

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-108572
(P2011-108572A)

(43) 公開日 平成23年6月2日(2011.6.2)

(51) Int.Cl.		F 1		テーマコード (参考)	
H01M	8/04	(2006.01)	HO 1 M	8/04	F 5 H026
H01M	8/08	(2006.01)	HO 1 M	8/04	J 5 H027
			HO 1 M	8/08	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2009-264805 (P2009-264805)	(71) 出願人	000005234 富士電機ホールディングス株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
(22) 出願日	平成21年11月20日 (2009.11.20)	(74) 代理人	100150441 弁理士 松本 洋一
		(72) 発明者	佐々木 規雄 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機ホールディングス株式会社内
		F ターム (参考)	5H026 AA04 HH05 5H027 AA04 KK31 KK46

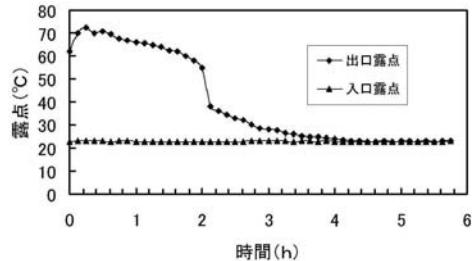
(54) 【発明の名称】 リン酸形燃料電池のリン酸の濃縮方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】低濃度のリン酸電解液が目標とする濃度にまで濃縮されたことを簡易な手段で検知可能なリン酸形燃料電池のリン酸の濃縮方法を提供する。

【解決手段】燃料電池スタックのガス入口にガスを供給して電解質のリン酸濃度を目標濃度以上にするリン酸形燃料電池のリン酸濃縮方法において、前記燃料電池スタックの温度を所定温度に保持し、前記ガス入口における露点測定値が、前記目標濃度のリン酸と前記所定温度において平衡にあるガスの露点(露点目標値)に等しくなるように調湿したガスを供給し、ガス出口を通過するガスの露点測定値が、前記露点目標値に到達するまで、前記ガスの供給を継続する。

【選択図】図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質としてリン酸を用いた燃料電池を積層した燃料電池スタックのガス入口にガスを供給し、前記電解質中の水分を前記ガスにより搬送して、前記燃料電池スタックのガス出口から排出することにより、前記電解質のリン酸濃度を目標濃度以上にするリン酸形燃料電池のリン酸濃縮方法において、

前記燃料電池スタックの温度を所定温度に保持し、

前記ガスを、前記ガス入口における露点測定値が所定の露点設定値となるように調湿して供給し、

前記露点設定値は、前記目標濃度のリン酸と前記所定温度において平衡にあるガスの露点とし、

前記ガス出口を通過するガスの露点測定値が、前記露点設定値に到達するまで、前記ガスの供給を継続することを特徴とするリン酸形燃料電池のリン酸濃縮方法。

【請求項 2】

電解質としてリン酸を用いた燃料電池を積層した燃料電池スタックのガス入口にガスを供給し、前記電解質中の水分を前記ガスにより搬送して、前記燃料電池スタックのガス出口から排出することにより、前記電解質のリン酸濃度を目標濃度以上にするリン酸形燃料電池のリン酸濃縮方法において、

前記燃料電池スタックの温度を所定温度に保持し、

前記ガスを、前記ガス入口における露点測定値が所定の入口露点設定値となるように調湿して供給し、

前記ガス出口を通過するガスの出口露点測定値が、所定の出口露点設定値に到達するまで前記ガスの供給を継続し、

前記出口露点設定値は、前記ガス入口における露点測定値が前記所定の入口露点設定値となるように調湿して供給した場合に、前記燃料電池スタック内のリン酸濃度が目標濃度に到達する時の出口露点を予め求め、当該出口露点以下に設定されていることを特徴とするリン酸形燃料電池のリン酸濃縮方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リン酸形燃料電池の起動時におけるリン酸電解液の濃縮方法に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池発電装置の運転停止時には、燃料電池本体（スタック）の温度が低下する。リン酸型燃料電池は、電解質として高濃度のリン酸電解液（通常、濃度95wt%以上）が用いられるが、その凝固点は40ほどであるため、スタック温度が低下して室温近傍になったときは、リン酸電解液が凝固することとなる。リン酸電解液が凝固すると、凝固したリン酸電解液により電解質に亀裂が生じたり、リン酸電解液の偏在化が生じたりして、燃料電池の特性に重大な悪影響を及ぼす。

