



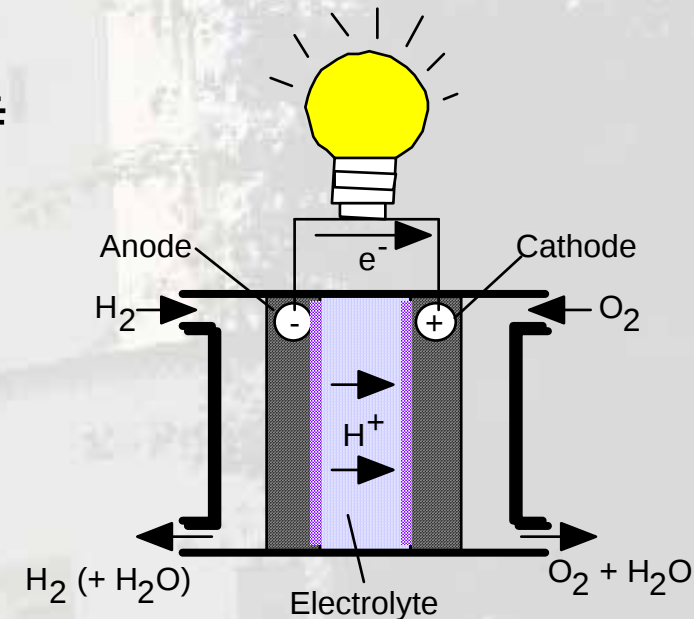
燃料電池の原理・種類・応用

2004.11.18

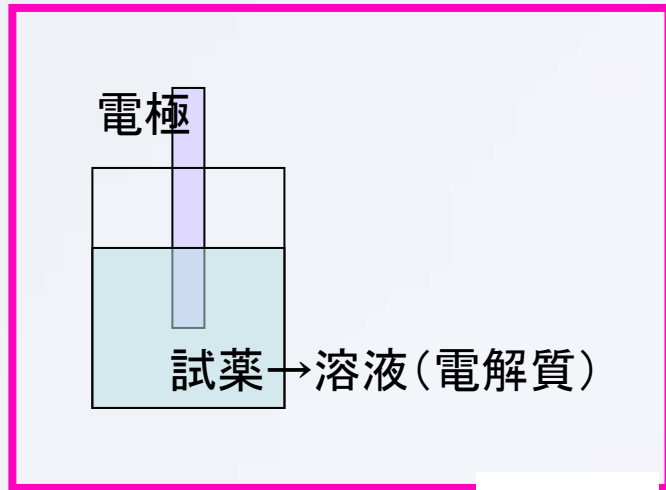
地球環境科学
担当: 伏信 一慶 (機械科学科)

燃料電池(Fuel Cell = FC)とは

- 発電装置である。
 - エネルギー変換装置
 - 化学エネルギー→電気エネルギー
 - cf. 化学E → 熱E → 運動E → 電気E (火力発電)
- 活物質(両極で反応する物質; 燃料と酸化剤)を外部から供給
 - (化学)電池は内部に活物質を保持
 - 供給の続く限り発電可能
- アナロジー
 - 原理は化学電池
 - 燃料供給は発電機(器)

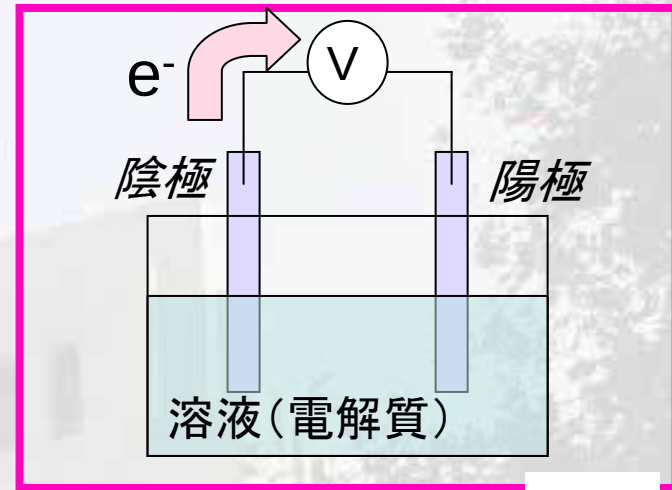


燃料電池理解のために 電池について



半電池

半電池を
組み合わせる



電池

電極反応(半反応)

※慣例的に電極反応は電子を獲得する還元反応として表記

(例: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)

陽極(アノード):

正に帯電した(電子の足りない)電極

陰極(カソード):

負に帯電した(電子の過剰な)電極

電極: ある系に電流を流し、電場を作り、あるいは系から電流を取り出すなどの目的で設けられた電子伝導体や半導体

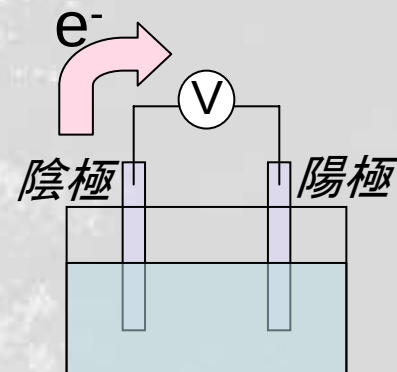
試薬: 規定純度を持った化学薬品で、分析または化学的な試験、検査、試料の調製などに用いられるものの総称

電解質: 水溶液にしたとき電流を導くような物質

燃料電池理解のために

起電力と電極電位

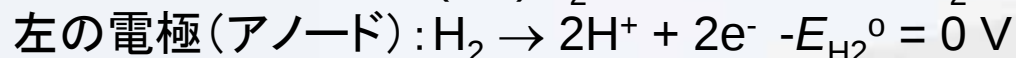
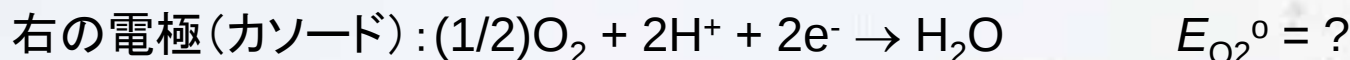
- 起電力 E : 電池の両電極間に生じる電圧 [V]
 - 試薬の量には依らない
 - cf.) 流れる電荷量や自由エネルギー変化は試薬の量による
- 標準電極電位 E° : 標準状態の水素電極 ($2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$) の電位を 0 V として、電池の起電力の測定値から求められた電極電位
 - 還元電位: 還元が起こる (電子を受け取る) 傾向を示す。
 - E° が正の大きな値: 電子を受け取る傾向が強い
 - E° が負の大きな値: 電子を放出する傾向が強い
- $E^{\circ} = E_{\text{右の電極}}^{\circ} - E_{\text{左の電極}}^{\circ}$
 - E° が正の値: 外部回路を左から右へ電流が流れる



燃料電池理解のために

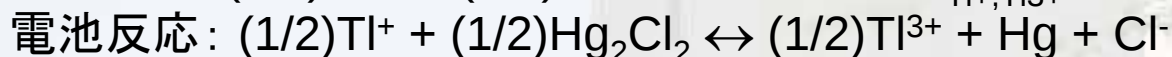
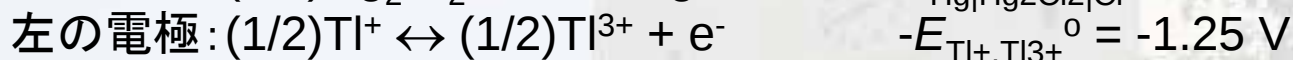
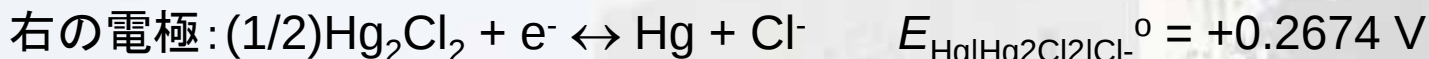
例題：電池の基礎

例1：標準状態での水素酸素の電池の起電力は1.23 Vである。カソードの標準電極電位は？



$$\infty E_{\text{O}_2}^0 = 1.23 \text{ V}$$

例2：標準状態で、次の電池の起電力と ΔG は？



$$E_{\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^0 = 0.2674 \text{ V}, E_{\text{Ti}^+,\text{Ti}^{3+}}^0 = 1.25 \text{ V}$$

より、左の電極の方が電子を受け入れやすい→電流は外部回路を右から左へと流れる(慣例的な書き方とは逆になっている)

$$E^0 = E_{\text{Ti}^+,\text{Ti}^{3+}}^0 - E_{\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^0 = 0.98 \text{ V}$$

$$\Delta G = -nFE^0 = -1 \cdot 96485 \cdot 0.98 = -94.5 \text{ kJ}$$

燃料電池理解のために 電池から取り出せる電気エネルギー

$$\Delta G = -nFE$$

ΔG : 外部に取り出される(電池が失う)ギブスの自由エネルギー [J]

nF : 反応で外部回路を流れる電子の電気量 [C]

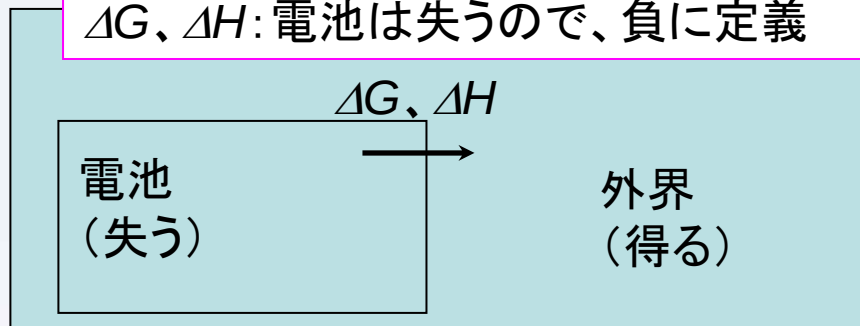
n : 反応に関わって外部回路を流れた電子のモル数 [mol]

F : ファラデー定数 ($= 9.65 \times 10^4$ C/mol : 1 molの電子の電荷)

E : 電池の起電力 [V]

負号: 自発的な変化(正の起電力を生じる)に対して ΔG が負であるため

ΔG 、 ΔH : 電池は失うので、負に定義



ΔG に相当するエネルギーを
電気エネルギーとして取り出
すことができる

例: 標準状態の水素酸素の燃料電池の場合の ΔG は?

$$\Delta G = -2 \times (9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}) \times (1.229 \text{ V}) = -237.2 \text{ kJ/mol}$$

(参考: この反応のエンタルピー変化は $\Delta H = -286.0$ kJ/mol)

熱効率に相当する値は $\Delta G/\Delta H = 237.2/286.0 = 83\%$)

