メタノール燃料電池の運転における燃料供給方法 の検討とメタノール濃度センサの開発

正員 津久井 勤 (日 立)

正員 土井 良太 (日 立)

正員 安川 三郎 (日 立)

非会員 黒田 修 (日 立)

Study on Fuel Supplying method and Methanol Concentration Sensor for the High Efficient Operation of Methanol Fuel Cells

Tsutomu Tsukui, Member, Ryota Doi, Member, Saburo Yasukawa, Member, Osamu Kuroda, Non-member (Hitachi Ltd.)

Demands for the the application of fuel cells to home appliances and industrial equipments have been increasing because of their long life and continuous electricity. A methanol fuel cell is so handy that it is profitable to portable use.

It is most important for fuel cells to operate them with higher efficiency. A fuel supplying system which could operate the methanol fuel cell with higher efficiency was studied in this paper.

Since the consumption ratio of water and methanol in the cell varied with operating conditions, the system which methanol and water, were supplied independently from tanks in the circulating system of anordic electrolyte was adopted firstly. Then, the amounts of methanol and water supply were controlled by methanol concentration and liquid level sensors. The methanol concentration sensor based on electrochemical reaction under constant voltage could accurately detect methanol concentration in the range of 0.4~1.5 mol/l.

On the other hand, the liquid level sensors were based on the principle that short circuit current flowed while they were immersed in anordic electrolyte, and were arranged at the upper, middle and bottom of the liquid level. As the result of operating the methanol fuel cell with this fuel supplying system, high efficient and stable characteristics of the cell within the variation of ± 0.1 mol/l of specified of methanol concentration could be obtained.

キーワード：メタノール燃料電池，メタノール，メタノール濃度センサ，燃料利用率，燃料供給方法，運転制御システム

1. ま え が き

メタノールを直接燃料とする直接形メタノール燃料電池のうち，電解質が酸性の燃料電池(以下，単にメタノール燃料電池と呼ぶ)の開発を進めている⁽¹⁾。

メタノール燃料電池は，水素ガスを用いる燃料電池に比べ，エネルギー密度が小さいため出力規模の大き

な電力用の電源には向かないが，燃料が液体で廉価であることや運転温度が60℃前後と低いため取扱いが容易であることを特徴としている。そのため，水素ガスを用いる燃料電池では不向きな数kW以下の中小出力で，家庭用や産業用としての可搬移動用の電源に適している⁽¹⁾。また，電解質が酸性であるため，メタノール極(⊖極)で炭酸イオンなどのたい積がなく，電

極が長寿命でメンテナンスが容易になる特徴も有している。

このようなメタノール燃料電池の開発において、高効率で高性能を維持した運転を行うことが最も重要な課題の一つとなっている。そのためには、温度を一定に保ちながら燃料や空気の供給と炭酸ガスや水の生成物の効果的な排出を図る必要がある。

燃料の供給については、高性能を維持し、燃料利用率(運転時の燃料使用量に対する理論消費量の割合)の高い運転を行うにあたって、著者らは既に次の検討を行った⁽²⁾⁽³⁾。すなわち、メタノール極に供給された燃料が電解質層を経て空気極(⊕ 極)に浸透(後述の図1参照)し、ここで直接燃焼するようにすると、燃料利用率が下がるばかりでなく、空気極の電位を下げるために性能も悪くなる。これを防止するためには燃料の浸透を阻止し、イオン導電性の良い陽イオン交換膜を電解質として使用すると共に、メタノール極に供給する燃料のメタノール濃度や単位時間あたりの供給量を最適範囲内で制御する必要があり、理論的検討と共に実験も行い定量的な解析⁽³⁾を行った。更に、空気極における生成水を過不足なく排出し、水バランスが良く保たれないと空気極の乾きすぎや湿りすぎとなって性能の低下を招くので、空気極への空気の供給と生成水の効果的な排出を考慮する必要がある。そのため、空気極には酸化剤としての空気と、この生成水を過不足なく排出するための適切な量の空気とを供給することが必要となり、空気極で生成する水分量とこれを排出するために必要な空気流量についての理論的な検討と実験を行って定量的な解析を行った⁽⁴⁾。

