

直接メタノール燃料電池用SAWメタノールセンサの開発

Development of SAW methanol sensor for direct methanol fuel cells

叶 浩 司 Koji Kano	小 貝 崇 Takashi Kogai	吉 村 直 之 Naoyuki Yoshimura
飯 島 修 Osamu Iijima	森 敏 正 Toshimasa Mori	谷津田 博 美 Hiromi Yatsuda

要 旨

当社は、SAWデバイスの通信分野以外への応用としてSAWセンサの開発に取り組んでいる。その一つであるSAW溶液センサは、表面弾性波の性質を利用して溶液の様々な物理量を測定するデバイスである。SAW溶液センサは、その量産性の良さから、幅広い分野で活用が期待されている。応用例として、当社は、可搬型電源として注目されるDMFCの燃料濃度管理用のSAWメタノールセンサを開発した。開発したセンサは、シンプルな構成ながら、他方式センサと同等の測定性能を示した。その評価の中で、それまで認識されなかった、SAWセンサの試料の特性変化への優れた追従性が明らかになった。本稿では、SAWメタノール濃度センサの概要と評価結果を紹介する。

Abstract

JRC has been developing SAW sensor devices as a SAW application to non-communication field during the past few years. SAW liquid sensor, a sort of the developments, is an electronic device that can detect wide variety of physical quantity of liquids by use of surface acoustic wave properties. SAW liquid sensor is one of the most promising devices in the wide range of sensing applications by reason of its excellent productivity. As an application of SAW liquid sensor, JRC has developed a SAW methanol concentration sensor for DMFC, which is an attractive device as mobile power sources. Although the developed sensor has simplified structures, the sensor shows equal measurement performances with its competitive devices. Also, excellent responses of the developed sensor to characteristics change of specimen liquids, which was unknown before that, have been discovered during the evaluations. This report describes general descriptions of SAW methanol concentration sensor and evaluation results.

1. まえがき

燃料電池は、燃料の化学反応によって電力を取り出す自己完結型の電源であり、スマートフォンをはじめとするモバイル機器の充電や、非常用電源供給手段として注目されている。また、燃料電池は燃料さえ補給し続ければ、永続的に発電できるという特徴を持つ。DMFCは、燃料電池の一種で、メタノール水溶液を燃料として発電する。DMFCは、エネルギー保存効率の良さや、システム構成のシンプルさから、有力な可搬型・非常用電源として開発されている。DMFCは、発電効率を維持するため、メタノール燃料濃度の厳密な管理を要求する。一説には、 $\pm 1\text{wt}\%$ 以下のオーダーで濃度制御が必要とされ、DMFCの精密な動作管理には、メタノール濃度センサが欠かせない。また、DMFCの普及には、システムを安価に構成する必要がある、リーズナブルなセンサであることが求められる。とはいえ、高温のメタノール水溶液中で長時間利用されるため、極めて高い信頼性が要求される。これらの要求を満足するメタノール濃度センサは少ない。一つの回答として、量産性や信頼性に優れたSAWの技術で構成されたSAWメタノールセンサに注目が集まっている。SAWデバイスは、携帯電話等の通信機器に長く採用され、量産性・信頼性に関する膨大

な技術的蓄積がある。当社は、SAW技術を通信分野以外への応用の一環で、溶液の物性を測定するセンサの研究を続けてきた。このセンサは、溶液の誘電率を測定できるため、濃度とともに誘電率が変化するメタノールの濃度測定に応用出来る。DMFC向けに試作したSAWセンサの概要と、特性評価について紹介する。

2. SAW溶液センサの動作原理

溶液の電気的性質（導電率・誘電率）を測定するSAW溶液センサの測定原理を紹介する。図1にSAW溶液センサの典型的な構成を示す。電気的性質を測定するSAW溶液センサは、二つの異なる構造の測定チャンネルで構成される。上側のチャンネルは、SAWが伝搬する伝搬路と呼ばれる部分が、金属薄膜で覆われた“SHORT（短絡）”と呼ばれるチャンネルで、測定する溶液とSAW基板は電気的に絶縁されている。このチャンネルでは、絶縁膜により、溶液の電気特性変化が表面波の伝搬特性に影響しない。一方、下側は、金属薄膜が存在しない“OPEN（解放）”と呼ばれるチャンネルで、SAW基板表面が測定溶液と直接接触する。そのため、溶液の電気的性質の変化がSAWの伝搬特性に影響を及ぼす。一方、溶液の粘度、密度などの力学的性質は、短絡・解放の

