ジメチルエーテル燃料電池における燃料クロスリーク

正 員 堤 泰行* 非会員 中野 康宏**
正 員 原口 忠男**

Fuel Cross Leak of Direct Di-methyl-ether Fuel Cell

Yasuyuki Tsutsumi*, Member, Yasuhiro Nakano**, Non-member, Tadao Haraguchi**, Member

Fuel cross leak through a polymer electrolyte membrane of the direct dimethyl ether fuel cell (DDFC) was investigated and was found to be approximately one-tenth that of the direct methanol fuel cell (DMFC). Three phenomena known to appear in the DMFC were also observed in the DDFC. These were (1) fuel cross leak due to the diffusion which increases with the fuel concentration on an open circuit condition, (2) electro-osmotic cross leak, which increases with the current density and fuel concentration, and (3) decrease of fuel cross leak with the increase of the current density due to fuel consumption at low fuel concentration. The decreased fuel cross leak realized by using Nafion®117 as a membrane and the low fuel concentration of 11% resulted in an increase of the Farady efficiency of the DDFC of up to 90% at a current density of 80 mA/cm². The CO₂ quantity at the anode outlet of the operating DDFC was slightly less than 2 mol per 12 protons, as estimated from an electrochemical reaction on the anode. The CO₂ quantity at the cathode outlet was also investigated. The CO₂ cross leak increased with current density at every CO₂ concentration and the diffusion appeared to be the dominant phenomenon of the CO₂ cross leak.

キーワード：燃料電池，ジメチルエーテル，電流効率，Farady，透過

Keywords: fuel cell, DME, current efficiency, Farady, permeation

1. まえがき

燃料電池発電システムには、燃料を直接燃料電池へ供給して発電を行う直接発電型と燃料を水素に改質して燃料電池へ供給し発電を行う間接発電型の2種類がある。現在大規模な開発研究が行なわれているリン酸形燃料電池，溶融炭酸塩形燃料電池，家庭用固体高分子形燃料電池のシステムは，いずれも燃料改質装置を備えた間接発電型である。直接発電型は，燃料改質装置を必要としないためシステムが単純になるが，水素でなく炭化水素を燃料とする直接発電型の場合一般に電気化学反応速度が遅く，燃料電池の出力密度が低く，燃料電池寸法が大きくなる。これまでメタノール，ヒドラジン，ホルムアルデヒド，ギ酸，アンモニ

ア，エタノール等種々の燃料を用いた直接発電型燃料電池が研究⁽¹⁾され，最近ではジメチルエーテル（DMEと略称する）でもメタノール並の直接発電が可能なが報告⁽²⁾された。メタノールは，発電用として大量安価に供給可能な燃料であり，水素よりも運搬が容易な上，直接発電でもある程度の性能が得られる。このため，メタノールを燃料とする直接発電型燃料電池は古くから多くの研究が行なわれている。一方DMEは，これまでフロン代替用揮発剤などの用途で使われてきたが，最近発電用燃料としての開発が進められている⁽³⁾。大量安価な燃料が利用可能という点でDMEを燃料とする直接発電型燃料電池も将来有望な燃料電池の一つと云える。

メタノール直接発電型燃料電池（以下 Direct Methanol Fuel Cell の頭文字をとり DMFC と略称する）は，高分子電解質膜（以下膜と略記する）を用いるようになってから，大幅に性能向上してきているが，メタノールが膜を透過しやすいという重大な欠点を有する。燃料が膜を透過すると，カソードで直接燃焼を起こし燃料が無駄に消費されると共にカソード電位を下げ，電気出力が低下する。これを防止するため，燃料透過の少ない膜の開発⁽⁴⁾も続けられている。

DME 直接発電型燃料電池（以下 Direct Di-methyl-ether

* 電源開発（株）技術開発センター

〒253-0041 茅ヶ崎市茅ヶ崎 1-9-88

Electric Power Development Co., Ltd., Chigasaki Research Institute Technology Development Center
1-9-88, Chigasaki, Chigasaki 253-0041

** 茨城大学工学部

〒316-8511 日立市中成沢町 4-12-1

Faculty of Engineering, Ibaraki University
4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi 316-8511