本論文はこれらの結果をふまえ、メタノール燃料電池を高性能、高効率で運転するうえで不可欠な燃料の供給方法について検討したものである。

まず、燃料電池の運転において消費するメタノールと水分量を理論的ならびに実験的に検討し、燃料の供給手段としてどのような方法を採用すべきかについて考察した。この結果を基に、メタノール極への燃料供給系(メタノールと希硫酸の混合液であるアノライトをポンプで循環供給するアノライト循環系)内にアノライトタンクを設け、このタンク内のメタノール濃度と液面レベルを、それぞれメタノール濃度センサと液面レベルセンサでチェックし、メタノールと水を別々に設けたタンクから供給する方法を採用した。この採用にあたって不可欠のメタノール濃度センサの開発を行い、このセンサを用いたメタノール燃料電池を運転し安定な性能が得られることを実証した。

2. メタノール燃料電池の原理とメタノール濃度管理の必要性

〈2・1〉 メタノール燃料電池の原理 メタノール燃料電池は、図1に示すように電解質を介して触媒が添着されたメタノール極と空気極が配置される。電解質層は、両電極間に希硫酸が含浸されたイオン交換膜で構成されている。イオン交換膜の機能は、電子伝導を阻止し、イオンをよく伝えると共に、燃料がメタノール極から空気極に浸透するのを抑制する機能を有している⁽²⁾。

メタノール極には燃料であるメタノールが供給されるが、電解質として希硫酸を用いているので、これが燃料供給系側に溶出するのを防止するためメタノールと希硫酸の混合液であるアノライト(アノライト流量 Q_A)がポンプなどで循環供給される。このとき、メタノール極では触媒反応によってメタノール(メタノール濃度 C_M)が酸化され、メタノール M_1 と水分 W_1 が消費(理論消費量)される。同時に電解質層をメタノール M_2 と水分 W_2 が浸透し、メタノール極ではメタノール M_A と水分 W_A が消費されることになる。従って、燃料供給方法を検討するにあたって、メタノールと水分量を定量的に把握しておく必要がある。

一方、空気極には流量 Q_N の空気が供給され、電気化学反応に必要な酸化剤として使われると共に、生成水 W_3 や、浸透したメタノール M_2 が空気極で直接酸化されて生成した水分 W_4 、ならびに浸透水 W_2 を蒸発させて外部に排出される。

このとき、図1に示した電気化学反応が各極の触媒層で見られ、直流出力が得られることになる。

〈2・2〉 メタノール濃度管理の必要性 図1にも

図1 メタノール燃料電池の構成図
Fig. 1. Schematic of methanol fuel cell.

図2 メタノール濃度と電池電圧の関係
Fig. 2. Relationships between methanol concentration and cell voltage.

図3 メタノール濃度と燃料利用率の関係
Fig. 3. Relationships between methanol concentration and fuel utilization rate.

示したように、メタノール極では M_A のメタノールが消費されるが、そのうち M_2 はメタノールの損失分である。従って、この量をできる限り少なくした状態で運転するのが好ましい。以下にこの方法について述べる。

図2はメタノール燃料電池の電流密度をパラメータとした電池電圧のメタノール濃度との関係の一例である。同図に示すように、メタノール濃度が低いところと高いところで性能の低下がみられる。このことから、高い電圧を維持するにはアノライト中のメタノール濃度が一定範囲内に管理されることが必要となる。なお、メタノール濃度の低い領域では燃料供給不足による濃度分極が、高い領域では前述の M_2 が多くなりすぎて空気極の電位を下げるために電圧が低下する⁽⁶⁾。

図2は電圧の面からだけであるが、燃料利用率 η_e の点からみると、メタノール濃度に対して図3のように示され、 η_e は理論的に以下の式で示される⁽²⁾。

$$\begin{aligned} M_A &= M_1 + M_2 \\ &= M_1 / \eta_e \\ &= 1.04 \times 10^{-4} J / \eta_e \\ &= \frac{1.04 \times 10^{-4}}{1 + K_2 / K_1} (J + 0.962 \times 10^4 K_2 C_M) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\eta_e = \frac{1 + K_2 / K_1}{1 + 0.962 \times 10^4 K_2 C_M / J} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 J ：電流密度、 K_1, K_2 ：それぞれメタノール極とイオン交換膜のメタノール透過係数

