

ヒドラジン-空気燃料電池の開発

Development of Hydrazine-Air Fuel Cells

As a power source for TV relaying in districts where commercial power supply is not available, NHK (Japan Broadcasting Corporation) considered the use of fuel cells. Assigned by NHK, Hitachi conducted extensive research works and succeeded in developing a hydrazine-air fuel cell which features long service life and high output voltage. This new type of fuel cell is of a closed circuit construction which prevents harmful products of the cell from escaping outside. In the 2-year long field tests at NHK's Kanaya TV Relaying Station the cell was fully qualified for the service.

波多野治夫* Haruo Hatano
小牧昭夫* Akio Komaki
荒巻 勲* Isao Aramaki
田村弘毅** Kôki Tamura

1 緒 言

商用電源の敷設が困難な場所にテレビジョン放送中継所を設置する場合、その代替電源が大きな問題となる。日本放送協会（以下、NHKと略す）ではこの問題の解決策として燃料電池に着目し、その可能性をフィールドテストを実施して検討することになった⁽¹⁾⁽²⁾。日立製作所はこれにこたえ、長期間無人運転可能な燃料電池を開発、製作し、納入した。

燃料電池としては、種々の形式のものがあるがその中からヒドラジン-空気形を選んだ。この理由は、本形式は反応性が良いえ液体燃料を使うため、取扱いやすく、保守も容易で、長期間の無人運転に適するという利点を有するためである。

以下、本稿ではこのヒドラジン-空気燃料電池の作動原理、構成および無人運転のために必要な条件につき簡単に記した後、その研究、開発の主要点およびNHKによってなされたフィールドテストの結果などについて説明し、さらに今後の開発方向について述べる。

2 作動原理および構成

通常の一次や二次電池が電気蓄積器の性格を持っているのに対して、燃料電池は燃料と酸化剤を供給するかぎり連続的に電気エネルギーを発生するので、一種の直流発電機といえることができる。図1は、ヒドラジン-空気燃料電池の単電池の構造を示すものである。電池は空気極、ヒドラジン極および電解液室から成り、各極は導電性多孔体であり、これらに空気とヒドラジンを供給する空気室、アノライト室を付設している。空気極では、空気中の酸素が関与して(1)式の反応が、ヒドラジン極ではアノライト中のヒドラジンが関与して(2)式の反応が進行し、全体としては(3)式のようにヒドラジンと酸素が反応して窒素と水が生成する。

空気極（正極）： $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (1)

ヒドラジン極（負極）： $N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow N_2 + 4H_2O + 4e^-$ (2)

全体： $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$ (3)

(3)式の反応で得られる理論電圧は常温で約1.56Vであり、外部回路を接続すると電流が空気極からヒドラジン極に向かって流れる。ヒドラジンは、実際は水和ヒドラジン（ $N_2H_4 \cdot H_2O$ ）の形で使用される。

単電池1個のみでは電圧が低く実用に供し得ないので、実際には単電池を多数直列に積層し、必要な電圧を得る。この

積層したものを電池本体と呼ぶことにする。

燃料電池は電池本体の外に、ヒドラジンを含むアノライトや空気を供給する機構が必要である。また、反応で生成する水や、放電に伴って発生する熱を除去する機構および全体を制御する機構が必要である。すなわち、独立電源としての燃料電池が満足に作動するためには、上記の4機構を有機的に組み合わせることが重要である。

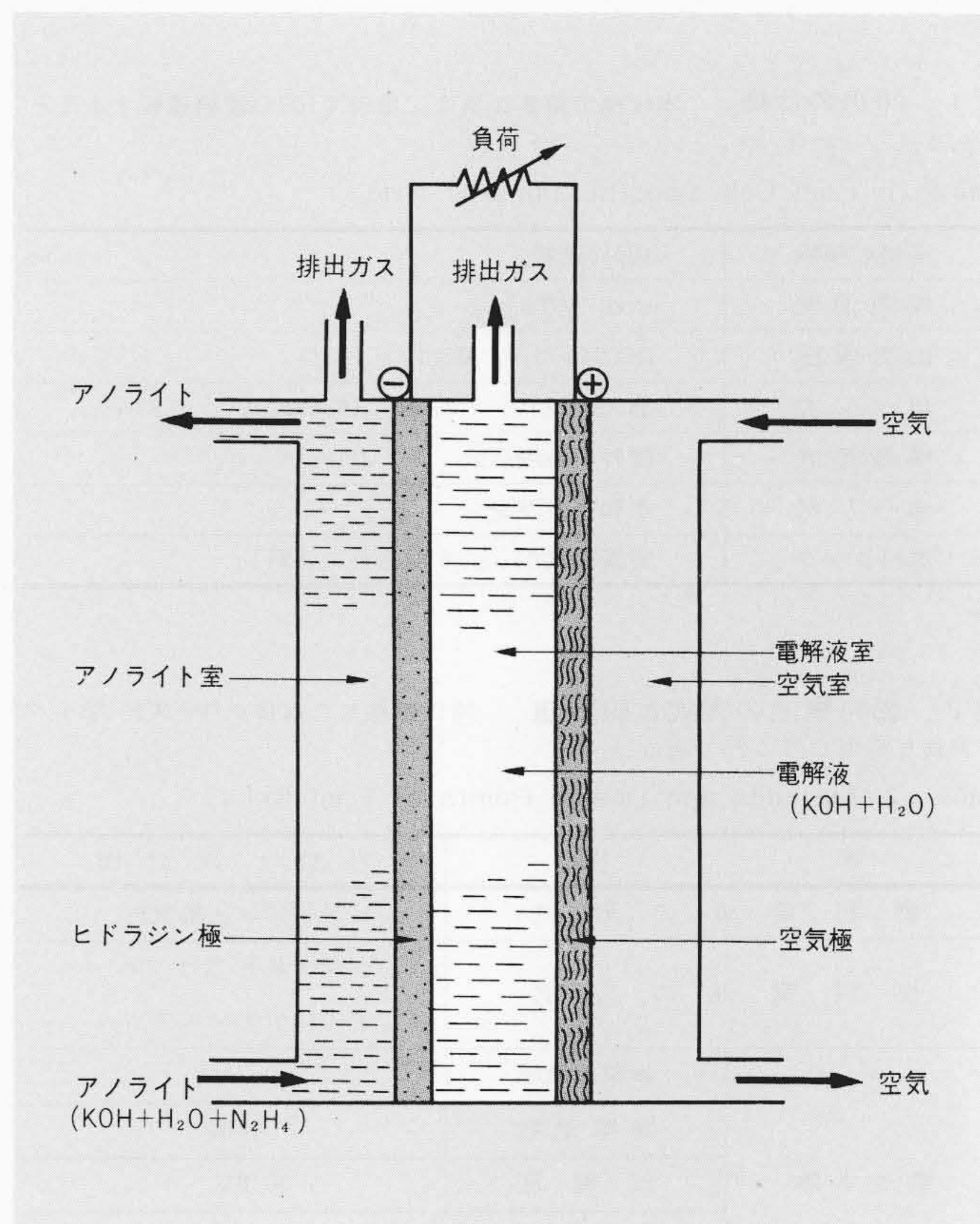


図1 ヒドラジン-空気燃料電池の単電池の構造 電解液にヒドラジンを加えた混合水溶液をアノライトと称する。

Fig. 1 Unit Cell Structure of Hydrazine-Air Fuel Cells

* 日立化成工業株式会社茨城研究所 ** 日立製作所日立研究所

3 仕様および設計値

表1は、NHKの仕様を示すものである。本仕様上重要な点は、一定電圧で一定出力を屋外で長期間連続発電することである。この仕様を満足させるために、筆者らは表2に示す方式と設計値を決めた。特に留意した点は、生成した水を外部へ取り出し、電解液やヒドラジンを外部へ出さないクローズド サイクル方式にしたことである。

