

燃料電池オフガス中水素のリサイクルシステムの研究

村 橋 俊 明*・奥 谷 圭 丞**

Study of Recycle system of Hydrogen separated from Fuel cell off-gas

Keisuke Okuya and Toshiaki Murahashi

Polymer Electrolyte Fuel Cell(PEFC) attracts much attention because of its potentials for fuel cell electric vehicles(FCEVs) and stationary power generation applications. Hydrogen which is included in off-gas from a fuel cell is usually recycled to a reformer. However, if hydrogen is separated with high purity to use as fuel for PEFC, it brings about two major benefits of quick start-up and improvement of system efficiency. New improved structure of a cell was developed and it showed very low internal resistance. The cell was able to separate hydrogen with low DC input power. Hydrogen separated was fed to metal hydrates as much as 22l for 120 minutes. Electric power consumed for absorption of hydrogen is 5-6% of total electric power generated by PEFC

1. はじめに

最近、固体高分子形燃料電池（PEFC）を用いた電気自動車や家庭用の発電装置が各所で極めて活発に研究開発が行われている。固体高分子形燃料電池発電システムでは、燃料の水素はメタノール、もしくは天然ガスなどを燃料として触媒を用いた改質反応によって得るが、改質器は起動に際して反応温度（800℃前後）まで昇温などの時間がかかるという問題を抱えている。そこで、電池反応を終えたアノード側排出ガス中の未反応の水素を分離し、この水素を貯蔵しておいて、次の起動時に改質器が反応温度まで昇温して改質ガスを供給できるようになるまでの間（およそ30分間）、貯めておいた水素を使えば速やかな起動ができることが期待される。この考えに沿って、水素を高純度にまた高効率に分離できないかと考え、電気化学的な方法による水素の分離について検討した。さらに分離や吸蔵において水素分圧などのパラメータによってどのように消費電力が違ってくるかを検討した。図1に考えている燃料電池発電システムのシステム図を示す。

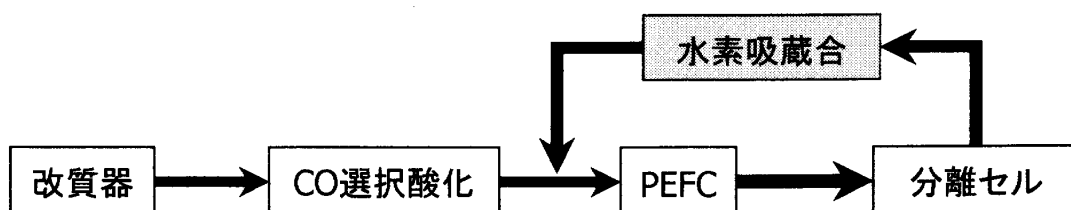


図1 固体高分子形燃料電池の発電システム

2. 水素分離・圧縮の背景

2. 1 電気化学的水素の分離の原理

電気化学的水素の分離は、水素が酸化還元反応に極めて高い可逆性を持つことに注目する。水素の酸化還元反応は、イオン交換電流密度の大きさに表されるように極めて過電圧が小さく容易に起こる。従って、アノード側に水素を含む混合ガスを供給し、そこに直流電圧をかけることによって式(2-1)に示すように、水素は酸化されて水素イオン(プロトン)と電子に分かれ、水素イオンはイオン交換膜を通りカソード側へ移動する。カソード側に達した水素イオンは式(2-2)に示すように、電子を受け取り還元されて水素に戻る。その全体の流れを図2に示す。

