based on extracting electrical energy from the electrochemical expansion of sodium across an ionic conducting β "-alumina solid electrolyte. Its thermal to electric conversion efficiencies have been predicted to be 20-40% for practical systems and the other AMTEC characteristics are compactness, light weight, no moving mechanical parts, and low maintenance requirements.

This paper reviews the operating principles and the status of AMTEC device experiments.

ナトリウム熱電変換技術に関する研究

電子技術総合研究所 田中耕太郎 根岸 明
本多武夫 増田俊久

1. はじめに

アルカリ金属熱電変換の発電原理は1968年Ford Motor社のJ. T. Kummerらにより提案され⁽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、ナトリウムイオンを通過させる固体電解質の利用を特徴とし、このことは同社の β アルミナ固体電解質のイオン伝導、イオン交換に関する基礎研究をうまく実用に結びつけた成果といえる。また、J. T. Kummerらはこれより少し前に同じく β アルミナ固体電解質を利用するナトリウム硫黄二次電池を発表している。

これ以降 β アルミナ固体電解質の構造、物性に関する研究は活発となるが、特に β アルミナ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$)より高いイオン伝導性を示す β'' アルミナ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$)の開発は、アルカリ金属熱電変換方式の実用化に大きく道を開いた。本報ではこの β'' アルミナ固体電解質を利用したアルカリ金属熱電変換の原理、基本特性ならびに現在の開発状況について述べる。

2. 発電原理と特徴

アルカリ金属熱電変換(以後AMTECと略記する)は熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する直接発電方式の一つである。他の直接発電方式には、熱電子発電、熱電発電、MHD発電などの各方式があるが、AMTECは軽量、高効率(15~40%)、高出力密度($\sim 2\text{W}/\text{cm}^2$)が期待でき、さらに駆動部のないことから信頼性、保守性の点でも優れた特徴を備えている。また、発電規模を自由に選択可能であること、あらゆる熱源に対応可能であることも大きな魅力である。

図1にAMTECの動作原理を示す。発電部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900~1300Kに加熱された液相のナトリウムがポンプにより供給される。この温度に対応するナトリウム蒸気圧は $5 \times 10^3 \sim 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。固体電解質の高温側界面ではナトリウム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ナトリウムは電極膜で中性化された後に蒸発し、400~800K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ナトリウム蒸気圧は $3 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^3 \text{ Pa}$ である。すなわち、電解質を挟むナトリウム蒸気圧力差が固体電解質内のイオンの駆動力となり、このイオンの移動により電力が発生する。

ほぼ同様の発電原理をもつ燃料電池の場合には、出力開放電圧は活物質により決定されるが、AMTECの場合に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。高温側ナトリウムの圧力、温度を P_2 、 T_2 、低温側凝縮面での圧力、温度を P_1 、 T_1 とし、固体電解質内での温度降下な

