水素・ジメチルエーテル混合ガスを用いた燃料電池の発電性能

正員 原口 忠男* 非会員 渡邊 高士*
 非会員 山下 雅広* 正員 堤 泰行**
 非会員 山下 進**

Generation Performance of a Fuel Cell Using Hydrogen and
 Di-methyl-ether (DME) Mixed Gas

Tadao Haraguchi*, Member, Takashi Watanabe*, Non-member, Masahiro Yamashita*, Non-member,
 Yasuyuki Tsutsumi**, Member, Susumu Yamashita**, Non-member

Di-methyl-ether (DME), an oxygenated hydrocarbon, can facilitate hydrogen manufacture by steam reforming reaction at low temperature. Methanol and DME steam reforming at 250–300°C, reforming DME into hydrogen, can be performed easily with small-scale and simple equipment.

Whether the hydrogen output from the reformer for supply to the fuel cell includes DME, and how this affects the generation performance has yet to be confirmed. The purpose of this paper is to investigate the supply of a fuel cell with mixtures of DME and H₂ in varying proportions and to clarify the effect on generation performance. Conclusions are as follows: (1) For a supply of DME and H₂ mixed gas, DME is consumed after the H₂ is consumed. By comparing the experimental values with theoretical values of consumption of pure H₂, a mixture of DME and H₂, and pure DME, it proved to be possible to roughly predict the experimental values by calculation. (2) The voltage value moved to near the DME voltage after the H₂ was consumed, the current density increased after the H₂ was consumed. (3) During continuous running the voltage load was observed to fluctuate.

キーワード：燃料電池，ジメチルエーテル，水素，混合ガス，直接形

Keywords: fuel cell, DME, hydrogen, mixed gas, direct

1. 緒 言

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形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形の2種類がある。現在開発中の家庭用固体高分子形燃料電池のシステムは、燃料改質装置を備えた間接形である。ジメチルエーテル(DME)は、含酸素化合物であり、メタノールと同様に、低温での水蒸気改質反応による水素製造が容易に可能である。現在、DME改質装置も開発中である⁽¹⁾。DMEを燃料とする間接形燃料電池について、筆者が初めて報告した⁽²⁾。改質温度は、ガソリン・ナフサ・天然ガス・LPガスが650°C以上、メタ

ノール・DMEは250～300°Cくらいであり、DMEは反応条件が水素に改質しやすく、装置が小さく、シンプルであり、運転性も良好とされている。即ち、高い反応温度を必要とするガソリンなどに比べて有利であり、またメタノールと比べて毒性の心配が無いため、燃料電池用燃料として非常に有望視されている。

ジメチルエーテル(Di-methyl-ether, DMEと称する)は、エネルギー資源の有効利用や環境対策を目的として、導入が計画されている新しい燃料である。DMEは、LPGと同じように加圧液化状態で運搬可能な燃料である。DME製造プラント実証試験⁽³⁾が開始されており、2005～2010年頃までには2000 ton/day級の商用プラントが稼働を始めるものと考えられている。DMEはこれまでフロン代替え用揮発剤などの用途で使われてきたが、今後大量安価な燃料として供給可能という点でDMEを燃料とする燃料電池も将来有望な燃料電池の選択肢の一つと考えられる。著者らは、1998年にDMEでもメタノール並の直接発電が可能なことを初めて報告⁽⁴⁾した。

メタノールを燃料とする燃料電池システムでは、燃料電

* 茨城大学・工学部
 〒316-8511 日立市中成沢町 4-12-1
 Ibaraki University

** 電源開発(株)・技術開発センター
 〒104-8165 東京都中央区銀座 6-15-1
 Electric Power Development Co., Ltd.
 6-15-1, Ginza, Chuo-ku, Tokyo 104-8165

池への悪影響防止のため、メタノール改質器出口の CO は 0.5% 以下、未反応メタノールは 1% 以下に成るよう設計されている⁽⁵⁾。

DME を改質し燃料電池に供給する場合、 H_2 中に未反応の DME が含まれる可能性があり、発電性能にどの様に影響を及ぼすのか確認されていない。

本研究の目的は、DME と H_2 を混合し割合を変化させた状態で供給し、その際の発電性能への影響と限界混入量について明らかにすることである。

2. 実験方法

2.1 供試セル 図 1 に本実験で用いたセルの基本構造を示す。膜電極接合体 (MEA) 1 枚、撥水化カーボンペー

図 1 試験セル

Fig. 1. Test cell.