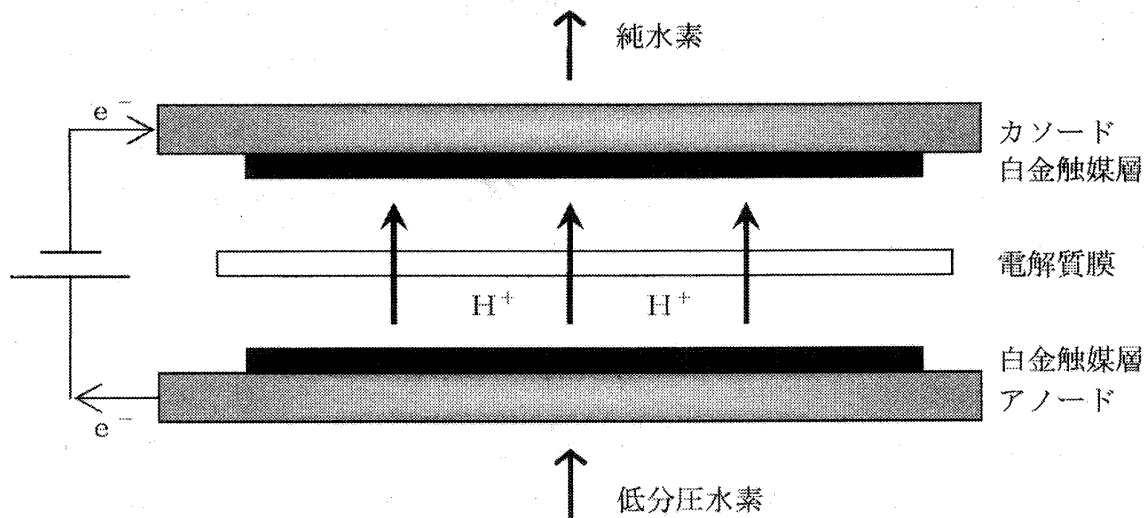
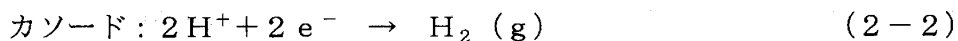
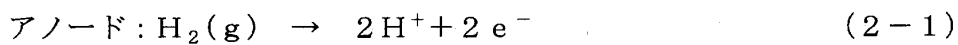


図2 水素の電気化学的分離の原理

また、この反応に要する電圧は式(2-3)のように示される。

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_c}{P_a} + I \cdot R + \eta \quad (2-3)$$

ここに、 P_c 、 P_a はそれぞれカソードとアノードにおける水素分圧を、 I は電流、 R は内部抵抗、 η は反応分極を表す。第1項はアノード、カソードに反応ガス(水素)の圧力差がある場合に生じる熱力学的ポテンシャルでネルンスト電圧とも呼ぶ。第2項は内部抵抗によって生じる分極で、その内部抵抗は膜のイオン伝導抵抗が中心で、その他に材料間の接触抵抗、構成材料の抵抗などが含まれる。第3項は水素の酸化・還元反応に伴う反応分極を表す。

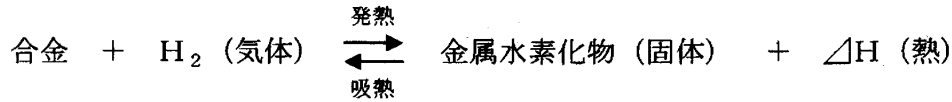
2. 2 プロトン導電膜の性質

ナフィオン膜は含水状態で良好なイオン導電性を示す。加湿が十分でないと、膜が十分に潤わずイオン導電性が低くなり内部抵抗が高くなる。膜は接するガス中の水蒸気圧が飽和水蒸気圧付近で含水率が最大となり、膜抵抗は低い値を示す。

3. 水素吸蔵合金

3. 1 水素吸蔵の原理

水素吸蔵合金とは常温付近で気体水素を吸収し、加熱することによって放出する性質をもつ金属のことである。また、その反応は下記のようになる。



水素を吸収する金属と活性化する金属との組合せからなり、水素分子は活性化され原子状となって金属格子の隙間に捉えられている。通常気体の水素は水素原子2個で構成され、水素分子の状態である。この水素ガスが金属または合金の表面に接触すると、2個の水素原子に分かれ金属の結晶体の間に侵入していく。侵入した水素原子の量が多くなると原子状水素はそれぞれ結晶格子内にて安定する。

3. 2 合金の種類と特徴

現在までに開発された水素吸蔵合金は100種類を超え、特徴も様々である。表1に代表的な水素吸蔵合金を示す。また、今回の実験に使用した合金は表中の希土類系のLaNiAlにあたる。この合金は初期段階から水素化反応が容易で、優れた水素の吸蔵・放出特性を持つ。ランタンは水素吸蔵能力が極めて高い元素ではあるが、高価なため工業的に大量生産するのは問題がある。

