

「燃料電池」 Fuel Cell

電気化学的なエネルギー変換

F.C.Swirl

燃料電池の種類と特徴

	アルカリ形 (AFC)	固体高分子形 (PEFC)	りん酸形 (PAFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)
作動温度	80~260℃	60~90℃	150~220℃	600~700℃	750~1000℃
電解質	アルカリ溶液 KOH	固体高分子膜	りん酸水溶液 H ₃ PO ₄	Li-Na/K熔融塩 Li ₂ CO ₃ ,K ₂ CO ₃	ジルコニア系 セラミックス
燃料極触媒	Pt-Pd or Ni	Pt /C	Pt/C	Ni-Cr	Ni-ジルコニア
空気極触媒	Au-Pt	Pt/C	Pt/C	Li添加NiO	Sr添加LaMnO ₃
発電効率 HHV基準					
非複合システム（燃料電池による発電のみ：主に家庭用・分散電源用の小中容量機）*注					
・H ₂ /O ₂ 系	55-67%	40-50%	—	—	—
・天然ガス	—	36-39%	36-45%	36~40%	36~50%
複合システム（燃料電池と熱機関を複合した装置：大容量火力規模装置・机上検討段階）					
・天然ガス	—	—	—	46~63%	46~63%
・石炭	—	—	—	~53%	~53%

*注：宇宙用はAFC,PEFC、自動車用はPEFC。家庭用PEFC（エネファーム）では36%程度。

家庭用燃料電池コージェネレーション

エネファーム (PEFC) 仕様例

出力	発電 0.7kW 熱出力 0.94kW
効率	発電 36% 熱回収45% (HHV)
貯湯槽	200 L (60°C)
補助熱源	潜熱回収型ガス瞬間式 (41.9kW)

(参考) 東京ガスホームページ

系統電力 →

不足する電力は系統電力が供給します

燃料電池

都市ガス →

水素を作るときに二酸化炭素がでます

給湯 →

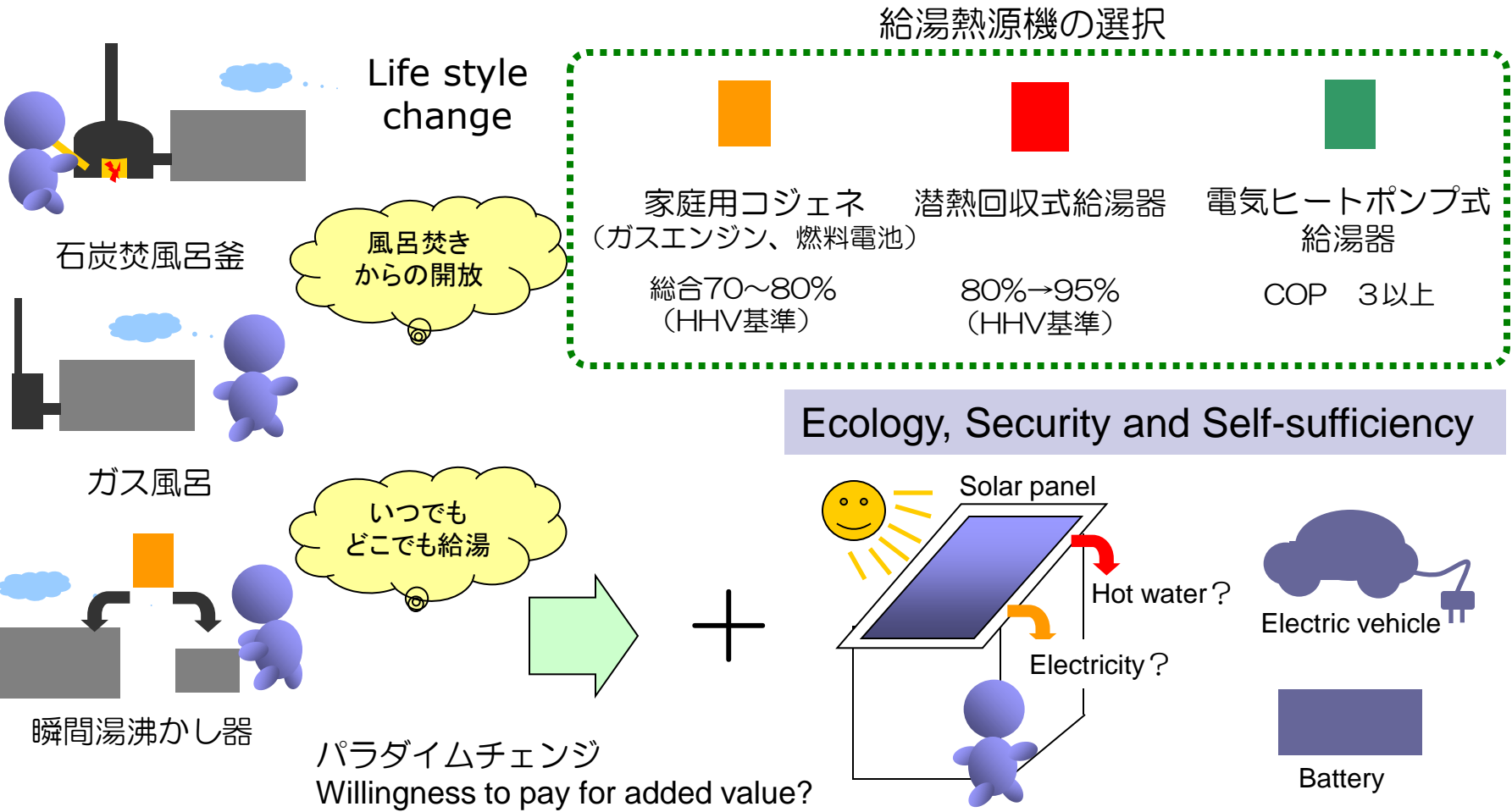


追い焚きは燃烧式の瞬間湯沸器で湯切れなし

必要なお湯をつくる分だけ発電します

写真はFC-EXPO2011にて撮影 (口頭了解済)

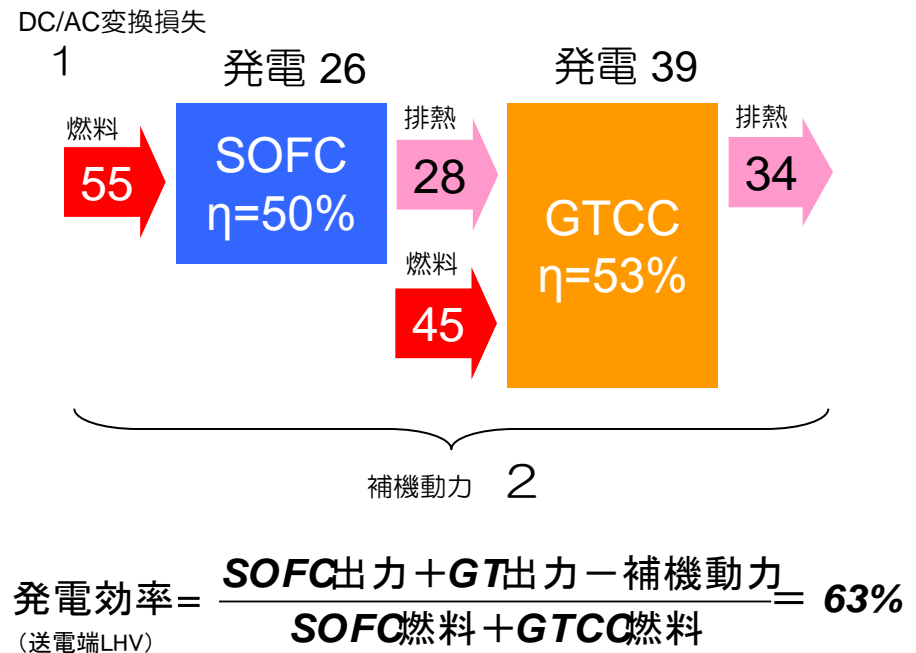
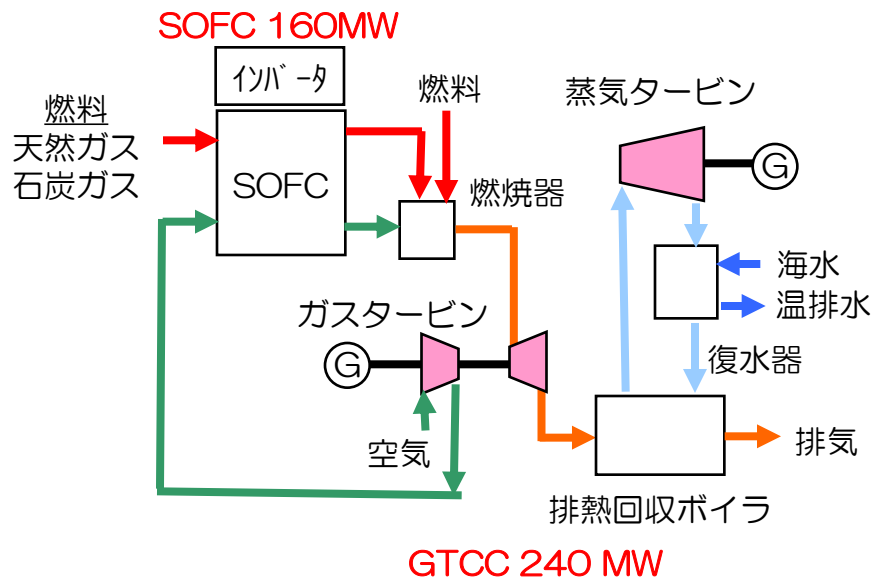
家庭エネルギーのパラダイムシフトは？