パ 2 枚、ガス溝付きカーボン板 2 枚、集電板 2 枚、締付板 2 枚という構成になっている。MEA はパーフルオロカーボンスルホン酸膜 (デュポン, ナフィオン 117) の両面に触媒層を熱融着させたものである。触媒層は、触媒とパーフルオロカーボンスルホン酸液を混合した触媒インクを PTFE シート上にスプレー塗布し、乾燥することによって形成される。この触媒層をパーフルオロカーボンスルホン酸膜の両側に挟み、ホットプレスにより熱融着させ、PTFE シートををはがすことにより MEA が完成する。本研究では、アノード触媒、カソード触媒とも 50%Pt/C 触媒を使用した。DMFC あるいは改質ガスを燃料とする燃料電池では、アノード触媒に Pt-Ru 触媒を用いるのが一般的であるが、直接形ジメチルエーテル燃料電池 (Direct Di-methyl-ether Fuel Cell を DDFC と略す) DDFC で Pt-Ru 触媒を使用すると性能が異常に低くなるため、本報には Pt 触媒を用いた。また白金担持量は両極共 1 mg/cm^2 である。両極面積は $5 \times 5 \text{ cm}^2$ である。ガス溝付きカーボン板、集電板及び締付板等は JARI (日本自動車技術研究所) が NEDO (新エネルギー産業技術総合開発機構) の受託研究で開発⁽⁶⁾ した標準セル構造と同じである。ガス溝は両極共蛇行形 (serpentine flow type) で断面 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ の 1 本溝のものを用いた。セル温度は、締付板に取り付けた電気ヒータにより調節した。

2.2 試験装置 図 2 に試験装置図を示す。アノード側は DME と H_2 を加湿器の直前で混合し、混合したガスを加湿器に供給し、加湿した状態で燃料電池に供給した。また、カソード側も同様に加湿器により加湿し供給した。ガスが飽和するのに 30 分ぐらい掛かるので、ガスを混合してから 30 分間供給し安定した後実験した。また、I-V 特性の測定の際に、定電流源を使用し、外部回路から強制的に

図 2 試験装置

Fig. 2. Test equipment.

電流を流して、電池は負荷として測定を行った。また、アノード側排気ガス中の CO_2 をガスクロマトグラフで測定するために、アノード側排気ガス配管を 120°C に暖めると共にマイクロシリンジも暖めておき、結露を防止して試験を行った。

流量調整器にはニードルバルブ付浮子式流量計を使用した。アノード側 H_2 流量は $0 \sim 500 \text{ ml/min}$ 、DME 流量は $0 \sim 100 \text{ ml/min}$ 。カソード側 O_2 流量は $0 \sim 500 \text{ ml/min}$ 供給した。

2・3 試験条件 本研究では、DME と H_2 は合計で 100 [ml/min] になるように調整し供給した。酸素供給量は 100 [ml/min] で供給した。アノード側カソード側ともに配管温度は結露を防止するために 120°C 以上に、加湿器内の温度を 80°C に、またセル温度を 80°C となるように設定した。DME ガスを燃料として使用する場合はアノード側の反応式は次式のようにになる。

つまり、 CO_2 理論生成量は、DME 1 [mol] に対して CO_2 は 2 [mol] 生成されることからファラデーの法則より次式のように表せる。

$$\text{CO}_2 \text{ [ml/min]} = \text{電流 [C/s]} \times \frac{2 \times 22.4 \times 10^3 \text{ [ml/mol]}}{96500 \text{ [C]} \times 12 \text{ [-/mol]}} \times 60 \text{ [s/min]} \quad \dots\dots\dots (2)$$

カソードでは

となる反応が生じる。

次に、 H_2 ガスを燃料として使用する場合はアノード側の反応式は次式のようにになる。

上記 (1) 式と (4) 式の 2 つの反応式から、燃料に H_2 を使用している場合と DME を使用している場合は、アノード側排気ガス中に CO_2 が生成されているかどうか調べればどちらの燃料が使用されているかが分かる。

H_2 を燃料として用いた場合の燃料消費の式と DME を燃料として用いた場合の燃料消費の式を示す。

$$\begin{aligned} \text{H}_2 \text{消費 [ml/min]} \\ &= \text{電流 [C/s]} \times \frac{22.4 \times 10^3 \text{ [ml/mol]}}{96500 \text{ [C]} \times 12 \text{ [-/mol]}} \times 60 \text{ [s/min]} \\ &\quad \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{DME 消費 [ml/min]} \\ &= \text{電流 [C/s]} \times \frac{22.4 \times 10^3 \text{ [ml/mol]}}{96500 \text{ [C]} \times 12 \text{ [-/mol]}} \times 60 \text{ [s/min]} \\ &\quad \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

