

低温作動型アルカリ金属熱電変換用  
Mo電極の物質移動特性  
(研究報告)

2004年3月

核燃料サイクル開発機構  
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2004

## 低温作動型アルカリ金属熱電変換用 Mo 電極の物質移動特性

(先行基礎工学研究に係わる共同研究報告書)

田中 耕太郎<sup>\*1)</sup>、中桐 俊男<sup>\*2)</sup>、藤井 孝博<sup>\*3)</sup>、本多 武夫<sup>\*3)</sup>

### 要旨

高温側熱供給温度を 900K 程度とする低温作動型アルカリ金属熱電変換（以下、AMTEC）のためのモリブデン（以下、Mo）電極の性能評価を行った。Mo 電極は電極内イオン伝導性物質の存在により、他の電極材料と比較して優れたナトリウム（以下、Na）物質移動特性を示すことが知られている。

本研究においては、Na 低圧蒸気雰囲気を利用する電極評価装置（SETC: Sodium Exposure Test Cell）を用いた 900K～1,050K の測定結果から、電極内を自由分子流と仮定した無次元係数  $G$  が電極内物質移動特性を示す無次元係数として有効であることを示した。

また、測定結果より、電極内 Na-Mo-O 系イオン伝導性材料の影響が考えられる Mo 電極では、イオン伝導効果のない TiN 電極に対し約 900K で出力密度が約 50% 増加すると計算され、900K 程度で作動する低温作動型 AMTEC 用電極材料として有望であることを示した。

---

\*1):客員研究員(静岡理科大学)

\*2):要素技術開発部 新材料研究グループ

\*3):客員研究員(産業総合技術研究所)

## Material transport characteristics in Mo electrode for low temperature Alkali Metal Electric Conversion

Kotaro Tanaka\*<sup>1)</sup>, Toshio Nakagiri\*<sup>2)</sup>, Takahiro Fujii\*<sup>3)</sup>, Takeo Honda\*<sup>3)</sup>

### Abstract

Material transport characteristics in Molybdenum (Mo) electrode for low temperature Alkali Metal Electric Conversion (AMTEC) at about 900K, were evaluated. It is known that Mo electrode shows superior sodium transport performance compared with other electrode materials because of ion conductive material in Mo electrode.

In this study, morphology factor " $G$ " which was related to impedance for sodium transport was confirmed to be effective to evaluate sodium transport performance, in the experiments using the SETC (Sodium Exposure Test Cell) at 900K~1,050K.

Evaluated power density in the case of Mo electrode at 900K was 50% higher than that of TiN electrode; therefore, the possibility of higher performance electrode for low temperature AMTEC at about 900K was confirmed.

---

\*1): Invited Researcher (University of Shizuoka Science and Technology)

\*2): Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division

\*3): Invited Researcher (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

## 目次

1. 緒言	1
2. 実験手法	2
2.1 実験装置	2
2.2 物質移動特性の評価方法	3
3. 実験結果と考察	5
3.1 Mo 電極の性能と耐久性	5
3.2 物質移動の係数 $G$ の発電性能に対する影響	6
3.3 直接描画型微細電流リード構造	7
4. 結言	8
5. 参考文献	9

圖表一覽

圖一覽

Fig.1	Electrode and electrolyte configuration for sodium exposure test cell	.....10
Fig.2	Experimental setup of SETC	.....11
Fig.3	Typical current-voltage curves for different sodium pressure $p_{sv}$	.....12
Fig.4	Relation between $p_{sv}T_{sv}^{0.5}$ and $i_{lim}$	.....13
Fig.5	Measured morphological factor $G$ as a function of time	.....14
Fig.6	Effect of morphological factor to power density	.....15
Fig.7	Mini-AMTEC cell components	.....16
Fig.8	Direct deposited current lead structure by laser thermal CVD method (Mo, 200 $\mu$ m wide)	.....17

## Nomenclature

- $B$ : normalized exchange current coefficient [ $\text{AK}^{0.5}\text{m}^{-2}\text{Pa}^{-1}$ ]  
 $F$ : the Faraday [ $\text{C mol}^{-1}$ ]  
 $G$ : factor for mass transport in electrode [-]  
 $i, i_{\text{lim}}$ : current density, limiting current [ $\text{Am}^{-2}$ ]  
 $M$ : molecular weight [ $\text{kg mol}^{-1}$ ]  
 $p_{co}$ : sodium pressure at electrode outside [Pa]  
 $p_{sv}$ : saturated sodium pressure at  $T_{sv}$  [Pa]  
 $R_0$ : universal gas constant [ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]  
 $T_e$ : electrode temperature [K]  
 $T_{sv}$ : sodium pool temperature [K]  
 $\Delta p_e$ : pressure drop due to sodium evaporation [Pa]  
 $\Delta p_{pe}$ : pressure drop due to sodium flow in electrode [Pa]

## 1. 緒言

本研究はアルカリ金属熱電変換 (AMTEC) の高温側熱供給温度を 900K 程度まで低下させる低温作動型 AMTEC に注目している。通常の AMTEC の高温側温度条件は 1,100K~1,200K 程度であり、宇宙用電源等を目的とする軽量・高性能セルはこのような高温域で作動させる必要がある。しかし容器材料に Nb-Zr、Mo-Re 等の合金を使用するなど、地上用途には適していない。