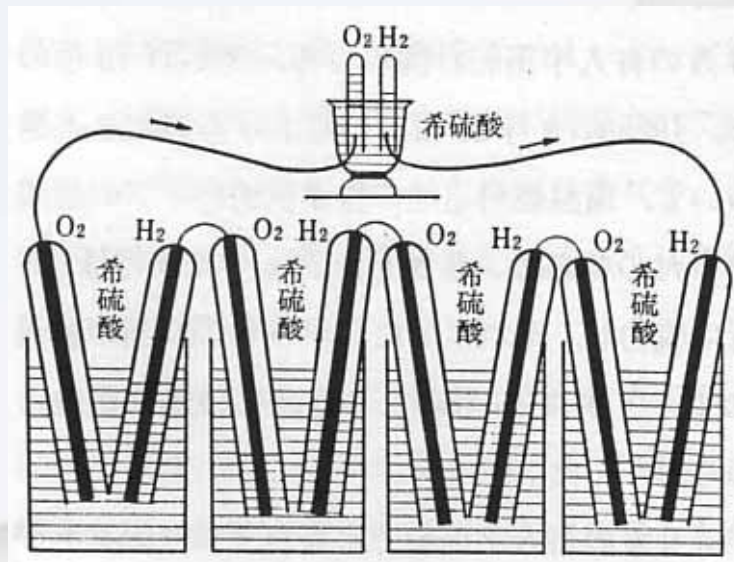
燃料電池理解のために

参考： ΔH^0 について(HHVとLHV)

- 生成する水の状態(液体、気体)で ΔH^0 の値は異なる
 - 液体水になれば、凝縮するときに潜熱を放出するため、液体水のほうが ΔH^0 が大きい
 - HHV(Higher Heat Value: 高位発熱量)
 - 液体水が出来る、と考えるとき; $\Delta H^{00} = -286.0 \text{ kJ/mol}$
 - LHV(Lower Heat Value: 低位発熱量)
 - 水蒸気が出来ると考えるとき; $\Delta H^{00} = -241.8 \text{ kJ/mol}$
- 使い分け
 - 特に断らない限り、HHV基準で考える
 - 自動車や船舶の内燃機関で、凝縮潜熱は利用できないという前提のため、LHV基準で考えるときもある
 - HHVとLHVの差は、水の凝縮潜熱になっている
 - HHV基準の方が熱効率は下がる

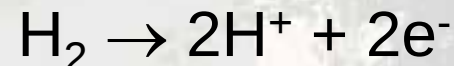
燃料電池(FC)のあけぼの

- 提唱:デービー卿(英国、1801)
- 実証:グローブ卿(英国、1839)
 - 水素酸素燃料電池;白金電極
 - 4個のFCで水の電気分解



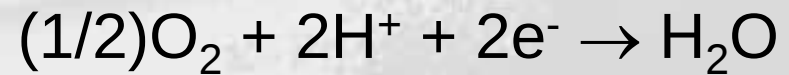
水素側の電極

(陰極、カソード)での反応

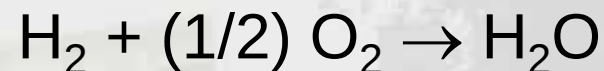


酸素側の電極

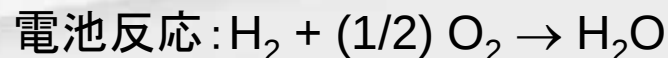
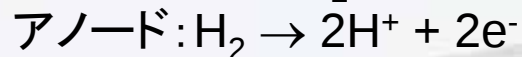
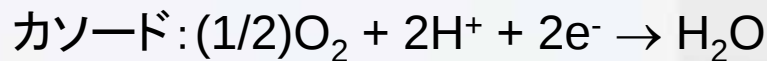
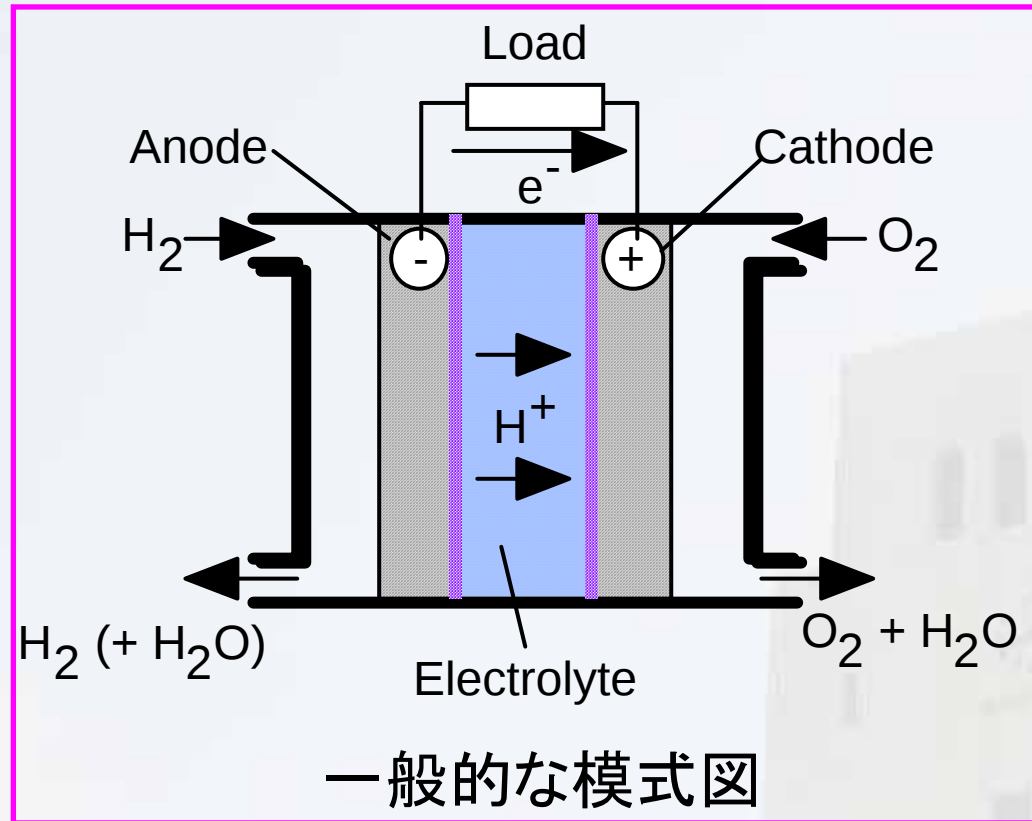
(陽極、アノード)での反応



電池内で起きる全反応



燃料電池の動作原理(水素酸素燃料電池)



※酸性の電解質に対して
右側の電極

(陽極、カソード、酸素極)

外部回路から電子を受領

酸素: 陽極活物質

左側の電極

(陰極、アノード、水素極)

外部回路へと電子を放出

水素: 陰極活物質

標準状態での起電力は

$$E_{\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$$

$$E_{\text{O}_2}^0 = 1.229 \text{ V}$$

$$E^0 = E_{\text{O}_2}^0 - E_{\text{H}_2}^0 = 1.229 \text{ V}$$

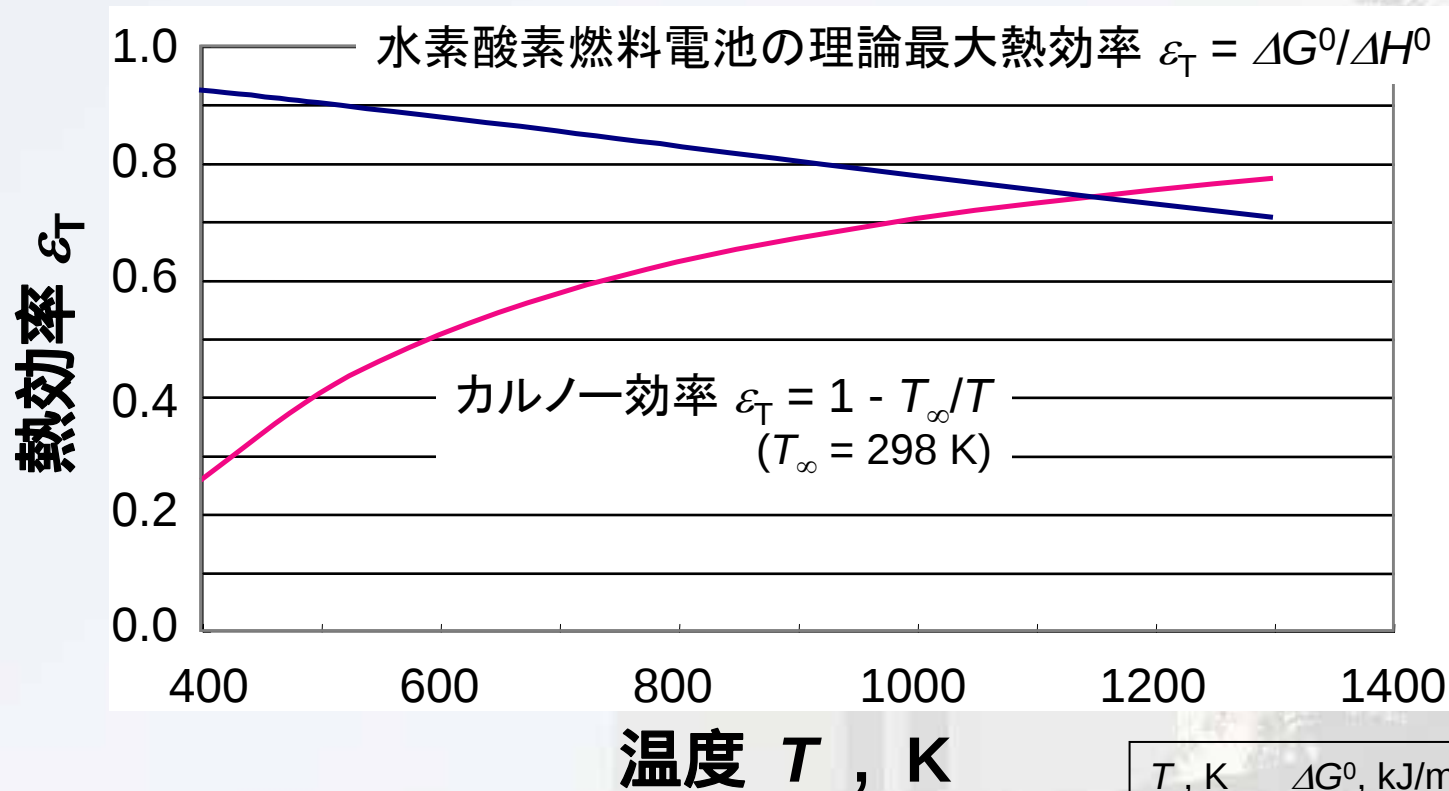
取り出される電気エネルギーは

$$\Delta G = -nFE$$

$$= -2 \times (9.65 \times 10^4) \times (1.229)$$

$$= -237.2 \text{ kJ/mol}$$

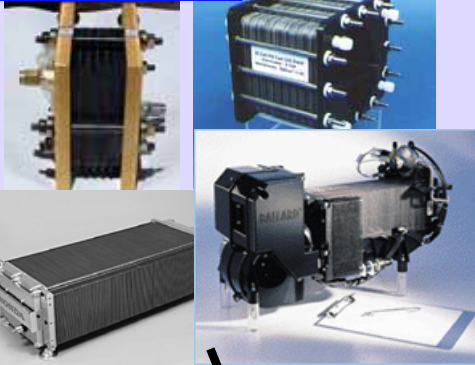
理論上の最大熱効率



$T, \text{ K}$	$\Delta G^0, \text{ kJ/mol}$	$\Delta H^0, \text{ kJ/mol}$
400	-223.8	-242.7
500	-219.2	-243.5
700	-209.2	-245.6
1000	-192.5	-248.1
1300	-176.1	-249.8

実際のFCの構造(現在のPEFC)