電池性能測定時の最高電流を 10 [A] としたので、その

時消費した DME 流量は 11.6 [ml/min] であり、 H_2 流量は 69.6 [ml/min] である。酸素ガス流量は、元々 100 [ml/min] 供給しているので、十分な流量を MEA に供給していることになる。

3. 実験結果および考察

3・1 DME/ H_2 混合ガスを用いた場合での発電性能

図 3 に混合ガス 100 [ml/min] 供給した際の発電性能について示す。

DME 100 ml/min の時の無負荷時電圧が 0.52 V 程度であるが、その理由として、DME は水素に比べると酸化されにくい物質であるので、燃料極側の過電圧が大きくなってしまったため理論値よりも低い電圧値を示していると考えられる。図 3 から次のようなことがわかる。

(1) 電流密度を 0.04 A/cm^2 ずつ上昇させていくとある電流密度でセル電圧が 0.2 V 以上急激に低下する。水素供給量が多いほど、セル電圧の急激な低下の現象が生じる電流密度の値が大きい。このことから、水素が消費され、無くなると性能が急激に低下する。メタノールを改質した場合、未反応メタノール 1% 以下にしなければならぬが、本研究では未反応 DME が 10% 含まれていても電流密度が 0.40 A/cm^2 に至っても電圧は水素 100% の場合と約 3% 以内でよく一致していた。セル電圧が急激に低下した後 0.38 V 以下の電圧で発電をしているのは DME が反応しているためと考えられる。

(2) 理論水素使用量よりも水素供給量が少ない範囲では、DME 100% に比べ水素を混入しているために、水素供給量分だけ曲線が右に移動していると考えられる。

3・2 一定負荷での性能安定性 DME のみでは性能安定性の低下があるのかという疑問と未だ水素・ジメチルエーテル混合ガスを用いた燃料電池において、性能の安定性がどのようになるかということが明らかでない。そこで、

図 3 DME/ H_2 混合ガスでの PEFC 発電性能

Fig. 3. Performance of PEFC supplied DME/ H_2 mixed gas.

図4 H₂10 ml/min + DME90 ml/min 時の連続運転性能

Fig. 4. The continuous running performance by H₂10 ml/min + DME90 ml/min.

図5 H₂30 ml/min + DME70 ml/min 時の連続運転性能

Fig. 5. The continuous running performance by H₂30 ml/min + DME70 ml/min.

燃料電池の性能安定性について試験した。

3・2・1 H₂10 ml/min + DME90 ml/min 時の性能安定性

図4にH₂10 ml/min + DME90 ml/minの混合燃料を供給した際の連続運転性能について示す。また、H₂10 ml/min + DME90 ml/minの混合燃料を供給した場合、H₂10%、DME90%なので図中の1Aは水素と同じ電圧低下の現象が見られない範囲で運転したもので、水素が反応していると考えられる領域である。1.5A、2A低下より小さなセル電圧低下の現象が見られた範囲で運転したもので、DMEが反応していると考えられる領域である。DMEが反応しているにもかかわらず性能の時間的な変化はなく、一定である。

3・2・2 H₂30 ml/min + DME70 ml/min 時の性能安定性

図5にH₂30 ml/min + DME70 ml/minの混合燃料を供給した際の連続運転性能について示す。図中の3A、3.5Aは水素が反応していると考えられる領域であり、急激なセル電圧低下の現象が見られない性能安定性を示す。4A、4.5Aは急激なセル電圧低下の現象が見られた範囲で運転したもので、DMEが反応していると考えられる領域である。また、H₂30 ml/min + DME70 ml/minの混合燃料を供給した

図6 H₂50 ml/min + DME50 ml/min 時の連続運転性能

Fig. 6. The continuous running performance by H₂50 ml/min + DME50 ml/min supply.

図7 混合ガスの各割合におけるCO₂生成量

Fig. 7. Carbon dioxide production by mixed gas.