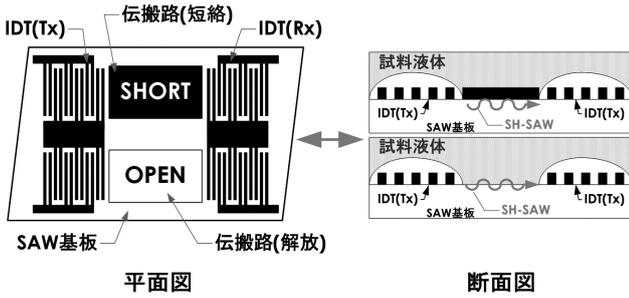


図1 典型的なSAW溶液センサデバイス
Fig.1 Typical SAW liquid sensor device

両方のチャンネルで同等に測定される。両チャンネルの特性差を応用して、解放チャンネルの測定データから短絡チャンネルのデータの差分を求めれば、溶液の電気的性質のみが得られる。溶液の電気的性質は、SAWの音速変化と振幅変化として測定される。式(1)(2)は、誘電率・導電率が、SAWの音速・振幅に与える効果として書かれている(ϵ' 、 σ' は、測定対象溶液の誘電率、導電率をそれぞれ示す)。式(3)(4)は、式(1)(2)を誘電率・導電率について解き直したもので、SAWの音速変化・振幅変化から、誘電率・導電率を求める形で書かれている。式(3)(4)を利用して、SAWデバイスの音速変化・振幅変化の測定値から溶液の電気的性質を調べることが出来る。

$$\frac{\Delta V_1}{V} = -\frac{K_s^2 (\sigma' / \omega)^2 + \epsilon_0 (\epsilon'_{rl} - \epsilon_r) (\epsilon'_{rl} \epsilon_0 + \epsilon_p^T)}{2 (\sigma' / \omega)^2 + (\epsilon'_{rl} \epsilon_0 + \epsilon_p^T)^2} \quad (1)$$

$$\frac{\Delta \alpha_1}{k} = \frac{K_s^2 (\sigma' / \omega) (\epsilon_r \epsilon_0 + \epsilon_p^T)}{2 (\sigma' / \omega)^2 + (\epsilon'_{rl} \epsilon_0 + \epsilon_p^T)^2} \quad (2)$$

$$\epsilon'_{rl} = \left(\frac{K_s^2}{2} \cdot \left(\frac{K_s^2}{2} + \frac{\Delta V}{V} \right) \cdot (\epsilon_0 \cdot \epsilon_{rc} + \epsilon_p^T) \right) \cdot \frac{1}{\left(\frac{K_s^2}{2} + \frac{\Delta V}{V} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha}{k} \right)^2} - \epsilon_p^T \quad (3)$$

$$\sigma' = \frac{K_s^2 \cdot \left(\frac{\Delta \alpha}{k} \right) \cdot (\epsilon_0 \cdot \epsilon_{rc} + \epsilon_p^T)}{\left(\frac{K_s^2}{2} + \frac{\Delta V}{V} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha}{k} \right)^2} \cdot \omega \quad (4)$$

3. SAWメタノールセンサの構成

SAW溶液センサは、送・受信部とセンサデバイスの3つの要素で構成されている。無線通信に倣うならば、制御回路は送信機(Tx)と受信機(Rx)に、SAWセンサデバイスは無線伝送路に相当する。開発したSAWメタノールセンサのブロック図を図2に示す。

