温度差による多孔質カーボン板中のりん酸移動

正 員 堤 泰行 (茨城大学) 非会員 小又基彰 (茨城大学) 学生員 三村竜二 (茨城大学)

正 員 小川 賢 (関西電力)

Phosphoric Acid Transfer along a Porous Carbon Plate due to Temperature Gradient

Yasuyuki Tsutsumi, Member Motoaki Komata, Non-member Ryuuji Mimura, Student-member (Ibaraki Univ.)
Masaru Ogawa, Member (Kansai Electric Power Co., Inc.)

Acid management is necessary in a phosphoric acid fuel cell to prevent an overall or localized shortages of the acid. We found that the transfer of phosphoric acid occurred when a temperature gradient was applied to the porous carbon plate in which the acid was stored. This is an important phenomenon because various temperature distributions may occur in a cell under actual operating conditions. The effect of temperature gradients was evaluated using 50 cm porous carbon plates with acid fill levels of 40%, 50%, or 60%. The temperature of one half of the specimen was maintained at 180°C, and the other at 150°C, 100°C or 50°C for 72 hours. Under these conditions, the quantity of phosphoric acid in the high temperature side of the cell measured by neutralization titration increased, and that in the cold temperature side decreased. The rate of phosphoric acid transfer increased with increases in the temperature gradient and fill level. Two phenomena were examined as potential causes of this transfer mechanism. Evaporated water from the high temperature section is considered to condense in the low temperature section, and the volume of phosphoric acid in the low temperature section increases, whereas that in the high temperature section decreases. Phosphoric acid transfer is therefore considered to occur in order to maintain proportionality of the fill level in the cell. It was found that the calculated values based on this assumption were approximately equal to measured transfer rates. It is shown that temperature dependency on the interfacial tension is not a dominant factor on the rate of acid transfer.

キーワード：りん酸、燃料電池、多孔質、カーボン、温度差

1. まえがき

りん酸形燃料電池は、天然ガスなどの燃料を改質して得られる水素と空気中の酸素とを電気化学的に反応させて直接電気エネルギーを得る発電装置である。りん酸形燃料電池は、りん酸を含んだ電解質層の両側に空気極と燃料極を設けたセルを基本単位とし、分離板を介してこのセルを多数積層した構造をしている。空気極と燃料極は、多孔質カーボン板の上に触媒層を設けた構造となっている¹⁾。

りん酸形燃料電池では、電解質であるりん酸をセル内に適正量保持することが性能維持のための必須条件であり、この技術課題¹⁾はりん酸マネジメントと呼ばれている。りん酸は、電解質層と多孔質カーボン板中に染込んでおり、両方のりん酸は毛管力によって平衡すると考えられている¹⁾。

従来、電極基板である多孔質カーボン板に多量のりん酸を蓄えておくリブ付電極方式が用いられてきたが、燃料電池を更に長期運転するため、セル内低温部でりん酸を凝縮液化し、凝縮したりん酸を多孔質カーボン板を通して蒸発部へ戻すセル内りん酸リサイクル方式²⁾などが検討されて

いる。

りん酸マネジメントには、りん酸の蒸発・凝縮現象、多孔質カーボン板を通るりん酸移動現象などの解明が必要であり、これまで多くの研究²⁾³⁾が行なわれている。筆者等は、これまで温度一定の条件下での多孔質カーボン板中の毛管力によるりん酸移動現象について調べてきた⁴⁾。セル内りん酸リサイクル方式では低温のりん酸凝縮部から高温のりん酸蒸発部へのりん酸移動現象を想定しているため、これを模擬した実験を試みたところ、りん酸を含んだ多孔質カーボン板に温度差を与えただけで、短時間の間に多孔質カーボン板内でりん酸移動が起こり、りん酸量の偏りが生じるという現象を発見した。りん酸形燃料電池では、セル内りん酸リサイクルのために温度分布を設ける場合だけでなく、負荷変化や起動・停止時にも様々なセル内温度分布が発生する。したがって、温度変化によって何故りん酸が移動するのかを明らかにすることは、りん酸マネジメントの上で重要なことである。

