

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：32619

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630443

研究課題名(和文)電気化学気体圧縮を用いる小型冷凍方式の開発

研究課題名(英文)Development of an electrochemical compressor driven small size heat pump

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では圧力差利用方式の小型電気化学ヒートポンプ(冷凍機)において、電解質により電気化学的に圧縮される作動媒体と蒸発・凝縮過程の熱交換媒体の役割をする作動媒体の2種類とする方式を提案した。プロトン交換膜による水素圧縮特性を測定し10気圧までの圧縮の実験結果を得た。電気入力に対する圧縮仕事で示す効率は15%が得られ、ベローズ構造圧力伝達部と接続した際の効率は7%と計算された。得られた性能は機械圧縮式と比較して低く、性能向上のための損失項を検討した。電解質・電極部の分極抵抗を除く内部抵抗の低減と圧力伝達構造小型化の改善が性能改善に効果的である結果を得た。

研究成果の概要(英文)：An electrochemical heat pump using two working fluids is proposed in this study. One working fluid is electrochemically compressed by an electrolyte membrane and another working fluid plays a role of heat exchange medium of evaporation and condensation processes in the cycle. An electrochemical compressor with proton exchange membrane was manufactured and 1 MPa pressure difference of H₂ gas was achieved. The efficiency defined by compression work to electrical power input was 15% and the calculated total efficiency including the pressure transmitting mechanism was 7%. The obtained total efficiency was lower than that of mechanical compression systems. For the purpose of performance improvement, the cell impedance losses and the pressure transmission losses were analyzed in detail and the effective improvement methods were proposed.

研究分野：エネルギー変換工学

キーワード：電気化学ヒートポンプ 電気化学圧縮器 ケミカルヒートポンプ

1. 研究開始当初の背景

未利用エネルギーである環境温度に近い排熱，ならびに温度差は十分に大きい小規模である中・高温域の排熱の熱再生利用は，徐々に進展しているが，低炭素社会に向け今後大きくその普及を加速させる必要がある．未利用エネルギー利用拡大を可能とするための新たな技術開発を望む社会的背景が存在する．現状で小型素子化された発電方式には，ゼーベック熱電素子，その逆のペルティエ冷却素子がある．これらの素子の研究・開発は活発であり，今後の未利用エネルギー利用への応用が期待できる．本研究では，同様の直接エネルギー変換で高性能化が期待できる化学反応利用方式の熱電変換，ヒートポンプ・蓄熱技術に注目する．このような装置を開発することにより，現状の機械蒸気圧縮式ヒートポンプ，機械式発電装置が効率的に適用しにくい対象の熱利用が可能となる．熱利用高度化技術の1つの方法として普及し，将来の低炭素社会への貢献を期待できることが研究の背景にある．

2. 研究の目的

電気化学反応を用いる小型ケミカルヒートポンプ，その逆サイクルの熱再生式電池を開発し，現状の機械方式機器が適用できない未利用エネルギー利用を可能とすることを研究目的とした．電気化学反応を用いるヒートポンプには，固体電解質を隔壁とする濃度(圧力)差利用方式，電解質・電極部の化学反応熱利用方式がある．本研究は濃度差利用方式において2作動媒体を利用し，性能向上を図ることに注目した．濃度差利用方式において，電解質をイオンとして通過する作動媒体と蒸発・凝縮器で相変化する作動媒体を2種類とすることにより，作動温度域の自由度を広げることが可能である．また電気化学ヒートポンプにおける圧縮・凝縮過程を兼ねる電解質・電極反応部の開発が課題である．具体的な項目は，(1)2種類の作動媒体利用方式の圧縮部と圧力伝達部の検討，(2)電気化学ヒートポンプ・化学蓄熱における反応部と外部間の熱交換特性を向上させる方法の検討である．