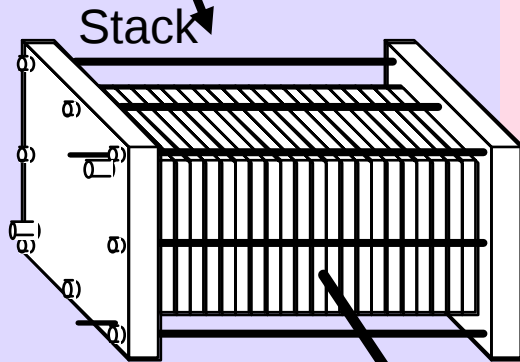
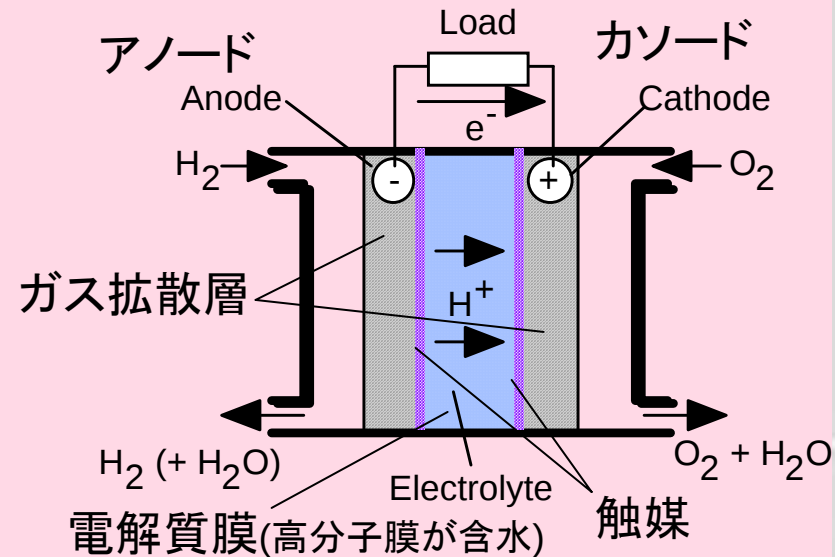
スタック



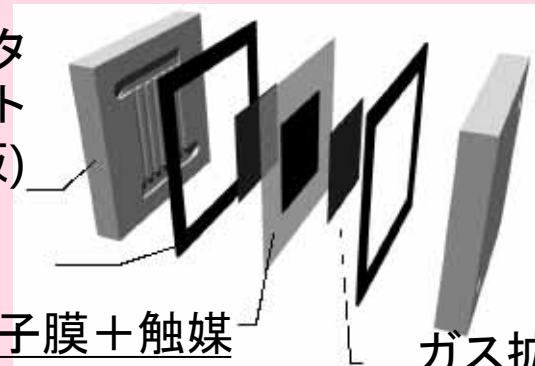
セル

セル主要構成要素

- ・電解質膜
- ・触媒
- ・ガス拡散層
- ・セパレータ

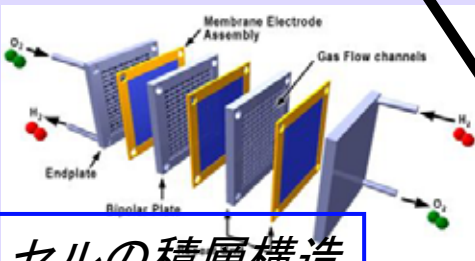


セパレータ
(バイポーラプレート
or 両極板)

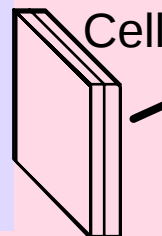


高分子膜+触媒
MEA(膜電極接合体
or Membrane Electrode Assembly)

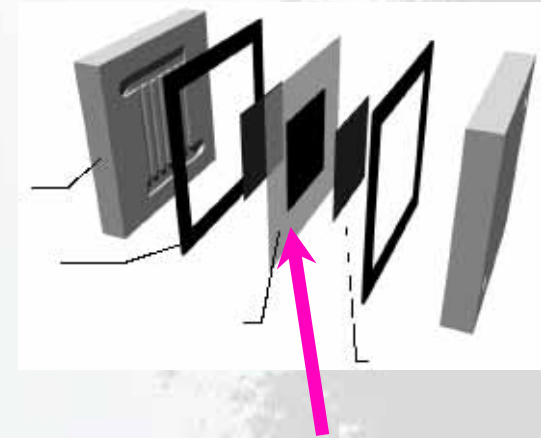
ガス拡散層
(ガス拡散電極
or 集電体)



セルの積層構造

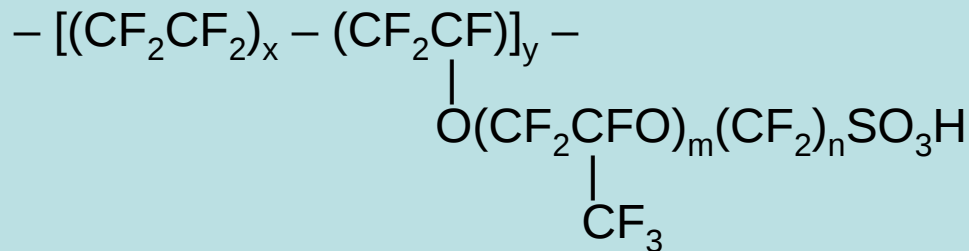


セルの構成要素 電解質膜



- 要求仕様
 - H^+ の自由な移動(プロトン伝導性)
 - H_2 と O_2 の直接反応防止(ガスバリア性)
 - アノード・カソードの電子絶縁性
 - 化学的・電気化学的安定性;機械的強度、寸法安定性;
水移動性;耐熱性;電極接合性
 - 低コスト、ハンドリング、リサイクル性など

→厚さ数十～百数十 μm のパーフルオロスルホン酸系カチオン交換膜



Nafion117	($m \geq 1, n=2, x=5 \sim 13.5, y \approx 1000$)
Dow膜	($m=0, n=2$)
Flemion	($m=0.1; n=1 \sim 5$)
Aciplex	($m=0.3; n=2 \sim 5, x=1.5 \sim 14$)

パーフルオロスルホン酸膜の化学構造式

※適切な含水が重要

セルの構成要素

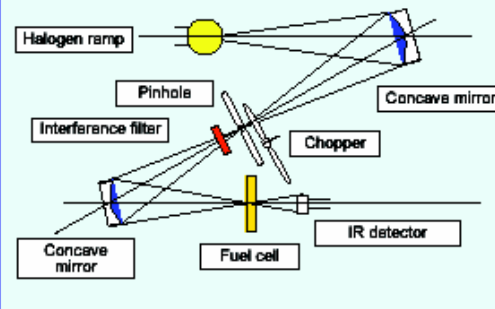
参考: 電解質膜の含水の様子

Water content measurement

- Membrane water content: crucial design parameter
- IR absorption as a function of membrane water content
- Both side of the cell replaced with optical windows

Experimental apparatus

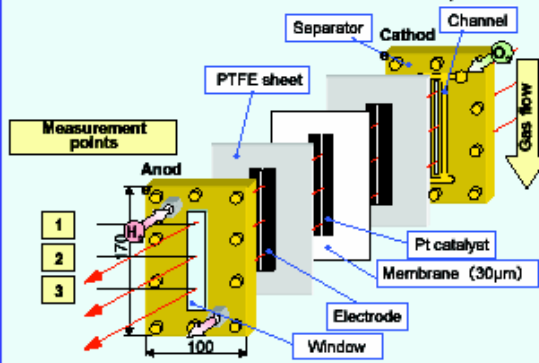
- Infrared light of $1.92\mu\text{m}$ wavelength is obtained from halogen light through optical filter



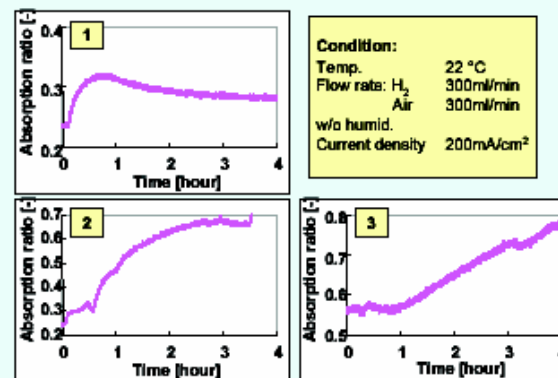
- ・含水量の分布がある
- ・時間と伴に変化する

Cell structure

- Water content at three measurement points



Results



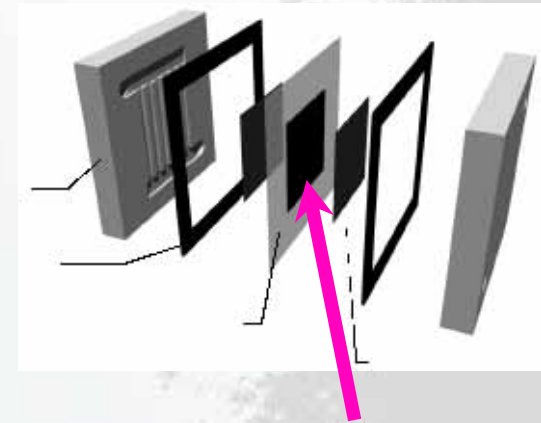
- Water content distribution along the channel
- Initial peak at the inlet region
- Gradual increase at the outlet region

セルの構成要素 触媒

● 要求仕様

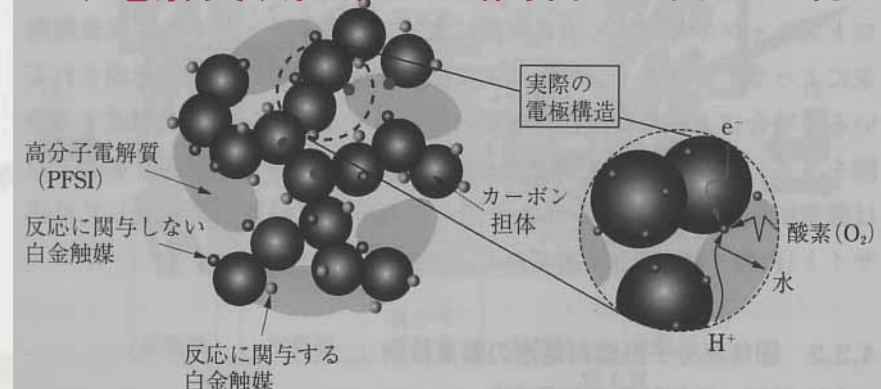
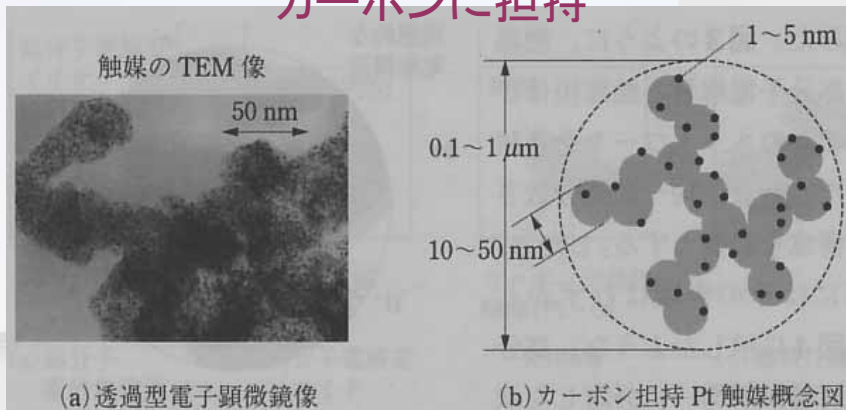
- 高活性; 反応面積(微粒化・高分散)
- 電子を外部回路に送る導電性(電気伝導性)
- 耐食性
- CO被毒を受けにくい(特にアノード)
- コスト