本研究では、まず、温度差によってりん酸が移動する実験事実を報告し、後章でその原因について考察する。

2. 実験方法

<2.1> 供試カーボン板 新品の多孔質カーボン板は、りん酸に対する濡れ性が低く、りん酸分布が不均一のままりん酸移動が停止する傾向にある⁴⁾ので、実験には、りん酸形燃料電池に組み込み1~2年運転した電極から採取した多孔質カーボン板を使用した。この材料は、新品に比べりん酸移動速度に差はないものの、りん酸移動が停止した後に残るりん酸の不均一の程度が新品に比べ大幅に小さい⁴⁾。この材料は、溝付で、触媒層は剥がし水洗いした状態のものである。この材料から、溝方向に長さ 500mm、幅 13mm の小片を切り取り供試品とした。この材料の気孔率は、50.4~59.0% (平均 55.0%) である。多孔質カーボン板の気孔率は、カーボン板に 2-プロパノール溶液をしみ込ませ、しみ込んだ液の体積とカーボン板体積の比から求めた。

<2.2> りん酸量の測定方法 使用したりん酸は、市販の 105wt% 濃度りん酸である。りん酸は吸湿しやすく、重量法でりん酸量を測定すると誤差を生じやすいため、水酸化ナトリウムを用いた中和滴定法でりん酸量を測定した。りん酸移動現象は、りん酸移動前とりん酸移動後のりん酸占有率の変化によって表現する。りん酸占有率とは、多孔質カーボン板の気孔容積に占めるりん酸容積の割合である。水分を含んだ実際のりん酸容積を用いてりん酸占有率を算出する。ただし、水分の影響を除きりん酸イオン量に着目する場合は 100wt% 濃度に換算したりん酸容積を用い、100% 濃度換算りん酸占有率という表現で、通常のリん酸占有率と区別する。

<2.3> 多孔質カーボン板への初期りん酸充填 温度差によるりん酸移動を調べる実験のため、温度差を与える前の初期状態として、りん酸占有率 40%、50%、又は 60% (いずれも 100% 濃度換算) の均一なりん酸占有率分布を有する試験片を準備することにした。図 1 に示すように、500mm の試験片に 10 等分の目盛線を入れ、各部分に同じ量の 105wt% 濃度りん酸をマイクロビペットで滴下する方法を用いた。滴下重量は、多孔質カーボン板全体を秤の上に載せ、重量変化で測定した。液滴の大きさの関係で、初期りん酸占有率は 40%、50%、60% より少しずれるが、実測した重量をベースに初期 100% 濃度換算りん酸占有率を算出している。滴下りん酸の濃度を 105wt% として、最初に多孔質カーボン板にのせた 100% 濃度換算りん酸の総量は温度差実験後の中和滴定で求めた 100% 濃度換算りん酸の総量はほぼ等しい。このことは、後章で詳しく説明する。

多孔質カーボン板上に滴下した後のりん酸は、周囲の湿度を吸収し、重量が増加する。りん酸充填の作業が終わり、温度差実験のため試験片を装置に組み込むまでの 30 分間に周囲湿度 32% のときはりん酸濃度 98wt% まで、周囲湿度 63% のときはりん酸濃度 93wt% まで低下した。しかし、この吸湿によって、りん酸イオンが増減するわけではないので、100% 濃度換算りん酸量の初期値はこの吸湿の影響を受けない。

図1 多孔質カーボン板へのりん酸充填

Fig.1 Acid impregnation to porous carbon plate

<2.4> 温度差によるりん酸移動実験方法 図 2 に温度差によるりん酸移動実験のための装置を示す。りん酸を充填した試験片は PTFE 板の上にのせて、ガラス管の中にいれ密閉する。PTFE は、りん酸をはじく性質があり試験片に付着したりん酸が PTFE 表面にしみだすことはなかった。

ガラス管の左半分を 180℃ 恒温槽中に、右半分をヒータで加熱し、右半分である低温部の多孔質カーボン板温度が、50℃、100℃、または 150℃ になるよう温度を設定した。実際のりん酸形燃料電池の温度は 180℃~200℃ 程度であり、セル内に低温部を設けるとしても、150℃ 以下になるとは考えにくい、現象をより鮮明にするために、温度差を大きくとって実験を行なった。