らびに電極膜内の温度，圧力降下が小さいと仮定すると出力電圧・電流特性は次式により求められる。

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

ここでRは気体定数，Fはファラデー定数，Mは分子量，R₀は内部抵抗である。

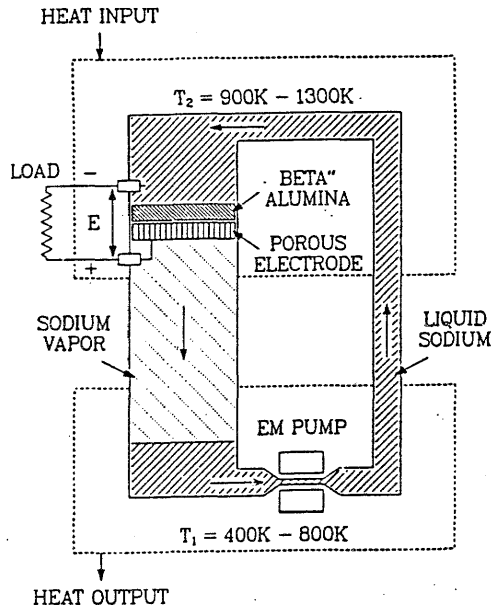


図-1 動作原理図

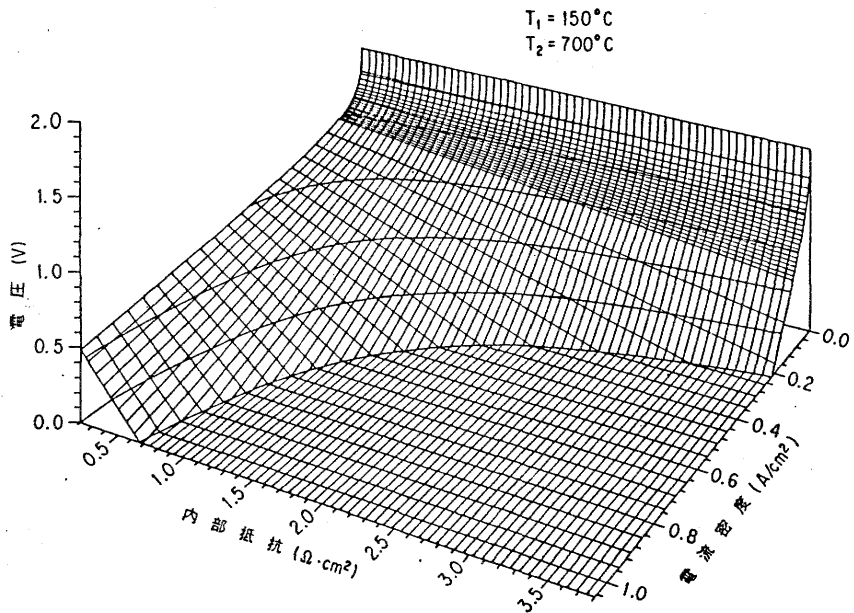


図-2 理論電圧・電流特性

図2は内部抵抗をパラメータとした理論電圧・電流特性の計算結果である。この計算結果より内部抵抗が大きくなると顕著に性能が低下することがわかる。内部抵抗は図1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抵抗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1mm前後の厚さが必要と考えられる。現在得られる β'' アルミナの体積抵抗率は2~4 Ωcm 程度であるため、1mm厚として内部抵抗に換算すると0.2~0.4 Ωcm^2 に相当する。

内部抵抗に関するもう一つの要因である電極膜は、 β'' アルミナとの界面で電子を供給し、ナトリウムイオンを中性化する役割を担う。また、電極膜には発生したナトリウム蒸気を低温側に通過させる必要もある。したがって、蒸気圧力損失と集電抵抗の両者をできるだけ小さくするために電極膜は最適な肉厚および多孔性を持つことが要求される。この最適な電極膜ならびに集電方式の開発は、AMTECの性能向上の鍵を握る研究課題の一つである。

AMTECの熱効率は η は次式で表される。

$$\eta = \frac{VI}{[VI + I(L + C(T_2 - T_1))] / F + Q} \dots\dots\dots (2)$$

ここでLはナトリウムの蒸発潜熱、Cは比熱容量、Qは熱損失である。図3は電極面積あたりの熱損失をパラメータとして電流密度と熱効率の関係を計算した結果である。

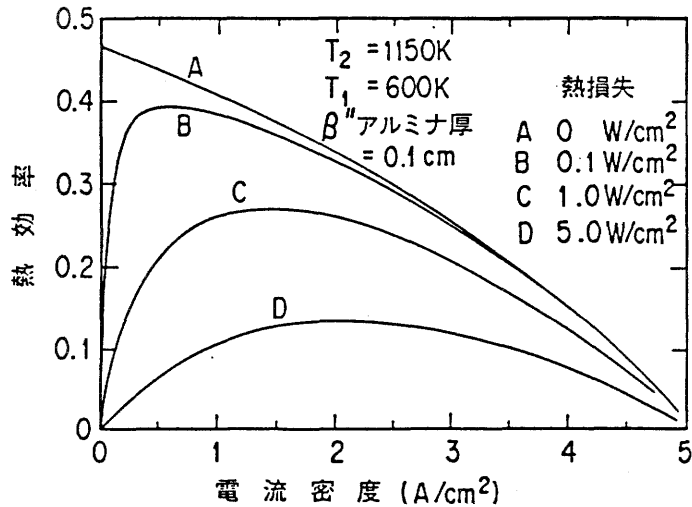


図3 電流密度と熱効率の関係

熱損失は装置形状に依存するが、その大部分は高温側電極膜から低温側ナトリウム凝縮面への放射熱損失と電流リードを通しての伝導熱損失である。この計算結果より、熱損失を 0.5 W/cm^2 以下に抑えればかなりの高効率を期待できることがわかる。熱損失の小さい装置形状の検討は、今後の発電システムを考慮する際の重要な課題である。