→カソードではPt、アノードではPt系合金のナノ粒子を炭素系担体に担持

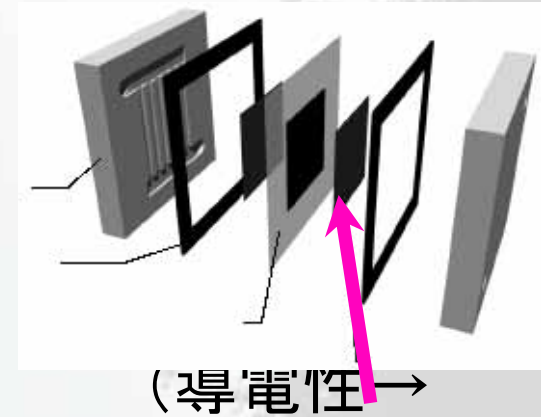


カーボンに担持

ガス、電解質、触媒の三相界面で反応進行



セルの構成要素 ガス拡散層



- 要求仕様
 - セパレータと触媒層間の電子輸送抵抗過電圧低減)
 - セパレータのガス流路と触媒層間の H_2 , O_2 , H_2O 供給(気体透過性→濃度過電圧低減)
 - 触媒層(特にカソード)からガス流路への生成 H_2O 排出(排水性→濃度過電圧低減)
 - 表面平滑性;耐食性、電気化学的安定性;低不純物

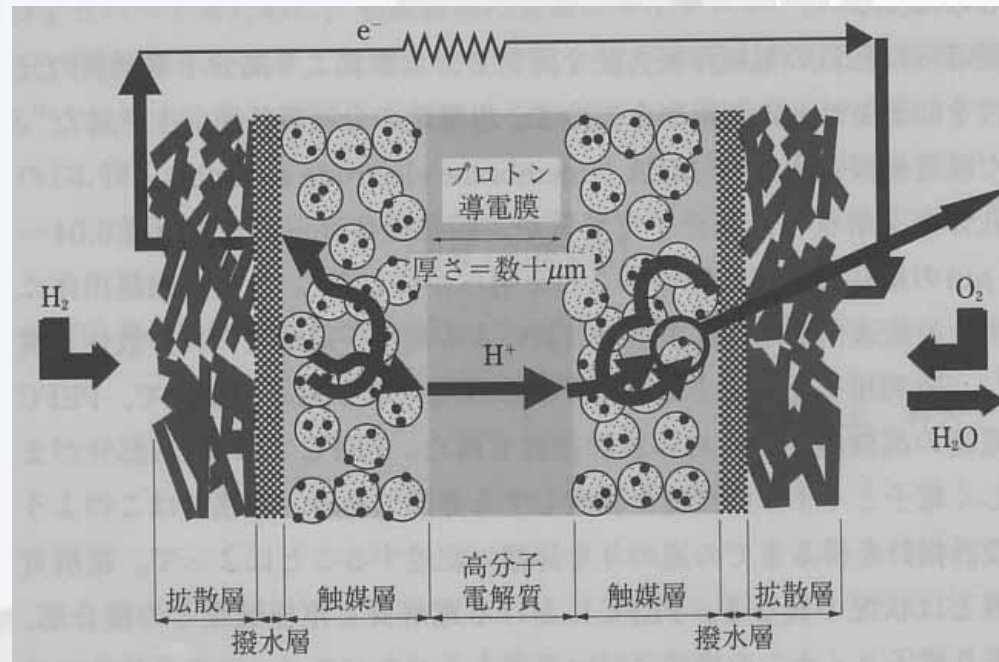
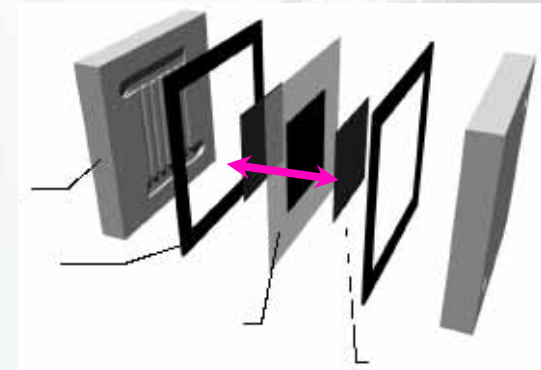
→厚さ0.2mm前後の炭素繊維材料

- ・カーボンペーパー:炭素繊維を樹脂炭化物で結着
- ・炭素繊維織物:炭素系短繊維の”布”

※水で目詰まりさせない工夫

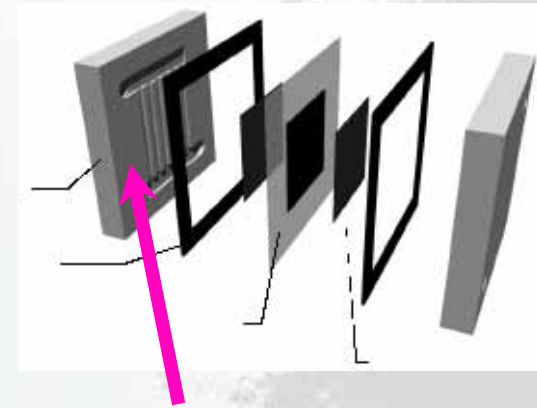
セルの構成要素 MEA

- MEA(膜電極接合体)
Membrane Electrode Assembly
- 電解質膜、触媒、拡散層を重ね、加熱・圧着



MEAの断面図; 全体でも厚さ数百μm

セルの構成要素 セパレータ



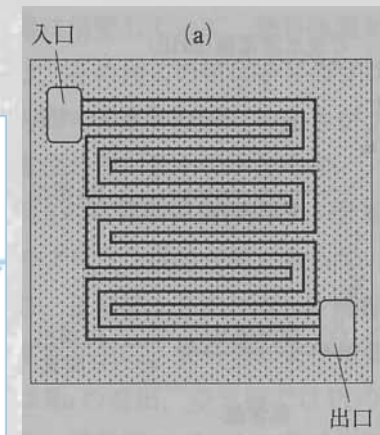
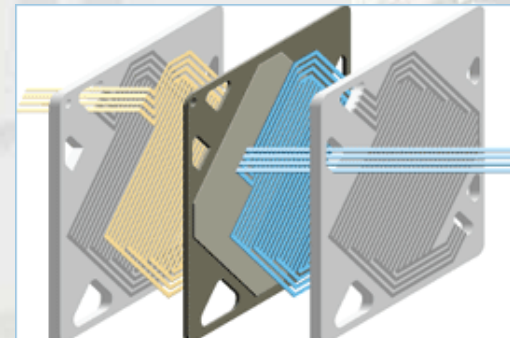
• 要求仕様

- 隣接セル間のAirとH₂の分離(シール性)
- 面内、厚さ両方向の低抵抗(電気伝導性)
- 強酸性の電解質への耐性(耐食性)
- 機械的強度、加工性など

→カーボンや金属が用いられている

	カーボン樹脂モールド	金属セパレータ
長所	耐食性、形状安定性	強度、コンパクト、加工性
短所	割れやすい、加工性	腐食

※ガス流路形状も重要
(右上の絵では直線並行流路だが
実際は様々な工夫)



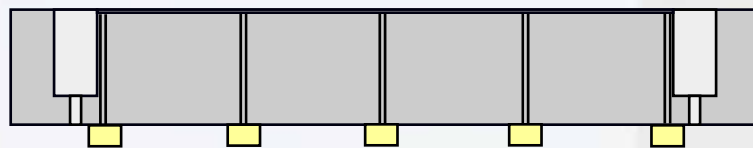
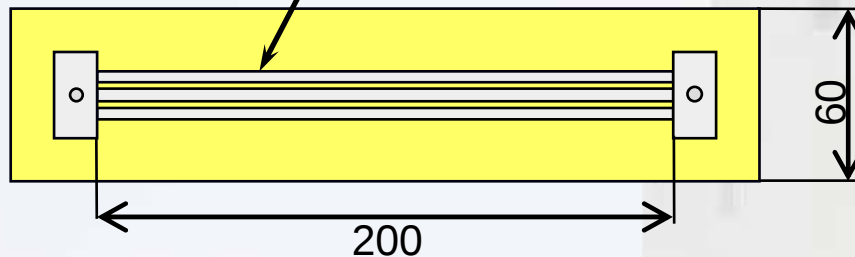
セルの構成要素