Fuel Cell の頭文字をとり, DDFC と略称する) は, DMFC に比べ, 開路電圧が高いことが報告⁽²⁾され, その原因は燃料透過が少ないためと予想された。そこで, 代表的な高分子電解質膜であるパーフルオロスルホン酸系イオン交換膜 (Nafion[®] 膜及び Aciplex[®] 膜) を用いて, DME とメタノールの膜透過性を測定し, 両者を比較したところ, DME の膜透過性は, メタノールの 1/10 程度 (プロトン換算では 1/5 程度) と大幅に小さいことが確認された⁽⁵⁾。

このことから, DDFC は DMFC に比べ, 燃料クロスリークによる燃料の無駄が減り, 電流効率が上がることが期待される。

運転中の燃料電池における燃料クロスリークは, 燃料の濃度差に基づく燃料の膜透過のほかに, プロトン移動に伴う燃料移動 (この現象は電気浸透とも呼ばれる) 及び発電に伴う燃料消費の影響などが関係する現象である。これらの現象は, これまで, DMFC では良く調べられている⁽⁶⁾が, DDFC については全く調べられていない。

本報では, 運転中の DDFC における燃料クロスリーク現象を明らかにすると共に, DDFC の電流効率 (Farady 効率とも呼ばれる) を求めている。電流効率は, 燃料電池で消費される燃料ガスより計算される電気量に対する実際に得られる電気量の比として定義されている⁽⁷⁾。

本報では, クロスリーク現象に関連して, 発電に伴う消費がない CO₂ のクロスリーク測定も行った。CO₂ クロスリークは, 改質ガスを使用する燃料電池でも起こる現象であるが, これまで詳しく調べられた例がない。CO₂ クロスリークの結果は, 改質ガスを使用する燃料電池システムでも役立つ情報を与えるものである。

2. DMFC の燃料クロスリーク特性

DDFC の燃料クロスリーク特性の話に入る前に, これまで知られている DMFC の燃料クロスリーク特性を説明する。

図 1 は, メタノール水溶液を燃料とする液燃料供給方式の DMFC における燃料クロスリーク量の報告例⁽⁶⁾である。

この実験は, Nafion[®]117 を電解質膜とし, カソードは 0.7 mg/cm²Pt 触媒, アノードは 0.5 mg/cm²Pt-Ru 触媒を用いた電極面積 25 cm² の単セルを用い, 常圧, 80°C, 酸素/メタノール水溶液の条件で行われた。

この図の縦軸は, 燃料クロスリーク量を電流密度に換算した値で表記されている。クロスリークしたメタノールはカソードですべて酸化されるので, カソードから出てくる CO₂ を計測して, クロスリーク量が求められている。

DMFC は通常 1.5 M 前後のメタノール濃度で, 出力密度を重視した運転では 300 mA/cm² 程度の電流密度で運転されることが多いので, これらの条件に相当する燃料クロスリークによる電流密度損失を見ると約 200 mA/cm² である。300 mA/cm² 発電のため, 500 mA/cm² 相当の燃料が必要になるので, Farady 効率は 60% である。

この文献データを基に DMFC で起こる燃料クロスリーク

図 1 直接型メタノール燃料電池の燃料クロスリーク (NEDO 報告書⁽⁶⁾より)

Fig. 1. Fuel cross leak of DMFC (NEDO report⁽⁶⁾).

現象について従来言われていること⁽⁶⁾を以下に説明する。

(1) 拡散によるクロスリーク現象 開回路状態におけるクロスリーク量は, アノード燃料濃度の増加と共に増加している。この事象は, アノードとカソードにおける燃料濃度の差に基づいて, 燃料がアノードからカソードへ拡散移動する現象と考えられている。

(2) 電気浸透によるクロスリーク現象 燃料濃度が大きい場合, 電流を流すことによって, クロスリーク量が増大する現象がこの図で分かる。燃料濃度が大きいと電流によるクロスリーク量増加の割合も増大する。この事象は, プロトンが燃料を伴って移動するために起こると考えられ, 電気浸透現象と呼ばれている。プロトンは周囲に数個の水分子を伴って移動することは良く知られており, 水の中に燃料が溶解していれば, 燃料もプロトンと一緒に動くものと考えられている⁽⁶⁾。

(3) アノード触媒層内燃料消費によるクロスリーク低下現象 燃料濃度が小さい場合, 電流を流すことによって, クロスリーク量は減少している。これは, アノード触媒層内の燃料消費によりアノード側燃料濃度が低下し, その結果拡散及び電気浸透によるクロスリーク量が減少するために起こる現象と考えられている。この現象を利用し, 燃料濃度と電流密度を適正に制御することにより, DMFC をクロスリークの少ない状態で運転することが可能になる。