試験片をガラス管内にセットして、一定温度になるまで、約 30 分かかり、その後 72 時間一定温度に保つ。その後加熱をやめ、約 30 分でガラス管温度が 100℃ 程度に下がった時点で試験片を取り出し、りん酸移動状態を調べる試験に移る。当初、48 時間、72 時間、168 時間加熱保持で予備実験を行なったところ、72 時間 168 時間の結果に殆ど違いが見られなかったので、72 時間以内にりん酸移動が止まり安定な状態になると判断し、72 時間で実験を行なうこととした。なお、筆者らが、以前に行なった一定温度下での毛管力によるりん酸移動実験⁴⁾でも、試料長さ 300mm で 24 時間以内にりん酸移動が終了する結果であった。

図2 温度差によるりん酸移動実験装置

Fig.2 Test assembly for acid transfer due to temperature gradient

低温部温度 100℃及び 150℃の実験では、ガラス管右端の最低温度部に結露が見られたので、試料をガラス管から取り出した後、吸取り紙で水分を吸収し水の重量を測定した。低温部温度 50℃の実験では結露はなかった。

<2.5>りん酸移動後のりん酸量測定 ガラス管から取り出した試験片は直ちに 10 分割し、それぞれ秤量びんに入れ、重量を測定した後、中和滴定によって各片に含まれるりん酸量を測定する。その後、各片を水洗い、乾燥して重量を測定する。これらの値と多孔質カーボン板の気孔率を使って、各片の 100%濃度換算りん酸占有率とガラス管から取り出し直後の水を含む状態のりん酸占有率を求める。

3. 実験結果

<3.1>多孔質カーボン板内の温度分布とりん酸分布

図 3 は、初期りん酸占有率 59.7%の試験片で、低温部温度 50℃、すなわち高温部 180℃との温度差 130℃の条件で 72 時間保持した後、各部のりん酸量を中和滴定法で測定した結果を示している。図 4 は、初期りん酸占有率 58.9%の試験片で、低温部温度 100℃、すなわち高温部 180℃との温度差 80℃の条件で 72 時間保持した後、各部のりん酸量を中和滴定法で測定した結果である。両試験結果とも、高温に保持された部分のりん酸量が増加し、低温部に保持された部分のりん酸量が減少している。すなわち、温度差を与えるだけで、低温部のりん酸が高温部へ移動していることが明白である。初期りん酸占有率を 3 レベル、温度差を 3 レベル、同一条件で 2 回の計 18 回実験を行なっているが、すべて、図 3、図 4 のように低温部のりん酸が高温部へ移動する現象が見られた。

<3.2>温度差による多孔質カーボン板内のりん酸移動

図 3、図 4 で、高温部 5 点のデータから、高温部の 100%濃度換算りん酸占有率の平均値を、低温部 5 点のデータから、低温部の 100%濃度換算りん酸占有率の平均値を求める。

図 5、図 6、図 7 は、温度差 130℃、80℃、30℃におけるこれらの値を表示した図である。

図 3 多孔質カーボン板におけるりん酸分布

Fig.3 Phosphoric acid distribution in porous carbon plate

図 4 多孔質カーボン板におけるりん酸分布

Fig.4 Phosphoric acid distribution in porous carbon plate

図 5 りん酸移動図

Fig.5 Acid transfer map

図 5 を例に説明すると、図中の原点を通る 45°の直線は高温部と低温部の 100%濃度換算りん酸量が等しい場合であり、初期状態ではりん酸を均一に充填したので、ほぼこの直線上にデータがのっている。温度差を付け、72 時間保持すると、矢印で示すような点にデータが移動する。すなわち、低温部のりん酸が減り、高温部のりん酸が増えるので右下がりの矢印となる。行方不明のりん酸がなければ、この矢印は直線と直角になるはずである。この図から矢印の長さでりん酸移動の大きさが分かるだけでなく、直角かどうかで実験誤差の程度も分かる。

