

固体高分子除湿セルの特性と空調への応用

学生員 客野 貴広* 学生員 服部 紀公士*
非会員 池田 孝伸* 正員 荒木 拓人*
正員 恩田 和夫*

Dehumidifying characteristics of polymer electrolyte dehumidifying cell and its application to air conditioner

Takahiro Kyakuno*, student member, Kikuo Hattori*, student member, Takanobu Ikeda*, Non-member, Takuto Araki*, member, Kazuo Onda*, member

Lots of the chlorofluorocarbon (CFC) has been released to atmosphere, resulting that the ozone layer in the stratosphere has been destroyed by the released CFC. Therefore, air conditioners without using CFC have been required to be developed. One of the candidates for such air conditioners is a combined conditioner of the dehumidifying cell by the proton exchange membrane (PEM) and the air cooler by water evaporation. But, we need to understand the operating principle of the dehumidifying cell because the performance of existing dehumidifying cells are not cleared. In this study, first we measured the transmissibility and the electro-osmotic coefficient n_d of water vapor through the membrane electrode assembly, the water vapor diffusivity through the diffusion electrode, and the mass transfer coefficient between the flow in channel and the diffusion electrode, as important factors to determine the dehumidifying performance. These factors were adopted in our analysis of the dehumidifying cell performance, where the conservation equations of mass and energy with an equivalent electric circuit of the cell are solved simultaneously. Calculated results can describe well the experimental dehumidifying performance. By using this simulation code we predicted the coefficient of performance (COP) of our novel air conditioner. Calculated COP's for test cell are as small as 0.10 or 0.21, but could be 4 when we can get the PEM with high n_d of 5.

キーワード：除湿セル，空調装置，固体高分子膜，電気浸透係数，成績係数

Keywords : Dehumidifying cell, Air conditioner, Proton exchange membrane, Electro-osmotic coefficient, Coefficient of performance

1. まえがき

現在普及しているフロンガスを冷媒とする空調装置は生活の向上に大きく貢献してきた。しかし、使用量の増大に伴うフロンの大気放出が成層圏のオゾン層を破壊してきた。近年では環境問題への関心も高まり、オゾン層破壊を軽減する代替フロンガスが普及している。しかし代替フロンでもオゾン層破壊が完全に防止される訳ではなく、フロンは地球温暖化ガスにもなるので、フロンを使わない空調装置の開発が注目されている。その一つの候補として、固

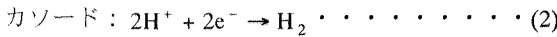
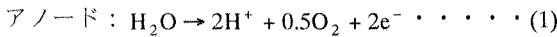
体高分子膜を使い、室内の湿分を水蒸気電解セルで電気分解し、更に電気浸透させながら室外へ放出する除湿器^{(1),(2)}の応用が考えられる。この除湿器は乾燥容器用として一部で市販されている。我々は固体高分子膜(PEM)による水蒸気の電解と電気浸透を利用したこの除湿セルと水蒸発による吸熱を併用した新しい空調法を提案した^{(3),(4)}。しかし、既存の除湿セルはその動作が良く理解されていないため、その動作を実験的解析的に理解する必要がある。そこで本研究では、除湿セルの特性を決める膜電極接合体(MEA)の水蒸気透過係数や電気浸透係数、拡散電極の水蒸気拡散係数、供給流量の変化に伴う流路と拡散電極間の物質伝達率をまず実測した。次にこれらの物性値などを使い、セル流路に沿うガス流れ方向と膜に垂直な方向の二次元解析モデルを除

* 豊橋技術科学大学
〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1
Toyohashi University of Technology
1-1, Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580

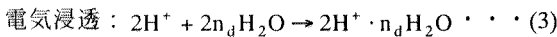
湿セルに対して構築し、物質とエネルギーの保存則と等価電気回路を連立させ、除湿セルの実験結果を解析した。更にこの解析コードを用いて、除湿セルと水蒸発による吸熱を併用した空調法の成績係数(COP)を算出し、フロン冷媒による市販空調機の性能と比較した。

2. 固体高分子除湿セルと空調への応用

(2.1) 除湿セルの動作原理 除湿セルの概念図を図1に示す。水蒸気は次の電極反応で電気分解される。

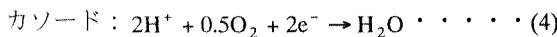


湿り空気中の水蒸気 1mol は 2mol のプロトン(H⁺)と 0.5mol の O₂ に分解され、H⁺は MEA を通り、カソードへ移動する。カソードに N₂ を供給した場合(水蒸気電解方式)、H⁺は電子を受け取って H₂ となる。H⁺が MEA を移動する際に、固体高分子膜(PEM)では 1mol の H⁺ に n_d mol (電気浸透係数)の水が付随する(電気浸透現象)。



つまり、アノードでは 2n_d+1[mol]の水が除湿されることになる。しかしカソードの水蒸気濃度がアノードより高くなると、濃度勾配によりカソードからアノードへ水蒸気は逆拡散する。このため除湿性能は逆拡散水と電気浸透水のバランスで決まる。

一方、カソードに空気を供給した場合(水蒸気ポンプ方式)、カソードへ移動した H⁺は O₂ と反応して H₂O に戻るため、H₂O がアノードからカソードへ移動したように見える。