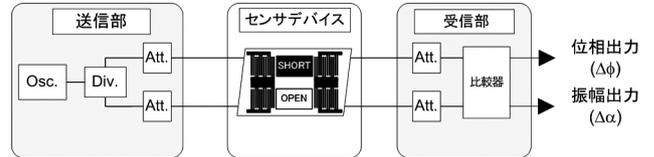


図2 SAWメタノールセンサのブロック図
Fig.2 Block diagram of SAW methanol sensor

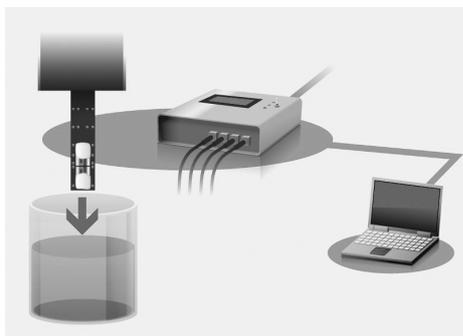
3.1 測定の流れ

送信回路からSAWセンサデバイス上の2つのチャンネルに向けてRF信号が送られる。RF信号は入力側のIDTでSH-SAWを励振する。発生したSH-SAWは、伝搬路上を受信側IDTに向けて進行する。伝搬路は、測定対象の溶液と接触する構造になっており、SH-SAWは式(1)(2)の関係に従って、溶液の電気的性質の影響を受けてその音速と振幅が変化する。測定結果は、SH-SAWの位相変化、振幅変化の両方またはいずれか一方として記録される。また、2節で述べたように、伝搬路の構造で受ける影響も異なる。その後、溶液の性質で変調を受けたSH-SAWは、受信側IDTで再びRF信号に変換され、受信回路に入る。受信回路は、2つのRF信号の位相と振幅を比較し、結果をDC電圧として出力する機能を持つ。最終的には、DC電圧として溶液の性質を知ることができる。

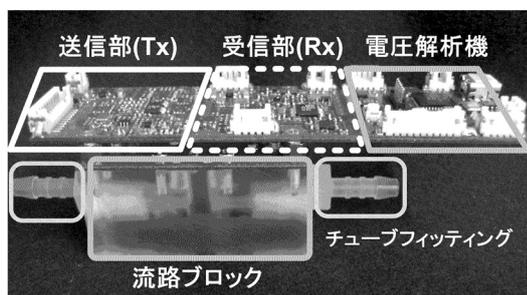
3.2 SAWメタノールセンサの形状

SAWセンサデバイスには、それぞれの用途に適した様々な形状が考えられる。当社では、ビーカー等の容器に入った試料に直接浸漬し易いディップ型センサと、循環流路への設置に適したフロー型のセンサデバイスを試作した。外観を図3に示す。ディップ型センサは、実験室で多種の試料を次々に測定するのに適する柔軟性をもつ反面、特定の試料を長時間連続して測定する用途には難がある。ディップ型は、センシング部がスティックの形状をしており、設置位置や封止方法が限定されてしまうためである。また、ディップ型は静止した試料の測定しか想定しておらず、伝搬路に気泡が付着し易い。気泡の誘電率は、おおよそ1であるが、これは測定対象の溶液の誘電率と比較すると、極めて小さい。例えば、室温における純水の比誘電率は、おおよそ80である。もし、純水を測定するSAWセンサの伝搬路上に気泡が付着すると、測定される誘電率は、空気と純水の誘電率の平均値を測定することになり、測定結果に深刻な誤差を生じる。一方、フロー型センサの構造は、ディップ型の問題点の解消を念頭に考案された。設置しやすさとして、試料溶液の入出力は取り替えることのできるチューブフィッティングを採用し、様々な流路系に組み込めるようにしてある。封止性は、Oリング

を利用することで確保した。気泡への対策は、流路に取り付けてあるため、伝搬路表面に触れる溶液が常に置換されて気泡が付着しづらい。仮に、気泡が付着した場合でも、溶液のフローによって除去され易い。



ディップ型



フロー型

図3 試作したSAW溶液センサ

Fig.3 Appearance of developed SAW liquid sensors

4. メタノール測定性能

理想的なメタノール水溶液の濃度と、その比誘電率の間には図4に示すような相関がある。SAW溶液センサを用いて比誘電率を測定すれば、メタノール水溶液の濃度を特定することができる。