	金属水素化物	水素含有量 (体積%)	解離圧 (MPa)	生成熱 (kJ/mol H ₂)
希土類系	LaNi ₅ H _{6.0}	1.4	0.4 (50℃)	-30.1
	LaNi _{4.6} Al _{0.4} H _{5.5}	1.3	0.2 (80℃)	-38.1
TiFe系	TiFeH _{1.9}	1.8	1.0 (50℃)	-23.0
	TiFe _{0.85} Mn _{0.15} H _{1.9}	1.8	0.5 (40℃)	—
MgNi系	Mg ₂ NiH _{4.0}	3.6	0.1 (250℃)	-64.4
TiMn系	TiMn _{1.5} H _{2.47}	1.8	0.6 (20℃)	-28.5

表1 代表的な水素吸蔵合金の比較

3. 3 その他の貯蔵方法

水素は圧縮ガスと極低温液体の状態で広く貯蔵・輸送されている。しかし耐圧または断熱を施した専用の容器や設備を必要とし、経費も高い。そのため、大量消費工場などでは使用量にあわせて水素が製造されており、水素の貯蔵と輸送はこれまでは比較的小規模の外販やロケット燃料などの特殊な用途が主体になっている。また、純水素の貯蔵方法として水素吸蔵合金タンクの他に、高圧水素ガスタンク、液体水素ガスタンクなどがある。自動車用の貯蔵方法とし

では今のところ、高压ボンベ、吸蔵合金、カーボンナノチューブなどが候補として挙げられが、現在は数百気圧の高压容器が有力になっている。図3に純水素貯蔵法別エネルギー密度の比較を示す。

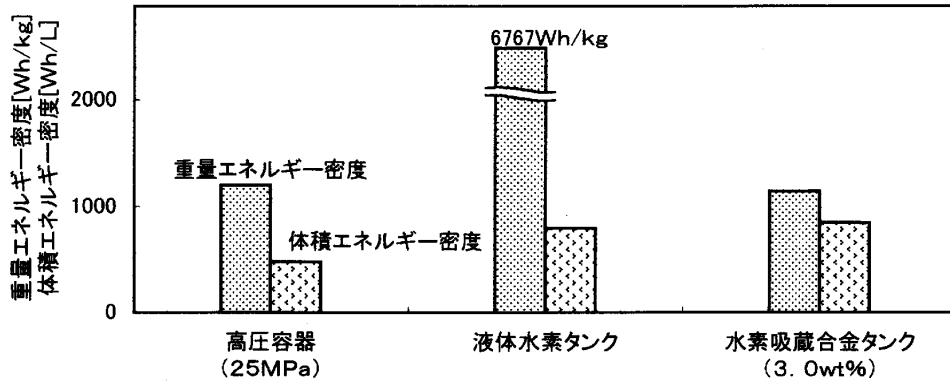


図3 水素貯蔵方法別エネルギー密度の比較

4. 実験装置

前述のとおり分離に要する電圧はネルンスト電圧、抵抗分極、反応分極からなる。前年まで使用していた従来セルでは、抵抗分極が最も大きかった。この抵抗分極の低減が消費電力の低減に極めて重要であると考え、セル構造を変えた。即ち、これまでのセルは耐圧を考慮したもので構造的に剛直な構造で内部抵抗の高いものになっていた。今回は吸蔵時の平衡圧力が+0.1MPa～0.2MPa程であることが判明したので、固体高分子形燃料電池のシール構造を改良した分離セルを用いた。抵抗分極は従来の1/6に低減した(図4、図5参照)。MH(水素吸蔵合金)としてはLaNiAl系を用い、吸蔵合金装置は最大水素移動量22NLのMH容器を用意した。また、3.1で前述のとおり水素の吸蔵・放出には発熱・吸熱が伴うため、MH容器を水槽に浸漬して水槽の温度(20～60℃)を変えることによってMH容器の吸蔵/放出の温度管理をおこなった。測定はセル電圧、内部抵抗、電流、カソード圧力などをA/D変換カード(キーエンスNR-250)にて読み取り、レコーダソフト(WAVE THERMO)にて記録したものをコンピュータに取り込み、データ処理を行った。