3. 研究の方法

本研究で目標とする2作動媒体利用の電気化学蒸気圧縮式ヒートポンプの構成を図1に示す．通常の化学ヒートポンプは化学反応熱を低温側と高温側の間で授受することにより作動するが，本方式は，作動媒体の圧力差による気液相変化熱を用いる点が特徴である．機器の構成は機械蒸気圧縮式に近い構成で，機械蒸気圧縮式の圧縮機の代わりが電気化学的イオンポンプとなる電解質・電極部である．これまで蒸発・凝縮する作動媒体と電解質のイオン種を同じとする研究を実施してきた．本研究では，圧力伝達部を設け2媒体とする方式の性能を実験的に明らかにする．

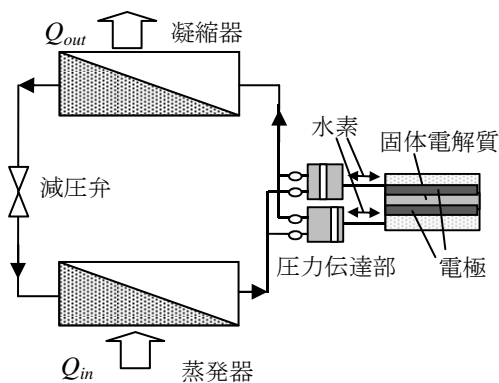


図1 2媒体電気化学蒸気圧縮式ヒートポンプ

実験は，電極・電解質圧縮部と圧力伝達部をそれぞれ作製し実施した．電解質・電極の圧縮セルの実験装置を図2に示す．電解質膜にフッ素樹脂系プロトンイオン交換膜(Nafion®N117)を用い，電極面積は4cm²である．

図3は図2の電極・電解質部の水素圧縮評価のための実験測定系の構成である．水素発生器と水は流量制御され混合器を経て電解質・電極圧縮部に供給される．配管・圧縮部は温度制御され，圧縮部は室温～90°Cで制御可能とした．出入口に圧力計，出口側にニードル弁を設け，出口水素流量は石けん膜流量計，水は凝縮させて質量流量を測定し，水素と水蒸気流量・分圧のそれぞれを評価可能とした．

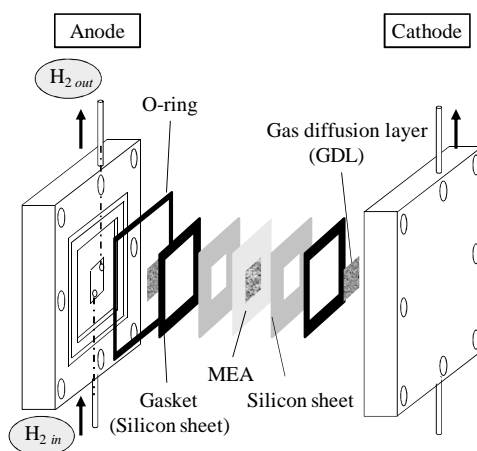


図2 固体電解質・電極水素圧縮器

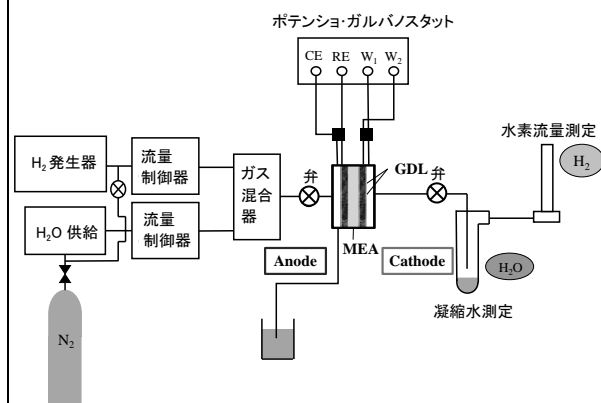


図3 水素・水蒸気圧縮評価測定系の配置

圧力伝達部の実験装置構造とペローズ部を図4に示す。圧力伝達部は図1に示すように2つのペローズが必要であるが、今回は1つで性能を評価した。ペローズ、弁は市販品で、使用したペローズ(Servometer社FC-5)の外径は9.5mm、体積変化は156 mm³、バネ定数は1.43 N/mmであり、最大変形に必要な圧力差は98kPaと計算される。