上に述べたそれぞれの現象を 1 次近似で表現し, 数式化すると, メタノールのクロスリーク量 Q_p (mol/(s·cm²)) は次式で表せる。なお, この式は上記現象説明のため, 筆者が今回導出した式である。

$$Q_p = q_0 \cdot C + \frac{n \cdot I}{96500} \cdot \frac{18}{1000} \cdot C - k \cdot I \dots \dots (1)$$

ここで,

q_0 : メタノール濃度 1 mol/ℓ における拡散による
クロスリーク量 (mol/(s·cm²)/(mol/ℓ))

n : 電気浸透係数 (プロトン 1 個が運ぶ H_2O 分子個数)

I : 電流密度 (A/cm^2)

C : メタノール濃度 (mol/ℓ)

k : $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ の発電による燃料消費に伴う燃料クロスリークの減少分 ($\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)/(\text{A}/\text{cm}^2)$)

である。

(1) 式の右边第 1 項は、電流 0 のときの拡散による燃料クロスリークを意味する。この項は、図 1 の電流密度 0 の各点の値を意味し、メタノール濃度に概略比例することから、濃度に比例する項として近似した。

(1) 式の右边第 2 項は、電気浸透による燃料クロスリークを意味する。右边第 3 項は、燃料消費によるクロスリークの減少を表している。第 2 項と第 3 項を電流密度 I でくくると、その勾配はメタノール濃度 C に依存する形となる。図 1 のグラフの勾配がメタノール濃度によって変化していることを、(1) 式は表現している。

(1) 式の右边第 1 項と第 2 項をメタノール濃度 C でくくり、その係数を 0 とおけば、メタノール濃度に依存しない電流値とそのときのクロスリーク量を求めることが出来る。図 1 の複数の直線が、ある一点 (電流密度 $-400 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、電流密度損失 $300 \text{ mA}/\text{cm}^2$) から出発して放射状に広がっているように見えるが、この事象は、拡散も電気浸透も共に濃度に比例しているとした (1) 式の仮定が妥当であることを示すものである。これは、メタノール濃度の如何に拘らず、 $400 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 相当の逆電流を流すと、濃度拡散による燃料クロスリークを逆向きの電気浸透による燃料クロスリークで打ち消すことが出来ることを意味している。

3. 実験方法

ここで話を DDFC に戻し、その実験方法と実験結果について述べる。

3.1 供試セル 実験に用いた MEA (膜電極接合体) は、Nafion[®]112 または 117 を電解質膜とし、その両面に Pt50wt%/C 触媒を $1 \text{ mgPt}/\text{cm}^2$ 担持したものである。触媒を PTFE 上にスプレー塗布し、乾燥後ホットプレスで電解質膜に転写する方法で製作した。

DMFC では、通常アノードに Pt-Ru 合金触媒が用いられる。DDFC では、アノードに Pt-Ru 合金触媒を使用すると 100°C 以下の温度で発電性能が著しく低く、電流密度を大きくとることが出来ないため、本実験では Pt 触媒を使用した。

試験用セル枠としては、自動車技術研究所 (JARI) が NEDO の委託研究として開発した $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 標準単セル構造⁽⁶⁾を採用した。両極共、断面 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ の 1 本溝の蛇行型溝構造である。

3.2 クロスリーク実験装置 図 2 にクロスリーク実験装置を示す。

(1) DME クロスリーク実験の場合 セルのアノード側に DME と N_2 の混合ガスを加湿して供給し、セルの

図 2 クロスリーク実験装置

Fig. 2. Test equipment for cross leak.

