

技術者のための燃料電池入門講座(改訂版)

NO1

燃料電池の基礎 1：燃料電池とは何か？

執筆 / 東京理科大学 湯浅 真



コガク

目 次

学習のねらい	1
第 1 週 様々な電池の中での燃料電池.....	3
1.1 電池とは	4
1.2 電池の種類と特徴	16
1.3 燃料電池とは	26
1.4 今、なぜ燃料電池なのか？	31
『まとめと練習問題』.....	35
第 2 週 燃料電池の誕生と進展.....	37
2.1 燃料電池誕生と宇宙用燃料電池	38
2.2 地上用燃料電池（1）：1960 年代～1980 年代	42
2.3 地上用燃料電池（2）：1990 年代	45
2.4 地上用燃料電池（3）：2000 年代	47
『まとめと練習問題』.....	53
第 3 週 燃料電池の分類と用途（1）：総論	55
3.1 燃料電池の分類	56
3.2 燃料電池の特徴 1)：原理・構成・材料	58
3.3 燃料電池の特徴 2)：発電・効率	63
3.4 燃料電池の用途	72
『まとめと練習問題』.....	82
第 4 週 燃料電池の分類と用途（2）：各論	85
4.1 固体酸化物形燃料電池（SOFC）とは	86

4.2 溶融炭酸塩形燃料電池（MCFC）	97
4.3 リン酸形燃料電池（PAFC）	104
4.4 その他の燃料電池	112
4.4.1 アルカリ形燃料電池（AFC）	112
4.4.2 固体酸化物形燃料電池（SOFC）系のマイクロ燃料電池	114
『まとめと練習問題』	116
 STEP UP	119
参考文献	120
練習問題の解答	122
索引	128

第1週

様々な電池の中での燃料電池

||||| 第1週の学習のポイント |||||

第1週は、「様々な電池の中での燃料電池」と題して、いわゆる化学電池についての原理、種類、特徴などを概説し、この基礎知識について学びます。この化学電池の考え方を基にして、燃料電池の概論について学習します。特に、燃料電池の原理、種類、特徴、用語などを解説し、さらに、燃料電池の必要性について理解してもらいます。



1.1 電池とは

現在、電池は、自動車、ノートパソコン、ビデオカメラ、携帯電話、時計などと言った広範な分野で使用され、もし電池が無くなれば今の社会は機能しなくなってしまうでしょう。電池とは、様々なエネルギーを機械的運動を伴わずに直接的に電気エネルギーに変換する装置で、エネルギー変換デバイス、エネルギー変換システムなどと呼ばれています。図1.1に示すように、まず、エネルギー変換の手段により、(1)化学電池、(2)生物電池(または、生物化学電池)、(3)物理電池などに分類されます。(3)の物理電池は熱、光、原子力などのエネルギーを物理的な手段で直接的に電気エネルギーに変

