

課題8 燃料電池

No. _____

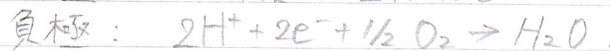
1. 実験の目的

燃料電池について詳しく学び、機能を理解し、燃料電池のエネルギー利用効率について考察を深める。

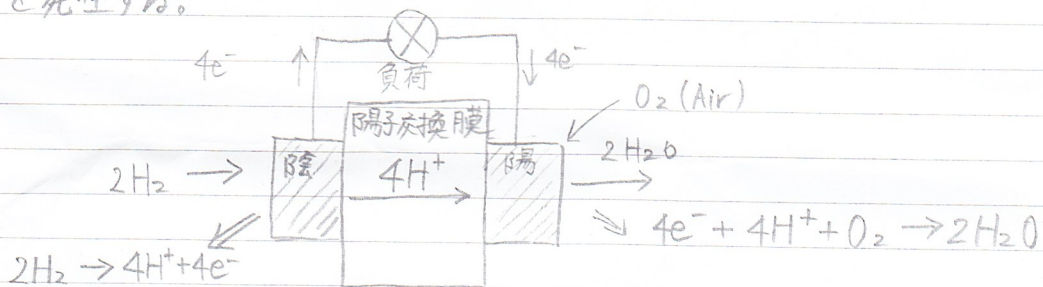
2. 実験の原理

(1) 燃料電池

燃料電池の原型は、希硫酸に白金触媒を浸したものに水素と酸素を燃料として供給する構造になっている。



上記の反応により $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ となり水の電気分解の逆反応を起すことにより、電子の流れを生み出している。本実験では水素を燃料として電解質に陽子交換膜である高分子電解質膜 (PEM) を用いる。水素が負極で水素イオンと電子に分かれると、電子は導線をたどり正極側へ、水素イオンは PEM を透過して正極に行き着く。正極に集まった水素イオン、電子、空気中の酸素が反応して水を生成し、エネルギーを発生する。



(2) 燃料電池の効率

入力したエネルギーに対する得られたエネルギー比を効率という。熱機関を含む発電方法では次の式で表されるカルノー効率を超えることができない。この値は 40~50% 程度が技術的な限界である。

$$\eta_c = 1 - T_c / T_h \quad (T_h: \text{高温熱源}, T_c: \text{低温熱源})$$

一方、燃料電池は熱機関を経由せず化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するのでカルノー効率の制限は受けず高効率を得ることが出来る。エネルギー効率は次式で表される。

$$\eta_{\text{energy}} = E_{\text{electric}} / E_{\text{hydrogen}}$$

3. 実験方法と結果

<実験1>

(目的)

実習キットを用いて燃料電池の機能と動作原理を確認する。

(使用器具)

・実習キット ・蒸留水 ・光源



(方法)

1. 操作手順に従い、実験キットを準備、セットする。
2. 太陽電池と電気分解素子を接続し、光源を用いて電気分解を始める。光源と太陽電池の距離は10cmとする。
3. 水素タンク中に気体が約15cm³溜まったら燃料電池中に水素を満たす。気体が15cm³溜まったら燃料電池中に水素を満たす。気体が15cm³溜まるまでの時間を5cm³ずつ記録する。
4. 水素タンクに気体が15cm³溜まったら光源を消し、ファンと燃料電池を接続してファンが回ることを確認する。

(結果)

溜まった気体の体積 (cm ³)	5	10	15
時間	1分45秒	3分47秒	5分48秒

(考察)