トリプルコンバインド発電システム

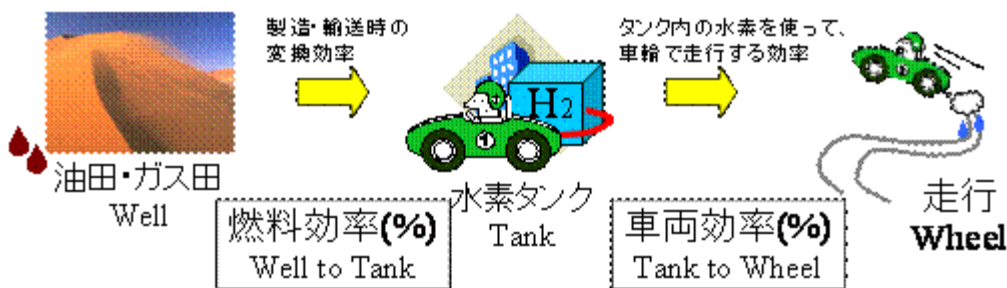
- 化石燃料の高度利用では燃料電池とガスタービン・蒸気タービン発電システムを複合化させた高効率発電システムが期待されている。

400MW (GT: 1200°C級) システム



(参考) 三菱重工技法Vol.48 No.3 (2011) 発電技術特集 P.16-21.

燃料電池自動車 (PEFC)



燃料電池自動車の総合効率指針

	燃料効率	車両効率	総合効率
ガソリン車	88%	16%	14%
ガソリンHV		37%	32%
高圧水素FCV	58%	38%	22%
FCHV(目標)	70%	60%	42%

燃料電池実用化推進協議会資料 (平成14年3月29日)
<http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g20329d04j.pdf>

多様な次世代自動車導入
競争と棲み分け・・・

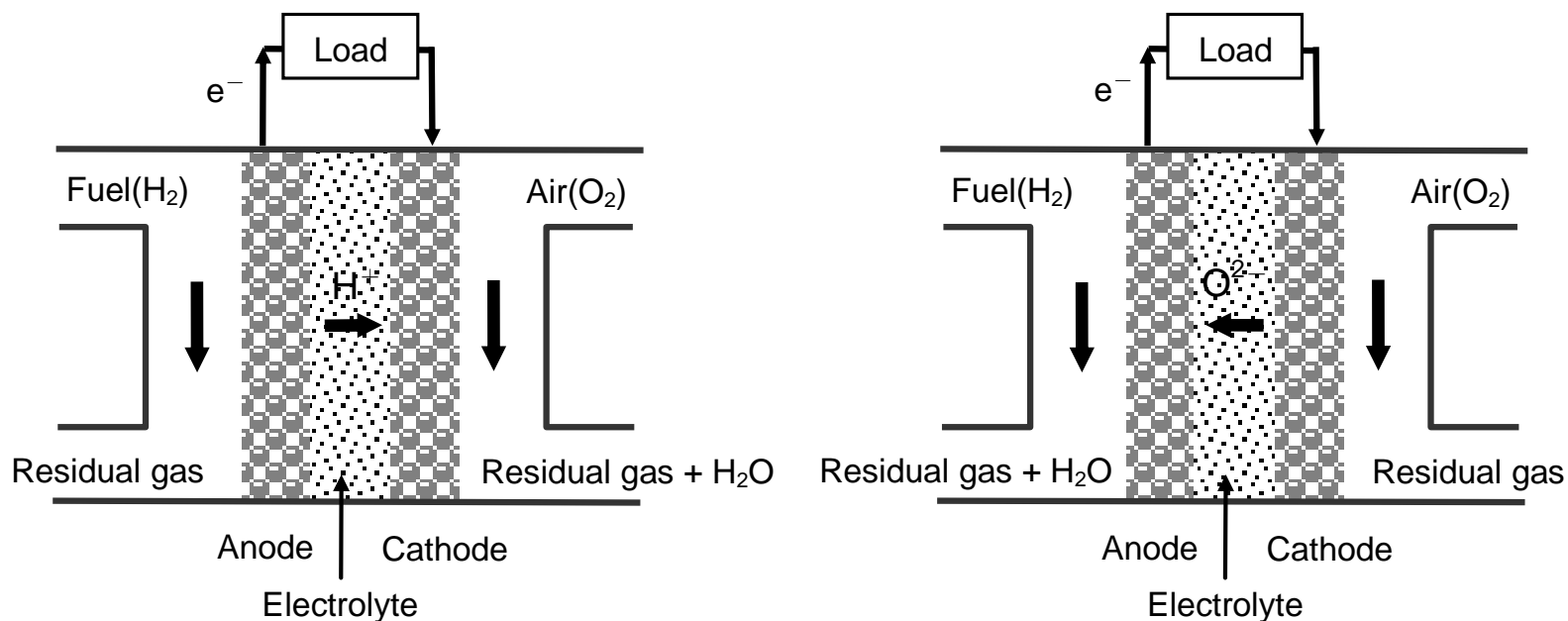
乗用車種別普及目標 (市場占有率%)
(政府目標)

	2020年	2030年
従来車	50~80	30~50
次世代自動車	20~50	50~70
ハイブリッド自動車	20~30	30~40
電気自動車 ・プラグインハイブリッド	15~20	20~30
燃料電池自動車	~1	~3
グリーンディーゼル	~5	5~10

出典：経済産業省燃料電池推進室長講演資料より
 FCDIC第118回研究会 (2011.1.26)

電気化学発電の基礎

燃料電池とイオンの動き



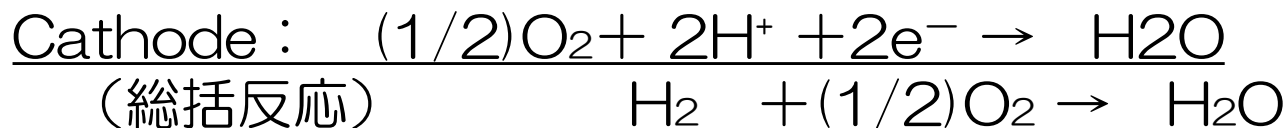
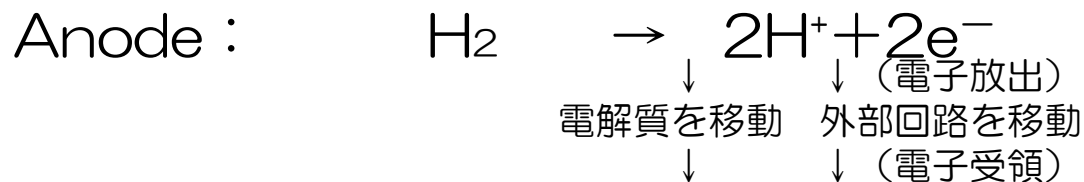
(a) Proton conducting electrolyte (PAFC)

(b) Anion conducting electrolyte (SOFC)