図2、図3のような性能から、高性能で燃料利用率の高いメタノール濃度範囲が決められる。例えば、図2、図3で見れば、64 mA/cm²の電流密度においてメタノール濃度を0.4～1 mol/lの範囲にとると燃料利用率は70%以上で高い電圧を示した運転が可能である。このときアノライト流量は0.064 ml/cm² · セル以上必要となる。

このようなことから、メタノール燃料電池を高性能で高効率で運転するには、アノライト中のメタノール濃度のきめ細かい検出が必要となり、メタノール濃度センサの開発が不可欠であることがわかる。

3. 燃料供給制御システムの検討

〈3・1〉 燃料の供給方法の選定 前章で述べたように、メタノール極ではメタノール M_A と水 W_A が消費される。このとき、 W_A / M_A の値が変わらないようであれば、一つの燃料タンクにこの割合のメタノールと水の混合燃料を調整しておき、一定割合でアノライト循環系に供給することができる。しかしながら、次の例に見るように運転条件によってこの比が違ってくることが多い。

この比は理論的に次のようにして導かれる。すなわち、メタノール消費量 M_A は(1)式で示され、水消費量 W_A は(3)式で表される⁽⁴⁾。

$$W_A = W_1 + W_2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここに、

$$W_1 = 1.04 \times 10^{-4} J \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$W_2 = \alpha \left\{ 1 + \beta \sqrt{Q_N} \ln \left(1 - \frac{W_2 + W_3 + W_4}{W_s - W_5} \right) \right\} \quad \dots\dots\dots (5)$$

温度 T (絶対温度で示す) における飽和水蒸気の密度 σ_T は次式で表されるので、(5)式中の W_s (運転温度 T_2 における最大排出水分量) と W_5 (雰囲気温度 T_1 の大気中から供給される空気中の水分量) は次のように示される⁽⁴⁾。

図 4 電流密度とメタノール消費量の関係
Fig. 4. Relationships between current density and methanol consumption.

図 6 空気流量とメタノールならびに水消費量の関係

Fig. 6. Relationships between air flow rate and the consumption of methanol and water.

図 5 電流密度と水消費量の関係

Fig. 5. Relationships between current density and water consumption.

$$\sigma_T = \frac{1}{18} 10^{5.652 - 2.175 \times 10^3 / T} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$W_s = \sigma_{T2} Q_N, \quad W_s = R_1 H_1 \sigma_{T1} Q_N \quad \dots\dots\dots (7)$$

また,

$$W_3 + W_4 = 1.04 \times 10^{-4} J (1 + 2/\eta_e) \quad \dots\dots\dots (8)$$

従って, W_A/M_A は (9) 式で表される。

$$W_A/M_A = \eta_e \left[1 + \frac{\alpha}{1.04 \times 10^{-4} J} \times \left\{ 1 + \beta \sqrt{Q_N} \ln(1-z) \right\} \right] \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$Z = \frac{W_2 + 1.04 \times 10^{-4} J (1 + 2/\eta_e)}{Q_N (\sigma_{T2} - R_1 H_1 \sigma_{T1})}$$

(5) 式中の α, β は定数である。

(9) 式で示したように, W_A/M_A は電流密度や空気流量などによって違ってくるのがわかる。実験によって得られた結果を以下に示す。

図 4, 図 5 は電流密度の変化に対してメタノール消費量 M_A と水消費量 W_A をそれぞれ示したものである。また, 図 6 は空気流量の変化に対してメタノール消費量 M_A と水消費量 W_A をそれぞれ示している。これらの図から W_A/M_A が計算されその結果を図 7 に示す。同図に示すように, いずれも運転条件が変わると W_A/M_A が変化し一定でないことがわかる。特に空気流量の変化に対して W_A/M_A は著しく違ってくる。

そのため, 長期にわたって安定な性能を維持するためにはメタノールと水のそれぞれのタンクを設けておき, アノライト循環系に供給するのが最良の方法と考えられた。

〈3・2〉 燃料供給制御システムの検討

メタノール極で消費されるメタノールと水をそれぞれのタンクから供給するのが最良であることから, これを考慮したメタノール燃料電池の運転系統図を図 8 に示す。電池本体への燃料供給系は, アノライトポンプで循環されるアノライト循環系が設けられ, この中にアノライトタンクが配置される。このアノライトタンク内にはアノライト中のメタノール濃度を検出する濃度センサと, 液面レベルを検出するレベルセンサが設けられ

図 7 水消費量 W_A とメタノール消費量 M_A のモル比
Fig. 7. Mole ratio of water consumption W_A to methanol consumption M_A .

