

# 応用電力変換工学

## 第6回 電源技術(電力貯蔵)-IV

平成20年11月05日

### 燃料電池の効率

- 電気化学効率  $\eta_{id} = \frac{U_{rev}}{U_{id}}$   
– 热電圧  $U_{id}$  と可逆反応電圧  $U_{rev}$
- 単セルの電圧効率  $\eta_V(I_{fc}) = \frac{U_{fc}(I_{fc})}{U_{rev}}$   
–  $U_{fc}$  は電流に比例して減少  
$$U_{fc}(t) = U_{oc} - R_{fc} i_{fc}(t)$$
  - 効率も電流に比例して減少
- ファラデー効率
  - 電流理論値に対する実効電流  $\eta_I(\lambda_h) = \frac{I_{fc}}{I_{th}} = \frac{1}{\lambda_h}$
  - 水素の過剰率  $\lambda_h$

# 燃料電池の効率

- 燃料電池の全体効率

$$\eta_{fc}(I_{fc}) = \eta_V(I_{fc})\eta_I$$

- 電圧効率と同様の電流依存性
- 電流効率は一定

- システム効率

$$\eta_{st}(I_{fc}) = \frac{P_2(I_{fc})}{NU_{id}I_{fc}}$$

- 補機電力を考慮
- 理論出力に対する実効電力

- スタック効率

$$\eta_{st,tot}(I_{fc}) = \eta_{st}(I_{fc})\eta_I$$

2008/11/05

応用電力変換工学

3

# 燃料電池の効率

- セル電流に対する効率

$$P_2(t) = -NR_{fc}I_{fc}(t)^2 + [NU_{oc} - N\kappa_{aux}]I_{fc}(t) - P_0$$

$$\eta_{st}(I_{fc}) = \frac{-NR_{fc}I_{fc}(t)^2 + [NU_{oc} - N\kappa_{aux}]I_{fc}(t) - P_0}{NU_{id}I_{fc}}$$

$$= \eta_{id} \frac{U_{id}}{U_{rev}} \left\{ \frac{-R_{fc}I_{fc}(t)}{U_{id}} + \frac{U_{oc} - \kappa_{aux}}{U_{id}} - \frac{P_0}{NU_{id}I_{fc}} \right\}$$

$$\eta_{st}(I_{fc}) = \eta_{id} \frac{U_{oc}}{U_{rev}} \left( 1 - \frac{R_{fc}I_{fc}}{U_{oc}} - \frac{P_0}{U_{oc}I_{fc}N} - \frac{\kappa_{aux}}{U_{oc}} \right)$$

2008/11/05

応用電力変換工学

4

## 燃料電池の効率

- 効率最大となる出力電流

$$\frac{d}{dI_{fc}}\eta_{st}(I_{fc}) = \eta_{id} \frac{U_{oc}}{U_{rev}} \left( -\frac{R_{fc}}{U_{oc}} + \frac{P_0}{U_{oc} I_{fc}^2 N} \right) = 0$$

$$\frac{R_{fc}}{U_{oc}} = \frac{P_0}{U_{oc} I_{fc}^2 N}$$

$$I_{fc}^2 = \frac{P_0}{R_{fc} N}$$

$$I_{fc,\max} = \sqrt{\frac{P_0}{N R_{fc}}}$$

2008/11/05

応用電力変換工学

5

## 燃料電池の過渡応答モデル

- PEM燃料電池過渡応答モデル

– システムモデル

– 集中定数

– 電気化学, 流体, 熱含む

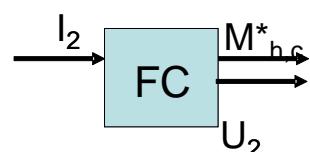
- 入力変数

– スタック電流  $I_2(t)$

- 出力変数

– スタック電圧  $U_2(t)$

– 燃料消費  $m_{h,c}^*(t)$



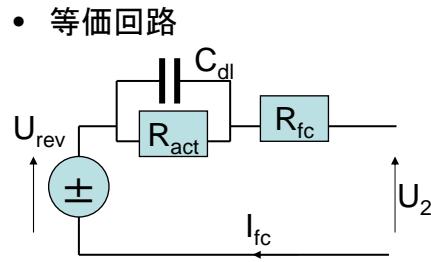
2008/11/05

応用電力変換工学

6

## 燃料電池の過渡応答モデル

- 反応の時定数
  - 流体(水素, 空気)O( $10^{-1}s$ )
  - 交換膜O( $10^0s$ )
  - 制御系O( $10^0s$ )
  - スタック温度O( $10^2s$ )
- 電気化学反応
  - 膜・電極界面の電気二重層電荷
    - 界面におけるイオン・電子の電荷分離により生じる電荷  
蓄積
    - $\frac{d}{dt}U_{act}(t)=\frac{i_{fc}(t)}{C_{dl}}-\frac{U_{act}(t)}{R_{act}C_{dl}}$
  - 二重層容量 $C_{dl}$
  - 定常状態の活性化分極  
 $R_{dl}$