低温作動条件とすると電極面積あたりの出力密度は低下する。一方、電極寿命と構造材料コスト面で有利となる特徴がある。ここで電極面積あたりの出力低下は、AMTEC 発電部を小型素子化し、セル容器単位体積あたりの電極面積を増加させることで補うことを検討している。

低温作動型 AMTEC を開発するために現在残された主な課題は次の 3 点と考えている。

- ① 高性能・耐久性のあるカソード側電極の開発
- ② 電極部小型素子化と電流リード構造の検討
- ③ 容器外部への電力取り出し構造のシール技術

本報告では、主に①に関して、低温作動条件において高い出力密度が期待できる Mo 電極の性能評価結果を報告する。また、②に関する微細電流リード構造に関して簡単に述べる。



## 2. 実験手法

本章では、SETC (Sodium Exposure Test Cell) と呼ばれる実験装置および Na 物質移動特性の評価方法について述べる。

### 2.1 実験装置

AMTEC のカソード側電極は発電セル内の Na 低圧蒸気側に位置する。そのためカソード側電極内に生じる Na 物質移動に起因する圧力損失は、低圧側の全体圧力損失に対する割合が大きく、また同時にセル全体の出力特性に与える影響も大きい。現在までに高性能化を目的とした数多くのカソード側材料が発電実験により評価されている。本研究では従来の発電実験とは異なり、電極部だけの特性を評価可能である SETC (Sodium Exposure Test Cell) を新たに製作し、実験を行った。

Fig.1 に SETC の電極部を示す。この測定方法において測定対象となる電極は  $\beta$ ” アルミナ固体電解質 (BASE) 管の外表面に帯状に形成される。通常の発電装置では、BASE 管内外に生じる Na 蒸気圧力差により、Na は管内を半径方向に移動する。一方、SETC においては、外部から与える電位差により Na は 2 つの電極間を管軸方向に移動する。そのため固体電解質管の周囲は Na 低圧蒸気雰囲気であり、通常の発電装置で必要とする高・低圧部の仕切り構造と Na 循環装置を SETC では必要としない。この SETC による AMTEC 電極評価は最初に Ryan *et al.* (1998) により提案され、簡易な構造で電極部の性能評価が可能な方法であることから、最近 Schuller *et al.* (2000) も電極評価に使用している。

本研究では Ryan らとほぼ同様な Fig.2 に示す実験装置により Mo 電極の評価を行った。Fig.1 に示した電極部は、気密容器内の高温側電気炉側に固定される。電極部温度  $T_e$  は、AMTEC 発電条件と同様の 900K~1,200K に設定可能である。気密容器は円筒管型で、直径 60.5mm、長さ 800mm、SUS304 製である。容器全体は少し傾斜させてあり、容器上部から供給された Na 液は、容器内の低温側下部に溜まる。容器低温側はリボンヒータにより温度を制御し、Na 液温度  $T_{sv}$  の設定を可能とした。

電極部への電位設定と電流値の測定はポテンショスタット (北斗電工製 HA502) を使用した。ポテンショスタットと電極の電氣的接続方法は、電気炉内の配線部分を 3 端子とし、作用電極をアノード側、参照電極をはさんで対極電極をカソード側とした。

## 2.2 物質移動特性の評価方法

外部から与える電位差を大きく設定し、電流値が大きくなると、電極反応速度は反応界面への物質移動現象が律速となる領域に達する。今回の反応界面はBASE管と電極、Na蒸気の三相界面であり、多孔質電極内のNa物質移動に伴う圧力差が電極外表面の圧力  $p_{c0}$  と等しくなる条件において電流は限界値を示すといえる。

限界電流の測定結果例を Fig.3 に示す。測定対象の電極は Mo スパッタ薄膜で厚さ約  $3\mu\text{m}$ 、面積  $3.27\text{cm}^2$ 、また測定時の電極部温度  $T_e = 904\text{K}$  である。この図より設定電位が  $0.7\text{V}$  以上の領域になると、電流測定値は一定値を示すことが理解できる。この最大電流値が限界電流密度  $i_{\text{lim}}$  に相当する。

多孔質電極内の Na 物質移動による圧力損失を、相変化による圧力損失  $\Delta p_e$ 、多孔質構造を円柱状孔内の自由分子流と仮定した圧力損失  $\Delta p_{pe}$  の和と考える。各圧力損失項ならびに電極外側界面の圧力  $p_{c0}$  は次式で表される。

$$\Delta p_e = (2\pi MR_0 T_e)^{0.5} i / F \quad (1)$$

$$\Delta p_{pe} = 0.75G(MR_0 T_e / 2\pi)^{0.5} i / F \quad (2)$$

$$p_{c0} = (T_e / T_{sv})^{0.5} p_{sv} \quad (3)$$

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 定数である。また  $G$  は円柱状孔の形状に関する無次元係数、 $T_e$  は高温側電極部の温度、 $T_{sv}$  と  $p_{sv}$  は低温側 Na 液温度とその温度に対応する Na 飽和蒸気圧力である。

物質移動速度が律速となり、電流値が限界電流密度となる条件は  $p_{c0} = \Delta p_e + \Delta p_{pe}$  と考えると、形状係数  $G$  は Eqs.(1)-(3)より次式で表される。

$$G = \frac{8\pi}{3} \left[ \frac{p_{sv} (T_e / T_{sv})^{0.5} F}{i_{\text{lim}} (2\pi MR_0 T_e)^{0.5}} - 1 \right] \quad (4)$$