る。同時に、濃度センサには後述のように温度依存性がみられるので、補償用のための温度センサが設けられる。メタノールならびに水供給用ポンプに連結してメタノールと水のタンクが設けられ、制御器からの指令でアノライタンクにメタノールや水が供給されることになる。このとき、メタノールはメタノール濃度センサによって、水は液面レベルセンサによってそれぞれのポンプを作動させ、それぞれのタンクから供給される。供給の仕方は次のとおりである。

まず、アノライタンク中のメタノール濃度が下限値に達すると、濃度センサの指示で制御器が働いてメタノール供給用ポンプを作動させる。一回の作動時間を決めておき、メタノールタンクからの供給が前章で

図 8 メタノール燃料電池運転系統図
Fig. 8. An operation system of methanol fuel cell.

図 9 液面レベルセンサの設置状況
Fig. 9. Setting on liquid level sensor.

述べたメタノールの管理濃度の上限近くになるように設定する。このような繰返しでメタノールを供給していき、メタノール濃度が過不足にならないよう制御される。

一方、液面レベルセンサは図 9 に示すように 3 本の白金線からなり、アノライタンクの液面の低下に伴って水の供給を行い調節する準位 A と、これより低い位置 B と、通常の液面より高いところ C とに設けた。通常は中央 A の液面レベルセンサで水の供給時期を決め、上下 C、B のセンサではそれぞれ水の過剰供給と水供給不足による異常状態を指示するようにした。この液面レベルセンサは外部電源を用い、アノライタンクに触れると短絡し、液面から離れると開路となるのを利用している。あるいは、燃料電池本体の起電力

を利用し、アノライト循環系には微小のリーク電流がさけられず、これによる電位が表れるので、この電位を利用してセンサに表れる電位の有無で判断することもできる⁽⁶⁾。

以上の方法をとることによって、アノライトタンク中のメタノール濃度と硫酸濃度が管理範囲内に保たれ硫酸はアノライトとして循環系内にありほとんど消耗することがないので、液面を一定に保つことでこの濃度を一定にすることができることになる。以下この方法の妥当性を検討するために実験を行った。

4. メタノール濃度センサの検討

〈4・1〉 濃度センサの選定 メタノール濃度を検出する方法には表1に示すようにいろいろな種類が考えられる。しかしながら、検出感度が良く、しかも小形で簡便な方法であることが要求される。この目的にそって表1中から選ぶとすると、まず電池電圧を利用するのも一つの方法であるが、空気を供給する必要があるセンサ構造が複雑になる。また、相変化を利用したガスセンサの利用も考えられ検討したが、温度が高くなるほうが検出感度が悪くなることと、平衡までに時間を要しセンサの機能として十分とは言えなかった。一方、電気化学的变化を利用したメタノール分解電流の程度をみる定電圧電解法は、このような欠点がないためセンサとして最も適していると考えられた。

以下、定電圧電解法を利用した濃度センサについて検討した結果について述べる。

〈4・2〉 濃度センサの原理とその構成 前節で検

表1 アノライ中のメタノール濃度検出
方法の比較

Table 1. Comparison of the detection
methods of methanol concentration in anor-
dic electrolyte.

検出物理量		検出感度	検出機器 の難易	備 考
電気化学的 変化	メタノール 分解電流 (Ⅰ)	○	○	定電圧電解法
	メタノール 分解電流 (Ⅱ)	○	×	サイクリックボルタムメ トリ法
	電 池 電 圧	○	△	
相 変 化	蒸 気 圧	△	△	ガスセンサ
	導 電 率	×	×	
	誘 電 率	×	×	
	比 重	×	△	
熱的 変化	熱 伝 導 率	○	×	ガスクロマトグラフ
	燃 焼	○	×	ガスクロマトグラフ

図10 メタノール濃度センサの構成図
Fig. 10. Schematic of methanol concentra-
tion sensor.

