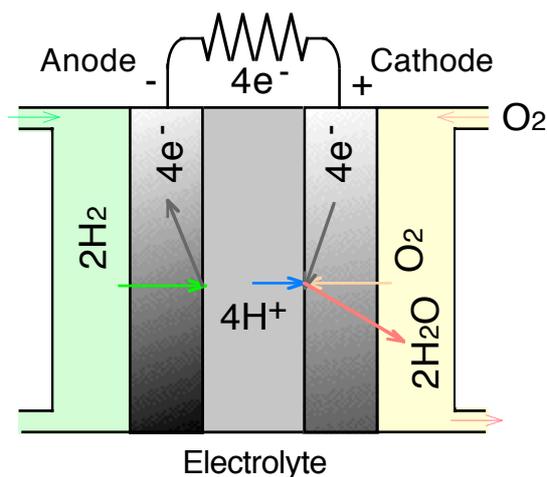
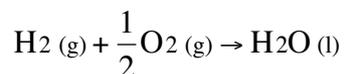


燃料電池による化学エネルギーの仕事等価エネルギーへの変換

燃料電池 Fuel Cell は、燃料の持つ化学エネルギーを、熱エネルギーに変換する燃焼という過程を経ることなく、電力（一種の仕事）に直接変換する仕組み Electrochemical Energy Conversion であり、反応による Gibbs の自由エンタルピー変化 ΔG と等しい仕事等価エネルギーを外部へ取り出す操作である。



いま燃料に水素を充てると燃料電池の概念は上図のようなものであって、ここでの水素の酸化反応：



では、101.3 kPa, 298 K なる基準状態において、水素の高位燃焼熱 $\Delta H^0 = -285.8 \text{ kJ/mol}$ 、自由エンタルピー $\Delta G^0 = -237.2 \text{ kJ/mol}$ である。 ΔH^0 、 ΔG^0 はそれぞれ H_2O の生成エンタルピー、生成自由エンタルピーでもある (H_2 , O_2 のそれらが零点となっているから)。

仕事等価エネルギーへの最大変換効率エクセルギーの概念から、

$$\eta_{\text{FC}} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

であり、上の反応に対して $\eta = 0.829$ という高い値になる。これは可逆にごく近い過程を実現できるからである。

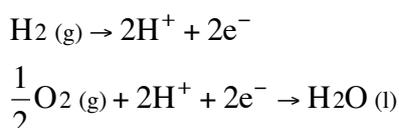
起電力の理論値

燃料電池について, 起電力 EMF: Electro Motive Force U の理論値と自由エンタルピー変化量との関係は,

$$\Delta G = -zFU$$

のように表される. ここに z は反応に関与する燃料分子 1 mol 当たりの電子数 [mol], F は Faraday ファラデー定数, 1 mol の電子が持つ電荷 [C]=[A·s]: Coulomb であり, ファラデー定数 F はアボガドロ数 N_A と電子の電荷 e との積である. 電位差 U 下で zF の電荷が動くときに生じる仕事等価エネルギーが zFU である.

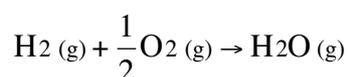
上述の水素の酸化反応はそれぞれ次のアノード, カソード反応に分解される.



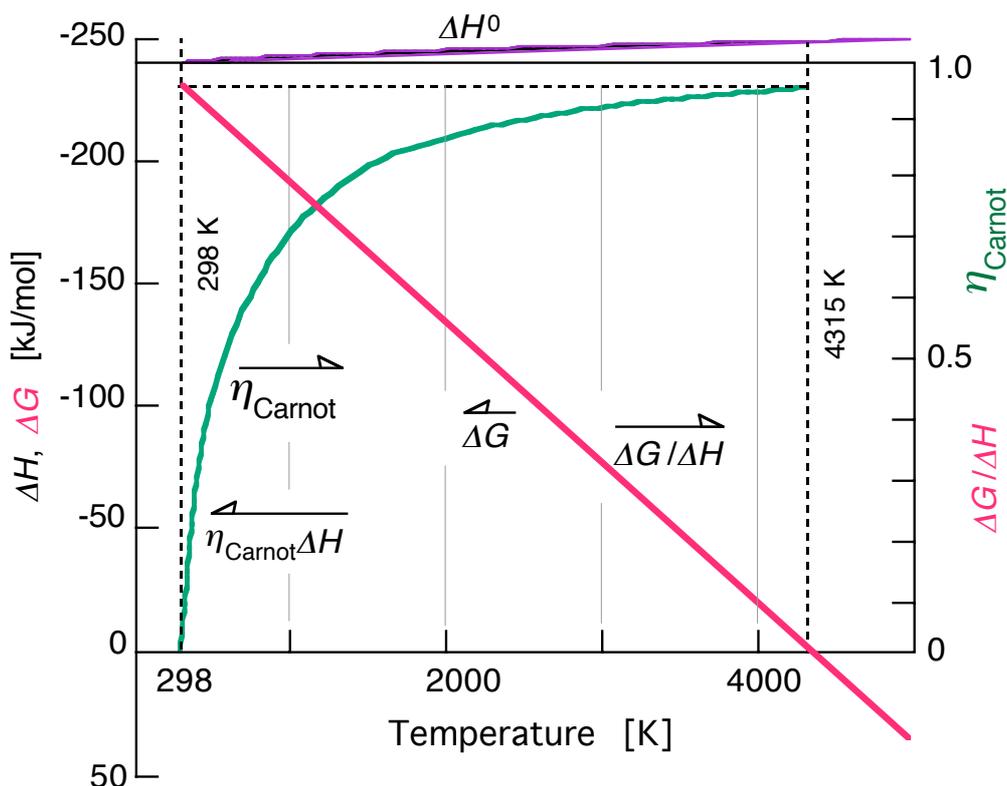
ここで, $z=2$, $F=96.485 \text{ kC/mol} = 26.8 \text{ Ah/mol}$, $\Delta G^0 = -237.2 \text{ kJ/mol}$ から, 理論標準起電力は $U^0 = 1.23 \text{ V}$ と得られる. 水素 1 mol あたり $65.89 \text{ Wh} = 1.23 \text{ V} \times 53.60 \text{ Ah}$ の電気量が発電される.