カソード側に O_2 を加湿して供給する。カソード出口の配管からガスを採取し、アノード側から電解質膜を透過してカソード側にクロスリークしてきた DME をガスクロで測定する。

DMFC では、クロスリークしてきたメタノールはすべて酸化されるのに対し、DDFC ではクロスリークしてきた DME は殆ど酸化されないため、カソード出口の DME 量を測定することで、クロスリーク量を求めている。DDFC では、カソードで DME 酸化が殆ど生じないことについては、筆者らが既に報告⁽⁸⁾しているし、他機関の報告⁽⁹⁾でも確認されている。

セル温度、アノード側加湿器温度、カソード側加湿器温度は 80°C 一定とした。アノード側流量は $50 \text{ ml}/\text{min}$ 一定とし、DME と N_2 の割合を変えてアノード側燃料濃度を変化させた。具体的には、 $\text{DME}+\text{N}_2$ (ml/min) を、 $50+0$ 、 $35+15$ 、 $25+25$ 、 $20+30$ 、 $15+35$ 、 $10+40$ のように変化させ実験した。カソード側 O_2 流量は $50 \text{ ml}/\text{min}$ 一定である。

定電流源を用いて一定電流を流し、30 分間保持した後、ガスを採取しクロスリーク量の測定を行った。30 分間保持したのは、ガス流量変化や電流変化の後 30 分で DME 濃度が一定値に落ち着くためである。

電流密度は、 $0 \sim 160 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の範囲で、 0 、 40 、 80 、 120 、 $160 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の 5 段階に変えて実験した。

電流密度 $160 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 O_2 流量 $50 \text{ ml}/\text{min}$ における酸素利用率は 28% である。電流密度 $160 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、DME 流量 $10 \text{ ml}/\text{min}$ における燃料利用率は 46%、水利用率は 31.4% である。DME 燃料電池では、DME 1 モルの反応に水 3 モルを使うので、燃料消費と共に水消費を考慮しておく必要があり、加湿器で加えられた水の何%が反応で消費されたかを示す指標として、水利用率という言葉を用いている。

電解質膜は水を透過しやすいため、カソードからの水移動もあるが、これを無視してアノード出口の相対湿度を計

算すると、上記の例では 76%RH となっている。

(2) CO₂ クロスリーク実験の場合 図 2 の実験装置で、アノード側に DME と CO₂ の混合ガスを加湿して供給し、カソード側に O₂ を加湿して供給する。アノード出口の配管からガスを採取し、アノード側から排出される CO₂ 量をガスクロで測定する。カソード出口の配管からガスを採取し、アノード側から電解質膜を透過してカソード側にクロスリークしてきた CO₂ 量をガスクロで測定する。

アノード側に DME を供給すると CO₂ は反応によって発生するので電流とアノード CO₂ 濃度は比例的な関係になる。DME と CO₂ の混合ガスを供給すると、電流とアノード CO₂ 濃度を独立に変化させることが出来る。

セル温度、アノード側加湿器温度、カソード側加湿器温度は 80°C 一定とした。アノード側流量は 50 ml/min 一定とし、DME と CO₂ の割合を変えてアノード側 CO₂ 濃度を变化させた。具体的には、DME+CO₂ (ml/min) を、50+0、45+5、35+15 の 3 条件で実験した。カソード側 O₂ 流量は 50 ml/min 一定である。定電流源を用いて一定電流を流し、30 分間保持した後、ガスを採取し CO₂ 量の測定を行った。CO₂ は DME と同様、水に溶解易い性質があるため、ガス採取用シリンジは予め 80°C 程度に加温しておき、シリンジ内に凝縮水が付かないよう素早く採取した。実験した電流密度の範囲は、0~160 mA/cm² である。

4. 実験結果と考察

4.1 DME クロスリーク 図 3 は Nafion®112 を用いたセルで DME クロスリークを測定した時のセル性能を示す。DME と N₂ に 80°C の飽和水蒸気を付加しているので、図中に記載したような DME+N₂+H₂O の混合ガスがアノードに供給されていると考えられる。図 3 から分かるように、DME 濃度 53~11%、電流密度 0~160 mA/cm² の範囲でセル電圧の異常低下はなく、燃料クロスリークの

図 3 DME クロスリーク測定時の DDFC 性能
Fig.3. DDFC performance at DME cross leak measurements.