3. 開発状況

次にAMTECの開発状況について概説する。

Ford Motor 社は1979年～1982年の間のDOEとの契約研究⁽²⁾をはじめ、AMTECの研究を精力的に推進している。同社は開発の初期段階で 1.1 W/cm^2 (900°C) の高い出力密度を得ることに成功している。しかしこの高い出力密度は数十時間の間に50～80%も低下してしまい、その原因は正極電極膜にあることが指摘された。その後安定した出力を得るための各種電極作製法に関する研究が続けられ、現在TiNの電極膜で約 0.5 W/cm^2 の出力を1600時間以上達成している。また最近、100W級の発電実験に成功している⁽³⁾。

Jet Propulsion 研究所ではAMTECが簡素で軽量の発電方式であることに注目し、宇宙用発電装置への応用を検討している。C.P.Bankstonら^(4,5) は放射性同位元素を利用した多目的電源とAMTECを組み合わせた800WのシステムならびにSP-100計画の原子炉と組み合わせた100kWのシステムを提案している。

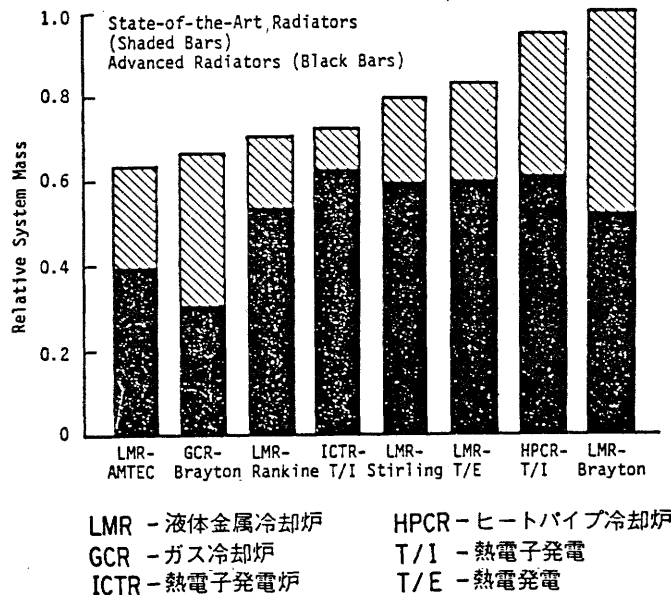


図4 宇宙用熱発電システムの重量比較

図4は宇宙用10MW発電システムの重量比較の一例⁽⁶⁾で、図中斜線で示されている値は現状ラジエターを採用した場合、黒く示されている値は将来型のラジエターを採用した場合の値を示している。いずれの場合にもAMTECは宇宙用発電装置に有望であることがわかる。

その他、Sandia国立研究所ではAMTECを地上用の太陽熱発電システムに応用することを検討している⁽⁷⁾。

電総研においては1984年度から基礎研究を開始し、電圧・電流特性の測定とともに、特に電極膜作製法を中心に研究を進めてきた^(8~10)。

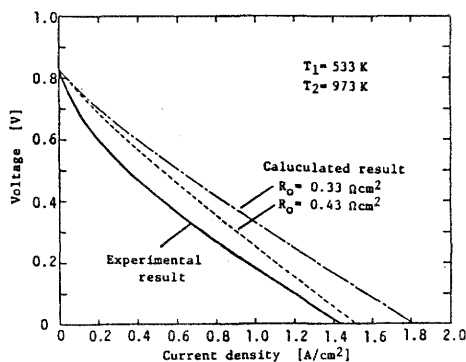


図5 電圧・電流特性

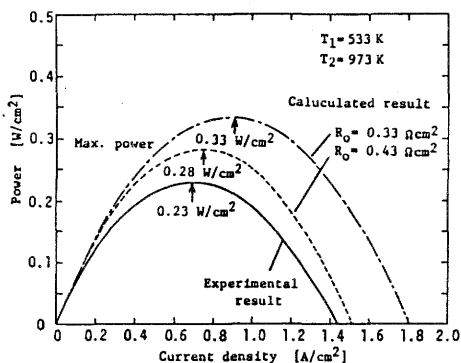
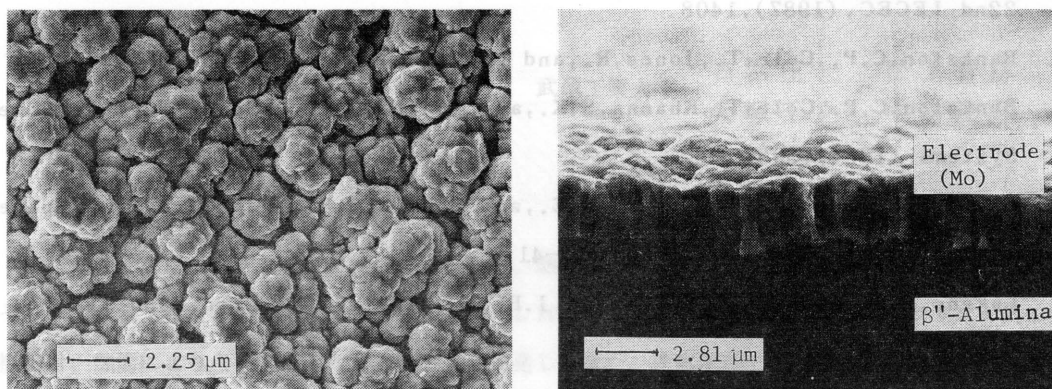