4 開発の重点

燃料電池を長期間無人運転するためには、多くの技術開発が必要であったが、特に重要なのは、(1)出力電圧が高く寿命の長い電極、(2)空気、アノライト、排出ガスなどの流入が円滑で、かつ気体や液体の漏れのない電池本体の構造、(3)生成水を除去してアノライト中の水分量を一定に維持する方法、(4)有害物質を排出せず環境を汚染しないクローズド サイクル方式の技術である。

4.1 電 極

空気極はその内部の反応面積を大きくし、かつそれを維持することが特性の向上と長寿命化のために必要である。そこで、触媒や機械的強度の増加法、漏れを防ぐ構造などについて検討した結果、金属層、触媒層、防水層から成る空気極を採用した。金属層は材質、厚さ、表面の形状などを検討することにより、出力特性を低下させることなく、電極強度を増大させることができた。

ヒドラジン極も空気極と同様に、多孔構造、電極強度、触

表1 NHKの仕様 本仕様で重要な点は、屋外で100%連続運転することである。

Table 1 Fuel Cell Specifications of NHK

定格の種類	100%連続
周囲温度	-20~40℃
出力電圧	DC 24±1V, DC 12±1V
出力	34.0W (24V, 1.42A), 16.4W (12V, 1.37A)
構造形式	屋外形半埋込式
燃料	水和ヒドラジン
燃料タンク	容量約500l (約6ヶ月分の燃料)

表2 燃料電池の方式と設計値 特に留意した点はクローズド サイクル方式を採用したことである。

Table 2 Methods and Design Points of Fuel Cells

項	目	方式と設計値
燃料電池の形式		ヒドラジン-空気形
燃料電池の方式		クローズド サイクル メンテナンスフリー
電池本体	単電池電圧	0.7V
	単電池数	44個
	総電圧	30.8V
	電流	3.14A
	電流密度	30mA/cm ²
アノライト比重		1.25~1.35
作動(アノライト)温度		59~61℃
燃料利用率		70~80%
アノライト中のヒドラジン濃度		0.6~0.8%

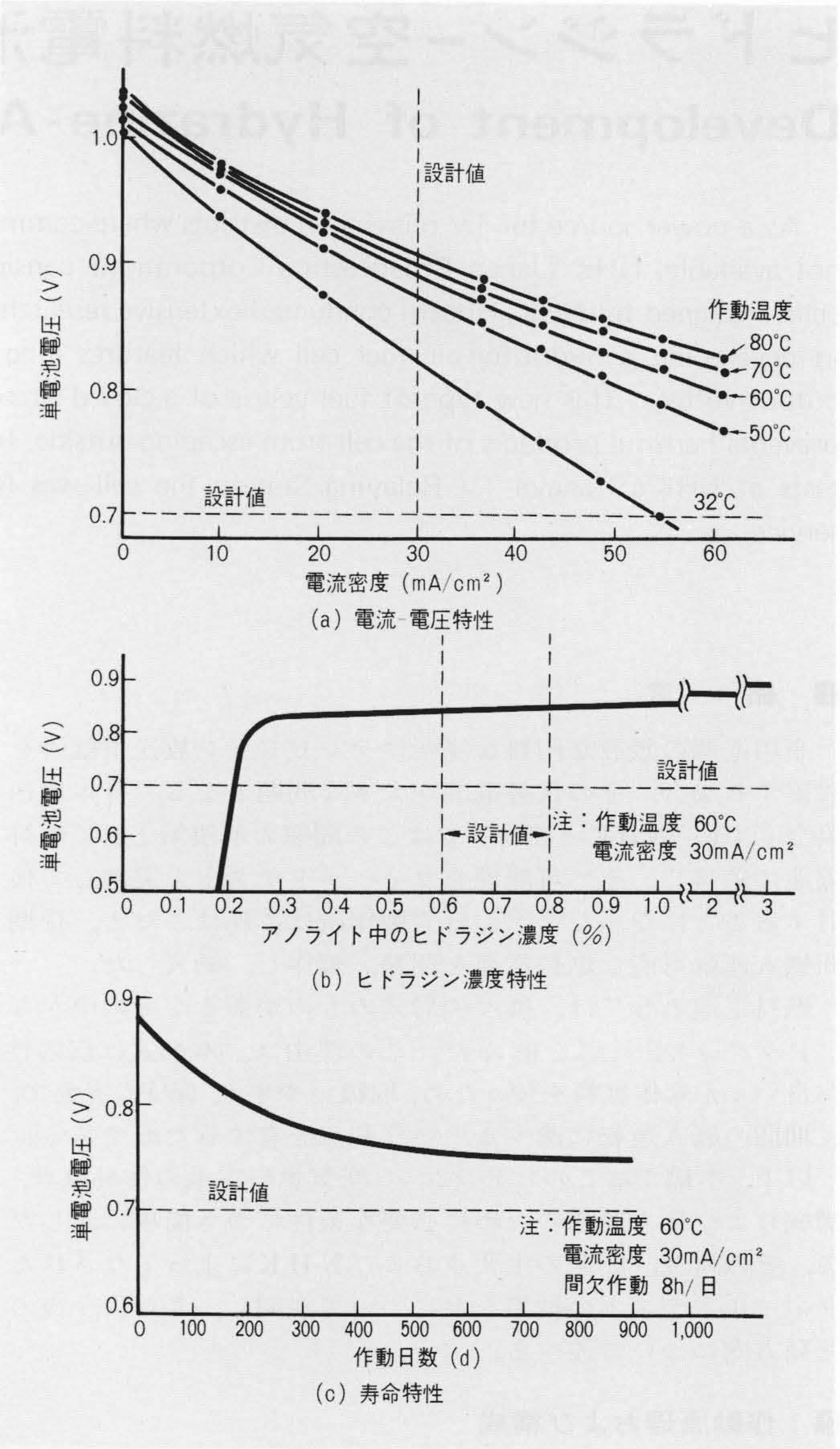


図2 単電池の電流-電圧特性 作動温度が上がるにつれ、電圧は上昇する。

Fig. 2 I-V Performance of Unit Cells

媒などについての検討が必要である。その結果、平均粒径10μのニッケル粉末から成る焼結板に触媒溶液を含浸した電極を選んだ。これにより、反応は電極表面のみならず内部まで活発となり、出力特性が向上すると同時にアノライト中のヒドラジン濃度が低い領域まで出力電圧の低下を少なくすることができた。この空気極とヒドラジン極を用いて単電池を組み立て、その特性を測定した。結果の一例は図2に示すとおりである。電圧は温度とともに上昇し、ヒドラジン濃度が低くなると、ある濃度以下で急速に低下する。寿命は初期低下傾向にあるが、やがて定常になる。これらは、いずれも表2に示した設計値を十分に満足している。

4.2 電池本体の構造

電池本体はアノライトと空気が均一に各室に供給される構造でなければならない。また、室内に流入したアノライトと空気を電極の全表面に均一に拡散できる構造にすることも重要であり、さらに電極は運転中に種々の原因によりひずみを受けるため、その補強法を確立することおよび気体や液体の漏れのない積層法をとることも重要である。

4.2.1 空気流入法

空気の電池本体内各室への供給は、外部から電池本体へ送風するための空気通路と、この通路に接続する各室への流入孔による。検討の結果、前者の通路断面積(A)と後者の断面