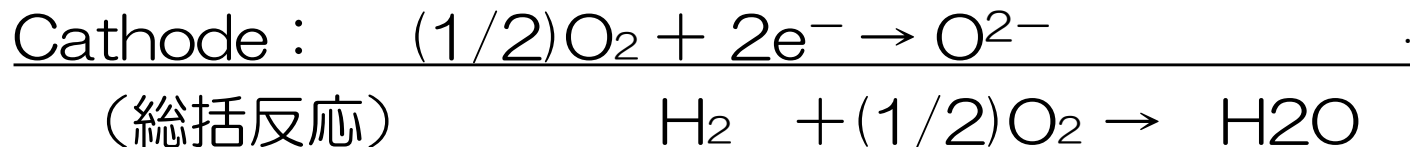
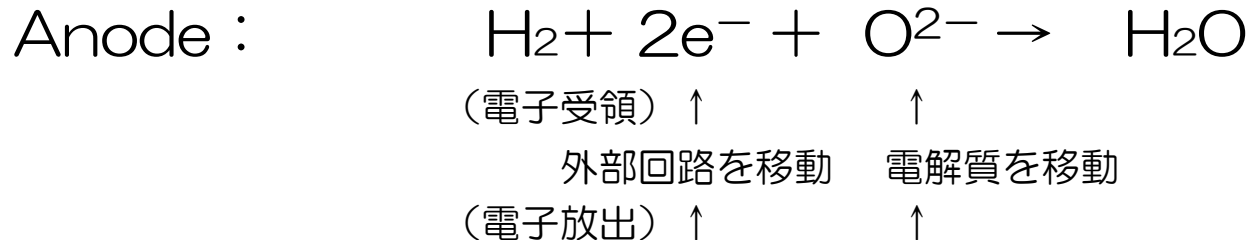
Fig.1.1 Configuration of fuel cells in a hydrogen-oxygen system

燃料電池電極反応と総括反応

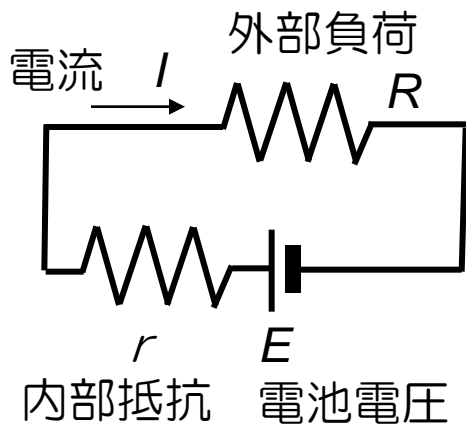
PEFC
PAFC



SOFC



電池回路で取り出される仕事



外部負荷で取り出される電力：

$$P = \frac{W}{t} = I^2 R \quad W (=J/s) \quad (1)$$

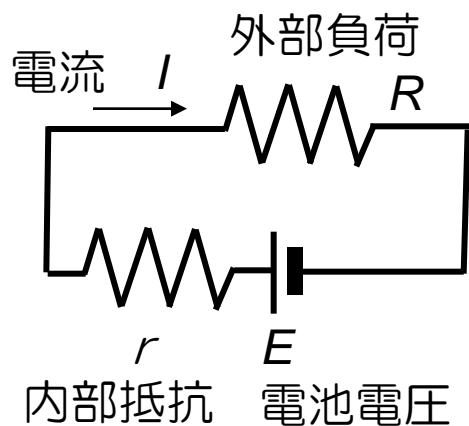
(式の意味) 時間 t の間に外部回路で仕事 W が取り出された場合の電力 P は仕事量を時間で除したものになる。電力を求める公式 $P = I^2 R$ と等しい。

外部負荷で取り出される仕事：

$$W = I^2 \cdot R \cdot t \quad Ws (=J) \quad (2)$$

(式の意味) 仕事量 W は (1) 式の関係から電力量 P の時間 t との積になる。

回路を流れる電流と必要な時間



回路に流れる電流：

$$I = \frac{E}{r + R}$$

n モルの電子が流れるのに必要な時間：

$$t = \frac{nF}{I}$$

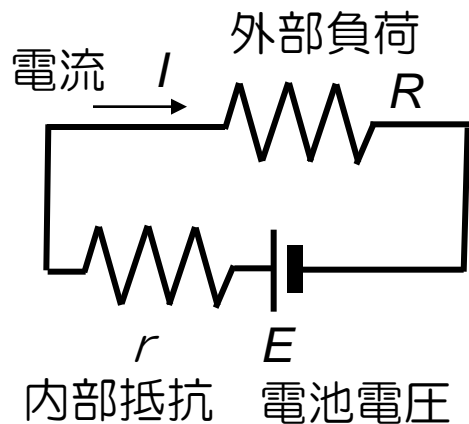
(式の意味) 例えば n モルの電子が流れる間に取り出される仕事 W を考えていることにすると、 n モルの電子が持っている電気量を電流 I (単位時間あたりに流れる電気量) で除す必要な時間が求められる。

$$\begin{aligned} \text{ファラデー定数} &= (\text{電子の電気量}) \times (\text{アボガドロ数}) \\ &= 96,485 \text{クーロン/mol} \end{aligned}$$

$$\text{電子の電気量} \quad 1.602 \times 10^{-19} \text{クーロン/個}$$

$$\text{アボガドロ数} \quad 6.022 \times 10^{23} \text{個/mol}$$

開回路時に求められる最大仕事



外部負荷で取り出される仕事の式：

$$W = I^2 \cdot R \cdot t \quad W_s (=J) \quad (2)$$

(2) 式に次の関係を代入する $I = \frac{E}{r+R}$, $t = \frac{nF}{I}$

代入して式を整理する：

$$W = I^2 \cdot R \cdot \frac{nF}{I} = I \cdot R \cdot nF = n \cdot FE \frac{R}{r+R}$$

最大仕事は開回路状態の時： $R \rightarrow \infty$ ($I \rightarrow 0$)

$$W_{max} = nFE$$

可逆開回路電圧（理想的な起電力）

最大仕事は燃料電池に損失がなければ（「可逆過程であれば」）すべてのギブス自由エネルギーが電力に変換される。

最大仕事	$W_{max} = -\Delta G_f = nFE$	Ws (=J)
------	-------------------------------	---------

開回路電圧	$E = -\frac{\Delta G_f}{nF}$	V
-------	------------------------------	---

F : ファラデー定数
(96,485クーロン/mol)

注) 水素1モルが反応する場合には、電子2モルが外部回路に流れるので **n=2**。

燃料電池の効率限界とカルノー効率

燃料が持っている化学エネルギー（高位発熱量基準）とギブス自由エネルギーの比から燃料電池の効率限界が求められる。熱機関の効率限界と比較すると高温で逆転する。

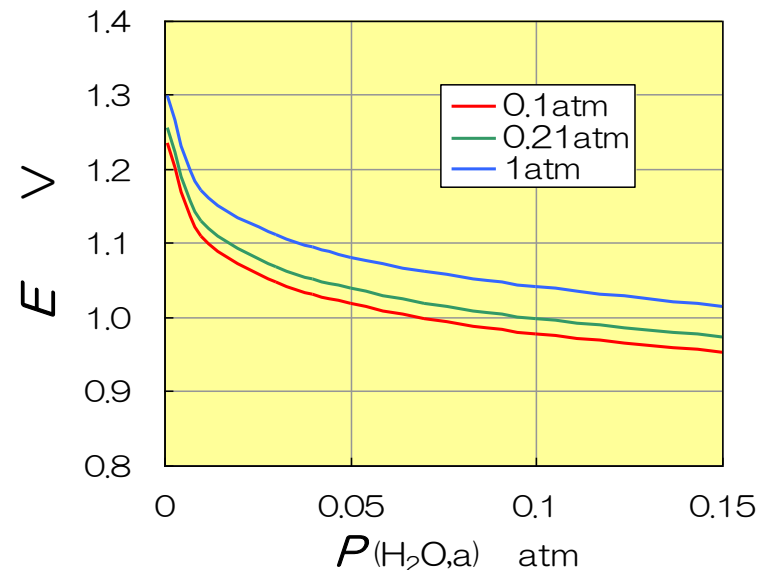
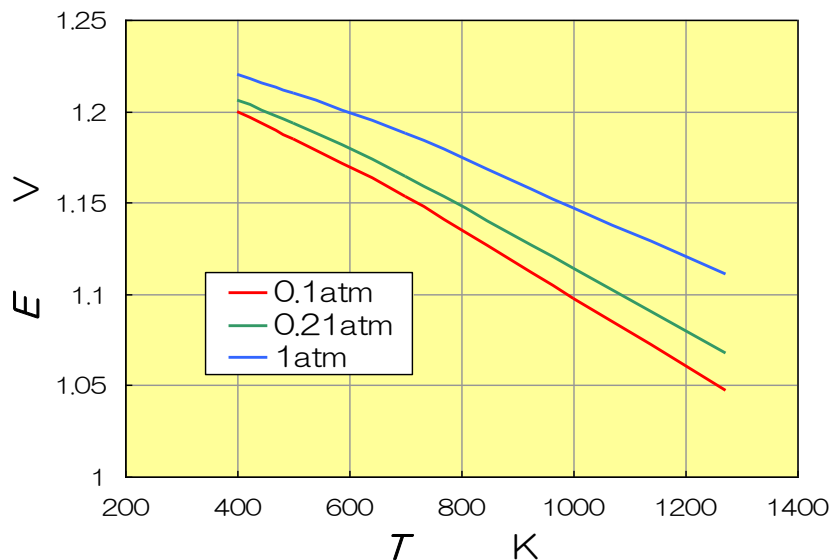
作動温度	25°C*	80°C	200°C	600°C	800°C	1000°C
ΔG_f	-237 kJ/mol	-226 kJ/mol	-220 kJ/mol	-199 kJ/mol	-188 kJ/mol	-177 kJ/mol
E	1.23V	1.17V	1.14V	1.03V	0.97V	0.92V
効率限界	83%	80%	77%	70%	66%	62%
カルノー 効率	0%	16%	37%	66%	72%	76%