物質移動に関する圧力損失が、実際の電極内部で変化していなければ係数  $G$  の測定値は変化しないはずである。 $G$  の値が一定の際には Eq.(4)より次式の関係が導かれる。

$$i_{\text{lim}} \propto p_{sv} T_{sv}^{-0.5} \quad (5)$$

Eq.(5) を検討した測定結果を Fig.4 に示す。図中のプロットは、温度  $T_{sv}$  の上昇時と下降時に測定した結果に対応している。測定結果のプロットと  $G$  一定とした直線を比較すると、ほぼ Eq.(5) の比例関係の成り立つことが理解できる。Eq.(5) の関係が成り立てば、Eq.(4) で定義した  $G$  の値は、相対的ではあるが、電極内の Na 流れに伴う圧力損失に比例する無次元係数として意味があるといえる。本研究における以下の実験結果は係数  $G$  により評価することとした。

ここで Fig.4 の測定結果と  $G$  一定の直線をより詳しく比較すると、 $p_{sv} T_{sv}^{-0.5}$  の大きい領域において、 $G$  の値は 5~10 程度大きく測定される傾向が確認できる。この原因を考えると、一つは  $T_{sv}$  の測定誤差による影響の可能性が指摘できる。温度上昇時と下降時の測定値を比較すると下降時の測定値は大きくなる傾向を示している。ここで温度変化速度は、○プロットは 5K/h、□、■プロットは 10K/h である。装置低温側の設定温度を変化させた際、Fig.2 で示した Na 液溜め部の温度分布が影響を受け、熱電対による測定値と実際の装置内 Na 飽和蒸気圧力  $p_{sv}$  に対応する  $T_{sv}$  の間に差が生じた可能性が指摘できる。ここで温度 1K の差は  $i_{\text{lim}}$  の約 0.3mA/cm<sup>2</sup> の差に相当し、 $G$  の値では約 1.5 に相当する。

他の可能性として、今回電極部に関する圧力損失を Eqs.(1)・(3) により単純化しているが、実際の現象とこれらの式の間差が指摘できる。特に、自由分子流と仮定した電極内物質移動による圧力損失  $\Delta p_{pe}$  に関しては、Na 移動の一部はイオン伝導であることを本測定結果からも予想しており、電極内 Na 移動をすべて Eq.(5) とする仮定は厳密には成り立たないといえる。

しかし先に述べたように、 $i_{\text{lim}}$  と  $p_{sv} T_{sv}^{-0.5}$  の関係の測定値はほぼ比例関係にあり、本研究の測定範囲において  $G$  の誤差を 5~10 程度と考えれば、今回の解析方法は十分意味をもつといえる。現在、実験装置面からの改良として、容器内圧力  $p_{sv}$  を直接測定する方法、低温側 Na プール温度  $T_{sv}$  をより正確に測定する方法を検討している。また、後者の電極内物質移動モデルに関しては、より詳細なモデルが最近 Williams *et al.* (2001) により提案されており、本研究でもより詳しく電極内の物質移動を近似できるモデル化を検討中である。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 Mo 電極の性能と耐久性

Fig.5 は高温側電極部温度  $T_e$  を時間経過とともに 904K、1,007K、1,056K に変化させた際の  $G$  の測定結果である。実験開始直後の  $G$  の測定値は 5 程度と小さい値を示したが、時間経過とともに増加傾向を示した。 $T_e = 904\text{K}$  の条件で  $G$  の値の増加は約 150 時間続き、その後は  $G = 20$  の一定値に収束した。このような  $G$  測定値の増加傾向とその後に一定値へと収束する傾向は、温度を 1,007K、1,056K に変化させた際にも測定された。ここで  $T_e = 1,007\text{K}$ 、1,056K の設定温度に対応する  $G$  の収束値は、それぞれ 78、122 である。

Mo 電極内の物質移動特性に関する係数  $G$  が、このように作動温度とともに変化する現象は、多孔質電極内の Na-Mo-O 系イオン伝導材料の影響と考えられる。従来報告されている発電実験の結果において、Mo 電極は 1,100K 以上の温度条件で短時間に大幅な性能低下を示している。また  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  の Na イオン伝導率が高く、また AMTEC 作動温度域で不安定となる可能性が Williams *et al.* (1986) により報告されている。

本研究の結果からも、電極作製時から実験開始の間に Mo 電極の一部が Na-Mo-O 系のイオン伝導性材料となり、その影響により Na 移動に対して低い圧力損失の係数が測定されたと考えられる。Na-Mo-O 系のイオン伝導性材料の種類は多く、今回の測定結果によりその特定はできないが、温度上昇に伴いこれらの伝導性材料が順次失われ、電極性能劣化として測定されたと予想できる。今回の測定結果より、少なくとも 904K 以下、904K~1,070K、1,070K~1,056K のそれぞれの温度域で不安定となるイオン伝導性材料が存在する可能性を指摘できる。また係数  $G$  は圧力損失項  $\Delta p_{pe}$  に比例するため、Na 圧力差として考えると、904K に対して 1,007K では約 4 倍、1,056K では約 6 倍となる。この差が各温度域で順次失われたイオン伝導性材料の効果と考えられる。