2008/11/05

応用電力変換工学

7

## 燃料電池の過渡応答モデル

- 流路圧力を質量流量の関数として表す
  - カソード流路圧力

$$\frac{d}{dt}p_{ca,in}(t)=\frac{R_a V_{st}}{V_{a,sm}}[m_{a,cp}^*(t)-m_{a,in}^*(t)]$$

$$\frac{d}{dt}p_{ca,out}(t)=\frac{R_a V_{st}}{V_{a,rm}}[m_{a,out}^*(t)-m_{a,rm}^*(t)]$$

- スタック温度 $V_{st}$ は流路温度同じと仮定
- 空気の気体定数 $R_a$ , 空気供給管の体積 $V_{a,sm}$ , 循環供給管の体積 $V_{a,rm}$ , 圧縮機による空気の質量流量  
 $m_{a,cp}^*$ , 制御バルブ・膨張器から放出される空気の質量流量 $m_{a,rm}^*$

2008/11/05

応用電力変換工学

8

## 燃料電池の過渡応答モデル

- 圧縮機の回転速度

$$\frac{d}{dt} \omega_{cp}(t) = \frac{P_{em}(t)\eta_{em} - P_{cp}(t) + P_{ex}(t)}{\Theta_{cp}\omega_{cp}(t)}$$

- 配管の質量流量(配管の慣性)

$$\frac{d}{dt} m^*(t) = \frac{\kappa \Delta p - m^*(t)}{\tau}$$

- 定常状態の質量流量  $\kappa \Delta p$ , 圧力とパイプ長に依存した時定数  $\tau$

2008/11/05

応用電力変換工学

9

## 燃料電池の過渡応答モデル

- アノード流路圧力

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} p_{ca,in}(t) &= \frac{R_h v_{st}}{V_{h,sm}} [m_{h,c}^*(t) - m_{h,in}^*(t) - m_{h,rec}^*(t)] \\ \frac{d}{dt} p_{an,out}(t) &= \frac{R_h v_{st}}{V_{h,rm}} [m_{h,out}^*(t) - m_{h,rec}^*(t) - m_{h,pur}^*(t)] \end{aligned}$$

- スタック温度  $v_{st}$  は流路温度同じと仮定
- 水素の気体定数  $R_h$ , 水素供給管の体積  $V_{h,sm}$ , 循環供給管の体積  $V_{h,rm}$

2008/11/05

応用電力変換工学

10

# 燃料改質器

- 炭化水素系液体燃料を使用するメリット
  - 特殊な貯蔵システムを使用しない
  - 水素を得るまでの技術は確立されている
  - 消費者の受けがよい
- デメリット
  - 結果としてCO<sub>2</sub>を排出する
  - 複雑且つコスト高
  - 改質器でエネルギーを消費するため効率低下
  - 改質ガスの純度により、膜の寿命が低下する
  - 改質器を介する分、過渡動作における応答が低下する

2008/11/05

応用電力変換工学

11

# 燃料改質器

- 炭化水素系燃料
  - ガソリン、軽油、メタノールが有力
- メタノールCH<sub>3</sub>OHの利点
  - 種々の再生可能資源より得る事が可能(バイオマス)
  - 天然ガスのメタノール変成が可能
    - 液化天然ガスより良い?
  - 分子構造が簡単なので作りやすい
    - 製造装置が簡単。H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>比が高い
  - 直接使用可能な燃料電池もある(DMFC)
- 欠点
  - 専用の供給インフラ整備が必要
  - 腐食に強い配管・タンクが必要
  - 食べたらあかん
  - 燃えても、炎が透明
  - 水に溶ける