圧力とガス濃度の影響：Nernst式

化学反応のギブス自由エネルギー変化は温度だけでなく、反応物質の圧力と濃度にも依存するので起電力も変化する。

$$E = E_o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{0.5}}{a_{H_2O}} \right)$$

E_o ：標準圧力における起電力、 R ：ガス定数、 T ：温度、 F ：ファラデー定数、 a_i ：活量

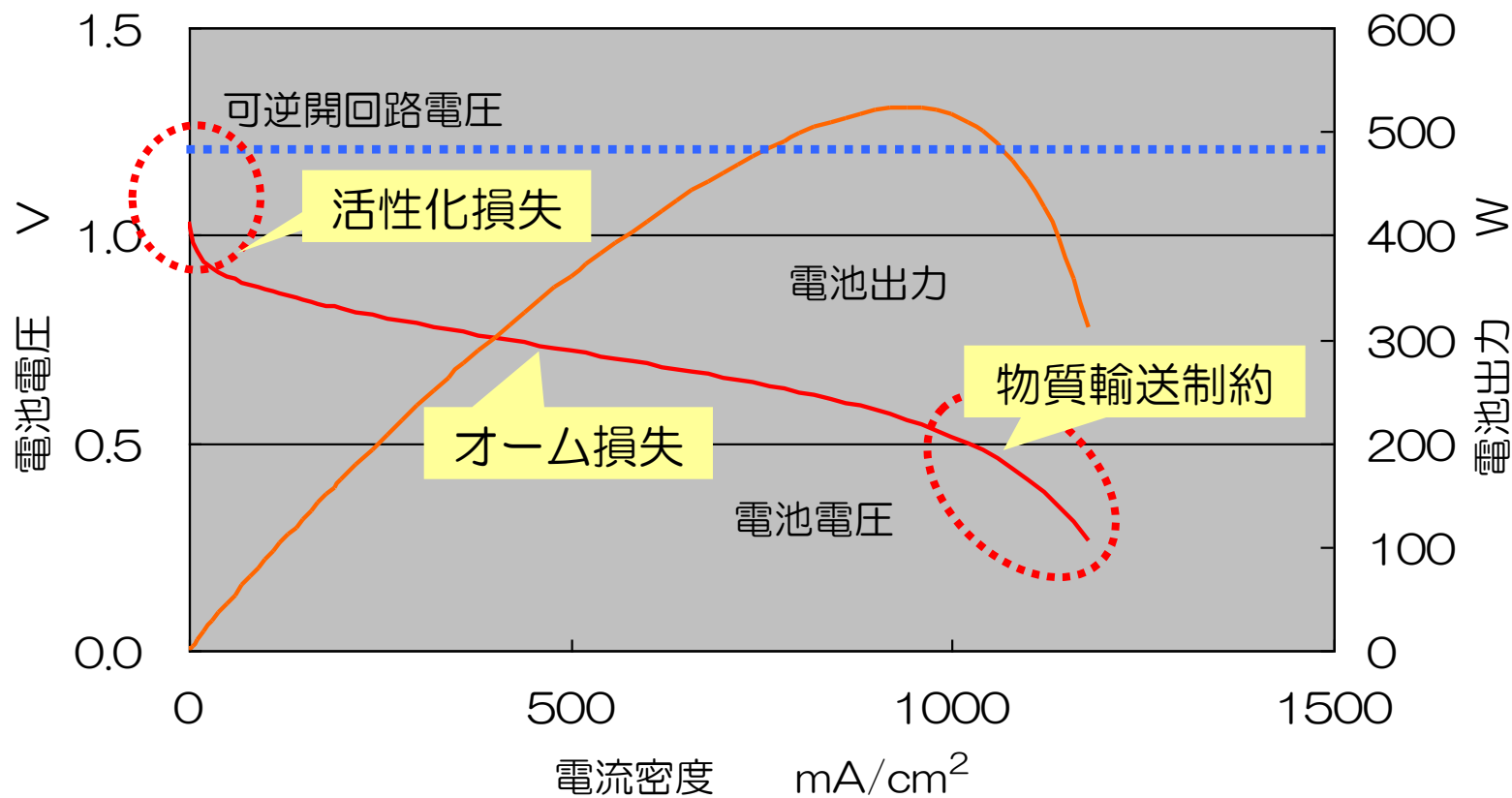


燃料種による起電力・理想効率の違い

標準状態（25℃）で計算される各種燃料を使用した燃料電池の可逆開回路電圧と理想効率

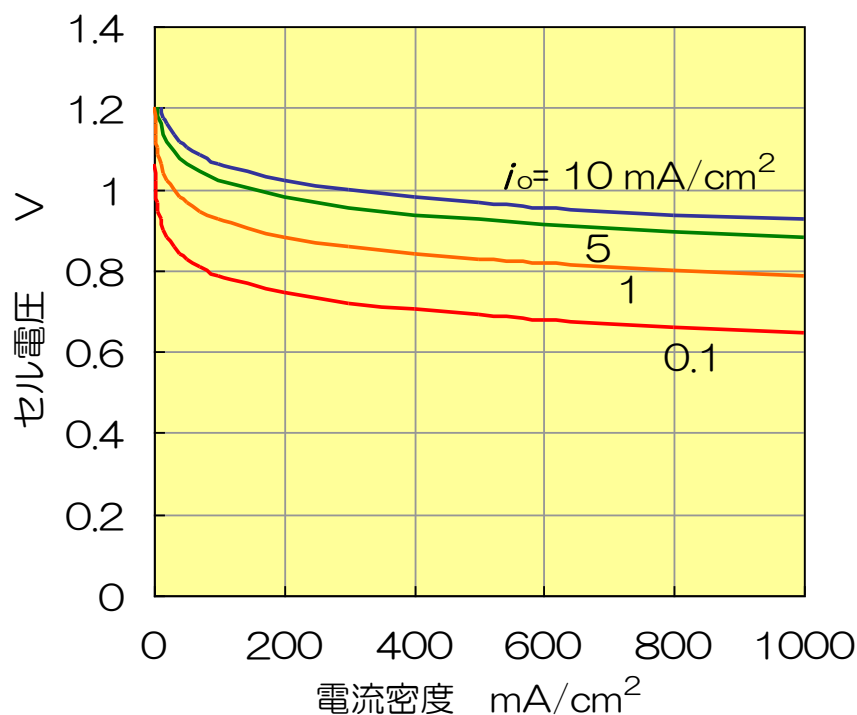
燃料	反応式	可逆開回路電圧	理想効率
水素	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	1.229V	83.0%
一酸化炭素	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	1.066V	90.9%
メタノール	$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	1.214V	96.7%
メタン	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	1.060V	91.9%
ヒドラジン	$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$	1.560V	96.8%