水蒸気ポンプ方式では H₂ が発生しないため、電解動力は濃淡電池の Nernst 起電力と過電圧で決められる。

(2.2) 電気浸透と水蒸発吸熱を併用する空調法⁽³⁾⁽⁴⁾

本研究では試験した除湿セルの性能を元に、水の蒸発吸熱で部屋の空気を冷却する冷風扇などで発生する水蒸気を本除湿器で除く本提案の空調法の成績係数(COP)も試算した。水蒸気の移動を水蒸気電解と電気浸透のみとし、逆拡散や過電圧損失が無ければ、水蒸気電解方式による水蒸発・電気浸透による本空調法は(5)式で表される理想的な COP を持つ^{(3),(4)}。

$$COP = \frac{T\Delta S + (2n_d + 1)L}{\Delta G} \dots \dots (5)$$

ここで、T は温度[K]、L は水の蒸発潜熱[J/mol]、ΔG、ΔS はそれぞれ水蒸気電解のギブズエネルギー変化[J/mol]、エントロピー変化[J/mol/K]である。ただし、ここでは簡単のため記号は総て正の値とする。このときの n_d と COP の関係を図2に示す。市販されているフロン空調機の COP は付帯設備や諸損失を含めて 4~6 程度である。本空調法が市販のフロン空調機と同等の性能を持つには、理想的な本方法でも約 10 の n_d が必要となる。なお、現在の固体高分子形燃料電池(PEFC)の n_d は約 1.6⁽⁵⁾、水電解セル(PEEC)の n_d は約 4.8⁽⁶⁾ である。カソード側に空気を供給する水蒸気ポンプ方式で

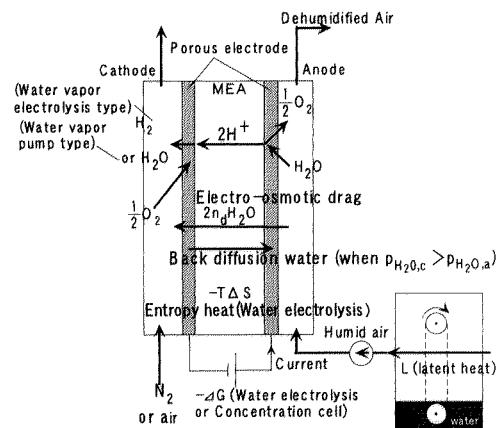


図1 除湿セルの概念図

Fig.1. Schematic diagram of dehumidifying cell

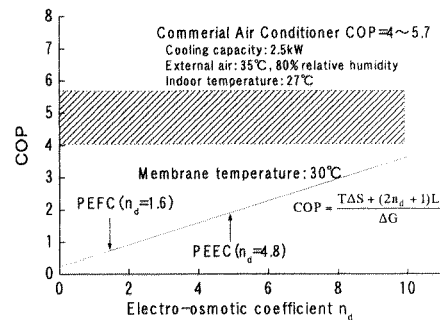


図2 電気浸透係数 n_d による水蒸発電気浸透空調法の COP 変化

Fig.2. Change of COP for water-evaporation/electro-osmosis air conditioner by electro-osmotic coefficient n_d

は<2.1>でも述べたように理想的には H₂ が発生しないので、TΔS と ΔG が消え、除湿セルは濃淡電池の Nernst 起電力と過電圧のみの動力となるので、n_d が大きければ高い COP が期待できる。

3. 膜物性測定と物質伝達率の整理

(3.1) 膜物性や物質伝達率などの測定法 除湿セルの性能を決める膜物性などを以下のように測定した。出入り口で平均した水蒸気濃度を用い、セル全体の定常状態における水蒸気移動は、流路ガスと拡散電極(DIF)の間での物質伝達率 h(v) を考慮すれば、図3のように表せ、以下の式で記述できる。

$$M_x = h_a(v)(C_a - C_{a,DIF})A \dots \dots (6)$$

$$M_x = D_{DIF}(C_{a,DIF} - C_{a,MEA})A/d_{DIF} \dots \dots (7)$$

$$M_x = D_{MEA}(C_{a,MEA} - C_{c,MEA})A/d_{MEA} \dots \dots (8)$$

$$M_x = D_{DIF}(C_{c,MEA} - C_{c,DIF})A/d_{DIF} \dots \dots (9)$$

$$M_x = h_c(v)(C_{c,DIF} - C_c)A \dots \dots (10)$$

$$\frac{C_a - C_c}{M_x} = \frac{1}{h_a(v)A} + \frac{1}{h_c(v)A} + 2 \frac{d_{DIF}}{D_{DIF}A} + \frac{d_{MEA}}{D_{MEA}A}$$