【0003】

そこで、リン酸形燃料電池の運転停止中のリン酸電解液の凝固を防止するため、加湿されたガスを燃料電池スタックに供給し、高濃度のリン酸電解液を水で希釈して低濃度（70~80wt%）にすることが提案されている（特許文献1、2）。そして、リン酸電解液が希釈された後にリン酸形燃料電池の運転を開始する際には、乾燥したガスを燃料電池スタックに供給し、リン酸電解液中の水を蒸発させて、ガスとともに燃料電池スタック外に排出することにより、リン酸電解液の濃度を上げて元の高濃度のリン酸電解液に戻すことが行われる（特許文献3）。

【0004】

たとえば、濃度75wt%のリン酸電解液を高濃度に戻すとき、目標として濃度95wt%を設定して水分を含まない乾燥ガスを燃料電池スタックに供給し、リン酸電解液の濃

10

20

30

40

50

度が目標の 95 wt % に達したときに、ガスの供給を止める。このとき、リン酸濃度が 75 % から 95 wt % に変化したことは、燃料電池本体の出口配管にトラップを設けて、排出された水蒸気を冷却して凝縮して得られた水分量と、燃料電池スタックに供給した乾燥ガスに含まれる水分量との差（リン酸電解液から蒸発した水分量）に基づいて計量することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開昭 58 - 164162 号公報

10

【特許文献 2】特開平 11 - 154529 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 293523 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のような方法で、リン酸電解液から蒸発した水分量を把握し、リン酸電解液が目標の濃度に達したことを検知して濃縮作業を終了する方法には、次のような問題点がある。

すなわち、燃料電池スタックから排出されたガス中の水蒸気を凝縮するための装置や、トラップに捕捉された水重量や容積を精度良く、自動的に測定する装置が必要となるが、これらは簡便なものではなく、高価格となる。

【0007】

20

そこで、本発明は、燃料電池スタックから排出された水蒸気を凝縮して水分量を測定することなく、より簡便な方法で、リン酸電解液が目標とする濃度にまで濃縮されたことを検知することが可能なリン酸形燃料電池のリン酸の濃縮方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の課題を解決するために、本願発明においては、電解質としてリン酸を用いた燃料電池を積層した燃料電池スタックのガス入口にガスを供給し、前記電解質中の水分を前記ガスにより搬送して、前記燃料電池スタックのガス出口から排出することにより、前記電解質のリン酸濃度を目標濃度以上にするリン酸形燃料電池のリン酸濃縮方法において、

30

（1）燃料電池スタックの温度を所定温度に保持し、前記ガスを、前記ガス入口における露点測定値が前記目標濃度のリン酸と前記所定温度において平衡にあるガスの露点（以下、露点設定値という）に等しくなるように調湿して供給し、前記ガス出口を通過するガスの露点測定値が、前記露点設定値に到達するまで、前記ガスの供給を継続することとした。

（2）燃料電池スタックの温度を所定温度に保持し、前記ガスを、前記ガス入口における露点測定値が所定の入口露点設定値となるように調湿して供給し、前記ガス出口を通過するガスの出口露点測定値が、所定の出口露点設定値に到達するまで前記ガスの供給を継続することとし、ここで、前記出口露点設定値は、前記ガス入口における露点測定値が前記所定の入口露点設定値となるように調湿して供給した場合に、前記燃料電池スタック内のリン酸濃度が目標濃度に到達する時の出口露点を予め求め、当該出口露点以下に設定することとした。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明においては、リン酸を濃縮する際に、燃料電池スタックに供給するガスのガス入口における露点を管理するとともに、燃料電池スタックから排出されたガスの露点を監視することにより、簡易な構成で精度良く、リン酸の濃度が目標値に達したか否かを判断することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】リン酸電解液と平衡状態にあるガスの水蒸気圧と温度との関係を示す図である。