実験に支障はないと判断した。

開回路状態で DME クロスリーク量を測定すると、図 4 に示すように燃料濃度にほぼ比例する結果が得られた。DDFC のアノード反応は

であり、DME 1 モルから 12×96500 クーロンの電気を取り出すことが出来るので、図 4 縦軸の DME クロスリーク量に $12 \times 96500 / (22.4 \times 10^3 \times 60)$ をかけるとクロスリークによる電流密度損失 (A/cm²) を算出できる。

Nafion®112 を用いたセルで、燃料濃度と電流密度を変え DME クロスリーク量を測定し、この値を電流密度損失で表した結果を図 5 に示す。

図 5 の電流密度損失は、図 1 の DMFC の電流密度損失に比べ、小さな値である。一方、燃料濃度と電流密度に対する依存性は非常に良く似ている。すなわち、アノードガス中の燃料濃度が高いほどクロスリーク量が大いこと、燃料濃度が高い場合は電流密度が大きくなるにつれてクロスリーク量が増大し燃料濃度が低い場合は電流密度が大きくなるにつれてクロスリーク量が減少することなどの特徴が類似している。

図 5 から DDFC でも DMFC と同様、濃度拡散によるクロスリーク、電気浸透によるクロスリーク、発電によるクロスリーク低下といった現象が認められる。クロスリークの量は異なるものの、クロスリークのメカニズムは同じと考えられる。図 5 の結果を Farady 効率 (電流効率) の形に書き換えると図 6 が得られる。電流効率は電流密度を増やすほど向上するが、電流密度を増やすとセル電圧が低くなり電圧効率が低下するので、総合効率上適正な電流密度が存在する。

DDFC は DMFC に比べ、燃料クロスリークが大幅に小さいとは云え、80°C 運転ではセル性能が低く電流密度を大

図 4 開回路状態における DME クロスリーク
Fig.4. DME cross leak at open circuit conditions.

図5 クロスリークによるDDFCの電流損失

Fig. 5. Current density loss of DDFC due to cross leak.

図6 DDFCのFaraday効率

Fig. 6. Faraday efficiency of DDFC.

きくとれないので、電流効率を高くすることが難しい。電流密度 40 mA/cm^2 運転を想定すると DME 濃度を 11% まで下げて、電流効率は 70% に満たないレベルである。

次に、Nafion® 117 を用いたセルで行った同様の試験結果について報告する。

図 7 は、DME クロスリーク測定時の DDFC 性能を示す。図 7 の Nafion® 117 を用いたセルの性能は、図 3 に示した Nafion® 112 を用いたセルの性能と大きな差はない。

図 8 は開回路状態における DME クロスリーク量の測定結果である。図 4 に示した Nafion® 112 を用いたセルの DME クロスリーク量の 37% であり、著しく小さな値である。Nafion® 膜自体の DME 透過率は厚みにほぼ逆比例することが知られており⁽⁵⁾、Nafion® 117 ($175 \mu\text{m}$) の厚みが Nafion® 112 ($50 \mu\text{m}$) の厚みの 3.5 倍あることが、ク

図7 DME クロスリーク測定時のDDFC性能

Fig. 7. DDFC performance at DME cross leak measurements.

図8 開回路状態におけるDMEクロスリーク

Fig. 8. DME cross leak at open circuit conditions.

図9 クロスリークによるDDFCの電流損失

Fig. 9. Current loss of DDFC due to cross leak.

ロスリーク量低減に大きく貢献していると思われる。

Nafion® 117 を用いたセルのクロスリーク量を電流密度損失の形で表した結果を図 9 に示す。図 5 の Nafion® 112 を用いたセルの電流密度損失に比べ、電流密度損失は数分

のーに低減しているが、クロスリークの燃料濃度依存性、電流密度依存性に関する特徴は、図 5 と同じである。

図 9 を基に、Nafion®117 を用いたセルの Farady 効率を計算した結果を図 10 に示す。図 6 の Nafion®112 を用いたセルの Farady 効率に比べ、低い電流密度から Farady 効率が立ち上がることが分かる。DME 濃度 11% の場合、電流密度 40 mA/cm² でも Farady 効率 80%、80 mA/cm² では Farady 効率 90% が得られることが分かる。

4.2 CO₂ クロスリーク DDFC のアノードでは、(2) 式で示した電気化学反応、すなわち 1 モルの DME と 3 モルの H₂O から 2 モルの CO₂ と 12 モルもプロトンを生成する反応が起きるものと考えられる。この反応以外にも、別反応が平行して起こることは、蟻酸の生成⁽⁶⁾ などによって明らかであるが、蟻酸生成量は 10⁻³ ml/min オーダの微量であるため、主たる反応は (2) 式と考えられる。このことを確認するため、本報では CO₂ 生成量と電流密度の関係性を調べた。

図 11 に DDFC アノード出口から流出する CO₂ 量と電流密度の関係性を示す。この実験は、Nafion®112 を用いたセルを使い、DME 100 ml/min 及び O₂ 100 ml/min をそれぞれ 80°C の加湿器を通してアノード及びカソードに供給して行った。

図 11 には、実測値と比較するため電気化学当量から計

図 10 DDFC の Farady 効率
Fig. 10. Farady efficiency of DDFC.