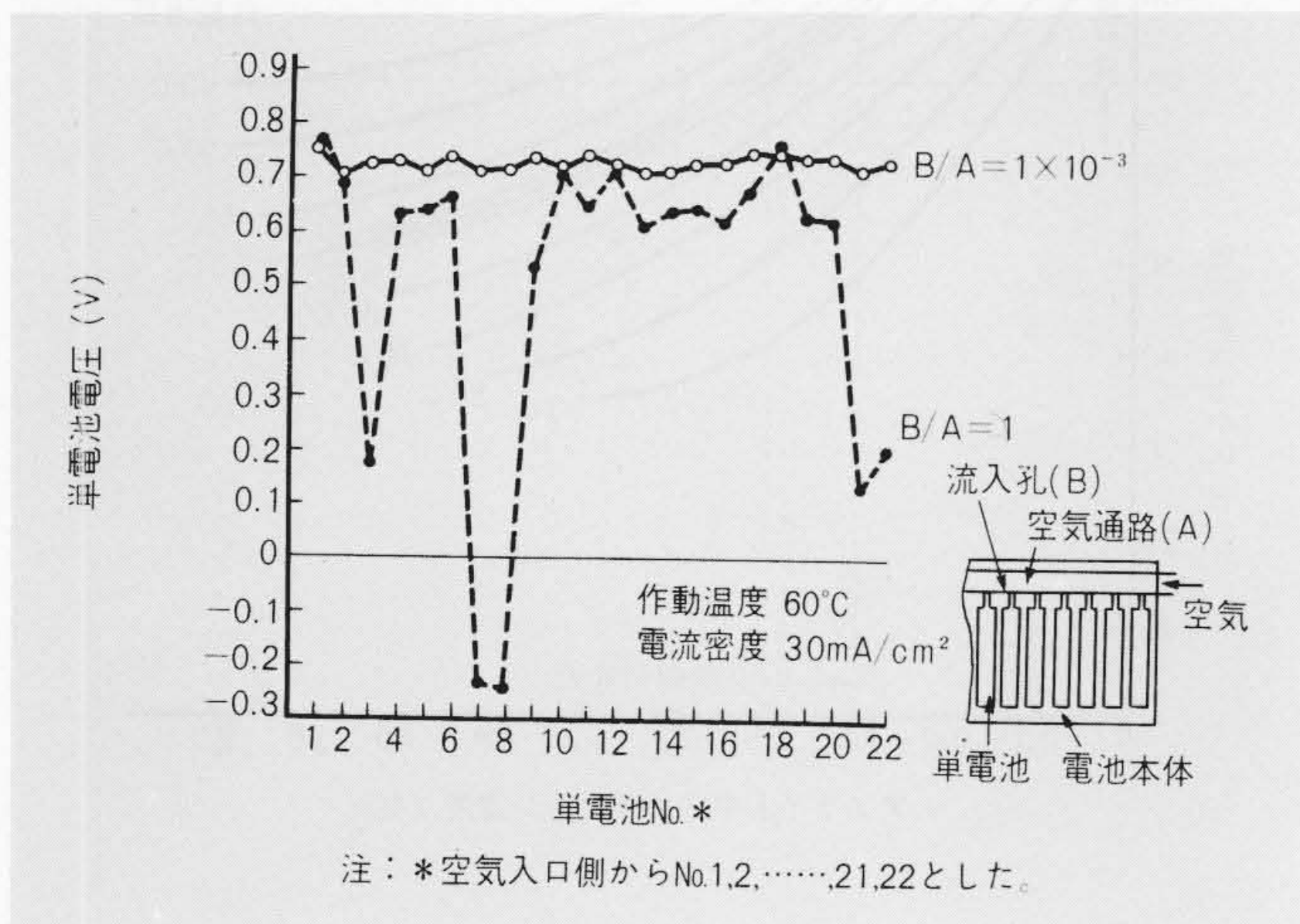


図3 単電池のヒドラジン濃度特性 電圧はヒドラジン濃度が低くなるにつれてゆるく低下し、ある濃度(0.25%)以下で急速に低下する。
Fig. 3 Hydrazine Content Characteristics of Unit Cells

積(B)の比(B/A)が小さく、かつ後者の圧力損失が約200mm水柱以上のときに、空気流入の均一性が確立できた。B/Aが、1と 1×10^{-3} のときの単電池電圧のばらつきは図3に示すとおりである。B/Aが小さくなると電圧ばらつきの減少が認められる。

4.2.2 電極表面への空気の均一拡散法

空気室内にじゃま板を設け、空気の拡散を調べる実験を行ない、図4に示す結果を得た。これは空気中に煙を混入し、空気室上部から流入した空気の流れを観察したものである。空気の流れは矢印で示したようになり、網目で示した部分の空気はうず状に動くだけとなって、その部分の電極反応は不完全になる。じゃま板が多いほど空気が均一に拡散し、反応の起こる面積は増大するが、図中点で示してあるように、電解液が空気室内へ漏れてくる割合が多くなる。この結果、図4(c)に示す構造を採用することにした。また流入孔部の、電解液の漏出が予想される部分には、プラスチック薄板の被覆を施した。

4.2.3 電極補強法

作動中に熱応力などにより空気極やヒドラジン極が湾曲する。この防止のため、空気室、アノライト室、電解液室の各じゃま板で電極補強を兼ねる方式をとることにした。電池本体の一部の分解図は図5に示すとおりである。本方式により、電極はじゃま板ではさまれ保持される。

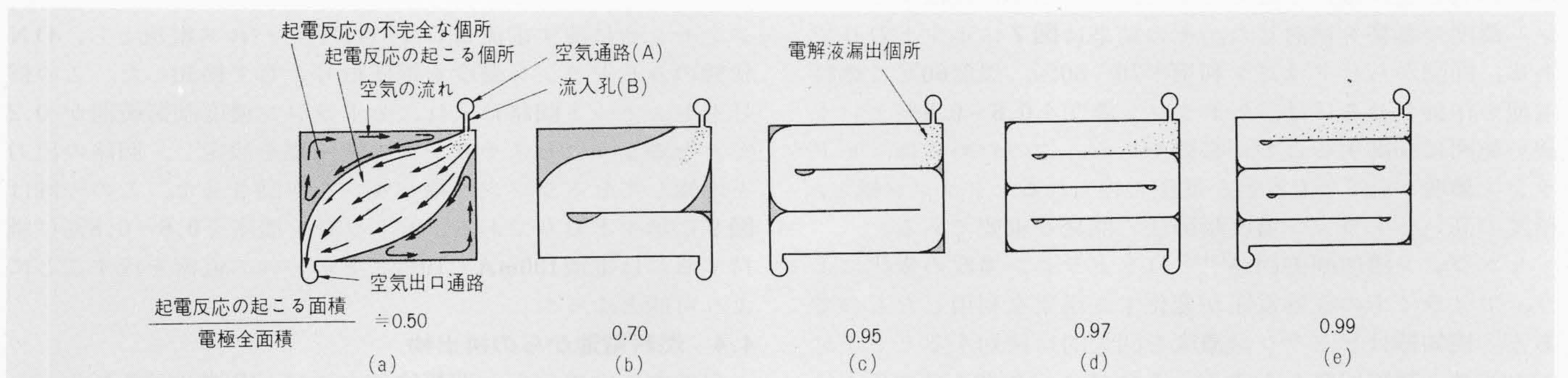


図4 空気室の構造 じゃま板の数が増えるにつれて、空気は均一に拡散するが、空気入口部分の電解液漏出が多くなる。
Fig. 4 Schematic Diagrams of Air Chambers