図 5 の中の多くの矢印が直線に直角方向に向いており、実験誤差が小さいことが分かる。直角から最もずれているのは、下から 3 番目のデータであり、これを直角にするには 8%程度のデータの補正が必要になる。他の 5 個のデータでは、行方不明のりん酸は 3%以下である。

図6 りん酸移動図

Fig.6 Acid transfer map

図7 りん酸移動図

Fig.7 Acid transfer map

図5、図6、図7を比較すると、温度差が大きいほどりん酸移動量が大きく、りん酸占有率が大きいほどりん酸移動量が大きいことが分かる。

図8 温度差によるりん酸移動

Fig.8 Acid transfer due to temperature gradient

図8は、18個のデータをすべてまとめ、初期りん酸占有率をパラメータとして、温度差とりん酸移動量の関係として表わした図である。初期りん酸占有率(100%濃度換算)約40%、50%、60%のデータを▲、■、◆で示しており、それぞれ折れ線で結んでいる。

<3.3>りん酸濃度分布 図9は、図3の実験で、実験直後の各小片に含まれる水を含みりん酸の重量を測定した結果を、中和滴定で求めた100%濃度換算りん酸量と比較して示し、この両者から算出した実験直後のりん酸濃度を示している。この図から、秤量法、すなわち水を含んだりん酸重量で見ても、高温部のりん酸重量が大きく、低温部のりん酸重量が小さくなっていることが分かる。ただし、中和滴定での差よりも、重量法の差が小さくなっている。りん酸濃度は、高温部が高く、低温部が低い結果である。

図9 りん酸濃度分布

Fig.9 Distribution of acid concentration

4. 考察

前章では、りん酸を均一に充填した多孔質カーボン板に温度差を与えとりん酸移動が起こり、りん酸分布に偏りが生じるという実験事実を報告した。実験した温度、時間の範囲で、りん酸が蒸気形で移動したとは考えられないので、液として移動したことは疑いもない。重力や静電気が影響する実験条件ではないので、液を動かす力は、毛管力と考えられる。毛管力には、毛管径、界面張力 $\gamma \cdot \cos \theta$ (γ はりん酸の表面張力、 θ はりん酸とカーボン材料の接触角)が関係する。多孔質カーボン板は、大小の気孔を含むので、りん酸占有率が小さいほどりん酸未充填の最小気孔径が小さくなり、毛管力によるりん酸吸引力が大きい。本章では、温度差によって、(1)りん酸占有率に差が発生し毛管力が変化したという説と(2)界面張力そのものが変化したという説の両面から考察を行う。

<4.1>温度差によるりん酸占有率変化が引き起こすりん酸移動 りん酸が蒸気として移動する量は無視できるレベルであるが、水蒸気の移動は無視できない。高温部で発生した水蒸気が低温部で凝縮することにより、高温部と低温部のりん酸濃度、りん酸体積が変化し、りん酸占有率に差が発生することが考えられる。りん酸占有率に差が発生す

れば、数時間～十数時間以内にりん酸移動が起こることは、既に報告⁴⁾済みである。本節では、高温部で発生した水蒸気が低温部で凝集し、その結果起こるりん酸占有率の差を補うように、低温部から高温部にりん酸移動が起こると考え、りん酸移動量を計算し、実験結果との対比を行なう。

水蒸気圧は、高温部も低温部も同じと考えられる。水蒸気圧をある値 $P(\text{ata})$ に仮定し、各部の温度 $T_i(^{\circ}\text{C})$ を与えれば、各部のりん酸濃度 $C_{pi}(\%)$ を求めることが出来る。りん酸濃度と温度が決まれば、各部のりん酸密度 $\rho_i(\text{g}/\text{cm}^3)$ を求めることが出来る。

最初に充填した各場所の 100%濃度換算りん酸量 $W_{inc}(\text{g})$ は既知である。りん酸が移動しても W_{inc} の合計は不変であるから、このりん酸を各部のりん酸濃度に応じて分配する。分配の方法は、各部のりん酸体積 V_p が同じになるようにする。すなわち、りん酸移動によりりん酸占有率は場所によらず一定になると仮定する。各部のりん酸体積とりん酸濃度から各部の 100%濃度換算りん酸量 $W_{pi}(\text{g})$ と水分量 $W_i(\text{g})$ を求めることが出来る。各部の水分量を合計した量は、最初にこの密閉系に入れた水の量 $W(\text{g})$ に等しくならなければならない。 W は最初に密閉系にセットしたときのりん酸濃度から算出できる値である。もし、各部の水分量 W_i を合計した値が最初に入れた水分量 W より小さければ、両者が同じになるよう水蒸気圧 P を大きくする。このように、水蒸気圧 P は、密閉した系の中での水分保存則により求めることが出来る。