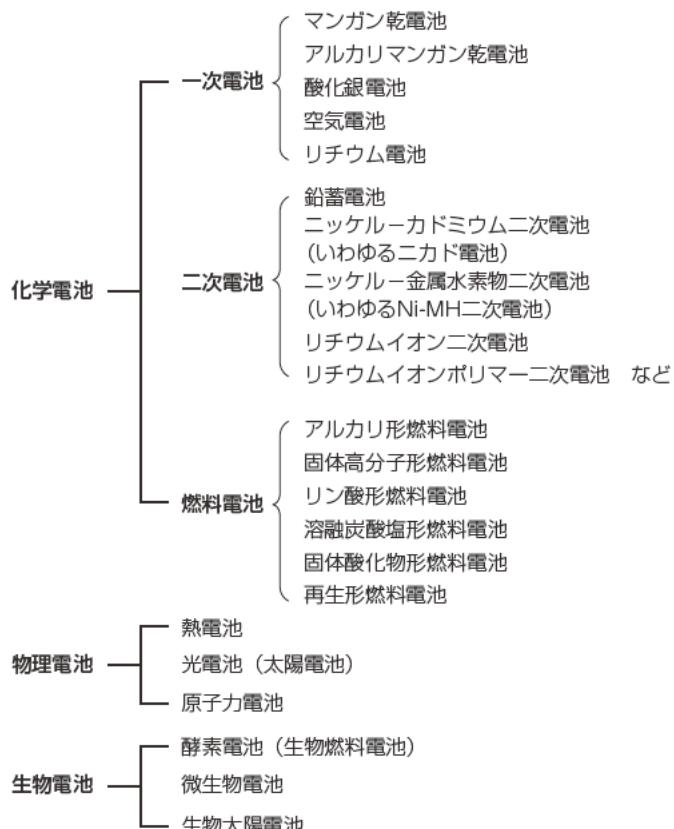


図1.1 電池の分類



える装置で、熱電池、光電池(または、太陽電池)、原子力電池などがあります。(2)の生物電池は、酵素、微生物などの生体機能を利用して電気エネルギーに変換する装置で、酵素電池(または、生物燃料電池)、微生物電池、生物太陽電池などがあります。さらに、(1)の化学電池は、化学エネルギーを電気化学反応によって直接電気エネルギーに変換する装置、換言すると、化学物質が電極で酸化還元反応する際に生じるエネルギー[正確に言うと、化学反応に伴うギブス(Gibbs)の自由エネルギー (G)^{*}の減少分]を直接電気エネルギーに変えて直流電流として外部に取り出す装置です。また、化学電池(一部、生物化学電池も含まれる)の場合、化学エネルギーを電気エネルギーに変換できるばかりでなく、化学エネルギー自体が貯蔵できるので電気エネルギーを蓄える媒体としても機能します。化学電池には、一次電池(主に、乾電池)、二次電池(乾電池と湿電池)、燃料電池などがあります。現在、実用電池の多くは化学電池ですので、化学電池を指して電池という場合も多々あります。ここでは、この化学電池について以下に説明します。

なお、燃料電池などを詳細に分類する場合、表 1.1^{1,17)}のように再生形燃料電池があり、ここに再生形電池の一つであるレドックスフロー電池、亜鉛-塩素電池、亜鉛-臭素電池などが含まれていました。しかしながら、現在では、再生形燃料電池は燃料電池に、および、レドックスフロー電池、亜鉛-塩素電池、亜鉛-臭素電池などは液循環型の二次電池に分類されています。

表 1.1 電池の分類^{1,17)}

	電極での反応物(活物質)を再生できない (充電不可能)	電極での反応物(活物質)を再生できる (充電可能)
電極での反応物(活物質)を内蔵している [反応物(活物質)保持型]	一次電池	二次電池
電極での反応物(活物質)を外部から連続的に供給する [反応物(活物質)供給型]	燃料電池	再生形電池 (あるいは再生形燃料電池)

* エンタルピー (H 、反応での熱エネルギー)からエントロピー項(TS 、反応の物質系の原子や分子についたエネルギー)を引いた熱エネルギーをギブス(Gibbs)の自由エネルギー (G)といい、有効な仕事(電気的な仕事も入ります)に代わりえるエネルギーです。この変化分(本文で減少分と言っています)をギブスの自由エネルギー変化 (ΔG)と言います。詳細は、第3週を参照願います。



燃料電池とは何か?

電池の原理を理解してもらうために、図1.2に示すような実験を行います。硫酸銅(CuSO_4)水溶液に亜鉛(Zn)板を浸漬します。このとき、高校で学んだイオン化傾向[亜鉛(Zn)>銅(Cu)]を考えると、亜鉛が溶液中に亜鉛イオン(Zn^{2+})となって溶解し、同時に、水溶液中の銅イオン(Cu^{2+})が銅になって亜鉛板上に析出します。これを化学反応式で書くと(1.1)式となり、亜鉛および銅イオンの反応はそれぞれ(1.2)および(1.3)式となります。ここで、(1.2)および(1.3)式をみると電子(e^-)も生成および消費されていることがわかります。詳しく話すと、亜鉛が硫酸銅水溶液中で酸化されて亜鉛イオンとなって溶解し、かつ、亜鉛板中に電子を放出します[酸化反応:電子(e^-)を放出する反応]。これと同時に、硫酸銅水溶液中の銅イオンが上記の電子により還元されて銅になり、亜鉛板上に析出します[還元反応:電子(e^-)を受容する反応]。この場合、亜鉛板中を電子が移動することにより(1.2)と(1.3)式の反応が同時に進行し、最終的に、(1.1)式のような自然に進む反応(酸化還元反応)が生じます。このように、酸化反応と還元反応をうまく組み合わせると電子の流れ、すなわち、電気の流れが生じます。もし、亜鉛板中を移動する電子を外部に取り出せば(すなわち、電気を外部に取り出せれば)、電気エネルギーが得られて電池となります。しかしながら、実際には、酸化反応と還元反応が亜鉛板の接触した位置で生じているので、亜鉛板中を電子が移動するだけで電気エネルギーを外部に取り出すことはできません。そこで、(1.1)式のような自然進行する反応における酸化反応と還元反応を分離できれば、電気エネルギーを外部に取り出せ、電池とすることができます。