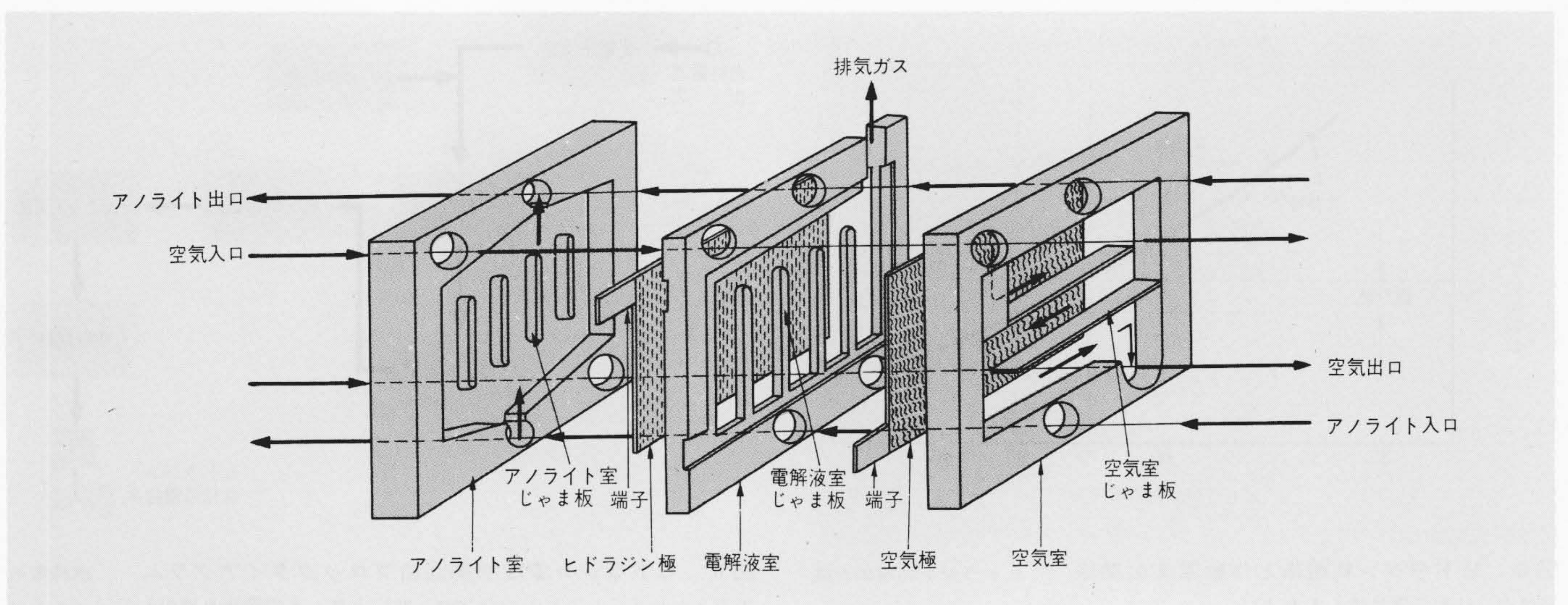


図5 電池本体の分解図の一部 電極は各室の間に設置される。
Fig. 5 Details of Cell Stacks

4.2.4 電池本体積層法

積層法は接着式とパッキン式とに大別される。今回は、気密性、液密性に優れている接着式を採用した。これにより長期間ガス漏れや液漏れのないことを確認した。

4.3 生成水の除去

生成水除去のため、作動温度を上げて蒸発量を増すことは効果的であるが、ヒドラジンの分解が促進され、その結果、水量が多くなる。このため、生成水除去の問題は昇温による蒸発量の増加とヒドラジン利用率の増大の両面から検討しなければならない。

燃料電池の作動温度は、電池本体に蓄積する熱によって(4)式⁽³⁾⁽⁴⁾のように定まる。

電池本体に蓄積する熱=放電に伴って発生する熱-(電池本体から放散する熱+流出空気により除去される熱+アノライト循環により除去される熱+水の蒸発潜熱)……(4)

図6は(4)式を用いたアノライト比重1.30およびヒドラジン利用率が40~90%の範囲での、中継用負荷(50.4W)と補機類の負荷(約25W)投入後の、燃料電池作動温度の計算値と実測値の一例を示すものである。同図から、ヒドラジン利用率が高くなるにつれて生成水除去に必要な温度は低くなる。

図6、起電反応、使用材料の熱的特性などから検討して、作動温度の設計値を59~61℃にしたが、このときのヒドラジン利用率は70~80%である。

一方、ヒドラジン利用率はアノライト中のヒドラジン濃度にも影響を受ける。そこでヒドラジン利用率に及ぼすヒドラジン濃度の影響を検討した。その結果は図7に示すとおりである。同図からヒドラジン利用率70~80%、温度60℃で燃料電池を作動させるには、ヒドラジン濃度を0.6~0.8%という狭い範囲に制御することが必要である。このためには、ヒドラジン濃度が低くても安定な電圧の得られるヒドラジン極と、精度の高いヒドラジン濃度制御法の開発が重要である。

ヒドラジン濃度制御回路⁽⁵⁾⁽⁶⁾はヒドラジン濃度の変化により、アノライトの電解電圧が変化する現象を利用したものである。検知器はヒドラジン濃度を間欠的に検知するヒドラジンセンサと制御回路から成る。そのブロックダイアグラムは図8に示すとおりである。制御回路の電源としては電池本体電圧を12Vに制御し、パルス電圧に変換して用いた。ヒドラ