### 3.2 物質移動の係数 $G$ の発電性能に対する影響

次に実際の AMTEC 出力特性に対して、係数  $G$  の変化がどの程度影響するかを概算した。ここで電極部出力特性を求めるためには、係数  $G$  のほかに交換電流密度の係数  $B$  と内部総抵抗  $R_t$  の値が必要である。実際の電極ではこれらの係数も経時変化の影響を受けると考えられるが、今回の計算では一定と仮定した。したがって以下の計算は、係数  $G$  の出力性能に対する影響を示す概略値といえる。計算に使用した数値は Tanaka, (2001) より  $B = 1000AK^{0.5} \text{ m}^2\text{Pa}^{-1}$ 、 $R_t = 0.47 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  とした。

Fig.6 は  $G$  が変化した際の電極面積あたりの出力密度への影響の計算結果である。図中の○印は今回の測定結果による収束条件を示している。例えば、904K の際に期待できる出力密度は  $0.12 \text{ W/cm}^2$  である。電極内イオン伝導効果のない通常の TiN 電極の係数  $G$  を 150 とすると (Tanaka, 2001)、 $G$  の差に起因する出力密度の増加割合は 46% と計算される。一方、温度の高い条件における出力密度の増加割合は小さく、Mo 電極は 900K 程度の温度作動域に限り性能向上に有効であることが Fig.6 より理解できる。

### 3.3 直接描画型微細電流リード構造

900K 程度で作動する低温作動型 AMTEC は、Mo 電極の利用により出力密度は通常の TiN 電極と比較して約 50% 向上することを示した。しかし期待できる出力密度は  $0.12 \text{ W/cm}^2$  程度であり、通常の高温型 AMTEC の  $0.3 \sim 0.5 \text{ W/cm}^2$  と比較すると低い。そこで本研究では Fig.7 に示すような体積あたりに収める電極面積を増加させる発電部の小型素子化を提案している (Tanaka *et al.*, 2002)。単位体積あたりに収まる電極面積が増加すると、低温作動型の出力密度の低い点を補い、また電極面積あたりの熱損失割合を減少させる効果が期待できる。

一方、Fig.7 に示すような電極部の小型素子化のためには、現在の AMTEC 発電部において採用されている金属網等を被せて集電する構造は採用できない。そこで本研究では、多孔質電極膜からの集電に直接電極面上に描画する微細電流リード構造を検討している。Fig.8 はレーザー熱 CVD 法により Mo リード構造の製作例である。このような直接描画型電流リード構造は、底面となる部分の電極面積は損失となるが、接触抵抗等を改善できる可能性があり、全体出力特性が向上することを期待している。

#### 4. 結言

熱供給温度を 900K 程度とする低温作動型 AMTEC への Mo 電極使用の可能性を検討した。特に本報告では、電極内 Na 物質移動に伴う圧力損失に注目し、低圧蒸気雰囲気における電極部評価装置 (SETC) による実験結果を考察した。

(1) 電極内を自由分子流と仮定した無次元係数  $G$  は、理論的に  $p_{sv}T_{sv}^{-0.5}$  に比例すると考えられる。測定結果は、誤差を含むがほぼ比例関係が得られ、係数  $G$  が電極内物質移動特性を示す無次元係数として有効であることを示した。

(2) 温度条件を 904K、1,007K、1,050K と時間経過とともに変化させて係数  $G$  を検討した結果、 $G$  の値はそれぞれの温度域で増加傾向を示した後に一定値へと収束する傾向を示した。この現象は電極内 Na-Mo-O 系イオン伝導性材料の影響と考えられる。

(3) 今回の測定結果より、電極内イオン伝導効果のない通常の TiN 電極に対し、電極内 Na-Mo-O 系イオン伝導性材料の影響が考えられる Mo 電極では、約 900K で出力密度は約 50%増加すると計算されたが、これより温度の高い条件では出力密度の増加割合は小さいことがわかった。これらの結果より、Mo 電極は 900K 程度で作動する低温作動型 AMTEC に有望な電極材料であることを示した。

## 5. 参考文献

- 1) Ryan, M. A., R. M. Williams, L. Lara, R. H. Cortez, M. L. Homer, V. B. Shields, J. Miller, and K. S. Manatt, "The Sodium Exposure Test Cell to Determine Operating Parameters for AMTEC Electrochemical Cells," Proc. 33rd Intersociety Energy Conversion Conference, Paper No. 98-335, Colorado, USA (1998).
- 2) Schuller, M., B. Fiebig, P. Hudson, A. Williams, "Post Test Examination of AMTEC Electrodes from Sodium Exposure Test Cells," Proc. 35th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, p.710-718, Nevada, USA (2000).
- 3) Tanaka, K., "Characterization of Electrode Kinetics and Mass Transport in AMTEC Cells," Proc. 38th National Heat Transfer Symposium of Japan, p.229-230, (2001).
- 4) Tanaka, K., T. Fujii, and T. Honda, "Thermal Designing on a Small-Sized AMTEC Cell," Proc. 37th Intersociety Energy Conversion Conference, Paper No. 20021, Washington, D.D., USA (2002).
- 5) Williams, R. M., C. P. Bankston, S. K. Khanna, and T. Cole, "Voltammetric Studies of Porous Molybdenum Electrodes for the Alkali Metal Thermoelectric Converter," *J. Electrochem. Soc.*, 133, 2253-2257 (1986).
- 6) Williams, R. M., Kisor, A. K., M. L. Homer, K. Manatt, V. B. Shields, and M. A. Ryan, "Reactivity of Thin Metal Films on Sodium Beta-Alumina Ceramic in High Temperature, Low Pressure Sodium Vapor," Proc. Space Technology and Applications International Forum, p.1100-1105, New Mexico, USA (2001).