図 11 DDFC アノード出口 CO₂ 流量
Fig. 11. CO₂ flow rate at anode outlet of DDFC.

算した CO₂ 生成の理論値を併記した。計測された CO₂ 量は、電流密度にほぼ比例して増加し、理論値の約 95% であった。理論値と実測値との差は、CO₂ のカソードへのクロスリークと考えられる。図 11 は、DDFC のアノードにおける主たる反応が (2) 式であることを示すものである。

次に Nafion®112 を用いたセルを使い、DME 単独または DME と CO₂ の混合ガスを加湿してアノードに供給し、カソードへ出てくる CO₂ クロスリーク量の測定を行った。クロスリーク測定時の DDFC 性能を図 12 に、クロスリークの測定結果を図 13 に示す。

図 13 の CO₂ クロスリーク特性は、図 1 のメタノールクロスリーク特性、図 5、図 9 の DME クロスリーク特性のような右下がりの特性は含まれず、ほぼ平行した右上がりの特性となっている。CO₂ は発電による消費がないので、メタノールや DME のクロスリーク特性のような右下がりの特性が現れないのは当然と言える。図 13 の右上がりの特性は、発電によってアノードの CO₂ 濃度が上昇した効果と電気浸透による効果が重畳したものと考えられる。図 13 の 3 本の直線はほぼ平行で、CO₂ 濃度増加によって勾配が増加しているようには見えないので、電気浸透の効果は小さく、濃度拡散の効果が大きいと推察される。また、

図 12 CO₂ クロスリーク測定時の DDFC 性能
Fig. 12. DDFC performance at CO₂ cross leak measurements.

図 13 DDFC の CO₂ クロスリーク
Fig. 13. CO₂ cross leak of DDFC.

図 13 で 印 160 mA/cm² におけるアノード出口ガス濃度を計算してみると DME(44%)+CO₂(9%)+H₂O(47%) となり、アノード入口出口の平均 CO₂ 濃度は 4.5% となる。この CO₂ 濃度は、印 0 mA/cm² の条件に近い。印 160 mA/cm² は、濃度拡散と電気浸透によるクロスリークで約 0.014 ml/(min·cm²)、印 0 mA/cm² は、濃度拡散によるクロスリークで約 0.009 ml/(min·cm²) である。ばらつきが大きいので正確な比較は困難であるが、この試算でも電気浸透の効果より濃度拡散の効果が大きいように思われる。

5. ま と め

直接形ジメチルエーテル燃料電池 (DDFC) の発電状態で起こる燃料クロスリーク特性を明らかにした。

DDFC は、直接形メタノール燃料電池 (DMFC) に比べ、燃料クロスリーク量は 1 桁近く少ないものの、DMFC で知られている燃料クロスリークに関する以下の 3 つの主要現象が DDFC でも現れることを確認した。

(1) 開回路状態で、燃料濃度にほぼ比例して燃料クロスリークが生じる。これは、拡散による燃料クロスリーク現象である。

(2) 電流密度の増加と共に、燃料クロスリークが増大する現象があり、その勾配は燃料濃度が高いほど大きい。これは、プロトン移動に伴う燃料クロスリーク現象 (電気浸透現象) である。

(3) 燃料濃度が低い場合、電流密度の増加と共に燃料クロスリークが減少する。これは、発電により燃料濃度が低下する現象である。

DDFC の燃料クロスリークを低減し、Farady 効率 (電流効率) を向上させるには、DMFC の場合と同様、電解質膜厚みを厚くすること、燃料濃度を下げる、電流密度を大きくすることなどが有効である。Nafion[®]117 を使用したセルで、燃料濃度 11%、電流密度 80 mA/cm² の条件で、Farady 効率 90% を達成することが出来た。

DDFC のアノードからは、アノード反応に対応する 12 電子当り 2 モルに近い CO₂ が計測された。DDFC のカソードからはクロスリークによる CO₂ が計測され、その主要因は拡散によるクロスリークと推定された。

本研究の一部は、文部科学省科学研究費 (課題番号 13650298) の補助を受けて行われた。ここに、深く感謝の意を表する。

(平成 15 年 8 月 20 日受付, 平成 15 年 10 月 28 日再受付)