2008/11/05

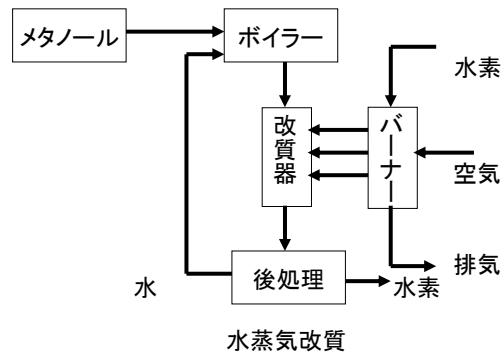
応用電力変換工学

12

# 燃料改質器

- ## • メタノールの改質法

- 水蒸氣改質
    - 最も一般的
  - 部分酸化法
  - 分解法



2008/11/05

應用電力變換工學

13

# 燃料改質器

- #### • メタノールの水蒸気改質

- メタノールと水蒸気から、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>を生成
    - CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub> Δh<sub>R</sub>=58.4kJ/mol
  - 他の反応
    - 水ガスシフト反応で、CO生成される
      - CH<sub>3</sub>OH → CO + 2H<sub>2</sub> Δh<sub>R</sub>=97.8kJ/mol
      - CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> Δh<sub>R</sub>=-39.4kJ/mol

2008/11/05

應用電力麥換工學

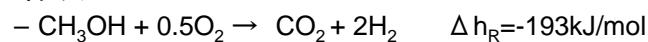
14

# 燃料改質器

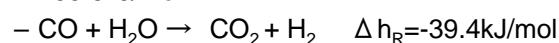
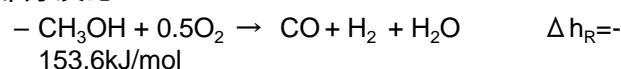
- 部分酸化法による水蒸気改質

- メタノールを酸素で直接酸化

- 全体反応



- 部分反応



- 副生成物としてホルムアルデヒド発生

2008/11/05

応用電力変換工学

15

## 燃料改質器の準定常モデル

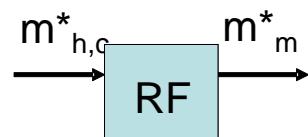
- 入力変数

- 水素の質量流量  $m^*_{h,c}$

- 出力変数

- メタノールの消費率  $m^*_m$

- 改質反応はメタノール濃度に比例



2008/11/05

応用電力変換工学

16

## 燃料改質器の準定常モデル

- 改質器中のメタノール・水素の反応率

$$dn_m^* = -[k_1 C_m(x) + k_2] dm_c = -n_m^*(0) dx$$
$$dn_h^* = [3k_1 C_m(x) + 2k_2] dm_c$$

– 反応率係数  $k_1, k_2$  (温度・圧力の関数), メタノールのモル濃度  $C_m(x)$ , メタノール変換比  $x$ , 触媒床の質量  $m_c(x)$

- メタノールのモル濃度

$$C_m(x) = [1-x] \frac{1+\sigma}{1+\sigma+2x} C_m(0)$$

– 供給ガスの蒸気-メタノール比  $\sigma$  (0.67~1.5), メタノールの初期濃度  $C_m(0)$

2008/11/05

応用電力変換工学

17

## 燃料改質器の準定常モデル

- 反応率  $x$  に必要な触媒床の質量  $m_c(x)$

$$dm_c = \frac{n_m^*(0)}{k_1 C_m(x) + k_2} dx$$

$$m_c(x) = \int_0^x \frac{n_m^*(0)}{k_1 C_m(\xi) + k_2} d\xi = \int_0^x \frac{n_m^*(0)}{k_1 [1-\xi] \frac{1+\sigma}{1+\sigma+2\xi} C_m(0) + k_2} d\xi$$

$$m_c(x) = n_m^*(0) \left[ c_1 \log_e \frac{c_2}{c_2 - c_3 x} - c_4 x \right]$$

$$U = 1 + \sigma \quad c_2 = U [k_1 C_m(0) + k_2] \quad c_3 = U k_1 C_m(0) - 2 k_2$$

$$c_1 = \frac{U c_3 + 2 c_2}{c_3^2} \quad c_4 = \frac{2}{c_3}$$

2008/11/05

応用電力変換工学

18

## 燃料改質器の準定常モデル

- 水素の反応率

$$n_h^*(x) = n_m^*(0) \int_0^x \frac{3k_1 C_m(\xi) + 2k_2}{k_1 C_m(\xi) + k_2} d\xi$$
$$= 3xn_m^*(0) - k_2 m_c(x)$$

- 水素生成率は理論値 $3n_m^*(0)$ よりCO生成分

- $k_2 m_c(x)$ 少ない

$$n_h^*(x) = \frac{m_{hc}^*}{M_h}$$

- 水素のモル質量 $M_h$ (32kg/mol)

2008/11/05

応用電力変換工学

19

## 燃料改質器の準定常モデル

- メタノールの初期濃度 $C_m(0)$

$$C_m(0) = \frac{n_m^*(0)}{1+U} \frac{p_{ref}}{Rv_{ref}}$$

- 気体定数R,改質器圧力 $p_{ref}$ (1~3bar),改質器温度 $v_{ref}$ (430~570K)