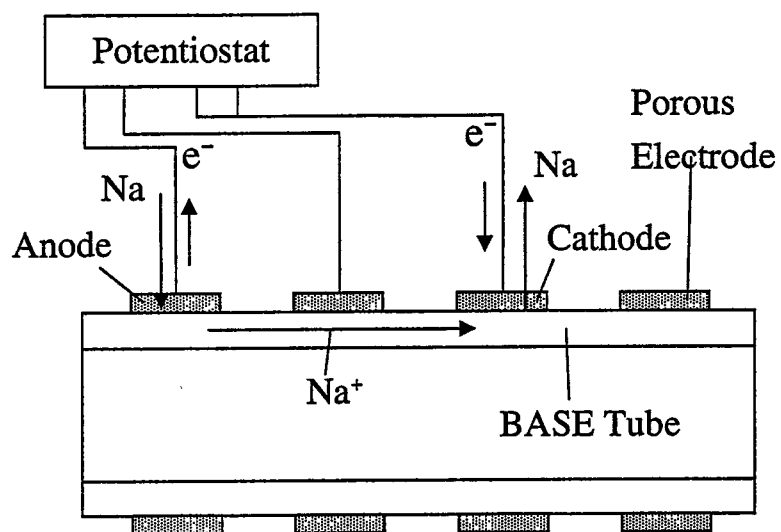


Fig.1 Electrode and electrolyte configuration for sodium exposure test cell

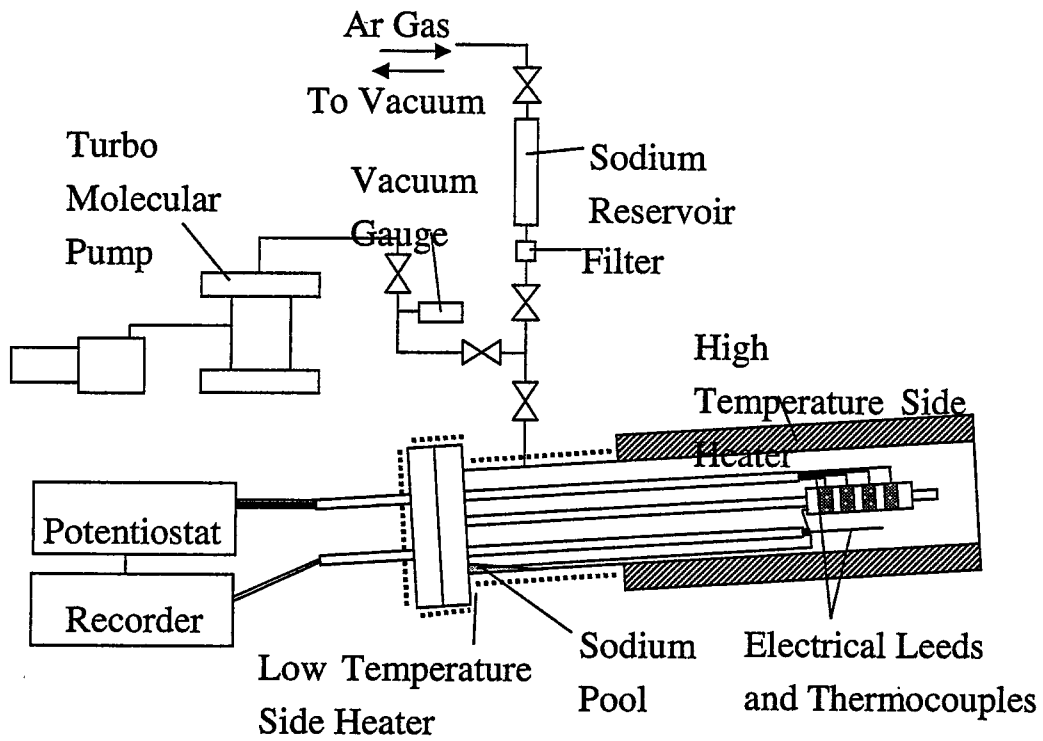


Fig.2 Experimental setup of SETC