熱機関との比較

熱機関と燃料電池を比較するために, 反応物, 生成物ともに気相の場合を考える.



この反応によるエンタルピー変化は下図の ΔH^0 であり, 298 K: -241.83, 1000 K: -247.86, 2000 K: -251.58, 3000 K: -241.83, 298 K: -253.02 kJ/mol と大きくは変わらず, ほぼ -250 kJ/mol である. 一方, 反応の自由エンタルピー ΔG は温度に対して右下りの線で示され, 断熱火炎温度 4315 K で零になる. 4315 K 以下では水素の燃焼が進み, ほぼ 250 kJ/mol の発熱がある. 水素の化学エネルギーを熱に換えて熱機関を運転するとき, 最大燃焼温度 4315 K の下でおよそ 250 kJ/mol の熱量を取得できる. その燃焼温度で得られる仕事の最大値はカルノー効率を η_{Carnot} として $\eta_{\text{Carnot}} \cdot \Delta H$ である. 低熱源温度が 298 K のとき, 断熱火炎温度 4315 K で運転すればカルノー効率 $\eta_{\text{Carnot}} = (4315-298)/298 = 0.93$ であるが, 燃焼温度が下がるとカルノー効率はどんどん下がり, 298 K で酸化させたなら 250 kJ/mol の熱を得ていても有効仕事への変換率は零である.



もつとも、空気を酸化剤として水素を燃焼させたときの最高断熱火炎温度は当量比 1.07 で 2397 K, そのときの $\eta_{\text{Carnot}} = 0.876$ であって、理論上、熱機関が極端に非効率というわけではない。温度さえ維持できれば十分に高い値である。

101.3 kPa, 298 K なる基準状態において生成物の H_2O が気体であるとき、 $\Delta H^0 = -241.8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^0 = -228.5 \text{ kJ/mol}$ であるから、298 K における燃料電池の変換効率は $\eta_{\text{FC}} = 0.94$ であって、これは断熱火炎温度 4315 K を高熱源とするカルノー効率そのものである。水素の酸化では一般の炭化水素とは逆にモル数が減少するから、酸化でエントロピが減少する。 ΔG の右下り線がそれを表し、勾配は -58 J/K くらいである。 $\Delta G^0 = -228.5 \text{ kJ/mol}$ の電気エネルギーと $-TS = -(-58 \times 298 \times 10^{-3}) = -17 \text{ kJ/mol}$ の熱が出て来て、合わせて $\Delta H^0 = -241.8 \text{ kJ/mol}$ である。

熱機関でなら 4315 K を高熱源としなければ得られない、燃料—有効仕事の変換効率が、燃料電池でなら低熱源温度において得られる。燃料電池では変換時の温度を上げると逆に電気エネルギーが減り、熱エネルギーの放出が増える。それゆえ、燃料電池は低熱源温度で運転するというところに妙味がある。

なお, 4315 K 以上の温度では水の水素・酸素への分解反応が進む。ただし, 水素 1 mol あたり 250 kJ の熱量を与え続ける必要がある。

水素が酸素で酸化される時 1 mol あたり 0.5 mol のモル数減少があり, 定圧燃焼熱と定容燃焼熱には差がある。熱機関での熱供給が定圧下だけでなく定容下でも行われることを考えると, 分母となる燃焼熱は定圧燃焼熱でよいかどうかということなどにも配慮が必要かもしれない。

$\Delta H - \Delta U = (n_{\text{product}} - n_{\text{reactant}})RT$, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ から,
 $\Delta H_{298} = -241.83 \text{ kJ/mol}$, $\Delta U_{298} = -239.35 \text{ kJ/mol}$, 初温度 1000 K の場合でも,
 $\Delta H_{1000} = -247.86 \text{ kJ/mol}$, $\Delta U_{1000} = -239.54 \text{ kJ/mol}$ であって, 大きな差はないから, 定圧燃焼熱を分母として差し支えない。

燃料は水素だけではない

燃料電池といえば水素という認識が強いかもしれないが, 燃料電池と水素が常に繋がっているわけではなく, 他にも使える燃料は何種類かある。下表はその反応と理論熱効率を示すものである。

各種燃料電池反応の起電力と理論熱効率

| 反応温度 [K] | 298 | | 403 | |
|--|-------|--------------------|-------|--------------------|
| | EMF/V | η_{FC} | EMF/V | η_{FC} |
| 電池反応 | | | | |
| H ₂ + 1/2 O ₂ -> H ₂ O | 1.229 | 0.829 | 1.148 | 0.911 |
| CH ₄ + 2 O ₂ -> CO ₂ + 2 H ₂ O | 1.060 | 0.919 | 1.037 | 0.999 |
| C ₂ H ₆ + 7/2 O ₂ -> 2 CO ₂ + 3 H ₂ O | 1.087 | 0.941 | 1.074 | 1.019 |
| C + 1/2 O ₂ -> CO | 0.711 | 1.211 | 0.782 | 1.372 |

* 上図を描くにあたって, 電気学会大学講座「エネルギー基礎論」, (1989), オーム社, p. 230, 図 5-3 を参考にした。

* 上表は, 吉田邦夫編「エクセルギー工学」, (1999), 共立出版, p. 92, 表 3 を転載したものである。