

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2012

課題番号：21560884

研究課題名（和文） 高温作動電気化学ヒートポンプの電極部高性能化

 研究課題名（英文） Development of high performance electrodes for high temperature
thermally regenerative electrochemical heat pumps

研究代表者

田中 耕太郎 (TANAKA KOTARO)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：60278215

研究成果の概要（和文）：本研究では600～900Kの中・高温度域で作動する新方式の電気化学ヒートポンプを提案する。このサイクルはアルカリ金属熱電変換(AMTEC)の逆サイクルに相当する。固体電解質を用いてNaイオン圧力差を生じさせる電極部を実験的に評価し、多層構造電極の有効性を明らかにした。温度差100Kの際に期待できるCOP値の計算値は、3～4.5と高い値であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：A new type high-temperature heat pump system using thermally regenerative electrochemical cells is proposed in this study. The system covers high temperature range from 600 K to 900 K. The thermodynamic cycle of the proposed heat pump system is same as the inverse thermodynamic cycle of the alkali metal thermal to electrical converter (AMTEC). The selected working fluid is sodium and the electrolyte material is beta"-alumina solid electrolyte ceramics. The performance of the heat pump based on the experimental electrode performance in this study has been estimated. The typical calculated the coefficient of performance (COP) is 3-4.5 for $\Delta T = 100$ K.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	400,000	120,000	520,000
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー節約・効率利用，ケミカルヒートポンプ

1. 研究開始当初の背景

ヒートポンプ技術は空調冷暖房・冷凍機用途より発展し、最近加熱・給湯・乾燥等の用途としての技術的展開と普及が拡大している。ヒートポンプの将来技術として、現在使用されている燃焼発熱、電気ヒータ直接加熱などの代替技術が期待される。近い将来、化石燃料燃焼によるCO₂排出は可能な限り削減

が求められる社会になるといえる。その際ヒートポンプ技術は、現状より高温域を含めて幅広い温度範囲の加熱システムとしての進展が求められる。また蓄熱・熱輸送等の機能を伴う化学反応式ヒートポンプ・蓄熱技術の開発が将来必要性の高まる方式であるといえる。

2. 研究の目的

(1) 固体電解質を用いる濃度差式電気化学式ヒートポンプ開発において、要素技術として重要となる固体電解質・電極部開発を研究目的とする。

濃度差式電気化学ヒートポンプの原理を図1に示す。通常の機械圧縮式と比較すると、圧縮機部分が固体電解質・電極部に入れ替わって高温側に位置し、イオン化される作動媒体の濃度差(圧力差)を生じさせる。この方式は、構造が簡素で、電極部が高温側にあるため電気抵抗損失による発熱が熱出力として利用可能であり、また作動媒体 Na の熱移動特性の高いことも特徴としている。

この方式はアルカリ金属熱電変換 (AMTEC: Alkali Metal Thermal to Electric Converter) の逆サイクルを基本としている。ここで逆サイクルとして 600K 程度からの作動温度範囲を可能とするためには、100Pa 以下の低圧条件で作動する電気・物質移動抵抗両者の小さい電極部の開発が必要となる。微細電流リード構造、多層化構造を候補とし、開発を進めることを具体的な研究目的とする。

(2) 蓄熱・熱輸送等の効果が期待できる中温域作動の化学反応熱式電気化学ヒートポンプ・蓄熱方式に注目する。現状課題である反応速度・反応率向上を目指す方式開発に注目する。電極部抵抗低減、複合化材料化による解決策の開発を研究目的とする。

3. 研究の方法

(1) 気相内電極評価装置を開発し、ヒートポンプ作動条件に合わせた低圧作動条件に対する評価を検討する。Na 蒸気圧力制御幅の拡大、温度制御、気密性を考慮した装置を開発する。気相内電極評価装置の構成を図2に、電極部を図3に示す。この装置では外部より電気入力を加え、作動媒体である低圧蒸気を固体電解質内へ移動させ、固体電解質内部を軸方向に移動させた後に隣接電極より周囲の低圧蒸気雰囲気中に再び放出する方式である。高周波インピーダンス測定法による各抵抗成分の分離評価を行うことで、詳しい電極解析を行うことができる。

