

応用電力変換工学

第4回 電源技術(電力貯蔵)-IV

平成20年10月22日

燃料電池

- 固体高分子形燃料電池 (PEFC)
 - 燃料極(負極)、固体高分子膜(電解質)、空気極(正極)を一体化した膜／電極接合体を、反応ガスの供給流路を形成するバイポーラプレートで挟んだ単セルを積層し、直列接続したセルスタックで発電
 - 燃料極反応 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (プロトンと電子に分解)
 - 空気極反応 $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (水を生成)
 - 固体高分子膜 燃料極で生成したプロトンを空気極へ移動
 - 水を使用するため0℃以下、または100℃以上での使用が困難
 - 電極触媒(白金)使用 CO被毒
 - 改質器
 - 都市ガス
 - » 発電効率30数%
 - » 発電と熱供給を併せた総合熱効率80%程度
 - ガソリン
 - メタノール
 - » 直接メタノール方式(DMFC)
 - » メタノール改質方式

燃料電池

- アルカリ電解質形燃料電池 (AFC)
 - アルカリ電解液を電極間のセパレータにしみこませてセルを構成
 - 構造が簡単
 - 安価な電極触媒(ニッケル酸化物等)
 - 燃料に炭化水素が混入していると劣化
 - 酸化剤に高純度の酸素を必要
 - アポロ計画
- リン酸形燃料電池 (PAFC)
 - 電解質 リン酸(H_3PO_4)水溶液
 - 動作温度 200°C程度
 - 発電効率 約40%LHV
 - 白金触媒利用(CO被毒)
 - 工場、ビル用(100/200kW級)

2008/10/22

応用電力変換工学

3

燃料電池

- 熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC)
 - 火力発電所の代替などの用途が期待されている。水素イオン(H^+)の代わりに炭酸イオン(CO_3^{2-})を用い、
 - 電解質 熔融した炭酸塩(炭酸リチウム、炭酸カリウム)
 - 燃料 水素、天然ガス、石炭ガス
 - 動作温度 600°C~700°C程度
 - 発電効率 約45%LHV
 - 白金触媒を用いない
 - 内部改質方式
 - 燃料極側排ガスの二酸化炭素濃度は80%程度
 - CO_2 回収
- 固体酸化物形燃料電池 (SOFC)
 - 動作温度は700~1000°C程度
 - 排熱の利用に有利
 - であるが、高耐熱の材料が必要となる。また、起動停止時間も長くなりがちである。
 - 電解質 イオン伝導性セラミックス(安定化ジルコニア、ランタン・ガリウムのペロブスカイト酸化物)
 - 空気極で生成した酸化物イオン(O^{2-})が電解質を透過し、燃料極で水素と反応
 - 水素、天然ガス、石炭ガスを燃料として用いることが可能。
 - 1~10kW級
 - 発電効率 56.1%LHV
 - 改質器は不要

2008/10/22

応用電力変換工学

4

燃料電池システム

- 燃料電池システム
 - 単独システム
 - 電力貯蔵装置とのハイブリッドシステム
- 燃料電池モデル
 - 熱力学モデル
 - 電気化学モデル
- 水素製造システム
 - 燃料改質装置

2008/10/22

応用電力変換工学

5

燃料電池の特長

- 内燃機関
 - 化学エネルギーを熱エネルギーに変換, 更に機械エネルギーに変換(間接変換)
- 燃料電池
 - 化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換
 - カルノー効率に支配されない
 - 燃料
 - 水素, 天然ガス, メタノール
 - ガソリン, エタノールは改質が必要

2008/10/22

応用電力変換工学

6

水素貯蔵システム

- 水素のエネルギー密度
 - ガソリンに比べ低い
 - 燃料電池の効率が良いので、航続距離は同等
- 水素の貯蔵方法
 - 圧力容器
 - 低温液化
 - 水素吸蔵合金(化学吸収)