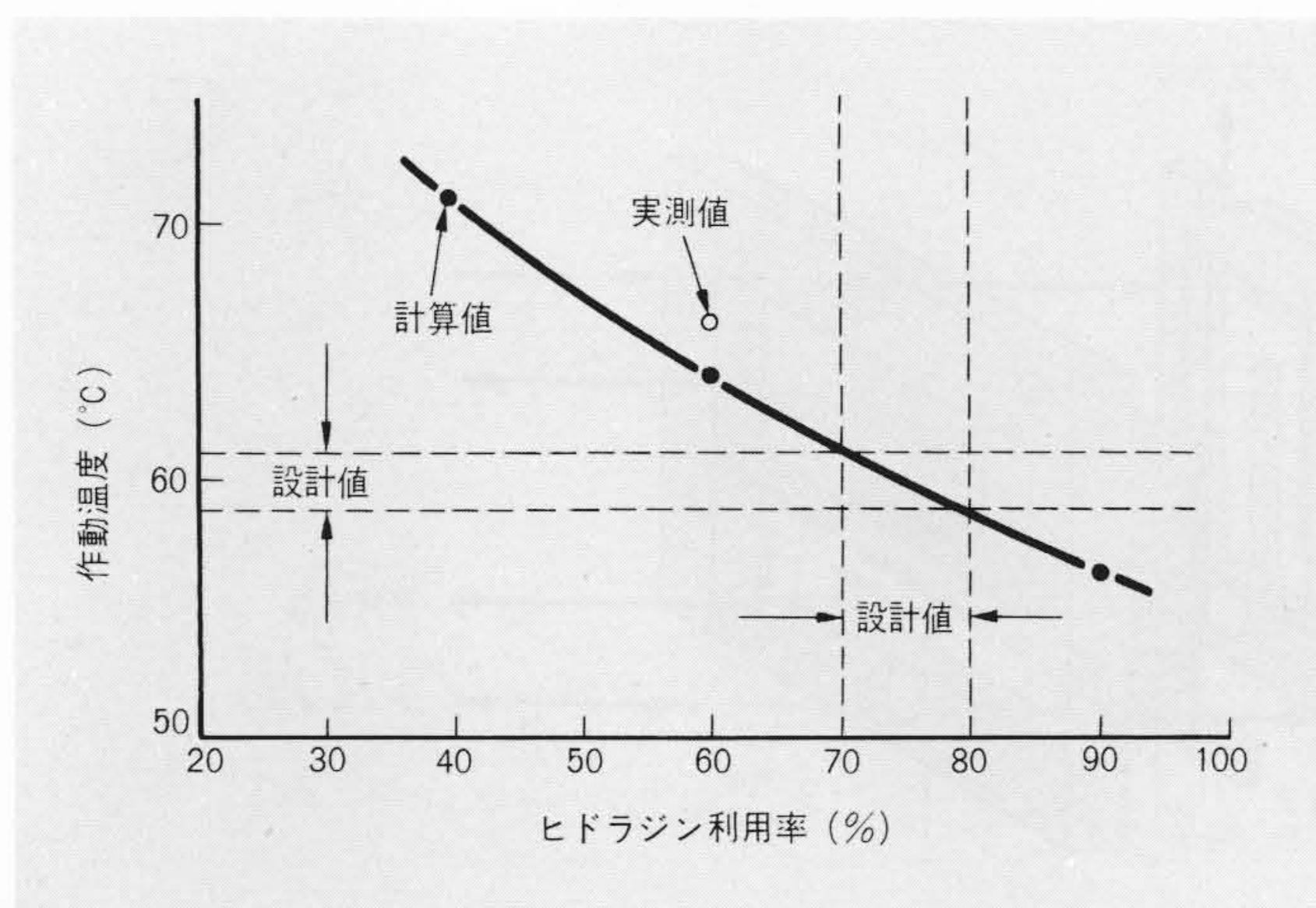


図6 ヒドラジン利用率と作動温度の関係 ヒドラジン利用率が高いほど、作動温度は低くてもよい。

Fig. 6 Relations between Hydrazine Efficiency and Running Temperature

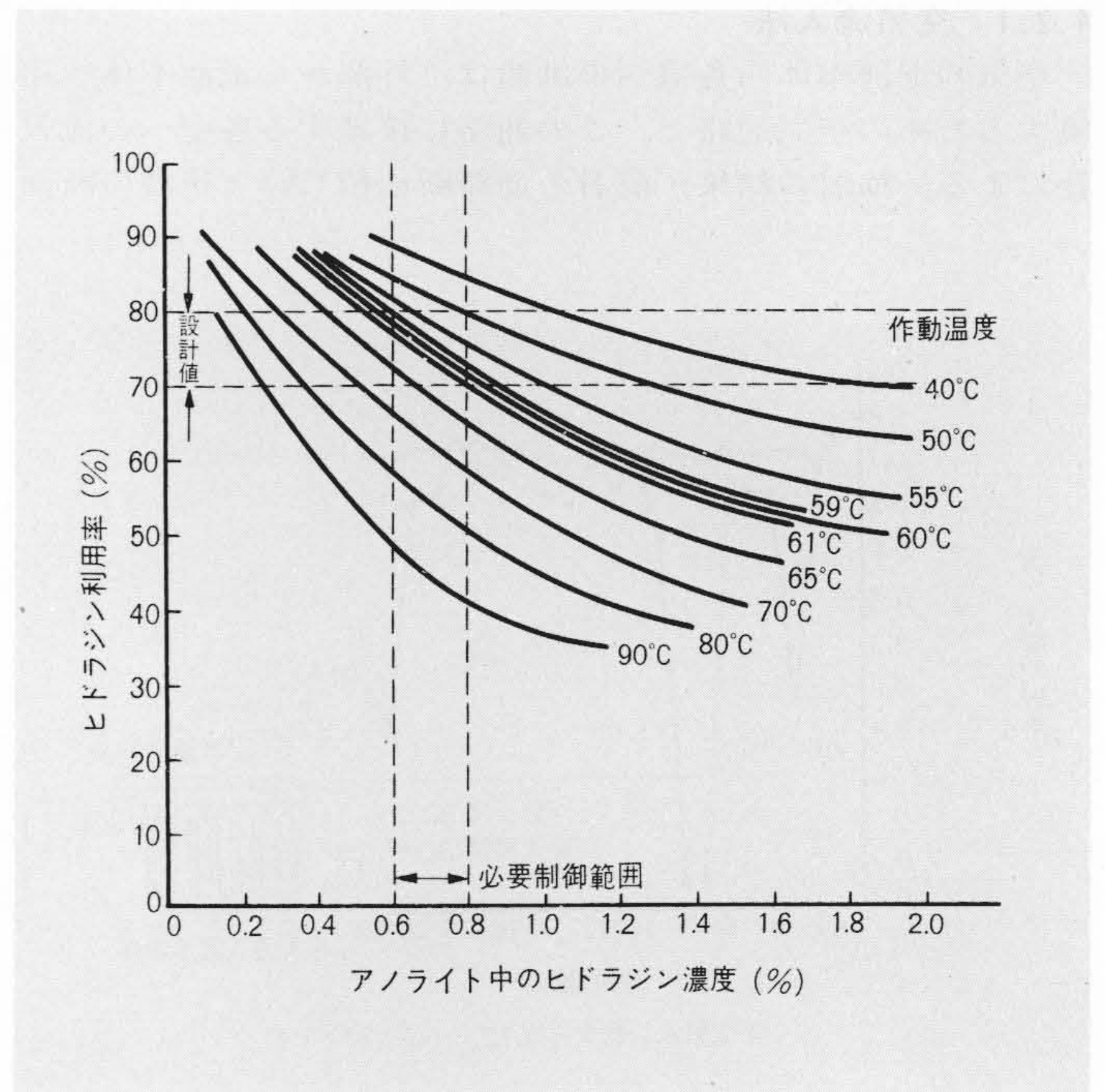


図7 ヒドラジン濃度とヒドラジン利用率の関係 ヒドラジン濃度と温度がともに低いほど、ヒドラジン利用率は増大する。

Fig. 7 Relations between Hydrazine Content and Hydrazine Efficiency

ジンセンサに流す電流はON-OFFのパルス電流とし、ON状態のみヒドラジン濃度を電圧信号として検知した。この信号をシュミット回路に入れ、ヒドラジン濃度制御範囲が0.2%となるようにヒステリシスの電圧幅を設定し、回路の出力を増幅してヒドラジン供給バルブを作動させた。この一例は図9に示すとおりである。ヒドラジン濃度を0.6~0.8%に維持するには電流130mAで10秒ごとのパルス電流を流すことにより可能となった。

4.4 燃料電池からの排出物

電池本体内の反応が理想的であれば、(3)式で示されるが、そのためにはヒドラジン極で(2)式または(5)、(6)式の反応が起きるはずである。しかし、実際には(6)式が完全に進まなかつ

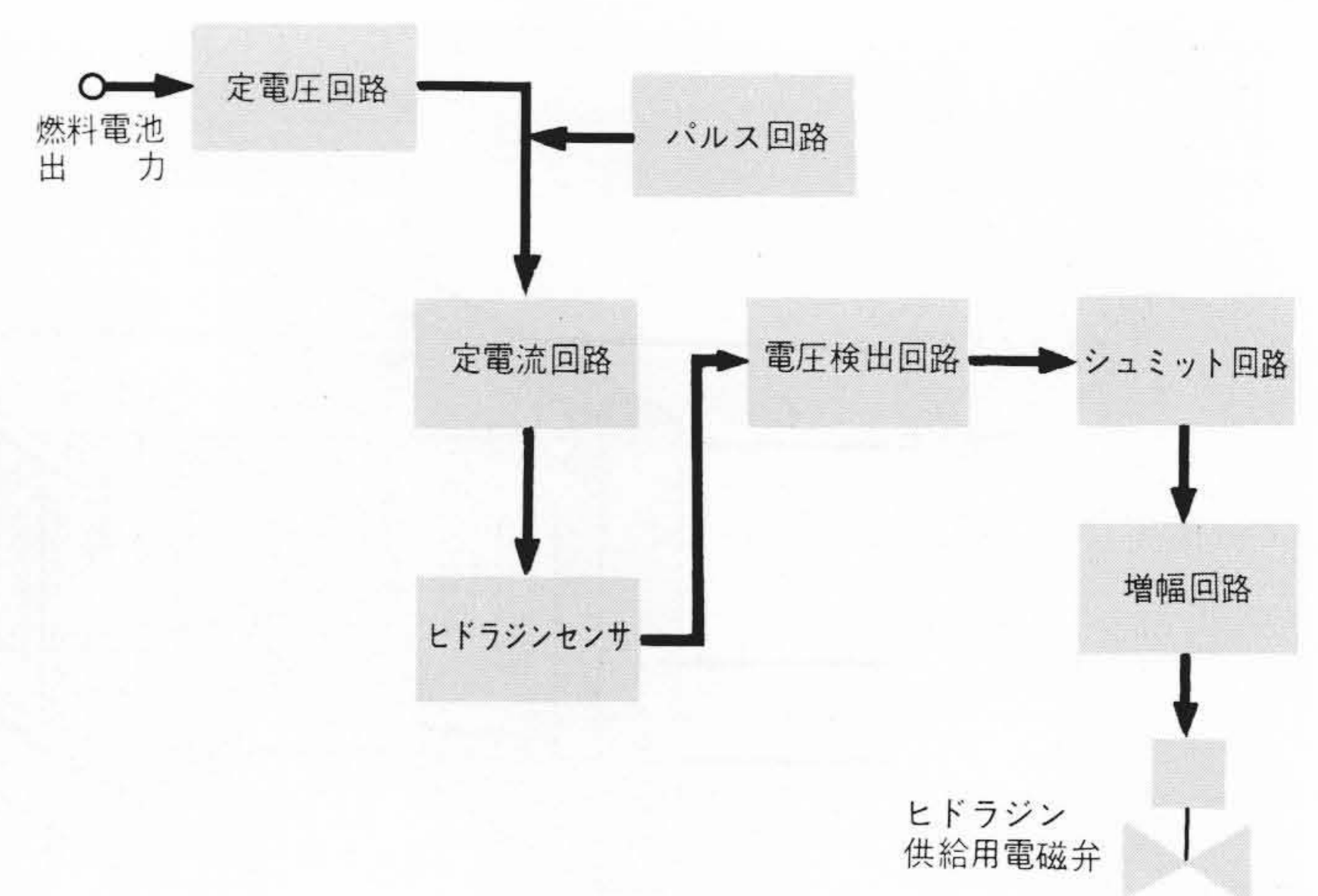
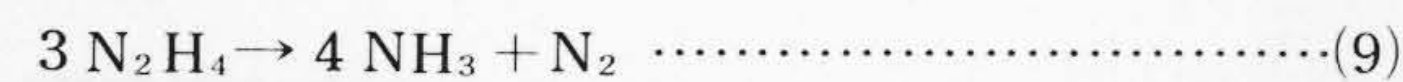
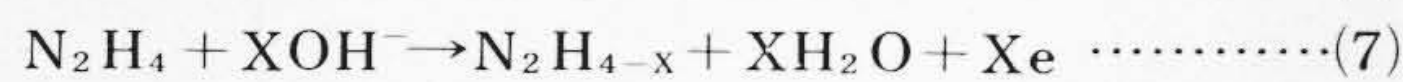
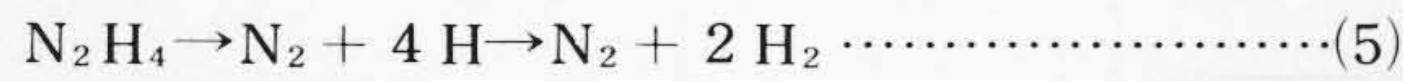