(2) 電気化学ヒートポンプによる反応熱利用方式として、2 プロパノール・水素・アセトン反応系、硫化ナトリウム水和反応系に注目した。電気化学的反応における電極抵抗、経時劣化に関する測定を、小電極(4cm²)において実施し、また水和反応に関しては 35×35×10mm の小試験片による反応実験を実施する。

4. 研究成果

(1) インクジェットプリンタによる微細電流リード製作に関する研究成果

従来研究成果においては、多孔質電極部における集電抵抗成分の大きいことが課題と

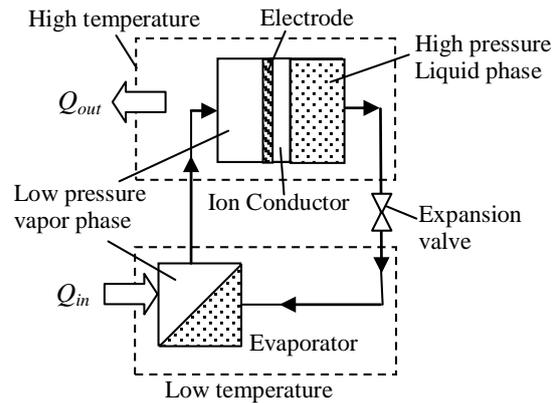


図1 濃度差式電気化学ヒートポンプの原理

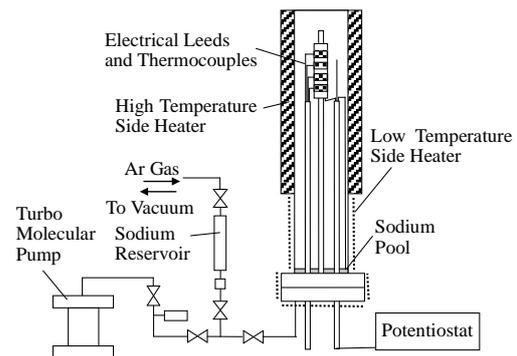


図2 気相内電極評価装置の概要

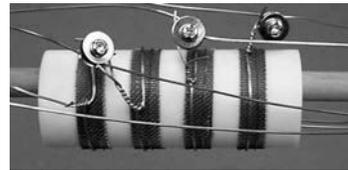


図3 固体電解質・電極性能測定部

して指摘されてきた。本研究のヒートポンプ作動条件においては、圧力のより低いNa蒸気(100Pa以下)の圧縮が必要となる。Na蒸気物質移動圧力損失を考慮すると、より粗で薄い電極膜が要求される。しかし、集電抵抗が課題となる。そこでインクジェットプリンタにより微細電流リード構造を描画し、集電電気抵抗を低下させる方法を提案した。

インクジェットプリンタ(マイクロジェット社 IJK-200S)により、Mo多孔質薄膜電極(厚さ約3μm)の膜上にライン格子状の集電膜作製を試みた。液滴吐出実験は銀インクを使用し、吐出条件と吐出される電極側の移動条件を検討した。予定した30μmから50μm線幅の形状を作製できることを確認した。β-Al₂O₃固体電解質上に作製した線形状リード構造の形状観察、電気抵抗測定を行なった。焼結後の銀リード構造の体積抵抗率は、バルク材料の1/3程度以下と低い値の結果となった。吐出側の表面処理、焼結条件の検討などの改善方法を検討した。次段階として多孔質Mo電

極上に電流リード構造の作製を試みたが、多孔質電極膜の濡れ性がよく、期待できるリード構造は得られない結果となった。しかし、図4に示す多孔質Mo電極において、膜抵抗低減が測定された。これは粒形状電極膜構造において、面方向接触部分の増加に起因すると予想できる。物質移動抵抗を大きくせずに、分極抵抗・集電電気抵抗が小さくなる電極部の可能性が指摘できる。Na低圧気相内電極評価装置において実験することとした。