参考：H₂の流路流れ方向消費分布

- ・ 流路流れ方向にH₂をサンプリング
- ・ 消費量分布から電流密度分布も分かる

● H₂サンプリング用のセル

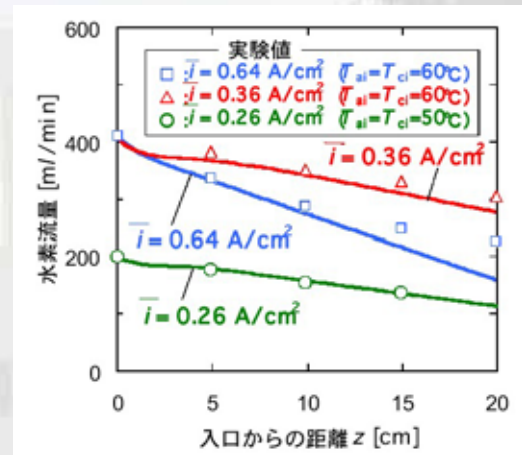
流路：幅4mm、深さ1mm



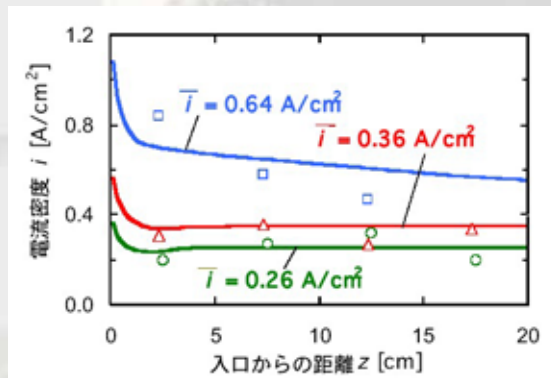
サンプリングポート（5カ所）

・ 微量ガスの分析技術

流路流れ方向の水素流量変化



電流密度分布

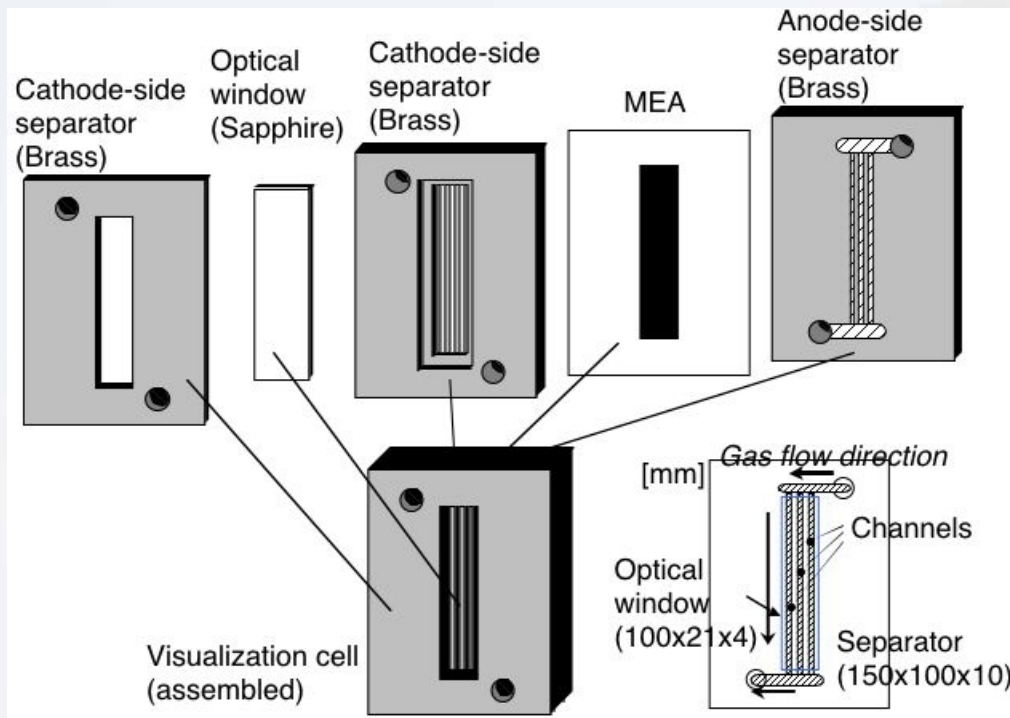


セルの構成要素

参考：MEAの流路流れ方向温度分布

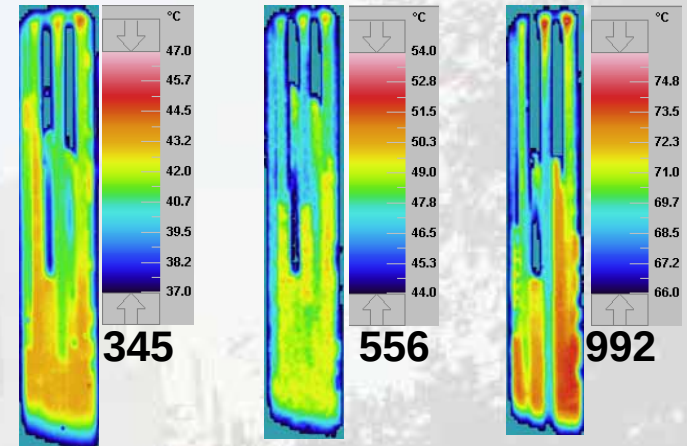
- ・ 温度：機器設計・管理の主因子
- ・ サーモグラフィーで2次元可視化

- ・ 可視化用のセル



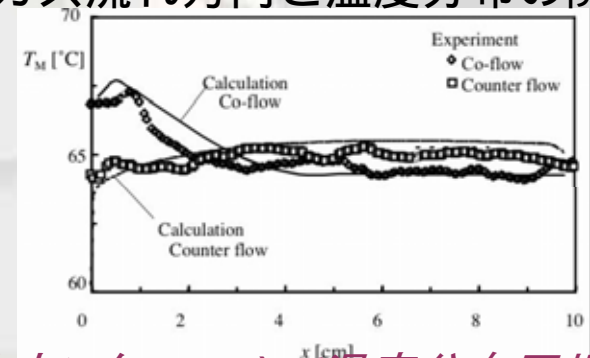
- ・ 光学窓材をはめ込む

可視化した温度分布



コフローでは入口に高温部 [mA/cm²]

計算との比較：
ガス流れ方向と温度分布の関係



流路の工夫(カウンタフロー)で温度分布平坦化

FCの損失要因

過電圧: 理論起電力が出ない要因

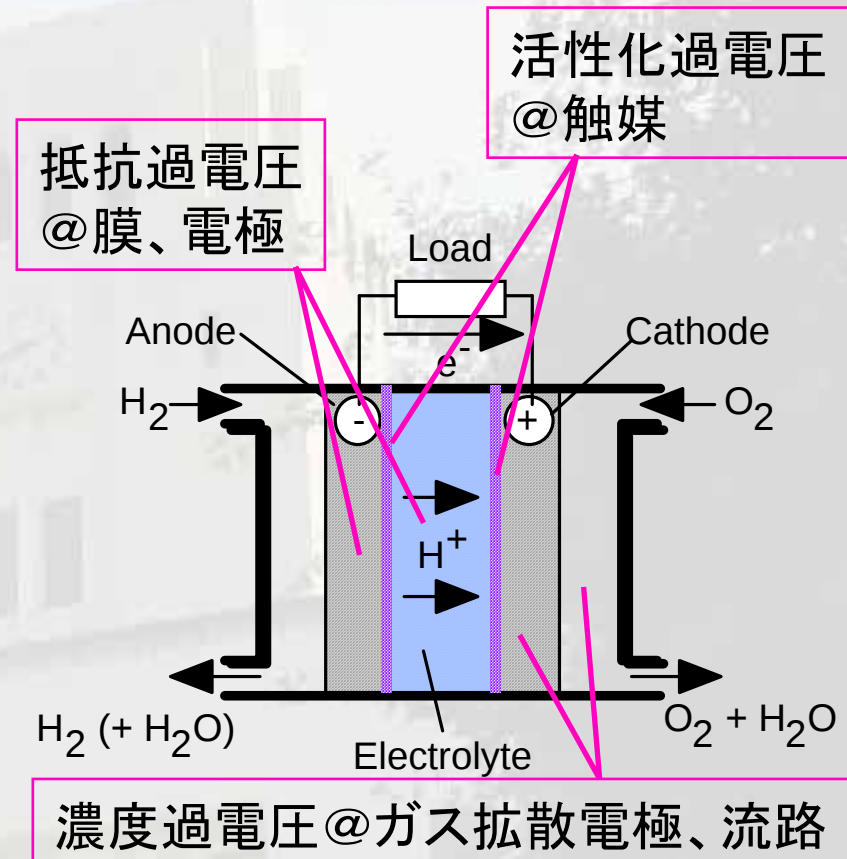
- 現実には1.23V(水素酸素FC)での運転はできない

- 電圧損失 → 過電圧 η

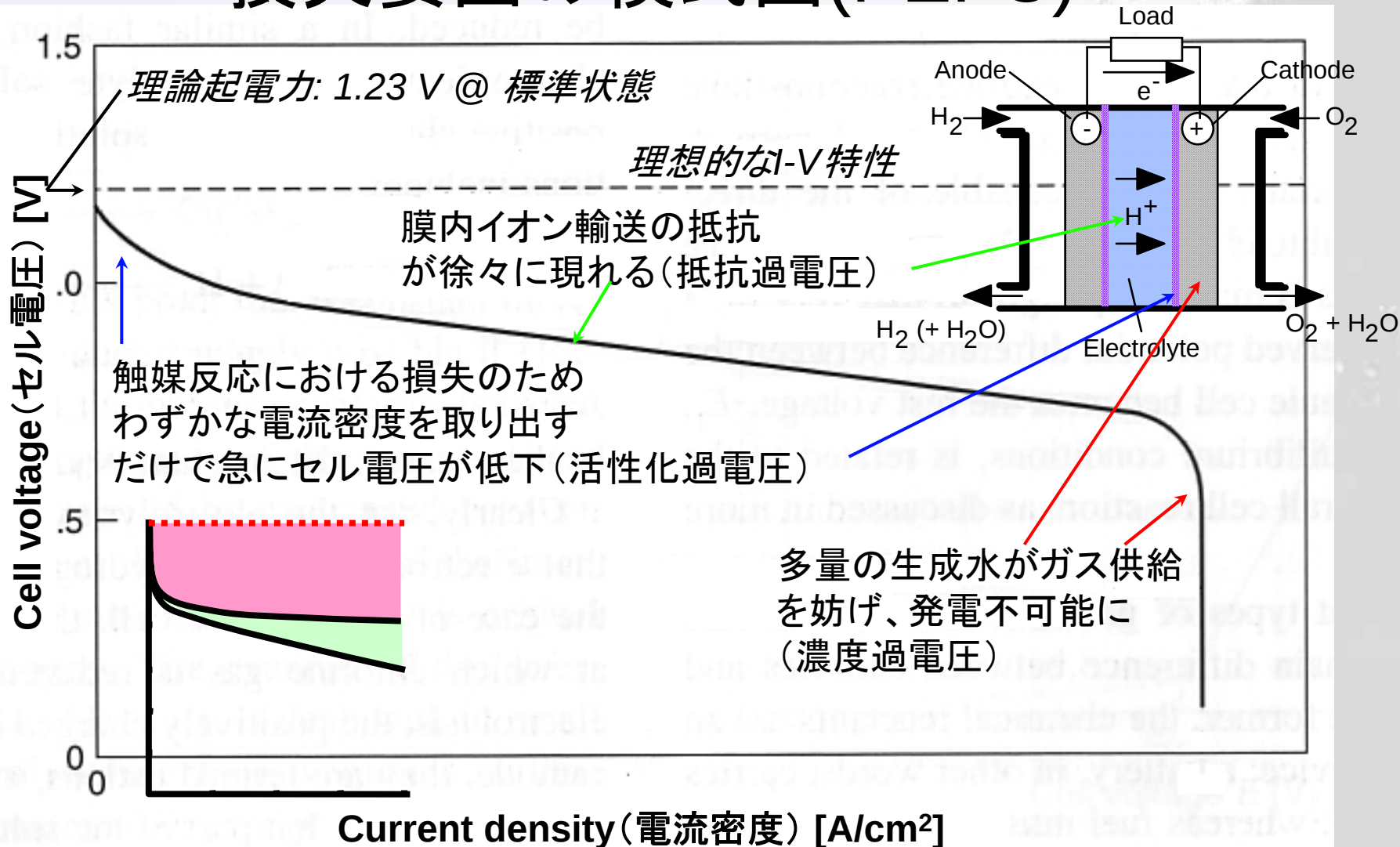
- 活性化過電圧 η_a :
電極反応での活性化エネルギーの補償

- 抵抗過電圧 η_r :
イオン、電子の輸送抵抗
(オーム損失)