図6 電力・電流特性

図5は電流密度と出力電圧の関係を示す側定例である。実線は測定値、破線は測定値より求めた内部抵抗 $R_o = 0.43 \Omega \text{cm}^2$ を式(1)に代入して求めた性能特性、さらに一点鎖線は β'' アルミナの抵抗値 $0.33 \Omega \text{cm}^2$ を内部抵抗として式(1)に代入して求めた計算結果である。

図6は図5と同条件の値を電流密度と電力密度の関係として示したものである。この実験条件における最大電力密度 0.23W/cm^2 は電圧 0.33V 、電流密度 0.7A/cm^2 の時に得られた。一方、理論電力密度の最大値は上記内部抵抗に対してそれぞれ、 0.28W/cm^2 、 0.33W/cm^2 と計算される。

これらの結果より、電極膜における圧力降下を小さいと仮定した破線で示す性能と実線で示す測定値の差は約20%と比較的小さく、このことは今回使用した電極膜の気孔性がかなり高いことを示唆している。また、今回測定された最大電力密度 0.23W/cm^2 はFord Motor社で得られている最大出力値と比較するとかなり低い値であるが、これは β'' アルミナの厚さが2mmと厚いこと(Ford Motor社は0.8mm)と高温側温度が低いことに起因している。現在これらの点を改良した新たな実験装置を電総研において作製中である。



(a) 表面写真 (b) 断面写真

図7 電極膜写真

図7は実験に使用した後の電極膜表面写真(a)と断面写真(b)である。この写真より電極膜は直径約1～3 μm の円柱状結晶が成長していることがわかる。今後さらに高い気孔率と低い内部抵抗を可能とする電極膜構造を開発することにより、一点鎖線で示す理想的性能の90%以上の性能達成を目標としている。

5. おわりに

β'' アルミナ固体電解質を利用した熱電変換の開発段階は現在研究室レベルであり、達成されている熱効率は19%⁽²⁾であるが、今後の研究開発による性能改善が期待できる。また最近、ナトリウムの代わりにカリウム、水銀を利用する方法も提案されており⁽¹¹⁾、より低温領域で効率の高い熱電変換装置が実現する可能性がある。今後に残された研究課題は多いが、出力密度を高めるための最適な電極膜の開発、効率向上のための熱損失を抑える形状の開発、さらに長期の耐久性、信頼性を評価する必要があると考えられる。

文 献

1. Kummer, J.T. and Weber, N., U.S. Patent 3, 458, 356 (1968).
2. Hunt, T.K. and Weber, N., DOE/ER/10347-T1 (1982).
3. Lasecki, J.V., Novak, R.F., McBride, J.R., Brockway, J.T., and Hunt, T.K., Proc. 22nd IECEC, (1987), 1408.
4. Bankston, C.P., Cole, T., Jones, R., and Ewell, R., J. Energy, 7, 5 (1983), 442.
5. Bankston, C.P., Cole, T., Khanna, S.K., and Thakoor, A.P., Space Nuclear Power Systems (1984), 393.
6. Chi, J.W.H., Kesavan, K., Morgan, R.E., and Schmid, J.E., Trans. 3rd Symp. Space Nuclear Power Systems, (1980), MM-41.
7. Lukens, L.L., Andraka, C. E., Moreno, J.B., and Abbin, J.P., Proc. 22nd IECEC, (1987), 1416.
8. 根岸, 増田, 第12回固体イオニクス討論会, (1985), 27
9. 田中, 根岸, 増田, 日本機械学会第65期全国大会, (1987), 345.
10. 増田, 根岸, 田中, 電気化学, 55, 3 (1987), 197.
11. Hammett, W.F., Farrington, G.C., and Hellstom, E.E., Proc. 22nd IECEC, (1987), 1429.