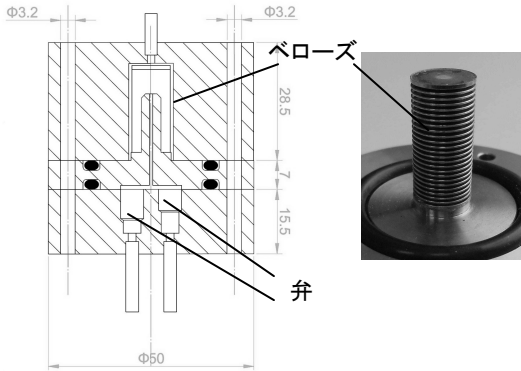


図4 圧力伝達部構造とペローズ部

4. 研究成果

(1) 電気化学圧縮器の水素圧縮に関する結果

図5に電解質・電極部により水素を圧縮した結果を示す。与えた電位差は17~95 mV、水素入口は大気圧、出口圧力は測定結果より1.1MPa(11気圧)まで昇圧が測定された。一方、1.2MPaに達した時に圧力低下が測定された。原因は電解質膜の支持材料の強度と考えられる。固体電解質膜は、炭素繊維を押しつけて圧力差に対する膜変形を抑えるが、10気圧までは図2に示した構造で、単段で水素圧縮が可能である結果を得た。

圧縮に必要な電位差は、ネルンスト起電力に加え、電極部の分極抵抗に起因する電位差 ΔE_{act} 、電解質・集電抵抗に起因する電位差 ΔE_{ohm} を考慮し、式(1)で表わされる。

$$E_{cell} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{P_c}{P_a}\right) + \Delta E_{ohm} + \Delta E_{act} \quad (1)$$

ここで R は気体定数、 T は温度、 P_c 、 P_a はカソード、アノード圧力である。実際の圧縮動力 W は式(2)となる。

$$W = \frac{\dot{m}}{M} \left(RT \ln\left(\frac{P_c}{P_a}\right) + nF \left(ir + b \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \right) \right) \quad (2)$$

ここで \dot{m} は質量流量、 M は分子量、 r は分極抵抗を除く総内部抵抗、 b は $2.3RT/(1-\alpha)F$ 、 i_0 は交換電流密度である。

図6は圧縮機としての性能の解析結果である。横軸は圧縮比 P_c/P_a 、縦軸は圧縮動力 W である。 W の理論値は、式(2)において、 ΔE_{act} 、 ΔE_{ohm} の損失項が0の際の値を示している。図より、測定された圧縮動力は、理論値の約6~8倍程度であることがわかる。

圧縮効率 η を、(理論値の圧縮動力)/(測定された圧縮動力)と定義し、図6右の縦軸とした。

図中に破線で示した圧縮効率は15%前後である。機械圧縮方式で、小型装置の際の断熱圧縮効率は30~50%程度である。今回の電気化学式圧縮器の性能は高いとはいえない。性能低下の原因となる抵抗成分を解析すると、60%程度が分極抵抗を除いた総内部抵抗にあることがわかった。集電構造の検討により抵抗を低減すれば、機械圧縮式に相当する性能が可能となる今後の改良の指針を得ることができた。