- 濃度過電圧 η_c :
物質輸送抵抗による活物質不足起因

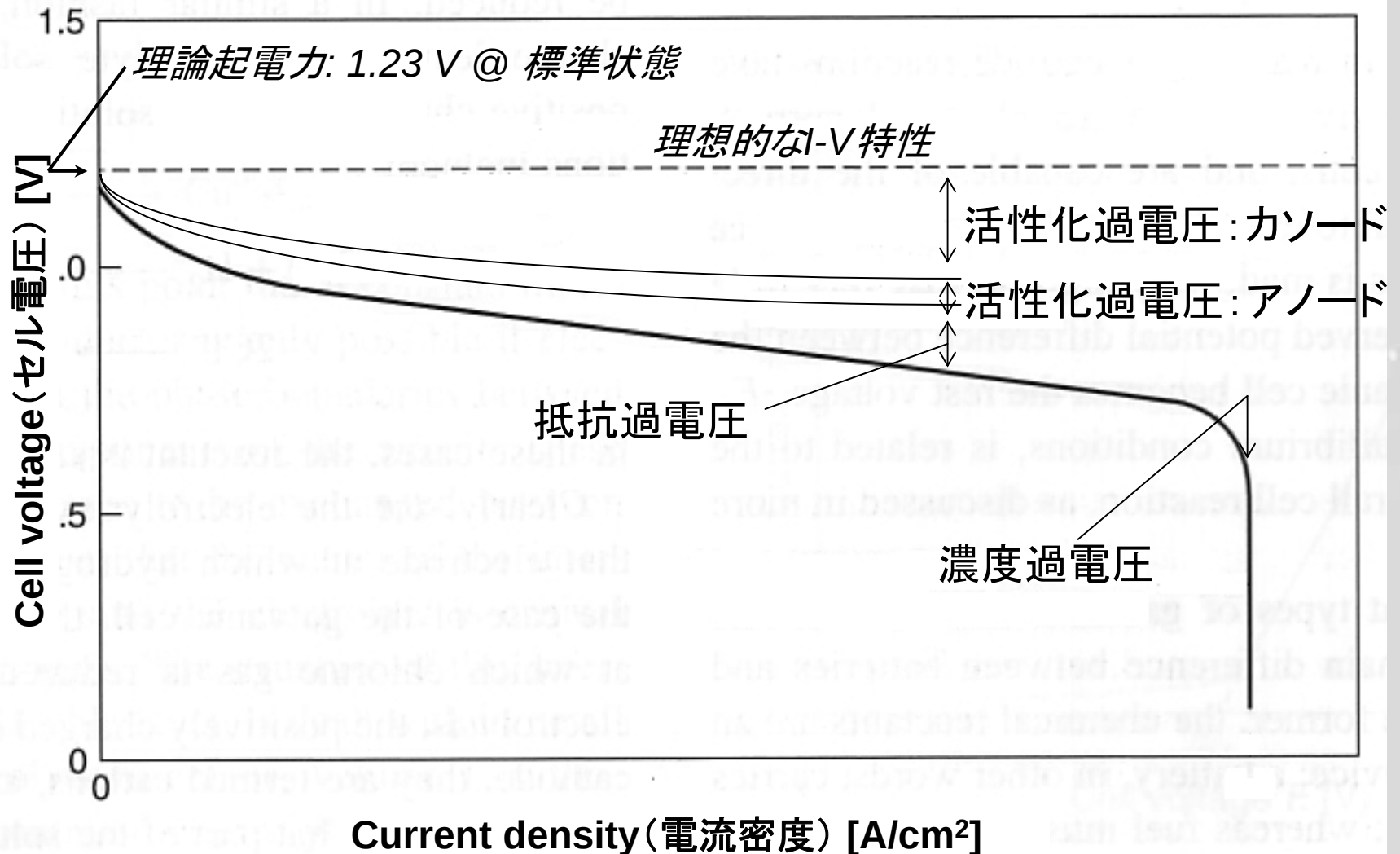


FCの損失要因

典型的な電流-電圧(I-V)特性と
損失要因の模式図(PEFC)

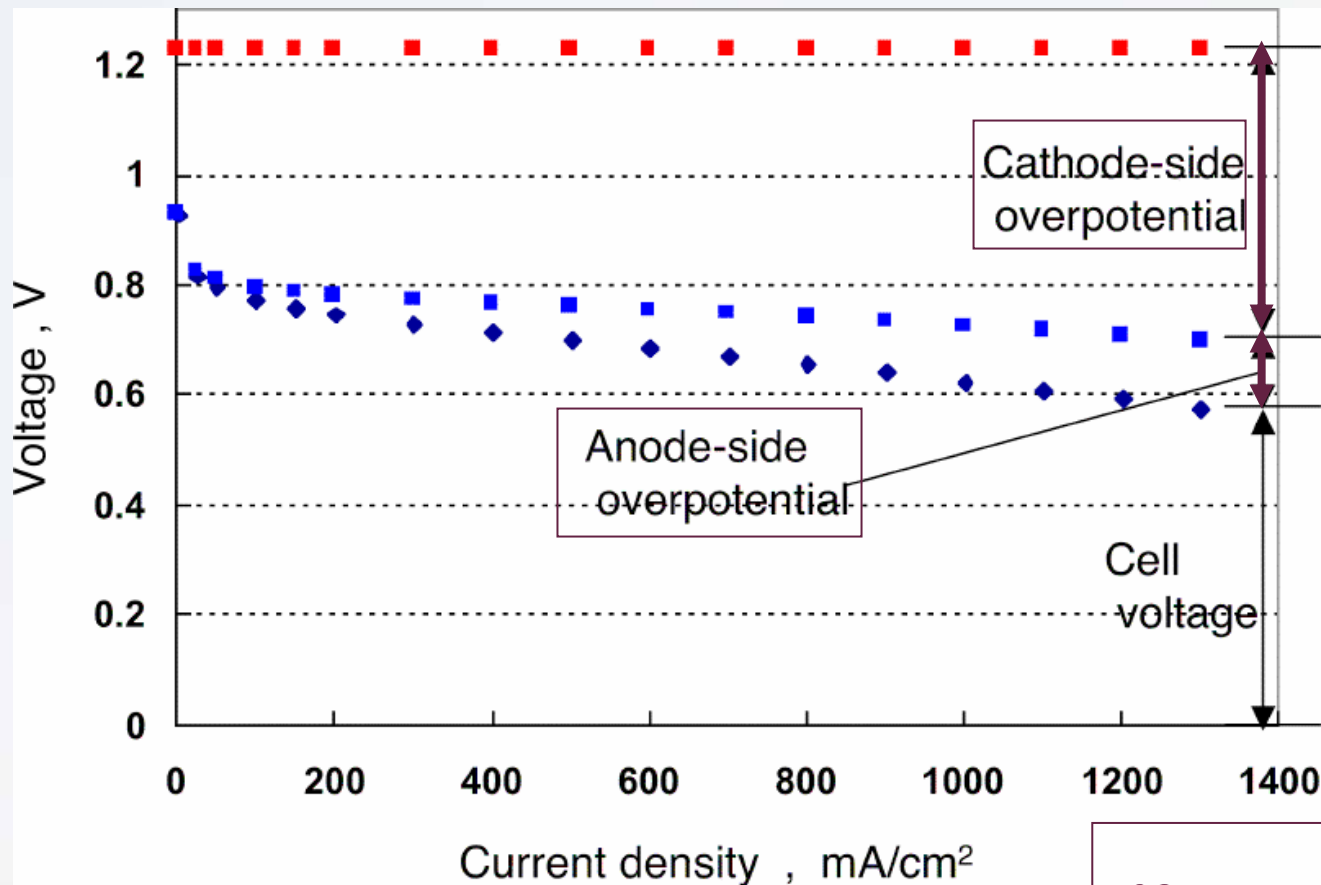
FCの損失要因

典型的な電流-電圧(I-V)特性と 損失要因の模式図2(PEFC)