50

【図2】リン酸電解液と平衡状態にあるガスの露点と温度との関係を示す図である。

【図3】リン酸の濃度変化に対する露点の変化を示す図である。

【図4】本発明を実施するための形態における燃料電池スタックの構成を示す図である。

【図5】本発明の実施例1に係る入口露点、出口露点の変化を表す図である。

【図6】本発明の実施例1に係るリン酸濃度の変化を表す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

リン酸電解液と平衡状態にあるガスの水蒸気圧は、一定の温度で一定の値をとる。図1は、濃度の異なる各リン酸電解液と平衡状態にあるガスの水蒸気圧と温度との関係を示したものである (TVA Chem. Eng. Report No. 8, Stauffer Technical Dataに基づいて作成)。また、図2は、図1の水蒸気圧の値を露点に換算して、前記ガスの露点と温度との関係を示したものである。さらに図3は、図2を元に、各温度におけるリン酸電解液の濃度と露点との関係を示したものである。

【0012】

例えば、一定温度のリン酸電解液が濃度70wt%から95wt%に上昇する場合、図1に示すように水蒸気圧は減少し、図2、図3に示すとおり露点は低下する。したがって、一定温度のリン酸電解液と平衡状態にあるガスの水蒸気圧または露点を測定することにより、そのリン酸電解液のリン酸濃度を求めることができる。

【0013】

一方、燃料電池スタックにガスを供給してリン酸電解液の濃縮を行う工程において、リン酸電解液中の水分が蒸発を継続している間は、リン酸電解液とこれに接するガスとは平衡状態ではなく、燃料電池スタックを通過したガスの露点から直ちにリン酸電解液の濃度を検知することができない。

【0014】

しかし、リン酸電解液中の水分の蒸発が進行し、出口露点が入口露点と等しくなったときには、燃料電池スタックに供給される水分量と排出される水分量が等しく、リン酸電解液中の水はこれに接して通流するガスと平衡状態にあるとして、当該ガスの水蒸気圧または露点からリン酸濃度を求めることができる。

【0015】

そこで、本発明の実施形態に係るリン酸濃縮方法においては、図4に示すように燃料電池スタック10のガス入口11およびガス出口12に露点計20を設け、図示しない調湿器によりガス入口11における露点が所定値となるように管理すると共に、燃料電池スタック10から排出されるガスの露点を監視することにより、燃料電池スタック10内のリン酸電解液が目標濃度に達したことを検知する。以下、実施例により具体的に説明する。

【実施例1】

【0016】

[リン酸の濃縮工程の実施]

本実施例では、電解質に32kg(水分を含まない重量)のリン酸を含有し、リン酸電解液濃度が70wt%である(水を含むリン酸電解液の総重量は45.7kg)燃料電池スタックについて、リン酸電解液の濃縮を行った。

【0017】

尚、リン酸電解液の目標濃度は、燃料電池発電装置の起動時の燃料電池スタックの最高温度が約160°であり、少なくとも、この温度でリン酸電解液が沸騰しない濃度にする必要がある。本実施例では、沸点が180°であるリン酸濃度91wt%を目標濃度とした。

【0018】

次に、実施手順に従って説明する。

1) 燃料電池スタックの昇温

燃料電池スタック10の温度を80°(所定温度)に設定し、燃料電池スタックに配置されている冷却板内に温水を循環させて昇温し、濃縮工程の間、燃料電池スタック10内

10

20

30

40

50

のリン酸電解液の温度が 80 を維持するように温度制御を行った。

2) 燃料電池スタック入口への調湿ガスの供給

燃料電池スタック 10 内を流通するガスとして空気を用いた。燃料電池スタックのガス入口 11 における空気の露点（入口露点）が設定値の 23 となるように、加湿または除湿した空気を流量 33.4 m³ / h (80 における流量) にて、燃料電池スタック 10 に供給した。入口露点の設定値である 23 は、図 3 に示すように、80 (所定温度) 、濃度 91 w t % (目標濃度) のリン酸と平衡にあるガスの露点が 23 であることから設定される値である。

【 0019 】

燃料電池スタック 10 のガス入口 11 には、露点計 20 (トウプラスエンジニアリング 製 TAD 801 型) を取り付けて、燃料電池スタックの入口露点の測定を行った。 10

3) 燃料電池スタック出口の露点の測定

燃料電池スタック 10 内を流通した後に排出される空気のガス出口 12 における露点（出口露点）を測定した。出口露点の測定は、入口露点測定用と同じ露点計 20 をガス出口 12 に取り付けて行い、測定間隔を 0.125 h とした。

【 0020 】

図 5 は、測定した入口露点および出口露点を空気供給開始後の経過時間に対し、プロットした結果を示したものである。出口露点は、時間経過とともに低下し、燃料電池スタック 10 外へ排出される水分量は減少した。排出水分量の減少は、リン酸電解液中の水が燃料電池スタック 10 外へ排出され、リン酸濃度が増したことによる。 20