発電特性と電圧降下



活性化損失

電極表面で電子移動を伴う化学反応を進めるために生じる損失。
 真の交換電流密度より見かけの交換電流密度は大きい。（表面積効果）



$$V = E - A \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)$$

交換電流密度

酸性電解質の水素極交換電流密度

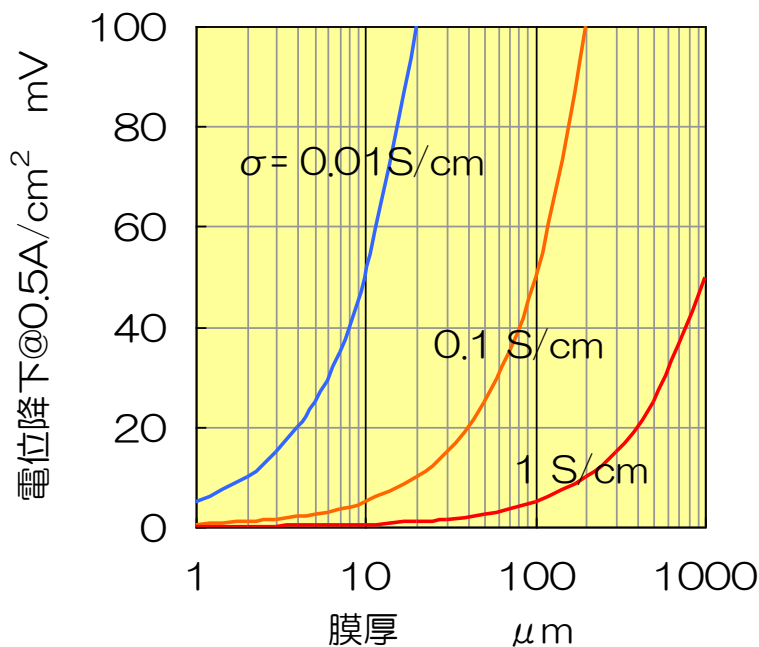
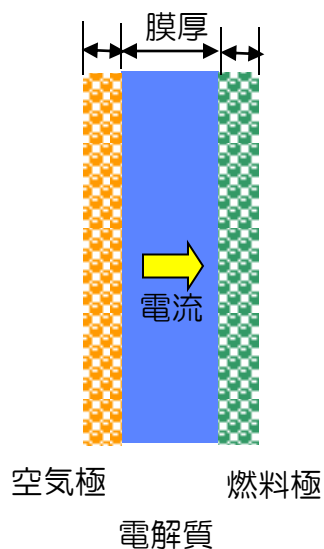
鉛	2.5×10^{-13}
亜鉛	3×10^{-11}
銀	4×10^{-7}
ニッケル	6×10^{-6}
プラチナ	5×10^{-4}
パラジウム	4×10^{-3}

Bloom et al. Electrochemistry, Plenum Press, New York, P.121. (1981)

オーム抵抗損

電極における電子導電抵抗や電解質におけるイオン導電抵抗に起因する損失で、電圧降下の大きさは単純に電流に比例する。

$$V = IR$$



$$\Delta V = \frac{1}{\sigma} \cdot t \cdot i$$

電解質材料の導電率 σ (S/cm)

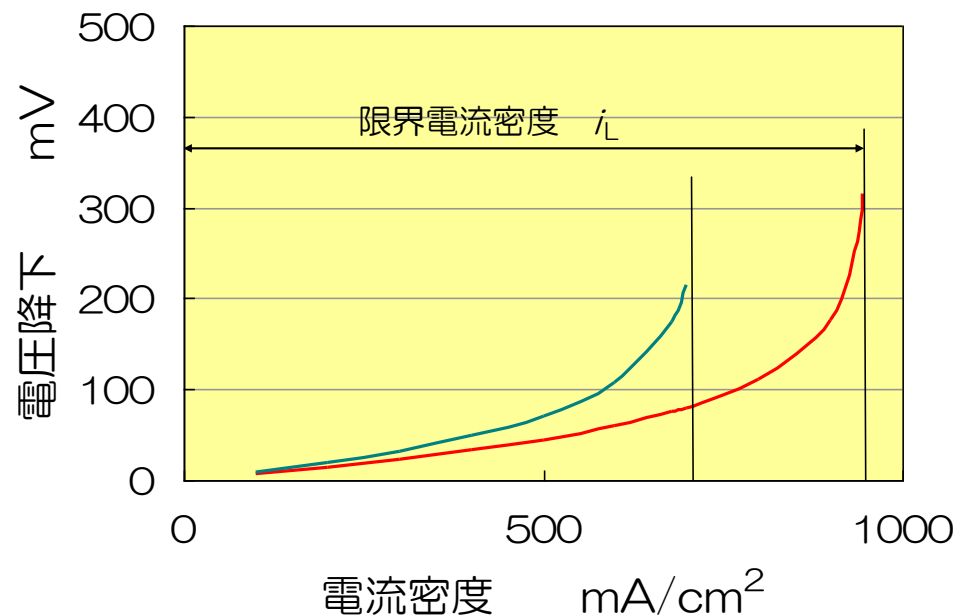
形式	材料	導電率
PEFC	従来	~0.1 @70°C
	最高	1~2 @120°C
SOFC	YSZ	0.1 @1000°C
	ScSZ	0.3 @1000°C

物質輸送損失または濃度損失

燃料や酸素の消費時に電極表面で濃度変化が生じる。濃度低下は反応物質を電極表面までに輸送できないことにより生じることから、拡散損失と呼ばれることもある。

$$\Delta V = -B \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$$

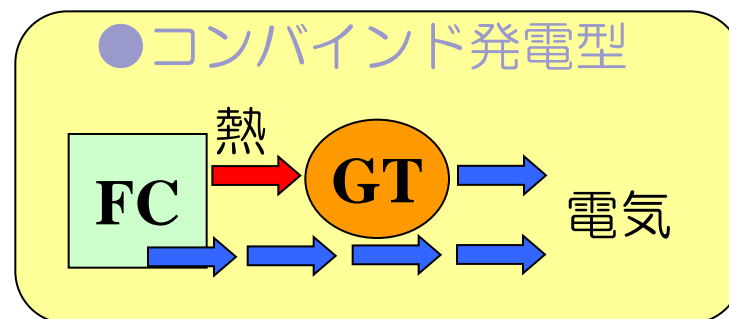
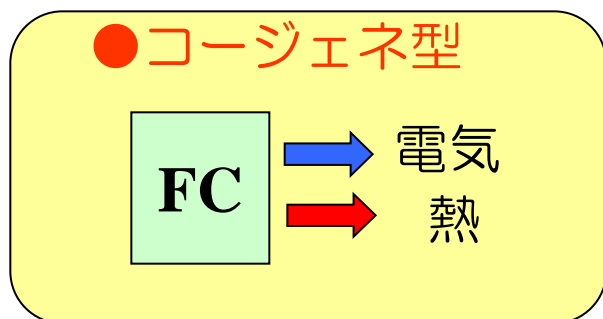
B : 定数
 i_L : 限界電流密度





