

学位論文

粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システムのモデルに基づく
供給水素圧力の変動抑制法

平成29年3月

東京理科大学大学院
理工学研究科電気工学専攻
友田 圭祐

目次

第1章 序論	1
1.1 粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システム (STEPS) の概要	12
1.1.1 実験ベースで構築した従来の水素圧制御法	14
1.1.2 STEPS の始動運転時における水素圧制御法	16
1.1.3 STEPS の定常運転時における水素圧制御法の課題	20
1.1.4 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システムの負荷追従法に関する先行研究	21
1.2 本論文の目的と概要	22
第2章 粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システム	25
2.1 STEPS の構成と動作	25
2.1.1 水素生成速度促進のための使用触媒とコールドスタート法	34
2.1.2 水素圧制御法	38
2.2 STEPS の基本性能の評価と水素貯蔵密度の考察	40
2.2.1 STEPS の基本性能の評価	40
2.2.2 STEPS における水素の体積貯蔵密度の考察	49
2.3 STEPS を搭載した試作燃料電池車 (STEPS-FCV) の概要	53
2.4 第2章のまとめ	58
第3章 粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システムのモデル構築	59
3.1 水素生成速度の数値シミュレーションモデルの構築	59
3.1.1 反応場温度を関数とする反応速度式の導出	60
3.1.2 使用触媒の総表面積を関数とする反応速度式の導出	68
3.1.3 反応場温度と使用触媒の総表面積を関数とする提案水素生成速度モデル の構築と妥当性評価	74
3.2 水素圧制御法の数値シミュレーションモデルの構築	82
3.2.1 提案水素圧制御法モデルの構築	82

3.2.2	負荷・反応場温度が一定の場合における提案水素圧制御法モデルの妥当性評価	85
3.2.3	負荷・反応場温度が変動の場合における提案水素圧制御法モデルの妥当性評価	91
3.3	第3章のまとめ	94
第4章	パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の提案	95
4.1	パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の概要	95
4.2	パージ補償制御法を用いた水素圧制御法のシミュレーションによる有効性検証	98
4.3	パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の実験による有効性検証	108
4.4	第4章のまとめ	118
第5章	複合電力変換回路制御法を用いた水素圧制御法の提案	119
5.1	複合電力回路制御法（MPC制御法）を用いた水素圧制御法の概要	120
5.2	MPC制御法を適用したSTEPS-FCVのモデル構築	123
5.3	MPC制御法を用いた水素圧制御法の有効性検証	126
5.3.1	MPC制御法を用いた水素圧制御法の実験検証	126
5.3.2	MPC制御法を用いたSTEPS-FCVモデルの妥当性評価	127
5.3.3	MPC制御法を用いた水素圧制御法の実用走行を想定したシミュレーション検証	135
5.4	MPC制御法とパージ補償制御法を統合した水素圧制御法の実用走行を想定したシミュレーション検証	140
5.5	第5章のまとめ	142
第6章	結論	145
	謝辞	149
	参考文献	151
付録A章	コールドスタート法の使用法の検討	159
A.1	酸性促進剤により水素生成速度が加速される理由	159
A.2	コールドスタート法による燃料電池の起動時間の短縮法	161
A.3	高温域における酸性促進剤の反応促進率の検証および適切な使用温度範囲の決定	168

A.3.1	高温域におけるコールドスタート法の反応促進率の検証	168
A.3.2	コールドスタート法の適切な使用温度範囲の決定	174
A.3.3	付録 A のまとめ	178
付録 B 章	反応場の温度変化に依存する可変ゲインを用いた水素圧制御法の提案	179
B.1	温度依存の可変ゲインを用いた提案水素圧制御法	179
B.1.1	温度依存の可変ゲインを用いた提案水素圧制御法のゲイン設計法	180
B.1.2	シミュレーションによる温度に依存するゲインを用いた水素圧制御法の 有効性検討	182
B.1.3	実験による温度に依存するゲインを用いた水素圧制御法の有効性検討	187
B.2	付録 B のまとめ	193
論文目録		195
研究業績		197

目次

1.1	経済産業省「水素・燃料電池戦略ロードマップ」	1
1.2	NaBH ₄ のオンサイト水素利用技術に関する先行研究と本研究の立ち位置	8
1.3	各種水素貯蔵材料の水素の体積貯蔵密度の比較	9
1.4	各種水素貯蔵材料と比較したNaBH ₄ の体積水素密度および質量水素密度の比較	9
1.5	1gの水素化ホウ素ナトリウム	10
1.6	水の循環利用システムによる質量比2倍の水素生成	11
1.7	粉体NaBH ₄ を水素キャリアとした将来のインフラシステム	11
1.8	車載したSTEPSの外観	13
1.9	従来の水素圧制御法を適用した際のSTEPS-FCVの走行試験結果	15
1.10	各触媒と酸性促進剤を用いた際の反応特性の比較	18
1.11	コールドスタートを用いた水素圧制御法の一定負荷試験の結果	19
2.1	STEPSの構成図	27
2.2	STEPSの詳細構成図	28
2.3	燃料フィードユニットの外観	29
2.4	水素リアクタの外観	29
2.5	水素リアクタの内部構造の略図	30
2.6	ラネーニッケル触媒の外観	36
2.7	水素リアクタを用いた際の水素生成速度を評価する実験の構成図	44
2.8	水素リアクタを用いた際の水素生成速度と水素生成量，反応場の温度特性	44
2.9	STEPSを用いた際の水素圧力とFCの発電特性を評価する実験の機器構成図	45
2.10	水素リアクタと高圧水素タンクを水素供給源とした場合のFCの電圧-電流特性の比較	46
2.11	水素リアクタと高圧水素タンクを水素供給源とした場合のFCの電圧-電流特性の比較	46
2.12	STEPSにおける定常運転時の水素生成速度と総水素生成量，反応場の温度	47

2.13 STEPSにおける定常運転時のFCの発電電力と供給水素圧力	47
2.14 5 kgの気体水素を有する各種水素貯蔵システムの体積エネルギー密度の比較 . .	51
2.15 FCVの航続距離に対するSTEPSと70 MPa 高压タンクにおける水素の体積貯蔵 密度の比較	52
2.16 STEPS-FCVの外観	55
2.17 STEPS-FCVの車両構成	56
3.1 NaBH ₄ の加水分解反応の反応次数を求める実験の実験配置図	64
3.2 反応速度と反応場のNaBH ₄ 濃度の関係 @66.2°C	64
3.3 反応速度と反応場のNaBH ₄ 濃度の関係 @74.6°C	65
3.4 反応速度と反応場のNaBH ₄ 濃度の関係 @80.9°C	65
3.5 反応速度と反応場のNaBH ₄ 濃度の関係 @86.2°C	66
3.6 NaBH ₄ の水素生成反応におけるアレニウスプロット	67
3.7 触媒特性を比較する実験の実験配置図	70
3.8 触媒の総表面積と最大水素生成速度の関係	72
3.9 直径0.55 mmの触媒を使用している場合の水素生成反応の様子（触媒は黒い点）	73
3.10 直径4.05 mmの触媒を使用している場合の水素生成反応の様子（触媒は底に滞 留）	73
3.11 反応場温度と触媒の総表面積を関数とする提案水素生成速度モデルのブロック図	76
3.12 提案水素生成速度モデルの妥当性評価における燃料供給速度パターン	77
3.13 提案水素生成速度モデルの妥当性評価の実験における水素生成速度と総水素生成 量の比較（条件#1）	78
3.14 提案水素生成速度モデルの妥当性評価の実験における水素生成速度と総水素生成 量の比較（条件#2）	79
3.15 提案水素生成速度モデルの妥当性評価の実験における水素生成速度と総水素生成 量の比較（条件#3）	80
3.16 提案水素生成速度モデルの妥当性評価の実験における水素生成速度と総水素生成 量の比較（条件#4）	81
3.17 燃料電池の水素消費流量と出力電流の関係の実測値	84
3.18 提案水素圧制御法モデルのブロック図	84
3.19 負荷・反応場温度が一定の場合における提案水素圧制御法モデルの妥当性評価の 結果（条件(I)）	87

3.20	負荷・反応場温度が一定の場合における提案水素圧制御法モデルの妥当性評価の結果（条件（Ⅱ））	88
3.21	負荷・反応場温度が一定の場合における提案水素圧制御法モデルの妥当性評価の結果（条件（Ⅲ））	89
3.22	負荷・反応場温度が変動の場合における提案水素圧制御法モデルの妥当性評価の結果	93
4.1	パージ補償制御法を用いた水素圧制御法のブロック図	97
4.2	パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動のシミュレーション結果（FCの出力電力: 500 W）	101
4.3	パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動のシミュレーション結果（FCの出力電力: 1000 W）	102
4.4	パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動のシミュレーション結果（FCの出力電力: 2000 W）	103
4.5	パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動のシミュレーション結果（FCの出力電力: 3000 W）	104
4.6	パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動のシミュレーション結果（FCの出力電力: 4000 W）	105
4.7	各出力電力における最適補償タイミングのシミュレーション結果	106
4.8	各出力電力におけるパージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動幅のシミュレーション結果のプロット	107
4.9	パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動の実験結果（FCの出力電力: 511 W 近傍）	110
4.10	パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動の実験結果（FCの出力電力: 1130 W 近傍）	111
4.11	パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動の実験結果（FCの出力電力: 1995 W 近傍）	112
4.12	パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動の実験結果（FCの出力電力: 3400 W 近傍）	113
4.13	F パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動の実験結果（FCの出力電力: 3625 W 近傍）	114
4.14	各出力電力における最適補償タイミングのシミュレーション結果と実験結果の比較	115

4.15	各出力電力におけるパーズ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動幅の実験結果のプロット	116
4.16	パーズ補償制御法未適用時の圧力変動幅のシミュレーション結果と実験結果の比較	117
4.17	パーズ補償制御法適用時の圧力変動幅のシミュレーション結果と実験結果の比較	117
5.1	複合電力変換回路の構成図	122
5.2	複合電力変換回路の制御ブロック図	122
5.3	水素圧力推定モデルのブロック図	125
5.4	SINGLE（燃料電池のみを用いた電源構成）の概略図	129
5.5	走行実験に使用した学内の平坦路	130
5.6	MPC 制御法の有効性の検証実験に用いた指令トルクパターン	130
5.7	SINGLE における試験車の車速と水素リアクタの反応場温度の実験結果	131
5.8	SINGLE における MPC, FC の出力電力と供給水素圧力の実験結果	131
5.9	SINGLE における FC の出力電圧の FFT 解析	132
5.10	SINGLE における MPC, FC の出力電力と供給水素圧力のシミュレーション結果	132
5.11	HYBRID における試験車の車速と水素リアクタの反応場温度の実験結果	133
5.12	HYBRID における MPC, FC の出力電力と供給水素圧力の実験結果	133
5.13	HYBRID における FC の出力電圧の FFT 解析	134
5.14	HYBRID における MPC, FC の出力電力と供給水素圧力のシミュレーション結果	134
5.15	JC08 mode の車速を 1/5 とした評価車速パターン	138
5.16	SINGLE における FC の出力電力と FC への供給水素圧力の評価車速パターン下におけるシミュレーション結果	138
5.17	HYBRID における FC の出力電力と供給水素圧力の評価車速パターン下におけるシミュレーション結果	138
5.18	MPC 制御法とパーズ補償制御法を統合した水素圧制御法を適用した場合の評価車速パターン下における FC の出力電力と供給水素圧力のシミュレーション結果	141
A.1	従来加熱法によるシステム構成（従来加熱システム）	164
A.2	コールドスタート法によるシステム構成（コールドスタートシステム）	164
A.3	従来加熱システムにおける水素生成速度と水素生成量	165
A.4	コールドスタートシステムにおける水素生成速度と水素生成量	165
A.5	Horizon 社製の 100 W 燃料電池（H-100）の外観	166
A.6	コールドスタート法を用いた場合の 100 W 燃料電池の特性	167

A.7	70 °Cにおけるコールドスタート適用時と非適用時の水素生成速度の結果	170
A.8	75 °Cにおけるコールドスタート適用時と非適用時の水素生成速度の結果	171
A.9	85 °Cにおけるコールドスタート適用時と非適用時の水素生成速度の結果	171
A.10	90 °Cにおけるコールドスタート適用時と非適用時の水素生成速度の結果	172
A.11	95 °Cにおけるコールドスタート適用時と非適用時の水素生成速度の結果	172
A.12	各温度における目標水素生成速度に到達する時間	173
A.13	各温度におけるコールドスタート法による反応促進率の推移	173
A.14	コールドスタート法未適用時の水素流量と水素生成, 供給水素圧力 (条件 (A))	175
A.15	コールドスタート法適用時の水素流量と水素生成, 供給水素圧力 (条件 (B))	176
A.16	水素リアクタの反応場温度の時間推移	177
B.1	反応場の温度に依存した可変ゲインの傾向	181
B.2	95°C のゲイン適用時の水素圧力, FC の出力電力, 反応場温度の特性 @シミュレーション (I)	184
B.3	75°C のゲイン適用時の水素圧力, FC の出力電力, 反応場温度の特性 @シミュレーション (II)	185
B.4	温度に依存する可変ゲインを用いた水素圧制御法の有効性検証のための実験回路	189
B.5	95°C のゲイン適用時の水素圧力, FC の出力電力, 反応場温度の特性 @実験 (I)	190
B.6	75°C のゲイン適用時の水素圧力, FC の出力電力, 反応場温度の特性 @実験 (II)	191
B.7	水素タンクを用いた時の水素圧力, FC の出力電力の特性 (条件 (E))	192

表目次

1.1	代表的な水素輸送・貯蔵技術の特徴	7
1.2	一般的な水素化ホウ素化合物の性質	8
1.3	水素化ホウ素ナトリウムの諸元及び特徴	10
1.4	コールドスタート法の有効性を検証する実験の条件	18
2.1	試験装置の構成品リスト	31
2.2	STEPS で使用している燃料電池 (H-5000) の仕様	32
2.3	燃料電池の出力電力とパージ時間の関係	33
2.4	本研究で使用した Raney Ni 触媒の外径と組成比	36
2.5	クエン酸の諸元及び特徴	37
2.6	従来水素圧制御法における NaBH_4 溶液の投入量	39
2.7	コールドスタートを用いた水素圧制御法における燃料供給速度	39
2.8	STEPS における定常運転時の燃料消費量と水素生成量, FC の発電量, 水素生成効率, FC の発電効率	48
2.9	STEPS を構成する主要な機器の体積一覧	51
2.10	STEPS-FCV で使用している EDLC (BL-216) の仕様	57
2.11	STEPS-FCV 試作車で用いられている永久磁石埋込型同期モータ (IPMSM) の仕様	57
3.1	各金属触媒を用いた水素生成反応時における反応次数の報告	63
3.2	各温度における 1 次の反応速度定数	66
3.3	各触媒使用時の水素生成速度を比較する実験における触媒条件	71
3.4	反応場温度と触媒の総表面積を関数とする提案水素生成速度モデルの妥当性を評価する実験の条件	76
3.5	提案水素圧制御法モデルの妥当性評価における検証条件	86
3.6	提案水素圧制御法モデルの妥当性評価における振幅, 周期, 最大・最小圧力のシミュレーション値と実験値の比較	90

4.1	燃料電池の各出力電力におけるパーズ時間と排出水素量，補償燃料投入速度 . . .	97
4.2	パーズ補償制御法を用いた水素圧制御法の有効性を検証するシミュレーションと 実験の条件	100
4.3	各出力電力におけるパーズ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動幅のシミュ レーション結果	106
4.4	各出力電力における提案制御法適用時と未適用時における圧力変動幅の実験結果 の比較	115
5.1	駆動電力モデルのシミュレーションで用いる車両パラメータ	125
5.2	MPC 制御法の有効性検証に用いた実験およびシミュレーション条件	129
5.3	評価車速パターン下における MPC 制御法を用いた水素圧制御法の有効性を検証 するシミュレーションの条件	137
5.4	各水素圧制御法において供給水素圧力が FC の定格水素圧力範囲を逸脱した時間	139
5.5	MPC 制御法とパーズ補償制御を統合した水素圧制御法の評価車速パターン下 における有効性を検証するシミュレーションの条件	141
A.1	Horizon 社製の 100W 燃料電池の仕様 (H-100)	166
A.2	システムの起動から燃料電池の発電までの時間の比較	167
A.3	高温域の反応促進率の検証における実験条件	170
A.4	使用温度範囲の検討における実験条件	175
A.5	コールドスタート法の適用時と未適用時における各温度に到達した時間	177
B.1	反応場の温度に依存した可変ゲインの設定	181
B.2	反応場温度に依存した可変ゲインの有効性検証のためのシミュレーション条件 .	186
B.3	反応場温度に依存した可変ゲインの有効性検証の実験条件	189

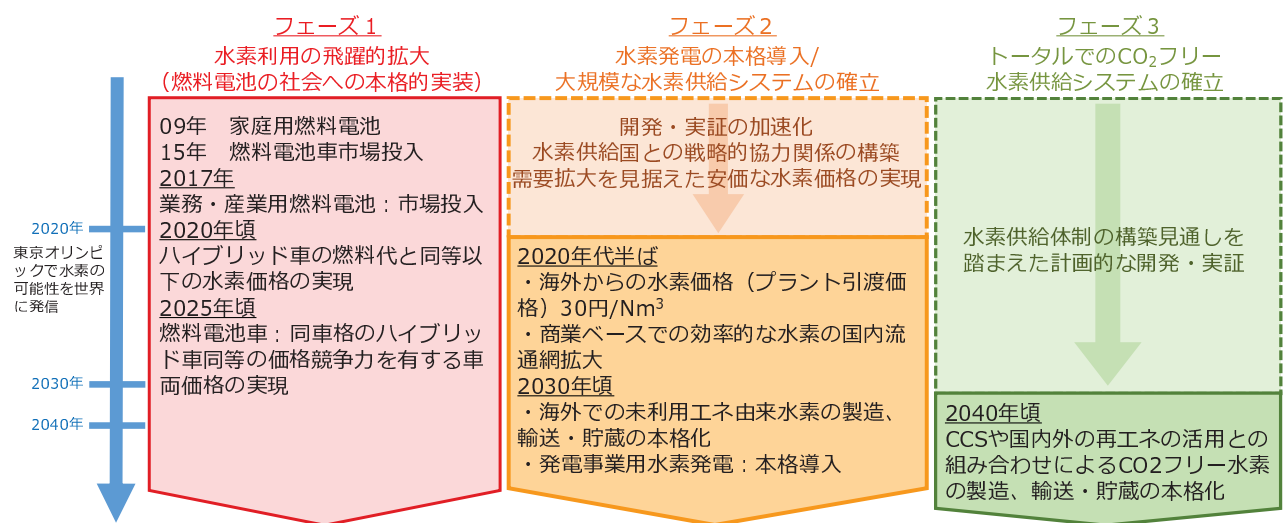
第1章 序論

本章では、粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池発電システムの実用化に向けた研究の背景と課題を示す。また、本論文の目的と概要について詳細を示す。

2014年4月に閣議決定された新たな「エネルギー基本計画」[1]において、水素が将来の二次エネルギーの中核として位置付けられた。図1.1に2014年6月に公表された「水素・燃料電池戦略ロードマップ～水素社会の実現に向けた取組の加速～」[2]の概要を示す。このロードマップでは水素の利用について、技術的課題の克服や経済性の確保に要する期間の長短に着目し、3つのフェーズに分けて取り組みを進めていくことが示されている。上記のように水素エネルギーの推進や燃料電池車（以下、FCV）の実用化は、日本の政策の一つとして位置づけられているといえる。

水素エネルギーは現在、エネファーム等の家庭用燃料電池システム、トヨタ自動車のMIRAIや本田技研工業のCRARITY FUEL CELLに代表されるFCVの利用が実用化段階である。以下より、水素利用技術として代表的なFCVの特徴及び現状の課題を示す。

FCVは、水素を燃料として車載し、水素と空気中の酸素により燃料電池（以下、FC）にて発電を行い、その電気を動力源として走行する車である。走行時に排出されるのは水だけである



出典：経済産業省

図 1.1: 経済産業省「水素・燃料電池戦略ロードマップ」[2]

第 1 章. 序論

ため、究極のエコカーとも呼ばれ、実際に走行する地域における自動車排気ガス低減と大気質改善に貢献すると考えられるほか、CO₂フリーな水素を燃料にして走行することで、トータルでCO₂ゼロエミッションな車両となる。実際のシステムは、出力 75~120 kW 程度程度の固体高分子形燃料電池 (PEFC)、高圧水素タンクのほかに、コントロールユニット、空気取り入れコンプレッサーなどが組み合わされており、ブレーキ時のエネルギー回生及び加速時のアシストなどの目的のために二次電池も併用したハイブリッドシステムが一般的である [3,4]。また、現在は水素の貯蔵法として、35 MPa または 70 MPa で水素を高圧水素タンクに充填し、そのタンクを 1~2 本車載する方式が一般的である。FCV の普及を拡大するためには車体価格の低下と、水素燃料を充填するための水素ステーション等のインフラ整備が重要である。車体価格を抑えるため、FC システム (FC、補機部品、水素貯蔵システムなど) の製造方法の改良や、量産効果等による大幅なコスト低減が必要である。また普及本格期においては、普通乗用車として消費者のニーズに合った車種を拡大することと、タクシーや商用車など業務用車両への展開、海外展開や認知度向上を通じて市場を拡大していくことが必要となる。現在 FCV の水素貯蔵の主流は高圧水素タンクであるが、この高圧水素タンクに水素を充填するための水素ステーションの建設に巨額投資 (一基あたり 4~5 億円) が必要とされている。したがって、需要が見込まれる都心部以外の地域では水素ステーションの設置の遅れが懸念される。こうした水素ステーション等のインフラ整備コストの低減、及び新たな水素貯蔵法の検討も FCV 普及にあたり重要な課題となっている。

以上、代表的な水素利用アプリケーションである FCV の特徴及び課題を述べた。以上に示したように、水素利用アプリケーションの需要増に伴い、水素の製造・輸送・貯蔵に関わる水素キャリアの重要性が高まっている。水素キャリアとして必要なのは、高いエネルギー密度と利用しやすさであるが、燃料として使用される水素は体積あたりのエネルギー密度が低いため、その輸送・貯蔵法が課題となっている。以下に、代表的な水素輸送方式である高圧ガス水素輸送や液化水素輸送、有機ハイドライド輸送、無機ハイドライド輸送について、特徴及び現状の課題を示す。また、表 1.1 に代表的な水素輸送・貯蔵法の特徴をまとめたものを示す。

高圧ガス水素

陸上で水素を輸送する場合、圧縮して輸送するのが一般的である。通常は水素を 19.6 MPa に加圧してシリンダーに充填し、それを束ねてカードルとして運搬する。水素ステーションに供給する場合、1 回の配送における水素供給量の増加と水素ステーションでの昇圧の負担減のために、輸送時の高圧化が求められており、45 MPa 級の水素トレーラーの実証が行われている [5]。圧縮にはエネルギーを要するものの、最終的には水素ステーションで 70 MPa 以上に昇

圧されるため、圧縮に用いたエネルギーは無駄にならないといえる。高圧ガス水素の課題として、他方式に比べ体積エネルギー密度が劣っているため、輸送時のさらなる高圧化等が求められる。また圧縮機や高圧貯蔵容器については、低コスト化に向けてさらなる技術開発が必要である。

液化水素

水素は $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ で液化し、体積は $1/800$ に減少する。この性質を用いた液化水素輸送も、大規模水素輸送では実績がある技術である。液化水素輸送には、可搬式超低温容器（ $145\sim 350\text{ L}$ ）・コンテナ（ $2\sim 46\text{ m}^3$ ）・ローリー（ 23 m^3 ）が使用されている。液化水素用容器には、円筒積層真空断熱方式が採用されている。これはいわゆる魔法瓶のように二重構造となっており、内槽を真空で取り囲むことで熱侵入を防ぎボイルオフガスという気化ガスの発生を最小限に抑制している。最新の容器のボイルオフ発生量は $1\text{ \%}/\text{日}$ 以下となっている。液化水素の輸送・貯蔵では、液化効率の向上（液化エネルギーの低減）とボイルオフガスの低減が課題である。液化に要するエネルギーは、従来は水素が有する熱量の $1/3$ 程度の 11.9 kWh/kg を必要としていたが、現在は 6 kWh/kg 程度への低減を目指した研究開発が行われている [6]。さらに、液化水素は $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ という極低温であり、液化する際のエネルギーは冷熱として保存されていると考えられることから、その冷熱の有効活用が重要である。またボイルオフ発生量を $0.1\text{ \%}/\text{日}$ 程度への低減を目指した研究開発が行われている [7]。

有機ハイドライド

有機ハイドライド輸送は、芳香族系有機化合物を水素キャリアとして用いるものである。常圧状態に比べて体積は $1/500$ 程度となり、また液体化するためケミカルタンカーやケミカルローリーを用いることができる。なお、水素付加（水素化）は発熱反応であり、水素脱離（脱水素化）は吸熱反応である。複数の系があるが、安全性や利便性などの点からメチルシクロヘキサン＝トルエン系の実用化が進められている。ともに汎用化学品であり、既存の社会インフラが利用可能である。メチルシクロヘキサン＝トルエン系を利用した輸送システムは、水素製造地においてトルエンを水素化してメチルシクロヘキサンとし輸送され、需要地でメチルシクロヘキサンを脱水素化しトルエンは水素製造地に戻される。将来的には、メチルシクロヘキサンを水素ステーションに直接輸送し、その場で脱水素を行って水素を得ることも考えられるが、そのためには脱水素装置の小型化や熱源の確保、法規制への対応が必要となる。また水素化設備や脱水素設備が必要で、一定の巨額な投資が必要となる。なお脱水素化反応は吸熱反応であるため、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度の熱源（排熱）の確保が必要である [8]。

無機ハイドライド

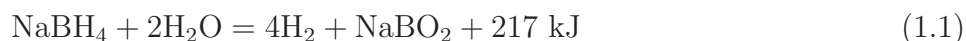
無機ハイドライド系の水素化物としては、アルカリ金属水素化物、アラナイト系水素化物、水素化ホウ素化合物に大きく分類される。以下に、各水素化物の特徴を述べる [9]。

まずは、アルカリ水素化物について示す。代表例としては CaH_2 , LiH , KH などがある。長所としては、約 10 wt% の高い水素貯蔵密度を持つが、短所として、これらのアルカリ水素化物は空気中の湿度で急速に酸化して自然発火する恐れがあり、一般ユーザーが用いる燃料としては危険が伴うことが挙げられる。また、合金の価格も比較的高く、\$150/kg-alloy 程度であることが、水素キャリアの応用にとって障害となる [9]。

次に、アラナイト系水素化物について示す。代表例としては NaAlH_4 , LiAlH_4 などがある。長所としては、水素貯蔵密度が 5–6 wt% で比較的高く、安価な水素化合物であることが挙げられる。しかし短所として、水素の吸蔵、放出が行われる平均温度が 150–200 °C で比較的高く、水素化反応速度が低く物理的な特性が良くないことが挙げられる。

最後に、水素化ホウ素化合物について示す。代表例としては、 LiBH_4 , KBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, NaBH_4 などが挙げられる。表 1.2 に、一般的な水素化ホウ素化合物の性質を比較したものを示す。長所としては、10.6 wt% 以上の高い水素貯蔵密度を持つことが挙げられる。また、脱水素反応においては、触媒を用いることで比較的小型システムにおいて可能であり、生成速度の調節も容易である。さらに、常温環境中では安定で、爆発・発火の危険性も低い。これらが、他の化学的水素化物にない大きな長所である。短所としては、水素化ホウ素化合物は合金の値段が少し高いことが挙げられる。

以上、代表的な水素輸送・貯蔵法の概要について述べた。本研究においては、発熱反応で水素を生成でき、他方式と比較して貯蔵密度が高い無機ハイドライドに着目し、その中でも水素化ホウ素化合物の一種である水素化ホウ素ナトリウム（英語名: Sodium Tetrahydroborate, 化学式: NaBH_4 ）を有効な水素貯蔵媒体として選定し、研究を進めている。 NaBH_4 の外観を図 1.5 に [10], 化学的特性を表 1.3 に示す [11]。 NaBH_4 は粉末状の白色固体結晶であり、通常は還元剤として無機または有機化学の分野で使用されることが多い。また、水素化ホウ素化物のうち最も安価である。 NaBH_4 は水への溶解性が高く、常温・常圧・触媒条件下において加水分解を施すことにより、水素生成反応を行うことができる。化学反応式を以下に示す [9, 11–26]。



水素生成反応を通じて CO や CO_2 などの成分は排出せず、FC への水素供給において水素の精製プロセスは不要である。副生成物であるメタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) は、通常の見扱

では特に危険性はない [27]。

図 1.2 に、 NaBH_4 のオンサイト水素利用技術に関する先行研究と本研究の立ち位置を示す。 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池発電システムの研究は、2000 年代において活発に行われてきた。その代表例の一つとして、ダイムラー・クライスラー社は NaBH_4 を水素燃料とした試作 FCV「ナトリウム」を発表しており、米国エネルギー省（DOE）の助成のもと実施されていた [16]。しかし、当時は NaBH_4 を苛性ソーダ（強アルカリ）に溶かしてタンクに積載する方式を採用していた。これにより、システムのエネルギー密度を大幅に低下させてしまうこと、危険な燃料であること、高価な触媒が必要であることが問題となった。その結果実用化には至らず、米国エネルギー省により“*No Go*”の判断が下され、開発は中止された経緯がある [20]。また、Medis 社は NaBH_4 を水素燃料とする小型発電機として、2005 年 4 月末に米 Washington D.C. で開催された Small Fuel Cells 2005 で実機を公開した [28]。セイコーインスツルメンツ社も同様のコンセプトで 2005 年 5 月に燃料電池シンポジウムにて発表している。しかし、これらの FC システムは小容量であり、連続運転ができない使い捨て型のものであった [28]。一方、本研究では NaBH_4 を「粉体燃料」として利用し、オンサイトで連続的かつ高速に水素を生成可能な燃料電池システム（以下、STEPS: Sodium TEtrahydroborate Power System）を開発することにより、 NaBH_4 が持つ高いエネルギー密度を活かした、大容量小型 FC システムの構築を目指している [10,11,29–53]。以下に、 NaBH_4 を粉体燃料とし利用することによる長所を 3 点示す。

高いエネルギー密度

図 1.3 に、各種水素貯蔵材料の体積貯蔵密度の比較を示す []。図 1.3 に示すように、 NaBH_4 は燃料ベースの比較において、代表的な水素キャリアである高圧水素や液体水素、有機ヒドライドと比較して、特に高い体積密度を示していることが分かる。その体積貯蔵密度はガソリンにも匹敵する。また、図 1.4 に、各種水素貯蔵材料の体積貯蔵密度と質量貯蔵密度の比較を示す。図 1.4 に示すように、 NaBH_4 の水素貯蔵密度は 10.6 wt% であり、水素吸蔵合金と比較して 1.4~7.5 倍の質量貯蔵密度を示している。質量貯蔵密度と体積貯蔵密度を総合して考えれば、他の水素化合物や高圧水素、液体水素などと比較して非常に優れている水素貯蔵材料である。

安定かつ高速な脱水素が可能

前節で述べた有機ヒドライド（メチルシクロヘキサン）による脱水素化反応は吸触媒との熱反応であるため、400℃程度の熱源（排熱）の確保が必要である。一方、 NaBH_4 による水素生成反応は発熱反応で進行し、エネルギーの付加なく高速に反応するという特徴がある。また、

第 1 章. 序論

反応温度は比較的低いため加熱装置が不要であり、オンサイトで反応において非常に好都合な特性であるといえる。さらに特徴的な性質として、 NaBH_4 の水素貯蔵密度は 10.6 wt% であるが、(1.1) の加水分解反応の際に水からも水素得るため、以下に示す水循環利用システムを活用すれば、 NaBH_4 が持つ水素の 2 倍の水素を生成することができる。図 1.6 に水循環利用システムの原理図を示す [11]。図 1.6 に示すように、 NaBH_4 の水素質量密度は 10.6wt% であるが、水循環利用システムにより、実質その 2 倍の 21.2wt% もの水素量を内蔵していることになる。これは、他の水素輸送・貯蔵技術にない水素含有量である。

インフラ整備コストの抑制

高圧ガス水素や液化水素による水素の輸送・貯蔵では堅固で特殊な貯蔵容器が必要であり、さらに FCV への水素供給に一基あたり 4~5 億円と巨額投資が必要な水素ステーションを相当数建設することによるインフラ整備に莫大なコストがかかってしまい、FCV の普及の足かせとなっていた。本研究では、粉体 NaBH_4 がもつ「高密度性」と「安定性」を活かし、カートリッジ媒体として市場に流通させ、既存のインフラを利用するインフラシステムを構想している。図 1.7 に、粉体 NaBH_4 を水素キャリアとした将来のインフラシステムを示す。図 1.7 に示すように、粉体 NaBH_4 をカートリッジ方式で流通させることで、その販売を既存のインフラ（ガソリンスタンドやコンビニなど）で行うことができる。ユーザーはカートリッジを購入し、水素利用アプリケーションで使用後、購入した施設で副生成物である NaBO_2 を回収する。 NaBO_2 は、水素化工程を経て NaBH_4 に再生可能である（工程は現状では複雑であり、簡素化と高効率化を目標に研究が進められている [11]）。また、輸送に関しても特殊な貯蔵容器は必要なく、通常のトラックで可能となる。以上に示すように、既存のインフラを積極活用した水素の流通が可能となるため、大幅なインフラ整備コストの削減が期待できる。

以上に示した粉体 NaBH_4 の長所は、水素キャリアとして、かつオンサイトで水素発生を行う燃料電池システムとして適切な水素貯蔵材であると言える。次節より、粉体 NaBH_4 を水素燃料として発電する STEPS の概要について示す。

表 1.1: 代表的な水素輸送・貯蔵技術の特徴 [5-7, 9]

	高压ガス水素	液化水素	有機ハイドライド	無機ハイドライド (水素化ホウ素化物)
特徴	<ul style="list-style-type: none"> 水素を圧縮して輸送 (19.6 MPa) 	<ul style="list-style-type: none"> -253℃で気体水素を液化する 	<ul style="list-style-type: none"> メチルシクロロヘキサン=トルエン系を利用 水素化は発熱反応であり脱水素化は吸熱反応 	<ul style="list-style-type: none"> 有機/無機分野で還元剤として用いられる
長所	<ul style="list-style-type: none"> 実用段階にあり, FCV等そのまま供給できる 	<ul style="list-style-type: none"> 体積は気体状態の1/800に減少 実用段階に近い 	<ul style="list-style-type: none"> 体積は気体状態の1/500に減少 既存の社会インフラが使用可能 (貯蔵・輸送) 	<ul style="list-style-type: none"> 体積は気体状態の1/1200に減少 常温環境中の安定性が高い 比較的小型システムで脱水素が可能
短所	<ul style="list-style-type: none"> 他方式と比べエネルギー密度が圧倒的に劣る 専用の貯蔵/輸送インフラが必要 	<ul style="list-style-type: none"> ボイルオフが発生 (1%/日) 液化に要するエネルギーは水素が有する熱量の1/3である 専用の貯蔵/輸送インフラが必要 	<ul style="list-style-type: none"> 脱水素装置が大型で熱源が必要 	<ul style="list-style-type: none"> 副生成物の再生工程が複雑