$$= 2R_h(v) + 2R_{DIF} + R_{MEA} \dots \dots (11)$$

ここで、 d_j 、 D_j は各層の膜厚[cm]、透過(拡散)係数[cm²/s]であり、 C_j は構成要素間の水蒸気濃度[g/cm³]、 M_x は図 3 に実線で示すアノードからカソードへ移動する水蒸気流量[g/s]を表す。添え字は、DIF が拡散電極、a がアノード、c がカソードを表わす。なお、本研究では水蒸気の移動を検討しているため、膜中は水蒸気が等価的に移動するとしてモデルを構築している。また、 $h_i(v)$ の v は水蒸気を含む供給ガス速度[cm/s]であり、供給ガス流量 Q [cm³/min]をガス流路の総断面積(6×10^{-2} cm² × 8 本)で割って得られる。定常状態では各要素における M_x は一定で、各要素で (6)~(10) 式まで 5 個の関係式が成立し、これらを整理すると (11) 式が導出できる。ただし、 $R_h(v)$ は $h_a(v)$ と $h_c(v)$ に対する平均物質伝達抵抗とする。(11)式より移動抵抗は図 4 のように物質伝達抵抗 $R_h(v)$ 、MEA の透過抵抗 R_{MEA} 、拡散電極の拡散抵抗 R_{DIF} 、の 3 つに分離できる。図 4 で R_{MEA} や R_{DIF} は水蒸気に対する MEA や拡散電極の物性値で、供給ガス流量に対して変わらないと思われるが、 R_h が供給ガス流量により変わるのは、膜圧方向に水蒸気が移動するため、 $h_i(v)$ が噴き出しや吸込みで変わるためと思われる⁽⁷⁾。なお、 R_{ho} は管内定常流において噴き出しや吸込みが無い時の物質伝達抵抗 $R_h(v)$ で近似し、 A はセル電極面積[cm²]を表す。

測定構成を図 5 に示す。アノードには空気を、カソードには窒素または空気をマスフローコントローラ(MFC)で流量を調整し、加湿器を通して供給する。また、セルのセパレータには恒温水を循環させ、セル温度を一定にして測定する。除湿セルの構成図を図 6 に、その仕様を表 1 に示す。PEM のアノード側に Pt-Ir、カソード側に Pt の触媒を担持した MEA を拡散電極で挟み、更に、流路付きセパレータと絶縁板で挟んだ。

測定はセル温度を 30~50℃に変え、アノード加湿温度をカソードより 10~16℃高く保ち、供給ガス流量を 100~600cc/min に変えて行った。セルの出入口の露点は露点計(図 5 の Td)で測定された。流路中の水蒸気濃度 C_a, C_c は出入口の平均として(12) 式で、アノードからカソードへ移動する水蒸気流量 M_x は M_i を水蒸気流出入量とし、(13) 式で算出した。両極での M_x を平均し、(11) 式により全体の移動抵抗を算出した。

$$C_j = (C_{j,in} + C_{j,out}) / 2 \quad (j=a, c) \dots \dots \dots (12)$$

$$M_x = M_{a,in} - M_{a,out} = M_{c,out} - M_{c,in} \dots \dots \dots (13)$$

表 1 除湿セルの仕様

Table1. Specification of dehumidifying cell

item	material, thickness, size	
MEA	PEM	Nafion117(thickness : 178μm)
	Catalyst	Anode :Pt-Ir, Cathode :Pt
Electrode area	10cm ²	
Diffusion electrode	Anode	Ti fiber porous plate(thickness: 500μm)
	Cathode	SUS fiber porous plate (thickness: 500μm)
Gas Flow channel	Anode	8Parallel Paths(width:2mm,depth:0.3mm)
	Cathode	8Parallel Paths(width:2mm,depth:0.3mm)

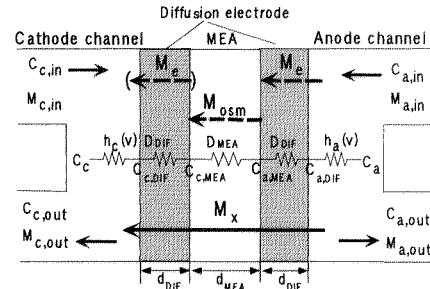


図 3 除湿セル中の水蒸気移動モデル

Fig.3. Transport model of water vapor in dehumidifying cell

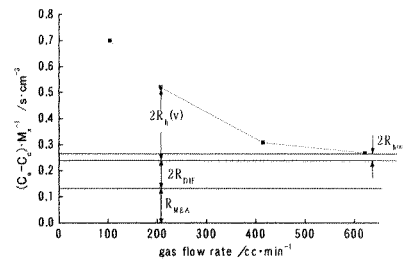


図 4 各種物質伝達抵抗の供給流量に対する変化
Fig.4. Change of various mass-transfer resistances by gas flow rate

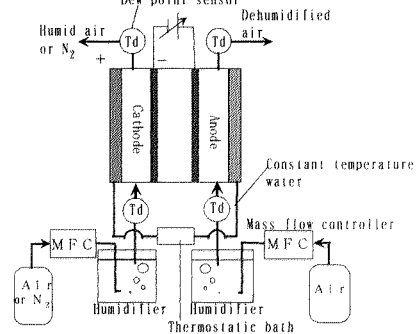


図 5 測定装置の構成

Fig.5. Schematic diagram of measurement equipment

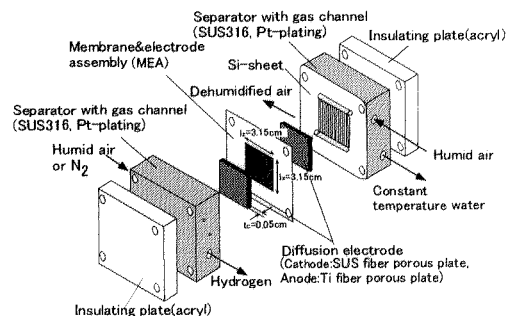


図 6 除湿セルの構成

Fig6. Schematic diagram of dehumidifying cell

測定は MEA+拡散電極、MEA のみ、拡散電極のみの 3 通りに対して行い、それぞれの測定条件に対する $R_h(v)$ 、 R_{DIF} 、 R_{MEA} の 3 つの値を求めた。