【 0021 】

図 3 に示すように、リン酸濃度が増すに従い露点は低下し、水蒸気圧が減少するため、排出されるリン酸の水の量は減少する。図 5 には、測定した入口露点も表示されているが、22.7 ~ 23.3 の範囲にあった。

4) 目標の濃度に到達したことの検知

出口露点は 4.5 h 経過時に 23 となり、入口露点の設定値 23 と一致した。このとき、燃料電池スタック 10 内の空気の露点も、入口露点、出口露点と同じく 23 であり、燃料電池スタック 10 内のリン酸電解液と水蒸気は平衡状態とみなして、図 3 に基づき、リン酸濃度は 91 w t % であると判断した。リン酸濃度が目標の濃度になったので、濃縮工程を終了することができる。 30

【 0022 】

[燃料電池スタックから排出された水分量の算出]

次に本実施例のリン酸濃縮工程により、燃料電池スタックのリン酸電解液から蒸発した水分量を次のように算出し、リン酸濃度が 70 w t % から 91 w t % に濃縮されたことの確認を行った。

【 0023 】

<1> ガス出口から排出された水分量 (W_{out})

t 時間 (h) に、ガス出口 12 から排出される水の量 W_{out} (kg) は、燃料電池スタック 10 の温度 T (、ガス入口温度、出口温度も同じとする。)、供給する空気の流量 F (m³ / h、T における流量)、空気 1 m³ のモル数 N、空気中に含まれる水のモル分率 Y、水 1 モルの質量 M (kg)、ガス出口 12 での空気の水蒸気分圧 P_{out} (kPa) により、理想気体の状態式に基づく、以下の式 (数 1) にて求められる。 40

【 0024 】

(数 1)

$$W_{out} = M \times N \times Y \times F \times t$$

ここで、M = 0.018 kg

$$N = 273 / (0.0224 \times (273 + T))$$

$$Y = P_{out} / 101.3$$

本実施例においては、燃料電池スタック 10 の温度 T は 80 、空気の流量 F は 33.4 。

4 m³ / h である。

【0025】

数式(数1)中の水蒸気分圧 P_{out} (kPa)は、図5の出口露点を水蒸気圧に換算した値を用い、t = 0 ~ 4.5 hにおける測定間隔(t = 0.125 h)毎の排出水分量(W_{out})を積算して、ガス出口から排出された水の量(W_{out})を算出した。

【0026】

その結果、本実施例によるリン酸濃縮工程開始後4.5時間の間に、ガス出口12から排出された水分量(W_{out})は、13.7 kgであった。

<2> ガス入口から供給された水分量 W_{in}

燃料電池スタック10に供給された空気により、燃料電池スタック10に持ち込まれた水分量 W_{in} (kg)は、数1において、ガス出口12での空気の水蒸気分圧 P_{out} (kPa)に替えて、ガス入口11での空気の水蒸気分圧 P_{in} (kPa)を用いることにより、求められる。

【0027】

図5の入口露点を水蒸気圧(kPa)に換算した値を P_{in} (ガス入口11での空気の水蒸気分圧)とし、測定間隔(t = 0.125 h)毎に、数1により W_{in} を求め、さらに各 W_{in} を4.5 hについて積算した結果、本実施例によるリン酸濃縮工程開始後4.5時間の間に、ガス出口11から供給された水分量(W_{in})は、3.2 kgであった。

【0028】

<3> リン酸電解液から蒸発した水分量

本実施例のリン酸濃縮工程の4.5 hの間に、リン酸電解液から蒸発した水分量は、ガス出口から排出された水分量 W_{out} (13.7 kg)と、ガス出口11から供給された水分量 W_{in} (3.2 kg)との差により求められ、10.5 kgとなる。

【0029】

リン酸濃縮工程開始前に45.7 kgであった70 wt%リン酸電解液中の水が、リン酸濃縮工程により10.5 kg減少してリン酸電解液は35.2 kgとなり、リン酸の濃度は91 wt% (= 32 (kg) / 35.2 (kg) × 100)となつたことが確認された。