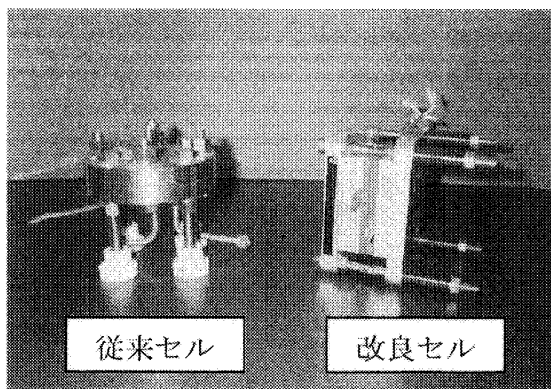


図4 分離セル

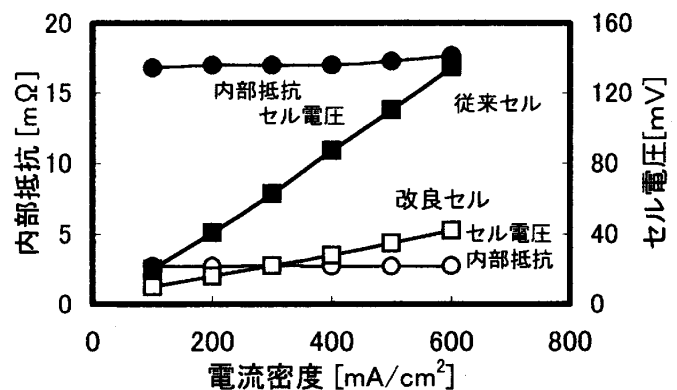


図5 内部抵抗の比較

5. 実験結果

5. 1 分離特性

(1) 基本特性

アノードの水素利用率を70%とした場合、アノード排出ガス中水素の組成比は約25%と考えられるので実験は水素分圧1.0（水素100%）と水素分圧0.2（水素20%、窒素80%）の混合ガスについてそれぞれを分離セルに投入した場合のセル電圧—電流特性を調べた（図6（a），（b））。セル温度および加湿温度はいずれも70℃である。図6中の V_{cell} 、 V_{IR} 、 V_{NR} 、 V_{η} はそれぞれセル電圧、分離セルの内部抵抗による抵抗分極、アノードとカソードの水素分圧の差によるネルンスト電圧、水素の酸化還元反応に要する反応分極を示す。

モル%	改質器からの供給ガス	アノード排出ガス
H ₂	52.9	25.2
CO	0.5	0.8
CO ₂	13.1	20.8
CH ₄	2.4	3.8
N ₂	0.8	1.3
H ₂ O	30.4	48.2
Total	100.0	100.0