討したように、メタノールの電解反応を利用した濃度センサが最も簡易で測定精度も得られるとの判断のもとに、このセンサの検討結果を示す。

図10はメタノール濃度センサの構成図を示す。濃度センサは同図に示すようにメタノール分解電極と対向電極からなり、メタノール分解電極に侵入するメタノールの量を制御するため隔膜(多孔質のカーボン材を採用)を用いている。これらの構成が一組の濃度センサを形成し、アノライト中に浸漬される。各電極間に直流電圧が印加されると、各極の白金系触媒の作用で次の電気化学反応が見られる。

メタノール分解電極:

対向電極:

印加する直流電圧の大きさは、水の電気分解電圧(1.23 V)以下でなければならないが、比較的大きな出力電流が得られることが望ましい。そこで、電圧を種々変え検討した結果、検出感度も良好な0.9 Vに決定した。電流の検出は電流計で行うと共に0.1Ωの抵抗を直列に挿入しこの端子間の電圧を測定した。この電圧レベルによって制御器を操作させることに利用した。

〈4・3〉 濃度センサの特性に与える各種要因の検討

(1) メタノール濃度の影響 濃度センサにとって最も重要な機能は、メタノール濃度に対してその検出力が明確な相関性を有することである。図11に濃度センサ出力のメタノール濃度特性の一例を示す。濃度センサの検知対象濃度範囲を0.7~1.7 mol/lにとった場合の例である。同図に示すように、図10の

図 11 濃度センサの隔膜気孔率依存性
Fig. 11. Separator porosity dependence of the methanol concentration sensor.

図 12 メタノール濃度センサの温度特性(1)

Fig. 12. Temperature characteristics of the methanol concentration sensor(1).

構成図において隔膜のない場合には、メタノール濃度の 0.3 mol/l 以下の低い濃度でセンサ出力が飽和の傾向にあり、濃度センサとしての機能を果たさない。そこで、多孔質隔膜を配置し、その気孔率を種々変えて濃度センサ出力のメタノール濃度特性を検討した。その結果、同図に示すように、75%の気孔率では検知対象範囲内でメタノール濃度の検出能力はないが、気孔率が50%や60%でメタノール濃度を十分検出できることがわかる。このように、隔膜の気孔率を下げればメタノール濃度検出が可能であることがわかったが、実用的には気孔率が小さくなり過ぎるとセンサ出力が

図 13 メタノール濃度センサの温度特性(2)

Fig. 13. Temperature characteristics of the methanol concentration sensor(2).

低下すること、メタノールの拡散に時間を要することなどから応答が悪くなるとみられる。その結果最終的には気孔率60%の隔膜を採用した。

(2) 温度の影響 濃度センサは温度の影響がされず、図12に示すように温度の上昇と共にセンサ出力が大きくなる傾向にある。このように、温度の影響は表1に示した他の場合にも、程度の差こそあれさけられないものである。

しかし、濃度センサとしてはこのままでは使えず、温度補償が必要となる。この結果の一例を図13に示す。濃度センサ自体は温度補償なしのセンサ出力を示すが、図8の運転系統図に示したように、アノライタンク内のアノライト中濃度センサと共に温度センサも同時に挿入しておき、この温度と比較することで回路構成によって温度補償するものである。その結果は同図に示すように、広い温度範囲で安定したセンサ出力が得られる(メタノール濃度で $\pm 0.1 \text{ mol/l}$) ことがわかる。この場合、温度と出力の関係を線形化させた温度補償回路を用いている。

(3) 硫酸濃度の影響 アノライト中の硫酸濃度は、メタノール燃料電池の運転にあたって 1.5 mol/l を標準にしており、前述のようにアノライタンク内に設けた液面レベルセンサによる調節によって水の供給を行い、硫酸濃度を一定に保つようにしている。しかし、この濃度は水の供給前後で多少の変動を伴う(メタノールと水の消費によって循環系内のアノライトの絶対量が変化するので、硫酸の絶対量はほとんど変化しないものの濃度は多少変わる)ことから、これ

図 14 メタノール濃度センサの硫酸濃度依存性

Fig. 14. Sulphuric acid dependence of the methanol concentration sensor.

図 15 メタノール濃度センサの経時特性

Fig. 15. Endurance curve of the methanol concentration sensor.