2008/10/22

応用電力変換工学

7

水素貯蔵システム 圧縮水素

- 圧力容器による貯蔵
 - 最も一般的
 - 比較的安価
 - ~350気圧
 - 安全性の確保
 - 定期点検
- 圧縮貯蔵水素
 - 固有エネルギー
$$\frac{E_{ht}}{m_{ht}} \cong \frac{E_{ht}}{m_m} = H_h \rho_h \gamma_{ht}$$
 - m_{ht} : 満タン時の質量
 - m_m : 容器の重点質量
 - H_h : 水素の低位発熱量
 - 120MJ/kg=33.3kWh/kg
 - ρ_h : 密度(圧力依存)
 - γ_{ht} : 容器の貯蔵容量(単位質量あたりの体積)
 - エネルギー密度
$$\frac{E_{ht}}{V_{ht}} = H_h \rho_h$$

低位発熱量と高位発熱量

2008/10/22

応用電力変換工学

8

水素貯蔵システム 液体水素

- 液化による貯蔵
 - 低温
 - 20K, -253°C
 - 貯蔵容器
 - 断熱性能
 - 耐圧力性能
 - 圧縮より高価
 - 固有エネルギーは圧縮と同じ(計算)
- 30%の損失(低位発熱量)
 - 圧縮・液化
- 使用時に気化が必要
 - 過渡応答が悪い

2008/10/22

応用電力変換工学

9

水素貯蔵システム 水素貯蔵合金

- 水素吸蔵合金
 - 原理
 - 水素分子を分解
 - 金属原子の格子間に水素原子を導入し合金形成
 - 熱を加えて水素原子放出
 - エネルギー密度は液体水素と同等
 - 金属材料のため重い
 - 簡単な構造と安全性
 - 高圧・低温不用
 - 事故時の放出水素少ない
 - コスト
 - 材料
 - 熱管理
- 固有エネルギー
 - $\frac{E_{ht}}{m_{ht}} \cong \frac{E_{ht}}{m_m} = H_h \xi_{ht}$
 - ξ_{ht} : 貯蔵された水素の質量割合
 - 通常1-2%
 - MgH_2 で8%
 - ただし高温要

2008/10/22

応用電力変換工学

10

水素貯蔵システム その他

- カーボンナノチューブ
 - 直径2nm程度のチューブ
 - チューブの孔に水素貯蔵
 - 貯蔵効率
 - 期待値4-8%
 - 研究開発段階
- その他
 - 微小ガラス球
 - 動作
 - 高温で水素注入・含浸
 - 冷却して固着
 - 加熱して水素放出
 - 安全
 - 汚染に強い
 - 高圧不要
 - 研究開発段階

2008/10/22

応用電力変換工学

11

車用としての燃料電池 アルカリ電解質燃料電池(AFC)

- 宇宙用として開発
 - 電力と飲料水
- 水酸化物を溶かしたアルカリ水溶液
 - NaOH, KOH
- 陰極反応が早い
 - 高性能(電気化学効率65%)
- 動作温度80-250°C
- 300-5kW
- 電極腐食が著しい
- ガス純度に敏感
 - 純粋水素使用が前提
- コスト高い

2008/10/22

応用電力変換工学

12

車用としての燃料電池 固体高分子型(PEMC, PEM)

- 固体又は有機高分子電解質
 - 合金粒を両面にコートしたイオン導電性膜を活性触媒として使用
 - 白金
 - 反応剤
 - 水素と酸素
 - 膜の脱水を防ぐために加湿要
 - 水素純度必要
 - プラチナ触媒がCO被毒
 - 動作温度低い
 - 80°C
 - 高速起動
 - 目標効率60%

2008/10/22

応用電力変換工学

13

車用としての燃料電池

メタノール燃料電池(DMFC: direct methanol fuel cell)

- 有機膜使用
 - PEMに類似
- 陽極触媒がメタノールから水素を抽出
 - 燃料改質装置不用
- 水素に比べてメタノールの電気化学活性度低い
 - セル電圧・効率が低い
- 効率 40%程度
- 動作温度 50-100°C

2008/10/22

応用電力変換工学

14

車用としての燃料電池

燐酸型燃料電池(phosphoric-acid fuel cell)