(3-2) 水蒸気の膜の透過係数と拡散電極の拡散係数

図 4 のようにガス流量変化による変化分を除いて、(MEA

+拡散電極)-(MEA のみ)と(拡散電極のみ)の平均から拡散電極の水蒸気拡散係数を、(MEA+拡散電極)-(拡散電極のみ)と(MEA のみ)の平均から MEA の水蒸気透過係数を求めた。両電極を流れる流体の相対湿度の平均に対する MEA の透過係数 D_{MEA} と拡散電極の拡散係数 D_{DIF} の測定結果を図 7 に示す。MEA の透過係数 D_{MEA} は膜温度に対して余り変わらず、相対湿度 0.4 で約 $0.01\text{cm}^2/\text{s}$ で、山田ら⁽⁶⁾の値に近く、Nguyen ら⁽⁵⁾より一桁大きい。また、拡散電極の D_{DIF} は相対湿度に寄らず約 $0.1\text{cm}^2/\text{s}$ で、Ti と SUS の平均多孔度と空気中水蒸気の拡散係数の積にほぼ一致する。そこで拡散電極の拡散係数 $D_{DIF,Ti}$ 、 $D_{DIF,SUS}$ は次式で近似した。

$$D_{DIF,k} = \varepsilon_k D_{H_2O-air} \dots \dots \dots (14)$$

ただし、 D_{H_2O-air} は空気中水蒸気の拡散係数 $[\text{cm}^2/\text{s}]$ 、 ε_k は k 拡散電極の多孔度で、後の解析では実験に即して以下の ε_k を用いた。

$$\text{Ti 拡散電極: } \varepsilon_{Ti} = 0.3290 \dots \dots \dots (15)$$

$$\text{SUS 拡散電極: } \varepsilon_{SUS} = 0.4213 \dots \dots \dots (16)$$

また、MEA の透過係数 D_{MEA} は測定結果を近似した次式で表した。

$$D_{MEA} = 0.0345 a_{MEA} - 0.0035 \dots \dots \dots (17)$$

ただし、 a_{MEA} は両極での供給ガス相対湿度の平均である。

〈3・3〉物質伝達率の整理 図 4 に示した供給ガス流量によって変わる物質伝達率 $h(v)$ を、噴き出しや吸込みのある平板に沿う流れ⁽⁷⁾を参考に、図 8 のように整理し、以下の式で近似した。

$$h(v)/h(v)^0 = h_1 \exp(h_2 x) \dots \dots \dots (18)$$

ここで、 h_1 、 h_2 は以下のように温度の関数とし、 x は速度の比を表す。

$$h_1 = 0.0023 + 2 \times 10^{-4} t_{cell} - 1 \times 10^{-6} t_{cell}^2 \dots \dots (19)$$

$$h_2 = 27153 - 1604 t_{cell} + 33.2 t_{cell}^2 - 0.23 t_{cell}^3 \dots \dots (20)$$

$$x = v_0 v^{-1} Re^{0.5} \dots \dots \dots (21)$$

ここで、 t_{cell} はセル温度 $[\text{C}]$ 、 v_0 は膜厚方向の水蒸気速度 $[\text{cm}/\text{s}]$ 、 v は流路に沿うガス速度 $[\text{cm}/\text{s}]$ 、 Re は流路溝中ガスの Reynolds 数、 $h(v)^0$ は噴き出しや吸込みの無い管内流に対する物質伝達率 $[\text{cm}/\text{s}]$ を表す。 $h(v)/h(v)^0$ は膜温度が上昇すると減少し、 $(v_0/v)Re^{0.5}$ と共に大きくなる。ここでは噴き出しや吸込みを伴う両極での $h(v)$ を個別に求めることは難しいので、両極の平均値で整理した。

〈3・4〉電気浸透係数 除湿セルに通電すると図 3 の破線で示すように、水蒸気電解量 M_e とアノードからカソードへ電気浸透する水蒸気量 M_{osm} を〈3・1〉で述べた拡散水蒸気に加える必要がある。つまり、通電時にアノードからカソードへ動く水蒸気移動量 M_x' は(22) 式で表せる。

$$M_x' = M_{a,in} - M_{a,out} - M_e = M_{c,out} - M_{c,in} \dots \dots (22)$$

M_x' が一定の定常状態では通電時の各要素間で以下の関係式が成立つ。

$$M_x' = h_a(v)(C_a - C_{a,DIF})A - M_e \dots \dots \dots (23)$$

$$M_x' = D_{DIF}(C_{a,DIF} - C_{a,MEA})A/d_{DIF} - M_e \dots \dots (24)$$

$$M_x' = D_{MEA}(C_{a,MEA} - C_{c,MEA})A/d_{DIF} + M_{osm} \dots \dots (25)$$

$$M_x' = D_{DIF}(C_{c,MEA} - C_{c,DIF})A/d_{DIF} \dots \dots \dots (26)$$

$$M_x' = h_c(v)(C_{c,DIF} - C_c)A \dots \dots \dots (27)$$

5 つの関係式を〈3・1〉節と同様に整理すると、 R_{DIF} 、 R_{MEA} 、 $R_h(v)$ には前節で整理した値を、 C_a と C_c 、 M_x' は測定から、また M_e は通電量より求まるため M_{osm} が得られ、 n_d は(28) 式で求められる。

$$n_d = \frac{M_{osm} F}{18 I} \dots \dots \dots (28)$$

ここで、 F はファラデー定数(=96485C/mol)、 I はセル電流[A] である。一方、カソードに空気を流す水蒸気ポンプ方式では、(26)、(27) 式の右辺に生成水量 M_e の項を追加し、同様に求めることが出来る。 n_d は透過と電気浸透の向きが同方向と逆方向の両方で測定した。またカソード側供給ガス