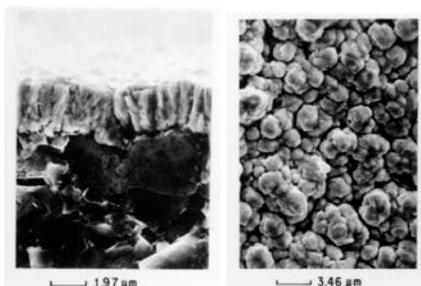


図4 スパッタ法によるMo多孔質電極

(2) 気相内電極評価装置による電極高性能化に関する研究成果

β アルミナ固体電解質上に高周波スパッタ膜(Mo, 3 μ m)を成膜したものを基本電極とし、その上にごく薄いPt膜をイオンコート、Ag膜をインクジェットプリンタにより作製した。膜厚は正確に測定されていないが両者0.1 μ m以下である。この実験で測定評価した電極は、Mo単体、Mo+Pt、Mo+Ag、Mo+Pt+Agの4種類である。図5に4電極を示す。ポテンシオスタット(北斗電工:HA-505G)、インピーダンスアナライザ(NF回路:NF-5020)を用いた。測定温度は図2の実験装置において、電気炉内電極部の高温側温度を883K、低温側Na液プール側を450K~600Kとした。

電極間に与える電位差を大きくした際に得られる限界電流密度の測定結果を図6に示した。低温側573Kで、Na蒸気圧は2.6Paである。限界電流密度は、電極内を通過する際のNa圧力損失と反比例の関係がある。測定結果よりいずれの電極も限界電流密度 i_{lim} の値として200 μ A/cm²程度が測定され、Mo膜だけの電極とMo膜に薄いPt, Agを加えた今回の電極膜は電極面積で考えた際の物質移動抵抗の点での影響は小さいことが測定された。

図7に高周波インピーダンス測定結果の代表例をCole-Coleプロットとして示す。測定した周波数範囲は10mHz~20kHzである。今回実験で使用したポテンシオスタット装置の周波数特性により、数kHz以上の範囲の測定値には誤差を含むといえるが、測定値はほぼ半円として測定された。半円直径にあたる分極抵抗

値を比較すると、Moだけの電極が850 Ω cm²、Mo+Pt+Ag電極が520 Ω cm²であるのに対して、Mo+Pt、Mo+Ag膜の分極抵抗値は300 Ω cm²以下となる結果が測定された。一方、円弧左側横軸との交差点で表される抵抗値が示すリード抵抗を含む内部抵抗は、4種類の電極でほぼ同値であった。すなわち、本研究で当初目的とした粒状Mo多孔質電極横方向隙間を接続して抵抗低減を図る効果は大きくなく、逆に粒状表面の反応場所の増加による性能向上が期待できることが理解された。

限界電流密度は同じ値で物質移動抵抗は低減せず、分極抵抗が小さくなることにより、AMTECならびにヒートポンプ作動条件(逆AMTEC)において、より高性能化が可能な電極であることを示した。本実験では0.1 μ m以下

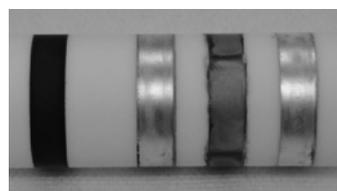


図5 Mo電極と3種の複合電極(左より, Mo, Mo+Pt+Ag, Mo+Pt, Mo+Ag膜)