1. 燃料電池の原理は前ページで述べた通りである。
2. 燃料電池はこの実験の陽子交換膜型以外に3つある。その種類と仕組みについて下の表にまとめた。

	リン酸型燃料電池	熔融炭酸塩型燃料電池	固体酸化物燃料電池
電解質	リン酸 H ₃ PO ₄	熔融炭酸塩 (Li _{0.62} K _{0.38}) ₂ CO ₃	安定化シルコニア ZrO ₂ +Y ₂ O ₃
電荷担体	水素イオン H ⁺	炭酸イオン CO ₃ ²⁻	酸素イオン O ²⁻
動作温度	150~220°C	600~700°C	900~1000°C
使用可能燃料	水素, 天然ガス, ナフサ, X91-1ル	天然ガス, 石油, 石炭	天然ガス, 石油, 石炭
燃料電池反応			
陰極側	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	H ₂ + CO ₃ ²⁻ → H ₂ O + CO ₂ + 2e ⁻	H ₂ + O ²⁻ → H ₂ O + 2e ⁻
陽極側	1/2 O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O	1/2 O ₂ + CO ₂ + 2e ⁻ → CO ₃ ²⁻	1/2 O ₂ + 2e ⁻ → O ²⁻
特徴	・排熱の給湯・冷暖房への利用で高い総合効率が得られる。	・一酸化炭素も燃料として利用可能である。	・一酸化炭素も燃料として利用可能



特徴	・白金触媒を必要とする。 -酸化炭素により触媒の活性が低下する。	・高温動作のため触媒を必要としない。 ・排熱利用により総合効率を80%程度まで高めることができる。	・高温動作のため触媒を必要としない ・排熱利用により総合効率を80%程度まで高めることができる。
発電効率	~45%	45~60%	50%以上
利用形態	中規模発電所など	大規模発電所など	大規模発電所など

3. 気体が 15 cm^3 溜まるまでの時間は 5分48秒 (=348[s]) であった。これにより電気分解素子の気体発生速度は
 $15 \div 348 = 0.043103 \dots \approx 4.3 \times 10^{-2} [\text{cm}^3/\text{s}]$ である。

また気体が溜まった後、ファンと燃料電池を接続すると、ファンは回転した。これにより燃料電池により電力が発生していることが確認できた。

<実験2>

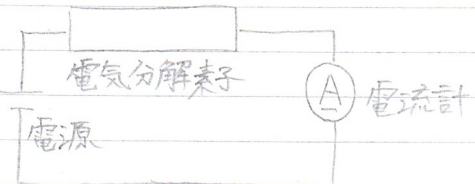
(目的)

PEM電気分解素子の電圧-電流特性を調べる。

(方法)

・実習キット、電源装置、電流計を右図のように接続する。

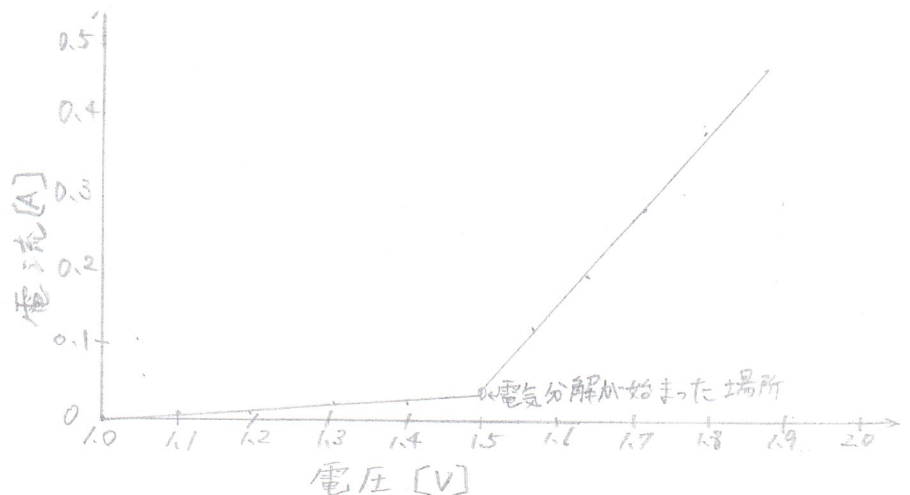
・電源装置の設定電圧を 1.0 V から順に 0.1 V 刻みで 2.0 V まで上げる。各電圧の時の電流値及び電気分解が始まる電圧を記録する。



(結果と考察)

(1)

電源	I	V
1.0	0.00	0.999
1.1	0.01	1.101
1.2	0.01	1.198
1.3	0.02	1.308
1.4	0.02	1.404
1.5	0.04	1.503
1.6	0.12	1.576
1.7	0.19	1.640
1.8	0.28	1.716
1.9	0.38	1.794
2.0	0.47	1.875