- 液体燐酸を電解質として使用
- 商用例が多い
 - ただし電力用
 - 容量100-1kW
- 効率約40%
- 水素の不純物濃度が高くても可
 - メタン, エタノール改質の適用可能
- 動作温度高い
 - 160-220℃
 - 余熱時間長い 大型バス, トラック用
- 貴金属触媒使用
 - プラチナ
- 電流・エネルギー密度低い

2008/10/22

応用電力変換工学

15

車用としての燃料電池

溶融炭酸塩燃料電池(molten-carbonate fuel cell)

- Li, Na, and/or 炭酸Caを溶融した電解質
- 動作温度高い 650度
 - 電解質の電導度を高めるのに必要
 - 動作効率は高くなる ~60%
 - 燃料の選択肢多い
 - 触媒安い
 - 長寿命材料の開発が課題

2008/10/22

応用電力変換工学

16

車用としての燃料電池 固体酸化物燃料電池(solid-oxide fuel cell)

- 非多孔質酸化物電解質
- 金属電極はジルコニア化
- 動作温度高温 1000°C
 - 燃料の内部改質
 - 廃熱のコージェネ利用またはタービン利用
 - 容量100kW, 効率60%, コンバインド化で80%
 - 材料難しい

2008/10/22

応用電力変換工学

17

水素燃料電池の電気化学

- 二つの反応で成立
 - 陽イオン H^+ を通すが, 電子 e を通さない電解質で隔離
- アノード(電池では陰極。真空管では陽極)
 - 水素の反応 $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
 - 通常, 水素は電気的中性な分子として存在
 - 境界条件を変化させる事で平衡状態を崩す
 - 触媒に吸着させる
 - 温度を上げる
 - アノードで生成された H^+ イオンは, イオン交換膜内の濃度勾配によりカソード側に拡散していく
 - 膜に電位差発生
 - アノードが負電極
 - カソードが正電極

2008/10/22

応用電力変換工学

18

水素燃料電池の電気化学

- 電子は外部回路を經由
 - 外部回路(抵抗)で電子電流がエネルギー消費
 - カソードの化学反応がエネルギーを供給
 - 反応 $2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
 - 反応物
 - » 電子:外部回路經由
 - » 水素イオン(プロトン):膜經由
 - » 酸素:外界
 - 水を生成
 - 全体反応 $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
 - エネルギーは熱の形態を経ずに直接電気に変換される

2008/10/22

応用電力変換工学

19

水素燃料電池の熱力学

- 水素 H_2 と酸素 O_2 が混合し燃えると, 生成される H_2O のモル数毎に決まった熱が放出される
 - 一定圧力下で反応が生じる場合, 熱はエンタルピーの減少量と等しい
 - 発熱量と呼ぶ

$$Q_H = -\Delta H = -(H_{products} - H_{reactants})$$
 - 発熱量は温度と圧力の関数となる
 - H_2O が気体の状態で生成される時, 「低位発熱量」と呼ぶ
 - » $\Delta H_H = -241.8 \text{ MJ/kmol}$ (1気圧, 298.15 K: RTP[reference temperature and pressure])
 - 気体の H_2O が凝縮し液体となると, 熱を放出するので, 合わせて「高位発熱量」となる
 - » $\Delta H_L = -285.9 \text{ MJ/kmol}$ (1気圧, 298.15 K: RTP)
 - H_2, O_2 のエンタルピーはゼロ(定義)なので, $H_{reactant} = 0$
 - H_2O のエンタルピーは発熱量に一致

2008/10/22

応用電力変換工学

20

水素燃料電池の熱力学

- 独立システムで反応が生じると、発熱量を電気エネルギーに変換する事が可能
 - 熱交換の生じないシステムでは、仕事 W_{id} は体積変化とならない。即ちエンタルピーが変化しない。

$$W_{id} = -\Delta H = Q_H$$

- 現実的に全ての仕事を回収する事はできない
- 可逆反応における放出熱 Q_s とエントロピー変化 ΔS の関係 (温度 v)

$$Q_s = -v\Delta S$$

エンタルピーの次元→エネルギー
エントロピーの次元→エネルギー/温度