表 1.2: 一般的な水素化ホウ素化合物の性質 [17]

種類	常温での結晶型	密度	融点 (°C)	その他
LiBH ₄	斜方	0.666	279	水, エーテル, テトラヒドフラン, イソプロピルアミンに溶ける。 乾燥空気とは反応しない。 吸湿性で紙に触れると発火する。
NaBH ₄	等軸 a=6.1635	1.074	>400	乾燥空気に対し 300 °C までは安定で, 真空中では 400 °C まで安定 水, 第一アミンに溶ける。
KBH ₄	a=6.7272	1.11	~500 分解	NaBH ₄ よりも吸湿性が少ない 水, エチルアルコール, テトラヒドフランに溶けるが, エーテル類, イソプロピルアミンベンゼンには不溶
Mg(BH ₄) ₂			280	白色固体, 260 °C までは安定。 エーテルには不溶, 塩酸と -40 °C でエーテル中に反応し分解する。
Al(BH ₄) ₃			-64.5	空気中で発火する。 不安定なのでテトラヒドフランとの錯塩で使用 150 °C の熱分解は一次反応



図 1.2: NaBH₄ のオンサイト水素利用技術に関する先行研究と本研究の立ち位置 [16, 20, 28]

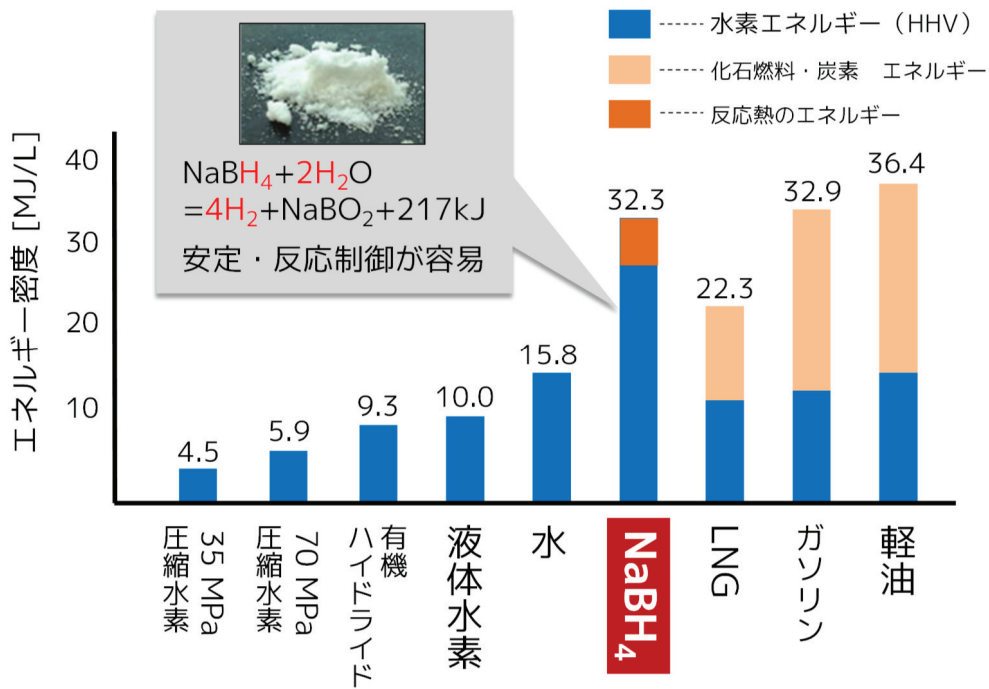
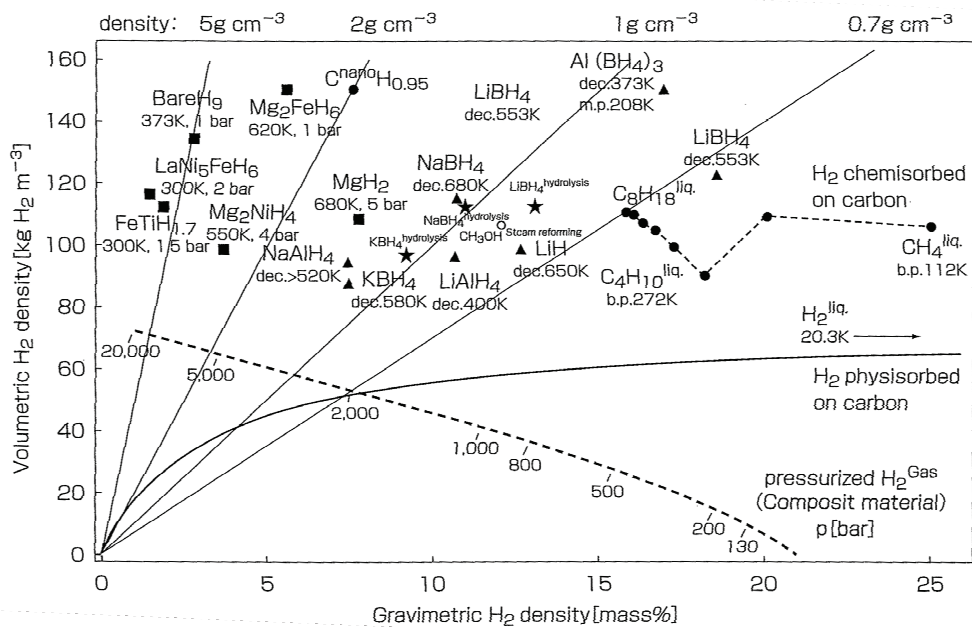


図 1.3: 各種水素貯蔵材料の水素の体積貯蔵密度の比較 [11]



出典：水素利用技術集成Vol.2

図 1.4: 化学水素化合物，高圧水素，有機ハイドライドと比較した NaBH₄ の体積水素密度および質量水素密度の比較 [14]



図 1.5: 1 g の水素化ホウ素ナトリウム [10]

表 1.3: 水素化ホウ素ナトリウムの諸元及び特徴 [11]

IUPAC 名	水素化ホウ素ナトリウム (Sodium Tetrahydroborate)	
化学式	NaBH ₄	
分子量	37.83	
形状	白色固体結晶	
密度	1.074g/cm ⁻³	
溶解度	0 °C	25g/H ₂ O · 100g
	25 °C	55g/H ₂ O · 100g
	60 °C	88.5g/H ₂ O · 100g
融点	400 °C	
沸点	500 °C	
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ・ 300 °C までは乾燥空气中で安定 ・ 発火, 爆発の危険性は低い ・ 高水素質量密度: 10.6wt% ・ 容易に水と反応し, 水の化学分解により水素質量密度の 2 倍の水素が発生する ・ 反応を通じて二酸化炭素などを排出しない 	

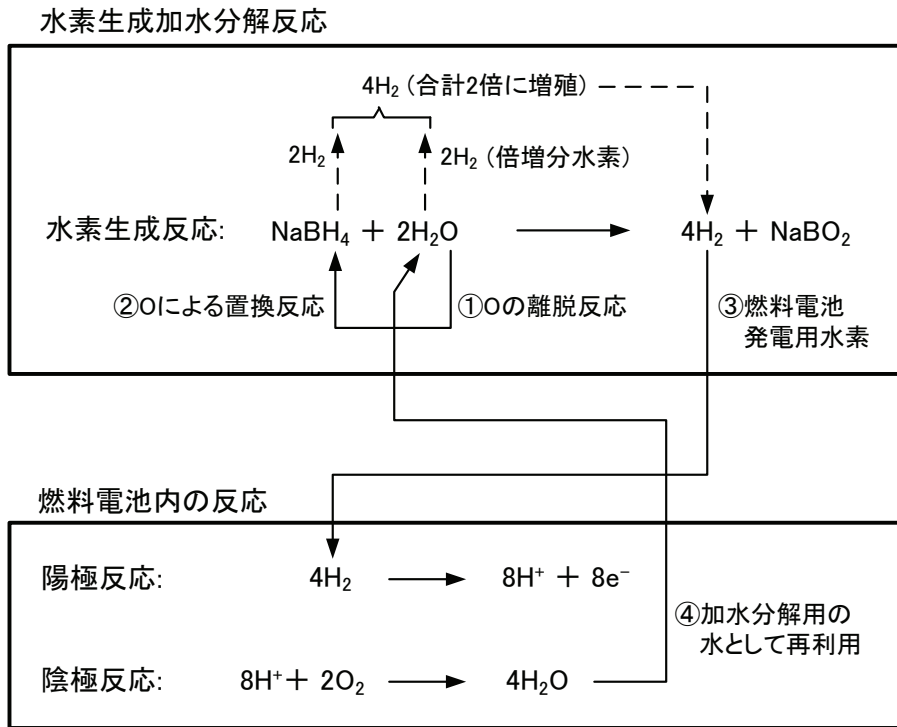


図 1.6: 水の循環利用システムによる質量比 2 倍の水素生成 [11, 53]

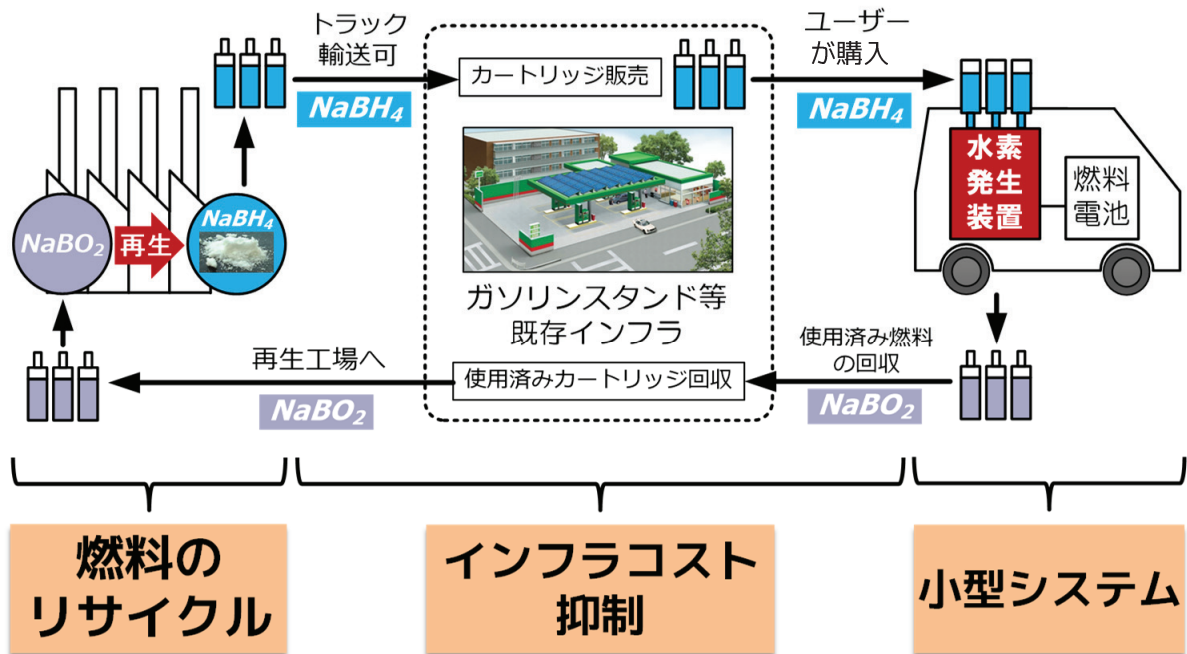


図 1.7: 粉体 NaBH_4 を水素キャリアとした将来のインフラシステム [11, 53]

1.1 粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システム (STEPS) の概要

前述のように、粉体 NaBH_4 は水素キャリアとして、かつオンサイトで水素発生を行う燃料電池システムとして非常に有用である。本節では、粉体 NaBH_4 を水素燃料として用いる燃料電池発電システム (STEPS) の概要を示す。

本研究で開発している STEPS の車載時の外観を図 1.8 に示す [10,33,36,38]。STEPS は、主に燃料フィードユニット (Fuel feed unit)、水素リアクタ (Hydrogen reactor)、FC などから構成される。燃料である粉体 NaBH_4 を燃料フィードユニットにて溶液化し、水素リアクタに NaBH_4 溶液を供給することで水素を生成し、FC に供給することで発電することが可能である。水素生成反応は、触媒環境下において特に効率よく水素を生成することができ、本研究では Raney Ni 触媒を採用している。Raney Ni 触媒は比較的安価で高性能な触媒であり、本システムで取り扱う水素生成反応において、反応場温度が高温の場合は触媒効果が極めて高く、効率的な水素生成反応を行うことができる [9,22]。

また本研究では、FC の出力変動に対して適切に水素生成速度を制御するため、FC スタックにかかる水素圧力値をフィードバックし、水素リアクタへの燃料供給速度を制御する制御法 (以下、水素圧制御法) を提案してきた。そして、水素圧制御法を STEPS に適用することで、FC の継続的な発電を行うことが可能となった [32,33,35,37,38,41,43–45,50,52,53]。次節より、実験ベースで構築した従来の水素圧制御法について動作および課題について示す。

1.1. 粉体 $NABH_4$ を水素燃料とする燃料電池システム (STEPS) の概要

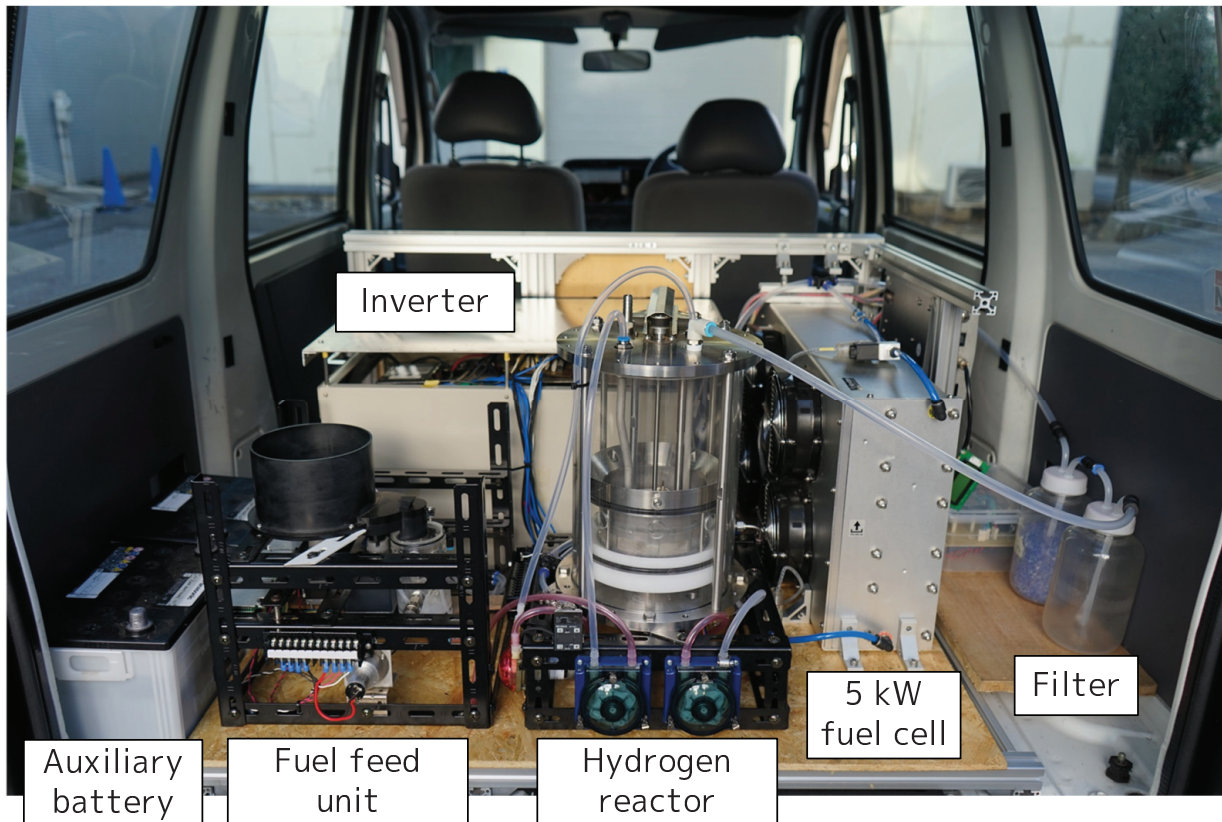


図 1.8: 車載した STEPS の外観 [10, 33, 36, 38, 53]

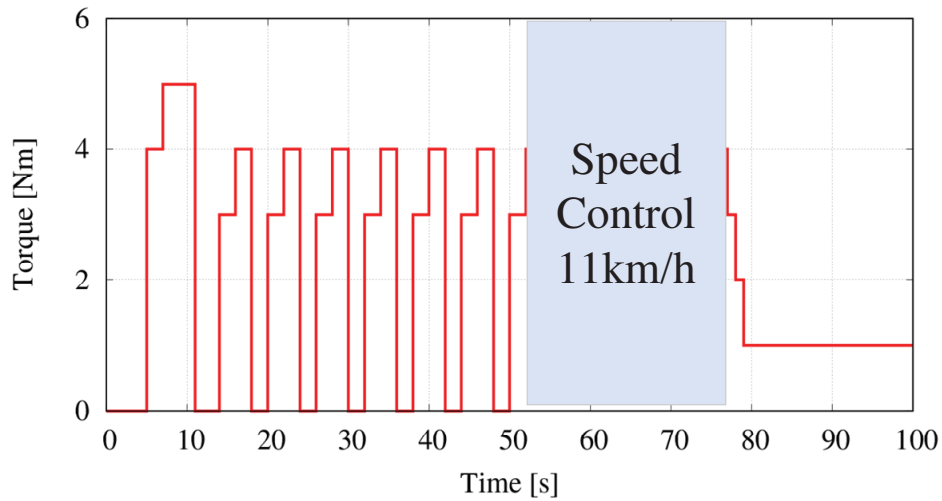
1.1.1 実験ベースで構築した従来の水素圧制御法

本節では、実験ベースで構築した従来の水素圧制御法について動作および課題について示す。

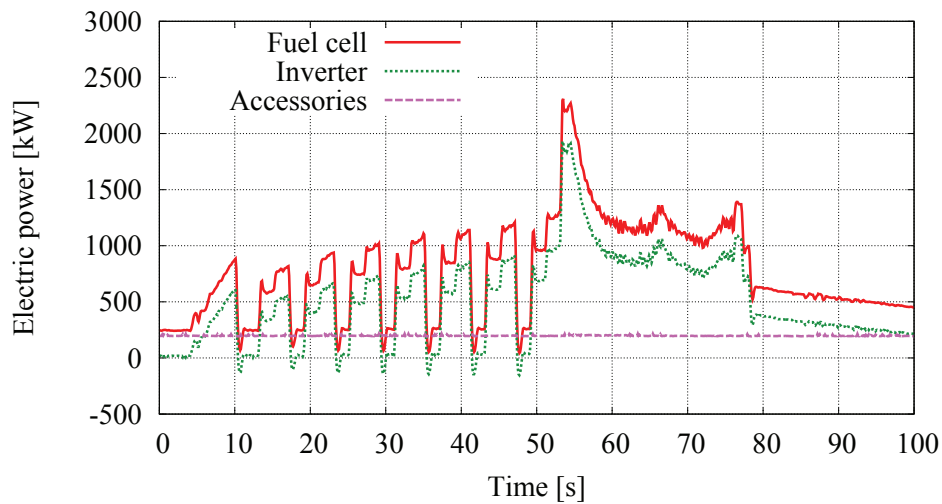
本研究で使用している FC は、定格電力 5 kW の固体高分子形燃料電池 (PEFC) である。本研究で使用している FC の仕様の一つに、FC スタックの定格水素圧力範囲 (45–55 kPa) が定められており、これを維持することで過不足ない発電が可能となる [54]。STEP では、FC スタックへの供給水素圧力 (以下、供給水素圧力) を定格圧力範囲を逸脱しないように、 NaBH_4 水溶液の供給速度を段階的に切り替えて制御する方法が、本研究以前では提案されてきた (以下、従来水素圧制御法)。[32, 33, 35, 37, 38, 41, 43–45, 50, 52, 53]。従来水素圧制御法は、供給水素圧力が定格圧力範囲を超えて低下した際に、FC で消費する最大水素消費速度よりも多く水素生成をするように燃料供給速度を制御する、簡易的な ON/OFF 制御となっていた。また、燃料供給速度は実験にて試行錯誤的に構築されたものである。

これまでに、STEPS を搭載した試験車 (以下、STEPS-FCV) を用いて、実験ベースで構築した従来の水素圧制御法の有効性の検証をする実験を行ってきた [35]。本実験は、大学のキャンパス内の平坦な道路で行い、図 1.9(a) に示すようなトルク指令値パターンを用いた場合の、各部の電力、水素圧力、車速を測定した。なお図 1.9(a) に示すように、52–72 s は車速が 11 km/h となるように指令トルクを制御している。図 1.9(b)(c) に実験結果を示す。図 1.9(b) に示すのは、STEPS-FCV の各部出力電力である。図 1.9(c) に示すのは、水素圧力と車速である。図 1.9(c) に示すように、供給水素圧力は指令圧力である 50 kPa に追従し、FC の継続的な発電ができていることが分かる。

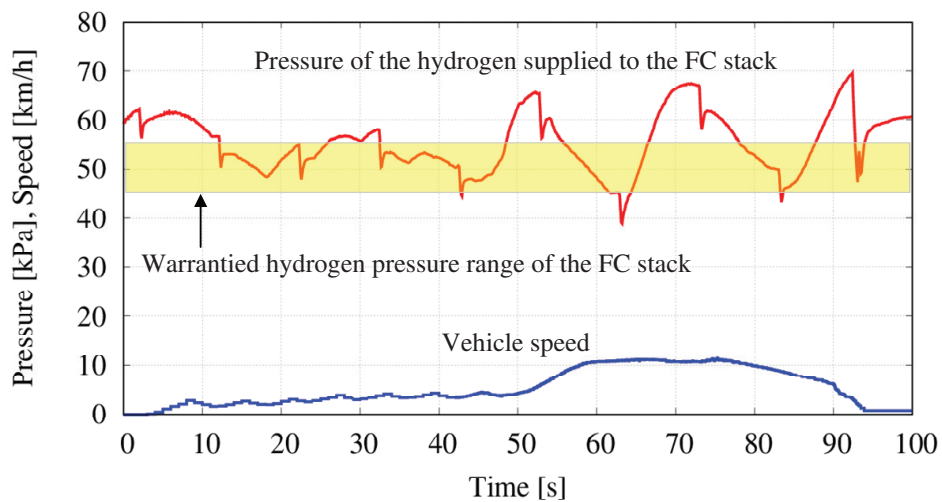
1.1. 粉体 $NABH_4$ を水素燃料とする燃料電池システム (STEPS) の概要



(a) 実験に用いた指令トルクパターン



(b) STEPS-FCV の各部出力電力



(c) 水素圧力および車速

図 1.9: 従来の水素圧制御法を適用した STEPS-FCV の走行試験結果 [35]

1.1.2 STEPS の始動運転時における水素圧制御法

前節に示したように、 NaBH_4 の水素生成反応において、反応場温度が高温である条件下にて Raney Ni 触媒を用いることで水素生成反応を向上させている。しかし、反応場温度が低温である条件下においては、Raney Ni 触媒を用いても水素生成速度が著しく低いという課題がある。この課題の解決策として、以下に示す方法を提案してきた。

1. 水素リアクタに備えられたヒータにより反応場温度を上昇させ生成速度を向上させる
2. 本研究では Raney Ni 触媒とは別に反応促進剤として酸性溶液を使用することで水素生成速度及び温度特性を改善する（コールドスタート法）

上記 2. の方式を本研究では、コールドスタート法と呼ぶ。コールドスタート法を用いることにより、水素リアクタの反応場温度が低温の場合においても、システム始動運転直後より水素を FC に供給して発電を開始することができ、かつヒータによる電力消費を抑制することが可能である。本研究では酸性促進剤として、入手が容易で安価、安全なことからクエン酸を使用している。付録 A. 1 にコールドスタート法により水素生成速度が加速される原理 [53] を、付録 A. 2 にコールドスタート法によってシステム始動開始時間を短縮でき、電力消費も抑制可能なことを実証した結果 [10,31] を示す。本項では、コールドスタート法を適用した STEPS の運転始動時における水素圧制御法の有効性を示す。

本研究ではこれまでに、酸性促進剤の使用によってシステムの低温域の水素生成速度及び温度特性が改善されることを実験で検証している [10,31,39,46,48]。図 1.10 は、あらかじめ 0.05 mm 径の粉末状 Raney Ni 触媒が 0.4 g 投入されているフラスコに、表 1.4 に示す条件下で NaBH_4 (10 g) を水 (20°C・100 g) で加水分解した時の水素生成量と NaBH_4 溶液の温度の時間推移を示している。図 1.10 から、クエン酸溶液を使用することで水素生成速度が大幅に改善され、 NaBH_4 溶液の温度も急峻に上昇していることがわかる。以上より、低温域におけるコールドスタート法の有効性が確認できる。

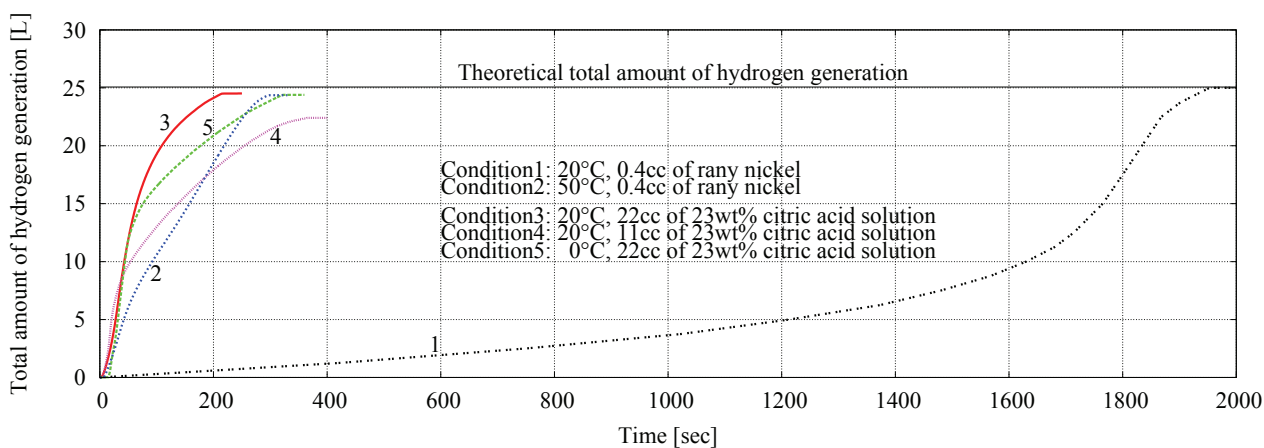
コールドスタート法を適用した水素圧制御法は、前項で示した従来水素圧制御法に連動し、 NaBH_4 溶液が供給されている間のみ酸性促進剤を適量供給する。また酸性促進剤は、使用にあたりクエン酸溶液自体のコストが必要になり、また粉体 NaBH_4 燃料とは別にシステムに積載・補充する必要があるため、大量に酸性促進剤を積載することは STEPS の体積エネルギー密度を低下させる。そのため、酸性促進剤は反応促進率が低い高温域での使用を控え、使用量を出来る限り少なくするべきであり、適切な使用温度範囲の決定は不可欠であった。この適切な使用温度範囲は、本論文では 70 °C とした（詳細を付録 A. 3 に示す）[39]。

1.1. 粉体 $NABH_4$ を水素燃料とする燃料電池システム (STEPS) の概要

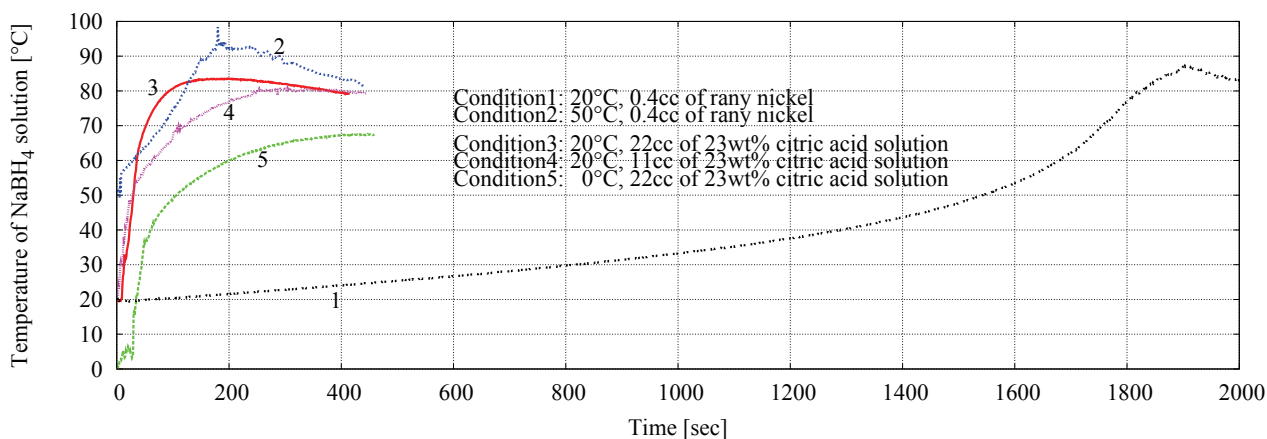
以上の結果を受け、コールドスタート法により STEPS の始動時に想定される低温域からの燃料電池の継続発電が可能かどうか、その有効性を実験により検証している。本実験では、STEPS の始動温度を $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ とし、一定負荷条件下にて定常的に FC を発電させ、水素圧力、反応場温度、FC の出力電力の測定を行った。実験結果を図 1.11 に示す。図 1.11 から、低温域から提案水素リアクター内の水素圧力は制御され、安定した FC の発電が来ていることがわかる。また本実験では水素リアクター内の温度が $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ に達した時点で酸性促進剤の供給を停止したが、その後も十分に供給水素圧力は制御され、安定した FC の発電ができていたことが分かる。以上の一定負荷試験の結果から、低温域から $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで酸性促進剤を使用する、STEPS の始動運転時におけるコールドスタート法を用いた水素圧制御法の有効性を確認することができた。

表 1.4: コールドスタート法の有効性を検証する実験の条件 [10, 31]

Condition No.	Water Temperature	Catalyst
1	20°C	Raney nickel (0.4cc)
2	50°C	Raney nickel (0.4cc)
3	20°C	23wt% citric acid solution (22cc)
4	20°C	23wt% citric acid solution (11cc)
5	0°C (30cc of ice is included)	23wt% citric acid solution (22cc)



(a) 水素生成速度の比較



(b) 反応場温度特性の比較

図 1.10: 各触媒と酸性促進剤を用いた際の反応特性の比較 [10, 31]

1.1. 粉体 $NABH_4$ を水素燃料とする燃料電池システム (STEPS) の概要

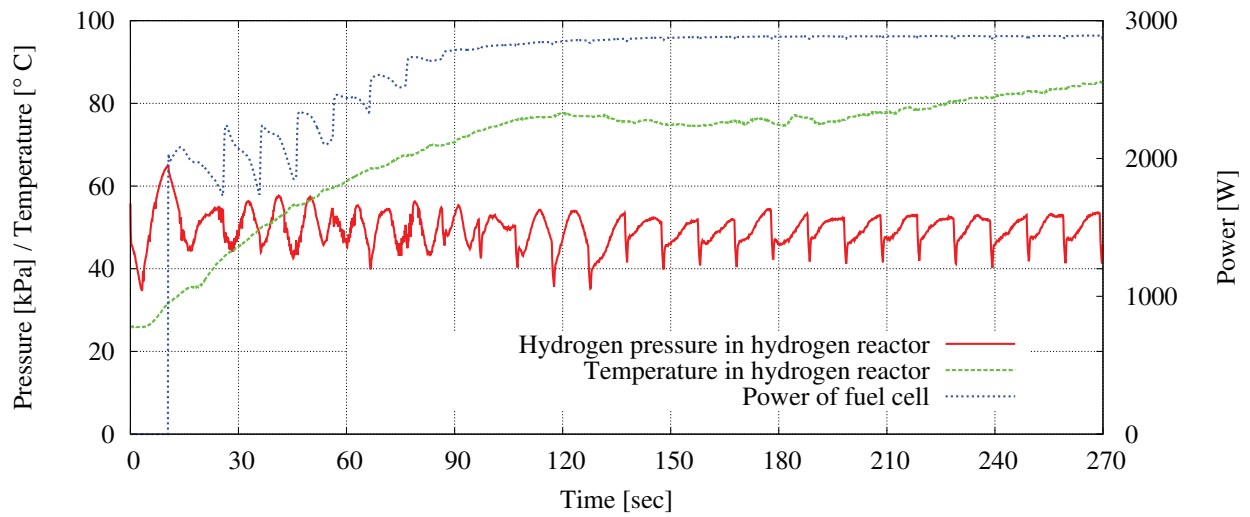


図 1.11: コールドスタートを用いた水素圧制御法の一定負荷試験の結果

1.1.3 STEPS の定常運転時における水素圧制御法の課題

前項までにおいて、実験ベースで構築した従来水素圧制御法を適用することで、FC の継続運転が可能であることを示した。また、STEPS の始動運転時に想定される反応場が低温の場合について、コールドスタート法を用いた水素圧制御法が有効であることを示した。

一方で、STEPS の定常運転時である 70 °C~100 °C の高温域において、実験ベースで構築した従来水素圧制御法では依然として供給水素圧力の変動幅が大きいという課題がある。供給水素圧力が定格水素圧力を大きく逸脱した値をとると、FC の発電電力の低下や、FC が停止を招く恐れがある。さらに、FC の電解質膜が膨張と収縮を繰り返し、機械的な膜破損が起こりやすくなる [55]。電解質膜は燃料極と空気極を分離しており、機械的な膜破損が起こると燃料極と空気極間のガスのリークや混合が起こり、発電性能が急激に劣化してしまうことも報告されている [56]。

以上に示す課題は、従来水素圧制御法が実験的に導かれた燃料供給法を採用しているため、STEPS の様々なシステム運転条件における供給水素圧力を変動させる外乱に対し、適切な制御法が検討できていないことに起因する。この供給水素圧力を変動させる外乱の詳細を以下に示す。

1. FC のパーズ動作に起因する周期的な供給水素圧力の低下が急峻で大きい。FC の発電電力が大きく、電解質膜の破壊が起こりやすい高温状態であるほど、パーズ動作による供給水素圧力の低下は大きくなる
2. FCV としてシステムを構成する場合には負荷変動が特に大きく、FC を単独の電源として用いた場合は供給水素圧力の変動が非常に大きくなる