表2 典型的な改質器からのガス組成（Fuel Cell handbook より）

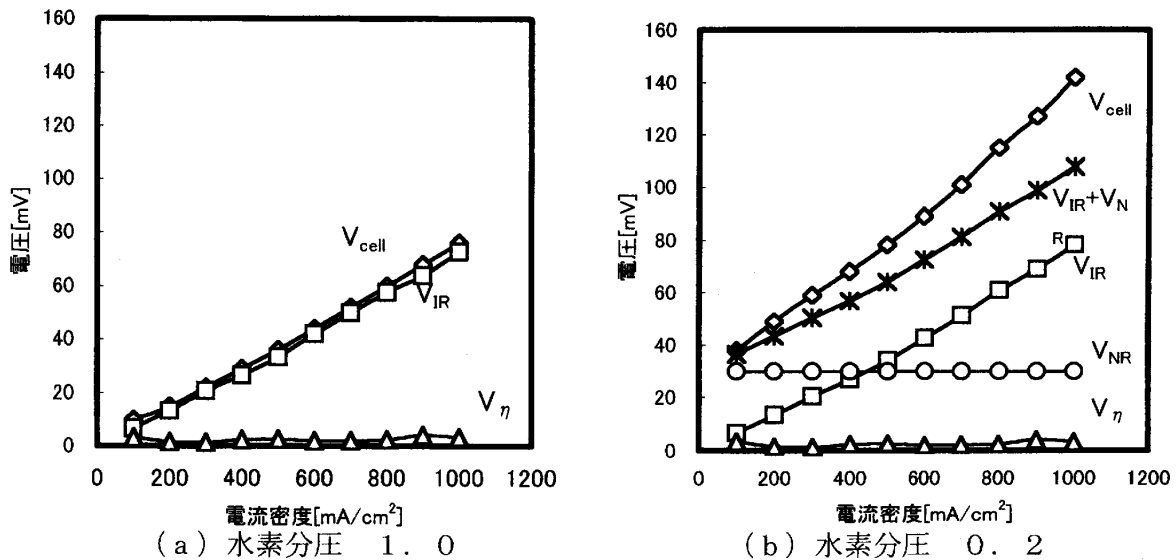


図6 電流—電圧特性

図6から、分離セルの内部抵抗は水素分圧に依存しないため、分圧が変わっても抵抗分極はほぼ同じ値を示している。分圧の低下によるセル電圧の上昇分の95%以上（1 A/cm²における差66 mV中）は、 V_{NR} および V_{η} によるものだということがわかる。

(2) 電流変換効率

カソードで得られる水素の量は印加した直流電流からファラデーの法則に従う。実際に得られた水素発生量と流した電流から理論的に求められる水素流量を比較し、電流変換効率として図7に示す。効率はどの電流密度においてもほぼ99%以上の効率を示したが、若干、低電流密度側で効率が低いことが分かった。電流変換効率がほぼ100%であることはガスリークがほとんど無いことを示している。

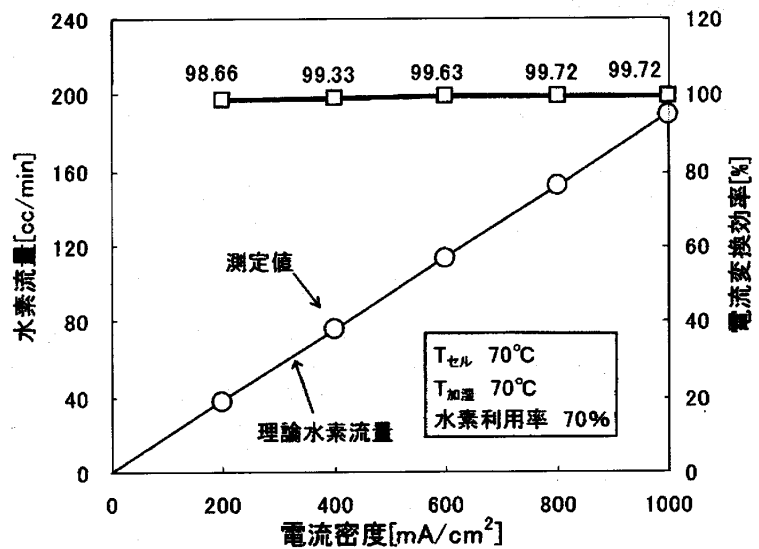
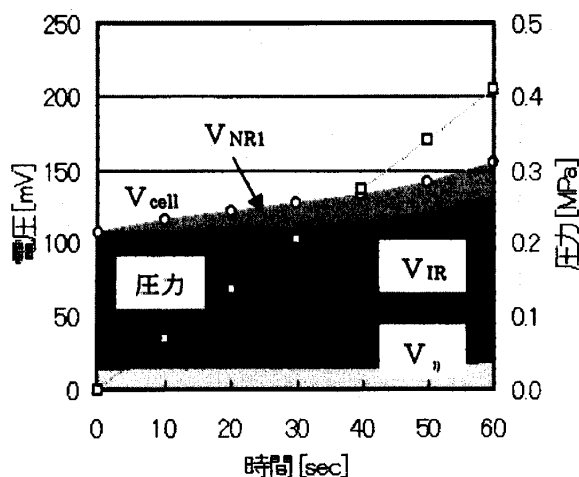