発電システム技術の基礎

燃料電池排熱利用形態

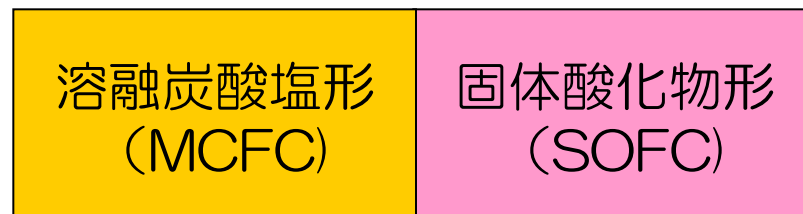


作動温度が高いほど排熱の高度な利用が可能になる。



80°C

200°C

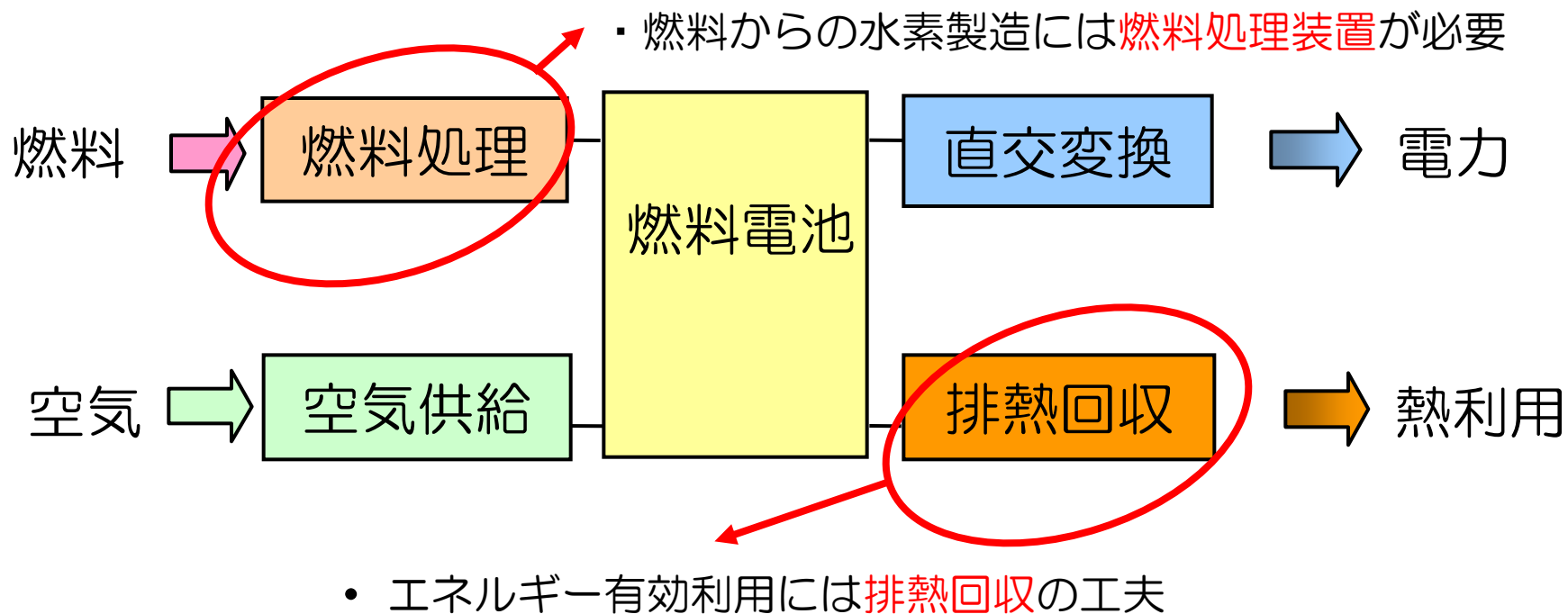


650°C

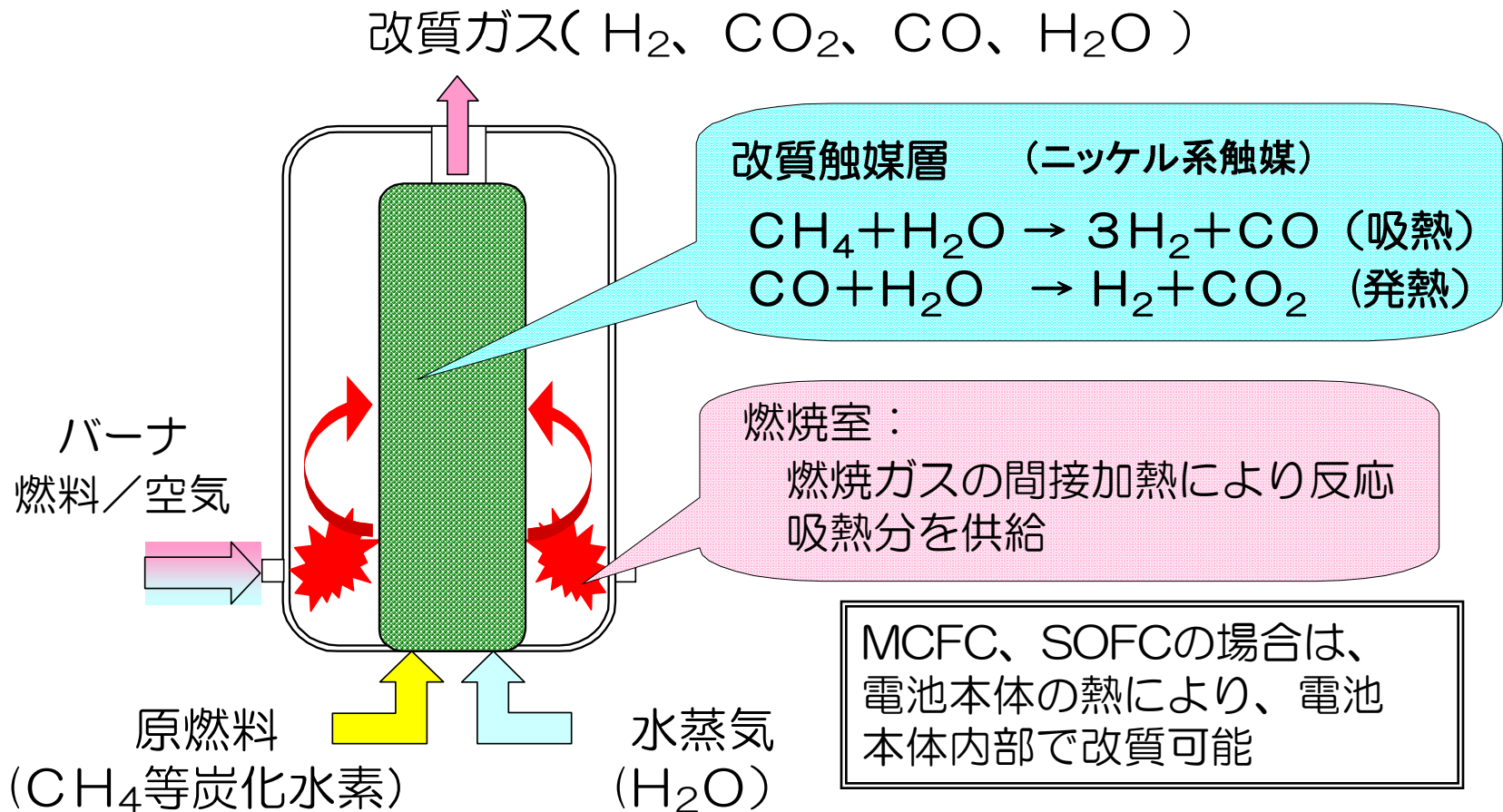
1000°C

燃料電池発電システムの構成

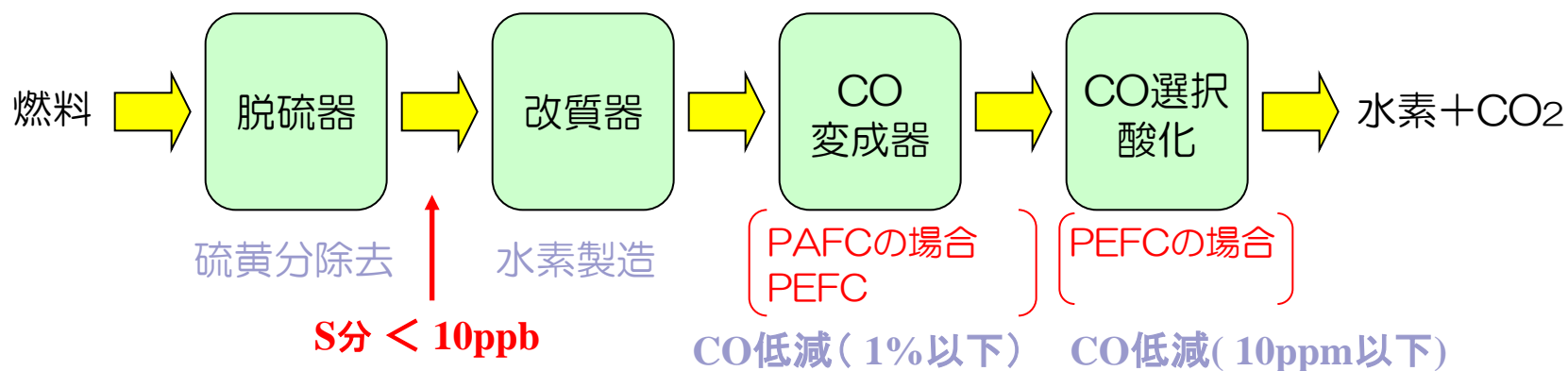
燃料電池の燃料となる水素は、現在では化石燃料を原燃料とするのが一般的である。



水蒸気改質法による水素製造



水蒸気改質法による燃料処理系の構成



- 硫黄分による改質触媒寿命低下
- 脱硫難易度の燃料依存性

- PAFCはCOを許容しない

- PEFCはCOをより低濃度にする必要がある

燃料中硫黄分	
(ガス燃料)	
天然ガス	0 ppmV
都市ガス	50 ppmV
(液体燃料)	
メタノール	0 ppmW
灯油	0.2 %W

改質温度	
(ガス燃料)	
天然ガス	750°C
都市ガス	750°C
(液体燃料)	
メタノール	250°C
灯油	750°C

耐CO被毒許容量	
PEFC	<math>< 10\text{ ppm}</math>
PAFC	<math>< 1\ %</math>
MCFC	許容
SOFC	許容