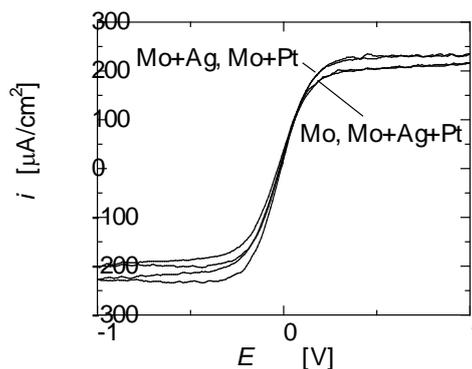


図6 Mo電極と3種の複合電極の限界電流密度の測定結果

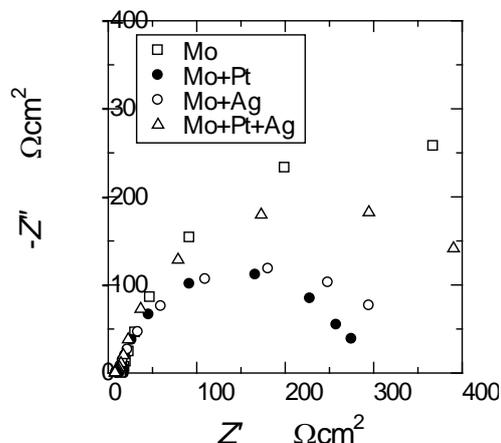


図7 Mo電極と3種の複合電極の高周波インピーダンス測定結果

の薄いコーティング薄膜を加えることにより性能向上が期待できることを示している。膜厚、材料などの最適化、耐久性の検討は課題として残されている。

測定された電極部性能を用いたヒートポンプ動作係数COPの計算結果を得た。図8に示す。COPは次式により計算される。

$$COP = (P_i + Q_l - Q_s - Q_{cond+r}) / P_i \quad (1)$$

ここで p_i は入力電力, Na 潜熱 Q_l , Na 顕熱 Q_s , 熱伝導・放射損失量 Q_{cond+r} である。温度差100Kの際のCOP値は3~4.5と高い値を示し、これは理論値(逆カルノーサイクル)の約半分の性能である。

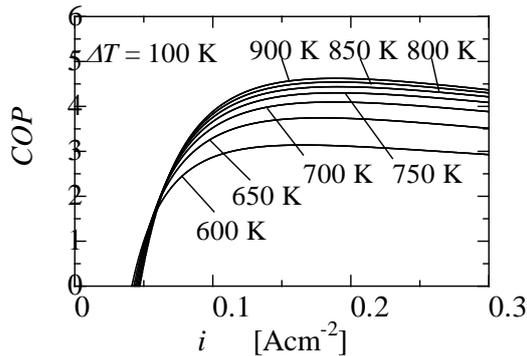


図8 動作係数COPの計算結果

(3) 反応熱利用式電気化学ヒートポンプ特性の実験的評価

400~500Kで作動する反応熱利用式電気化学ヒートポンプとして、2プロパノール・アセトン・水素反応系に注目し、その吸熱反応部となる固体電解質・電極部の実験を行った。図9に吸熱反応部の原理を示す。2プロパノールはアノード側触媒電極においてアセトンと水素に分解される。反応熱は70kJ/molである。発生した水素とアセトンは高温側発熱部に送られ、450K程度で発熱反応を起こし、生成される2プロパノールは低温側に戻される。この反応系は従来研究で多く扱われた経緯がある。従来研究の吸熱反応部を電気化学的に行う点が本研究の特徴である。

図10は電極面積4cm², Pt-Ru触媒電極による電位差と電流密度の測定結果である。電位差は理論分解電圧 E_{th} とその他内部抵抗による電圧損失 ΔE の和として示される。 E_{th} は温度により変化するが、約0.07V程度である。カーボン繊維使用(CC)と電解質一体型電極(MEA)に対して298Kと343Kの温度において測定した。例えば、343KにおいてMEA電極では0.4Vで100A/cm²が得られている。

図11は計算により得たヒートポンプ動作係数COPの値である。この値には、熱損失、熱再生器部損失等を含まない本システムCOPの限界を示す意味がある。高温側温度473K(200°C)