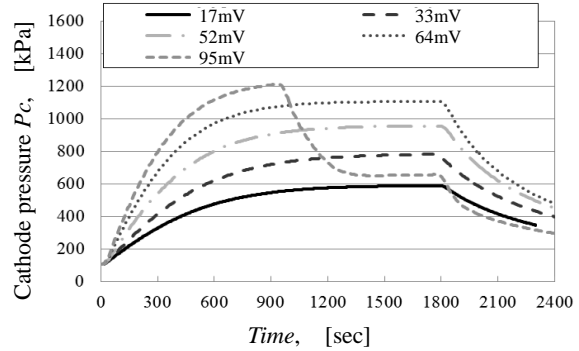


図5 圧縮器出口側圧力の測定結果

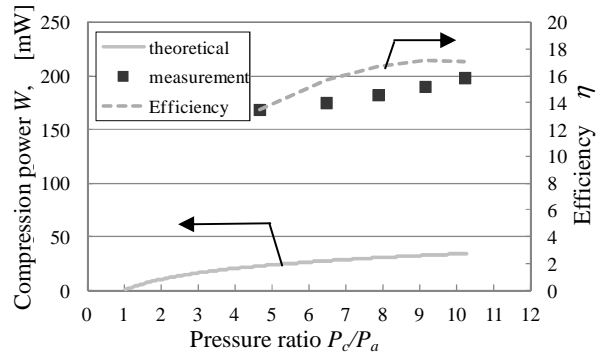


図6 圧力比を変化させた際の圧縮動力

(2) 圧力伝達部に関する結果

図4に示した圧力伝達部の性能測定を行った。今回は圧縮する側(1次側)、圧縮される側(2次側)の両方の作動媒体に空気を用いた。切り替え周波数0.1~4Hz、2~4気圧の範囲で測定し、入口流量に対する出口流量比として約70%の結果を得た。この比の入口流量はペローズ伸縮の理論値であり、配管部死容積を含めていない値である。

逆止弁作動条件より、2次側の作動媒体入口圧力が低いとペローズ変形の応答性が悪く、また今回使用したペローズ作動に約100kPaの圧力差が必要である。したがって、2次側低圧側圧力は1気圧以上となる作動媒体が実際には必要である。今回の測定では直接水素圧縮器と接続していないが、接続部配管部の死容積が小さいと仮定した場合、1次側圧力比10、2次側圧力比8の条件で、圧縮部の圧縮効率14%、圧力伝達部を通して全体で7%となる計算結果を得た。圧力伝達部の性能向上は、小型化による作動圧力差低減と微小流路成形技術による死容積を減らした性能を高める構造設計が今後の課題である。

(3) 圧縮部の水蒸気移動に関する結果

電解質膜を用いる圧縮実験において、水素低圧側の水蒸気加湿が性能に大きく影響する結果を得た。セル温度、加湿条件と共に、プロトンイオン(H_3O^+)交換膜のオキソニウムイオンとしての水物質移動の特性を測定した。図7は電解質温度60°C~90°C、飽和蒸気温度を10K電解質温度より高くした際の電流値と水移動量の測定結果である。膜はNafionN117、電極はアノードPt-Ru 4 mg/cm²、カソードPt 4 mg/cm²である。図中の実線は $N = (H^+ \text{イオン移動量}) / (H_3O^+ \text{イオンの移動量} \times 2)$ を1と仮定した際の水移動量である。この結果より、ナフィオン膜内では H^+ イオン移動に加え、 H_3O^+ イオン移動が行われていることが測定された。

図8は横軸を電解質膜温度を基準とした供給側水蒸気の飽和温度との差、縦軸 N とした測定結果である。膜への供給水蒸気圧が電解質膜温度の飽和水蒸気圧より低い条件、すなわち、横軸温度が負の範囲において、 N は0.25程度で一定値を示すことが測定された。一方、供給水蒸気圧が電解質・電極温度の飽和蒸気圧力以上の範囲においては、 N の値はほぼ直線的に増加し、1以上の値となる測定結果を得た。 $N=1$ 以上となることは、 H_3O^+ イオンとして移動する以上の水分子が膜内を移動したことになる。イオン交換膜内のイオン移動形態は複雑であるが、イオンが数分子の中性水分子を引き連れて移動する形態が考えられる。そのため入口条件が露点より高い状態ではその分子を引き連れる現象は起こらず、 N が小さい値となると考えられる。