FCの損失要因

参考：両極の過電圧比較

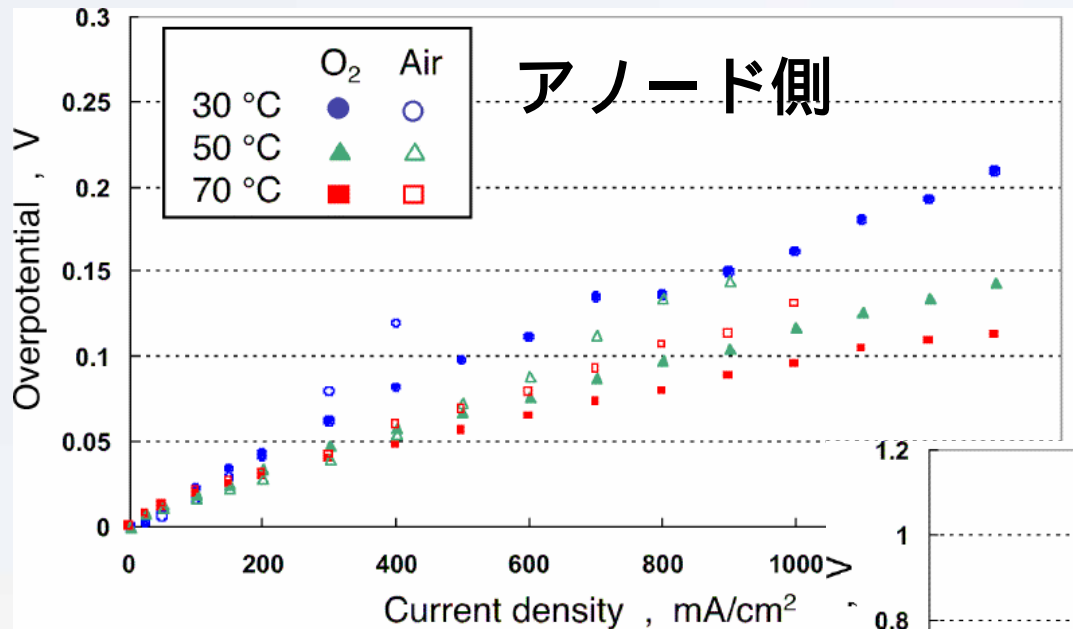


無加湿
酸素供給
H₂, O₂: 300ml/min

$$\eta_{\text{Cathode}} > \eta_{\text{Anode}}$$

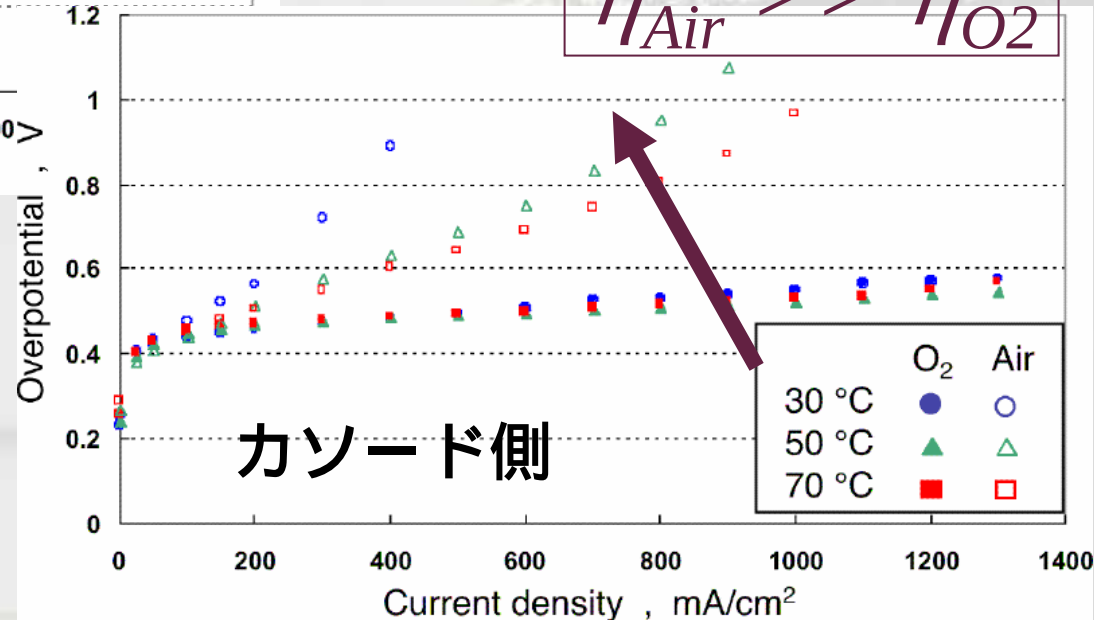
FCの損失要因

参考：純酸素vs空気で両極過電圧比較



アノード飽和加湿
酸素or空気供給
H₂, O₂ or Air: 300ml/min

$$\eta_{Air} \gg \eta_{O_2}$$



FCの分類

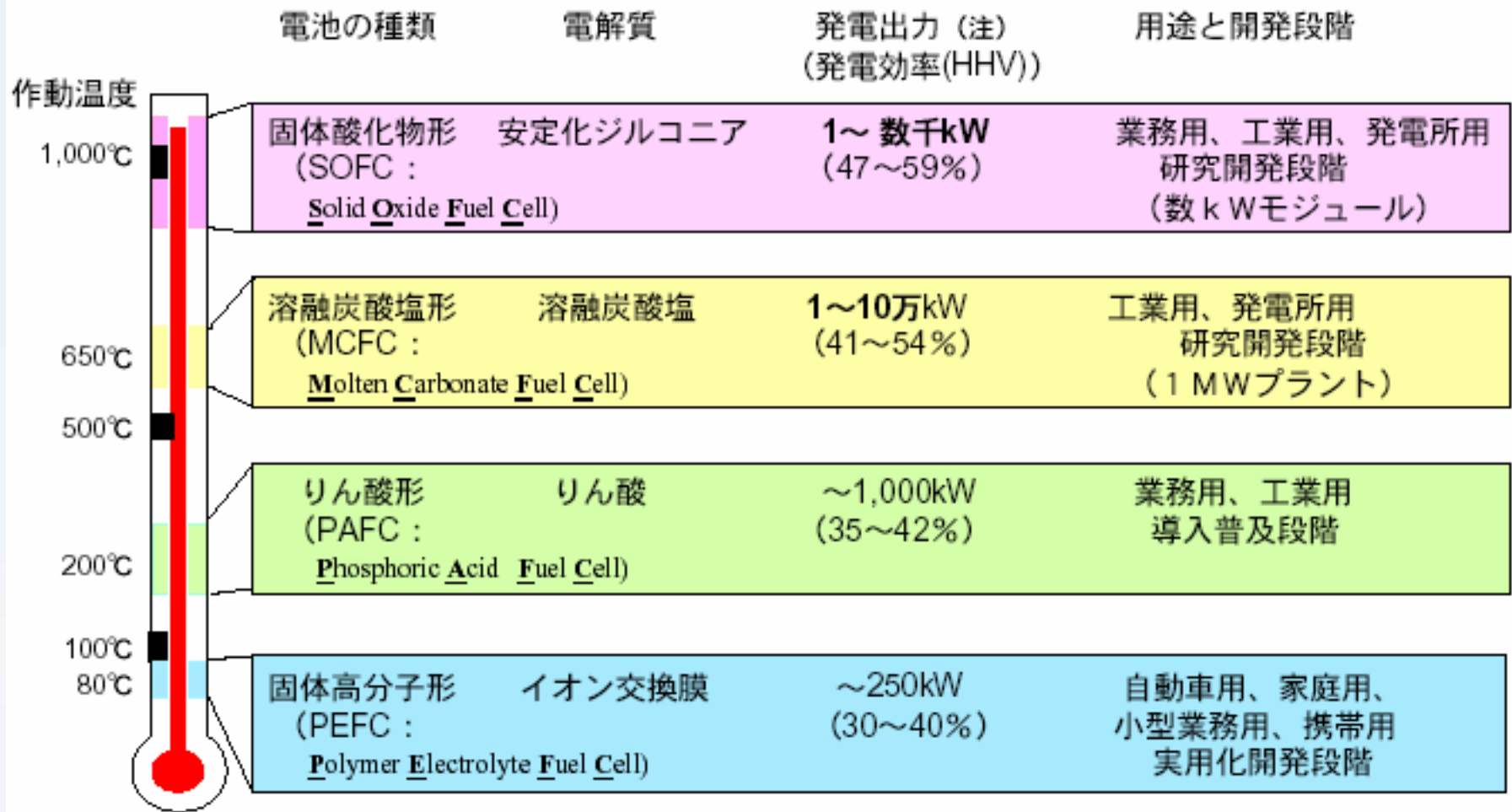
燃料電池の分類

	アルカリ形 AFC	固体高分子形 PEFC	リン酸形 PAFC	溶融炭酸塩形 MCFC	固体酸化物形 SOFC
作動温度	~230 ° C	~100 ° C	180~205 ° C	630~670 ° C	~1000 ° C
電解質	KOH(aq)	高分子膜	H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ 溶融塩	YSZ
イオン	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
電極材料	金・銀スクリーン、 多孔質炭素板+ PTFE(テフロン)	多孔質炭素板+ PTFE	多孔質炭素板+ PTFE	A:多孔質Ni-Cr焼結体 C:多孔質NiO(Li)	A:Ni-YSZ C:La(Sr,Ca)MnO ₃
電極触媒	Pt	貴金属(Pt)担持	貴金属(Pt)担持	-	-
燃料	H ₂ (無CO ₂)	H ₂ (無CO)	H ₂	H ₂	H ₂
酸化剤	O ₂ , 空気(無CO ₂)	O ₂ , 空気	空気	空気+CO ₂	空気
用途	宇宙船, 海底作業 船, 軍事	FCV, 家庭, 携帯 機器, 宇宙・軍事	オンサイト発電	火力代替発電 オンサイト発電	火力代替発電 分散設置型発電
開発段階	-10kW特殊用途 実用化	kW-100kW スタック試験中 FCVリース販売, 商用バス試験中	1-10MW級実証試 験終了 50-200kWビル用 ユニット試験中 污水处理場等導入	300kW級および MW級試験中	100-200kW級試験 中

※DMFCはPEFCと類似; 燃料にCH₃OH; 携帯機器向け

FCの分類

燃料電池の分類2

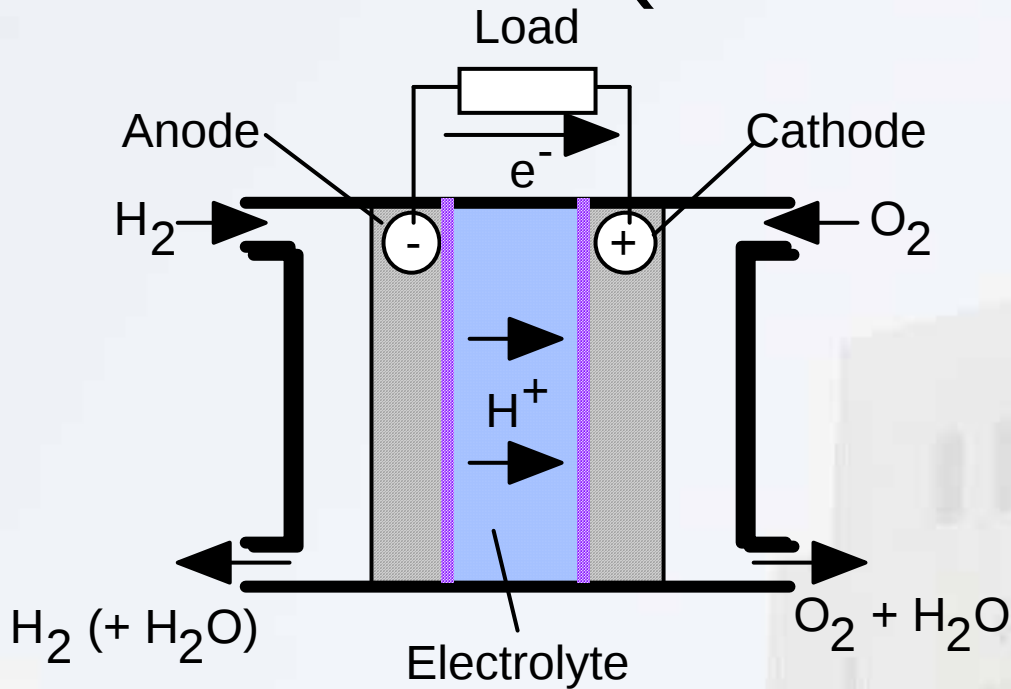


注)開発目標値も含む。

FCの分類

PAFC(リン酸形燃料電池)

※単にPAとも呼ぶ



特徴:

- ・比較的長い歴史
- ・180～205 °C
- ・オンサイト電源
- ・廃熱利用(給湯など)により比較的高い総合効率期待
- ・効率が課題

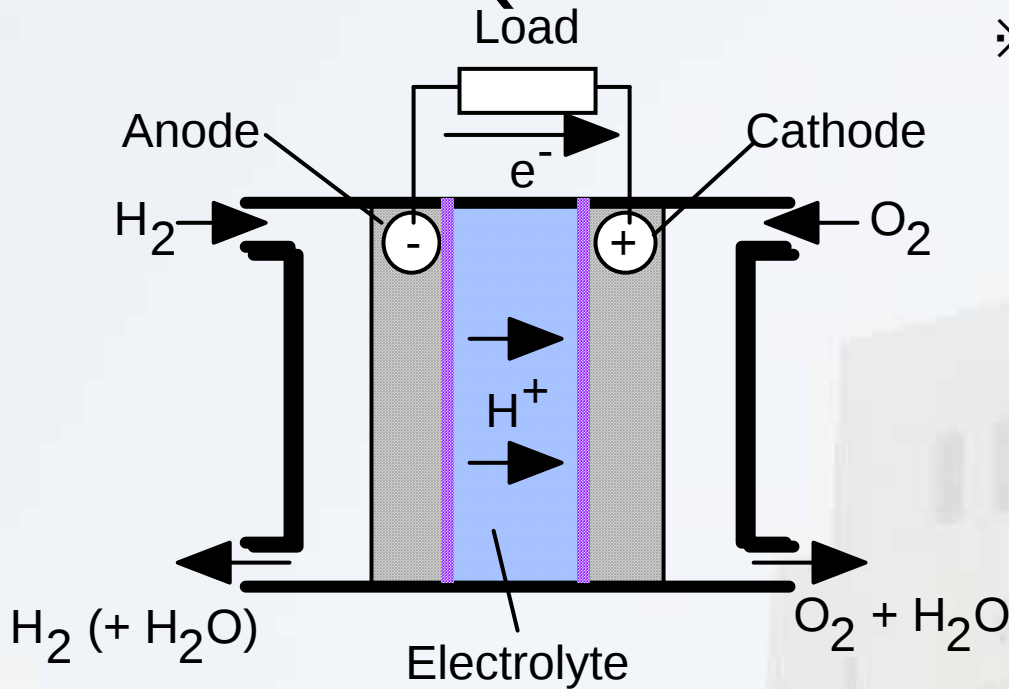


200kW PAFC(東京イースト21)

FCの分類

PEFC(固体高分子形燃料電池)

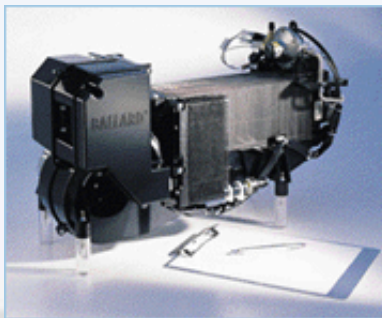
※PEMFC (Proton Exchange Membrane)
あるいは単にPE、PEMとも呼ぶ



特徴:

- ・現在、注目の的
- ・低温 ($\sim 100^{\circ}\text{C}$)
- ・長所: 扱いやすさ、起動
- ・短所: 効率、廃熱利用の限界

次回、詳しく解説



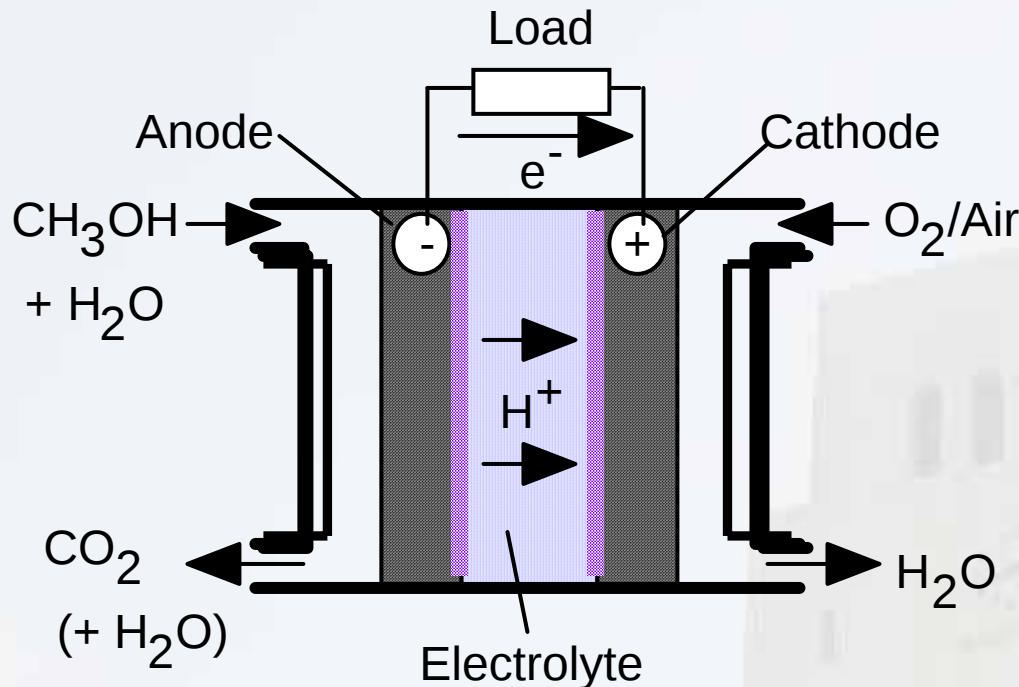
1.2kW市販スタック(Ballard)



FCV(燃料電池自動車)(Toyota)

FCの分類

DMFC(ダイレクトメタノール燃料電池)



長所:

燃料改質不要

モル当たり電力大

燃料容積小

短所:

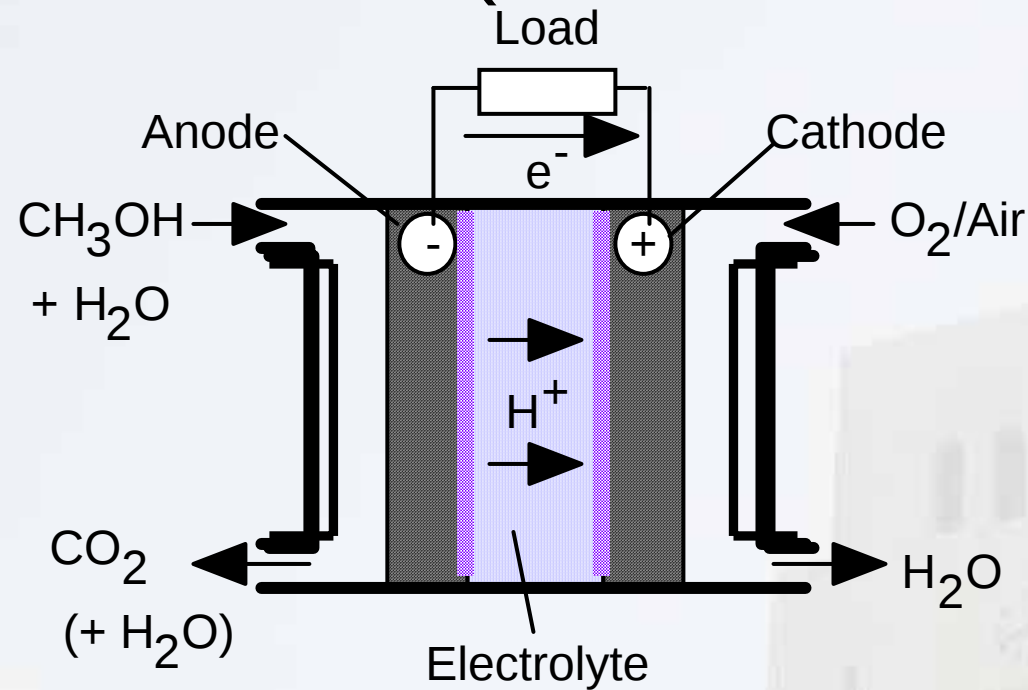
アノード過電圧

クロスオーバー

カソード(正極、空気極): $(3/2)\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ アノード(負極、燃料極): $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^-$ 電池反応(全反応): $\text{CH}_3\text{OH} + (3/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

FCの分類

DMFC(ダイレクトメタノール燃料電池)



現状:

- ・携帯機器・ノートPC向け
- ・改質不要、長時間駆動可能
- ・2003夏から各社発表
- ・出力 & 駆動時間が課題



平均14 W
最大24 W
50 mW/cm²
燃料300g
全体900g
5時間(NEC)



平均12 W, 50ccで5時間(東芝)



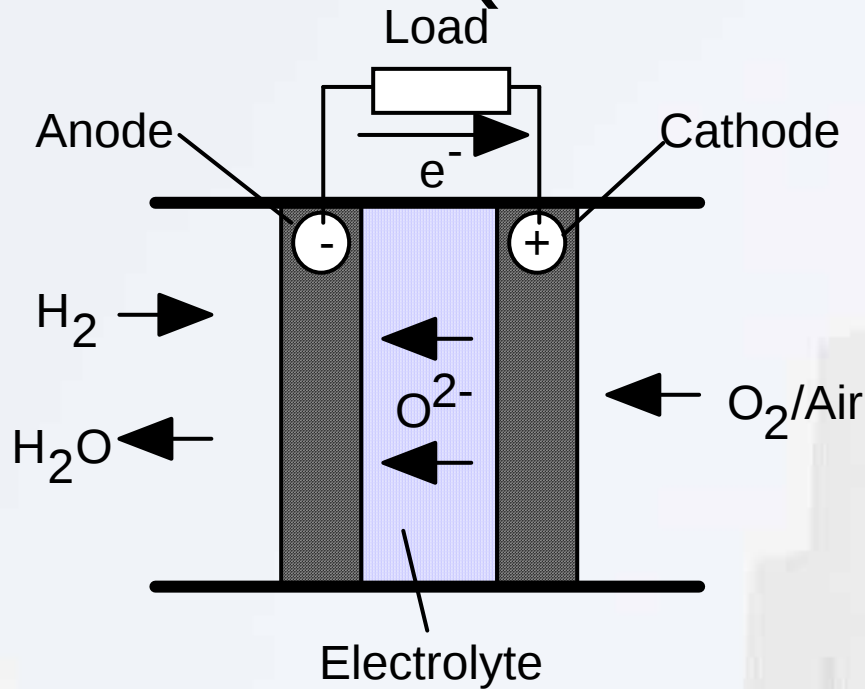
1 W & 10W(日立)



cf.)改質型PEFC(カシオ)

FCの分類

SOFC(固体酸化物形燃料電池)



特徴:

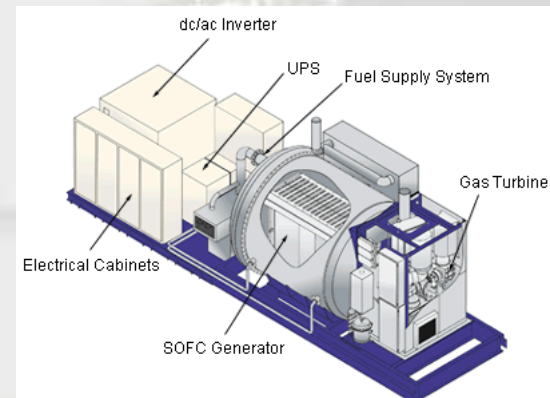
- ・高温 ($\sim 1000^\circ C$)
- ・高温に耐えるセラミックスを使用
- ・長所: 廃熱有効利用で高効率
- ・短所: オーム損

高温故の機械的・化学的問題

- ・研究開発段階; 今後に期待
(来年度分の概算要求にも登場)



2.5kW級試験セル(NEDO HP)



SOFCとGTのハイブリッドシステムイメージ

例題: FC運転時の燃料消費量

いずれも標準状態を考える。

例1: 出力30kW純水素PEFC、HHV基準効率40%運転、1時間当たり水素消費量?

$$x = \{(30000 \text{ J/s}) \cdot (3600 \text{ s})\} / \{(285.8 \cdot 10^3 \text{ J/mol}) \cdot (40\%)\} \cdot (0.0224 \text{ m}^3/\text{mol}) \\ = 21 \text{ m}^3$$

例2: 出力12WのDMFC、HHV基準効率40%運転、1時間当たりメタノール消費量?

(メタノールは $\Delta H^0(298\text{K}) = -638.5 \text{ kJ/mol}$, 32 g/mol)

$$x = \{(12 \text{ J/s}) \cdot (3600 \text{ s})\} / \{(638.5 \cdot 10^3 \text{ J/mol}) \cdot (40\%)\} \cdot (32 \text{ g/mol}) \\ = 5.4 \text{ g}$$

補足1:
おなじみのボンベ

内容積47ℓ
150気圧充填
→ 7 Nm³

補足2:
おなじみの試薬瓶

内容積500 cc
比重0.8 g/cc
→ 400 g

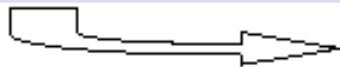
FCの歴史

誕生

- 1801 デービー卿(英) 燃料電池の構想を提唱
- 1839 グローブ卿(英) 燃料電池による発電実験成功
- 1952 ペーコン(英) 燃料電池による特許取得

宇宙用

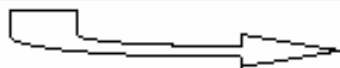
- 1965 ジェミニ5号(米)、GE社製固体高分子形燃料電池を搭載(初の宇宙利用)
- 1969 アポロ11号(米)、ユナイテッド・テクノロジー社製アルカリ形燃料電池を搭載し月面着陸へ



今日のスペースシャトル(アルカリ形燃料電池)に至る

民生用の開発

- 1967 米国 TARGET計画(小容量燃料電池の商業化)が開始
→ リン酸形燃料電池の開発
- 1981 日本 ムーンライト計画 各種燃料電池研究開発開始 → 1985年
リン酸形 200kW級、1,000kW級実証試験
熔融炭酸塩形 1000kW級運転研究など実施
固体酸化物形 数kW級技術の研究開発など実施



200kW級リン酸形燃料電池 実用化段階へ

- 1992 日本 ニューサンシャイン計画 固体高分子形燃料電池の要素技術、システム開発開始

- 2001 日本 燃料電池実用化戦略研究会報告(1月)
固体高分子形燃料電池／水素エネルギー利用技術開発戦略策定(8月)
固体高分子形燃料電池／水素エネルギー利用プログラム策定(8月)

80年代後半に
PEFCのブレイクスルー
(カナダ、Ballard社)



実用化

PEFCスタックの出力密度向上

将来的には3 kW/L程度に達すると考えられている