(2) 水の実験的電気分解は前ページの図で表わしていた $1.47[V]$ くらいであることが分かった。また電気分解が起きている電圧と電流の関係は図より比例関係にあることも分かった。

(3) この誤差は電気分解素子の全体が濡れていなく、一部だけで抵抗が大きくなってしまったため理論値以上の電圧が必要になった可能性が考えられる。また水素気体が素子表面に張り付いて分極が起こり、理論値以上の電極が必要になったのだと考えられる。

<実験3>

(目的)

PEM電気分解素子のエネルギー効率、ファラデー効率を調べる。

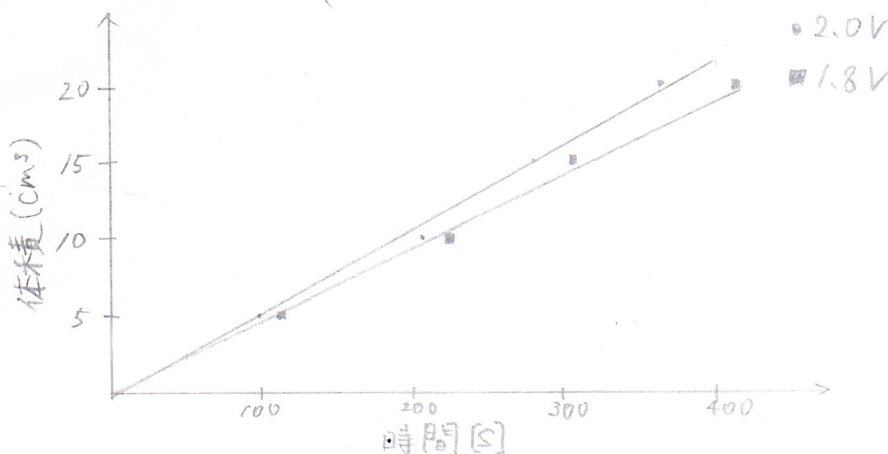
(方法)

- ・電源装置の出力を $2.0V$ にセットする。(回路は実験2と同じ)
- ・電気分解素子に電圧をかけ、発生した水素ガスの体積が $0, 5, 10, 15, 20$ cm^3 のときの時間、電圧、電流を測定する。
- ・水素タンク中の気体を抜き、電源装置の出力を $1.8V$ に変えて同様の操作を行う。

(結果と考察)

(1)

体積 (cm^3)	1回目 ($2.0V$)				2回目 ($1.8V$)			
	時間 (s)	E/V	I/A	P/W	時間 (s)	E/V	I/A	P/W
0	0	1.845	0.45	0.83	0	1.836	0.39	0.72
5	1'39"	1.850	0.46	0.85	1'53"	1.841	0.39	0.72
10	3'27"	1.848	0.47	0.87	3'25"	1.842	0.39	0.72
15	4'40"	1.848	0.48	0.89	5'06"	1.847	0.39	0.72
20	6'07"	1.849	0.48	0.89	6'55"	1.851	0.39	0.72



図：電圧の変化による時間と水素の体積の関係



(2) グラフから時間で水素の体積の関係は1.8V, 2.0Vの時も共に1次関数なので水素の生成速度は変化しない。

$$2.0V \text{ のとき } 5 \div 99 = 0.05050 \dots \approx 5.1 \times 10^{-2} \text{ [cm}^3/\text{s]}$$

$$1.8V \text{ のとき } 10 \div 205 = 0.0487 \dots \approx 4.9 \times 10^{-2} \text{ [cm}^3/\text{s]} \quad \text{となる}$$