によってメタノール濃度センサが影響を受けないかどうかを検討した。濃度センサ出力の硫酸濃度特性を図 14 に示す。同図に示すように、メタノール濃度が高くなるとセンサ出力の硫酸濃度依存性が見られるようになり、硫酸濃度の低いところと逆に高いところの領域でセンサ出力が低下するようになる。同図から判断されるように、硫酸濃度が 1.0~2.5 mol/l の範囲でセンサ出力はほぼフラットであり、メタノール濃度の検知対象濃度域が通常 0.4~1.5 mol/l にあることを考えると、硫酸濃度の影響を受けずにメタノール濃度を検出できる範囲であることがわかる。なぜなら、硫酸濃度の基準は 1.5 mol/l であり、濃度の変動が見られても ± 0.2 mol/l 程度であり、メタノール濃度の影響は受けにくいとみられるからである。

〈4・4〉 濃度センサの経時特性 濃度センサ出力に影響する要因について検討し、温度の影響など問題点のある事項に対して対策を講じてきた。最終的に残された問題点は信頼性についての検証である。そこで、運転条件が一定の場合に濃度センサを動作させたときセンサ出力に変動がないかどうかを確認した。その結果の一例を図 15 に示す。同図は、同種類のもの 3 個の濃度センサについて作動試験を実施した結果を示しており、作動初期において多少変動があるもののそれ以後はフラットな特性を示しており、信頼性の点でも濃度センサとして十分使用可能であるとの見通しが得られた。ただ、試作段階では濃度センサによって多少センサ出力にばらつきが見られるので、使用にあたっては個別に校正をとっておく必要がある。

5. 制御回路の検討と燃料電池の運転

〈5・1〉 制御回路の検討 前記図 8 に示した制御方式の採用にあたってセンサの検討を行ったが、実際の燃料電池の運転にあたって制御回路に検討すべき幾つかの問題点があった。

液面レベルセンサにあつては、液面レベル検出に誤動作が生じないように、1 回液不足の要求があつたのみで、水供給用のポンプの駆動の指令は出さず、複数回の要求で初めて液不足と判断して指令を出すシステムを取入れた。この方法の具体策としては、センサ出力をコンパレータ(電圧比較)を介して液面位置評定を行い、次の信号をシフトレジスタに送り、その履歴を多数判定する方式を採用している。

また、濃度のセンシングシステムについて次の点を考慮した。濃度センサの直流電源には、電解液中のリーク電流による電位干渉をさけるため、他の制御回路とは DC-DC コンバータにて絶縁した定電圧電源回路を用いた。センサ出力は温度補償後基準温度でコンパレートされ、その出力はフォトカプラによって他の制御回路と連係させる方法を採用した。

以上のシステムを採用することによって誤動作もなく、次節で説明するように、燃料電池の良好な運転が可能にした。

〈5・2〉 メタノール燃料電池の運転 メタノール燃料電池を運転した例を以下に示す。図 16 は燃料電池起動時から定常運転に入る過程を示した運転例である。この場合は電圧一定時における運転例で、二次電池とのハイブリッド運転を行う場合などに相当する。負荷電流をとると電池温度も上昇し、一定の電流と温度に制御される。このとき、メタノール濃度はメタノール注入前後で 0.8~1.0 mol/l の範囲内で変動する。

図 16 運転試験結果例(その 1: 起動特性)
Fig. 16. An example of operation test.

図 17 運転試験結果例(その 2)
Fig. 17. An example of operation test.

メタノールは供給用ポンプのパルス駆動によって短時間のうちに定量供給されるようにセットされている。このように、起動時付近の温度や電流の変化が見られるにもかかわらず、センシングが的確に行われていることを示している。

なお、負荷電流が違ってきた場合、燃料の供給量は電流にほぼ比例して変わるけれども、その場合には供給用ポンプの駆動時間によって調節される。なお、この駆動時間はあらかじめ供給量との関係で校正をとっておく必要がある。

図 17 は比較的長時間運転した場合の一例である。この場合は定電流で運転した例で、メタノール濃度、硫酸濃度とも平均値で見ると安定な濃度を維持している。これらはいずれも、細かく見ると図 16 に見るようにメタノールや水の供給前後で濃度の変動があり、メタノール濃度の場合 1.0~1.2 mol/l である。このとき電圧は運転初期から多少低下するものの、その後は安定な性能を維持している。