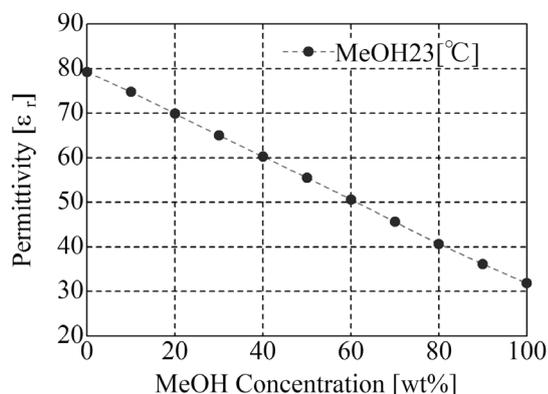


図4 メタノール水溶液濃度と比誘電率の相関

Fig.4 Correlation between methanol concentration and its permittivity

4.1 メタノール濃度測定

図5に示す測定系にSAW溶液センサを取り付けて、メタノール濃度を測定する実験をした。初期状態では、純水(メタノール濃度0wt%)を循環させておき、純メタノールを適量加えながら所定の濃度に次々に変化させた(1, 2, 3, 5, 10wt%)。その時のSAW溶液センサで測定される位相変化量を記録した。メタノール測定終了後、配管内を純水に置換して再現性を確認した。結果を図6に示す。各濃度を約1時間ずつ、計6時間にわたる長時間測定にも関わらず、出力する濃度は極めて安定している。また、濃度変化への線形性も良好で、ゼロ濃度の再現性もよい。濃度変化時にスパイク状の波形が観測されているが、これは、センサの動作に異常がある訳ではなく、次節で述べる理由で流路系の濃度が過渡的に振動する現象を正確に測定しているものである。

4.2 SAW溶液センサの応答性

SAW溶液センサの応答性を紹介する。図7は、流路系を循環する純水に純メタノールを注入した後、系の中のメタノール濃度分布の経時変化を模式的に示したものである。循環系内のメタノール濃度は、純メタノール注入直後から一定時間、配管の容積とポンプの単位時間あたり送液量に依存して上昇・下降を繰り返しながらある濃度に収束する。図8は、計算で求めた循環系内のメタノール濃度の経時変化予想と、実測したSAW溶液センサの位相出力とを比較したものである。メタノール注入直後の最初の周期は、濃度予想と測定値が良く一致している。2周期目以降は、計算値と測定値に乖離が生じるが、これは単純な計算モデルを利用したためである。このように、過渡的なメタノール濃度変化が生じた場合にも、SAWセンサは、迅速に応答することが分かる。試作したSAWメタノールセンサは、高速応答性を重視しておらず、1秒毎にデータ取得する設計であった。しかし、図8から分かるように、位相測定値にバラツキは存在せず、SAWの応答性には、十分余裕があると考えられる。回路のデータ取得速度の改善で、ミリ秒オーダーの溶液の物性測定の可能性があると考えられる。応答性の良さは、SAWセンサの大きな特徴といえる。

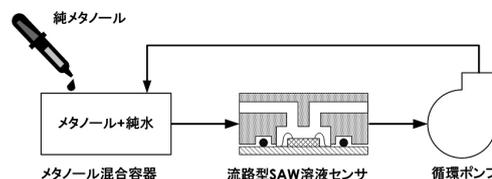


図5 メタノール濃度測定の実験系(フロー型)