【0030】

図6は、上述の計算により求めた0.125 h毎のリン酸電解液中の水分減少量から求めたリン酸濃度の変化を表したものである。出口露点が急に低下した2.125 h経過時において、リン酸濃度は90 wt%となり、3 h経過時には90.5 wt%となった。2.125 h経過時までに排出されたリン酸の水は10 kgであり、4.5 hの間に排出された量(10.5 kg)の95%に相当する。目標としたリン酸濃度91 wt%となる排出量(10.5 kg)のほとんどが、2.125 h経過時までに排出されていることがわかる。

【0031】

尚、本実施例では、目標濃度91 wt%のリン酸と平衡にあるガスの露点が23であることに基づいて、入口露点が23になるよう調湿してリン酸電解液の濃縮を実施したが、入口露点が23より低い露点、たとえば18となるように調湿した空気を供給して濃縮工程を開始しても良い。入口露点が18となる空気を供給することにより、上記の実施例よりもリン酸の水が排出される速度が増加する。そして、出口露点が23近くまで低下したときに、供給する空気のガス入口における露点が23になるよう調湿するよう変更し、その後、出口露点が23に到達したときに目標濃度に達したとして、濃縮作業を終了することができる。

【実施例2】

【0032】

リン酸濃度が70 wt%である実施例1と同じ燃料電池スタック10を用い、ガス流量、燃料電池スタックの設定温度、および入口露点設定値も、第1の実施例と同条件でリン酸の濃縮を行った。

10

20

30

40

50

【0033】

一方、図6に示される実施例1の結果より、リン酸濃度が90wt%を越えるとリン酸濃度の変化速度が急激に低下することから、濃縮工程後のリン酸の目標濃度は、90wt%（沸点176℃）とした。そして、図6の関係に基づいて、リン酸濃度90wt%に到達する出口露点である38℃を検知した時点で、リン酸濃度が目標に到達したと判断し、濃縮作業を終了した。

【0034】

このように、あらかじめ所定の条件（ガス流量、燃料電池スタックの温度、および入口露点設定値）における出口露点とリン酸濃度との関係を図6のように求めておけば、この関係に基づいて、リン酸濃縮工程における出口露点の測定値から、目標のリン酸濃度に到達したことを容易に検知することができる。

【0035】

また、本実施例のように、目標濃度（90wt%）のリン酸電解液と平衡状態にあるガスの露点（26℃）より低い露点（23℃）のガスを供給することで、短時間で濃縮工程を完了することができる。