本研究の水素圧縮器の性能として、電解質膜を水として移動する成分が大きいと、高压出口側で凝縮して体積が無効となるため、性能低下の要因となる。一方、水蒸気圧力が高い範囲において圧縮現象を直接ヒートポンプに応用することの可能性を示唆することができる。

(4) 熱移動の促進策の検討

電気化学ヒートポンプにおいて圧縮を行う際、作動媒体を飽和蒸気圧力以上に圧縮すると電解質・電極部の高压側は液相となり、通常用いられる凝縮部ではなく、電解質・電極部で外部との熱の授受が生じる。効率よく外部と熱交換する方法を、Naを作動媒体とする高温作動電気化学ヒートポンプとバッチ式 Na_2S 水和反応ヒートポンプ・蓄熱装置において検討した。図9は固体電解質管の内側をヒートパイプとし、小型素子化して熱交換特性を高めたセルである。この電気化学ヒートポンプの性能は計算値であるが、900-700Kの作動条件の成績係数COP=2.5が得られることを明らかにした。また Na_2S 水和物蓄熱・ヒートポンプにおいて、水和物材料と多孔質カーボン材料の複合化により、水蒸気移動を妨げずに熱移動を促進する方法の検討を行い、反応時間の短縮を成果として得た。

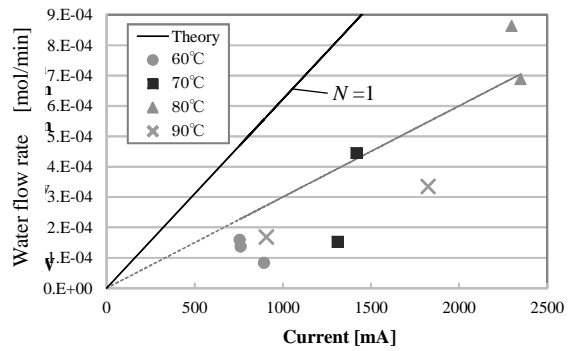


図7 電流値と電解質内水移動量の関係

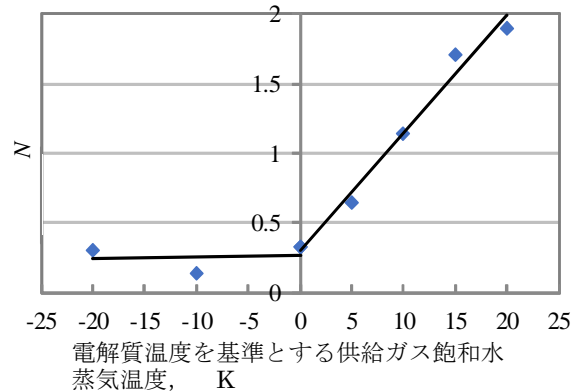


図8 供給水蒸気条件とイオン移動比 N の関係

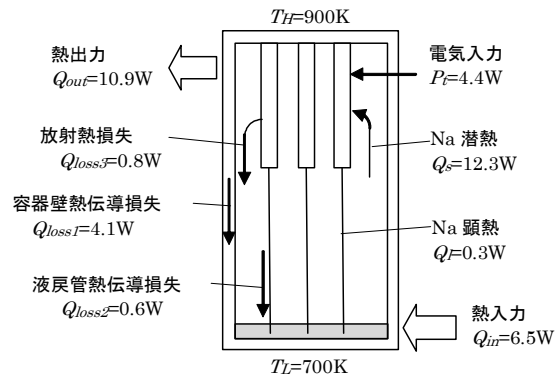


図9 蒸気圧縮式電気化学ヒートポンプの性能計算結果

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① 田中耕太郎, 野口太郎, 増島清孝, 有山雄己, Na_2S 水和反応を利用する化学蓄熱の反応特性改善, 太陽エネルギー, 41 巻 1 号 (2014), p.47-52. (査読有)