以上述べたように、メタノールと水をそれぞれのタ

ンクから濃度センサと液面レベルセンサからの指令で供給することにより、アノライต์中のメタノール濃度と硫酸濃度を管理範囲内で一定に保ち、安定な性能を維持する燃料電池の運転を行うことができた。この場合、メタノールと水の代わりに、メタノールリッチあるいは水リッチなメタノールと水の混合液の入ったタンクを備えることもできる。混合液とすることによって、アノライต์タンクに供給された折、タンク内のアノライต์が局部的にメタノールリッチあるいは水リッチになることを防止し、管理濃度幅の狭い運転が可能になる利点がある。

6. むすび

メタノール燃料電池を、高効率で高性能を維持した運転を行うにあたって不可欠の燃料供給系のシステムを検討し、これを用いた燃料電池の運転を実施した。その結果得られた主な内容を下記に示す。

(1) メタノール極で消費されるメタノールと水の割合が運転条件によって違ってくるため、メタノールと水をそれぞれのタンクからアノライต์循環系に供給する方式を採用した。すなわち、アノライต์循環系に設けたアノライต์タンク内のメタノール濃度センサによってメタノールを、液面レベルセンサによって水をそれぞれのタンクから供給するようにした。

(2) アノライต์中のメタノール濃度は 0.4~1.5 mol/l の範囲内で管理する必要があり、定電圧電解反応を利用した濃度センサを開発した。

(3) 検出回路構成からみると、濃度センサに対しては温度補償を行うことと、外部雑音除去を図るため絶縁 DC-DC コンバータやフォトカプラによる指令システムを採用した。また、レベルセンサに対しては、誤動作防止のため液面レベル不足の検出を多数回の応答に対して初めて指令するようにしたことや、液の過剰供給と供給不足に対して応答できるレベルセンサを設けた。

(4) メタノール燃料電池を上記のセンサと制御システムを採用して運転した結果、メタノール濃度を基準値の ± 0.1 mol/l の範囲で管理され、性能の安定な特性が得られた。

以上の検討の結果、メタノール燃料電池の高効率運転が可能となり、実用化の見通しが得られたと考えている。

本論文は、メタノール燃料電池ばかりでなく、他の燃料電池の開発にあたっても寄与するものと思われる。

(平成元年 4 月 28 日受付, 同元年 9 月 11 日再受付)

文 献

- (1) 津久井・田村：「液体燃料使用の燃料電池」，電学誌，104，40（昭59-1）
- (2) 津久井・土井・清水：「メタノール燃料電池の燃料利用率向上法に関する考察」，電学論B，105，1033（昭60-12）
- (3) 津久井・土井・清水：「メタノール燃料電池の高効率運転方法についての考察」，同上B，107，549（昭62-11）
- (4) 津久井・土井・雨川：「メタノール燃料電池の燃料の消費量と空気極の水バランスについての考察」，同上B，109，299（平元-7）
- (5) 津久井・清水：「メタノール極における単極性能」，第29回電池討論会，No.1A04，p.7（昭63-10）
- (6) 特開，昭57-182975（昭56）

津久井 勤（正員）

昭和13年2月22日生。36年名古屋工業大学電気工学科卒業。同年（株）日立製作所入社。日立研究所において高電圧絶縁の研究に従事。主として，回転機用コイル絶縁の開発を担当。その後，放電応用機器，燃料電池の開発，その後電子機器の絶縁評価を担当し，現在に至る。工学博士。58年電気学会論文賞受賞。電気化学協会，プリント回路学会会員。

土井 良太（正員）

昭和18年1月11日生。36年3月山形県立酒田商業工業高等学校卒業。同年4月（株）日立製作所入社，日立研究所に勤務。絶縁材料，燃料電池の研究に従事し，現在に至る。

安川 三郎（正員）

昭和23年11月18日生。49年3月早稲田大学理工学部大学院修士課程終了。同年，4月（株）日立製作所入社。現在，同社日立研究所第九部所属。これまで，リン酸，メタノール直接形の燃料電池，ならびにフルカラープリンタなどの研究に従事。画像電子学会会員。

黒田 修（非会員）

昭和21年11月8日生。46年神戸大学大学院理学研究科修士課程修了。同年4月（株）日立製作所入社。現在，同社日立研究所主任研究員。工学博士。工業電気化学の研究に従事。日本化学会，化学工学会，日本海水学会会員。