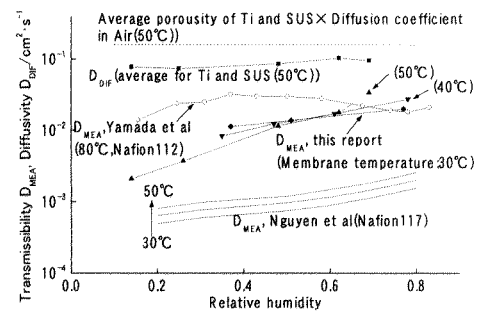


図 7 膜の透過係数 D_{MEA} と電極の拡散係数 D_{DIF}
Fig.7. Membrane transmissibility D_{MEA} and porous electrode diffusivity D_{DIF}

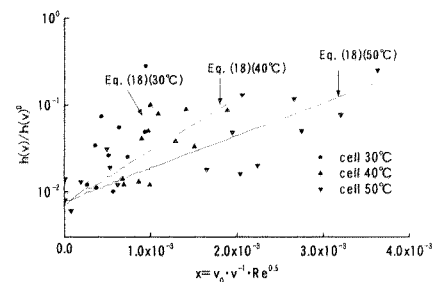


図 8 物質伝達率の整理
Fig.8. Arrangement of mass-transfer coefficient

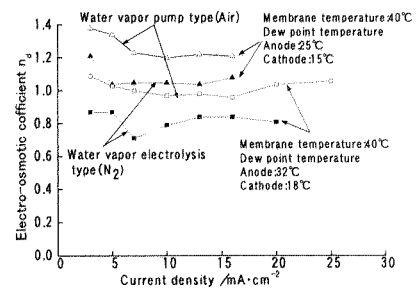


図 9 電気浸透係数の電流密度変化
Fig.9. Change of electro-osmotic coefficient by current density

は空気および窒素とし、物質伝達率が充分高くなる供給流量で測定した。

電流密度に対する n_d の測定結果を図 9 に示す。電流密度に依存する n_d は安田⁹⁾も報告しているが、我々の除湿セルは 10mA/cm² 以上で運転するので、一定とみなし、相対湿度と温度に対する変化を図 10 に示す。 n_d は相対湿度の上昇と共に減少している。供給ガスを窒素としたり、透過と電気浸透が逆方向でもほぼ同じ測定結果が得られた。他の報告値と比較すると、山田ら⁽⁸⁾や Nguyen ら⁽⁵⁾より大きい。我々が測定した n_d は両方式の平均値として、次式で整理した。

$$n_d = n_1 + n_2 a_{MEA} + n_3 a_{MEA}^2 \dots \dots \dots (29)$$

ここで、 $n_1 \sim n_3$ は次式のように温度の関数とした。

$$n_1 = 0.9806 + 0.0365 t_{MEA} \dots \dots \dots (30)$$

$$n_2 = -8.2456 + 0.063 t_{MEA} \dots \dots \dots (31)$$

$$n_3 = 7.9265 - 0.0823 t_{MEA} \dots \dots \dots (32)$$

ただし、 t_{MEA} は膜温度[°C]を表す。

4. 除湿セルの実験と解析、空調への応用

〈4・1〉 除湿セルの実験

図 5、6 に示した実験構成で、水蒸気電解方式と水蒸気ポンプ方式に対して得られた $i-V$ 特性を比較して図 11 に示す。水蒸気電解方式では電解開始電圧が 1.4V 近いのに対し、水蒸気ポンプ方式では水蒸気電解電圧 1.18V より低い 0.6V 付近から電流が流れている。水蒸気ポンプ方式の反応を更に確認するため、ガスクロによりカソードでの水素の生成量と、両極での酸素の増減量を測定した。それぞれの流量は両極で変化しない N₂ を基準に、ガスクロで測定した濃度から計算した。測定結果を図 12 に示す。カソードで H₂ はほとんど発生せず、水蒸気電解によるアノードでの O₂ の増分や、電解 H₂ と反応したカソードでの O₂ の減少は通電量に近いため、(4)式に示したように H⁺ はカソードにおいて O₂ と反応して H₂O になったことが分かる。

大きく低下するセル電圧は両極での H₂O と O₂ 分圧により決まる Nernst 起電力 E_{Nernst} (33)式に過電圧を加えた電圧で記述できると思われる。

$$E_{Nernst} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2O,a} P_{O_2,c}^{0.5}}{P_{H_2O,c} P_{O_2,a}^{0.5}} \dots \dots \dots (33)$$

MEA が水電解用であるため、燃料電池のカソード反応(4)式が効率よく進まず、電流密度が高くなると反応が不十分で、微量の H₂ が発生することも分かった。なお、カソードに N₂ を流した水蒸気電解方式では、電流量に見合う H₂ がカソードで、また O₂ がアノードで発生することが確認でき、セル電圧も図 11 に示すように水蒸気電解電圧 1.18V を越えた。