上記 1. に関して、一般的に FC では、一定間隔で弁を開き FC 内部に蓄積された不純物や水蒸気を外部に排出するパーズ機能が作動する。図 1.9(c) に、STEPS-FCV として走行時の水素圧力特性を示す [35]。図 1.9(c) に示すように、10 s 毎にパーズ動作によって供給水素圧力が急峻に低下してしまい、これが大きな外乱要素となる。NaBH₄ による水素生成は時定数が大きい。うえ、反応場温度や触媒条件などの要因に大きく依存するため、パーズ動作に起因する周期的な供給水素圧力変動が大きくなっていった。このことから、周期的なパーズ動作による外乱の影響を抑制する新規の水素圧制御法の検討が求められる。

上記 2. に関して、STEPS を自動車に適用する場合、FC の出力電力変動は特に大きくなり、水素消費速度の変動も急峻となる。これが大きな外乱要素となり、前述のように反応場環境に依存し時定数が大きい水素生成反応と相俟って、供給水素圧力が FC の定格水素圧力範囲を大き

1.1. 粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システム (STEPS) の概要

く超えるような変動が生じてしまう。図 1.9(b), (c) に示すように、負荷変動が大きくなる 50 s 付近から圧力は大きく変動し始め、90 s 付近では圧力は定格圧力範囲から大きく乖離し 70 kPa に達していることが分かる (供給水素圧力が 70 kPa に達すると、リリースバルブによって水素を外部に放出する)。また、FCV は電力源として FC と二次蓄電デバイスを備え、回生エネルギーを二次蓄電デバイスに回収できるような車両構成をとることが一般的である [3,4]。以上の理由から、STESP-FCV においても、応答の早い電力源を備えた複合電力変換回路を組み合わせる必要がある。

以上に示した課題を踏まえ、パージ動作や負荷変動などの STEPS で生じる外乱を抑制する新規の水素圧制御法について、本論文で示す。

1.1.4 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システムの負荷追従法に関する先行研究

前節で示したように、供給水素圧力は、FC のパージ動作や STEPS 車載時の急峻な負荷変動などの STEPS で生じる外乱に強く影響される。そのため、STEPS の定常運転時である 70 °C 以上の高温域において、実験ベースで構築した従来水素圧制御法を用いた場合に供給水素圧力の変動が依然として大きいという課題があった。

本研究同様、 NaBH_4 を水素燃料とし、FC の負荷変動条件下にて過不足なく水素供給を追従させることを目的とした研究報告例は少ない。その一例として、朴 [9,22] らなどにより、圧力調整器をリアクタと FC の間に挿入し、一次側であるリアクタを高圧にして水素バッファを設けることで 1.2kW 級の負荷追従を可能にした報告がある。しかし、容器圧力が 1 MPa を超えるようなシステムにおいては、高圧ガス保安法を満たすような特殊容器が必要となる場合がある [57]。本リアクタは最大 20 kW 超の水素生成能力 (熱エネルギーを含む) を持ち、このような大容量システムにおいて高圧バッファを用いると、水素消費速度の変化が非常に早くなることが想定されるため、負荷追従性を考慮すると 1 MPa を超えてしまう可能性がある。また、Li らなど、水素生成量を監視し、バッチ方式で燃料の供給タイミングを検討することで、3 kW 級の FC の負荷追従を可能にした研究例がある [26]。しかし、上記に示した 2 つの論文においては、FC への供給水素圧力についての言及はなされていない。本論文では上記の研究例に対し、供給水素圧力を直接的かつ安定的に制御し、FC の定格水素圧力範囲に収束させる新規の水素圧制御法を提案する。

1.2 本論文の目的と概要

本論文では、STEPS の定常運転時（反応場温度が 70 °C~100 °C）における安定的な供給水素圧力制御の確立を目的とし、パージ動作や FC の負荷変動などの STEPS で生じる外乱を抑制する新規の水素圧制御法を提案する。以下に、本論文で提案する新規の水素圧制御法の導出手順を示す。第一に、反応場の環境を考慮した供給水素圧力を推定する水素圧制御法の数値シミュレーションモデルを構築する。第二に、構築した水素圧制御法の数値シミュレーションモデルを利用して、STEPS で生じる外乱を抑制する新規の水素圧制御法の検討を行い、シミュレーションと実験により有効性を検証する。以上に示す手順で検証することにより、供給水素圧力を FC の定格水素圧力に収束させる新規の水素圧制御法の効果を迅速かつ正確に、安全に、低コストで検討できると考えられる。以下より各章の概要を述べる。本論文は 6 章から構成されている。

第 2 章では、STEPS における水素生成のための動作や、FC の継続発電を可能にする水素圧制御法、水素生成速度を促進するための触媒検討、STEPS の始動運転時に高速水素生成を行うコールドスタート法などについて述べる。さらに、STEPS の基本性能の評価と水素貯蔵密度の考察を行う。最後に、研究中の STEPS-FCV の概要について示す。

第 3 章では、供給水素圧力を FC の定格水素圧力範囲に収束させる新規の水素圧制御法の基礎を確立するため、 NaBH_4 の水素生成反応における反応速度式の導出、およびそれをベースとした水素生成速度と供給水素圧力を推定する数値シミュレーションモデルを構築する。まず、水素生成速度の数値シミュレーションモデルを構築するうえで、 NaBH_4 の水素生成反応における反応速度式（反応次数、活性化エネルギー、頻度因子）の導出を行う。STEPS の定常運転時に想定される反応場温度が 66.2 °C~86.2 °C の範囲で、かつ Raney Ni を触媒として用いた場合に、水素生成速度は反応場の濃度に比例する一次反応とみなせることを明らかにする。さらに、Raney Ni 触媒が反応時に浮遊状態で存在している場合において、触媒の総表面積に比例して頻度因子を求めても問題がないことを明らかにする。次に、上記の結果を基に水素生成速度の数値シミュレーションモデルを構築することで、規定された反応場温度と触媒の総表面積の条件下にて水素生成速度を推定できることを、実験値との比較により示す。最後に、妥当性を示した水素生成速度の数値シミュレーションモデルを基に、パージ動作の要素を加えた水素圧制御法の数値シミュレーションモデルを構築し、規定された反応場温度と触媒の総表面積の条件下において供給水素圧力を推定できることを、実験値との比較により示す。

第 4 章および第 5 章では、第 3 章で妥当性を示した供給水素圧力を推定可能な数値シミュレーションモデルをベースとし、STEPS で生じる外乱を抑制する新規の水素圧制御法を提案し、シ

シミュレーションと実験によりその有効性を示す。

第4章では、FCで周期的に作動するパーズ動作に起因する供給水素圧力の変動抑制を目的とした、パーズ補償制御法を用いた水素圧制御法を提案する。FCでは、一定間隔で弁を開いて、FC内部に蓄積された不純物や水蒸気を外部に排出するパーズ動作が行われ、これが外乱となり供給水素圧力が急峻に低下してしまう。そこで、パーズにより排出される水素量と同量の水素を生成できる NaBH_4 水溶液を、制御器が出力する供給速度に加えて一定時間前の最適なタイミング（最適補償タイミング）で供給することで、パーズ動作の外乱を抑制する制御法（パーズ補償制御法を用いた水素圧制御法）を提案する。まず、パーズ補償制御法を適用するにあたり最適補償タイミングの導出は必須であるため、第3章で構築した水素圧制御法の数値シミュレーションモデルを利用して検討を行う。その結果、最適補償タイミングを導出し、本研究で検討したFCの出力電力が4 kWまでの領域において、供給水素圧力変動を抑制できることを示す。特にパーズ動作の影響が大きくなる高出力の領域において供給水素圧力の変動抑制効果は大きく、提案するパーズ補償制御法を用いた水素圧制御法が有用であることを示す。次に、シミュレーションで導出した最適補償タイミングを基に、実験における最適補償タイミングの導出を行い、提案パーズ補償制御法の有効性を示す。その結果、最適補償タイミングはシミュレーション結果と近い値を示し、FCの発電電力が大きい領域であるほど、供給水素圧力の変動抑制効果が高いことを示す。

第5章では、STEPSを自動車に適用した際に特に顕著となる負荷変動幅が大きい場合について、提案水素圧制御法による供給水素圧力の変動抑制効果を検討する。STEPS-FCVに用いられている電力変換回路では、急速なFCの劣化進行を抑えるためにFCからの入力電流指令値にローパスフィルタを掛け、その一方で急峻な負荷電力の変動を電気二重層キャパシタに負担させる複合電力変換回路制御法（MPC制御法: Multiple Power Converter Control）が、先行研究で提案されている。このMPC制御により、負荷急変条件下においてもFCの出力電力の変動は緩やかになることから、水素消費速度の変動も緩やかにできることが期待できる。そこで、提案水素圧制御法とMPC制御法を組み合わせることで、急峻な負荷変動による外乱を抑制する水素圧制御法について提案する。まず、車速から供給水素圧力を推定可能な数値シミュレーションモデル（STEPS-FCVモデル）を、第3章で構築した水素圧制御法モデルと、先行研究で妥当性が示されているMPC制御モデルを組み合わせることによって構築する。次に、構築したSTEPS-FCVモデルの妥当性とMPC制御法を用いた水素圧制御法の有効性を示すために、学内の平坦路を利用した走行試験を行い、供給水素圧力のシミュレーション値と実験値がよく一致することを示したうえで、供給水素圧力をFCの定格水素圧力範囲内に収束可能であることを示す。最後に、MPC制御法を用いた水素圧制御法の有効性を検証するため、JC08モー

第 1 章. 序論

ドを参考にし、現状の STEPS-FCV が定常的に出力できる最大電力を勘案した評価車速パターンを作成し、妥当性を示した STEPS-FCV モデルを利用してシミュレーションを行う。その結果、供給水素圧力を FC の定格水素圧力範囲にほぼ収束可能であることを示す。また、MPC 制御法に加え、パージ補償制御法を統合した水素圧制御法の有効性を STEPS-FCV モデルを利用してシミュレーション検証を行い、供給水素圧力を FC の定格水素圧力範囲に制御でき、さらにパージ動作による周期的な供給水素圧力変動も抑制可能であることを示す。

第 6 章では、各章で得られた結論を総括するとともに、今後の展望について述べる。

第2章 粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システム

第2章では、STEPSにおける水素生成のための動作や、FCの継続発電を可能にする水素圧制御法、水素生成速度を促進するための触媒検討、STEPSの始動運転時に高速水素生成を行うコールドスタート法などについて述べる。さらに、STEPSの基本性能の評価と水素貯蔵密度の考察を行う。最後に、研究中のSTEPS-FCVの概要について示す。

2.1 STEPSの構成と動作

本節では、STEPSによる水素生成を行うための動作、また提案システムの始動運転時および定常運転時の水素圧制御法について詳述する。

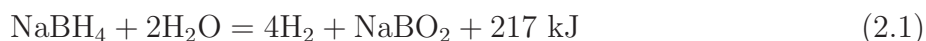
図 2.1, 2.2 に本研究で提案する STEPS の構成, 図 1.8 に車載時の STEPS 外観, 図 2.3 に燃料フィードユニットの外観, 図 2.4 に水素リアクタの外観, 図 2.5 に水素リアクタの内部構造を示す。また, 表 2.1 に STEPS の主な構成部品のリスト, 表 2.2 に本研究で使用している Horizon 社製の FC (*H-5000*) の仕様を示す [54]。

以下より, 本システムによる粉体 NaBH_4 燃料の充填から FC による発電までの動作を説明する [10, 29–53]。

1. NaBH_4 を燃料フィードユニット上部の NaBH_4 供給機部に充填する。供給機に設置された二つのモータにより NaBH_4 を, 同時に水貯蔵槽から送水ポンプにより水を, 混合槽にそれぞれ定量的に供給し, 16.7 wt% の NaBH_4 溶液を生成する。生成された NaBH_4 溶液は要求される水素生成速度に応じて水素リアクタに供給される。燃料供給速度の制御法 (水素圧制御法) は, 次節にて示す。
2. 水素リアクタの内部構造は図 2.5 のようになっている。水素リアクタでは, 触媒を使用することで水素生成反応を大幅に促進させており, 他の貴金属比べ安価でありながら反応促進性が劣らない Raney Ni 触媒を用いている。Raney Ni 触媒は図 2.5 に示すように浮遊状態であらかじめ投入されている (使用している Raney Ni 触媒の詳細については次節に示す)。燃料フィードユニットで混合された NaBH_4 溶液は, チューブポンプにより水素リ

第 2 章. 粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システム

アクタに投入され、以下に再掲する水素生成反応が起こり、水素及び反応熱が生成される [9-26, 29-53]。



式 (2.1) によって生じた反応熱は、水素リアクタを高温に保つために使われている。一般的に化学反応は反応場の温度が高いほど反応速度は速くなるため [58]、水素リアクター内の温度を $70\text{ }^\circ\text{C}\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 程度に維持することで水素生成速度を向上させている。式 (2.1) によって生じる副生成物の NaBO_2 溶液は遠心分離方式により反応場から排除されることで、反応場の NaBH_4 溶液は高濃度に維持される。 NaBO_2 溶液は高温の状態の水素リアクタから排出され、チューブポンプにより廃液タンクに送られる。

3. 表 2.2 に示すように、FC に供給する水素は乾燥していることが求められている。FC の保護のため、生成された水素は水の入ったフィルタとシリカゲルの入ったフィルタに順番に通すことで、FC に悪影響を及ぼすアルカリ性物質と水分の除去をおこなう。フィルタを通した水素は FC に供給され、発電する。
4. FC では効率的な発電の継続のため、一定間隔で弁を開いて、FC 内部に蓄積された不純物や水蒸気を外部に排出するパージ動作が行われる。本論文で使用した FC のパージ動作では、10 s 毎に FC の出力電力 P_{FC} に応じて表 2.3 に示す時間だけ圧力弁が解放される [43, 45, 52]。

以下に、本提案システムの動作の補足事項として今後の課題を示す。まず、FC の発電時に発生した熱は現状のシステムでは外気に放出しているが、システム効率を考慮するとこの熱の有効活用は重要である。また、FC の発電時に生じる水及び廃液タンクの水を再利用することで、あらかじめ大量の水をシステムに搭載する必要がなくなるため、システム全体の体積エネルギー密度を高められると考えられる。しかし、この水循環システムは現状では未実装である。

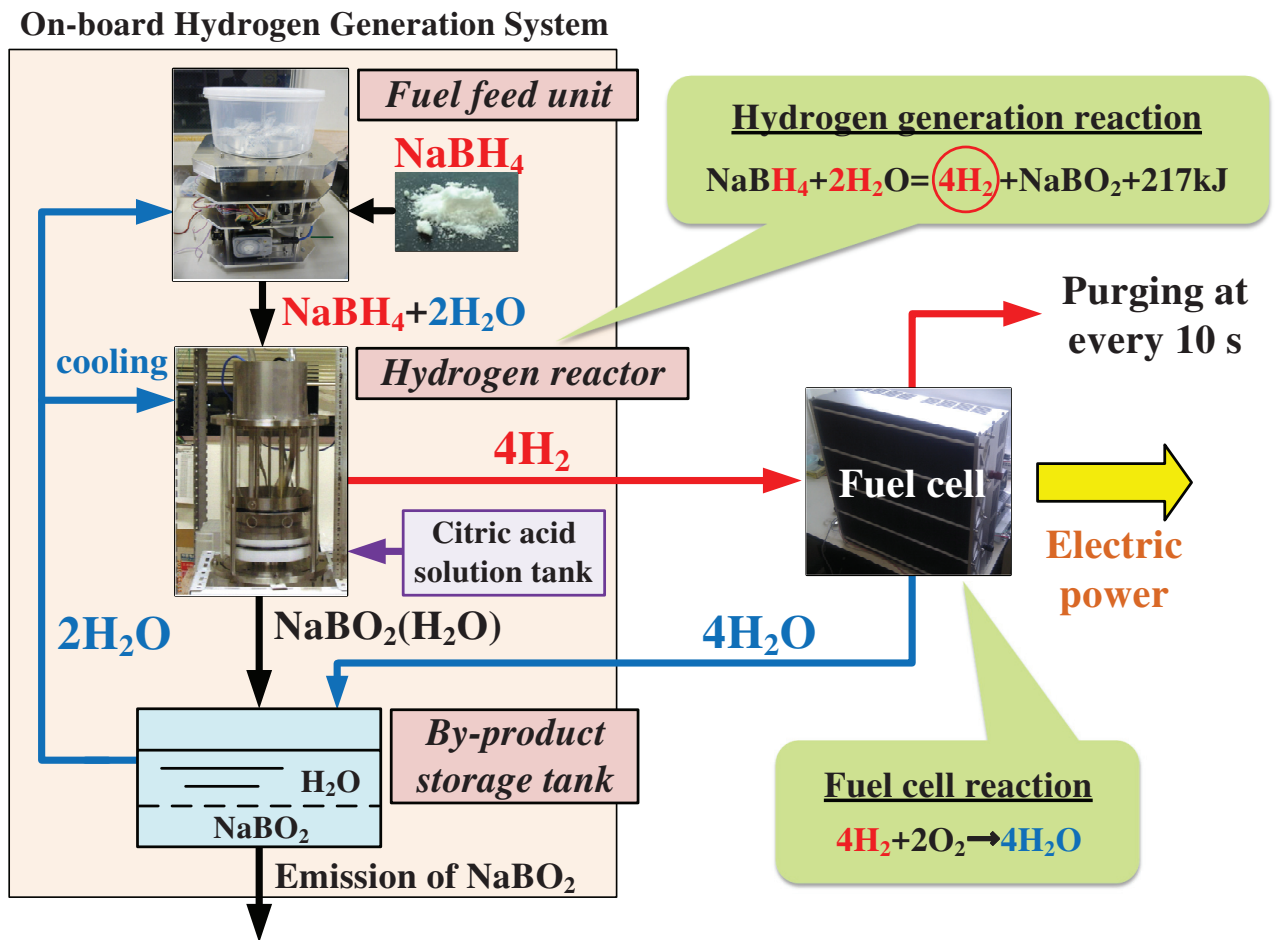


図 2.1: STEPS の構成図 [10, 29-53]

第 2 章. 粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システム

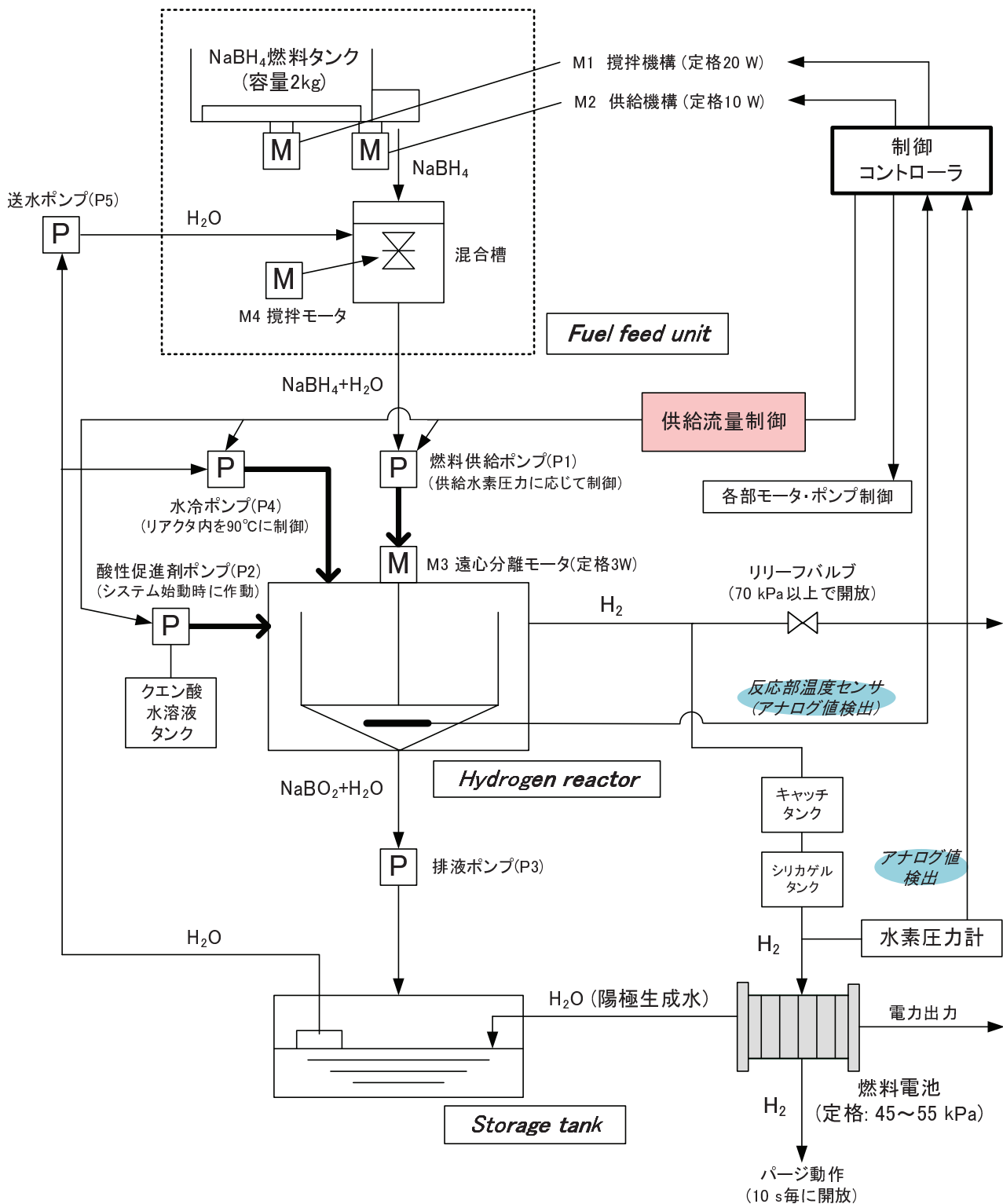


図 2.2: STEPS の詳細構成図

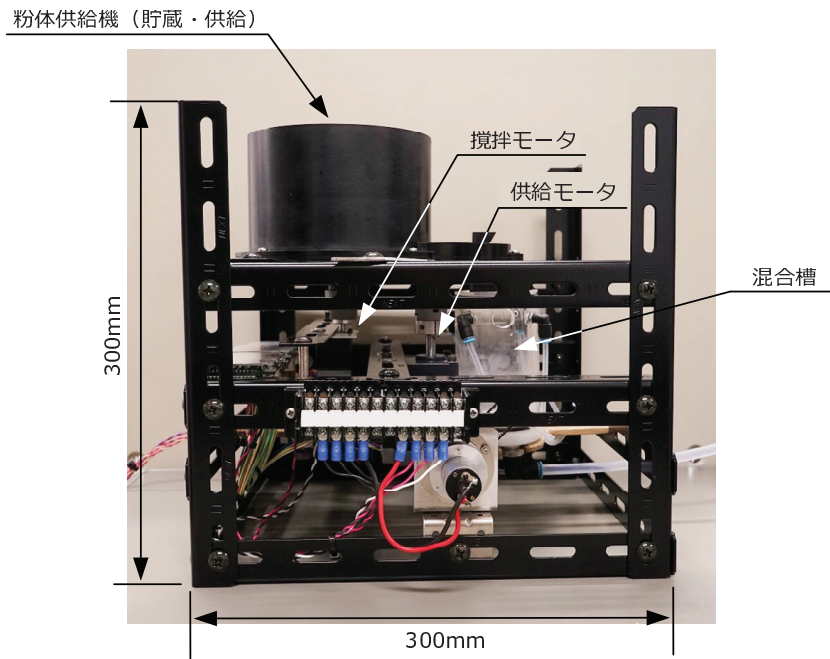


図 2.3: 燃料フィードユニットの外観

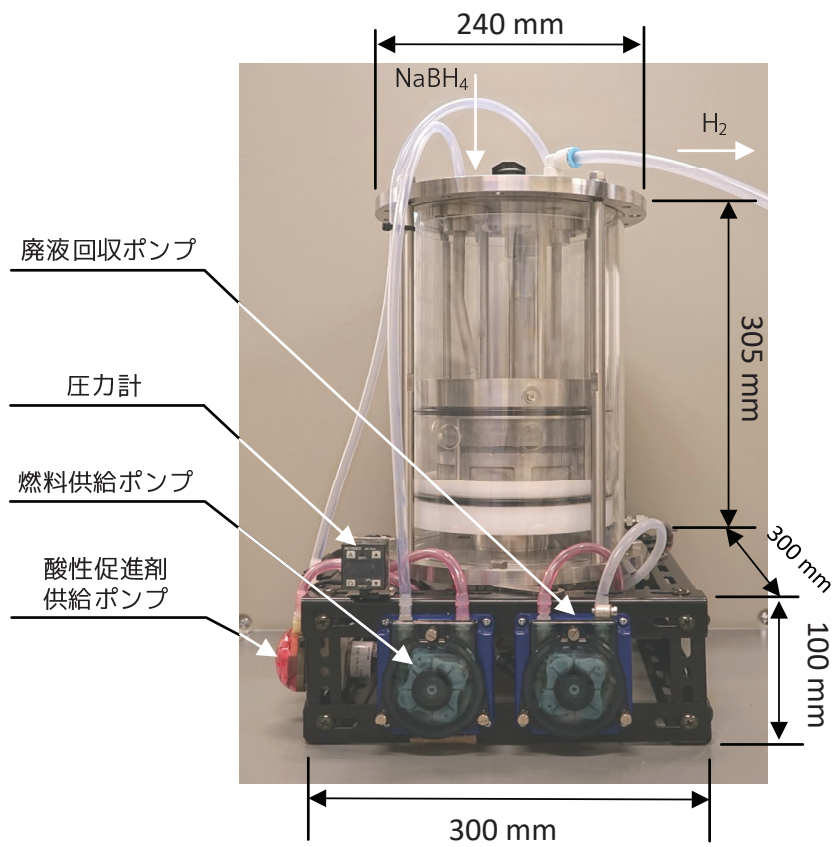


図 2.4: 水素リアクタの外観

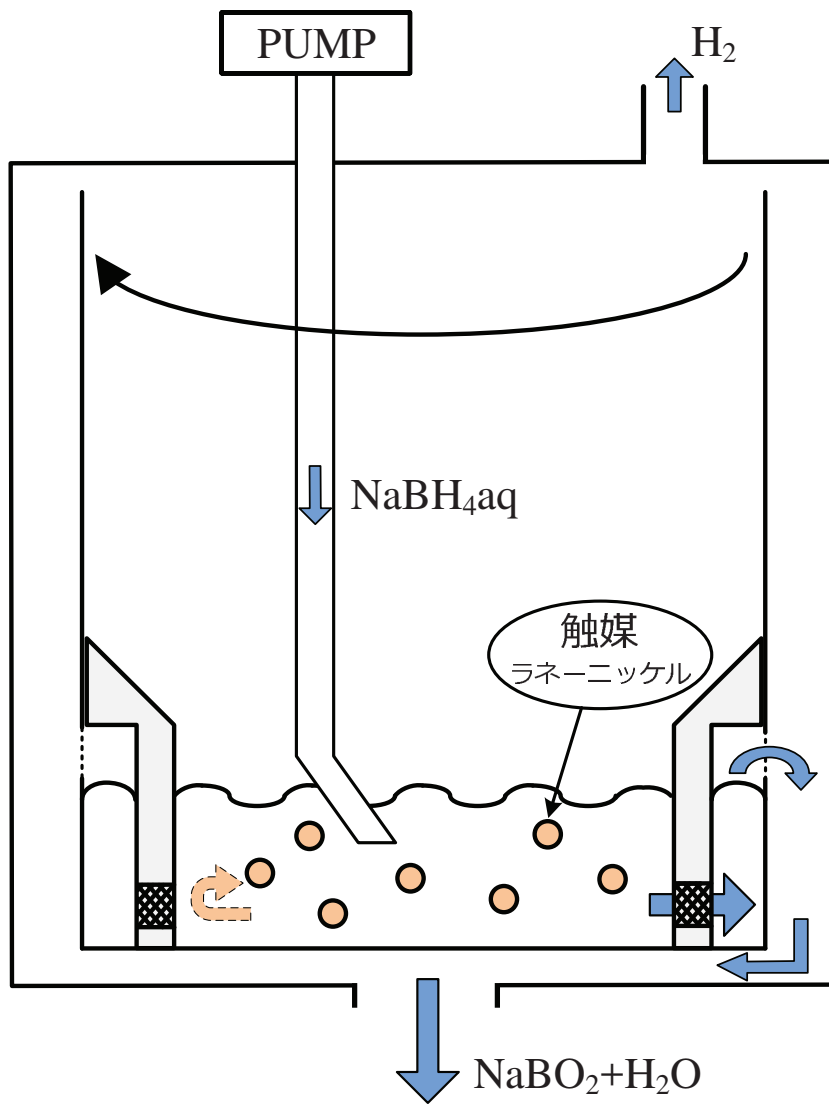


図 2.5: 水素リアクタの内部構造の略図

表 2.1: 試験装置の構成品リスト

品名	製造会社	品番	数量
燃料電池 (5 kW)	Horizon	H-5000	1
送水用チューブポンプ	ツカサ電工	PT-DP1-200-KA	1
SUS製ボールバルブ	スウェージロック	SS-43GS8MM	1
SUS管 (外径 8 mm)	スウェージロック	SS-T8M-S-1.0M-2MJK	-
SUS管 (外径 10 mm)	スウェージロック	SS-T10M-S-1.0M-6ME	-
耐薬品 PFA チューブ (外径 8mm)	潤工社	TA040×8.0	-
ワンタッチ継手 (ユニオンストレート)	コガネイ	SUS304-US8	-
ワンタッチ継手 (ユニオンティー)	コガネイ	SUS304-UT8	-
ガス洗浄瓶	アズワン	TKMN-200	4
シリカゲル	東海化学工業所	9187482	-
逆止弁	日本ピスコ	CVU8-8	1
SUS製ボールバルブ	キット	UTKM-15A	1
プログラマブルコントローラ (PLC)	キーエンス	KV1000	1
PLC D/A 変換ユニット	キーエンス	KV-DA40	2
PLC A/D 変換ユニット	キーエンス	KV-AD40	2
PLC 16点トランジスタ出力ユニット	キーエンス	KV-B16TC	1
PLC アナログ・温度調節ユニット	キーエンス	KV-TP40	1
PLC アナログ・温度調節ユニット	キーエンス	KV-TF40	1
PLC モニタ	キーエンス	VT3-X15	1
マスフローメータ (高流量)	Azbil	CMS0200GTTH2001DO	1
マスフローメータ (低流量)	Azbil	CMS0050GTTH2101DO	1
水素圧力計	キーエンス	AP-33	1
k 熱電対	Tool house	TCS-48150-K	1

表 2.2: STEPS で使用している燃料電池 ($H-5000$) の仕様 [54]

Type of Fuel Cell	PEFC
Number of cells	120
Rated power	5000 W
Performance	72 V @70 A
H ₂ supply valve voltage	12 V
Purging valve voltage	12 V
Blower voltage	24 V
Reactants	Hydrogen and Air
External temperature	5 to 30 °C
Maximum stack temperature	65 °C
Hydrogen pressure	45-55 kPa
Hydrogen purity	≥99.995% dry H ₂
Humidification	Self-humidified
Cooling	Air (integrated cooling fan)
Weight (with fan and casing)	30 kg (±200 g)
Controller weight	2.5 kg (±100 g)
Dimension	65 cm × 35 cm × 21.2 cm
Flow rate at max output	65 L/min
Start up time	≤30 s at ambient temperature
Efficiency of stack	40 % @72 V
Low voltage shut down	60 V
Over current shut down	90 A
Over temperature shut down	65 °C
External power supply	24 V (±1), 8-12 A

表 2.3: 燃料電池の出力電力とパージ時間の関係 [43, 45, 52]

Output power of the FC P_{FC} [W]	Purging time [s]
$P_{FC} < 1600$	0.2
$1600 < P_{FC} < 2800$	0.4
$2800 < P_{FC} < 3600$	0.6
$3600 < P_{FC}$	0.8

2.1.1 水素生成速度促進のための使用触媒とコールドスタート法

水素リアクタでは、前節に示したように Raney Ni 触媒を採用することで水素生成速度の向上を図っている。スポンジメタル触媒のひとつである Raney Ni は、ニッケルとアルミニウムとのほぼ同量から成る合金を、水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液でアルミニウムを溶かし去り、粉末状及び粒状にしたニッケルのことである。スポンジメタル触媒には、ニッケル以外にもコバルトや銅、貴金属等のものもあり、また触媒の形状（粉末状及び粒状）を変えることで様々な触媒反応システムに対応可能である。この中でも Raney Ni 触媒は、 NaBH_4 の水素生成反応に対する有用な触媒として広く使用されている。Raney Ni 触媒は比較的安価で高性能な触媒であり、本システムで取り扱う水素生成反応において、反応場の温度が高温の場合は触媒効果が極めて高く、効率的な水素生成反応を行うことができる [9,22,30]。本論文では水素リアクタ用の触媒として、日興リカ株式会社製の Raney Ni (*DL-2311*) を使用し、平均直径が 0.55 mm, 2.38 mm, 4.05 mm の 3 種類を検討した。図 2.6 に各直径の Raney Ni 触媒の外観を、表 2.4 に本論文で使用した Raney Ni 触媒の外径や組成比などの仕様を示す。図 2.6 に示すように、触媒表面は完全な球体ではないが、本論文では触媒の表面積を関数とした水素生成速度の議論を行うため、一律球体として仮定する。また表 2.4 に示すように、本論文では同一の製法で製造された 3 種類の直径の触媒を検討した。なお、本論文では対象外としたが、STEPS の実用化を目指すにあたり触媒の耐久性の評価は必須であり、今後の検討課題となっている。

一方、STEPS において Raney Ni 触媒を使用するにあたり、低温域での水素生成能力が著しく低いということが課題であった。この課題の解決策として、図 2.2 に示すように、反応促進剤として酸性溶液を一定条件で添加することで、STEPS の始動運転時（低温時）の水素生成速度を飛躍的に向上させる方法を採用している（水素生成反応が反応が促進される原理を付録 A.1 に示す [53]）。この方法を本研究では、コールドスタート法と呼ぶ。なお、酸製促進剤の種類はクエン酸を選定した。クエン酸の化学的特性を表 2.5 に示す [59]。クエン酸は爽やかな酸味を持ち、各種サプリメントの成分や食品添加物として多用されることから、人体へ害を及ぼすことは少ない。よって、入手が容易で安価、安全なことから、溶液化したクエン酸を酸性促進剤として使用している。コールドスタート法の適用により、STEPS の始動運転時から即座に FC への急速な水素供給が可能となる。クエン酸溶液の具体的な供給則は、次節にて示す。また、(2.1) の水素生成反応式に示すように、本水素生成反応は発熱反応のため、水素を生成しながら水素リアクタ内の反応場温度を上昇させることが可能である。反応場温度が十分に上昇した後は水素生成速度も向上するため、酸性促進剤の供給を停止して STEPS の定常運転に繋げることができ、かつヒーターを使用しないことにより電力消費も抑制できる（詳細を序論と付