文 献

- (1) S. Yosizawa: Battery Handbook, Denkishoin (1975) (in Japanese)
吉沢四郎: 電池ハンドブック, 電気書院 (1975)
- (2) Y. Tsutsumi, M. Moriyama, and M. Komata: "Direct Fuel Cell Performance using Dimethyl-Ether Fuel", *T. IEE Japan*, Vol.120-B, No.4, pp.637-642 (2000-4) (in Japanese)
堤 泰行・森山敬史・小又基彰: 「ジメチルエーテル直接発電型燃料電池の発電性能」, 電学論 B, 120, 4, pp.637-642 (2000-4)

- (3) Y. Ohno: "New Clean Fuel from Coal", 50th Study Committee Report on JSPS 148 committee on Coal Utilization Technology (1996) (in Japanese)
大野陽太郎: 「石炭からの新クリーン燃料 ジメチルエーテル」, 日本学術振興会石炭利用技術第 148 委員会第 56 回研究会資料 (1996)
- (4) T. Matsuo, H. Zhou, K. Miyatake, H. Uchida, and M. Watanabe: "Direct Methanol Fuel Cells using Polyimide Electrolyte Membrane", 1N06 (2003) (in Japanese)
松尾隆司・周 華・宮武健治・内田裕之・渡辺政廣: 「ポリイミド電解質膜を用いたメタノール直接型燃料電池」, 電気化学会 70 周年記念大会講演集, 1N06 (2003)
- (5) Y. Tsutsumi, M. Komata, and S. Itou: "Permeation Properties of Di-methyl-ether through Polymer Electrolyte Membrane", *T. IEE Japan*, Vol.122-B, No.4, pp.5770-583 (2002-4) (in Japanese)
堤 泰行・小又基彰・伊藤俊輔: 「ジメチルエーテルの高分子膜透過性」, 電学論 B, 122, 4, pp.577-583 (2002-4)
- (6) JARI: "R & D on Direct Methanol Fuel Cell", 2001 Annual Report of NEDO Grant Project (2001) (in Japanese)
(財) 日本自動車研究所: 「ダイレクトメタノール燃料電池の研究開発」, NEDO 委託業務平成 12 年度成果報告書 (2001)
- (7) FCDIC: Fuel Cell Technology Database—Definition and Calculation Examples of Various Efficiency— (2001) (in Japanese)
燃料電池開発情報センター (FCDIC): 燃料電池技術データ集—各種効率の定義と計算例— (2001)
- (8) Y. Tsutsumi, M. Komata, R. Arai, and T. Kurosaki: "Macroscopic Reaction on Direct Dimethyl Ether Fuel Cell (DDFC)", 7th FCDIC Fuel Cell Symposium Proc., A1-12 (2000) (in Japanese)
堤 泰行・小又基彰・荒井亮一・黒崎毅彦: 「DME 直接発電型燃料電池におけるマクロな反応」, 第 7 回燃料電池シンポジウム講演予稿集, A1-12 (2000)
- (9) J.T. Müller, P.M. Urban, W.F. Hölderich, K.M. Colbow, J. Zhang, and D.P. Wilkinson: "Electro-oxidation of Dimethyl Ether in a Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cell", *J. Electrochemical Soc.*, Vol.147, No.11, pp.4058-4060 (2000)

堤 泰行 (正員) 1938 年 1 月 18 日生。1960 年 3 月九州大学卒業。同年 4 月 (株) 日立製作所入社。平成元年 3 月退社。同年 4 月茨城大学教授。平成 15 年 3 月退官。同年 4 月電源開発 (株) 入社。茨城大学名誉教授。主として、高電圧、電力機器の絶縁、りん酸形燃料電池、高分子形燃料電池の研究に従事。

中野 康弘 (非会員) 1978 年 5 月 7 日生。2001 年 3 月茨城大学工学部システム工学科卒業。2003 年 3 月茨城大学大学院理工学研究科システム工学専攻修了, 2003 年 4 月花王 (株) 入社。

原口 忠男 (正員) 1947 年 11 月 13 日生。1975 年 3 月岩手大学大学院工学研究科修了。1975 年 4 月東北大学に採用。1983 年茨城大学に転任。1995 年工学博士 (東北大)。燃料電池に関する研究に従事。