Fig.5 Experimental setup for methanol measurement

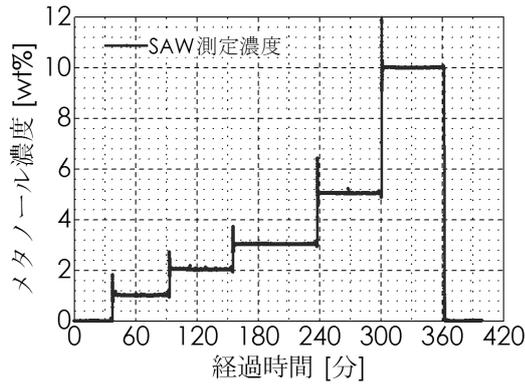


図6 メタノール濃度測定結果

Fig.6 Methanol concentration measurement result

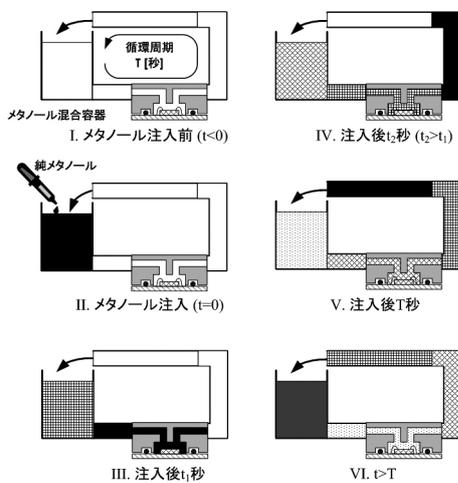
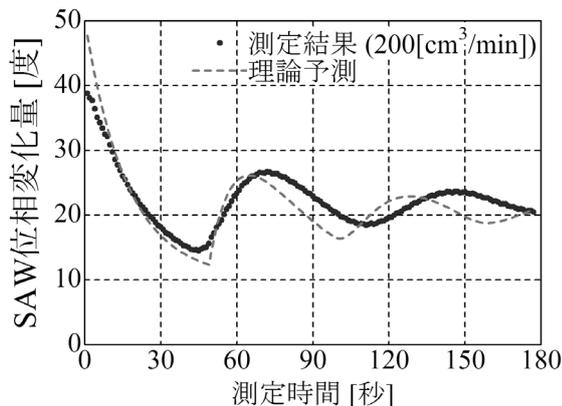


図7 測定系内部の濃度時間発展

Fig.7 Time evolution of methanol concentration in the experimental setup

図8 測定系のセンサに流入するメタノール濃度の
実測値と計算値の比較Fig.8 Comparison between measured and calculated
value of supplied methanol concentration into SAW
sensor

5. あとがき

SAWデバイスの通信分野以外への応用として開発した、DMFC燃料濃度管理用のSAWメタノール濃度センサについて紹介した。線型性をはじめとする基本的な測定能力についてはDMFCの要求を満足することが確認された。また、評価を進める中で、メタノール濃度の過渡的な変化にも、敏感に反応するような、優れた応答性をもつことが明らかになった。応答性のよさは、他方式に対するSAW方式センサの有力な訴求ポイントとなる可能性があり、SAWメタノールセンサ以外の新たなアプリケーションへの展開も期待されている。

謝辞

SAWメタノール濃度センサの開発に当たり、共同研究を通じて、静岡大学・近藤淳教授、ならびに、静岡大学ベンチャー企業SAW&SPR-Tech塩川祥子元静岡大学教授に多大なるご協力を頂きました。深く感謝いたします。

参考文献

- (1) H. Zhao, J. Shen, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, C.E. Gu, "Liquid methanol concentration sensors for direct methanol fuel cells", J. Power Sources vol. 159, pp. 626-636, (2006).
- (2) T. Kogai, H. Yatsuda, S. Shiokawa, "Degradation of liquid-phase shear horizontal surface acoustic wave sensor owing to lack of energy concentration of surface and a compensation method", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 47, pp. 4091-4095 (2008).
- (3) K. Kano, T. Kogai, N. Yoshimura, H. Yatsuda, J. Kondoh, S. Shiokawa, "SH-SAW Liquid Sensor for Methanol Concentration Sensing", Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 752-755 (2010).
- (4) K. Kano, T. Kogai, N. Yoshimura, H. Yatsuda, J. Kondoh, S. Shiokawa, "Measurement Characteristics of Flow-Type Shear-Horizontal Surface Acoustic Wave Sensor for Direct Methanol Fuel Cells", Jpn. J. Appl. Phys. 51, 07GC20-1-5 (2011)

用語一覧

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell (直接メタノール燃料電池)
IDT: Inter-Digital Transducer (すだれ状電極)
SAW: Surface Acoustic Wave (表面弾性波)
SH-SAW: Shear Horizontal SAW (横波型表面弾性波)
V: Velocity (表面弾性波速度)
a : Amplitude (表面弾性波振幅)
ω : Angular frequency (角周波数)
K_s^2 : Electromechanical Coupling Coefficient (電気機械結合係数)
ϵ : Permittivity (比誘電率)
σ : Conductivity (導電率)