録 A. 2 に示す) [10,31]。また酸性促進剤は、使用にあたりクエン酸溶液自体のコストが必要になり、また粉体 NaBH_4 燃料とは別にシステムに積載・補充する必要があるため、大量に酸性促進剤を積載することは STEPS の体積エネルギー密度を低下させる。そのため、酸性促進剤は反応促進率が低い高温域での使用を控え、使用量を出来る限り少なくするべきであり、適切な使用温度範囲の決定は不可欠であった。この適切な使用温度範囲は、文献 [39] に基づき、本論文では $70\text{ }^\circ\text{C}$ までとした（詳細を付録 A. 3 に示す）。

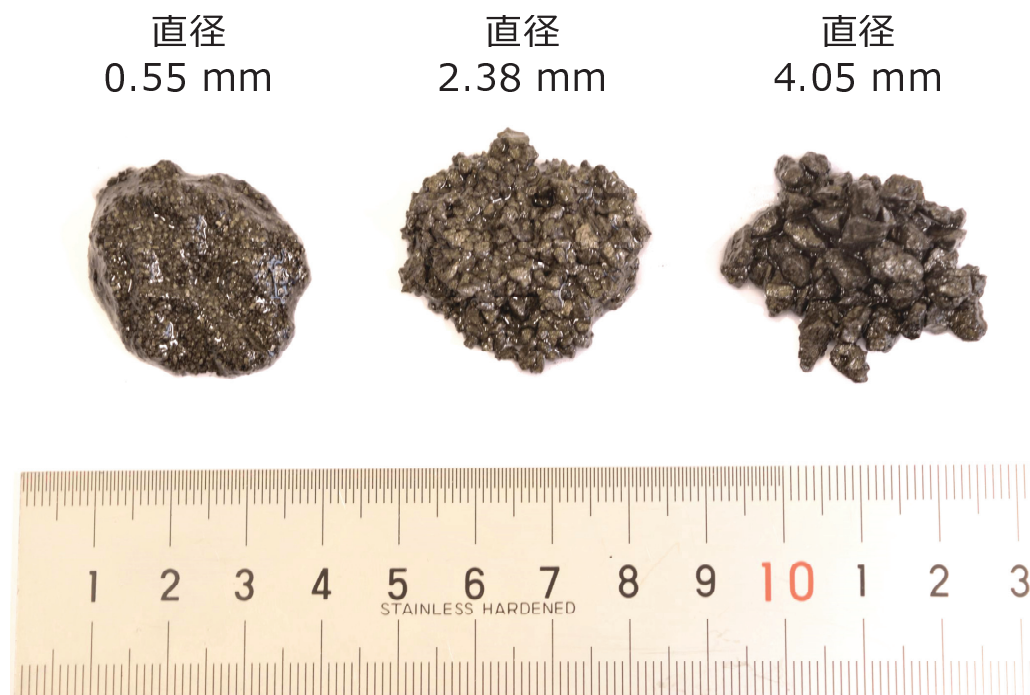


図 2.6: ラネーニッケル触媒の外観

表 2.4: 本研究で使用した Raney Ni 触媒の外径と組成比

		触媒の平均直径 [mm]		
		0.55 (± 0.05)	2.38 (± 0.98)	4.05 (± 0.70)
サンプル名		DL-2311		
pH (製造時)		9.0		
組成 [%]	Ni	88.6	75.7	70.6
	Al	7.7	22.7	1.6
	Mo	3.7	1.6	1.0
密度 D_{cat} [g/cm ³]		8.48	7.52	7.16

表 2.5: クエン酸の諸元及び特徴 [59]

IUPAC名	2-ヒドロキシプロパン-1,2,3-トリカルボン酸
化学式	$C_6H_8O_7$
分子量	192.13
形状	白色固体結晶
密度	1.665g/cm^3
溶解度	73 g/H ₂ O·100 g (20 °C)
融点	153 °C
沸点	175 °C
その他	カルボキシル基を3個有する弱酸で、 爽やかな酸味を持つことから食品添加物として多用される

2.1.2 水素圧制御法

FC の継続的に発電するための供給水素生成速度の調節法（従来水素圧制御法）の詳細について示す。本研究で主に使用している FC の一つは、定格電力 5 kW の固体高分子形燃料電池 (PEFC) である。表 2.2 に、この FC の仕様を示す [54]。表 2.2 に示すように、FC スタックへの定格水素圧力範囲 (45–55 kPa) が定められており、これを維持することで過不足ない発電が可能となる。水素生成システムでは、水素リアクターから燃料電池系内の供給水素圧力を定格水素圧力範囲内に追従させることで水素バッファの機能を持たせ、FC の出力変動に対して適切な水素供給が行えるようにすることを目指している [34]。

従来水素圧制御法による、定格供給水素圧力への追従法を以下に示す。ここで、指令供給水素圧力を p^* 、供給水素圧力を p とする。

1. p^* を 50kPa とする。
2. p が p^* を下回った場合には、 NaBH_4 溶液を水素リアクターへ供給し水素を生成することで圧力が上昇する。
3. p が p^* を上回った場合には、水素リアクターへの供給を停止し FC の水素消費により圧力が低下する。
4. 手順 1, 2 を繰り返し p^* に追従させ、一定圧力範囲を維持することで、FC での継続発電を可能とする。本制御時の具体的な NaBH_4 溶液投入速度を表 2.6 に示す（本燃料供給則を従来水素圧制御法とする）。
5. 特に STEPS の始動時から反応場温度が 70 °C までの間は水素生成速度が著しく低い。STEPS の始動運転時は水素生成速度の促進のため、 NaBH_4 溶液の供給と同期して酸性促進剤が供給される（コールドスタート法）。具体的な酸性促進剤の供給速度は、表 2.7 に示すように決定する。

表 2.6 に示す STEPS の定常運転時の燃料供給速度は実験ベースで検討しているため、FC のパーズ動作時や急峻な負荷変動時などの STEPS で生じる外乱に影響されて供給水素圧力の制御性が悪化する場合がある。本論文では、STEPS で生じる外乱に応じた新規の水素圧制御法を提案することで、供給水素圧力を安定的に制御することを目的にしている。

表 2.6: 従来の水素圧制御法における NaBH_4 溶液の投入量 [32, 33, 35, 37, 38, 41, 44, 50, 53]

Pressure difference [kPa]	Supply rate of 16.7 wt% NaBH_4 solution
$p^* - p < 0$	0 g/min (The number of moles of NaBH_4 is 0 mol/s)
$0 < p^* - p < 10$	95 g/min (The number of moles of NaBH_4 is 5.13×10^3 mol/s)
$20 < p^* - p$	120 g/min (The number of moles of NaBH_4 is 9.54×10^3 mol/s)

表 2.7: コールドスタートを用いた水素圧制御法における燃料供給速度

Pressure difference [kPa]	Supply rate of 16.7 wt% NaBH_4 solution	Supply rate of 50 w/v% citric acid solution
$P^* - P < 0$	0 g/min	0 g/min
$0 < P^* - P < 4$	70 g/min	44 g/min
$4 < P^* - P < 24$	130 g/min	81 g/min
$P^* - P > 24$	166 g/min	104 g/min

2.2 STEPS の基本性能の評価と水素貯蔵密度の考察

前節までに、STEPS における水素生成や、FC の継続運転のための水素圧制御法などの基本的動作について述べた。本論文で、STEPS や STEPS-FCV を用いたモデル構築と水素圧制御法の提案を行う前提として、以下に示す項目の評価が必要となる。

1. 水素リアクタによって安定的かつ連続的に水素が生成可能であること（実験 1）
2. STEPS による FC の発電は、高圧水素タンクを用いた場合と相違ないこと（実験 2）
3. STEPS の水素生成効率や FC の発電効率の測定（実験 3）

本節では上記の実験を行い、評価する。また、STEPS の実用化に向けた水素の体積貯蔵密度について評価する。

2.2.1 STEPS の基本性能の評価

実験 1 では、安定的かつ連続的に水素生成が可能であることを示すため、燃料である NaBH_4 溶液を一定流量で STEPS に 1200 s 間供給し、水素生成速度を測定する。図 2.7 に、実験機器の構成図を示す。STEPS に供給する燃料は、あらかじめ混合した 16.7 wt% の NaBH_4 溶液を用いた。燃料供給を行うチューブポンプは、ツカサ電気株式会社製の PT-DP1-200-KA を使用して 118 g/min で供給し、水素生成速度が 48 L/min となるようにした。水素生成速度を測定するマスフローメータは、Azbil 製の *CMS0200BTTH2101D0* を使用した。マスフローメータの仕様により、測定する水素は乾燥したものである必要があるため、発生した水素をシリカゲルの入ったフィルタを通して測定した。反応場温度の測定は、Tool House 製の K 熱電対 (*TCS-48150-K*) を使用した。水素生成速度と反応場温度の記録は、KEYENCE 製の *KV-1000* を使用し、測定データのサンプリング周期は 0.1 s に設定した。図 2.8 に、水素リアクタを用いた際の水素生成特性と水素生成量、反応場の温度特性を示す。図 2.8 に示すように、平均水素生成速度は 47 L/min と安定的に水素を生成しており、20 分間で 950 L 弱の水素を生成していることが分かる。以上より、STEPS は安定的かつ連続的に水素を生成可能であることを示した。

実験 2 では、STEPS による FC の発電は、高圧水素タンクを用いた場合と相違ないことを示すため、水素リアクタと高圧水素タンクの 2 つの水素供給源を用いた場合の FC の発電特性を比較する。図 2.9 に、STEPS による燃料電池の発電特性を測定する際の実験機器の構成図を示す。高圧タンクを用いた際の発電特性の測定においては、高圧タンクは一般的な 14.7 MPa のものを用い、高圧タンクと FC を直接接続した。STEPS に供給する燃料は、あらかじめ混合し

2.2. STEPSの基本性能の評価と水素貯蔵密度の考察

た 16.7 wt%の NaBH_4 溶液を用いた。燃料供給を行うチューブポンプは、ツカサ電気株式会社製の *PT-DP1-200-KA* を使用した。抵抗 R_{load} [Ω] は、ノッチを変化させることにより 10~200 Ω まで変化させることができ、このノッチを変化させることにより FC の出力電力を制御した。各部電流・電圧の測定には、横河メータ&インスツルメンツ株式会社製プレジジョンパワーアナライザ (*WT1800 High Performance Power Analyzer*) を用い、測定データのサンプリング周期は 0.1 s に設定した。図 2.10 に水素リアクタと高圧水素タンクを水素供給源とした場合の FC の電圧-電流特性の比較、図 2.11 に水素リアクタと高圧水素タンクを水素供給源とした場合の FC の電力-電流特性の比較を示す。図 2.10, 2.11 に示すように、STEPS を用いることで FC の定格電力である 5 kW の出力を確認できた。また、水素リアクタと高圧水素タンクの 2 つの水素供給源を用いた場合で、FC の出力電力特性はよく一致していることが分かる。ゆえに、水素リアクタを用いて生成した水素を用いても、十分に発電が可能であることが示された。

実験 3 では、水素生成効率と FC の発電効率の算出を行うため、一定負荷条件下にて、STEPS により 400 W 程度の発電を 1204 s 行い、燃料である NaBH_4 溶液の減少量と水素生成量、FC の電力量を測定する。図 2.9 に、実験機器の構成図を示す。STEPS に供給する燃料は、あらかじめ混合した 16.7 wt%の NaBH_4 溶液を用いた。 NaBH_4 溶液の消費量は、発電前の燃料の質量と発電後の燃料の質量を測定し、その差分により算出した。使用する触媒は、平均直径 0.55 mm, 250 g の Raney Ni を使用した。 NaBH_4 溶液の燃料供給制御のための制御器は、株式会社 KEYENCE 製の *KV-1000* を用いた。STEPS に供給する燃料はあらかじめ混合した 16.7 wt%の NaBH_4 溶液を用い、燃料供給を行うチューブポンプはツカサ電気株式会社製の *PT-DP1-200-KA* を使用した。供給水素圧力は FC の水素供給口の直前を測定するものとし、水素圧力計は株式会社 KEYENCE 製の *AP-33* を使用した。燃料供給速度の制御は、水素圧力計の測定値を制御器によりリアルタイムで観測し、燃料供給ポンプを制御している。反応場温度の測定は、Tool House 製の K 熱電対 (*TCS-48150-K*) を使用した。水素生成速度を測定するマスフローメータは、Azbil 製の *CMS0200BTTH2101D0* を使用した。FC に供給する水素は乾燥したものである必要がある (表 2.2) ため、発生した水素はシリカゲルの入ったフィルタに通してから FC に供給した。抵抗 R_{load} [Ω] は、ノッチを変化させることにより 10~200 Ω まで変化させることができ、このノッチを変化させることにより FC の出力電力を制御した。FC への供給水素圧力と反応場温度の記録は、株式会社 KEYENCE 製の *KV-1000* を用い、測定データのサンプリング周期は 0.1 s に設定した。各部電流・電圧の測定には、横河メータ&インスツルメンツ株式会社製プレジジョンパワーアナライザ (*WT1800 High Performance Power Analyzer*) を用い、測定データのサンプリング周期は 0.1 秒に設定した。図 2.12 に、水素生成速度と総水素生成量、反応場の温度の実験結果を示す。また、表 2.8 に、STEPS における定常運転時の燃料消費量と

第2章. 粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システム

水素生成量, FCの発電量, 水素生成効率, FCの発電効率を示す。図2.12に示すように, 一定の反応場温度の下, 連続的に水素を生成できていることが分かる。水素生成速度における周期的で急峻な立ち上がりは, パージ動作により瞬間的に外気に水素が放出されているためである。連続的な水素生成による総水素生成速度は 173.6 L (@1 atm, 25°C 換算時) となった。また, 表2.8に示すように, 1204 s の連続水素生成によって消費された 16.7 wt\% の NaBH_4 溶液は 393.7 g となった。この結果より, 消費された NaBH_4 の量は以下のように計算できる。

$$393.7 \times 0.167 = 65.2 \text{ [g]} \quad (2.2)$$

次に, 消費された NaBH_4 の量から水素のエネルギー量を導出する。まず, 65.2 g の NaBH_4 から, 1 atm , 25°C の時の水素のモル数は以下のように計算できる。なお, NaBH_4 のモル質量は 37.83 g/mol である。

$$\frac{65.2}{37.83} \times 4 = 6.89 \text{ [mol]} \quad (2.3)$$

水素の低位発熱量は 241826 J/mol (= 67.1738 Wh/mol) である [60]。よって, 消費した 65.2 g の NaBH_4 が持つエネルギー量は以下のように計算できる。

$$67.1738 \times 6.89 = 462.8 \text{ [Wh]} \quad (2.4)$$

次に, 水素生成量の理論値は以下のように計算できる。なお, 気体のモル体積は 24.5 [L/mol] (@1 atm, 25°C) である。

$$\frac{65.2}{37.83} \times 4 \times 24.5 = 168.6 \text{ [L]} \quad (2.5)$$

以上より, 水素生成効率は以下のように計算できる。

$$\frac{173.6}{168.6} \times 100 = 103.0 \text{ [%]} \quad (2.6)$$

ここで, 水素生成効率が 100% を超えているが, 使用したマスフローメータの計測精度は 1% である (@1 atm, 25°C , $2 < \text{測定流量} \leq 40$) ことと, 16.7% の NaBH_4 水溶液の混合時の誤差が影響していると考えられる。図2.13に, FCの発電電力と供給水素圧力の実験結果を示す。図2.13に示すように, 供給水素圧力は 50 kPa 近傍に制御されており, FCの継続的な発電ができていることが分かる。FCの発電電力が一時的に急峻に低下しているが, これはパージ動作により供給水素圧力が低下したことに起因する。また, 表2.8に示すように, 1204 s 間におけるFCの発電量は 127.6 Wh となった。以上の結果より, NaBH_4 が持つエネルギー量に対するFCの発

2.2. STEPSの基本性能の評価と水素貯蔵密度の考察

電量の効率を計算すると以下のように計算できる。ただし、 NaBH_4 による水素生成時における補機のエネルギーは無視するものとする。

$$\frac{127.6}{462.8} \times 100 = 27.6 \text{ [\%]} \quad (2.7)$$

最後に、 NaBH_4 が持つエネルギー量に対するFCの発電量の効率を考察すると、水素生成効率が100%との仮定の下、同じく27.6%と考えることができる。

第 2 章. 粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システム

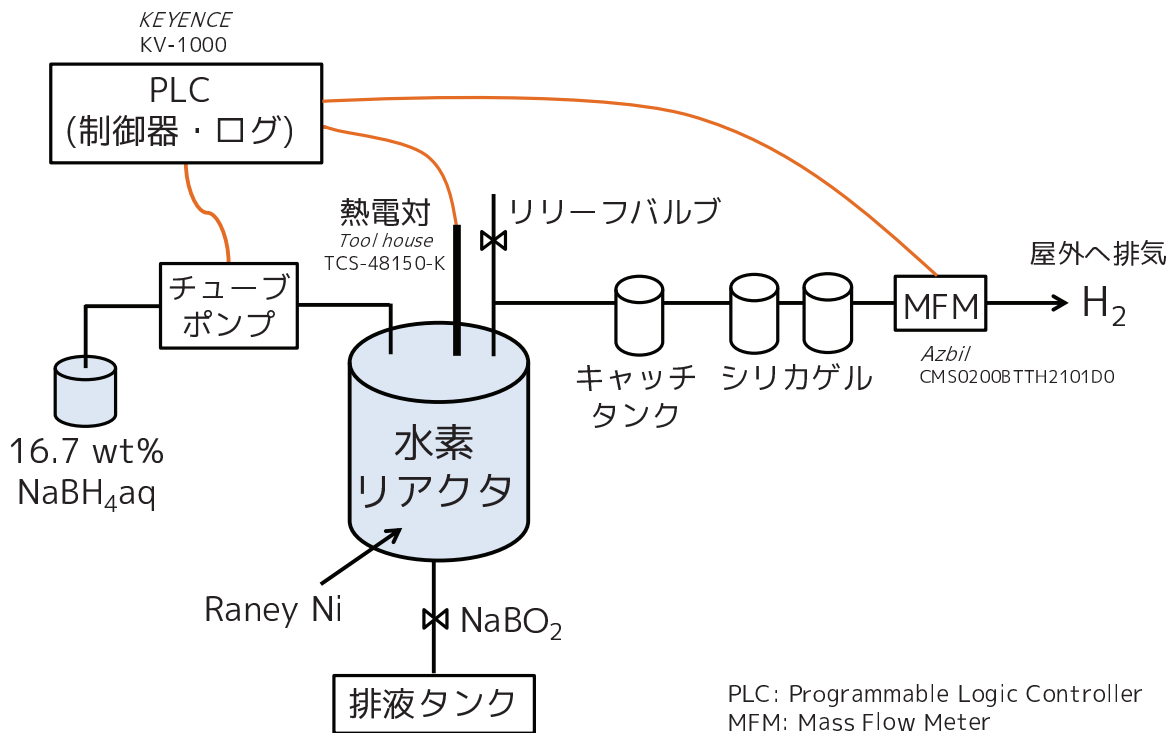


図 2.7: 水素リアクタを用いた際の水素生成速度速度を評価する実験の構成図

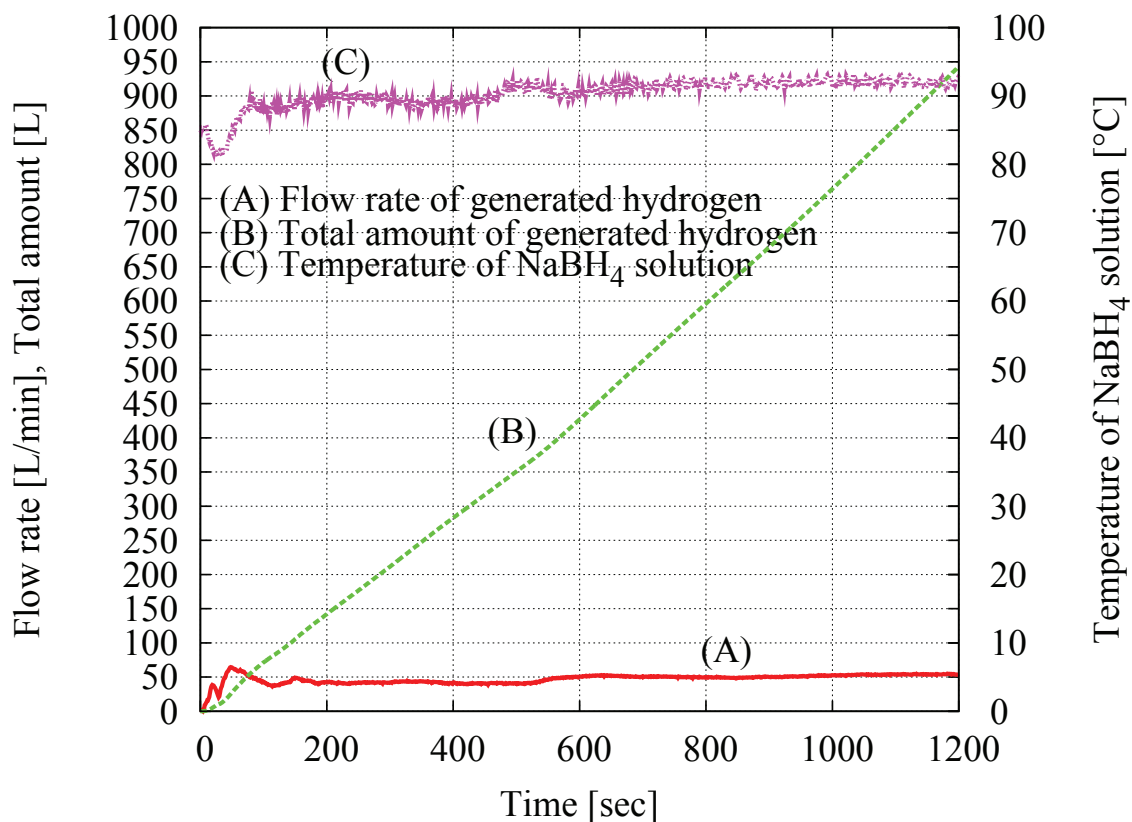


図 2.8: 水素リアクタを用いた際の水素生成速度と水素生成量，反応場の温度特性

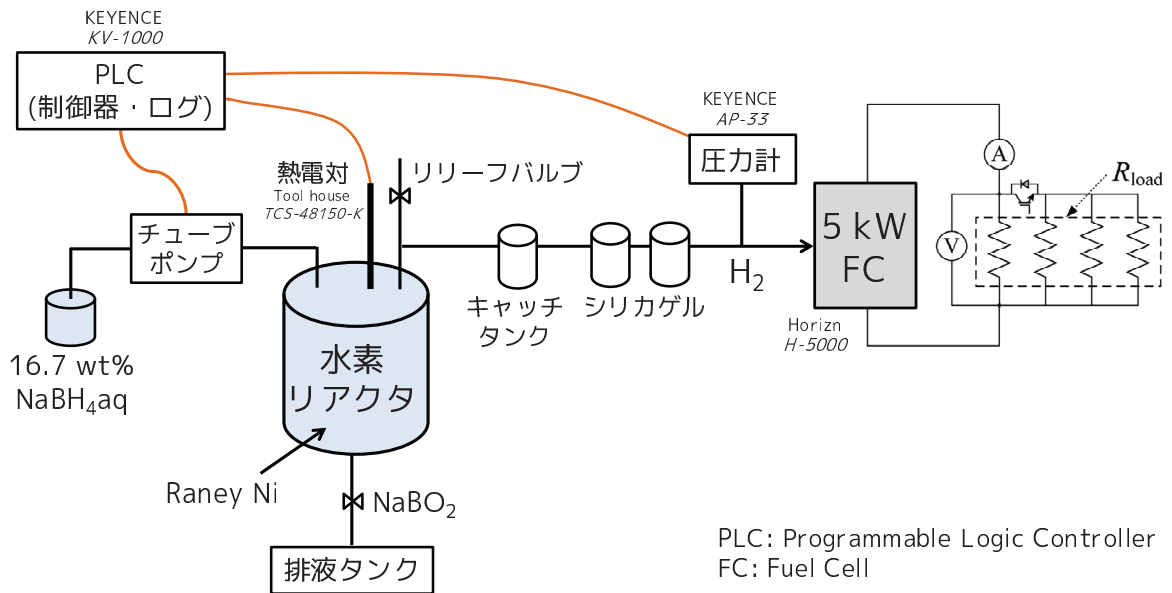


図 2.9: STEPS を用いた際の水素圧力と FC の発電特性を評価する実験の機器構成図

第 2 章. 粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システム

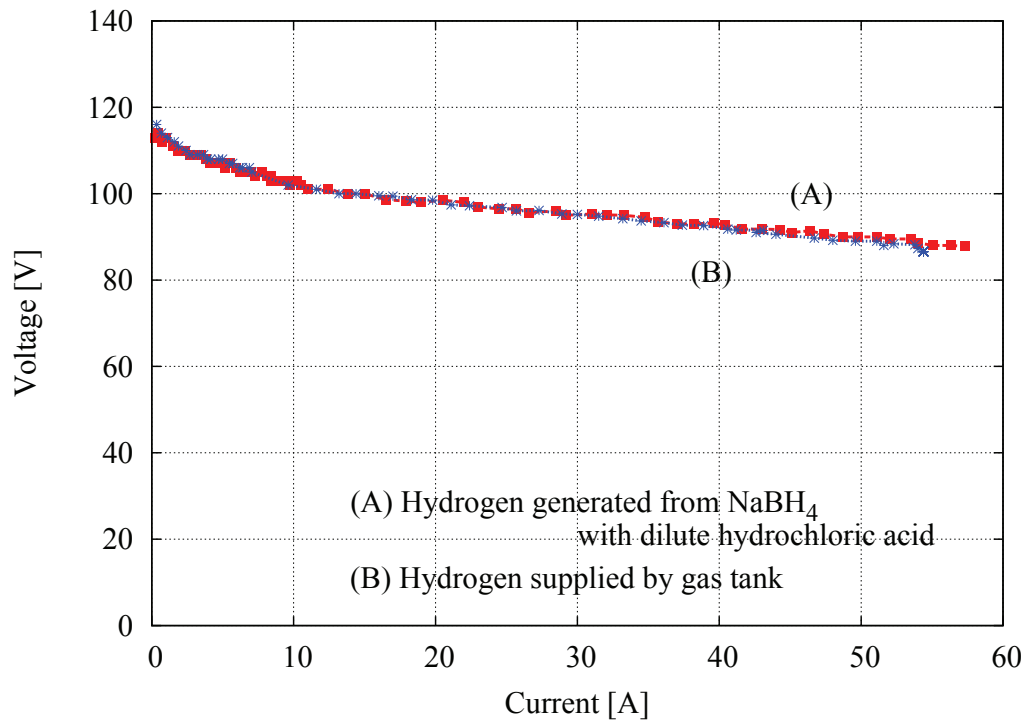


図 2.10: 水素リアクタと高圧水素タンクを水素供給源とした場合の FC の電圧-電流特性の比較

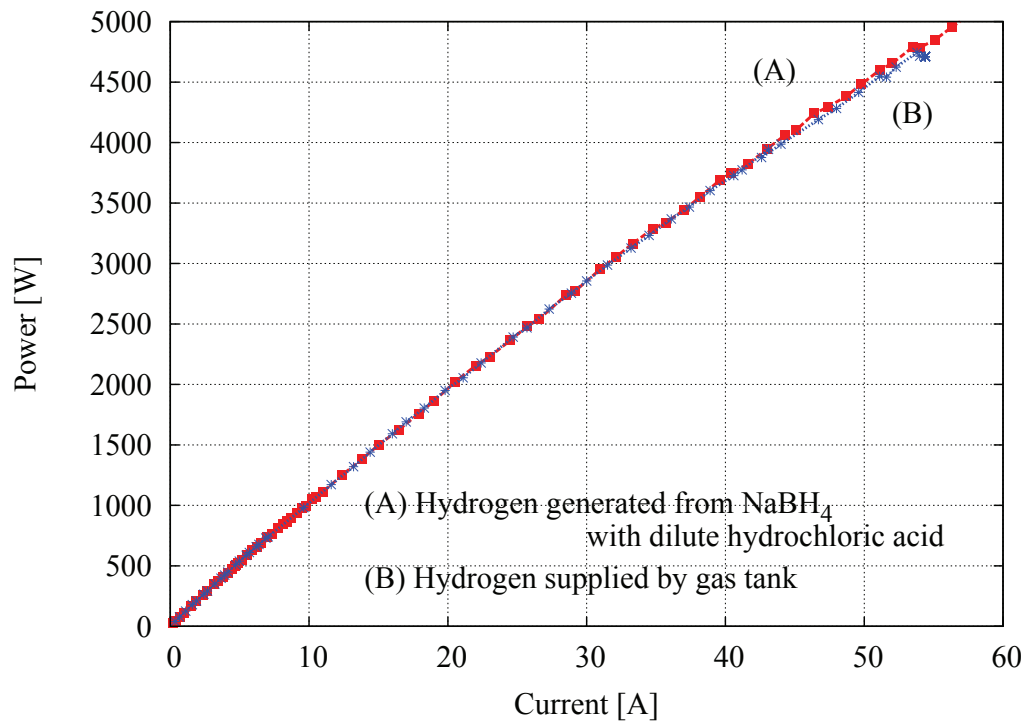


図 2.11: 水素リアクタと高圧水素タンクを水素供給源とした場合の FC の電圧-電流特性の比較

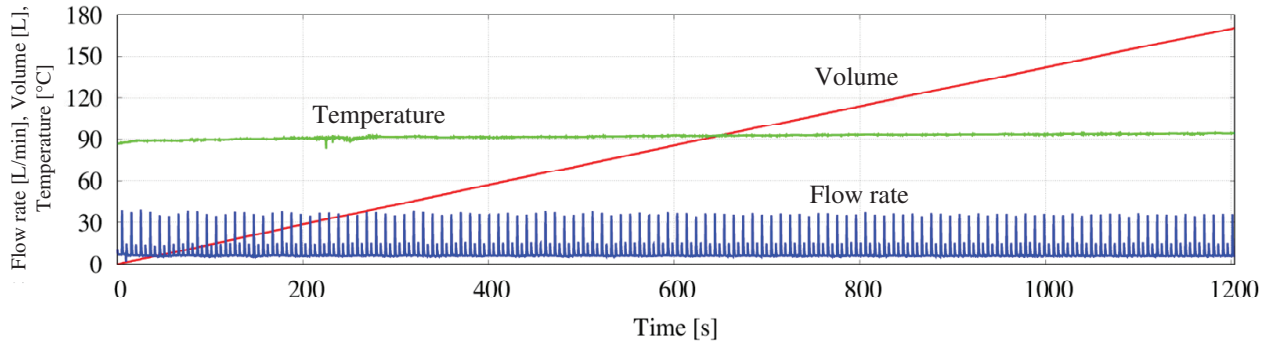


図 2.12: STEPS における定常運転時の水素生成速度と総水素生成量, 反応場の温度

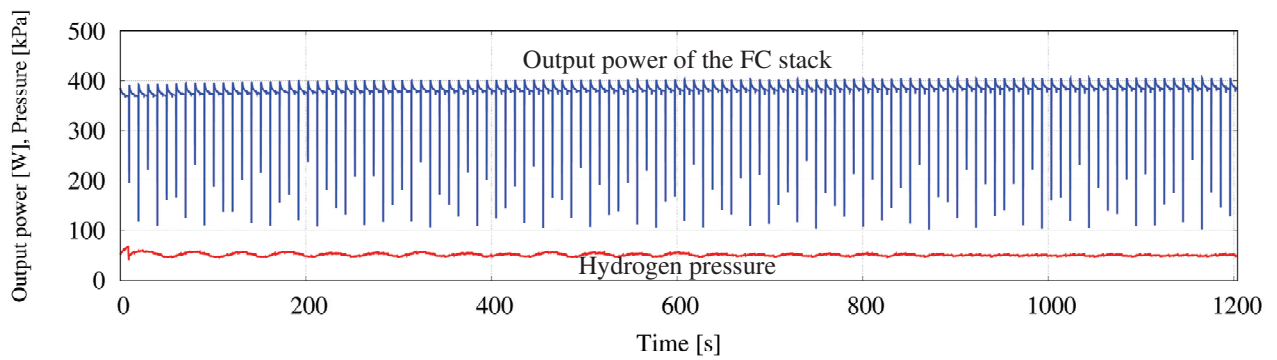


図 2.13: STEPS における定常運転時の FC の発電電力と供給水素圧力

表 2.8: STEPS における定常運転時の燃料消費量と水素生成量, FC の発電量, 水素生成効率, FC の発電効率

燃料の消費量	NaBH ₄ 溶液	393.7 g
	NaBH ₄	65.2 g
	エネルギー量	462.8 Wh
水素生成量	理論値	168.6 L
	実測値	173.6 L
	水素生成効率 (測定機器の誤差等含む)	102.3 %
燃料電池の発電量	127.6 Wh	
燃料電池の効率	27.6 %	
全体効率 (水素生成効率を 100 %とする)	27.6 %	

2.2.2 STEPSにおける水素の体積貯蔵密度の考察

前項では、STEPSの基本的な性能評価を行った。本項では、STEPSの実用化に向けた水素の体積貯蔵密度について評価する。現在販売されているトヨタ自動車のMIRAIは、70 MPaの高圧水素タンク方式を採用しているが、定員が4人となっている。これは、水素貯蔵システムが大きく水素の体積貯蔵密度が低いことに起因する。以下より、水素の体積貯蔵密度に焦点を当て、現状のSTEPSと70 MPaの高圧水素タンク方式と比較することにより、STEPSの実用化に向けた評価を行う。

図2.14に、5 kgの気体水素を有する各種水素貯蔵システムの体積エネルギー密度の比較を示す[61]。ここでは、35 MPaと70 MPaの高圧タンクシステム体積のほか、35 MPaと水素吸蔵合金を組み合わせたハイブリッドタンクのシステム体積、そしてNaBH₄単体の体積を示している。図2.14に示すように、NaBH₄は水素燃料ベースでは非常に高い体積エネルギー密度を示しており、5 kgの気体水素を貯蔵するのに22.0 LのNaBH₄が必要である。一方、70 MPaの高圧水素タンクは、5 kgの気体水素を貯蔵するのにタンクの外容積基準で207 L必要である。よって、70 MPaの高圧水素タンクにおける水素の体積貯蔵密度は、24.2 kg/m³ (207 L/5 kg-H₂)となる。以上のことから、燃料供給フィーダと水素生成システム等のその他のシステムをおよそ185.0 L以内で設計することができれば、70 MPa高圧水素タンク方式と同等の体積エネルギー密度を有するFCVが構成可能であると考えられる。