システム効率

熱力学的に電力に変換できる水素エネルギー

燃料利用率：電池内で消費された水素の割合

AC送電端効率 (LHV基準)

メタン燃料のエネルギー

改質効率：メタン燃料で水素に転換できた割合

理論電圧

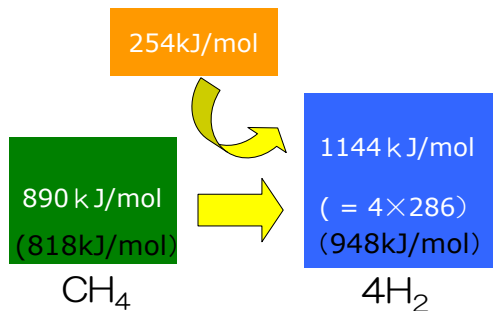
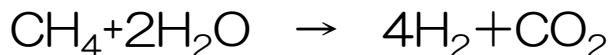
運転電圧

インバータ効率

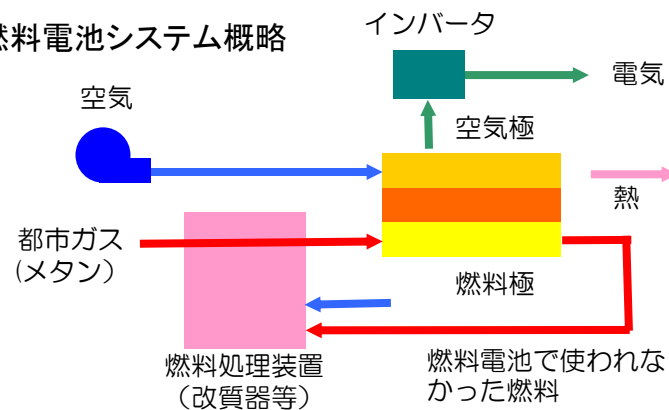
補機動力

$$\eta_{AC} = \frac{4 \cdot \Delta G_{H_2}}{\Delta H_{CH_4}} \times \eta_{REF} \times U_F \times \frac{V}{V_0} \times \eta_{INV} \times (1 - \varepsilon_{AUX})$$

水蒸気改質反応



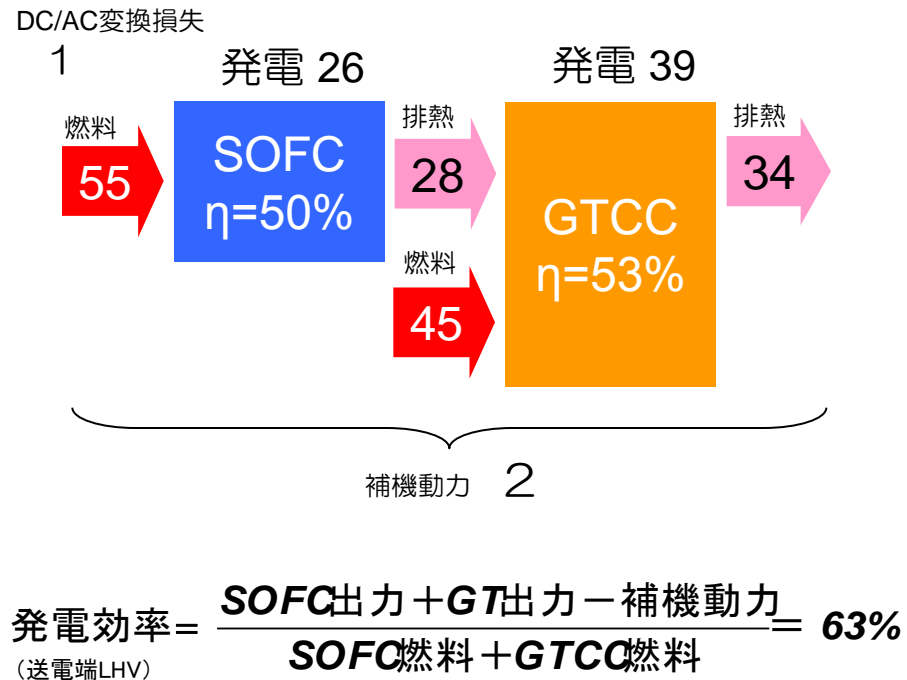
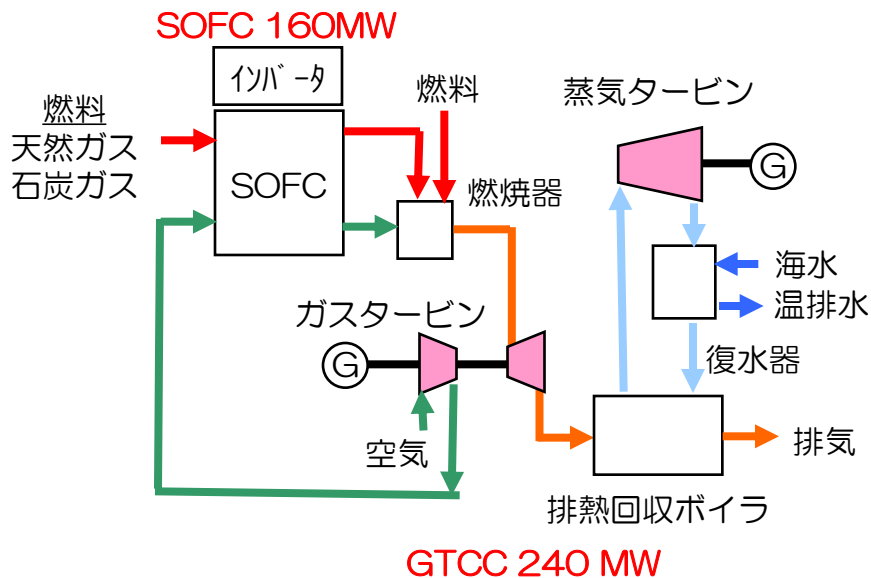
燃料電池システム概略



高効率発電システム技術への展開

トリプルコンバインド発電システム例

400MW (GT : 1200°C級) システム



(参考) 三菱重工技法Vol.48 No.3 (2011) 発電技術特集 P.16-21.

多様な天然ガス利用複合サイクルの可能性

ダブル コンバインドサイクル	トリプル コンバインドサイクル		
SOFC + ボイラタービン	SOFC + (ガスタービン + 蒸気タービン)		
汽力発電	既存ACC設備	1100℃級ACC設備	1500℃級ACC設備
SOFC常圧運転	SOFC高圧運転 (20~30気圧)		
出力比* ¹ 1.5	出力比 1.2	出力比 1.5	出力比 1.5
発電効率 (HHV) * ² 従来36% → 46%	従来43% → 47%	従来43% → 52%	従来53% → 63%

注) (1) ベースとなるシステムの電気出力に対するSOFC複合システムの出力比、
(2) 第1回低炭素社会技術フォーラム講演資料 (2011.1.17) を参考

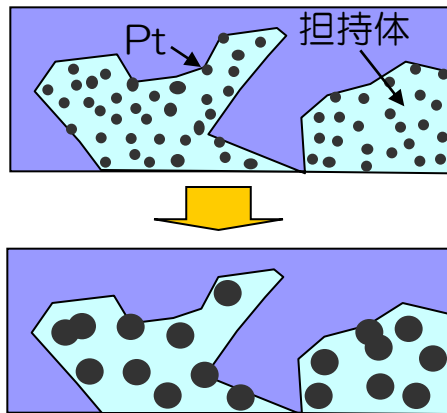


技術課題と取り組み

PEFCの劣化現象

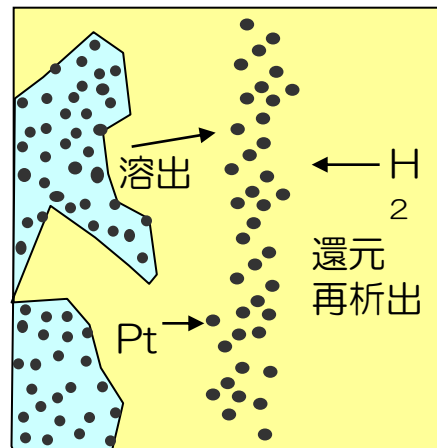
固体高分子膜形燃料電池の電極劣化現象が解明されてきている。

① 触媒粒子粗大化 (シンタリング)