図8 ヒドラジン濃度制御回路ブロックダイアグラム 燃料電池出力をパルスにしてヒドラジンセンサに入れ、その電圧を検出して、シュミット回路を経て増幅し、電磁弁を作動させる。

Fig. 8 Block Diagrams of Hydrazine Content Control

たり、(7)~(9)式の反応が生じたりして、窒素水素化合物が生じ、外部へ排出される可能性もある。



これらを定量的に知るために、すでに検討してきた燃料電池の作動条件より過酷な条件で電池を運転し、電池本体のガス排出孔からのガス組成を測定した。その結果は表3に示すとおりである。タンクと電解液室からの排出ガスは、ネスラー試薬と反応したためアンモニア、ヒドラジンの存在が確認できたが、定量分析は不可能であった。なお臭気はほとんどない。

このように電池からの排出物には有害物質がほとんど含まれず外部へはほぼ水と窒素だけが排出される。またアノライトは量に増減がないので外部に流出することがなく、完全なクローズドサイクルとなる。

5 製作した燃料電池の概要

以上の検討結果をもとにして、フィールドテスト用燃料電池を製作した。その系統は図10に、全体写真は図11に示すとおりである。

電池本体は22個の単電池を積層したブロック2個から成り、各ブロック間は電氣的に直列接続してある。

空気はポンプで電池本体に強制送風され、これにより生成水を水蒸気の形で系外へ排出する。ヒドラジンは、アノライトを循環させることにより電池本体へ供給される。アノライトはタンクに貯蔵してあり、ポンプで電池本体に送り込まれた後、再びタンクへ戻る。電池本体でヒドラジンが消費されると、ヒドラジン濃度が低下し、設定範囲の下限に達するとヒドラジンセンサによりバルブが作働してヒドラジンが供給される。電池本体の温度はアノライト循環系の冷却により調節される。

出力電圧は自動電圧調整器で $24 \pm 1\text{V}$ 、 $12 \pm 1\text{V}$ に保たれ、燃料電池故障時には電源切換器により予備電源に移すことができるようになっている。燃料電池始動時のポンプや制御回路類の電源は、補助電池でまかなわれ、約20分後にこれらの

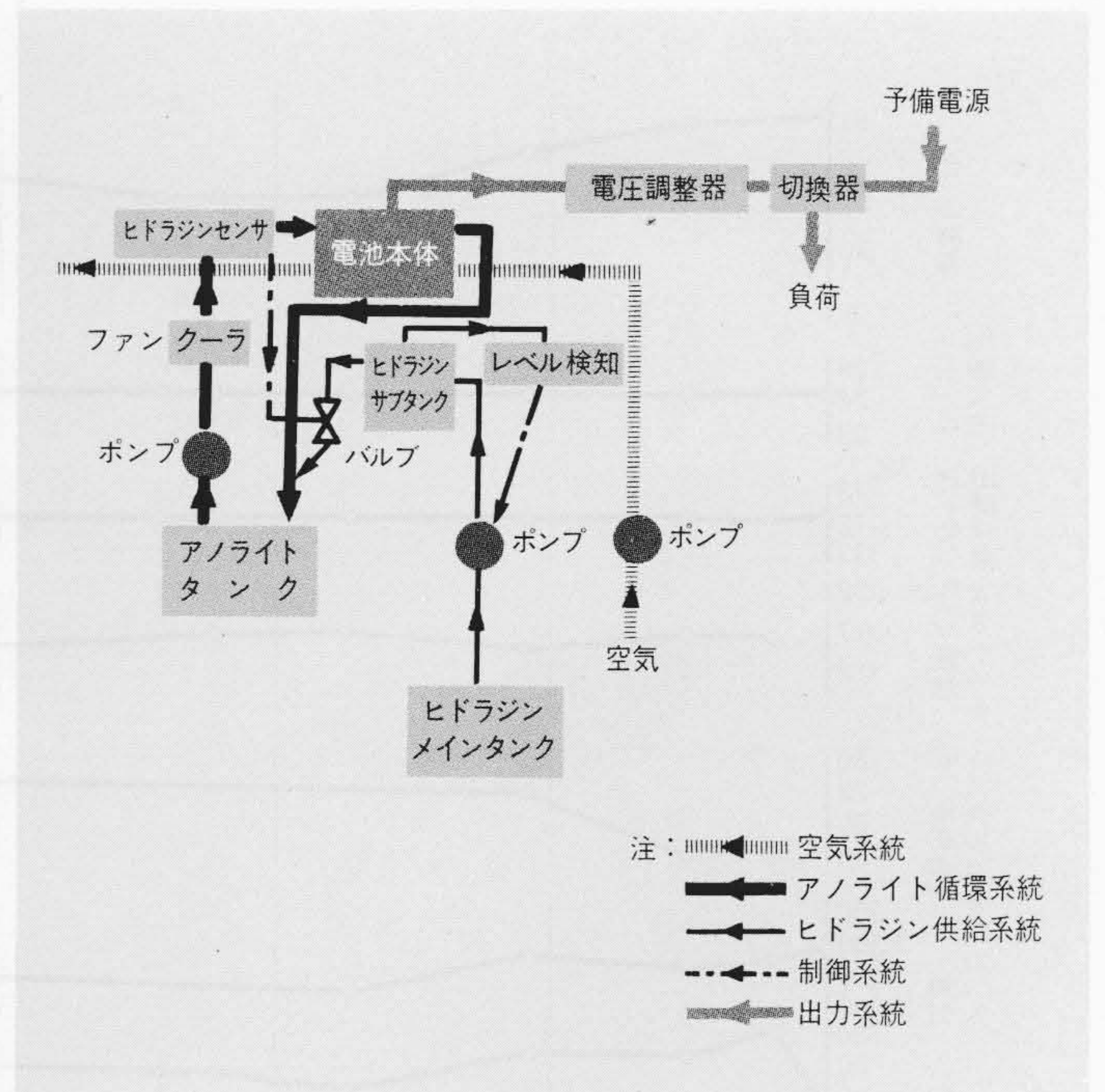


図10 ヒドラジン-空気燃料電池の系統 電池本体を作動するために必要な系統を合わせて模式化したものである。すべての系統が有機的に連動することが必要である。

Fig. 10 Flow Diagrams of Hydrazine-Air Fuel Cells

表3 排出ガスの組成 ヒドラジンやアンモニアが蒸気となって微量排出されるが、臭気は感じられない程度である。

Table 3 Contents of Exhaust Gases

組 成	H ₂ *	N ₂ *	空気 *	NH ₃ **
ガス採取場所	(%)	(%)	(%)	N ₂ H ₄
アノライトタンクガス排出孔	22.4	77.6	0	微量
アノライト室ガス排出孔	0.007	2.4	97.6	0
電 解 液 室 ガ ス 排 出 孔	55.9	44.1	0	微量