(3) エネルギー-効率 η_{energy} は

$$\eta_{\text{energy}} = \frac{E_{\text{useful}}}{E_{\text{input}}} = \frac{E_{\text{hydrogen}}}{E_{\text{elective}}} \text{ で求められる。 また}$$

$$E_{\text{elective}} = E \cdot I \cdot t$$

$$E_{\text{hydrogen}} = - \frac{V_{\text{hydrogen}} \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))}{V_m} \text{ であり、}$$

$$\text{ここで、 } \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285.8 \text{ kJ/mol,}$$

$$V_m = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} \text{ より}$$

(i) $E = 1.8 \text{ V}$ のとき

$$\eta_{\text{energy}} = 2.0 \times 10^{-5} \times 285.8 \times 10^3 / (0.72 \times 415 \times 22.414 \times 10^{-3}) = 8.53 \times 10^{-1}$$

(ii) $E = 2.0 \text{ V}$ のとき

$$\eta_{\text{energy}} = 2.0 \times 10^{-5} \times 285.8 \times 10^3 / (0.89 \times 367 \times 22.414 \times 10^{-3}) = 7.81 \times 10^{-1}$$

となり、電圧が高ければ高いほどエネルギー-効率は落ちる。

(4) 電気分解素子のファラデー効率を求める。I(A)の電流でt[s]の間電気分解を

行ったときに発生する水素の物質質量 (M_{hydrogen} (理論値) mol) は M_{hydrogen} (理論値) = $I \cdot t / 2F$ である。但し、Fはファラデー定数といわれ $F = 96845 \text{ C/mol}$ であり、

$$\text{よって } V_{\text{hydrogen}} = \frac{M_{\text{hydrogen}}(\text{理論値}) \cdot R \cdot T}{P} \text{ である。}$$

$$\left(\begin{array}{l} R: \text{気体定数} = 8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ T: \text{温度} = 273.15 \text{ K} \\ P: \text{圧力 } 1 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \text{ (N = kg m s}^{-2}\text{)} \end{array} \right.$$

ファラデー効率は

$$\eta_{\text{Faraday}} = \frac{V_{\text{hydrogen}}(\text{実験値})}{V_{\text{hydrogen}}(\text{理論値})} \text{ と表せる。 よって}$$

(i) $E = 1.8 \text{ V}$ のとき

水素の物質質量は

$$M_{\text{hydrogen}} = I \cdot t / 2F = 0.39 \times 415 / (2 \times 96845) \approx 8.356 \times 10^{-4} \text{ となる}$$

$$V_{\text{hydrogen}}(\text{理論値}) = nRT/P = 8.356 \times 10^{-4} \times 8.3144 \times 273.15 \times 10^{-5} \approx 1.898 \times 10^{-5}$$

$$\therefore \eta_{\text{Faraday}} = 2.0 \times 10^{-5} / 1.898 \times 10^{-5} = 1.0537$$

(ii) $E = 2.0 \text{ V}$ のとき

$$M_{\text{hydrogen}} = I \cdot t / 2F = 0.48 \times 367 / (2 \times 96845) \approx 9.095 \times 10^{-4}$$

$$V_{\text{hydrogen}}(\text{理論値}) = 9.095 \times 10^{-4} \times 8.3144 \times 273.15 \times 10^{-5} = 2.066 \times 10^{-5}$$

$$\therefore \eta_{\text{Faraday}} = 2.0 \times 10^{-5} / 2.066 \times 10^{-5} = 0.968$$



(5) 実験値と理論値の誤差はあまりないが、水素が素子セパレータの中に残っているので正確に体積が測れなかったと考えられる。

(6) 電気分解における気体発生量は電流に比例する。1.8V、2.0Vの速度/電流の値はそれぞれ0.11087、0.12564となる。また太陽電池の水素発生速度は実験1から $4.3 \times 10^{-2} \text{ [cm}^3/\text{s]}$ であるので電流は $I = 4.3 \times 10^{-2} \times 2 / (0.11087 + 0.12564) = 0.36362 \text{ [A]}$ となり、実験2で書いたグラフより1.75Vぐらいだと読みとれる。

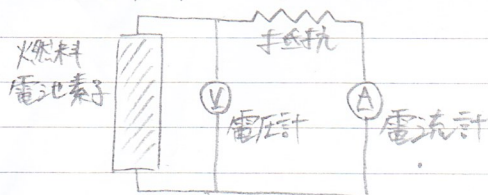
<実験4>

(目的)