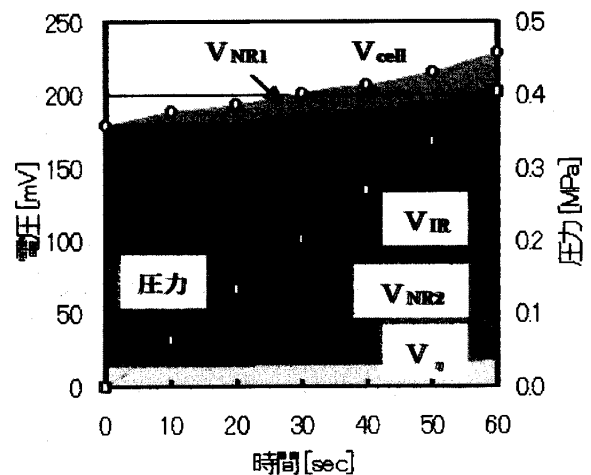
図7 電流変換効率

5. 2 圧縮特性

分離セルに直流電圧を印加することによってアノードからカソードに水素が押し込まれるので、カソード側の出口を絞り込むことによって水素を圧縮することが可能である。電流密度1 A/cm²、水素分圧1.0と0.2でカソード側に分離した水素の圧縮を行った際のグラフを図8 (a) (b) に示す。60秒間で0.40 MPaの圧縮を確認した。



(a) 水素分圧1.0



(b) 水素分圧0.2

図8 圧縮特性

ここで V_{cell} (全体), V_{NR1} , V_{NR2} , V_{IR} , V_{η} はそれぞれセル電圧, カソード側圧縮によりアノード側との圧力差によるネルンスト電圧, アノード側低分圧のためカソードとの分圧差によるネルンスト電圧, 抵抗分極, 反応分極を表わす。

5. 3 吸蔵特性

吸蔵容量 2.2 NL の水素吸蔵合金に, 供給水素分圧 0.2 (水素 20%, 窒素 80%), セル温度 70℃, 加湿温度 70℃, 電流密度 1 A/cm², 水素利用率 70% の条件にて実際に分離セルで分離した水素を, 20℃ と 30℃

(吸蔵合金温度) に設定をして吸蔵実験を行った。それぞれを図 9 (a) (b) に示す。水素を吸蔵する際の流量は約 172 cc/min, どちらも 120 分間で約 20 l の吸蔵を確認した。平衡圧力が終盤に近づき圧力の上昇幅が大きくなってくると, 吸蔵される水素量が少なくなる。この二つのグラフの違いところは吸蔵する温度が違うため, 吸蔵する際の平衡圧力が違う点である。

水素吸蔵合金が水素を吸蔵する際の平衡圧力は, 合金の種類によってももちろん異なるが, 同じ合金であっても温度によって異なる。さらに, 平衡圧力は 0.2 MPa 以下であるので分離セルのカソード側の圧力が小さくてよく, 従って, ネルンスト電圧も小さくてすむ。