次にSTEPSを構成する体積エネルギー密度を算出し、70 MPa高圧タンクシステムの体積エネルギー密度と比較する。表2.9にSTEPSを構成する主要な機器の体積一覧を示す。現状の水素リアクタの定格水素生成速度は約100 L/minであり、その体積は26.5 Lである。STEPS-FCVの実用化に際し、FCの定格電力の目標値を30 kWとすると、STEPSによる水素生成速度は約300 L/min程度必要となる。以上を勘案すると、約300 L/minを生成可能なSTEPSの体積は、同様のリアクタを並列に並べたとすると79.5 Lとなる。水素5 kg分の水素を生成するために必要なNaBH₄は22.0 Lである。この量は、加水分解時に水から得る水素も含む。燃料フィードユニットは現状のものを利用すると5.9 Lとなるが、今後のSTEPS大容量化を考慮し10 Lとした。NaBH₄の加水分解反応に用いられる燃料用水は、今後、FC発電時の生成水を使用予定である。FCの生成水の理論値の50%を利用することができれば、燃料水の再利用が可能である。この時の燃料水の一時保管水量は、20 Lとした。副生成物回収ユニットに関しては、今後、燃料供給カートリッジによって粉体供給した際の空いたスペースに、副生成物を粉末状で貯蔵するような構造を検討中である。現状は、上記の機構は検討段階であるため、15 Lとした。また、リアクタ内の温度管理を行うための温水リザーブタンクや冷水リザーブタンク、ラジ

第 2 章. 粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システム

エータは現在開発中である別の 30kW 発電用リアクタで採用しているものを備えたものとする。以上を考慮すると、STEPS の合計体積は 149.2 L となる。これに、5 kg 分の気体水素を貯蔵するのに必要な NaBH_4 は 22.0 L なので、燃料である NaBH_4 を合わせたシステム体積は 171.2 L となる。以上より、簡単な試算ではあるが、STEPS における水素の体積貯蔵密度は 29.2 kg/m^3 ($171.2 \text{ L}/5\text{kg-H}_2$) となり、70 MPa 高圧水素タンクシステムを上回ることが分かる。

次に、FCV の航続距離に対する水素の体積貯蔵密度の検討を行う。STEPS のシステム体積は航続距離に依存せず、燃料である NaBH_4 の搭載量を変更することで航続距離が変化する。図 2.15 に、FCV の航続距離に対する STEPS と 70 MPa 高圧タンクにおける水素の体積貯蔵密度の比較を示す。70 MPa 高圧タンクにおける水素の体積貯蔵密度は、水素貯蔵量とタンク容積が比例すると考えられ、ここでは航続距離にかかわらず一定とする。また、気体水素 1kg に対し 100 km 走行できるものとする。図 2.15 に示すように、航続距離が長くなるほど水素の体積貯蔵密度が大きく、STEPS の優位性があることが分かる。

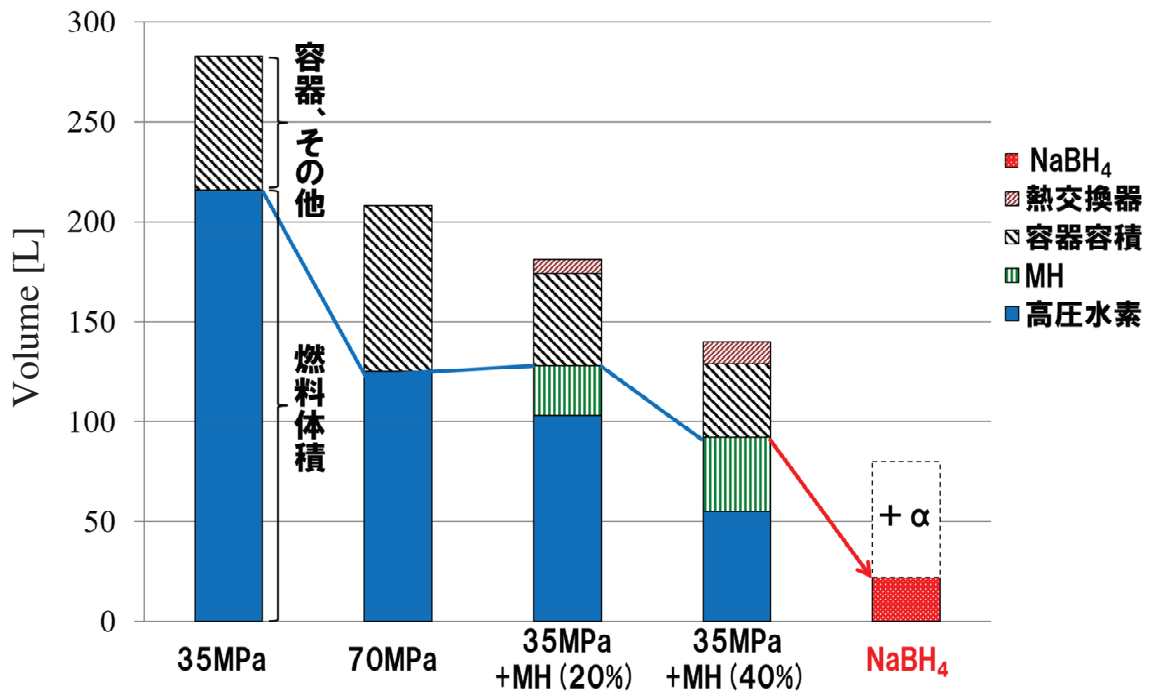


図 2.14: 5 kg の気体水素を有する各種水素貯蔵システムの体積エネルギー密度の比較 [61]

表 2.9: STEPS を構成する主要な機器の体積一覧

品名	型番	体積 [L]
水素リアクタ		79.5
燃料フィードユニット		10.0
燃料用水		20.0
キャッチタンク		2.3
乾燥タンク		4.6
温水リザーブタンク		2.6
冷水リザーブタンク		2.3
コントローラ	KV-1000	3.0
ラジエータ		9.9
副生成物回収ユニット		15
合計		149.2

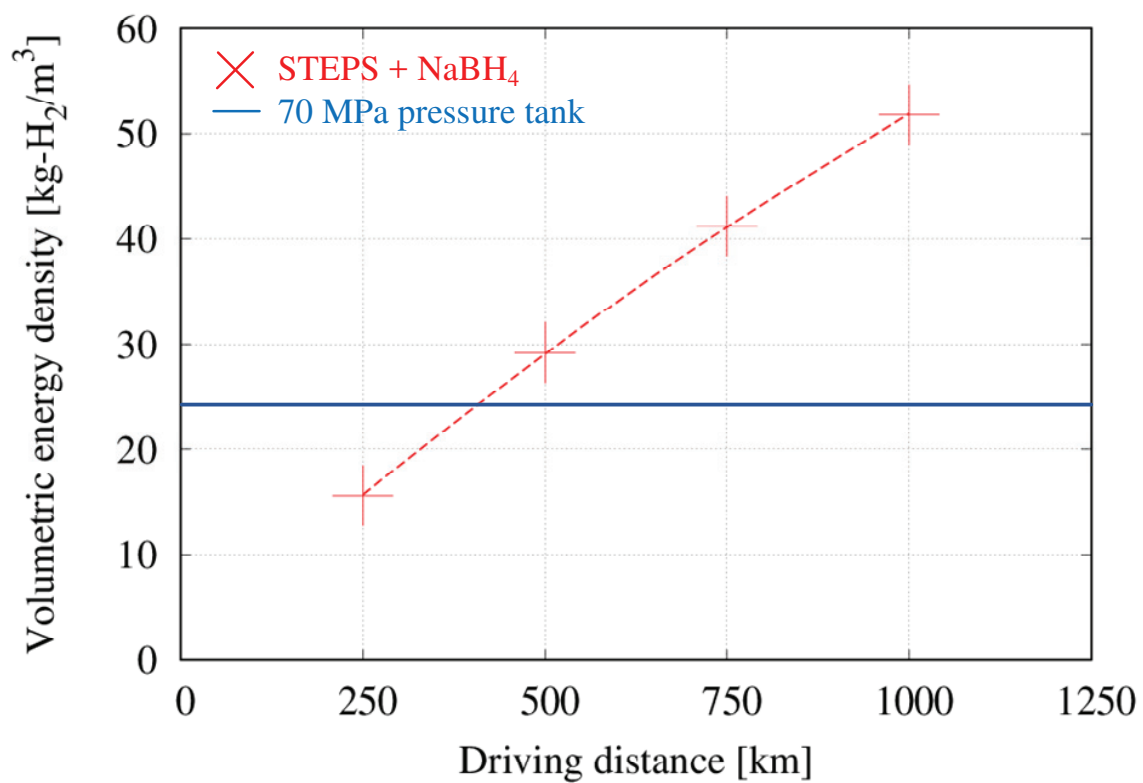


図 2.15: FCV の航続距離に対する STEPS と 70 MPa 高圧タンクにおける水素の体積貯蔵密度の比較

2.3 STEPS を搭載した試作燃料電池車 (STEPS-FCV) の概要

本節では、STEPS を搭載した試作 FCV の概要について示す。

本研究で STEPS を適用しているアプリケーションの一つに、水素貯蔵の主流である高圧水素タンクの代わりに、STEPS を搭載し、オンサイトで水素を生成しながら走行する FCV がある (以下、STEPS-FCV)。図 2.16 に STEPS-FCV の外観、図 1.8 に試作 FCV の後部に搭載された STEPS の外観、図 2.17 に STEPS-FCV の構成図を示す [10, 33, 36–38, 41]。

一般に FCV では、エネルギー源として FC で発電した電力を主に使用することに加え、電気二重層キャパシタ (以下、EDLC: Electric Double Layer Capacitor) や二次電池などの蓄電デバイスを使用し、加速時などの多くの電力が必要とされる際の補助や、制動時に電力を回生させることで、高効率化を図っている [3, 4]。また、FC の弱点である負荷変動への追従性を改善するための、FC と蓄電デバイスを併用した電力変換回路やその制御法に関する研究が各所で行われている [62–66]。

STEPS-FCV では、ダイハツ工業株式会社製 *HIJET EV* から鉛蓄電池 20 個 ($12\text{ V} \times 20\text{ 個} = 240\text{ V}$) を取り外し、STEPS 及び EDLC を代わりに搭載した [67–70]。第 5 章で紹介する STEPS-FCV に用いられている電力変換回路では、FC の出力電流脈動を抑制することを目的に、FC の出力には三相インターリーブ方式昇圧チョッパ回路 (以下、インターリーブ回路) を、蓄電デバイスである EDLC には単相双方向チョッパ回路 (以下、双方向回路) を接続し、両回路を高電圧側で並列接続した構成の複合電力変換回路 (以下、MPC: Multiple Power Converter) を用いている。また、[67–69] に示す先行研究において、急速な FC の劣化進行を抑えるために FC の出力電流指令値にローパスフィルタを掛け、その一方で急峻な負荷電力の変動を電気二重層キャパシタに負担させる複合電力変換回路制御法 (以下、MPC 制御法: Multiple Power Converter Control) が提案され、これも実装している。MPC 制御法は、モータコントローラとは独立した Texas Instruments 社製 DSP (*TMS320F28035*) に実装している。MPC の各スイッチのスイッチング周波数は 10 kHz に設定している。そのため、インターリーブ回路の入出力部の動作周波数は 30 kHz となる。駆動モータ用インバータは、独自のモータ制御法の検証や特定のトルクパターンでの実験検証を行えるように、Myway プラス社製インバータ (*MWINV-5022A*) と同社製制御ボード *PE-PRO* (図 2.17 中のモータコントローラ部分に相当) に積み換えられている。改造前に *HIJET EV* に搭載していたインバータの定格入力電圧は 240 V であったが、本研究で使用している Horizon 社製の FC (*H-5000*) の出力電圧は $60\sim 110\text{ V}$ である。そのため、インターリーブ回路により FC の出力電圧を 240 V まで昇圧している。表 2.2 に使用した FC の諸元を示

第 2 章. 粉体 $NABH_4$ を水素燃料とする燃料電池システム

す。蓄電デバイスである Power System 社製 EDLC モジュール (*BL-216*) は、最大電圧が 216V であることから、双方向回路によりインバータ方向への電力変換では昇圧 (EDLC 方向への電力変換では降圧) している。表 2.10 に EDLC の諸元を示す。なお、本研究では BL-216 を二基並列に接続して用いる。また、EDLC の静電容量は、平坦路において JC08 モードと同様な加速度と速度で評価できるように、先行研究にて選定した [71]。試作車両に搭載されている車載用モータは、永久磁石埋込型同期モータ (IPMSM) である。本研究においては、最大トルク制御を採用している。表 2.11 に、この IPMSM の仕様を示す [70]。STEPS-FCV は、FC の発電により EDLC を 130 V まで充電したのち、インバーターを起動することで走行可能となる。

以上に示した STEPS-FCV について、第 5 章では STEPS-FCV の車速を関数として供給水素圧力を推定する提案モデル (STEPS-FCV モデル) を構築し、MPC 制御法を用いた水素圧制御法の変動抑制効果について示している。

2.3. STEPS を搭載した試作燃料電池車 (STEPS-FCV) の概要



図 2.16: STEPS-FCV の外観 [10, 33, 36, 38]

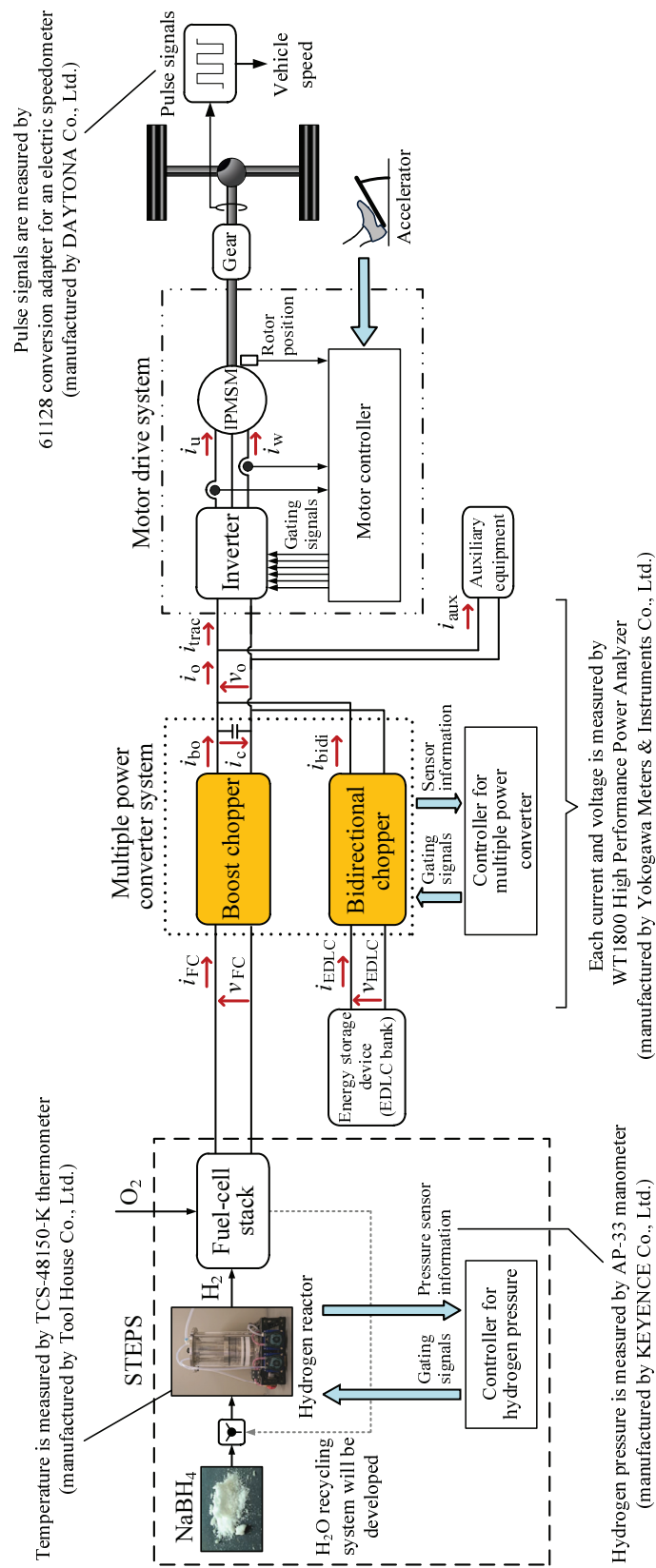


図 2.17: STEPS-FCV の車両構成 [10, 29, 30, 33, 36, 38, 67, 68]

2.3. STEPS を搭載した試作燃料電池車 (STEPS-FCV) の概要

表 2.10: STEPS-FCV で使用している EDLC (BL-216) の仕様 [72]

Maximum charging voltage	DC 216 V
Capacitance	15 F
Internal resistance	69 m Ω
Energy capacity available	97 Wh

表 2.11: STEPS-FCV 試作車で用いられている永久磁石埋込型同期モータ (IPMSM) の仕様 [70]

Stator resistance	0.0230 Ω
d -axis inductance	0.03470 mH
q -axis inductance	0.08065 mH
Magnetic flux	0.0530 Wb
Back electromotive force	22.750 V/krpm
Viscosity coefficient	0.027 Nms
Moment of inertia of the IPMSM	4.18×10^{-3} kg·m ²
Number of pole pairs	3

2.4 第 2 章のまとめ

第 2 章では、STEPS における水素生成のための動作や、FC の継続発電を可能にする水素圧制御法、水素生成速度を促進するための触媒検討、STEPS の始動運転時に高速水素生成を行うコールドスタート法などについて述べた。さらに、STEPS の基本性能の評価と水素貯蔵密度の簡単な検討を行い、STEPS によりほぼ 100% の水素生成効率で連続水素生成と発電が可能であることと、STEPS で生成した水素を用いても FC により十分な発電が可能であること、高圧タンク方式を凌ぐ体積貯蔵密度での STEPS の構築が期待できることを示した。最後に、研究中の STEPS-FCV の概要について示した。

STEPS の定常運転時の燃料供給制御は、実験的に導かれたものであり、パージ動作や急峻な負荷変動などの STEPS の生じる外乱に影響されて供給水素圧力の制御性が悪化する。本論文では、STEPS で生じる外乱を抑制する新規の水素圧制御法を提案することで、安定的な供給水素圧力制御の確立を目的とする。本論文で提案する、STEPS の定常運転時である $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の高温域における新規の水素圧制御法の導出手順を以下に示す。第一に、反応場の環境を関数として供給水素圧力を推定する水素圧制御の数値シミュレーションモデルを構築する。第二に、構築した水素圧制御の数値シミュレーションモデルを利用して、STEPS で生じる外乱を抑制する新規の水素圧制御法の検討を行い、シミュレーションと実験により有効性を検証する。以上に示す手順で検証することにより、供給水素圧力を FC の定格水素圧力に収束させる提案水素圧制御法の効果を迅速かつ正確に、安全に、低コストで検討できると考えられる。

第3章 粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システムのモデル構築

前述のように、STEPS の定常運転時の燃料供給制御は、実験的に導かれたものであり、パーズ動作や急峻な負荷変動などの STEPS の生じる外乱に影響されて供給水素圧力の制御性が悪化する。

第3章では、供給水素圧力を FC の定格水素圧力範囲に収束させる新規の水素圧制御法の基礎を確立するため、 NaBH_4 の水素生成反応における反応速度式の導出、およびそれをベースとした水素生成速度と供給水素圧力を推定する数値シミュレーションモデルを構築する。まず、水素生成速度の数値シミュレーションモデルを構築するうえで、 NaBH_4 の水素生成反応における反応速度式（反応次数、活性化エネルギー、頻度因子）の導出を行う。STEPS の定常運転時に想定される反応場温度が $66.2\text{ }^\circ\text{C}\sim 86.2\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲でかつ Raney Ni を触媒として用いた場合に、水素生成速度は反応場の濃度に比例する一次反応とみなせることを明らかにする。さらに、Raney Ni 触媒が反応時に浮遊状態で存在している場合において、触媒の総表面積に比例して頻度因子を求めても問題がないことを明らかにする。次に、上記の結果を基に水素生成速度の数値シミュレーションモデルを構築することで、規定された反応場温度と触媒の総表面積の条件下にて水素生成速度を推定できることを、実験値との比較により示す。最後に、妥当性を示した水素生成速度の数値シミュレーションモデルを基に、パーズ動作の要素を加えた水素圧制御法の数値シミュレーションモデルを構築し、規定された反応場温度と触媒の総表面積の条件下において供給水素圧力を推定できることを、実験値との比較により示す [36–38, 41, 43, 45, 50, 52]。

3.1 水素生成速度の数値シミュレーションモデルの構築

本節では、 NaBH_4 の水素生成反応における、規定された反応場温度と使用触媒条件を関数とする反応速度式の導出を行う。次に、その反応速度式を基に、水素生成速度と水素圧制御法の数値シミュレーションモデルを構築し、規定された反応場温度と使用触媒の総表面積の条件下にて、水素生成速度と供給水素圧力を推定できることを、実験値との比較により示す。

3.1.1 反応場温度を関数とする反応速度式の導出

一般に反応が進行中のとき、計測された任意の時間 t における反応速度 v は、濃度の累乗に比例した値に近似できる。ゆえに反応速度は複数の物質の反応物濃度 $[A]$, $[B]$, $[C]$... を用いて次の式で表すことができる [23]。

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -k_n[A]^p[B]^q[C]^r \dots \quad (3.1)$$

$$n = p + q + r \dots \quad (3.2)$$

右辺のような式を反応速度式という。また、ある化学種についたべき数をその化学種に対する反応の次数と呼ぶ。反応速度を表すべき関数のべき乗係数の総和 n を全反応次数と呼び反応速度式を分類する目的で利用される。また、係数 k_n [s^{-1}] は n 次の反応速度定数と呼ぶ。速度定数 k_n は、反応物および生成物の濃度には依存せず、系の温度のみに依存する定数である。反応次数は経験的にわかる濃度依存性を表している。

以下では、本研究で対象とする NaBH_4 の加水分解による水素生成反応について反応速度式を導く。過去の先行研究において、 NaBH_4 の水素生成に関する反応次数の分類が複数例報告されている。文献 [23] において、複数の文献をまとめ使用触媒や反応温度の条件において反応次数を分類した論文が報告されている。表 3.1 に、 NaBH_4 の水素生成時に各金属触媒を使用した際の反応次数のまとめを示す。表 3.1 に示すように、反応次数は反応条件に大きく依存し、分類された反応次数は 0 次反応から 2 次反応まで多岐にわたる。本研究においては、Raney Ni 触媒を使用しており、反応場の温度が 70°C 以上の定常運転時における水素生成反応を対象としている。しかし、この STEPS の定常運転を想定した条件における反応次数の報告例はこれまでにない。

そこで、上記の STEPS の定常運転時の反応場条件における反応次数を導出する実験を行う。実験配置を図 3.1 に示す。本実験では、図 3.1 に示すように、1 L フラスコの中に Raney Ni 触媒と水を入れておき、 70°C 以上の様々な反応場温度の環境下で注射器を用いて NaBH_4 溶液を注入し、水素生成速度と反応場の温度を測定した。また、反応場の NaBH_4 モル濃度は、投入した NaBH_4 のモル量から水素生成量を引くことで推定した。これらの測定結果および推定結果から、時間と反応場の NaBH_4 の濃度 ($[\text{NaBH}_4]$) 変化の関係を検証した。注射器によって注入する燃料は、25 wt% の NaBH_4 水溶液を 6.0 mL 素早く注入した。フラスコの中にあらかじめ投入する触媒は、直径 2.38 mm のものを 80 g 用いた。これは、反応場の体積が 1 L の水素リアクタにおいて、平均直径 0.55 mm の触媒を 200 g 使用した際の触媒の総表面積密度に相当する（この詳細は次節に示す）。水素生成速度を測定するマスフローメータは、Azbil 製の *CMS0050BTTH2101D0* を使用した。保証測定流量は 0.5 L/min ~ 50 L/min となっており、水

3.1. 水素生成速度の数値シミュレーションモデルの構築

素流量が0.5 L/minを下回った時点で測定を終了した。また、マスフローメータの仕様により、測定する水素は乾燥したものである必要があるため、発生した水素をシリカゲルの入ったフィルタに通してから測定した。反応場温度の測定は、Tool House製のK熱電対（TCS-48150-K）を使用した。実験における反応場の温度は反応中の平均温度を適用した。水素生成速度と反応場温度の記録は、KEYENCE製のKV-1000を用い、測定データのサンプリング周期は0.1 sに設定した。

図3.2～3.5、表3.2に、実験結果を示す。図3.2は反応場の温度が66.2°Cの時、図3.3は反応場の温度が74.6°Cの時、図3.4は反応場の温度が80.9°Cの時、図3.5は反応場の温度が86.2°Cの時の、初期濃度と濃度の比の対数（ $\log_e \frac{[\text{NaBH}_4]}{[\text{NaBH}_4]_0}$ ）と時間の関係をプロットしたものである。本水素生成反応が1次反応である場合、反応速度式は以下のように与えられる。

$$v = -4 \frac{d[\text{NaBH}_4]}{dt} = -k[\text{NaBH}_4] \quad (3.3)$$

ここで、 k [s⁻¹] は1次の反応速度定数を表す。(3.3)を $t = 0 \sim t$ [s]まで積分すると、以下の式が得られる。

$$\log_e \left(\frac{[\text{NaBH}_4]}{[\text{NaBH}_4]_0} \right) = kt \quad (3.4)$$

ここで、 $[\text{NaBH}_4]_0$ はフラスコ内のNaBH₄の初期濃度を表す。式(3.4)に示すように、1次反応の反応速度式は濃度比の対数と時間の間に直線関係を示し、傾き k が与えられる。一方、図3.2～3.5に示すように、各温度の結果において、濃度比の対数と時間の間に直線関係を示していることが分かる。よって、Raney Ni触媒を使用し、反応場の温度が少なくとも66°C以上90°C未満の条件下での水素生成反応は、1次反応であることがわかる。表3.2に各温度における1次の反応速度定数 k を示す。これらの k の値は、図3.2～3.5におけるプロット点の近似直線の値より算出している。

次に、前段落で示した1次の反応速度定数 k を基に、アレニウスプロット法を利用して、本水素生成反応の活性化エネルギー E [J/mol]と頻度因子 A [s⁻¹]を導く。 k は以下のアレニウス式によって表される [58]。

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.5)$$

ここで、 R (8.31 J/mol·K)は気体定数、 T は反応温度 [K]である。 A 、 E は化学反応に固有の定数であり、アレニウスプロット法を利用することで、 E 、 A を実験的に求めることができる。式(3.5)の両辺に対数を取って整理すると、 A と E は下記のように表せる。

$$\log_e k = \log_e A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.6)$$

$$E = -R \frac{d \log_e k}{d(1/T)} \quad (3.7)$$

$$A = e^{\log_e k} \quad (3.8)$$

式 (3.6) は、測定された速度定数と反応温度の逆数が、直線関係となることを示している。(3.7)、(3.8) は、直線の傾きから活性化エネルギー、切片から頻度因子が求まることを示している。表 3.2 を利用してプロットしたアレニウスプロットの結果を図 3.6 に示す。図 3.6 の結果から、 E と A は以下のように求まる。

$$E = -R \times (-4240) = 35.4 \text{ [kJ/mol]} \quad (3.9)$$

$$A = e^{9.61} = 1.50 \times 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (3.10)$$

最終的に、本研究で対象とする、Raney Ni 触媒を用いた 70°C 以上の環境下における反応速度式とアレニウスの式は、以下のように表すことができる。

$$v = -4 \frac{d[\text{NaBH}_4]}{dt} = -k[\text{NaBH}_4] \quad (3.11)$$

$$k = 1.50 \times 10^4 e^{\frac{-35.4 \times 10^3}{RT}} \quad (3.12)$$

3.1. 水素生成速度の数値シミュレーションモデルの構築

表 3.1: 各金属触媒を用いた水素生成反応時における反応次数の報告 [23]

Catalyst/support	NaBH ₄ (wt%)	NaOH (wt%)	T (°C)	Activation energy (kJ/mol)
Zero order				
Ru/IR-120	5.0	1	5-55	49.7
Ru/IRA-400	7.5	1	0-40	56.0
Ru/IRA-400	20.0	10	25-55	47.0
Ru/ γ -AL ₂ O ₃	12.0	1	10-60	54.9
Ru/Graphite	5	5	25-45	61.1
Co	0.9	10	10-50	41.9
Raney Co	0.9	10	10-30	53.7
Co-P	5	1	30-45	60.2
Co-B	20.0	5	10-30	64.9
Co-B/C	0.7	4	25-40	57.8
Co/ γ -AL ₂ O ₃	5.0	5	30-50	32.6
Co-Mn-B ^b	5	5	16-36	54.9
Ni	0.9.	10	10-50	62.7
Ni-Ru nanoclusters	5	5	15-75	52.73
Ni _x B	1.5	10	20-60	38.0
Raney Ni	0.9	10	10-30	50.7
Raney Ni ₅₀ Co ₅₀	0.90	10	10-30	52.5
Ni-Co-B	4.7	15	8-27	62.0
First order				
Pd/C	0.2-0.5	0.4	10-55	28.0
Ru(0) nanoclusters	0.15-0.76	0	30-45	28.5
Ru(0) nanoclusters	0.12-0.6	0	25-45	41.0
Ru(0) nanoclusters	0.12-0.6	10	25-45	43.0
Co(0) nanoclusters	0.57-2.8	2	20-40	39.0
Co nanoparticle	19.0	0	40-80	35.0
Ni(0) nanoclusters	0.8-2.4	0	25-45	54.0
Ru/ γ -AL ₂ O ₃	12.0	1	10-60	55.7
Intrazeolite Co(0)	0.57-2.9	0	25-45	57
Intrazeolite Co(0)	0.57-2.9	10	25-45	36
Intrazeolite Ru(0)	0.57	0	20-45	49
Intrazeolite Ru(0)	0.57	5	20-45	35
Second order				
Pt/C	3.0-10	0.4	25-40	-
Pd/C	1.9-3.8	0	25	n.d
Ru(acac) ₃	0.1-0.9	0.4	20-45	60
Co(0) nanoclusters	0.57-2.8	0	20-40	65
Langmuir-Hinshelwood				
Ru/C	0.8	3	25-85	67.0
Ru/ γ -AL ₂ O ₃	12	1	10-60	55.4