注：* H₂, N₂, 空気は、ガスクロマトグラフの分析結果

** NH₃, N₂H₄の定性分析は、ネスラー試薬

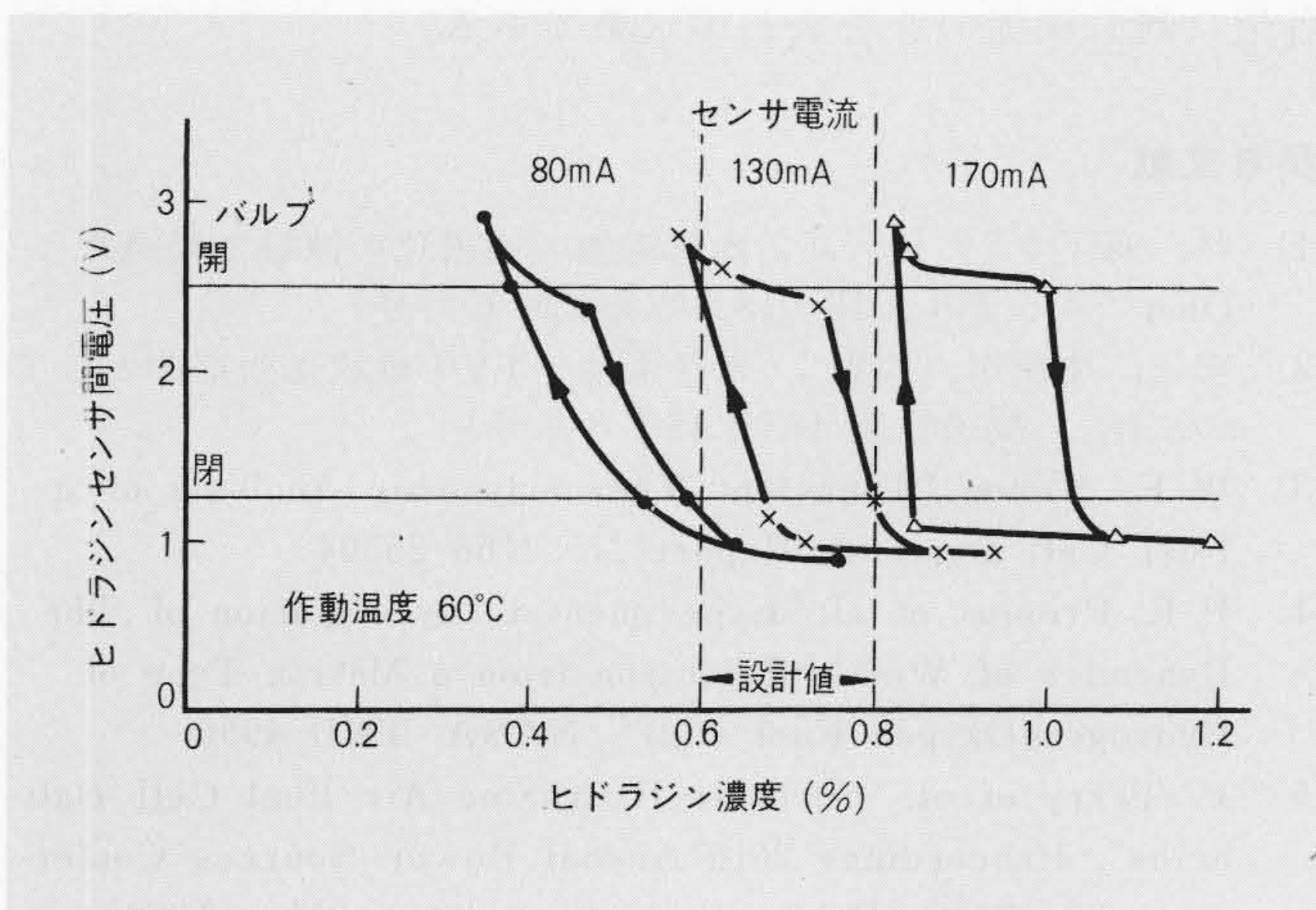


図9 ヒドラジン濃度とヒドラジンセンサ間電圧の関係 ヒドラジンセンサに流す電流が低いほどヒドラジン濃度の低い範囲に制御される。

Fig. 9 Relations between Hydrazine Content and Hydrazine Sensor Voltage

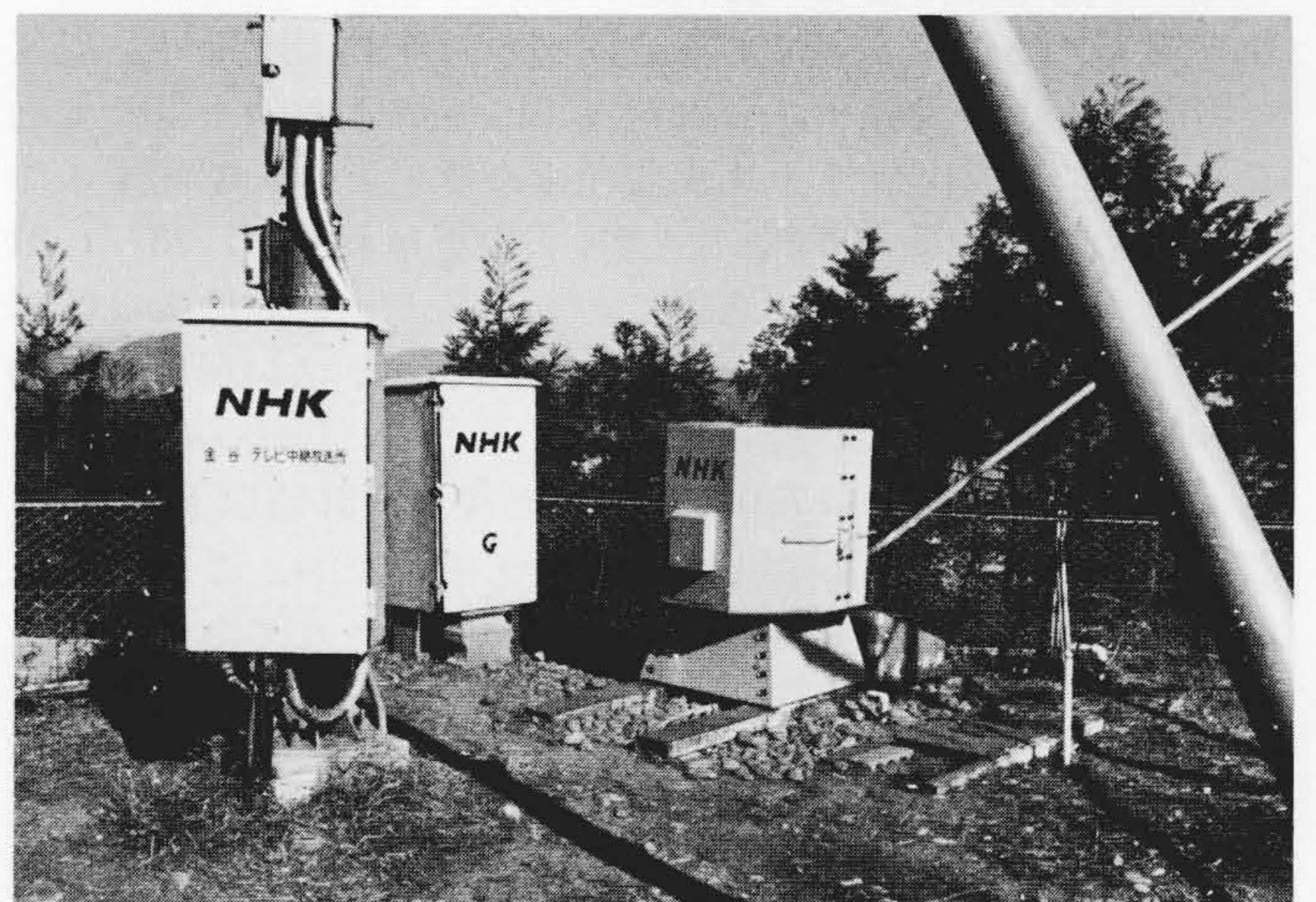


図11 NHK金谷テレビ中継放送所でのヒドラジン-空気燃料電池 写真右の装置がヒドラジン-空気燃料電池である。

Fig. 11 Photograph of Hydrazine-Air Fuel Cells at Kanaya T.V. Station

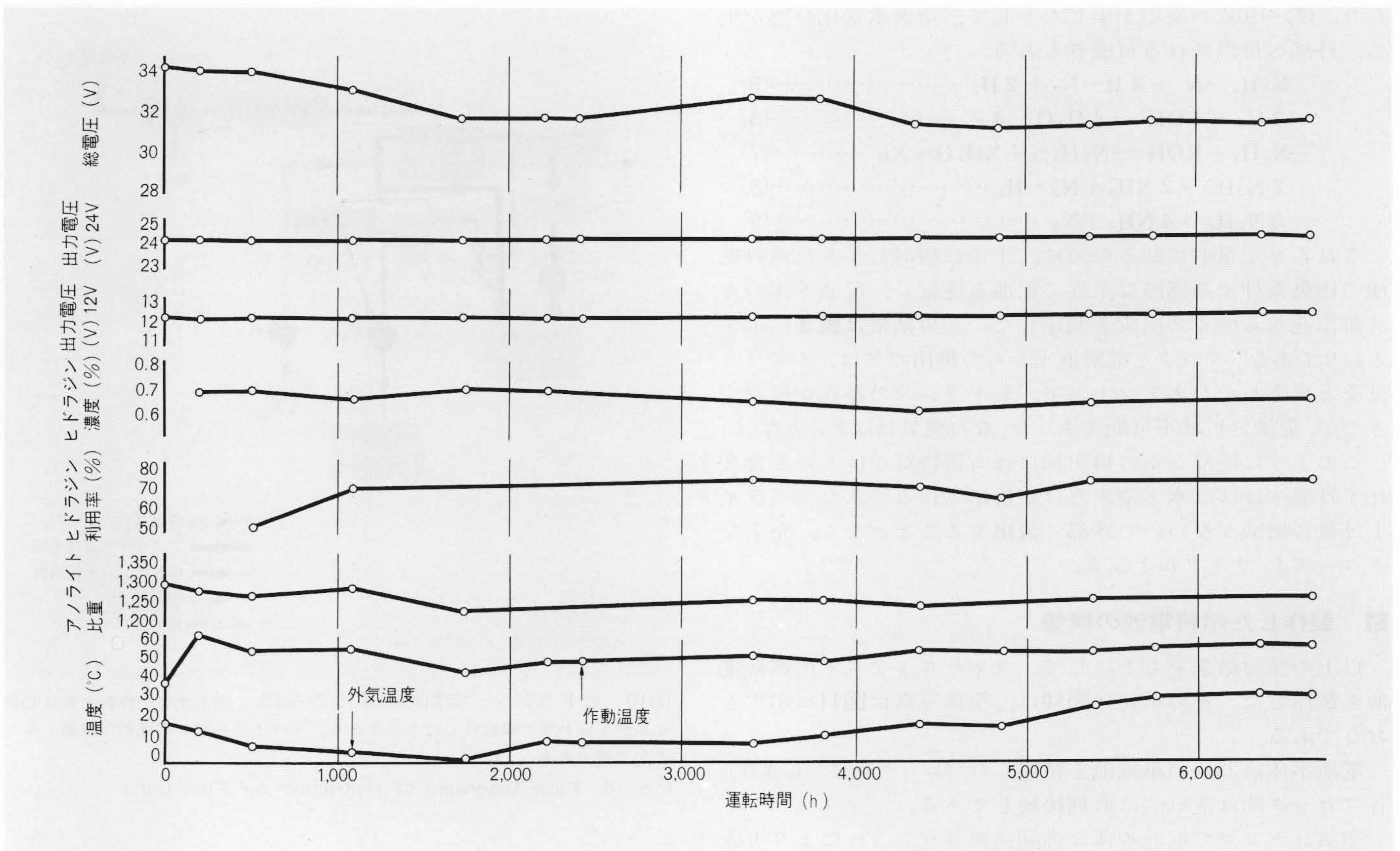


図12 金谷テレビ中継放送所におけるフィールドテスト結果 6,500時間強の連続運転結果を示すものである。

Fig. 12 Results of Field Test at Kanaya T.V. Station

電源は燃料電池に切り換えられ、補助電池は燃料電池運転時に自動的に充電される。このように構成されている燃料電池を収容箱とヒドラジンメインタンクに2大別して、前者に電池本体、循環系統および制御系統を収納した。

6 フィールドテストの結果

NHK・金谷テレビ中継所におけるフィールドテスト結果の一例は図12に示すとおりである。同図は放送機に50.4Wの出力で約7,000時間連続して供給したときの測定結果であり、電池本体総電圧と温度は連続的に記録したものから点検時の値を選んで示したものである。同図から作動温度は外気温の影響をあまり受けず、したがって、生成水の除去量の変動しないためにアノライト比重変化も小さい。作動期間中の作動温度はおもに55~66°C、アノライト比重はおもに1.25~1.31であり、生成水除去量は適切である。ヒドラジン濃度は0.65~0.75%という狭い範囲に制御でき、ヒドラジン利用率は70~80%という高い値が得られた。

電池本体の総電圧は7,000時間経過後も設計値以上であり、さらに運転を継続することが可能である。なお、この燃料電池は10,000時間以上発電できることが確認されている。

7 結 言