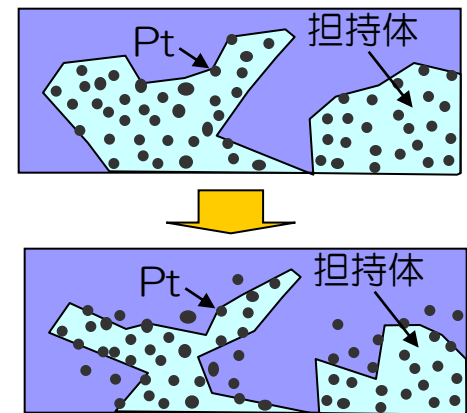
(参考)Tada.T.,Handbook of Fuel Cells, Vol.3 p.484.(2003)

② 白金溶出・再析出 (白金バンド)



(参考)安田, FCDIC「燃料電池」冬号, vol.6, p.6 (2007)

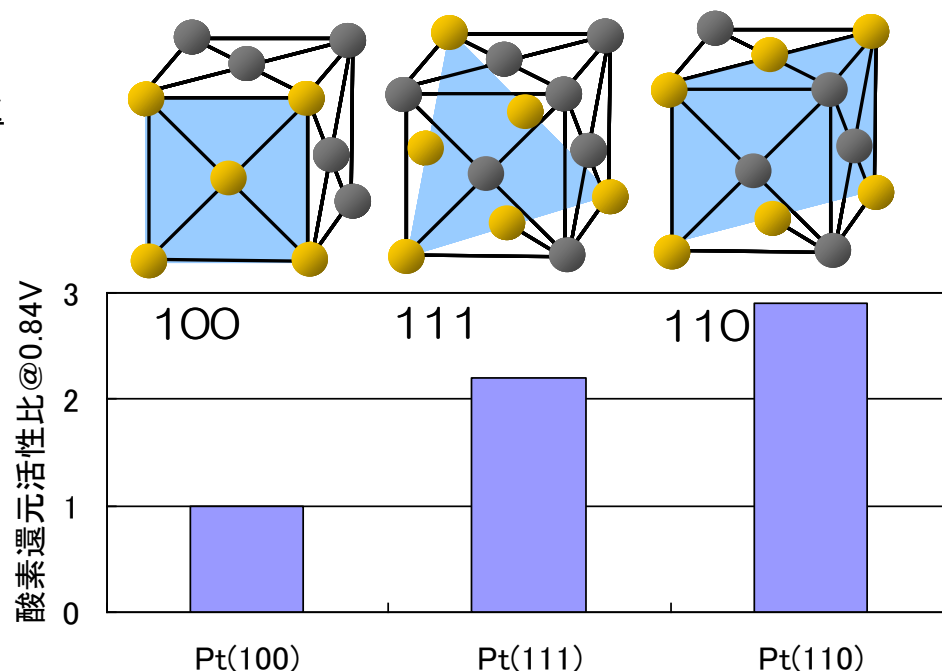
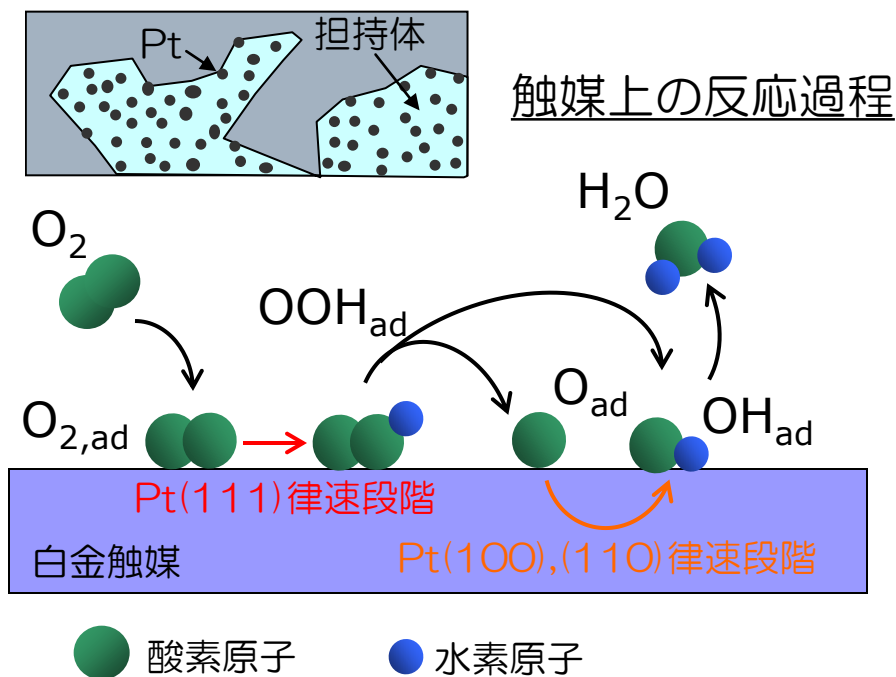
③ 担持体腐食 (触媒脱落・電極濡れ)



(参考)安田, FCDIC「燃料電池」冬号, vol.6, p.6 (2007)

空気極白金触媒活性向上と結晶面

空気極の活性向上には結晶面の方向性を効果的に活用する。



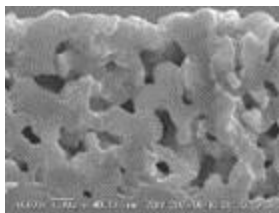
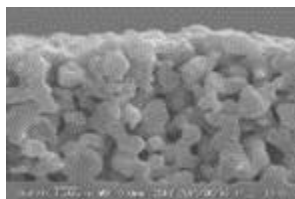
水素イオンは電解質を經由して空気極に移動

(参考) 山梨大学/NEDO燃料電池・水素技術開発 平成22年度成果報告シンポジウム要旨集

SOFCの劣化現象

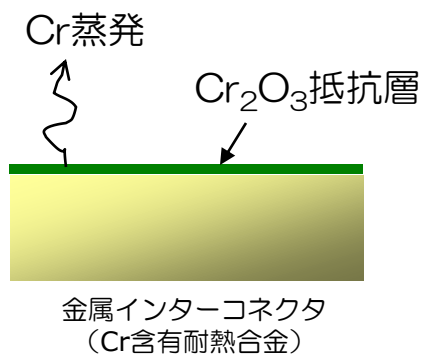
固体酸化物形燃料電池の電極劣化現象が解明されてきている。

① 電極微細構造変化 (シンタリング)



例) 複合空気極の経時劣化

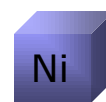
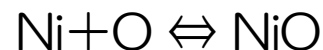
② クロム被毒 (Cr蒸発・抵抗層)



- 導電性セラミック皮膜
- 材料調製

③ 燃料極酸化還元 (体積変化・構造破壊)

酸化雰囲気 還元雰囲気



60 体積比 100

- サーメットによる緩和
- 起動・停止時の注意

今後の課題あるいは不確実性

(課題)

- 技術成立性（高性能化、コスト、耐久性）
- 市場成立性（競合技術に対する優位性）
- 市場導入と経済原理

(不確実性)

- 水素社会の可能性
- インフラストラクチャー
- エネルギー資源の確保と有効利用
- 集中電源と分散電源の関係
- 競合技術の技術革新
- 燃料電池自動車、電気自動車・・・

参考図書・Web Sites

参考図書

- (1) 電気学会編「燃料電池の技術」, オーム社(2002)
- (2) 土屋治紀記「解説 燃料電池システム」, オーム社(2004)
- (3) 田村英雄監修「固体高分子燃料電池のすべて」, NTS出版(2003)
- (4) 荒又明子「燃料電池の電極触媒」, 北海道大学図書刊行会(2005)
- (5) Handbook of Fuel Cells, vol.1-vol.4, Wiley(2004)
- (6) 池田宏之助編、「燃料電池のすべて」、日本実業社(2001)
- (7) 田川博章著、「固体酸化物燃料電池と地球環境」、アグネ承風社(1998)
- (8) Singhal et al.(ed.), High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Elsevier(2003)

Web Sites

- (1) 燃料電池開発情報センター: <http://www.fcdic.com/>
- (2) NEDO燃料電池・水素技術開発部: <http://www.nedo.go.jp/nenryo/index.html>
- (3) NEF定置用燃料電池大規模実証: <http://happyfc.nef.or.jp/>
- (4) NEF固体酸化物形燃料電池実証研究: <http://sofc.nef.or.jp/>
- (5) 燃料電池実用化推進協会: <http://fccj.jp/>