〈4・2〉 膜抵抗と過電圧の整理

交流インピーダンス法により膜の導電率 σ を測定したところ図 13 に示すように Nguyen ら⁽⁵⁾の整理式の 0.77 倍となったため、以下の解析では Nguyen らの 0.77 倍した値を用いた。

$$\sigma = 0.77 \times A_1 \exp\left\{1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{(273 + t_{cell})}\right)\right\} \dots \dots \dots (34)$$

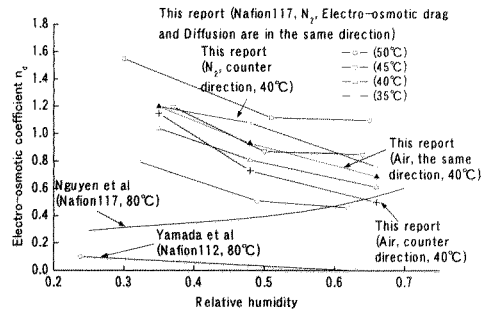


図 10 電気浸透係数の温度と相対湿度に対する変化
Fig.10. Change of electro-osmotic coefficient by temperature and relative humidity

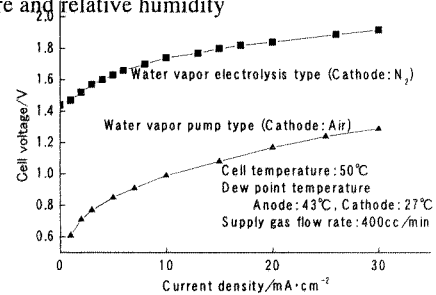


図 11 除湿セルの $i-V$ 特性
Fig.11. $i-V$ characteristics for dehumidifying cell

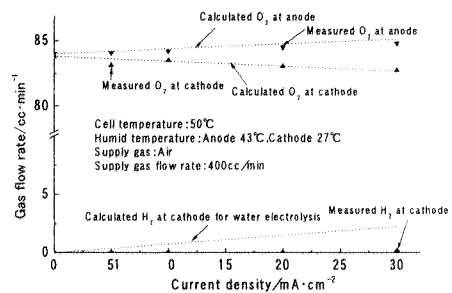


図 12 電流密度によるカソードとアノードでのガス流量変化 (水蒸気ポンプ方式)
Fig.12. Change of gas flow rate at cathode and anode by current density (water vapor pump type)

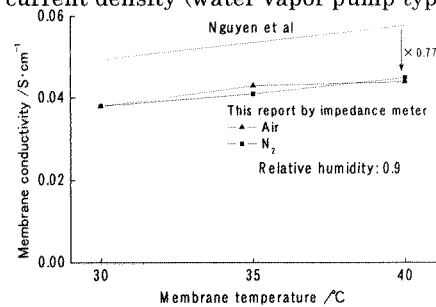


図 13 膜導電率の温度変化
Fig.13. Change of membrane conductivity by Temperature

ここで、 A_1 は相対湿度の関数⁽⁵⁾であり、次式で与えられる。

$$A_1 = 0.00514(0.043 + 17.8a_j - 39.8a_j^2 + 36.0a_j^3) - 0.00326 \quad \dots \dots \dots (35)$$

ここで、 a_j は流路中ガスの相対湿度で、以下の解析では膜抵抗は σ を膜厚方向で積分して求めた。

過電圧 η については、実験的に求めた図 11 などのセル電圧 E_{cell} から E_{Nernst} と膜の iR 損を差し引いた値を過電圧とし、電流密度などの関数として以下のように整理した。まずカソードに N_2 を流した時の η は次式で近似した。

$$\eta = 0.14 \ln\{(i + 0.09)/0.0009\} + (K_1 + K_2) i \quad \dots \dots \dots (36)$$

ここで、 i は電流密度[A/cm²]、 K_1 、 K_2 はそれぞれ相対湿度と温度の関数であり、以下のように整理した。

$$K_1 = 2.99(a_{MEA}/0.9)^{-1.67} \quad \dots \dots \dots (37)$$

$$K_2 = -27.8(t_{cell}/42) + 29.2 \quad \dots \dots \dots (38)$$

ここで、 a_{MEA} は供給ガス中の相対湿度で両極の平均値とし、アノード側の相対湿度は 27.7%以上の範囲で実験した。次にカソードに空気を流した時の η は次式で近似し、 K_1 、 K_2 は(40)、(41)式で整理した。

$$\eta = 0.26 \ln\{(i + 0.007)/0.0006\} + (K_1 + K_2) i \quad \dots \dots \dots (39)$$

$$K_1 = 41.7(a_w/0.9)^2 - 71.5(a_w/0.9) + 41.9 \quad \dots \dots \dots (40)$$

$$K_2 = 45.1(t_{cell}/42)^2 - 108.8(t_{cell}/42) + 63.7 \quad \dots \dots \dots (41)$$

(4・3) 除湿セルの解析法と解析結果 流路に沿うガス流れ方向と膜厚方向の2次元解析モデルをPEFCの解析モデル⁽⁵⁾と同様に除湿セルに対して構築した。物質とエネルギーの保存則と等価電気回路を連立させ、前章や前節で求めたデータを使い、以下のような仮定⁽⁵⁾の元に除湿特性を解析した。