第3章. 粉体 NaBH_4 を水素燃料とする燃料電池システムのモデル構築

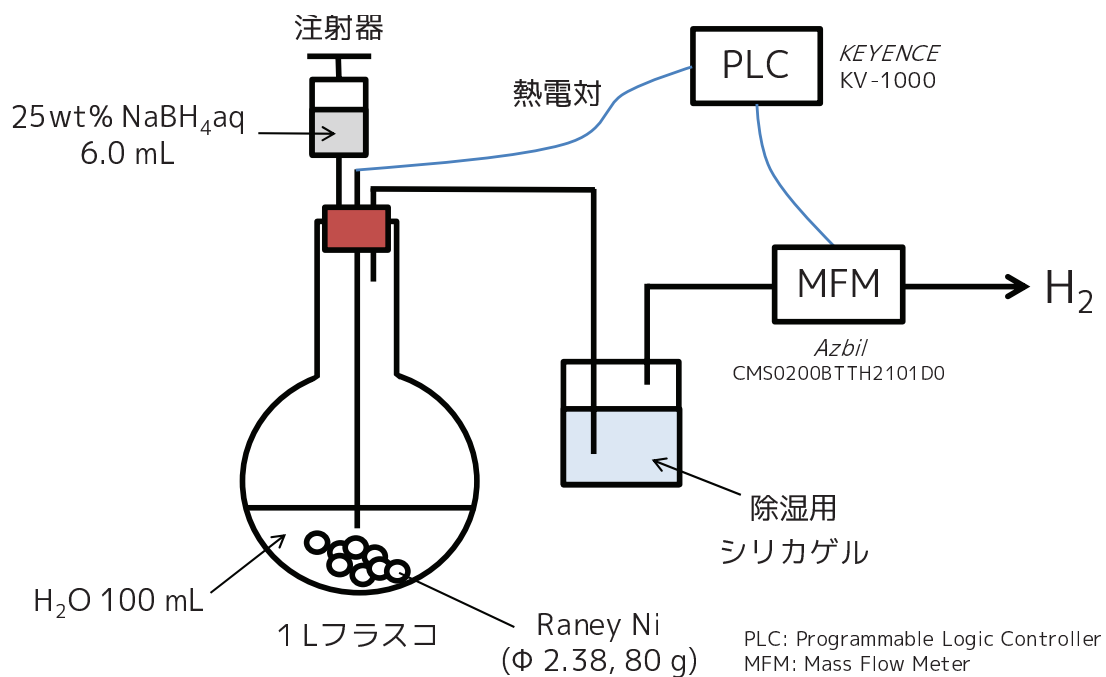


図 3.1: NaBH_4 の加水分解反応の反応次数を求める実験の実験配置図

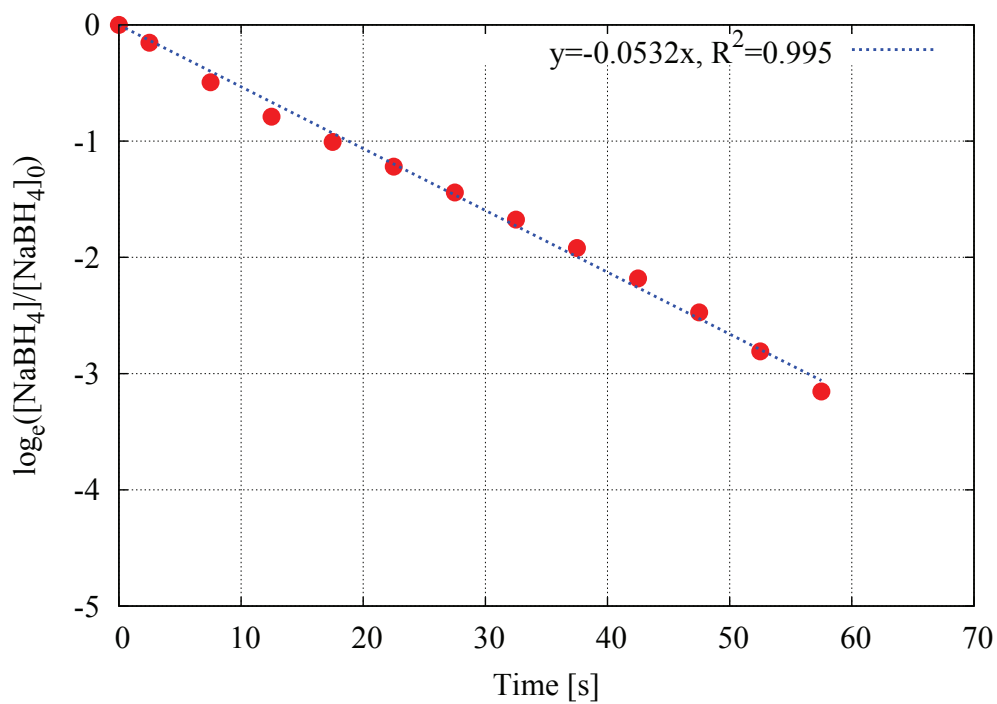


図 3.2: 反応速度と反応場の NaBH_4 濃度の関係 @66.2°C

3.1. 水素生成速度の数値シミュレーションモデルの構築

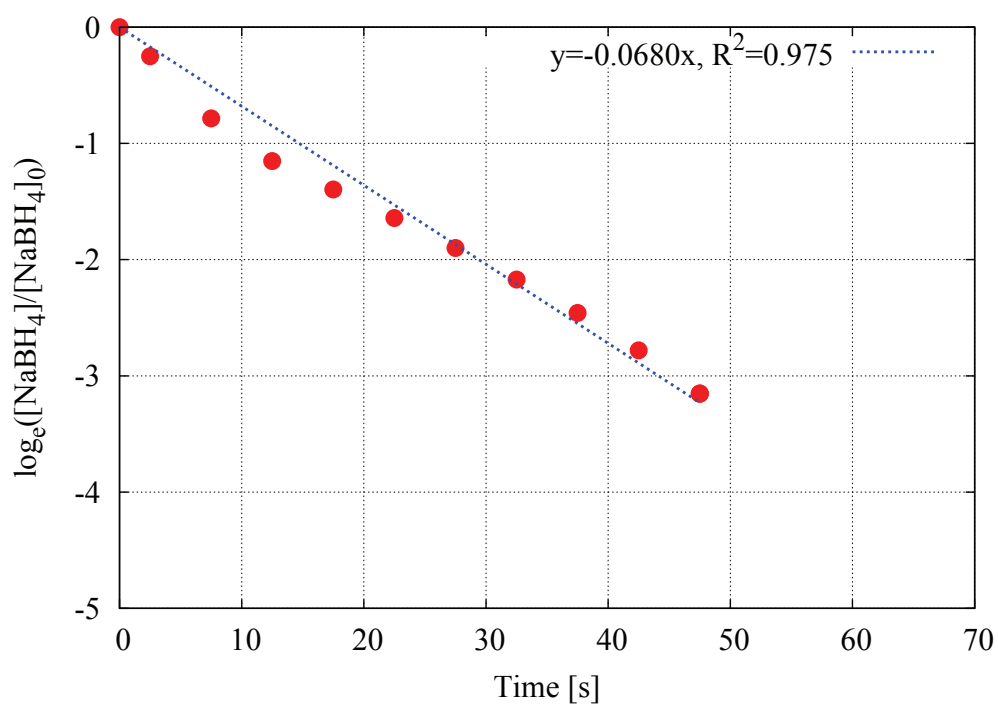


図 3.3: 反応速度と反応場の $NaBH_4$ 濃度の関係 @74.6°C

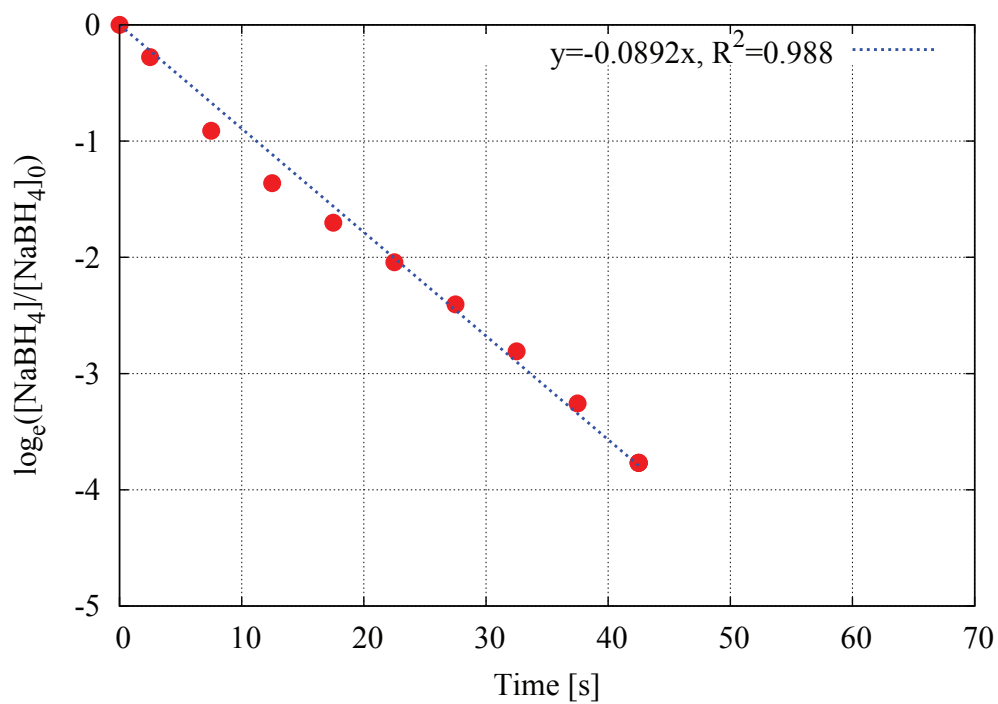


図 3.4: 反応速度と反応場の $NaBH_4$ 濃度の関係 @80.9°C

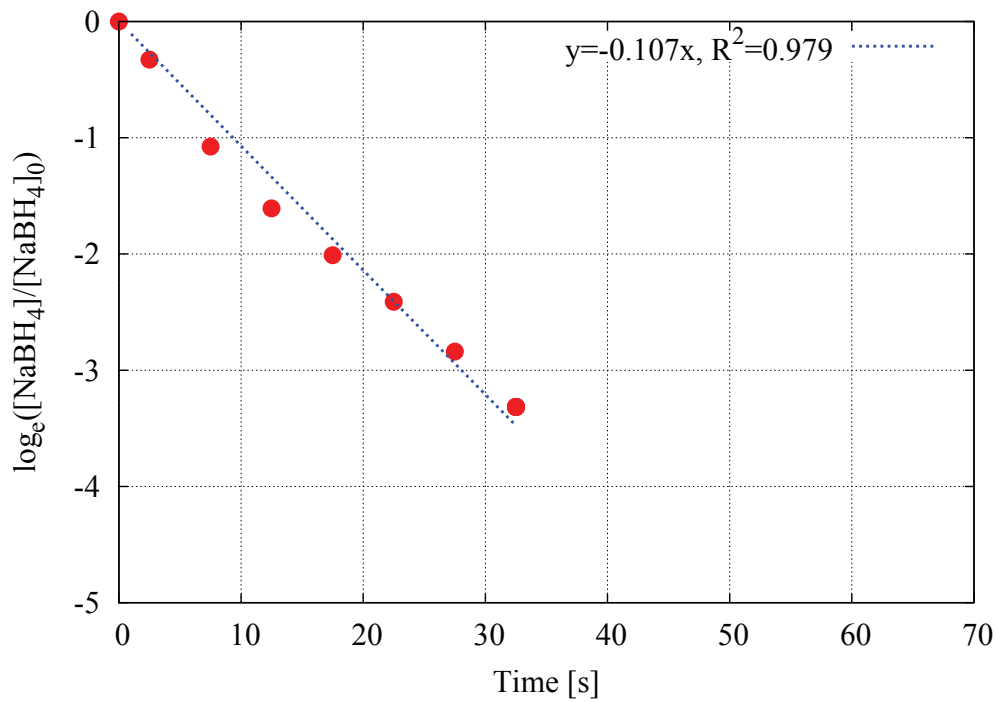


図 3.5: 反応速度と反応場の NaBH_4 濃度の関係 @86.2°C

表 3.2: 各温度における 1 次の反応速度定数

Temperature (°C)	Rate constant k (s^{-1})	R^2
66.2	0.0532	0.995
74.6	0.0680	0.975
80.9	0.0892	0.988
86.2	0.107	0.981

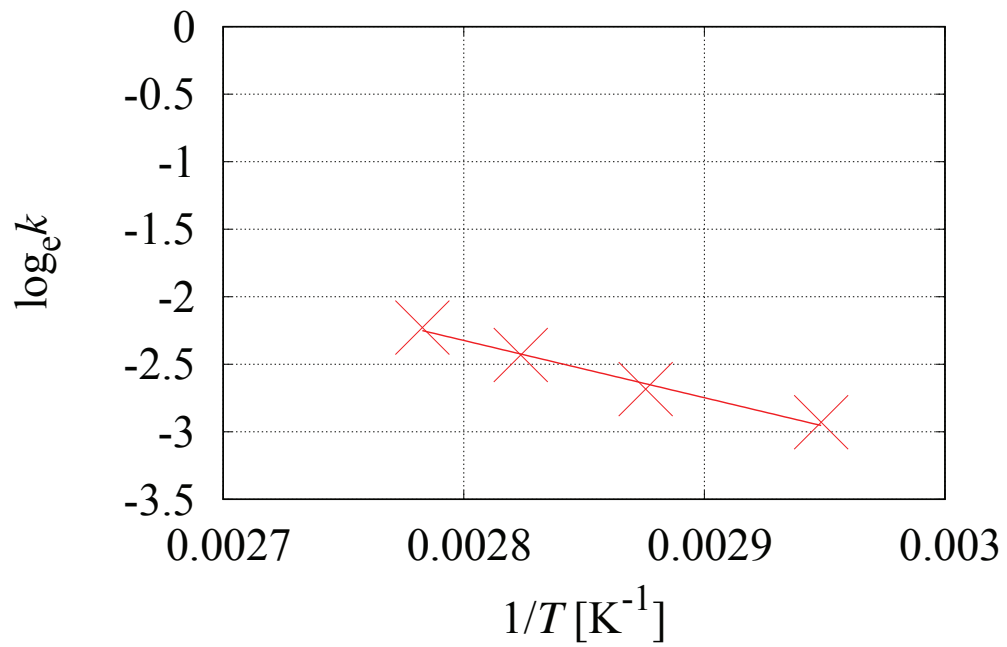


図 3.6: NaBH_4 の水素生成反応におけるアレニウスプロット

3.1.2 使用触媒の総表面積を関数とする反応速度式の導出

前項では、一定の触媒条件における反応速度式を導出した。しかし、供給圧力制御の設計において、使用触媒の条件も制御性に強く依存すると考えられるため、その適切な条件を検討する必要がある。そこで、触媒条件と水素生成速度の関係を明らかにするための実験を行う [50]。

図 3.7 に実験配置図を示す。図 3.7 に示すように、フラスコ内に投入された 80°C の 100 g の水に、径や質量を変えて触媒を入れ、1.5 g の NaBH_4 に相当する量をフラスコに加えた時の最大水素生成速度を測定した。燃料供給を行うチューブポンプはツカサ電気株式会社製の $PT\text{-}DP1\text{-}200\text{-}KA$ を使用し、33 wt% の NaBH_4 溶液を 90 mL/s で 3 秒間供給した。水素生成速度を測定するマスフローメータは、Azbil 製の $CMS0050BTTH2101D0$ を使用した。マスフローメータの仕様により、測定する水素は乾燥したものである必要があるため、発生した水素をシリカゲルの入ったフィルタに通してから測定した。反応場温度の測定は、Tool House 製の K 熱電対 ($TCS\text{-}48150\text{-}K$) を使用した。水素生成速度と反応場温度の記録は、KEYENCE 製の $KV\text{-}1000$ を用い、測定データのサンプリング周期は 0.1 s に設定した。表 3.3 に本実験に用いた Raney Ni 触媒の条件を示す。表 3.3 に示すように、Raney Ni 触媒は平均直径 r が 0.55 mm, 2.38 mm, 4.05 mm の 3 種類を用いて検討した。表 3.3 に示す使用触媒の総表面積は、下記の (3.13)~(3.15) に従って求めた。なお本検討において、触媒表面は完全な球体ではないが、本論文では触媒の表面積を関数とした水素生成速度の議論を行うため、一律球体として仮定する。また、Raney Ni の密度 D_{cat} は触媒の直径により異なり、その具体的な値を表 2.4 に示す。直径 r の Raney Ni 触媒 1 粒当たりの質量 m_{cat} [g] は、以下のように計算できる。

$$m_{\text{cat}} = \frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{r}{2}\right)^3 \times D_{\text{cat}} \quad (3.13)$$

使用触媒 M_{cat} [g] 中の触媒の粒の数 n_{cat} [個] は、以下のように計算できる。

$$n_{\text{cat}} = \frac{M_{\text{cat}}}{m_{\text{cat}}} \quad (3.14)$$

最後に、使用触媒 M_{cat} [g] 中の総表面積 S_{cat} [cm^2] は、以下のように計算できる。

$$S_{\text{cat}} = 4\pi \left(\frac{r}{2}\right)^2 \times n_{\text{cat}} \quad (3.15)$$

なお本実験においては、100 mL の水溶液中において使用触媒の総表面積が 400 cm^2 程度までの範囲を対象とした。現状の水素リアクタでは、反応場の溶液 1 L 中に、最大 3216 cm^2 (直径 0.55 mm, 250 g) の触媒を使用している。この時、単位体積当たりの使用触媒の総表面積 (S_{density} [cm^2/L]) は $3216 \text{ cm}^2/\text{L}$ となる。以上より、本実験では $S_{\text{density}}=4000$ 程度の範囲まで検証を行うことで、現状の水素リアクタで採用している S_{density} に相当する範囲を網羅した。ま

3.1. 水素生成速度の数値シミュレーションモデルの構築

た、本実験で得られる水素生成速度も、STEPSにおける水素生成速度と同水準となるレベルで行った。これにより、水素リアクタで水素生成反応を行う場合の条件とできるだけ近づけるようにした。

図 3.8 に、触媒の総表面積と最大水素生成速度の関係を示す [50]。図 3.8 に示すように、触媒の直径が 0.55 mm, 2.38 mm の触媒を使用した場合の水素生成速度は、使用触媒の総表面積に比例していることが分かる。また、条件 (a) に示すように触媒を使用しないときの最大生成速度は非常に低く、触媒に接触しないで進む水素生成反応は、触媒と接触して進む水素生成反応に対して無視できるほど小さいと言える。ここで頻度因子 A は、分子論的な解釈において反応が進む際の分子同士の衝突回数を表している。つまり、 NaBH_4 による水素生成における A は、使用触媒の総表面積がおおよそ 400 cm^2 弱までの範囲までにおいて、触媒の総表面積に比例して定まっていると考えられる。この時反応場の触媒は、発生した水素により均一に対流している。図 3.9 に、この時の水素生成反応の様子を示す。一方、直径が 4.05 mm の触媒を使用した場合は、最大水素生成速度は使用触媒の総表面積に比例せず、頭打ちになっていることが分かる。これは、触媒単体の質量が重く、触媒が反応場で対流せずにフラスコの底に堆積してしまったため、水素生成に有効な触媒の表面積が減少してしまったことに起因すると考えられる。図 3.10 に、この時の水素生成反応の様子を示す。以上のことから、本論文では、発生した水素により均一に触媒が対流できると考えられる直径 0.55 mm と 2.38 mm の触媒を使用した場合の A を (3.16) のように定める。

$$A = aS_{\text{cat}} \quad (3.16)$$

ここで、 a は触媒表面積定数、 S_{cat} は触媒の総表面積 [cm^2] である。ゆえに、任意の触媒を使用した際の A は、前節で算出した $A (=1.50 \times 10^4)$ と、その使用触媒（直径 2.38 mm, 質量 80 g）の総表面積 $S_{\text{cat}} (=252.8 \text{ cm}^2)$ から a が導かれ、

$$A = 59.3S_{\text{cat}} \quad (3.17)$$

と表せる。ただし、(3.17) は今回検証を行った $0 < S_{\text{density}} < 3792$ の範囲で使用するものとする。最終的に、(3.12) と (3.17) から、反応場の温度と使用触媒の総表面積を関数とした反応速度式とアレニウスの式は、 $0 < S_{\text{density}} < 3792$ の範囲で下記のように表すこととする。

$$v = -4 \frac{d[\text{NaBH}_4]}{dt} = -k[\text{NaBH}_4] \quad (3.18)$$

$$k = 59.3S_{\text{cat}} e^{\frac{-35.4 \times 10^3}{RT}} \quad (3.19)$$

以上に示した仮説を、次項で実験により確認する。

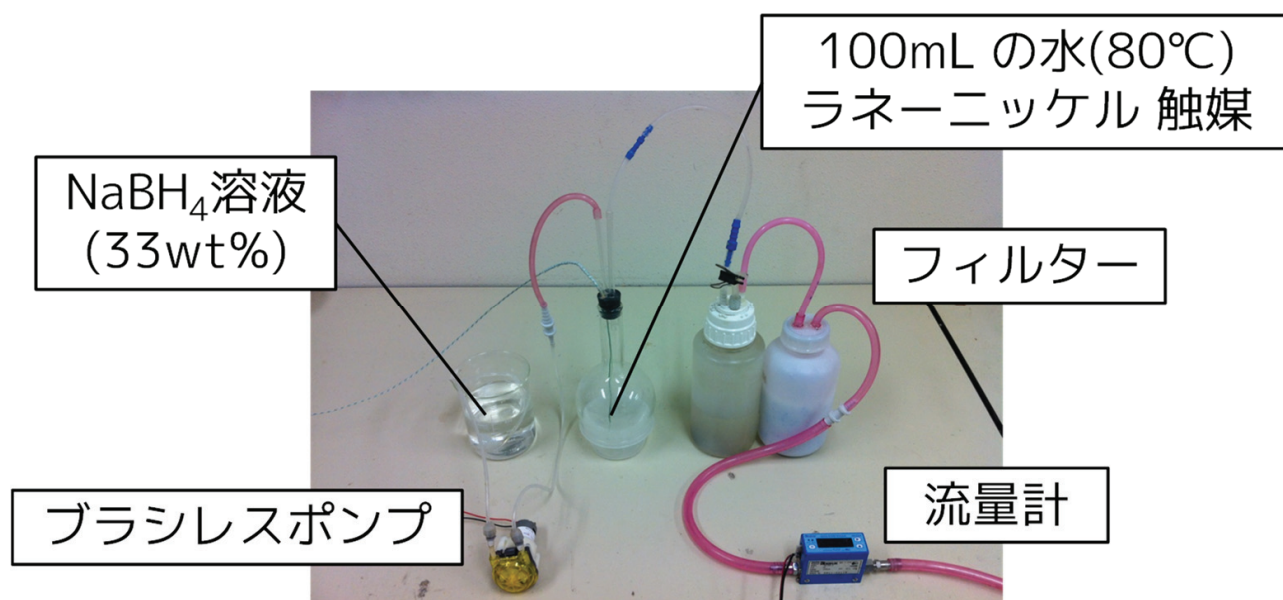


図 3.7: 触媒特性を比較する実験の実験配置図

表 3.3: 各触媒使用時の水素生成速度を比較する実験における触媒条件 [50]

Catalyst specification	Condition																									
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t	u					
Diameter [mm]	0.55																									
Mass [g]	2.38																									
Total surface area of all the catalyst S_{cat} [cm ²]	0	5	7.5	10	15	20	25	30	30	20	20	30	40	40	60	80	80	100	120	120	40	60	80	120	160	200
Density of total surface area of all the catalyst S_{density} [cm ² /L]	0	64.32	96.47	128.6	193.0	257.3	321.6	386.0	63.21	94.81	126.4	189.6	252.8	316.0	379.2	82.78	124.2	165.6	248.3	331.1	413.9					
	0	643.2	964.7	1286	1930	2573	3216	3860	632.1	948.1	1264	1896	2528	3160	3792	827.8	1242	1656	2483	3311	4139					

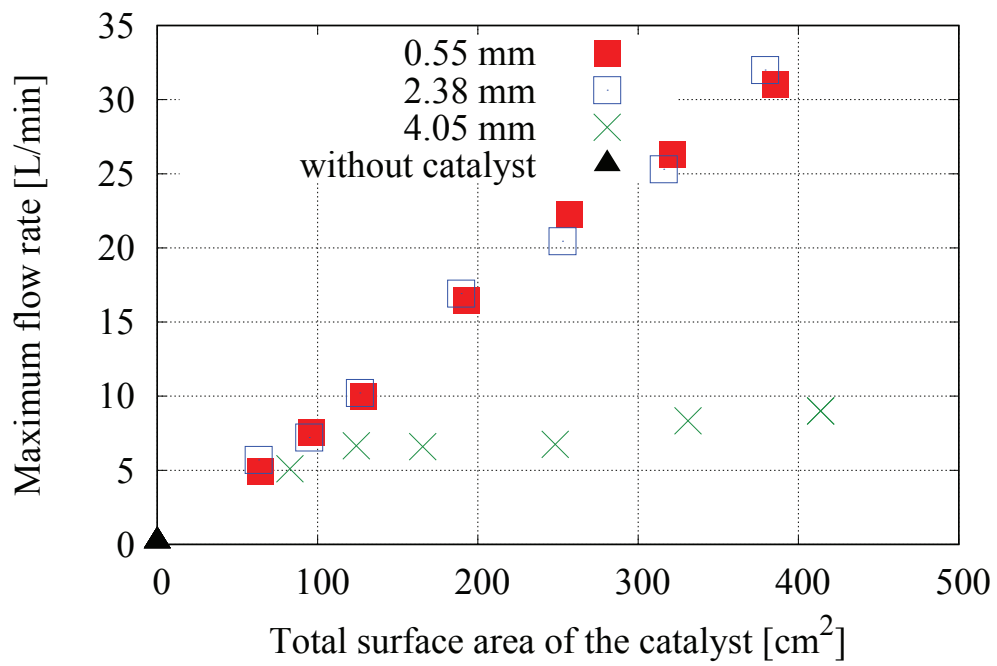


図 3.8: 触媒の総表面積と最大水素生成速度の関係 [50]

3.1. 水素生成速度の数値シミュレーションモデルの構築

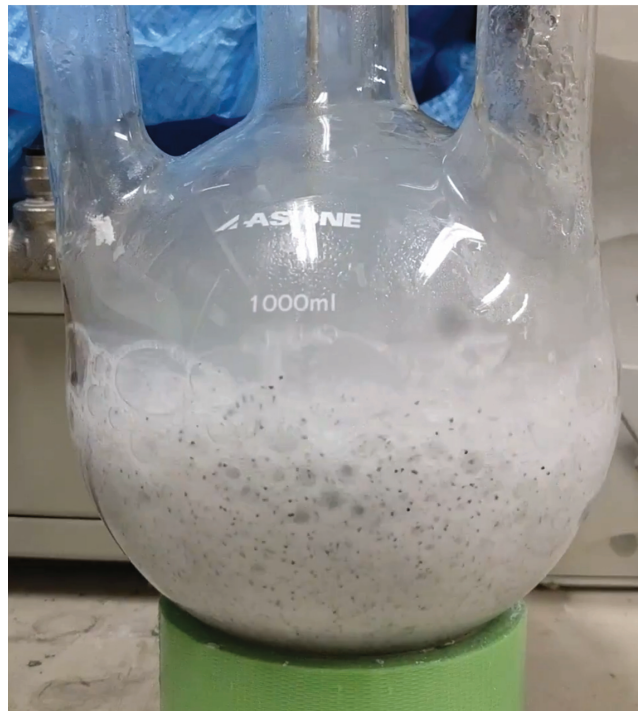


図 3.9: 直径 0.55 mm の触媒を使用している場合の水素生成反応の様子（触媒は黒い点）

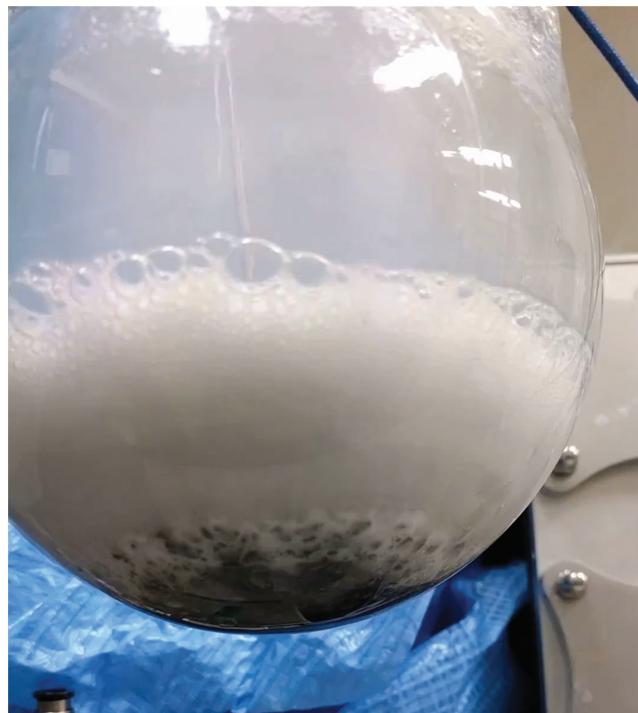


図 3.10: 直径 4.05 mm の触媒を使用している場合の水素生成反応の様子（触媒は底に滞留）

3.1.3 反応場温度と使用触媒の総表面積を関数とする提案水素生成速度モデルの構築と妥当性評価

前項までに、反応場温度と使用触媒の総表面積を関数とした反応速度式を仮定した。その中で、 NaBH_4 による水素生成における頻度因子 A は、使用触媒の総表面積に比例して定まっているとした。本節では、前説までに示した仮説に基づき、反応場温度と触媒の総表面積を関数とした水素生成速度の数値シミュレーションモデル構築し、その妥当性を実験により評価する [36, 45, 50]。

まず、前項までに求めた反応場温度と使用触媒の総表面積を関数とする反応速度式を用い、水素リアクタを用いた反応場温度を関数とする提案水素生成速度モデルの構築を行う [36, 50]。図 3.11 に、提案水素生成速度モデルのブロック図を示す。提案水素生成速度モデルを用いた水素生成速度の推定は、以下の手順で行う。なお、本論文に示すモデルの構築には MATLAB Simulink (ver. 2016a) を使用した。

1. r_s [mol/min] は水素リアクタへの燃料供給速度、 r_g [mol/min] は水素リアクタより発生した水素生成速度を表す。水素リアクタ内の反応場の NaBH_4 の総モル量 N [mol] を、 r_g と r_s の差分を積分することで算出する。
2. 水素リアクタ内の反応場の NaBH_4 のモル濃度 C [mol/L] を、 N を反応場の溶液の体積 V (1.0 L) で除算することによって算出する。
3. r_g を、(3.18), (3.19) に示した反応場温度 T と使用触媒の総表面積 S_{cat} を関数とした反応速度式 (図中の Rate equation) に従うことで導出する。
4. 水素生成量の積算 v_g [L] は、 r_g を積分することで得られる。

次に、構築した反応場温度と使用触媒の総表面積を関数とした提案水素生成速度モデルの妥当性を評価するため、任意の反応場温度と使用触媒条件、燃料供給パターンにおける水素生成速度と水素生成量を推定し、実験値と比較する [36, 50]。図 2.7 に、実験機器構成図を示す。表 3.4 に、水素生成速度モデルの妥当性を評価する実験の条件を示す。表 3.4 に示すように、条件 #1 と条件 #2 は、同じ使用触媒の条件で、反応場温度の条件を変化させた場合である。また条件 #3 と条件 #4 は、同じ反応場温度の条件で、使用触媒の条件を変化させた場合である。図 3.12 に、本検証で用いる燃料供給速度の条件を示す。図 3.12(a), (b) に示すように、燃料供給速度パターン A と B においては、59.0 g/min で定常的に投入している状態から 118 g/min, 0 g/min へとステップ状に変化させ、水素生成速度が 24 L/min から 48 L/min, 0 L/min に変化す

3.1. 水素生成速度の数値シミュレーションモデルの構築

るようにした。また、図 3.12(c) に示すように、燃料供給速度パターン C においては、0 g/min, 25.0 g/min, 71.1g/min, 0 g/min とステップ状に変化させ、水素生成速度が 0 L/min から 10 L/min, 30 L/min, 0 L/min に変化するようにした。STEPS に供給する燃料はあらかじめ混合した 16.7 wt% の NaBH₄ 溶液を用い、燃料供給を行うチューブポンプはツカサ電気株式会社製の PT-DP1-200-KA を使用した。水素生成速度を測定するマスフローメータは、Azbil 製の CMS0200BTTH2101D0 を使用した。マスフローメータの仕様により、測定する水素は乾燥したものである必要があるため、発生した水素をシリカゲルの入ったフィルタを通して測定した。反応場温度の測定は、Tool House 製の K 熱電対 (TCS-48150-K) を使用した。水素生成速度と反応場温度の記録は、KEYENCE 製の KV-1000 を用い、測定データのサンプリング周期は 0.1 s に設定した。なお、シミュレーションモデルの結果は、MATLAB Simulink (ver. 2016a) を使用して導いた。シミュレーションにおける反応場の温度は、実験で得られた測定値の平均値を使用した。

図 3.13~3.16 に実験結果とシミュレーション結果を示す [36,50]。図 3.13(a), 3.14(a), 3.15(a), 3.16(a) に示すのは、水素生成速度モデルと実験による推定水素生成速度の比較である。図 3.13(a), 3.14(a), 3.15(a), 3.16(a) に示すように、水素生成速度のシミュレーション波形と実験波形は各条件でよく一致していることが分かる。また、図 3.13(b), 3.14(b), 3.15(b), 3.16(b) に示すように、それらの平均偏差は条件#1 で 0.82 L/min, 条件#2 で 0.82 L/min, 条件#3 で 1.00 L/min, 条件#4 で 1.02 L/min となった。以上より、反応場温度と使用触媒の総表面積を関数とする提案水素生成速度モデルは、実験値を推定可能であることが分かる。図 3.13(c), 3.14(c), 3.15(c), 3.16(c) に示すのは、シミュレーションと実験結果における水素生成量の比較である。図 3.13(c), 3.14(c), 3.15(c), 3.16(c) に示すように、水素生成量のシミュレーション波形と実験波形は各条件でよく一致していることが分かる。また、この時のシミュレーション値と実験値の誤差は、条件#1 で 0.32 %, 条件#2 で 0.77 %, 条件#3 で 4.0 %, 条件#4 で 2.9 % であり、この結果からも、反応場温度と使用触媒の総表面積を関数とする提案水素生成速度モデルは、実験値を推定可能であることが分かる。以上のことから、構築した提案水素生成速度モデルは、規定された反応場温度と使用触媒の総表面積の条件下にて、妥当であることを示した。

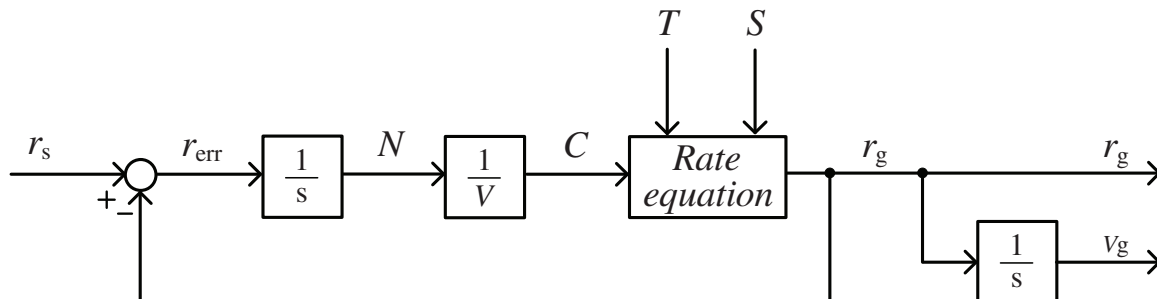
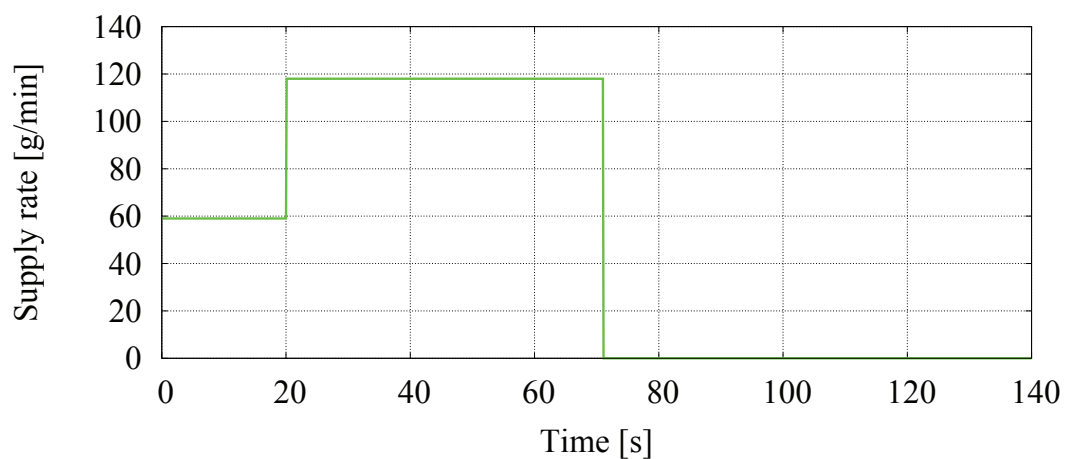


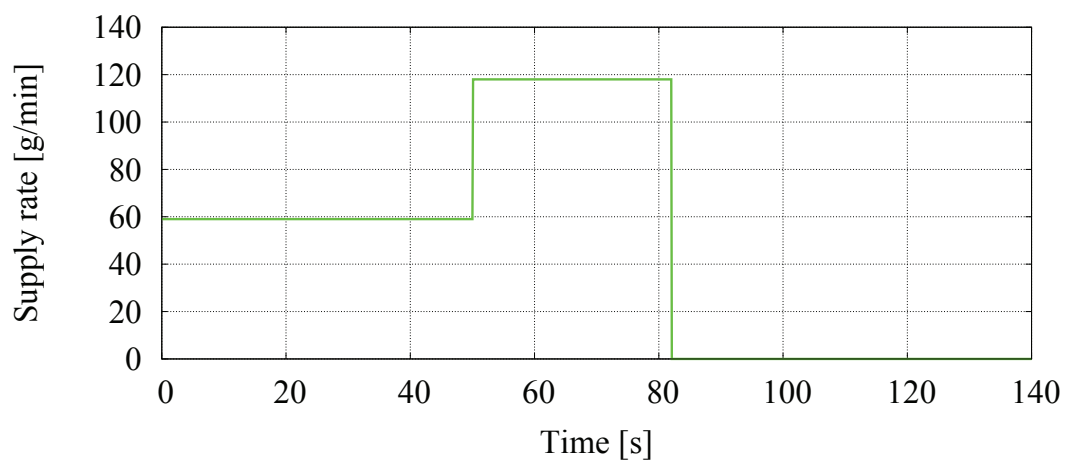
図 3.11: 反応場温度と触媒の総表面積を関数とする提案水素生成速度モデルのブロック図 [36]

表 3.4: 反応場温度と触媒の総表面積を関数とする提案水素生成速度モデルの妥当性を評価する実験の条件 [36, 50]