PEM燃料電池の出力特性を調べる。

(方法)

- ・電源装置と電気分解素子を接続する
- ・接続ボックスを用いて実習キット、電流計、電圧計、抵抗を下図のように接続する。
- ・燃料電池素子の上下クランプを開いて水素ガスを充填し、下部クランプを閉じる。
- ・ $\infty \Omega$ から順に 330, 100, 33, 10, 5, 3, 1, 0.5, 0.33, 0 Ω と抵抗を変えてそれぞれの電流・電圧を測定する。
- ・燃料電池の下部クランプを開けて水を除き、電気分解素子に電圧をかけて水素ガスを 20 cm^3 まで溜める。



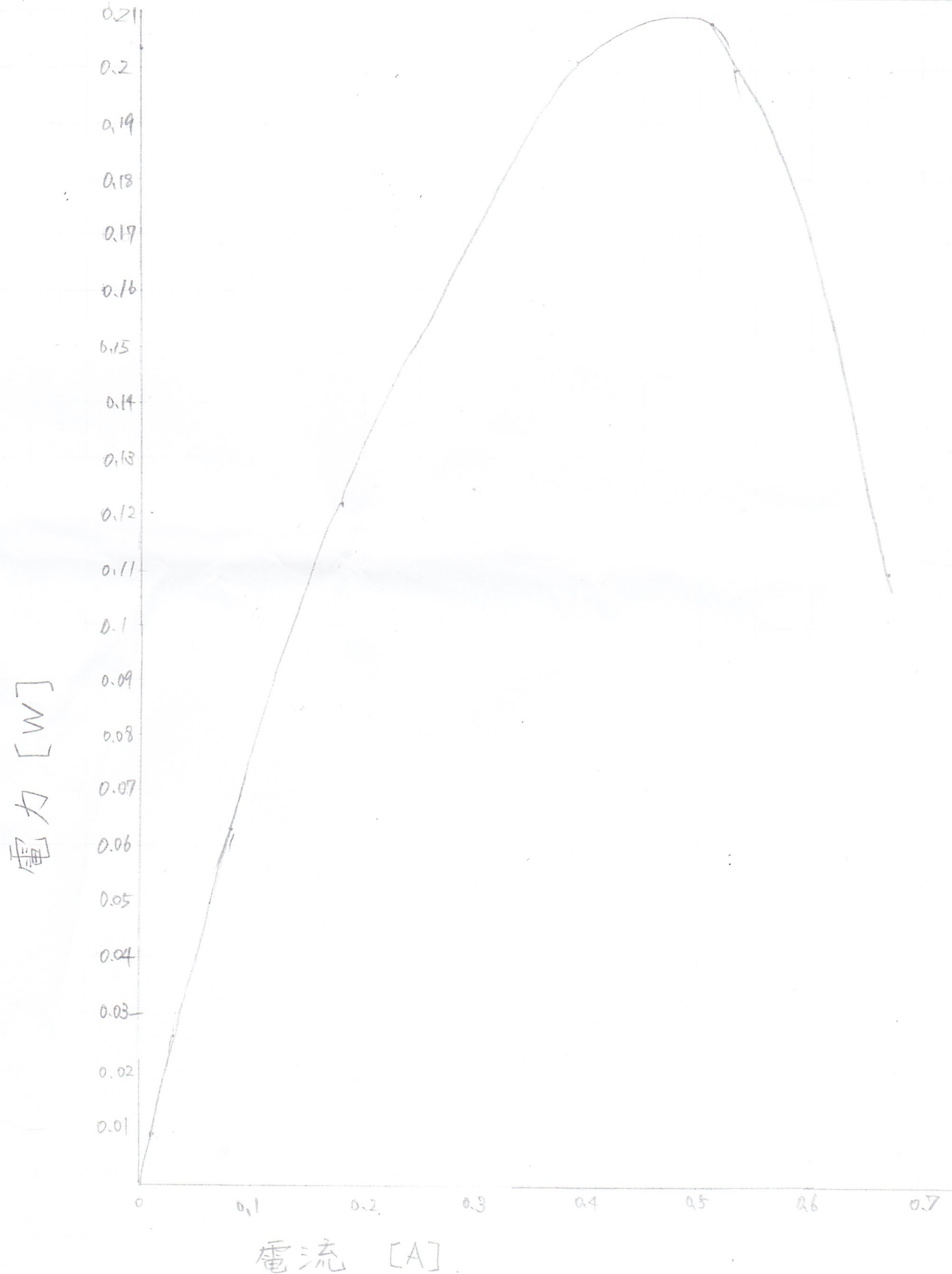
(結果と考察)