以上の考え方を数式で表現し、数値を当てはめてみると次のようになる。

りん酸濃度 $C_{pi}(\%)$ 、水蒸気圧 $P(\text{ata})$ 、温度 $T_i(^{\circ}\text{C})$ の関係は、化学便覧⁵⁾に次のように記載されている。

$$C_{pi} = 1.38 \times (\sqrt{0.268 \times ((T_i + 273) \times (8.61 - \log(760 \times P))) - 2450} + 60)$$

$$\text{ただし } 83 < C_{pi} < 124 \quad (1)$$

りん酸濃度 C_{pi} が 83 以下の場合、真値からやや外れると思われるが、(1)式を外挿した値を用いた。

りん酸濃度 C_{pi} と温度 T_i と密度 $\rho_i(\text{g}/\text{cm}^3)$ の関係は、次式で与えられる。

$$\rho_i = 1.88 + 0.011 \times (C_{pi} - 100) - 0.00076 \times T_i \quad (2)$$

この式は、筆者らが秤量びんを用いて測定した結果を数式化したものである。化学便覧⁵⁾に出ている特定条件のデータと比較して 2%程度の誤差範囲で一致している。

各セクションの 100%濃度換算の初期りん酸量 $W_{inc}(\text{g})$ は、場所によらず一定である。りん酸占有率が場所によらず一定になるように、りん酸移動が起こるとすれば、各セクションのりん酸体積 $V_p(\text{cm}^3)$ は、場所によらず一定で、

$$V_p = \frac{W_{inc} \times N \times 100}{\sum_{i=1}^N (C_{pi} \times \rho_i)} \quad (3)$$

となる。 N は、セクション数である。

りん酸移動後の各セクションの 100%濃度換算りん酸量 $W_{pi}(\text{g})$ 及び水分量 $W_{si}(\text{g})$ は、次式で与えられる。

$$W_{pi} = V_p \times \rho_i \times \frac{C_{pi}}{100} \quad (4)$$

$$W_{si} = W_{pi} \times \frac{100 - C_{pi}}{C_{pi}} \quad (5)$$

系全体に最初に投入した水分量の合計を $W_t(\text{g})$ とすれば、各セクションに含まれる水分量との差 $\Delta W(\text{g})$ は 0 でなければならない。

$$\Delta W = W_t - \sum_{i=1}^N W_{si} \quad (6)$$

$\Delta W = 0$ になるよう繰り返し計算によって、水蒸気圧 P を決めればよい。 P が決まれば、式(1)～(4)によって各セクションの 100%濃度換算りん酸量を求めることが出来る。

105%濃度のりん酸を用いたが、試料をガラス管にセットするときには、りん酸濃度は 90%に低下していると考え、数値計算を行なった結果を図 10 に示す。100%濃度換算の初期りん酸量 0.37g/セクション、初期りん酸濃度 90%とした計算値である。

図 10 温度差によるりん酸移動 (計算値)

Fig.10 Phosphoric acid transfer due to temperature gradient (Calculated)

W_t を変えて計算すると、系全体に投入された水分量が少ないほどりん酸移動量が少なくなる傾向があった。ガラス管の最低温部に結露があると、その水分量だけ少ない水分量が投入されたと考えるか、または、結露温度で決まる水蒸気圧 P を用いて計算するかとの二つの補正方法がある。ガラス管内壁の最低温部が 50℃で管内はこの水蒸気圧に保たれるとして計算を行なうと、りん酸占有率 60%の場合、温度差 30℃、80℃、130℃のときのりん酸移動量は、0.04g、0.17g、0.34g となり、図 10 の値よりかなり小さな計算値が得られた。りん酸占有率が 50%、40%の場合のりん酸移動量は、それぞれ 60%の場合の 50/60、40/60 倍である。実測