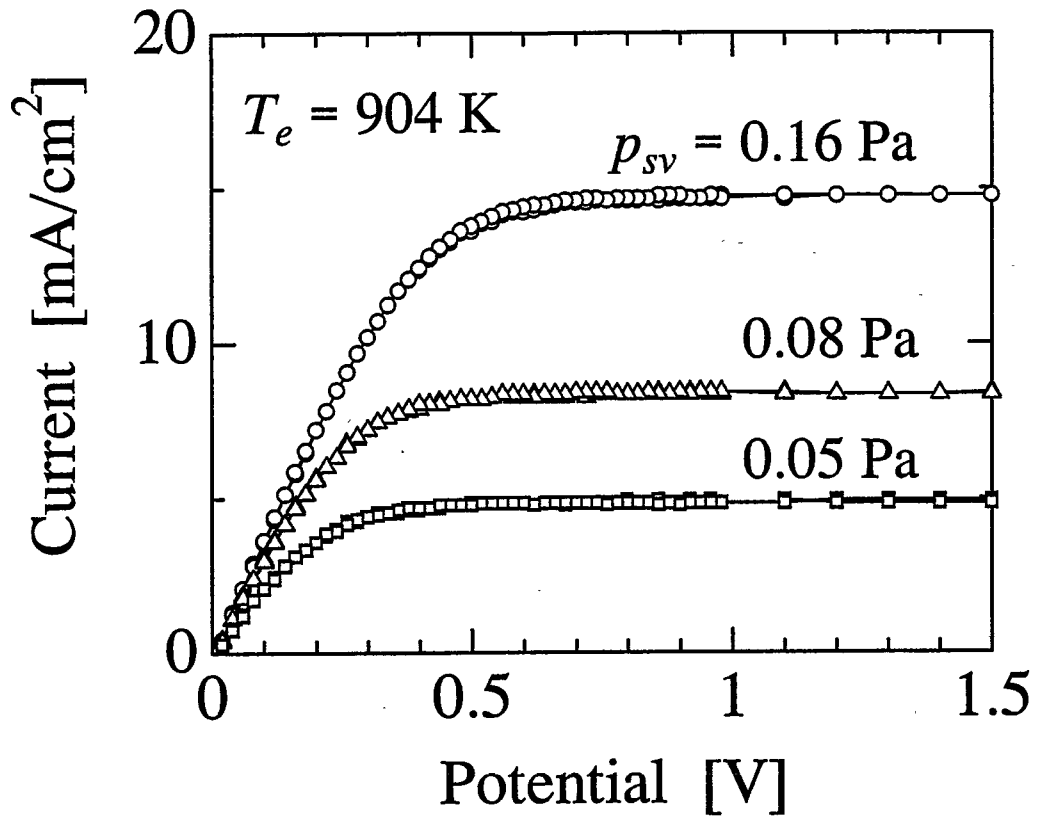


Fig.3 Typical current-voltage curves for different sodium pressure  $p_{sv}$

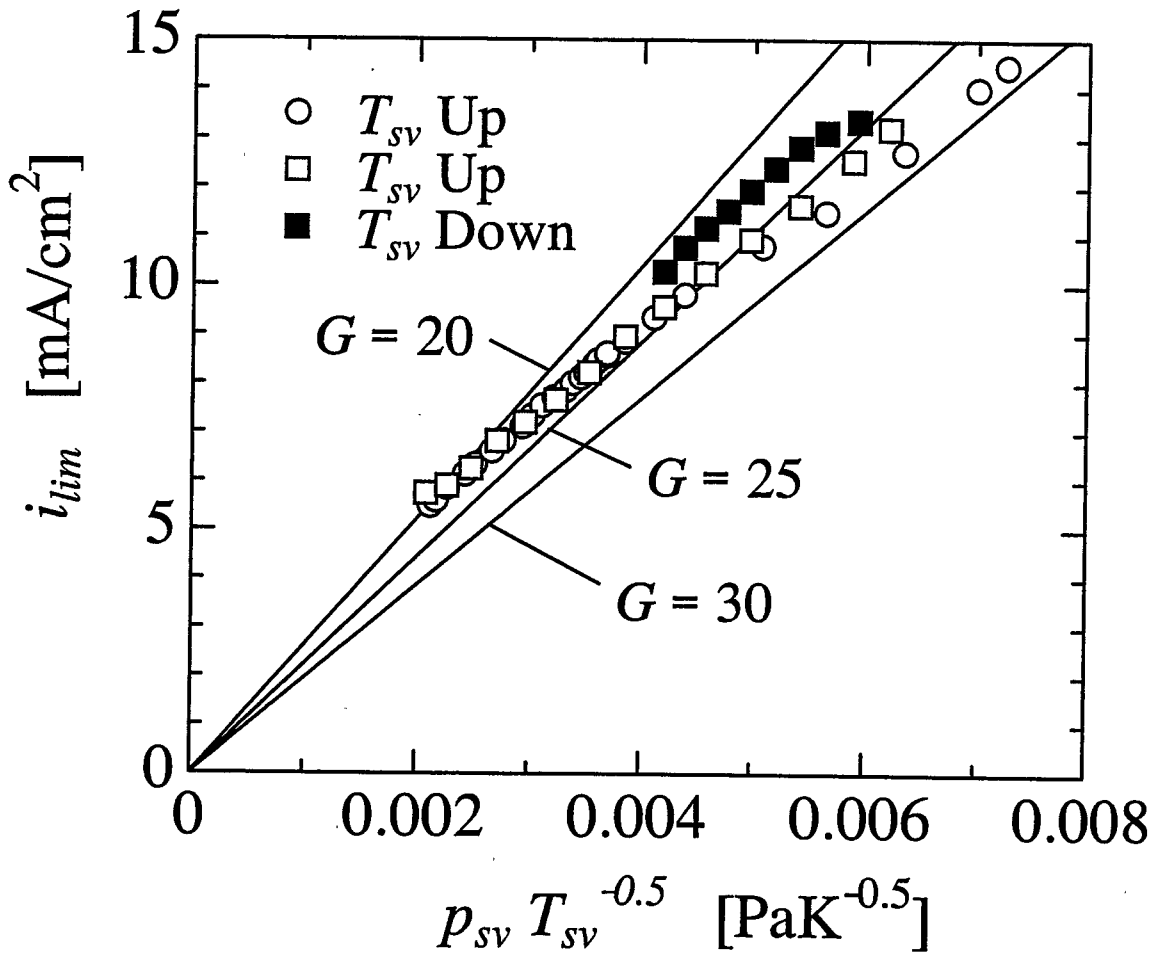


Fig.4 Relation between  $p_{sv} T_{sv}^{-0.5}$  and  $i_{lim}$