- ・ 除湿セルは並行平板型とする
- ・ ガスは 8 本の並行ガス流路中を均等に流れる
- ・ 流路中のガス流れは plug-flow とする
- ・ 通電板には恒温水を流すため、セパレータ温度は一定とする (MEA や拡散電極は薄いため、セル各部の温度はセパ

表 2 除湿セル出口相対湿度の実験と解析の比較

Table2. Comparison of experimental and numerical relative humidity at outlets of dehumidifying cell

Type	side	Numerical	Experimental
Water vapor electrolysis outlet	Anode	0.59	0.6
	Cathode	0.73	0.74
Water vapor pump outlet	Anode	0.59	0.59
	Cathode	0.73	0.74

*Humidity(temperature) of inlet gas is 0.43(24°C) at anode, and 0.90(38°C) at cathode

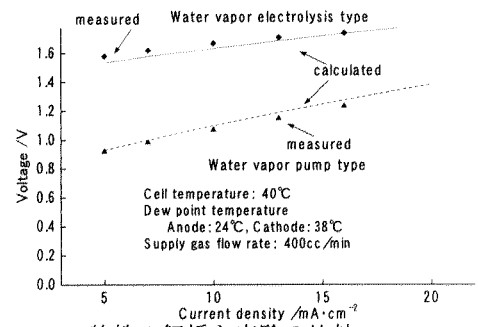


図 14 i-V 特性の解析と実験の比較
Fig.14. Comparison of experimental and numerical i-V characteristics

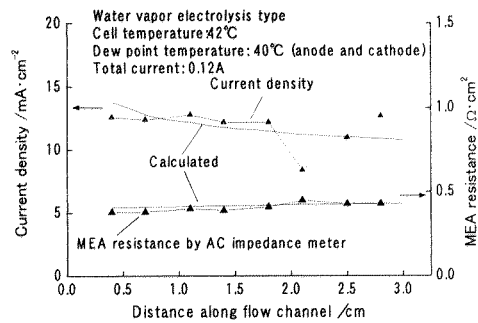


図 15 流路に沿う電流密度と iR 抵抗の分布
Fig.15. Distribution of current density and MEA resistance along flow channel

レータ温度に近い値になる)

表 2 に除湿セル入り口の相対湿度を解析値と実測値を比較して示す。図 14 に実測と計算による i-V 特性を比較して示す。更に分割電極セル⁽⁶⁾を用いて測定した流路に沿う電流密度分布を図 15 に示す。また図 15 には交流インピーダンス法で計った MEA の抵抗の分布も示す。実測と解析はほぼ一致しているの、本解析法により除湿セルの性能を予測できることが分かる。図 15 で一部電流密度分布がばらついているのは、分割電極と拡散電極の接触が一様でなかったためと考えられる。

(4・4) 除湿セルの空調への応用 以上述べた除湿セルと、水の蒸発潜熱を利用した冷風扇を組み合わせることにより、新しい空調法が構成できる^{(3),(4)}。前節の解析法を用いて、水蒸気ポンプ方式あるいは水蒸気水電解方式による除湿セルを用いた空調法の COP を試算し、フロンによる市販空調機の性能と比較してみた。除湿セルと外気の温度は 32°C、外気露点温度は 31°C とすると、電解動力のみを考慮して水電解方式では $n_d=0.73$ で COP=0.21 となり、水蒸気ポンプ方式では $n_d=0.37$ で COP=0.10 となった。空気をカソードに供給すると電圧は下がり、除湿セルの電解動力も下がるが、カソードで水が生成し、逆拡散により正味除湿量が減るため、COP は水蒸気電解方式より低くなった。理想的な(5)式に逆拡散や過電圧損失を加え、プロアなどの補機動力を無視して、水蒸気電解方式と水蒸気ポンプ方式の本空調法の COP は (42) 式でほぼ近似できる⁽⁴⁾。

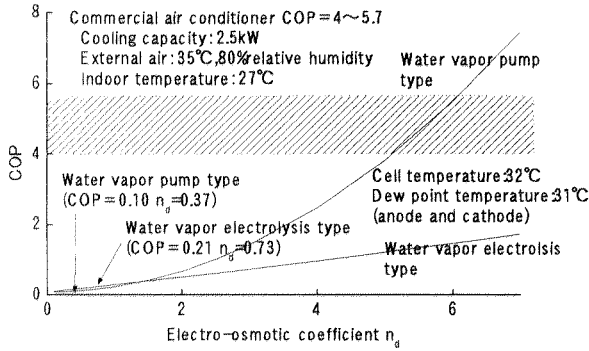


図 16 新しい空調法の COP の n_d に対する変化とフロン空調法との比較

Fig.16. Change of COP for novel air conditioner by n_d and its comparison with commercial air conditioner

$$COP = \frac{T\Delta S + \{2(n_d - D_{all} \Delta C / d_{MEA+DIF} \cdot F / I) + I\}L}{\Delta G + 2F\eta} \dots \dots \dots (42)$$