値は結露ゼロとした図 10 の値より小さく、50℃飽和水蒸気圧になるとした上記計算値より大きい。

このように、水分量はりん酸移動量に少なからず影響を及ぼすが、水分以外の誤差因子も多いので、ここでは結露水の補正なしの計算結果を示した。

図 10 は図 8 と比較すると、数値的には大きな違いがあるが、次の理由から、温度差によってりん酸移動が生じる原因を定性的に説明するには十分な図と考えている。

(I) 温度差によりりん酸濃度差が発生することは自明であり、実験結果 (図 9) でもそれが示されている。

(II) りん酸占有率に差があれば、数時間～数十時間以内にりん酸移動が起こり、均等化に向かうことは検証済み⁵⁾である。

(III) 図 10 は、温度差の増大、りん酸占有率の増大と共にりん酸移動量が増大しており、その傾向は図 8 に似ている。また、りん酸移動量の絶対値も数十%の実験誤差を考えるとそれほどおかしい値ではない。

一方、図 10 と図 8 が一致しない理由として次のことが考えられる。

- A) 温度、濃度の異なるりん酸の界面張力は本来同じではない。これに関しては、次節で議論する。
- B) りん酸占有率差が小さい場合は、差が小さいこと以上にりん酸は移動しにくい。数%のりん酸占有率差を残した状態でりん酸移動は止まる⁴⁾。図 8 の一番下の線の温度差 80℃の値が異常に低いのは、このせいであろう。
- C) 温度を下げ試料を切断するまでの間にもりん酸移動がある。
- D) 試料にりん酸を載せてからガラス管にセットするまでの吸湿量のばらつき、結露水の影響がある。
- E) 試料に階段状温度分布があるとして計算したが、実験では高温部と低温部の温度変化はなだらかなのである。

<4.2> 界面張力に及ぼす温度とりん酸濃度差の影響 ここでは、毛管径、りん酸占有率は同じとして、温度とりん酸濃度差のみの影響について考察する。液体の表面張力は一般に温度と共に低下する。熱運動によって分子間力が弱められるからである。りん酸は水分が減ると縮合してポリりん酸を形成する性質があり、高濃度になるとりん酸は分子間力が増し、表面張力が増大するものと考えられるが、りん酸濃度と表面張力に関する報告は見当たらない。

多孔質カーボン板中のりん酸の毛管力を直接測定することは難しく、筆者らはいくつかの方法を試みたが成功していない。多孔質カーボン板のりん酸吸い上げ高さの測定では、吸い上げ高さが試料長 50cm 以上となり、平衡値を求めることができなかった。

そこで、実物の多孔質カーボン板ではないという欠点があるが、ガラス毛細管を使って、およその傾向を調べる実験を試みた。図 11 は、内径 0.8mm のガラス毛細管を使い、りん酸の吸い上げ高さを測定し、ガラスとりん酸の界面に働く界面張力 $\gamma \cdot \cos \theta$ (γ はりん酸の表面張力、 θ はりん酸とガラスの接触角) を測定した結果である。

りん酸とガラス、りん酸と多孔質カーボン板の接触角は、これらの材料をりん酸に浸したとき材料に接する液面の角度を計測して求める。多孔質カーボン板は、場所による角度のばらつきが大きかった。しかし両材料共、 $\theta < 45^\circ$ なので、 $1 > \cos \theta > 0.71$ となり、図 11 は 30% 程度の誤差は含むものの、多孔質カーボン板とりん酸の界面に働く界面張力 $\gamma \cdot \cos \theta$ の温度、りん酸濃度依存性の傾向を概略示すものと考えてよいだろう。

図 11 は予想された通り、温度増加と共に界面張力が低下しりん酸濃度増加と共に界面張力が増加する傾向が見られる。前節で述べた高温部と低温部の平衡条件で言えば、温度 180℃、濃度 105% のりん酸と温度 90℃、濃度 95% のりん酸が平衡する。両条件の界面張力を比較すると、温度を 180℃から 90℃に下げたことで、13.5 dyne/cm 増加し、濃度を 105% から 95% に下げたことで、9.5 dyne/cm ほど減少し、差し引き 4 dyne/cm しか変化がない。温度とりん酸濃度の効果が相殺され、低温部の界面張力がごくわずかに大きいという結果である。