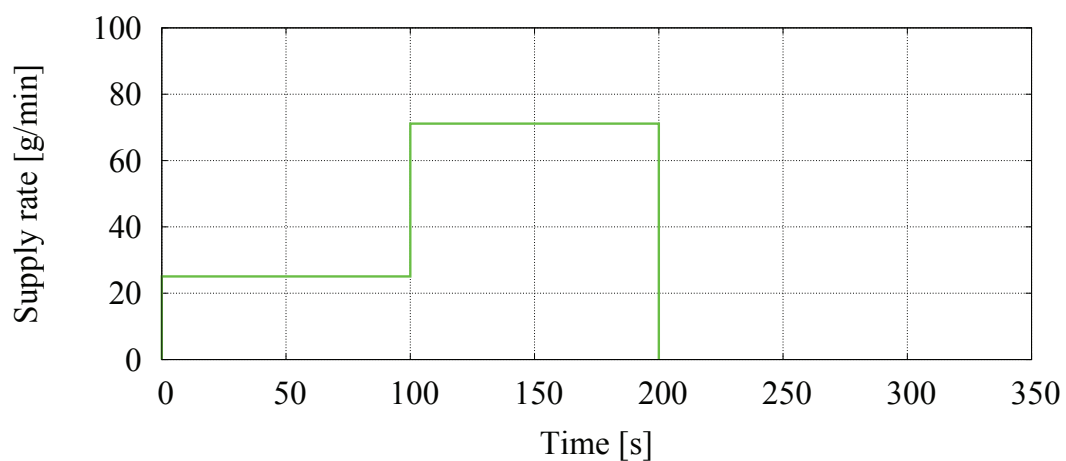
	Condition #1	Condition #2	Condition #3	Condition #4
Average temperature in the reaction field [°C]	89.4	94.2	86.0	86.4
Diameter of the catalyst [mm]	2.38		2.38	0.55
Mass of the catalyst [g]	270		86.4	67.5
Total surface area of all the catalyst [cm ²]	853.2		273.0	868.3
Pattern of fuel supply	Pattern A	Pattern B	Pattern C	



(a) パターン A

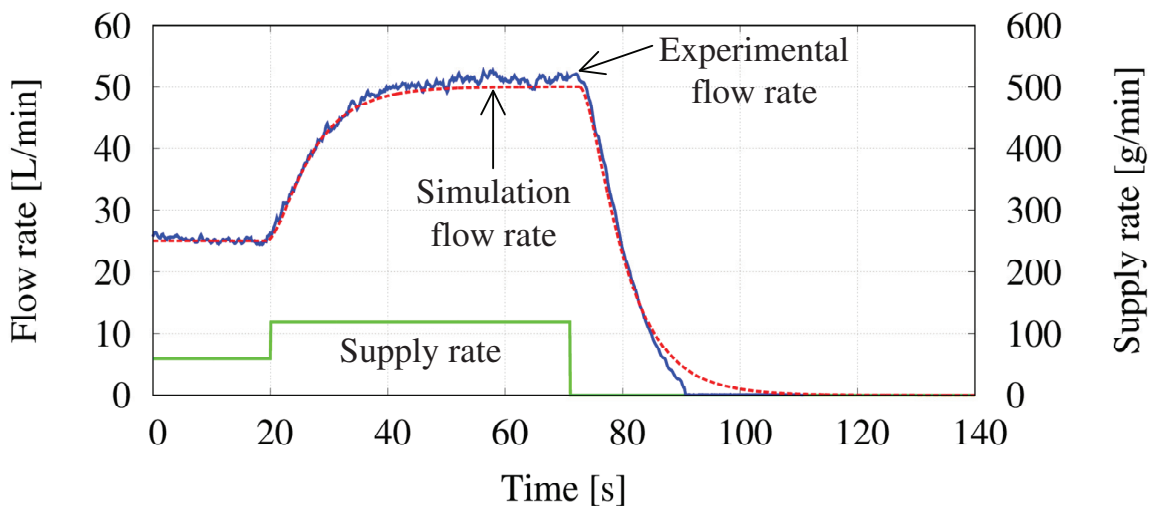


(b) パターン B

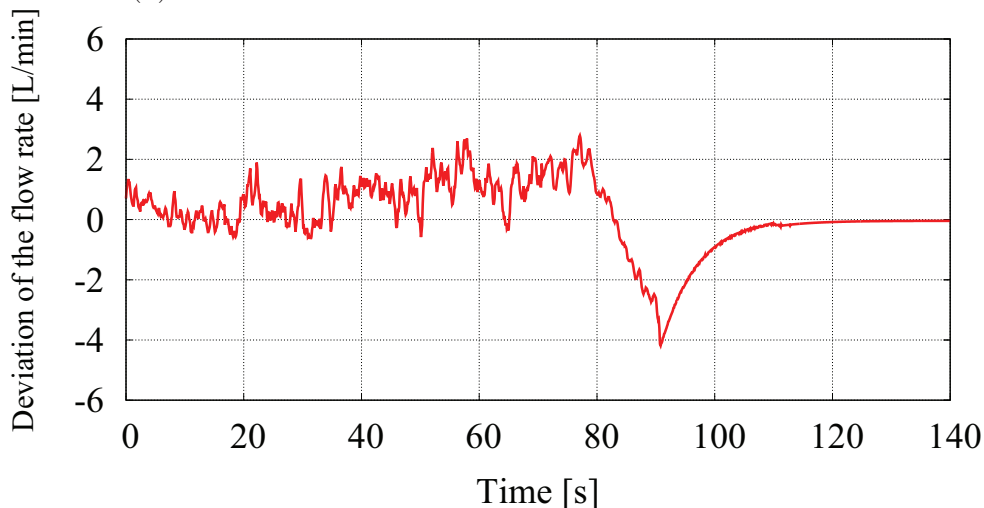


(c) パターン C

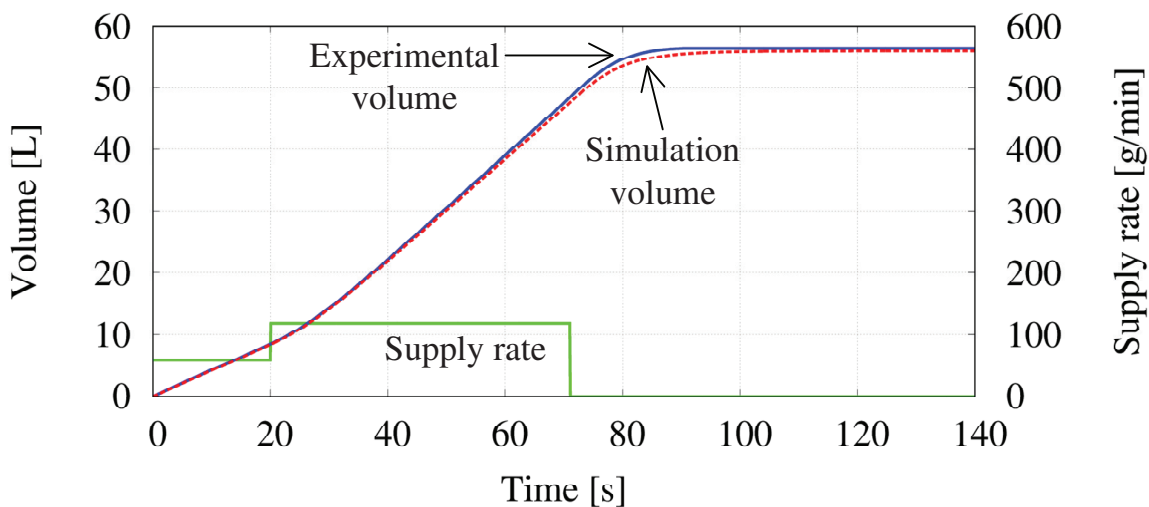
図 3.12: 提案水素生成速度モデルの妥当性評価における燃料供給速度パターン [36, 50]



(a) 水素生成速度におけるシミュレーション値と実験値の比較

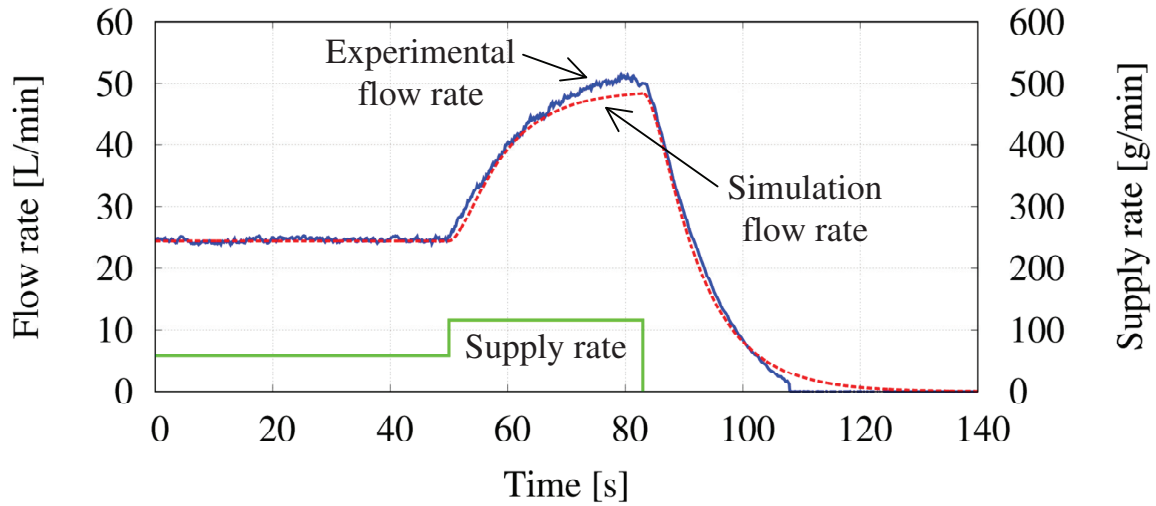


(b) 水素生成速度におけるシミュレーション値と実験値の偏差

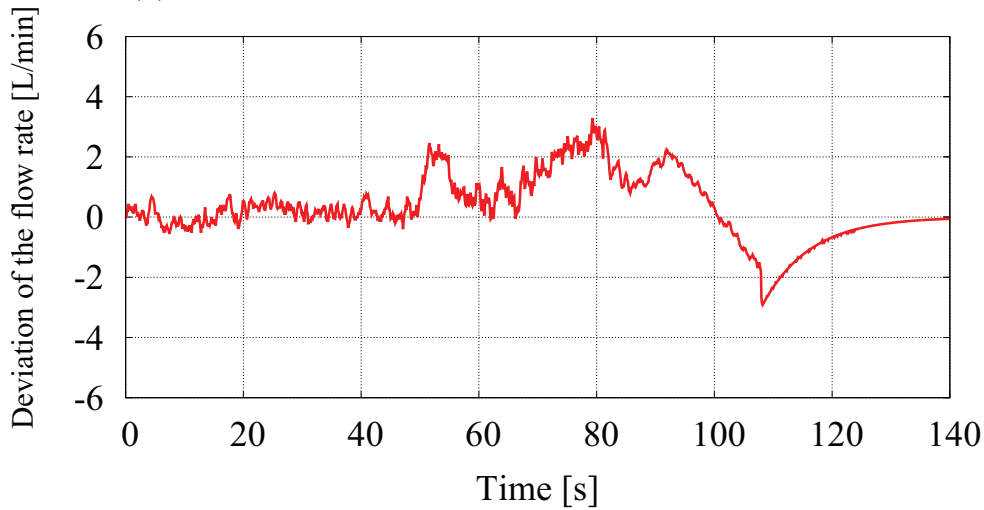


(c) 総水素生成量におけるシミュレーション値と実験値の比較

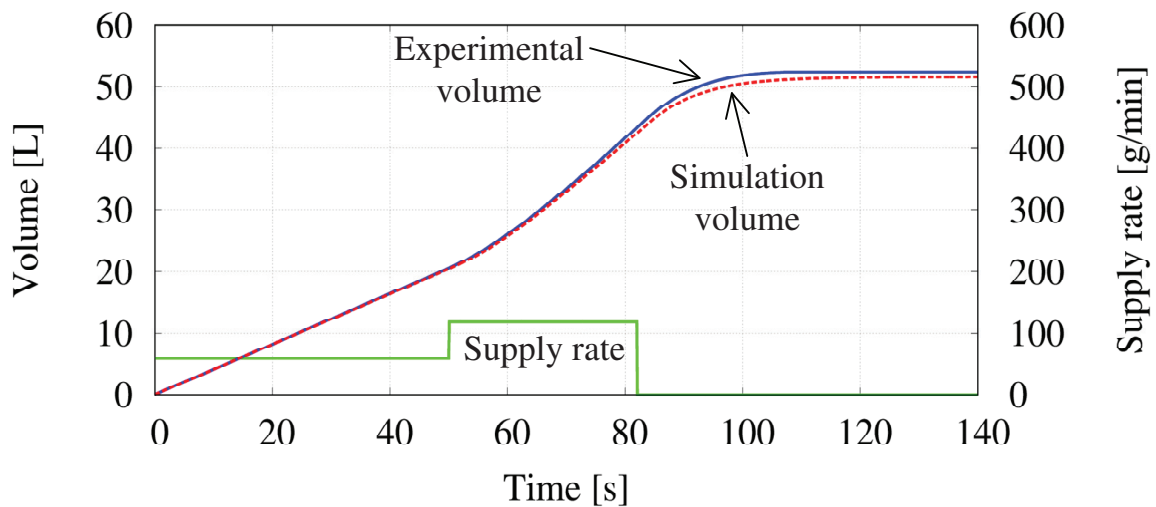
図 3.13: 提案水素生成速度モデルの妥当性評価の実験における水素生成速度と総水素生成量の比較 (条件#1) [36, 50]



(a) 水素生成速度におけるシミュレーション値と実験値の比較

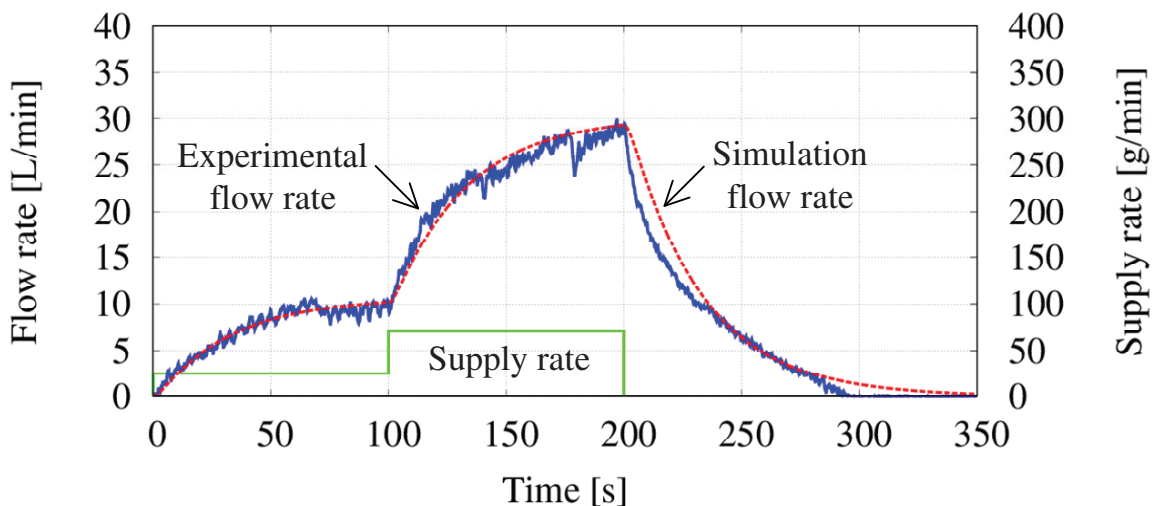


(b) 水素生成速度におけるシミュレーション値と実験値の偏差

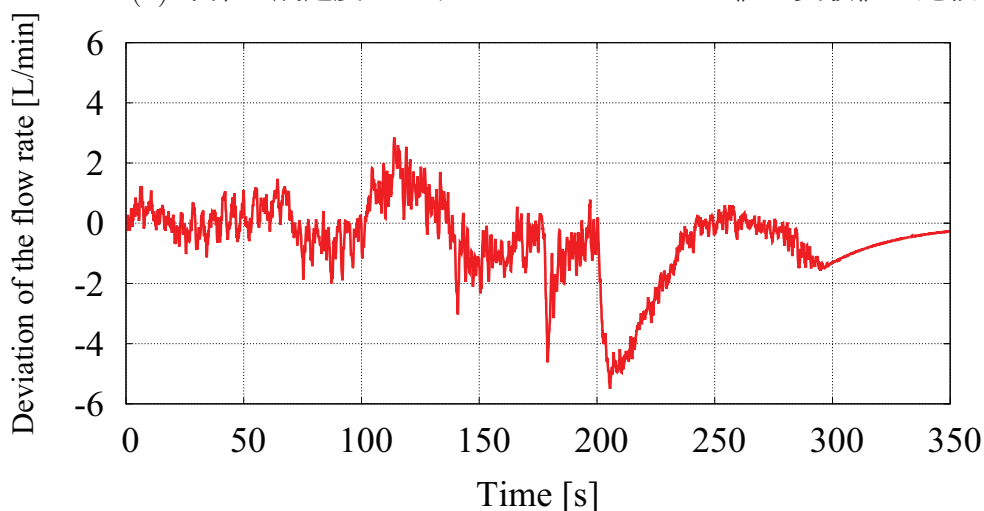


(c) 総水素生成量におけるシミュレーション値と実験値の比較

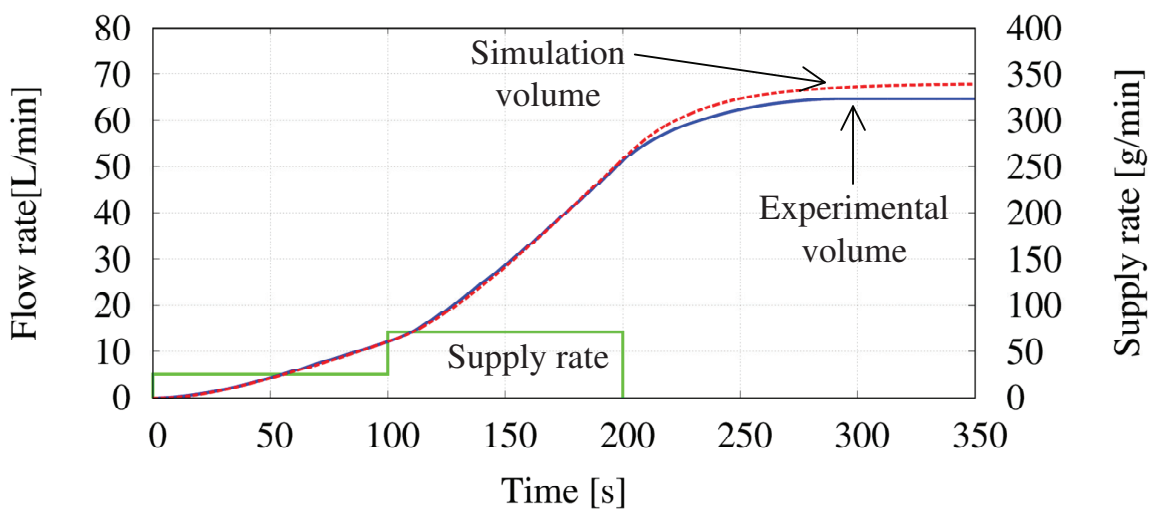
図 3.14: 提案水素生成速度モデルの妥当性評価の実験における水素生成速度と総水素生成量の比較 (条件#2) [36, 50]



(a) 水素生成速度におけるシミュレーション値と実験値の比較

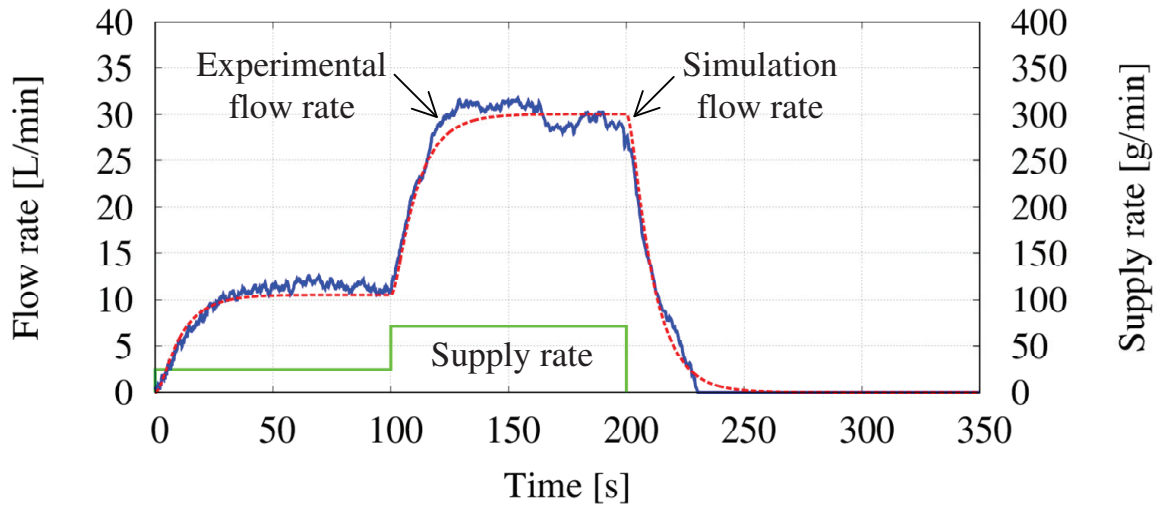


(b) 水素生成速度におけるシミュレーション値と実験値の偏差

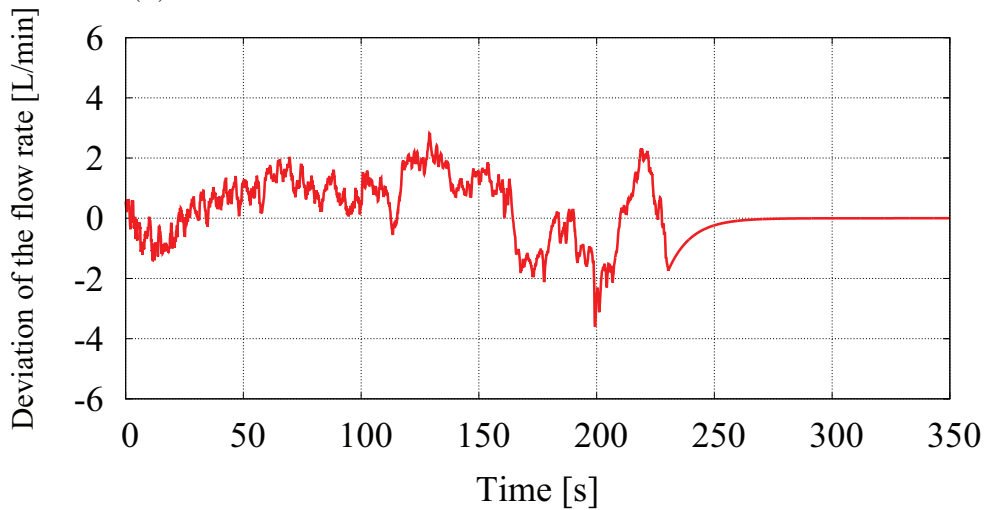


(c) 総水素生成量におけるシミュレーション値と実験値の比較

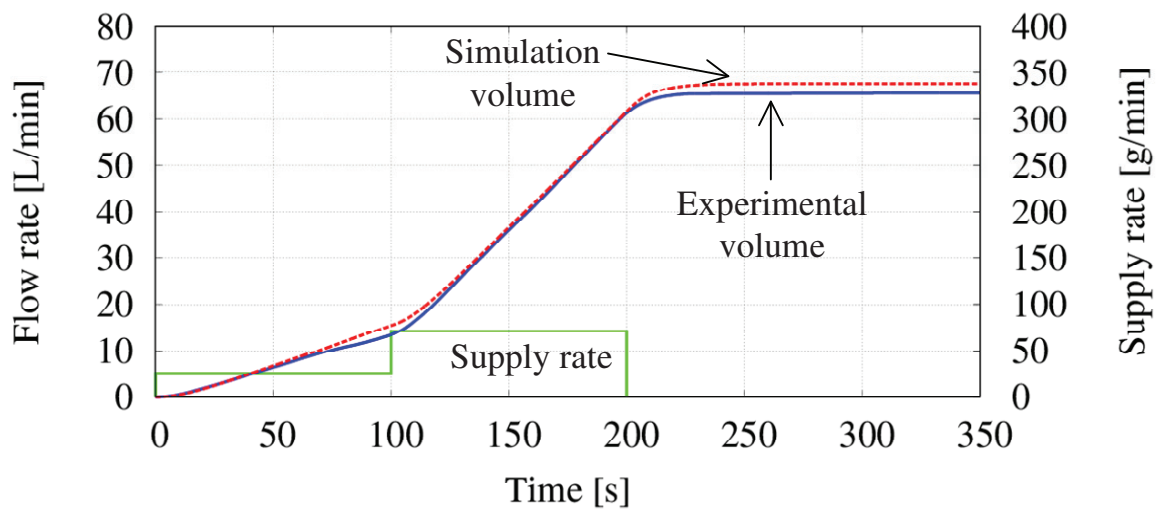
図 3.15: 提案水素生成速度モデルの妥当性評価の実験における水素生成速度と総水素生成量の比較 (条件#3) [36,50]



(a) 水素生成速度におけるシミュレーション値と実験値の比較



(b) 水素生成速度におけるシミュレーション値と実験値の偏差



(b) 総水素生成量におけるシミュレーション値と実験値の比較

図 3.16: 提案水素生成速度モデルの妥当性評価の実験における水素生成速度と総水素生成量の比較 (条件#4) [36, 50]

3.2 水素圧制御法の数値シミュレーションモデルの構築

前節では、実験的に導出した反応速度式を基に、反応場温度と触媒の総表面積を関数とした提案水素生成速度モデルの構築を行い、規定された条件下にて妥当であることを示した。本節では、構築した提案水素生成速度モデルを利用して、反応場温度、使用触媒の総表面積を関数とした供給水素圧力を推定可能な数値シミュレーションモデルを構築する [38,45,50]。また実験値との比較により、提案水素圧制御モデルの妥当性を示す。これにより、次章より展開する STEPS の定常運転時における新規の水素圧制御法を、モデルベースで検討可能とすることを目的とする。

3.2.1 提案水素圧制御法モデルの構築

本項ではまず、水素圧制御法モデル構築をするうえで、供給水素圧制御における大きな外乱要素となる、FC 電流と消費水素速度の関係、およびパーズ動作時の排出水素速度を考察する。その後、それらの外乱要素を反映させた提案水素圧制御法モデルの構築および妥当性評価を行う。

燃料電池の消費水素速度

FC は発電を行い水を生成する過程で、正極と負極で以下に示す反応を行う。



上記の式に示すように、正極に水素が供給され、水素がイオン化し放出された電子を正極から負極に受け渡す過程で電流が流れる。つまり、FC の出力電流と消費水素速度は比例する。図 3.17 に FC の出力電流と消費水素速度の関係の実測値を示す [38,45,50]。図 3.17 に示すように、消費水素速度は FC の出力電流に比例していることが分かる。

パーズ動作時の排出水素速度

FC のパーズ動作とは、FC システムの制御により、システム内の水素を含むガスを外部へ排出し、セル温度を下げたり不純物を取り除く機能である。そのため、パーズ動作時は供給水素圧力は大幅に下がり、圧力を維持するためのコントローラにとっては大きな外乱となるので、パーズモデルも実装するのが望ましい。本研究で使用している FC は、10 s 毎に表 2.3 に示す時間だけ燃料電池外部に取り付けてある圧力弁を開放している。表 2.3 に示すように、発電電力

が大きいほど圧力弁の開放時間が長くなる。また、パーズ時に流れる水素は亜音速であるため、パーズ動作時の水素流量は以下の式で表される。

$$Q = 240 \times S \sqrt{(P_L + 0.1)(P_H - P_L)} \sqrt{\frac{293}{T}} \quad (3.22)$$

ここで、 Q は気体流量 [L/min]、 S はパーズ排出用ホースの断面積 [mm^2]、 P_H は上流圧力 (= 水素圧力) [MPa]、 P_L は下流圧力 (= 大気圧) [MPa]、 T は流体温度 [K] である。図 3.18 にパーズ動作を考慮に入れた水素圧制御モデルを示す [45]。図 3.18 に示すように、FC のパーズ動作による水素排出速度を示すのは r_p であり、外乱となっている。

提案水素圧制御法モデルの構築

図 3.18 に、提案水素圧制御法モデルのブロック図を示す [38, 45, 50]。図 3.18 に示すように、本ブロックにおいて、 G_{CHP} は水素圧制御法の制御器、 G_{reactor} は水素生成速度を決定するプラント、 G_{FC} は FC による消費水素速度を決定する外乱、 G_{purge} は FC のパーズ動作による排出水素速度を決定する外乱となっている。提案水素圧制御法モデルにおける供給水素圧力の推定は、以下の手順で行う [45, 50]。なお、本論文に示すモデルの構築には MATLAB Simulink (ver. 2016a) を使用した。

1. 指令供給水素圧力 p^* を 50 kPa に設定する。
2. 指令供給水素圧力 p^* と供給水素圧力 p の偏差から、供給する NaBH_4 のモル数の速度 r_s を決定する。供給速度は表 2.6 に従い決定する。
3. 生成水素量のモル数の速度 r_g を、温度 T と触媒の総表面積 S_{cat} を関数とした水素生成速度モデルを用いることで算出する。
4. FC によって消費される水素のモル数の速度 r_c を、図 3.17 に示す I_{FC} と消費水素流量の関係を用いることで導く。
5. システム内に存在する水素モル数 n を、 r_g から r_c と r_p を引いた値を積分することで算出する。図 3.18 に示すように、本モデルにおいては r_c と r_p は外乱となる。
6. 供給水素圧力 p は、 n および水素リアクターから FC 系内のシステム体積 V (= 11.5L) を、(3.23) に示す気体の状態方程式に代入することで算出する [73]。

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (3.23)$$

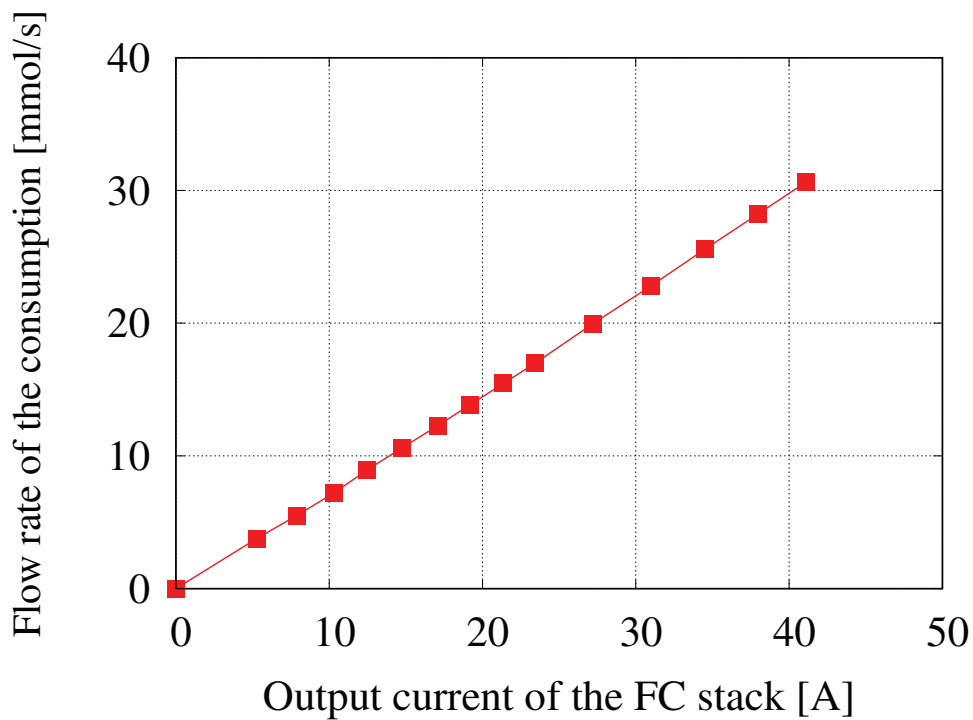


図 3.17: 燃料電池の水素消費流量と出力電流の関係の実測値 [38, 45, 50]

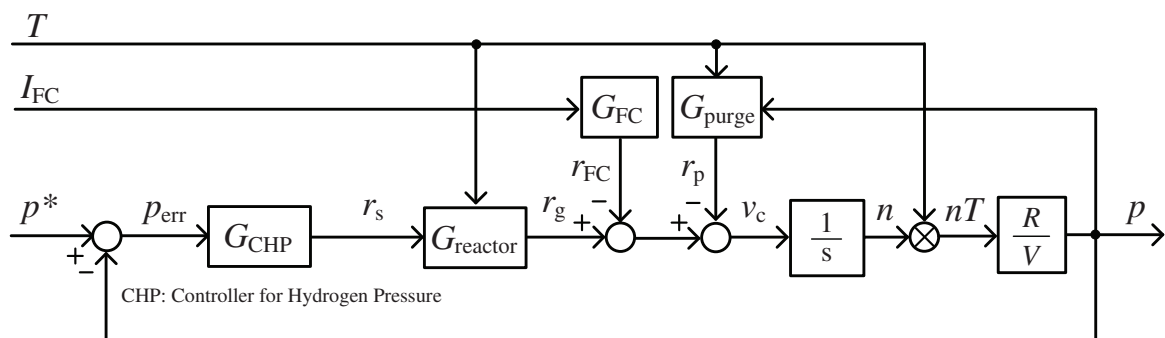


図 3.18: 提案水素圧制御法モデルのブロック図 [38, 45, 50]

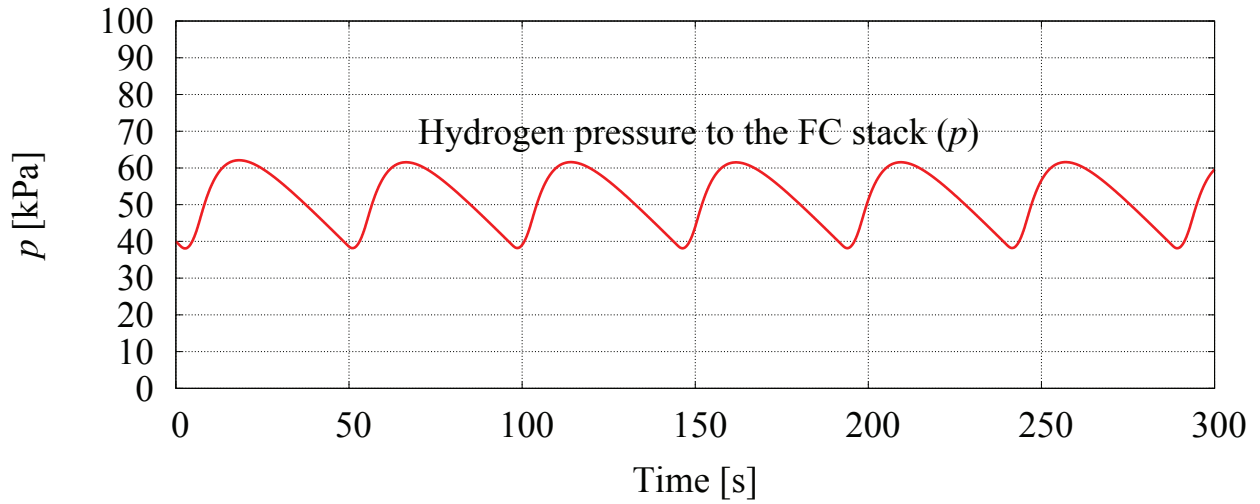
3.2.2 負荷・反応場温度が一定の場合における提案水素圧制御法モデルの妥当性評価