【符号の説明】

【0036】

10 燃料電池スタック

11 ガス入口

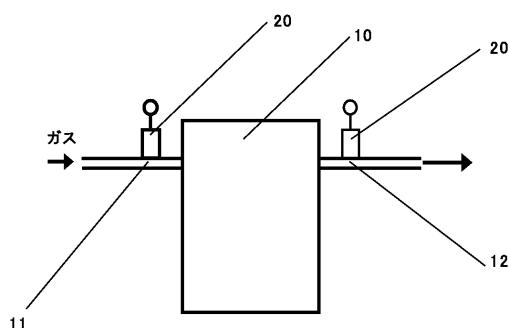
12 ガス出口

20 露点計

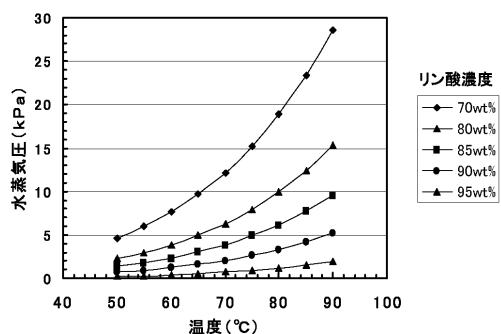
10

20

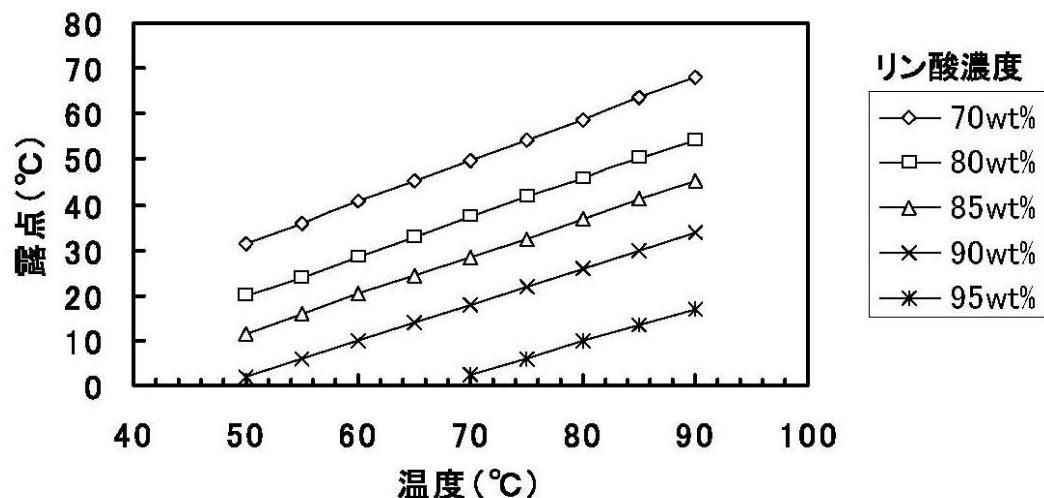
【図1】



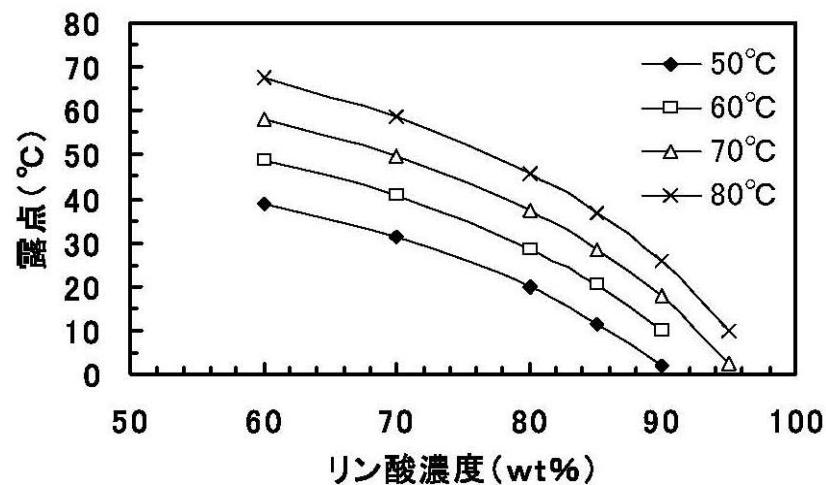
【図2】



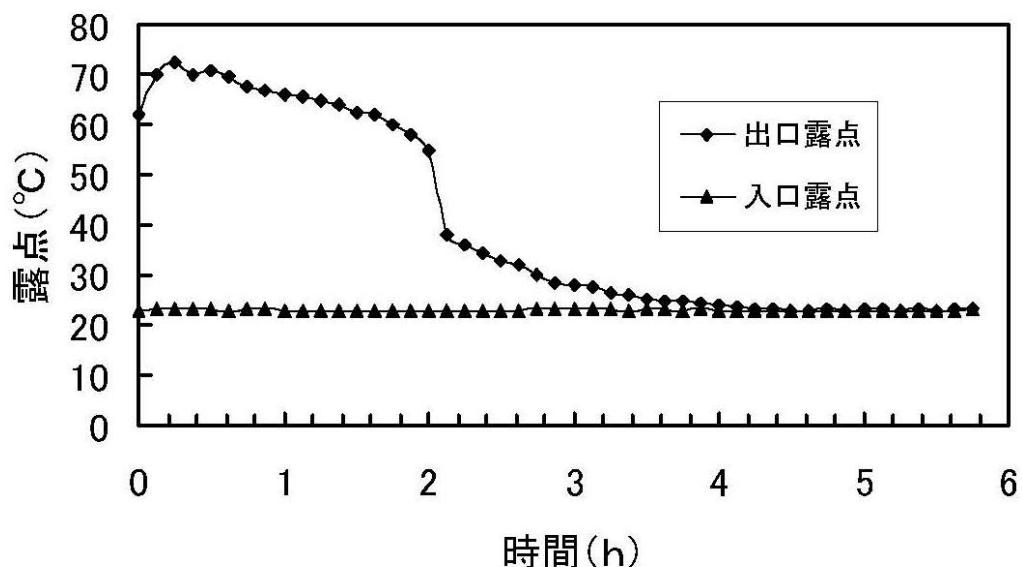
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