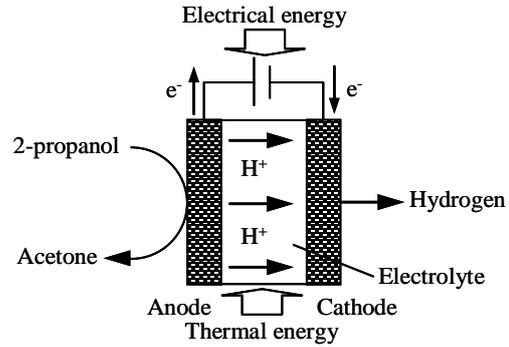


図9 反応熱利用電気化学ヒートポンプの吸熱反応部の原理

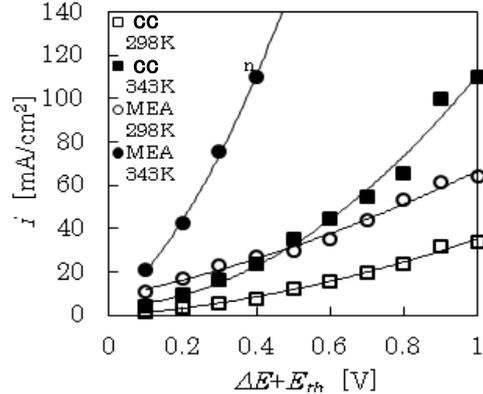


図10 吸熱反応部の入力電位差と電流密度の関係

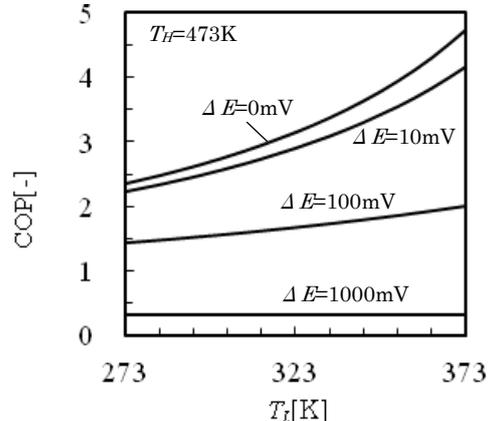


図11 ヒートポンプ動作係数の上限値の計算結果

とし、低温側温度を横軸、電位差をパラメータとしている。先程の0.4Vで100A/cm²の測定値との対応を考えるとCOP値は2.2程度となる。

以上より、電流密度の小さい条件で作動させるとCOPは比較的高い値を期待できるが、装置コストが問題となる。内部抵抗が現在の約1/3程度となると電流密度の高い作動条件で使用可能となり、系統的に成立する可能性を指摘できる。またこの反応系では副生成物の発生、電極部経時変化の問題が課題として残されている。実用化を考える際の解決策を考慮する必要が指摘できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Kotaro Tanaka, Conceptual design of solar thermal receiver using alkali metal thermal to electric converter, *Current Applied Physics*, 査読有, 10 巻, 2010, 254-256.
- ② 田中耕太郎, 藤井孝博, 熱再生型電気化学電池による高温ヒートポンプの基本特性, *太陽エネルギー*, 査読有, 35 巻, 2009, 39-44.

[学会発表] (計 25 件)

- ① 田中耕太郎, 石亀智大, 藤井孝博, アルカリ金属熱電変換 (AMTEC) を用いた太陽熱発電の概念設計, 宇宙科学技術連合講演会, 2012年11月22日, 別府国際コンベンションセンター.
- ② 石亀智大, 田中耕太郎, 藤井孝博, アルカリ金属熱電変換の逆サイクルのための電極性能向上方法の検討, 日本熱電学会学術講演会, 2012年8月27日, 東京工業大学.
- ③ 田中耕太郎, 藤井孝博, 島田透, 石亀智大, 島村祐貴, アルカリ金属熱電変換 (AMTEC) のカソード側電極の抵抗低減の検討, 電気化学秋季大会, 2011年9月11日, 新潟朱鷺メッセ.
- ④ 田中耕太郎, 藤井孝博, 島田透, 百木雄祐, アルカリ金属熱電変換のカソード側電極部の抵抗解析, 電気化学会第78回大会, 2011年3月29日, 横浜国立大学.
- ⑤ 田中耕太郎, 固体電解質を用いる中・高温電気化学ヒートポンプの性能限界, 化学工学会第42回秋季大会, 2010年9月6日, 同志社大学.
- ⑥ T. Shimada, S. Suzuki, K. Nakayama, K. Tanaka, and T. Fujii, DEVELOPMENT OF 2-PROPANOL/ACETONE DEHYDROGENATION REACTOR FOR SOLAR ASSISTED ELECTROCHEMICAL HEAT PUMP, 3rd Renewable Energy International Conference, 2010年6月30日, パシフィコ横浜.
- ⑦ 田中耕太郎, 藤井孝博, 固体電解質を用いる電気化学ヒートポンプの電極厚さの影響, 化学工学会第41回秋季大会研究発表会, 2009年9月17日, 広島大学.

⑧ 田中耕太郎, 藤井孝博, アルカリ金属熱電変換の逆サイクルによる高温ヒートポンプの性能, 日本熱電学会, 2009年8月11日, 東北大学.

⑨ 田中耕太郎, ヒートポンプ技術による熱再生技術の新展開, 第23回環境工学連合講演会, 2009年4月17日, 日本学術会議 (東京)

[図書] (計 1 件)

① 舟橋良次ら編集, 田中耕太郎ら(著者他42人), シーエムシー出版, 熱電変換技術の基礎と応用 (2章3 アルカリ金属熱電変換の基礎を分筆), 2011, 総ページ251 (内7p分筆)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 耕太郎 (TANAKA KOTARO)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号: 60278215