以上の検討結果から、温度差によるりん酸移動を引き起こす力は、毛管力ではあるが、界面張力 $\gamma \cdot \cos \theta$ の温度依存性あるいは界面張力 $\gamma \cdot \cos \theta$ のりん酸濃度依存性がりん酸移動の主要原因とは考えにくい。

図 11 りん酸の界面張力に及ぼす温度とリン酸濃度の影響
Fig.11 Effect of temperature and phosphoric acid concentration on interfacial tension of phosphoric acid

5. むすび

りん酸形燃料電池用の多孔質カーボン板にりん酸を充填し、温度差を与えとりん酸移動が起こる現象を発見した。

長さ 500mm の試料の半分を 180℃、残り半分を 150℃、100℃、50℃とし、密閉条件で 72 時間保持すると高温側にりん酸が移動した。りん酸占有率約 40%、50%、60% で試験したところ、りん酸占有率が大きく、温度差が大きいほどりん酸移動が大きい結果であった。

りん酸移動の原因は、高温部で蒸発した水分が低温部で凝縮し、高温部のりん酸体積が減少、低温部のりん酸体積

が増加するので、低温部のりん酸が毛管力によって高温部へ移動することが主因と考えられる。この考え方に基づく理論式を導出し計算を行なうと、定性的には実測値の傾向を良く説明できる結果が得られた。今後は実験精度を上げ、この理論が定量的にどこまで有効かを検証していく予定である。

りん酸形燃料電池では、種々の運転条件でセル内温度分布が発生するので、本報の知見は重要である。本論文がりん酸形燃料電池におけるりん酸保持技術に役立てば幸いである。

(平成 13 年 5 月 29 日受付、平成 13 年 7 月 24 日再受付)

文献

- (1)電気学会燃料電池運転性調査専門委員会編「燃料電池発電」、コロナ社 (1994)
- (2)吉岡、光田、堀内、松本 「りん酸型燃料電池における蒸発りん酸のセル内凝縮」DENKI KAGAKU、66 巻、1 号、pp.41-47 (1998)
- (3)吉岡、光田、堀内、松本 「りん酸型燃料電池におけるりん酸の蒸発メカニズム」DENKI KAGAKU、65 巻、4 号、pp.314-319 (1997)
- (4)堤、小又、矢田部、小川、堀田 「毛管力による多孔質カーボン板中のりん酸移動」電学論B、120 巻B、4 号、pp.596-602 (2000)
- (5)日本化学会編 化学便覧 応用化学編 I プロセス編 pp.169 丸善 (1986)

堤 泰行

(正員) 昭和 13 年 1 月 18 日生。35 年 3 月九州大学工学部電気工学科卒業。同年 4 月(株)日立製作所入社。平成元年 3 月退社。同年 4 月茨城大学工業短期大学部、2 年 10 月同工学部教授。主として高電圧、電力機器の絶縁、燃料電池の研究に従事。

小又基彰

(非会員) 昭和 12 年 11 月 2 日生。31 年 3 月日立工業高校工業化学科卒業。34 年 4 月茨城大学工学部勤務。47 年 6 月同大学工業短期大学部、平成 2 年同大学工学部講師。主として、高分子反応機構、物性に関する研究に従事。

三村竜二

(学生員) 昭和 51 年 12 月 8 日生。平成 10 年 3 月福島工業高等専門学校卒業。同年 4 月茨城大学工学部システム工学科編入学、平成 12 年 3 月卒業。同年 4 月同大学理工学研究科システム工学専攻入学。

小川 賢

(正員) 昭和 24 年 3 月 9 日生。47 年 3 月大阪府立大学機械工学科卒業。同年 4 月関西電力(株)入社。昭和 57 年迄火力発電関係に従事。昭和 57 年より総合技術研究所で 5MW りん酸形燃料電池開発研究等のりん酸分散配置型の開発研究に従事。