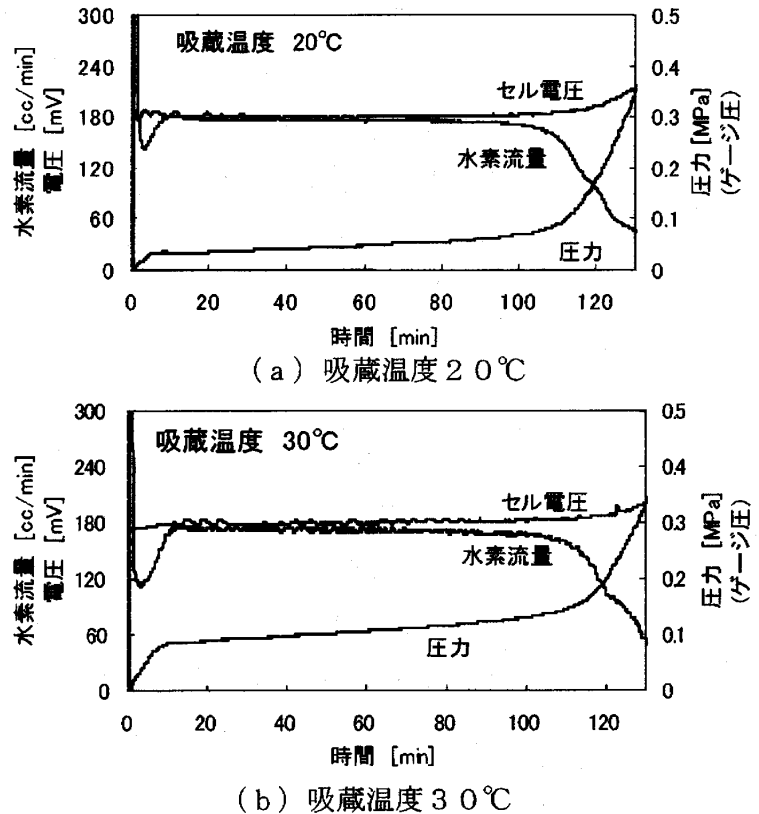


図 9 吸蔵特性

6. 消費電力の考察

6. 1 消費電力

図 6 から明らかなように水素分圧の減少によってセル電圧が上昇する。そこで水素分圧によって分離セルの消費電力がどのように変化するか調べた。水素分圧による消費電力を比較したものを表 3 に示す。また, 燃料電池発電システムとして, 動作電圧 0.7 V, 電流密度 300 mA/cm², 1 枚の電極面積 200 cm² の 500 W スタックを想定し, 改質器からのガス組成が, 水素 53%, その他成分 47% のガスを供給した場合, 排出ガスの残水素の割合は約 25% と算出できる。また, 改質器からのガス組成表を表 2 に示す。

6. 2 消費電力低減の検討

分離セルの消費電力の値はセル電圧に依存している。このセル電圧の成分は, 図 6 (b) からわかるように V_{IR} (内部抵抗による分圧) が全体のセル電圧の約半分を占めている。つま

り、内部抵抗をより小さくすることで、結果的に消費電力を小さく抑えることができると考えられる。内部抵抗を低く抑える方法としては、

- ① セルの有効面積を大きくする。
- ② 電極素材の改善
- ③ イオン交換膜の厚みを薄くする
- ④ セパレータの改良

などがあげられる。ただし①については、たとえセルの有効面積を増やしたとしても、電流密度が同じでは、分離できる水素の量は増えるが電流も大きくなるため、内部抵抗が減った分を相殺してしまう。ある一定量の水素を分離することを考えた場合には、消費電力の減少につながると思われる。また、③については、MEAなどはすでに数十 μm と薄く、さらに薄くすることは耐圧の面で限界がある。

		水素分圧				
		1.0	0.8	0.6	0.4	0.2
①	吸蔵 時間t [min]	118.8	122.0	122.0	120.3	121.0
	吸蔵量V [ℓ]	20	20	20	20	20
	消費電力P [Wh]	5.45	6.07	6.62	7.06	9.04
②	発電 $0.7\text{V} \times 72.9\text{A} \times t$ [Wh]	101.04	103.76	103.76	102.32	102.91
③	吸蔵合金からの水素による発電 $0.7\text{V} \times 72.9\text{A} \times \text{吸蔵量V} / 0.568$ [Wh]	29.95	29.95	29.95	29.95	29.95
④	消費電力率 $\frac{\text{①}}{\text{②}+\text{③}} \times 100$ [%]	4.16	4.54	4.95	5.34	6.80

表3 消費電力の比較

7. 今後の展望とまとめ

PEFC→分離セル→吸蔵合金のシステムで、吸蔵合金に貯めておいた純水素から起動に要すると考えられる30分間の発電が可能であることがわかった。研究の現段階ではセル電圧の反応分極について、分離セルに投入する水素の分圧によって反応分極が異なるがネルンスト電圧だけでは説明しきれない点が残されている。現在実験にはLaNiAl系の吸蔵合金を使用しており、吸蔵する際には0.1MPa（大気圧）以上の圧力をかけているが、0.1MPa以下の圧力で吸蔵できる合金も存在する。この場合、分離セルのカソード側で水素を圧縮する必要が無くなり、分離のみを行えばよくなる。

参考文献

- 1) 村橋俊明：「水素の電気化学的分離」，福井工業大学研究紀要 第31号，p23-30
- 2) J.H.Hirschenhofer, D.B.Stauffer, R.R.Engleman, M.G.Klett: "Fuel Cell Handbook", B/T BOOKS
- 3) 大角泰章：「水素吸蔵合金の話」，アグネ叢書1

(平成14年12月13日受理)