[学会発表] (計10件)

- ① 有山雄己, 田中耕太郎, 大沢輝, 武田拓也, 膨張カーボンと複合化する Na_2S 水和物化学蓄熱材料の開発, 日本太陽エネルギー学会 2015 講演会, (2015年11月25日)
- ② 田中耕太郎, 増島清孝, 有山雄己, Na_2S 水和反応化学蓄熱の蓄熱温度と反応速度向上の検討, 日本太陽エネルギー学会 2014 講演会, (2014年11月13日)
- ③ 田中耕太郎, 増島清孝, 有山雄己, Na_2S 水

和反応を利用する化学蓄熱の反応特性，化学工学会2014秋季大会，(2014年9月18日)

- ④ Taro Noguchi, Kiyotaka Masujima, Yuuki Ariyama, Yuuji Kameyama, Kotaro Tanaka, Investigation of reaction accelerating and analysis model for $\text{Na}_2\text{S}-5\text{H}_2\text{O}$ chemical heat storage Grand Renewable Energy 2014 International Conference, (2014年7月28日)
- ⑤ 志村春樹, 田中耕太郎, 和田梓, 羽鳥秀介, 村橋昌和, 電気化学式水素圧縮器を用いるヒートポンプシステムの開発, 化学工学会年会, (2014年3月19日)
- ⑥ 田中耕太郎, 小山雄也, 野口太郎, 増島清孝, 朝倉裕登, 有山雄己, 金田裕治, Na_2S 水和反応を利用する化学蓄熱反応の熱特性解析, 日本太陽エネルギー学会 2013 講演会, (2013年11月28日)
- ⑦ Takahiro HOSOI, Kotaro TANAKA, Yoshiyuki ABE, Masahide SATO, Kenichi IIMURA, Raffaele SAVINO, Thermal Performance on Flexible Heat Pipes with Surface-Tension Gradients for Space Radiator, JASMAC-27, (2013年11月28日)
- ⑧ 野口太郎, 田中耕太郎, 増島清孝, 小山雄也, Na_2S 水和物を用いたケミカル蓄熱における反応促進と解析方法, 日本機械学会熱工学コンファレンス2013 講演会, (2013年10月20日)
- ⑨ 田中耕太郎, 藤井孝博, 石亀智大, アルカリ金属熱電変換(AMTEC)を用いる太陽熱発電レシーバの熱設計, 第57回宇宙科学技術連合講演会, (2013年10月9日)
- ⑩ 増島清孝, 田中耕太郎, 野口太郎, 小山雄也, 関根雄介, Na_2S 水和反応を利用する化学蓄熱材料の反応速度について, 日本機械学会2013年度年次大会, (2013年9月9日)

[図書] (計4件)

- ① 日本太陽エネルギー学会編, 「新太陽エネルギー利用ハンドブック」第I編第3章, 田中耕太郎(p.92-p.122分筆)(2015年)
- ② 堤淳司(監修)「熱エネルギー高度有効利用と省エネルギー技術」, 田中耕太郎(第6章-2分筆)「熱回収利用の熱再生式電池技術の応用」, フロンティア出版
- ③ 梶谷剛ら, 未利用熱エネルギー活用/新開発採算性を重視した熱省エネ材料・新製品設計採用のポイント, 田中耕太郎 (第2部第1章(1)分筆, 「アルカリ金属熱電変換の現状技術と性能向上に関する開発要素」, 技術情報学会)
- ④ 技術予想レポート(下巻)「低炭素社会を目指す日本の技術編」, 田中耕太郎(下巻第1章6を分筆p. 83-p. 95)「小規模コージェネレーション用熱再生式濃淡電池と化学蓄熱材料の新展開」, 日本能率協会総合研究所(2013年)

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

(2)連携研究者

藤井 孝博 (FUJII TAKAHIRO)

産業技術総合研究所・エネルギー技術部

門・研究員

研究者番号：60357902