中継所用電源としての燃料電池を長期間無人運転するため、電極、電池本体、生成水の除去、排出物などに関して慎重に検討した結果、仕様値を十分に満足し、環境を汚染しない燃料電池を製作することができた。また、これを用いてNHKによってなされたフィールドテストは昭和47年3月で無事2年を経過し、今後の改良、開発にきわめて有益なデータを

得ることができた。

今後に残されたおもな改良点としては、本燃料電池は据置形のため大形化されているが、燃料電池の需要面として、放送局用、通信機用、宇宙観測用、海洋開発用など移動用電源としての必要性が考えられるため、小形化を検討すること、また連続運転時の場合のみにかぎらず、非常用電源として、短時間で必要負荷が取り出せるよう燃料電池始動特性を改良することなどがあげられる。

最後に、本開発研究を推進するにあたり、ご指導とご協力いただいたNHK技術本部および同浜松放送局技術部の関係各位に対し深謝の意を表わす次第である。

参考文献

- (1) 林、森下：「ヒドラジン燃料電池・実用化の波紋と経済性」、Ohmジャーナル、16~18、(昭和45年6月号)
- (2) 森下、中戸川、熊野：「燃料電池・TV中継放送所電源としての試作」、放送技術(昭和45年8月号)
- (3) W. E. Simon, "Transient Thermodynamic Analysis of a Fuel Cell System", Report No. N68-25304
- (4) P. R. Propius et al, "Experimental Investigation of The Dynamics of Water Rejection from a Matrix Type of Hydrogen-Oxygen Fuel Cell", NASA TND-4956
- (5) P. Terry et al, "Portable Hydrazine-Air Fuel Cell Batteries", Proceedings 20th Annual Power Sources Conference, 39, PSC, Publications Committee, (May, 1966)
- (6) R. E. Salathe et al, "Fuel Feed Techniques for Hydrazine-Air Fuel Cell Systems", Proceedings 22th Annual Power Sources Conference, 6, PSC, Publications Committee, (May, 1968)