(1)

R/ Ω	E/V	I/A	P/W
∞	0.939	0	0
330	0.911	0.01	0.00911
100	0.91	0.877	0.00877
33	0.93	0.87	0.0261
10	0.98	0.789	0.06312
3.3	1.18	0.677	0.12186
1	1.39	0.517	0.20163
0.5	1.51	0.408	0.208088
0.33	1.53	0.377	0.19981
0	1.67	0.164	0.10988

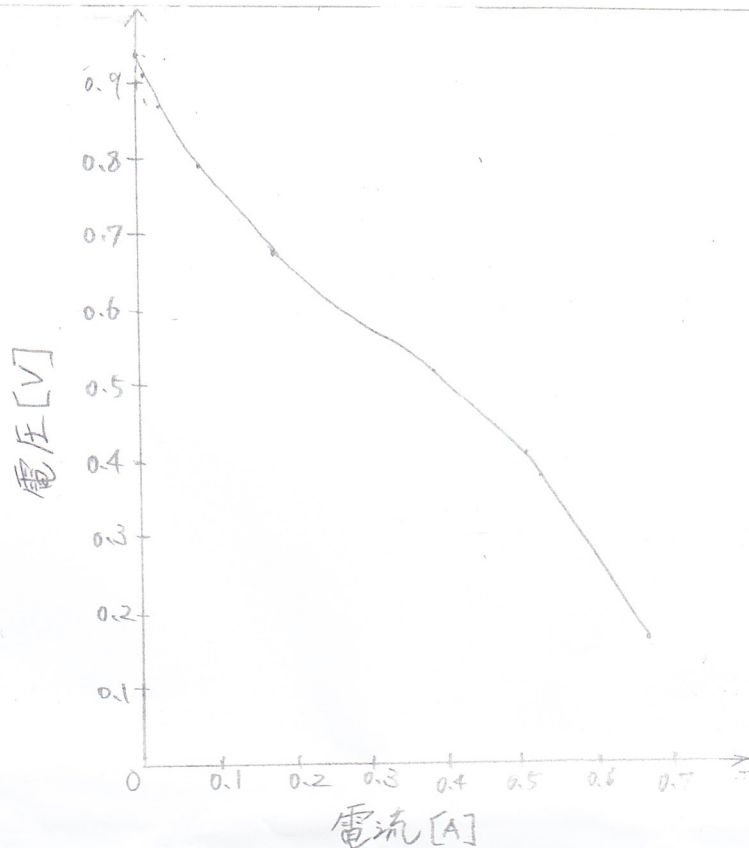


(3) 図: 電力と電流の関係したグラフ





(2)



即電流と電圧
の関係のグラフ

この回路はオームの法則が成立していないことが分かる理由として、まず $R = \infty$ のときの起電力にあたる E の値がかなり小さい。これは水素が電解質を通過して散らばり、酸素と反応して Δ 時に水素が消費されてしまうからである。また、電極や電解質そのものが持つ抵抗や接触面の抵抗によるものだと考えられる。これらの抵抗の中でも電解質を通過するとき、イオンが受ける抵抗による影響が最も大きい。

(3) グラフは次の通り。

グラフから分かるように $R = 1.0$ から $R = 0$ にかけて電圧が低下している。これは抵抗が関係するものであり、その代わりに電流が増加するので上に凸のグラフになる。

(4) グラフをより 1Ω の抵抗が最も電力を引き起こすのでこれが、燃料電池の最大の起電力を起こせる。