- 消費するメタノールの質量流量

$$m_m^* = n_m^*(0) M_m$$

- 水素のモル質量 $M_h$ (32kg/mol)

2008/11/05

応用電力変換工学

20

## 燃料改質器効率

- 燃料改質器の効率を定義するのは難しい
  - アノード排気は水蒸気改質反応に必要な熱の一部を供給
    - 水素過剰率を  $\lambda_h$  排気燃焼の指標に用いる
    - 燃料電池利用率  $\eta_I$
  - 出力化学パワーに対する全入力パワーとすると
    - メタノールのパワー+外部注入パワー

2008/11/05

応用電力変換工学

21

## 燃料改質器効率

- 外部注入パワーはメタノールの質量流量に比例すると仮定
  - 比例定数  $k_{ref}$
- 外部注入パワーのうち  $\mu$  が回収エネルギーとした場合の改質器効率

$$\eta_{ref}(t) = \frac{m_m^*(t)H_h}{m_m^*(t)H_m + [1-\mu]k_{ref}m_m^*(t)}$$

- 水素の低位発熱量  $H_h$  (120MJ/kg), メタノールの低位発熱量  $H_m$  (19.9MJ/kg)

2008/11/05

応用電力変換工学

22

## 燃料改質器効率

- 変換比xを用いて効率を表すと

$$\eta_{ref}(t) = \frac{H_h M_h}{M_m} \frac{3x - k_2 \left[ c_1 \log_e \frac{c_2}{c_2 - c_3 x} - c_4 x \right]}{H_m + [1 - \mu] K_{ref}}$$

- 燃料改質器効率を考慮した燃料電システム全体の効率

$$\eta_{fcr} = \eta_{st} \eta_i \eta_{ref}$$

2008/11/05

応用電力変換工学

23

## 燃料改質装置の動的モデル

- 入力変数
  - 水素の質量流量
- 改質器応答, 蒸発器, 過熱器, ガス浄化段を二次式で近似する

$$\tau^2 \frac{d^2}{dt^2} n_h^*(t) + 2\tau \frac{d}{dt} n_h^*(t) + n_h^*(t) = 3x \frac{m_m^*(t)}{M_m} - km_c(x)$$

- プロセスの時定数  $\tau$

2008/11/05

応用電力変換工学

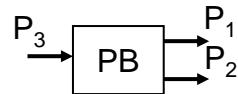
24

## 機器の電気的接続のモデル化

- 準定常状態におけるパワーの関係

- パワーのバランス

$$P_{m+1}(t) = \sum_{j=1}^m P_j(t) - P_l(t)$$



- 入力電力  $P_{m+1}(t)$ , 電源パワー  $P_j(t)$ , 電気負荷  $P_l(t)$

- 電力分配比  $u_j(t) = \frac{P_j(t)}{P_{m+1}(t) + P_l(t)}$

$$P_j(t) = u_j(t)[P_{m+1}(t) + P_l(t)] \quad j = 1, \dots, m-1$$

$$P_m(t) = \left[ 1 - \sum_{j=1}^{m-1} u_j(t) \right] [P_{m+1}(t) + P_l(t)]$$

2008/11/05

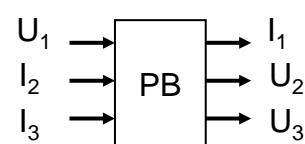
25

応用電力変換工学

## 機器の電気的接続 動的モデル

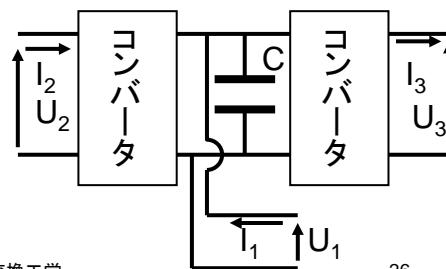
- 入力変数

- 主ポート電圧  $U_1(t)$
  - 他のポート電流  $I_j(t)$



- 出力変数

- 主ポート電流  $I_1(t)$
  - 他のポート電圧  $U_j(t)$



2008/11/05

応用電力変換工学

26

## 機器の電気的接続 動的モデル

- 直流コンデンサの過渡応答
  - パワーフロー的には無視可能

- コンバータ入出力関係

- 電圧(母線電圧 $U_1$ 基準)

$$U_j(t) = R_j U_1(t) \quad j = 2, 3, \dots, m+1$$

- 昇降圧比 $R_j$

- 電流

$$I_1(t) = R_{m+1}(t) I_{m+1}(t) - \sum_{j=2}^{m+1} R_j I_j(t) + \frac{P_l(t)}{U_1(t)}$$

2008/11/05

応用電力変換工学

27