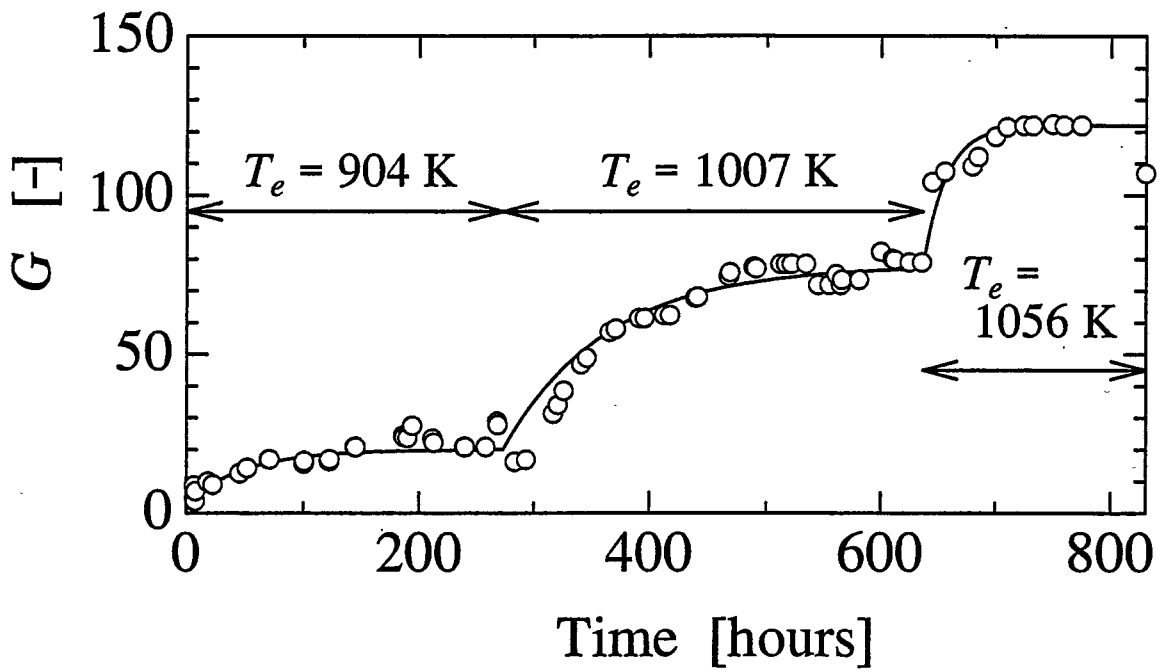


Fig.5 Measured morphological factor  $G$  as a function of time

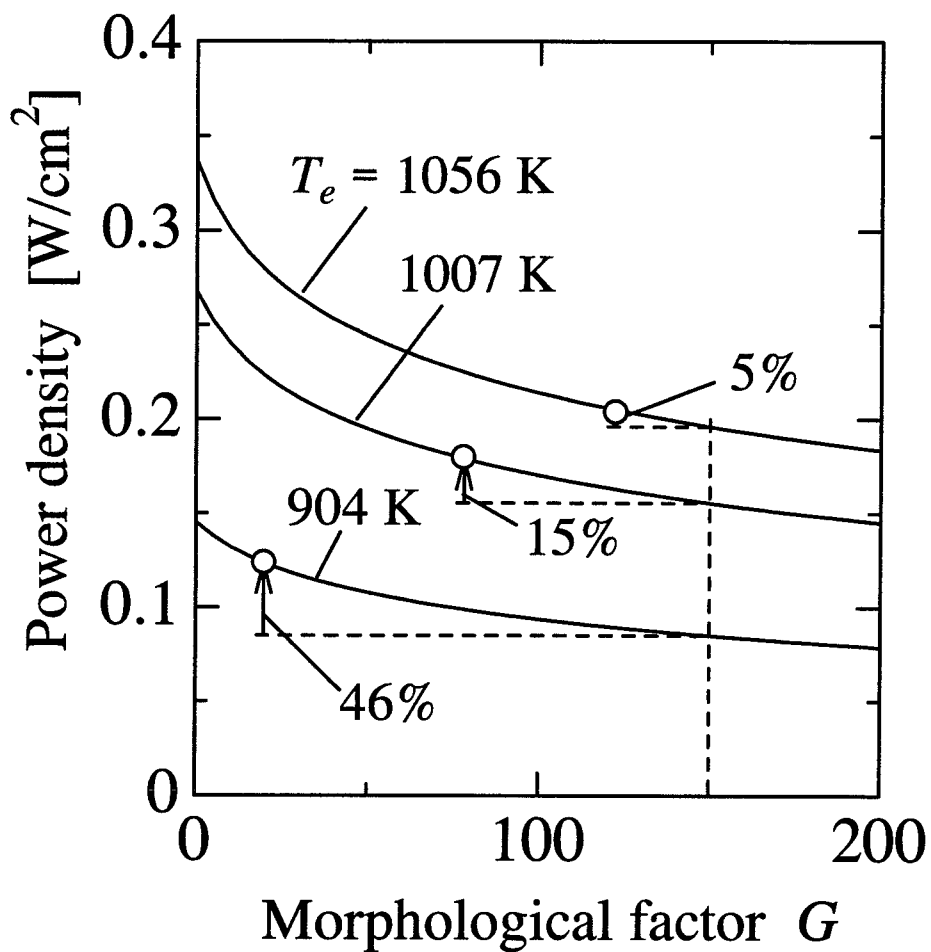
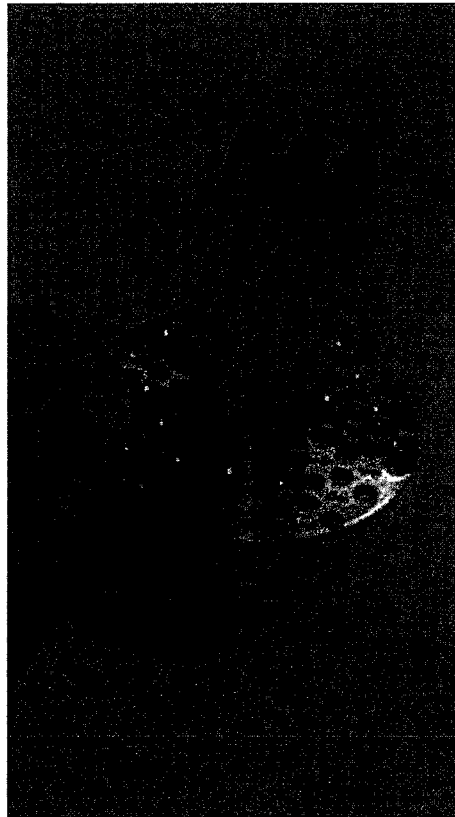
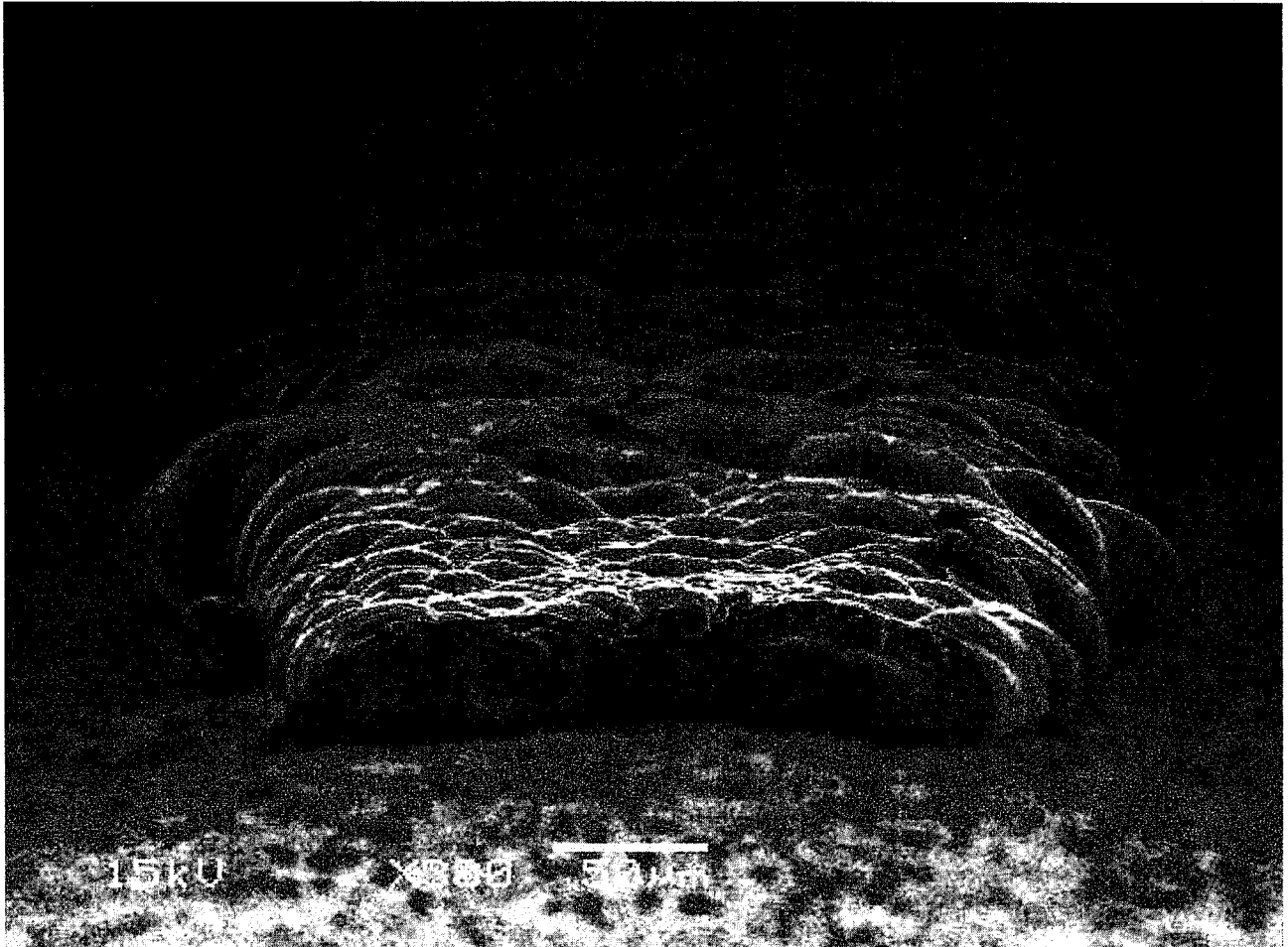


Fig.6 Effect of morphological factor to power density



**Fig.7 Mini-AMTEC cell  
components**



**Fig.8** Direct deposited current lead structure by laser thermal CVD method (Mo, 200  $\mu$  m wide)