ここで F はファラデー定数、I はセル電流[A]、 D_{all} は除湿セル全体での拡散係数[cm^2/s]、 ΔC は水蒸気濃度差[g/cm^3]、 $d_{MEA+DIF}$ は MEA と拡散電極の合計厚さ[cm]である。(42)式で、水蒸気ポンプ方式ではカソードで H_2O が生成するため、水蒸気電解に必要な $T\Delta S$ と ΔG は消える。本実験で測定した n_d の値では COP は低かったが、もし大きな n_d を持つ MEA があれば、逆拡散量より電気浸透による汲上げ量が大きくなり、COP も図 16 のように増大する。現状の性能では一部で使われ始めている乾燥容器や制御箱⁽¹⁾ ⁽²⁾などの特殊用途に限定されようが、もし $n_d=5$ の MEA が開発されれば、市販のフロン空調機と同程度の性能を持つことになる。現状では n_d に対する理解が充分でなく、 n_d を制御できる製法も開発されていないようであるが、水電解で使われる MEA は $n_d=4.8$ ⁽⁶⁾が得られているので、今後大きな n_d を持つ MEA の開発が期待される。

5. むすび

除湿セルに使われる固体高分子膜の水蒸気に対する透過係数や電気浸透係数、拡散電極の拡散係数、流路の物質伝達係数を実測し、得られたデータを用いて除湿セルの除湿特性を解析し、水蒸気電解方式や水蒸気ポンプ方式の除湿実験結果をほぼ説明することが出来た。この除湿セルを水の蒸発潜熱を利用する冷風扇と組み合わせた新しい空調法を提案し、この空調法の COP を試算し、市販のフロン空調機と比較した。本空調法の COP は水蒸気電解方式で 0.21、水蒸気ポンプ方式 0.10 とかなり低く、乾燥容器や制御箱のような特殊用途であれば現状でも使われようが、市販空調機と同等の性能を持つには、約 5 の電気浸透係数が必要であることが分かった。なお、本研究の一部は(独)産業技術総合研究所の西村靖雄氏、藤原直子氏と旭硝子の吉武優氏に多大なご助力を、また平成 12、13 年度に RITE 優秀研究企

画の援助を受けたことを付記し、ここに感謝の意を捧げる。

文 献

- (1) E. Kurosaki, K. Emoto, S. Yamauchi, H. Nakatani, T. Mochizuki, E. Tsuchie and T. Hanada; "Reliability of Electrolytic Dehumidifier Using SPE Membrane", The Fourteenth Annual Conference of Power & Energy Society. IEE of Japan, Vol. B, p87(1998) (in Japanese)
黒崎恵美, 江本邦夫, 山内四郎, 中谷元, 望月哲夫, 土江瑛, 花田武明:「電解式 SPE 除湿器の信頼性評価」#256, 平成 10 年電力エネルギー部門大会, p87(1998)
- (2) S. Yamauchi, S. Sakuma, H. Nakatani and K. Mitsuda; "Mass Transfer Equations of Electrolytic Water Removal Device Using Solid Polymer Membrane", T. IEE Japan, Vol.120-A, No.5, p607(2000) (in Japanese)
山内四郎, 佐久間秀一, 中谷元, 光田憲朗:「固体高分子電解質膜を用いた電解式除湿器の水移動特性」, 電気学会論文誌, Vol.120-A, No.5, p607(2000)
- (3) R. Notsu, T. Murakami, T. Aoki and K. Onda; "Test of Novel Air Conditioner by Solid-Polymer Dehumidifying Cell", #7-105, 2000 IEE Japan, p3373(2000) (in Japanese)
野津良平, 村上敏夫, 青木哲也, 恩田和夫:「固体高分子除湿セルを用いた新しい空調法の試験」#7-181, 平成 12 年電気学会全国大会, p3373 (2000)
- (4) K. Onda, K. Ito, T. Kyakuno and K. Hattori; "Study on Novel Air Conditioner with Endothermic Water Vaporization and Dehumidification by Cation Exchange Polymer Film", RITE excellent research plan research report meeting in the heisei 14 fiscal year, p95 (2003) (in Japanese)
恩田和夫, 伊藤衛平, 客野貴広, 服部紀公士:「水の蒸発吸熱とカチオン交換膜による除湿を併用する新しい空調法の研究」RITE 優秀研究企画平成 14 年度研究報告会, p85 (2002)
- (5) T. V. Nguen and R. E. White: "A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells", J. Electrochem. Soc., Vol.140, No.8, p2178(1993)
- (6) K. Onda, T. Murakami, T. Hikosaka, M. Kobayashi, R. Notsu and K. Ito; "Performance Analysis of Polymer-Electrolyte Water Electrolysis Cell at a Small-unit Cell and Performance Prediction of Large Stacked Cell", J. Electrochem. Soc., Vol. 148, No. 8, p. A1069 (2002)
- (7) W. M. Rohsenow and H. Y. Choi: "Heat, Mass and Momentum Transfer", Prentice-Hall, Inc., p405(1963)
- (8) H. Ymada and Y. Morimoto; "Electro-osmotic Drag and Diffusion Coefficient of Water in Polymer Electrolyte Membrane" 3N19, J. Electrochem. Soc., 70th anniversary convention of foundation, p.316 (2003) (in Japanese)
山田晴彦, 森本友:「固体高分子電解質膜の電気浸透係数と拡散係数」#3N19, 電気化学会創立 70 周年記念大会, p.316 (2003)
- (9) 安田和明:「固体高分子型燃料電池の開発と応用」, エヌ・ティー・エス, p41(2000)