場合、5A一定負荷時に若干の変動があったものの、性能に変化は見られなかった。

3・2・3 H₂50 ml/min + DME50 ml/min 時の性能安定性

図6にH₂50 ml/min + DME50 ml/minの混合燃料を供給した際の連続運転性能について示す。図中の6A、6.5Aは水素が反応していると考えられる領域であり、急激なセル電圧低下の現象が見られない性能安定性を示す。7A、7.5Aは急激なセル電圧低下の現象が見られた範囲で運転したもので、DMEが反応していると考えられる領域である。また、H₂50 ml/min + DME50 ml/minの混合燃料を供給した場合、性能の変化は見られなかった。

3・3 アノード側CO₂生成量

DMEガスを燃料として使用する場合のアノード側では1molのDMEと3molの水から、2molのCO₂と12個のプロトンと12個の電子が生成される。また、H₂ガスを燃料として使用する場合のアノード側での反応式は1molの水素から、2個のプロトン

と2個の電子が生成される。つまり、 CO_2 理論生成量は、DME 1 [mol] に対して CO_2 は 2 [mol] 生成されることからファラデーの法則より CO_2 の流量が求められる。以上のことから、燃料に H_2 を使用している場合と DME を使用している場合では、アノード側排気ガス中に CO_2 が生成されているかどうか調べればよい。

図7に各混合割合におけるアノード側排気ガス中に含まれる CO_2 量について示す。図中の理論値とは、水素を含有する場合は、先に水素が消費され、その後 DME が消費されていると考えられる。そこで、水素が不足する状態では不足分を DME が反応して補うと仮定した状態で、 CO_2 発生量を計算したものである。理論値と比較すると、計測値の方が若干の低い値で測定されている。この原因として、アノード側排気ガス配管が十分温まっていなかったことにより、生成された CO_2 が水に溶解してしまったため、もしくはカソード側に CO_2 がクロスリークしたものであると考えられる。また、若干のずれはあったものの理論値と計測値は同じような傾向にある。

4. 結 言

DME と H_2 を混合し、その混合割合を変化させた状態で供給した際の発電性能への影響について明らかにした。以下にその結果を示す。

(1) DME と H_2 を混合し燃料電池に供給した際は、 H_2 を消費し終わると DME が反応することがわかった。これは理論水素使用量の計算値と比較した結果、計算からもおよその予測が出来ることがわかった。

(2) 電圧値も H_2 が消費し終わると DME の電圧値に近い値となることがわかった。また、この値は供給された H_2 量分だけ高電流密度域にシフトしていることがわかった。

(3) 一定負荷での連続運転性能では、電圧に特に変動は見られなかった。

(4) H_2 の混合量によらず、アノード側 CO_2 の生成量は実験値と理論計算値がほぼ同じ傾向を示した。

(5) 実際の限界混入量としては、 0.28 A/cm^2 で使用することを考えると、DME が 50 ml/min まで混入しても性能に変化が生じないことが得られた。ここで、 0.28 A/cm^2 とは、触媒面積 25 cm^2 の MEA で負荷を 7 A 掛けた際の電流密度である。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「固体高分子形燃料電池の研究開発」の一環として実施した。

(平成16年7月5日受付、平成17年7月8日再受付)

文 献

- (1) Y. Tsutsumi, T. Shikada, and M. Mizusawa: "DME using fuel cell", *Fuel Cell*, Vol.3, No.2 (2003) (in Japanese)
堤 泰行・鹿田 勉・水沢 実:「ジメチルエーテルを利用する燃料電池」, *Fuel Cell*, 3, No.2 (2003)
- (2) Y. Tsutsumi, T. Satou, and A. Yoshizawa: "Feasibility of Fuel Cell using Dimethyl Ether Fuel", *Advances of Alcohol Fuels*, pp.403–408 (1998)

- (3) WWW.nkk.co.jp/environment/dem/index.html
- (4) Y. Tsutsumi, T. Satou, and A. Yoshizawa: Proc. 12th International Symposium on Alcohol Fuels, pp.403–409, Tsingh Univ. Press, Beijing, China (1998)
- (5) K. Doi, T. Sugimoto, M. Fujimoto, A. Sasaki, and K. Toryuu: "PAFC fuel reformer", *Mitubishidenkigihou*, Vol.66, No.11, pp.17–21 (1992)
- (6) Japan Automobile Research Institute: NEDO Contract Business 2000 Fiscal Year Progress Report (2001-3) (in Japanese)
日本自動車技術研究所: NEDO 委託業務平成12年度成果報告 (2001-3)

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(東北大学)。燃料電池に関する研究に従事。

渡 邊 高 士 (非会員) 1981年1月28日生。2004年3月茨城大学大学院博士前期課程修了。現在、(株)アルバインで研究開発に従事。

山 下 雅 広 (非会員) 1979年12月31日生。2004年3月茨城大学卒業。現在茨城大学大学院博士前期課程に在籍、バイオケミカルの研究に従事。

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3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、電力危機の絶縁、リン酸形燃料電池、高分子形燃料電池の研究に従事。

山 下 進 (非会員) 1967年6月12日生。1992年3月九州大学大学院総合理工学研究科修了。同年4月電源開発(株)。燃料電池の開発に従事。