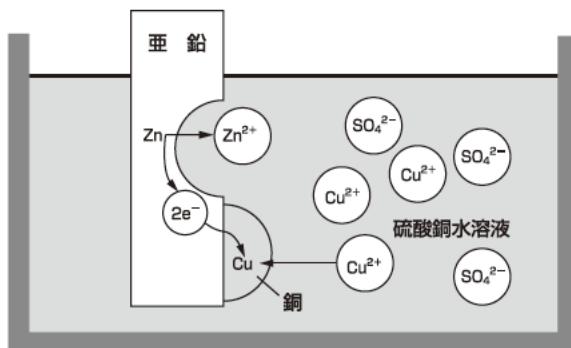
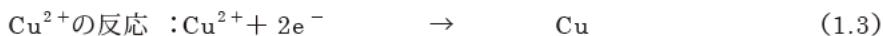
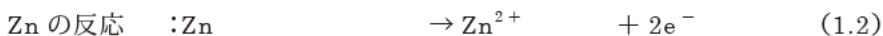
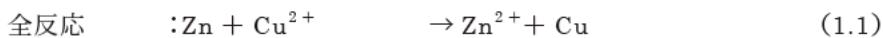


図1.2 亜鉛板と銅イオンの反応



例えば、図1.3に示すような装置を考えます。酸性の硫酸亜鉛($ZnSO_4$)水溶液と硫酸銅($CuSO_4$)水溶液を混合しないように素焼き板のような隔膜で仕切ってそれぞれ入れ、前者に亜鉛(Zn)板をおよび後者に銅(Cu)板を浸漬させ、さらに、それらを導線でつなぎます[この際、亜鉛板と銅板は電極となっています。後で述べますが、それぞれ、負極(または、アノード)と正極(または、カソード)と呼びます]。このとき、初めて導線に電気が流れます。具体的には、亜鉛板上では(1.2)式の反応および銅板上では(1.3)式の反応がそれぞれ進行し、導線を通じて電子(e^-)の過剰に存在する亜鉛板から電子の不足している銅板に電子が移動し、このとき同時に、水溶液中および隔膜中を水素イオン(H^+)、銅イオン(Cu^{2+})、亜鉛イオン(Zn^{2+})などの正のイオンが移動して電荷が輸送されるので、連続した電子の流れ、すなわち、電気の流れが生じ、電気エネルギーを外部に連続的に取り出すことができる電池となるのです。この電池は、1936年にダニエル(Daniel)がボルタ(Volta)の電池を改良して製作したダニエル電池です。

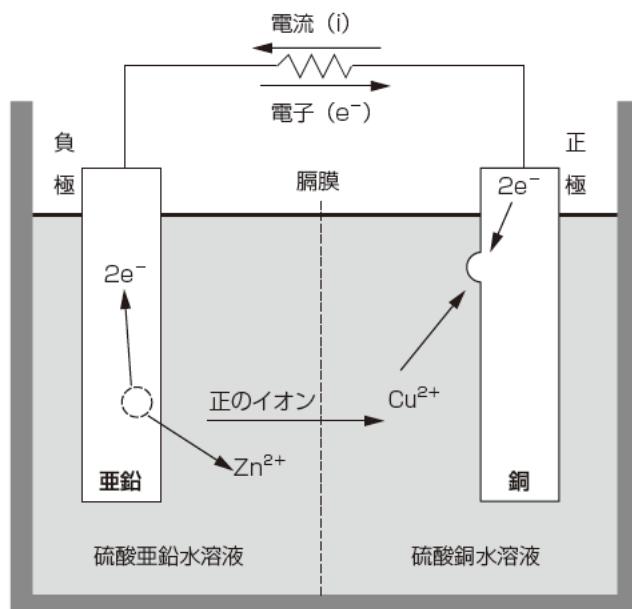


図1.3 ダニエル電池

電池の反応には、必ず、負極(アノード)で進行する酸化反応[亜鉛極で生じる(1.2)式の反応]と正極(カソード)で進行する還元反応[銅極で生じる(1.3)式の反応]の2つの反応があり、これらを半反応と言います[電池としては半電池と言います]。これらの2つの反応の組み合わせから成る酸化還元反応が電池反応[全反応の(1.1)式の反応]