前項では、反応場温度と使用触媒の総表面積を関数とした提案水素圧制御法モデルを構築した。本項では、構築した提案水素圧制御法モデルの妥当性を評価するため、負荷電流 I_{FC} [A] と反応場温度 T [°C] が一定の場合における供給水素圧力を推定し、実験値と比較する [50]。図 2.9 に実験機器の構成図、表 3.5 にモデルの妥当性を評価する条件を示す [50]。表 3.5 に示すように、FC の出力電力と反応場の温度を変化させたときの供給水素圧力をシミュレーションと実験で比較することにより、提案水素圧制御法モデルの妥当性を評価した。使用する触媒は全ての場合で平均直径 2.38 mm, 270 g の Raney Ni を使用した。NaBH₄ 溶液の燃料供給制御のための制御器は、株式会社 KEYENCE 製の KV-1000 を用いた。STEPS に供給する燃料はあらかじめ混合した 16.7 wt% の NaBH₄ 溶液を用い、燃料供給を行うチューブポンプはツカサ電工株式会社製の PT-DP1-200-KA を使用した。供給水素圧力は FC の水素供給口の直前を測定するものとし、水素圧力計は株式会社 KEYENCE 製の AP-33 を使用した。燃料供給速度の制御は、水素圧力計の測定値を制御器によりリアルタイムで観測し、燃料供給ポンプを制御している。反応場温度の測定は、Tool House 製の K 熱電対 (TCS-48150-K) を使用した。シミュレーションにおける反応場の温度は、実験値の平均温度を適用した。表 2.2 に示すように、FC に供給する水素は乾燥したものである必要があるため、発生した水素はシリカゲルの入ったフィルタに通してから FC に供給した。抵抗 R_{load} [Ω] は、ノッチを変化させることにより 10~200 Ω まで変化させることができ、このノッチを変化させることにより FC の出力電力を制御した。FC への供給水素圧力と反応場温度の記録は、KEYENCE 製の KV-1000 を用い、測定データのサンプリング周期は 0.1 s に設定した。FC の各部電流・電圧の記録は、横河メータ&インスツルメンツ株式会社製プレジジョンパワーアナライザ (WT1800 High Performance Power Analyzer) を用い、測定データのサンプリング周期は 0.1 s に設定した。シミュレーション結果の導出には、MATLAB Simulink (ver. 2016a) を使用した。なお本検証において、FC のパージは作動させずに行い、シミュレーションにおいても考慮していない。

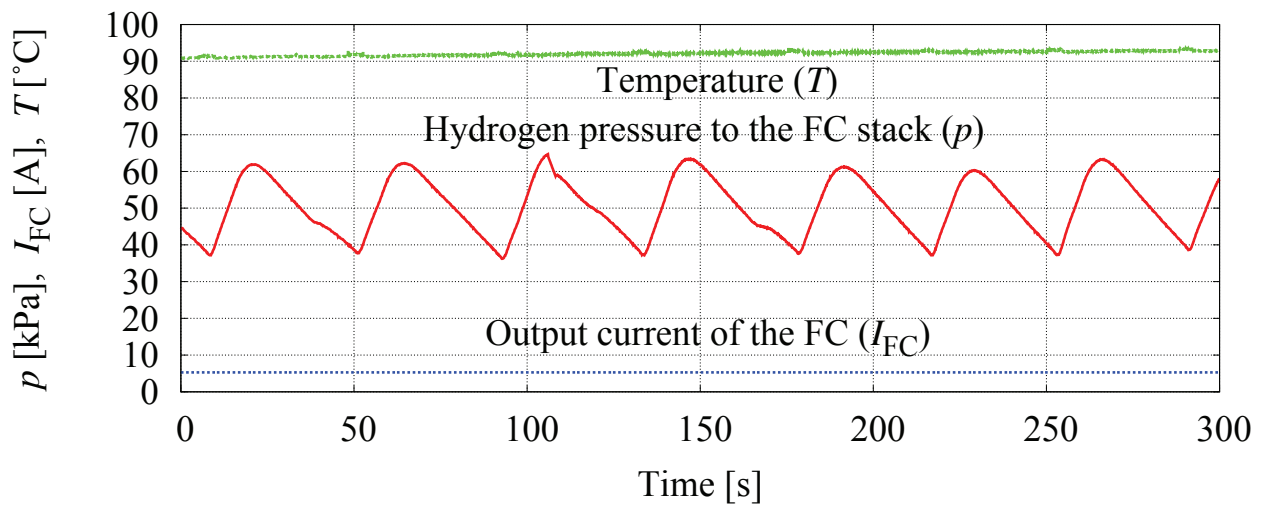
図 3.19~3.21, 表 3.6 に提案水素圧制御法モデルの妥当性評価の結果を示す [50]。図 3.19~3.21 に示すように、各条件下において供給水素圧力のシミュレーションにより実験波形を推定できていることが分かる。また、表 3.6 に示すように、供給水素圧力の制御設計において重要となる、振幅、周期、最大・最小圧力点についてよく一致しており、構築した提案水素圧制御法モデルは有用であると言える。以上のことから、提案水素圧制御法モデルを用いることで、供給水素圧力変動を抑制するような新規の水素圧制御法が検討可能となる。

表 3.5: 提案水素圧制御法モデルの妥当性評価における検証条件 [50]

	Condition (I)	Condition (II)	Condition (III)
Output current of the FC I_{FC} [A]	5.28	12.5	19.2
Output power of the FC P_{FC} [W]	485	1090	1640
Temperature of the reaction field T [°C]	92.1	94.3	95.6
Catalyst	2.38 mm, 270 g		
Total surface area of all the catalyst S_{cat} [cm ²]	853.2		

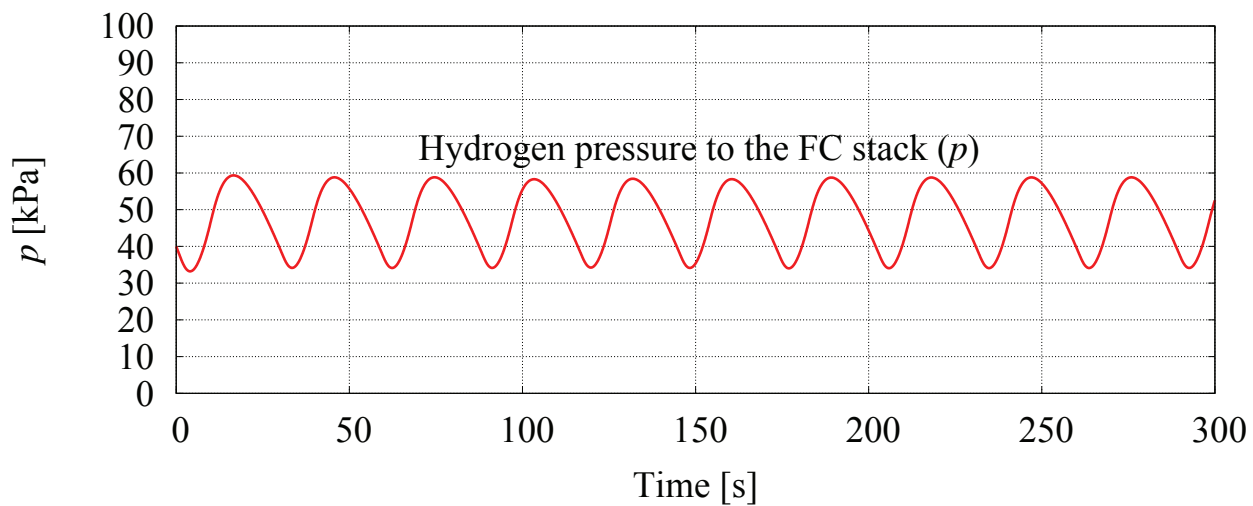


(a) 供給水素圧力のシミュレーション結果

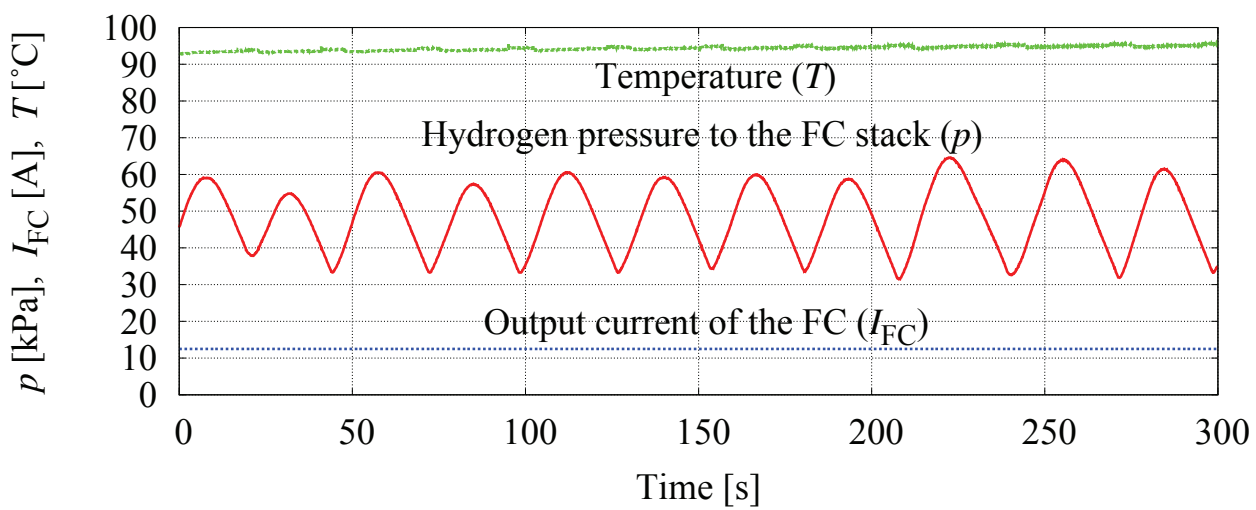


(b) 供給水素圧力と FC の出力電流，反応場温度の実験結果

図 3.19: 負荷・反応場温度が一定の場合における提案水素圧制御法モデルの妥当性評価の結果 (条件 (I)) [50]

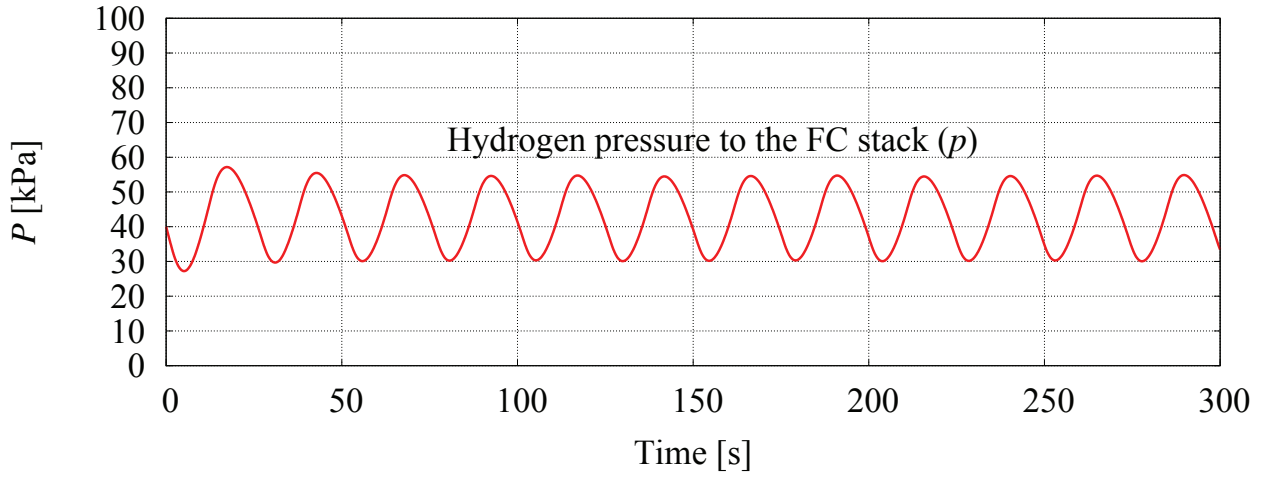


(a) 供給水素圧力のシミュレーション結果

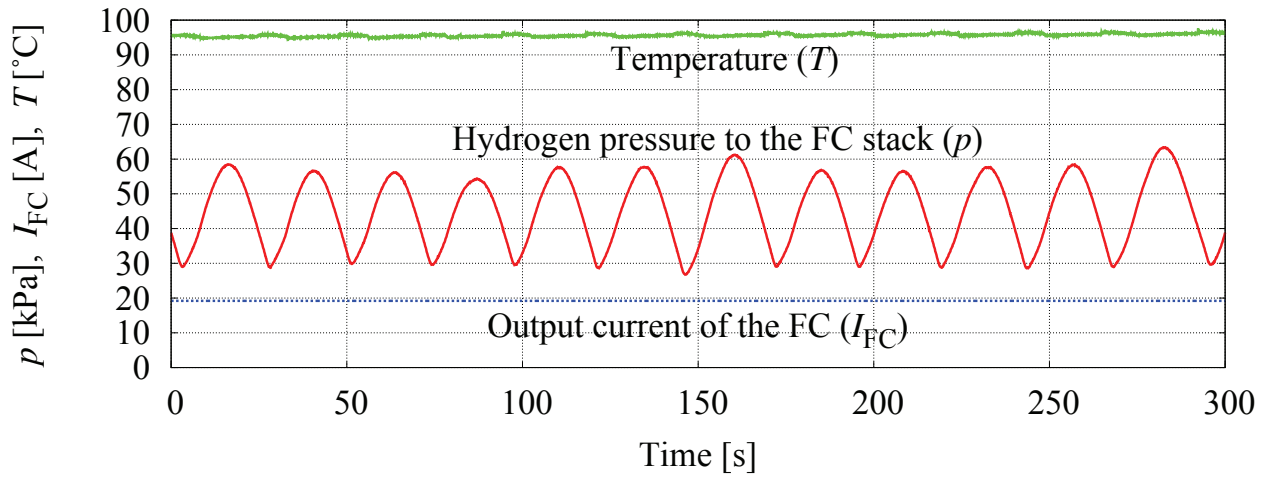


(b) 供給水素圧力と FC の出力電流, 反応場温度の実験結果

図 3.20: 負荷・反応場温度が一定の場合における提案水素圧制御法モデルの妥当性評価の結果 (条件 (II)) [50]



(a) 供給水素圧力のシミュレーション結果



(b) 供給水素圧力と FC の出力電流，反応場温度の実験結果

図 3.21: 負荷・反応場温度が一定の場合における提案水素圧制御法モデルの妥当性評価の結果 (条件(Ⅲ)) [50]

表 3.6: 提案水素圧制御法モデルの妥当性評価における振幅, 周期, 最大・最小圧力のシミュレーション値と実験値の比較 [50]

Evaluation item	Condition (I)		Condition (II)		Condition (III)	
	Simulation	Experiment	Simulation	Experiment	Simulation	Experiment
Average amplitude [kPa]	24.0	25.2	24.6	26.5	24.4	28.9
Average cycle [s]	47.6	40.9	28.9	27.8	24.5	24.19
Average maximum pressure [kPa]	62.1	62.4	58.8	60.0	54.6	57.9
Average minimum pressure [kPa]	38.2	37.4	34.1	33.5	30.2	29.0

3.2.3 負荷・反応場温度が変動の場合における提案水素圧制御法モデルの妥当性評価

前項では、FCの負荷 I_{FC} と反応場温度 T が一定の場合における水素圧制御法モデルの妥当性を示した。本項では前項で妥当性を確認した水素圧制御法をベースに、新規の水素圧制御法としてPI制御の設計を行う。次に、FCの負荷 I_{FC} と反応場温度 T が変動の場合における水素圧制御法モデルの妥当性を、実験値との比較により示す。

PI制御を適用した水素圧制御法の設計法

提案水素圧制御法モデルを利用し、PI制御を導入した新規の水素圧制御法の設計法について示す [38,45]。STEPSは化学反応を伴う低速なプロセス制御であることから、PI制御を採用した。使用触媒は直径0.55 mmのRaney Ni触媒を250 g使用した。制御系におけるゲインのチューニングには、MATLAB Simulink (2015a)を用いた。一般的にプロセス制御における制御系の評価は周波数応答を利用するのが便利である。本制御は指令圧力に制御する定値制御であり、経験的に、ゲイン余裕 $G_m=3\sim 10$ dB、位相余裕 P_m は 20° 以上とするのが適当とされている [74]。STEPSにおいては、上記の触媒条件と反応場の温度が 85°C の条件における周波数応答により、 $G_m=9.4$ dB、 $P_m=25^\circ$ となるように、比例ゲイン $K_p=8.3$ 、積分ゲイン $K_i=0.3$ を設定した。

負荷・反応場温度が変動の場合における提案水素圧制御法モデルの妥当性評価

上記で設計したPI制御を導入した新規の水素圧制御法モデルを利用して、負荷 I_{FC} と反応場温度 T が変動している場合の提案水素圧制御法モデルの妥当性を評価する [45]。図2.9に、実験構成図を示す。図3.22に、評価に用いたFCの負荷パターンの実験値を示す。抵抗 R_{load} [Ω] は、ノッチを変化させることにより $10\sim 200$ Ω まで変化させることができる。本実験では、このノッチを変化させることによりFCの出力電力を制御した。反応場温度の初期温度は 70°C とし、水素生成時の反応熱により 100°C 付近まで上昇させた。触媒は平均直径0.55 mm、250 g ($S_{cat}=3216$ [cm^2]) のRaney Niを使用した。表2.2に示すように、FCに供給する水素は乾燥したものである必要があるため、発生した水素はシリカゲルの入ったフィルタに通してからFCに供給した。NaBH₄ 溶液の燃料供給制御のための制御器は、株式会社KEYENCE製のKV-1000を用いた。STEPSに供給する燃料はあらかじめ混合した16.7 wt%のNaBH₄ 溶液を用い、燃料供給を行うチューブポンプはツカサ電工株式会社製のPT-DP1-200-KAを使用した。供給水素圧力はFCの水素供給口の直前を測定するものとし、水素圧力計は株式会社KEYENCE製

第 3 章. 粉体 $NABH_4$ を水素燃料とする燃料電池システムのモデル構築

の AP-33 を使用した。燃料供給速度の制御は、水素圧力計の測定値を制御器によりリアルタイムで観測し、燃料供給ポンプを制御している。反応場温度の測定は、Tool House 製の K 熱電対 ($TCS-48150-K$) を使用した。シミュレーションにおける FC の出力電流と反応場温度は実験で得られた値を適用した。FC への供給水素圧力と反応場温度の記録は、KEYENCE 製の $KV-1000$ を用い、測定データのサンプリング周期は 0.1 s に設定した。FC の各部電流・電圧の測定には、横河メータ&インスツルメンツ株式会社製プレシジョンパワーアナライザ ($WT1800$ High Performance Power Analyzer) を用い、測定データのサンプリング周期は 0.1 s に設定した。シミュレーションには、MATLAB Simulink (ver. 2016a) を使用した。

図 3.22 に負荷・反応場温度が変動の場合における水素圧制御法モデルの妥当性評価の結果を示す [45]。図 3.22 に示すように、反応場の温度が 70°C から 100°C に変動し、FC の出力電力も変動している中、提案水素圧制御法モデルが示す供給水素圧力は実験波形とよく一致していることがわかる。以上により、負荷・反応場温度が変動の場合においても、反応場温度と触媒の総表面積を関数とする水素圧制御法モデルは、規定された反応場温度と使用触媒の総表面積の条件下にて、妥当であることを示した。

しかし課題として、一定間隔で弁を開いて FC 内部に蓄積された不純物や水蒸気を外部に排出する FC のパージ動作の影響で、供給水素圧力が周期的に低下してしまっている。また、680 s と 860 s 付近に示されるように、負荷が急峻に変化した場合に、供給水素圧力が FC の定格水素圧力範囲である 45-55 kPa から大きく逸脱してしまっている。これらに示されるような供給水素圧力の定格水素圧力範囲を大きく超えた変動は、FC の電力出力の安定性低下や、FC のセル膜の劣化を引き起こす恐れがある。そのため、これらの STEPS に生じる外乱を抑制する新規の水素圧制御法を構築する必要がある。次章より、STEPS における新規の供給水素圧力の変動抑制法について提案し、シミュレーションと実験によりその有効性を示す。

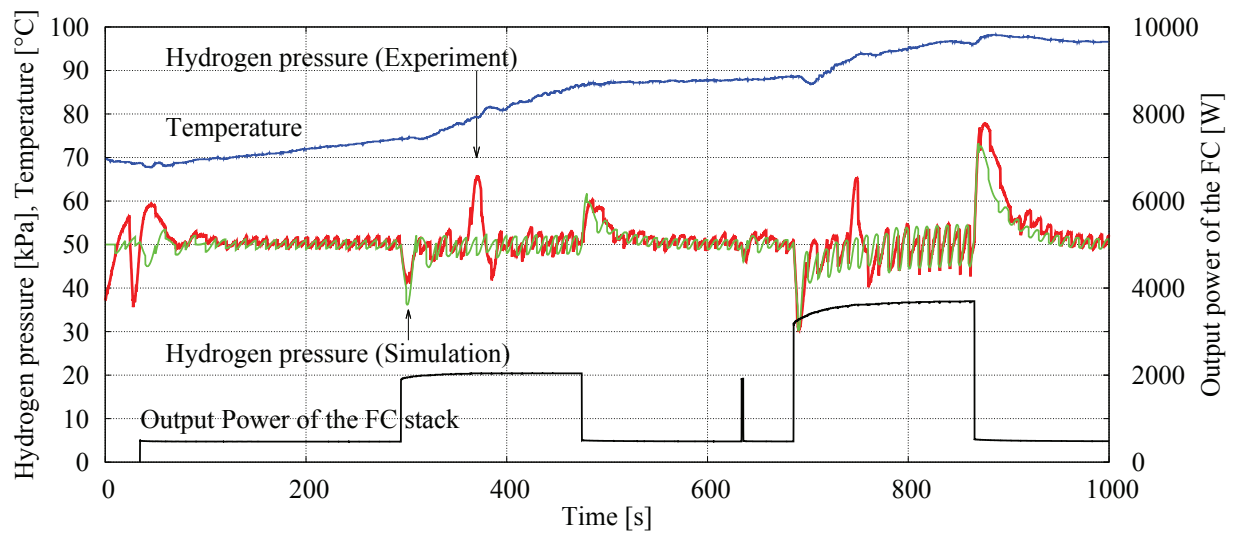


図 3.22: 負荷・反応場温度が変動の場合における提案水素圧制御法モデルの妥当性評価の結果 [45]

3.3 第3章のまとめ

第3章では、STEPSの実用化に向けた水素圧制御の基礎を確立するため、 NaBH_4 を用いた水素生成反応における反応速度式の導出、およびこれを基に反応場温度や触媒の総表面積を関数とした水素生成速度と供給水素圧力を推定する数値シミュレーションモデルの導出を行った。また、導出した提案モデルの妥当性を実験値と比較することで評価し、有効性を示した。

その結果、以下の知見が得られた。

1. NaBH_4 による水素生成において、Raney Ni触媒を使用し、反応場の温度が 66°C 以上 90°C 未満の条件下での水素生成反応は、1次反応であることを実験により明らかにした。また、活性化エネルギー E および頻度因子 A を導出した。
2. 平均直径が 0.55 mm と 2.38 mm の Raney Ni 触媒を使用した際の NaBH_4 による水素生成における A は、触媒の総表面積濃度 $S_{\text{density}} [\text{cm}^2/\text{L}]$ が 3792 までの範囲までにおいて、 S_{cat} に比例して定めても問題がないことを実験により明らかにした。一方、平均直径が 4.05 mm の触媒を使用した場合は、この法則は成立しない。以上の実験結果から、反応場温度と使用触媒の総表面積を関数とした反応速度式とアレニウスの式を導出した。
3. 導出した反応速度式とアレニウスの式を用いて、反応場温度と使用触媒の総表面積を関数とした提案水素生成速度モデルを構築した。任意の反応場温度と触媒条件下において提案水素生成速度モデルの妥当性評価を行い、提案モデルは実験値を推定できることを確認した。
4. 構築した提案水素生成モデルを利用し、反応場温度と使用触媒の総表面積を関数とする提案水素圧制御法モデルを構築した。負荷・反応場温度が一定時または変動時において、提案水素圧制御モデルの妥当性評価を行った。反応場温度が 70°C ~ 100°C の範囲、 0.55 mm または 2.38 mm の触媒を使用してその総表面積濃度が $0 < S_{\text{density}} [\text{cm}^2/\text{L}] < 3792$ の範囲、FCの出力電力が 4 kW までの範囲において、提案水素圧制御法モデルは実験値を推定できることを確認した。

第4章、第5章では、本章で構築した提案水素圧制御法モデルをベースとし、FCのパーズ動作や急峻な負荷変動などのSTEPSで生じる外乱の抑制を目的とした新規の水素圧制御法を提案し、シミュレーションと実験によりその有効性を示す。

第4章 パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の提案

第4章および第5章では、第3章で妥当性を示した供給水素圧力を推定可能な数値シミュレーションモデルをベースとし、STEPSで生じる外乱を抑制する新規の水素圧制御法を提案し、シミュレーションと実験によりその有効性を示す。

第4章では、FCで周期的に作動するパージ動作に起因する供給水素圧力の変動抑制を目的とした、パージ補償制御法を用いた水素圧制御法を提案する。FCでは、一定間隔で弁を開いて、FC内部に蓄積された不純物や水蒸気を外部に排出するパージ動作が行われ、これが外乱となり供給水素圧力が急峻に低下してしまう。そこで、パージにより排出される水素量と同量の水素を生成できる NaBH_4 水溶液を、制御器が出力する供給速度に加えて一定時間前の最適なタイミング（最適補償タイミング）で供給することで、パージ動作の外乱を抑制する制御法（パージ補償制御法を用いた水素圧制御法）を提案する。まず、パージ補償制御法を適用するにあたり最適補償タイミングの導出は必須であるため、第3章で構築した水素圧制御法の数値シミュレーションモデルを利用して検討を行う。その結果、最適補償タイミングを導出し、全てのFCの出力電力の領域において、供給水素圧力変動を抑制できることを示す。特にパージ動作の影響が大きくなる高出力の領域において供給水素圧力の変動抑制効果は大きく、提案するパージ補償制御法を用いた水素圧制御法が有用であることを示す。次に、シミュレーションで導出した最適補償タイミングを基に、実験における最適補償タイミングの導出を行い、提案パージ補償制御法の有効性を示す。その結果、最適補償タイミングはシミュレーション結果と近い値を示し、FCの発電電力が大きい領域であればあるほど、供給水素圧力の変動抑制効果が高いことを示す [43,52]。

4.1 パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の概要

図2.1, 2.2に、STEPSの構成図を示す。第2章第1節第1項に示すように、FCでは効率的な発電の継続のため、一定間隔で弁を開いて、FC内部に蓄積された不純物や水蒸気を外部に排出するパージ動作が行われる。本論文で使用したFCのパージ動作においては、10 s毎にFC

第 4 章. パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の提案

の出力電力 P_{FC} に応じて圧力弁が解放される。表 4.1 に、FC の各出力電力におけるパージ時間と排出水素量を示す。表 4.1 に示すように、パージによる弁の開放時間は、FC の出力電力が大きいかほど長くなっていることが分かる。しかし、このパージ動作が外乱となり、供給水素圧力の急峻な低下が周期的に生じてしまう。本節では、このパージ動作の影響を抑制するフィードフォワード制御（パージ補償制御法）を提案する [43,52]。

図 4.1 に、提案パージ補償制御法を用いた水素圧制御法のブロック図を示す [43,52]。図 4.1 の太線部がパージ補償制御法を組み込んだ部分である。以下に、提案パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の概要を示す。

1. 表 4.1 にパージ動作によってシステム外に排出される水素量を示す。システム外に排出される水素量は、(3.22) に従い計算した。本章で提案するパージ補償制御法は、パージ動作の一定時間前の最適なタイミング Δt [s]（最適補償タイミング）にて、PI 制御により決定された燃料の供給速度 r_s [g/min] に上乗せして補償燃料を供給することにより、パージ動作による影響を抑制することを目的としている。この時の補償量は、パージ動作により排出される水素量と同量の水素を生成することができる量とする。また、補償燃料の供給速度 r_{sff} [g/min] は、燃料供給ポンプにより補償量を 0.5 s で供給できる速度とする。なお、供給時間を 0.5 s にした理由は、燃料供給ポンプの最大供給速度を考慮し、補償量を最も急峻に供給できる値であるためである。表 4.1 に、(4.1) に従って決定した具体的な r_{sff} を示す。以上をまとめると、パージ補償制御法による燃料供給速度 r_{sall} [g/min] は、 Δt にて以下の (4.1) ように決定する。

$$r_{sall} = r_s + r_{sff} \quad (4.1)$$

本制御法を STEPS 適用するにあたり課題となるのが、最適補償タイミング Δt の導出である。次節より、前章で構築した提案水素圧制御法モデルを利用して、 Δt の導出と提案パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の有効性の検証を行う。次に、導出した Δt を基準として、実験にて Δt を導くとともに、提案パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の有効性を示す。

表 4.1: 燃料電池の各出力電力におけるパージ時間と排出水素量, 補償燃料投入速度 [43, 52]

出力電力 P_{FC} [W]	パージ時間 [s]	排出水素量 [L]	補償燃料の供給速度 r_{sff} [g/min]
$P_{FC} < 1600$	0.2	0.25	76.9
$1600 < P_{FC} < 2800$	0.4	0.51	154
$2800 < P_{FC} < 3600$	0.6	0.76	231
$3600 < P_{FC}$	0.8	1.01	308

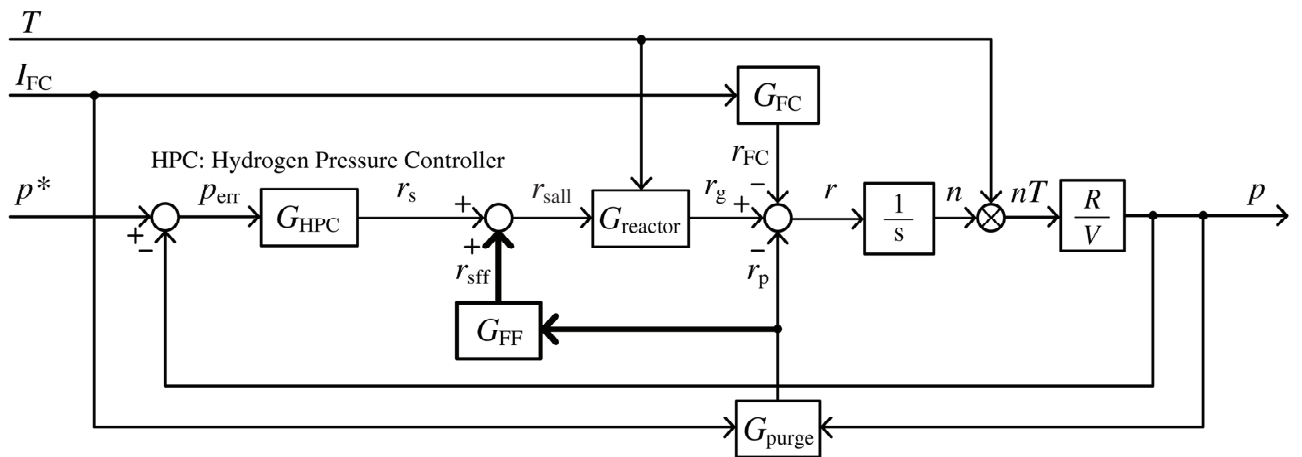


図 4.1: パージ補償制御法を用いた水素圧制御法のブロック図 [43, 52]

4.2 パージ補償制御法を用いた水素圧制御法のシミュレーションによる有効性検証

前節では、パージ補償制御法を用いた水素圧制御法を提案し、その詳細について示した。本節では、パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の有効性をシミュレーションにて示す [43,52]。

パージ補償制御法を用いた水素圧制御法のシミュレーション検証は、本研究で使用しているFCの出力電力範囲である500 Wから4000 Wの領域において、最適補償タイミング Δt を導出した。ここで、提案制御法未適用時の圧力変動幅 p_{con} と提案制御法適用時の圧力変動幅 p_{pro} とすると、最適補償タイミング Δt は、 p_{con} から p_{pro} への圧力変動抑制幅が最大となった時間と定める。表4.2に本シミュレーションによる条件を示す。表4.2に示すように、反応場温度 T は95°Cとし、供給水素圧力制御ゲインは比例ゲイン $K_p = 9.978$ 、積分ゲイン $K_i = 0.07682$ とした。使用触媒は、直径0.55 mmのRaney Ni触媒を250 g用いるものとした。よって、(3.13)~(3.15)に従い、触媒の総表面積は6740 cm²とした。また、シミュレーション結果の導出には、MATLAB Simulink (ver. 2016a)を使用した。最適補償タイミング Δt の導出は、0~10 sの範囲内において0.2 s刻みで補償タイミングを検討し、圧力変動抑制幅が最大となったタイミングを最適補償タイミングとした。

図4.2~4.6に、FCの平均出力電力が500 W, 1000 W, 2000 W, 3000W, 4000 W時における提案制御法未適用時と適用時の圧力変動の比較を示す [43,52]。また図4.7に、各出力電力における最適補償タイミングのシミュレーション結果、表4.3に各出力電力における従来制御法と提案制御法の圧力変動幅のシミュレーション結果、図4.8に各制御法における圧力変動幅のシミュレーション結果のプロットを示す。ここで、表4.3に示す圧力変動抑制幅は、5周期分を平均した p_{con} と p_{pro} を用いて算出した。表4.3, 図4.8に示すように、圧力変動幅はFCの出力電力が異なっても、パージ時間に依存して定まっていることが確認できる。図4.2~4.6, 表4.3, 図4.8に示すように、4000 WまでのFCの出力電力領域において、圧力変動の抑制効果を示していることが分かる。また、パージ動作の外乱の影響が大きくなる高出力の領域において圧力変動抑制幅が大きく、提案パージ補償制御法を用いた水素圧制御法が有用であることが分かる。特に、FCの主力電力が約4000 Wの時に最も圧力変動抑制効果が高く、下記に定義する圧力変動抑制率は31 %となった。

$$(\text{圧力変動低減率}) = \frac{p_{con} - p_{pro}}{p_{con}} \times 100 [\%] \quad (4.2)$$

さらに図4.7に示すように、最適補償タイミング Δt は1.2~1.4 s付近に最適値が現れ、出力電圧の増加に伴い最適補償タイミング Δt が早くなる傾向があることが分かる。なお、表4.3に示

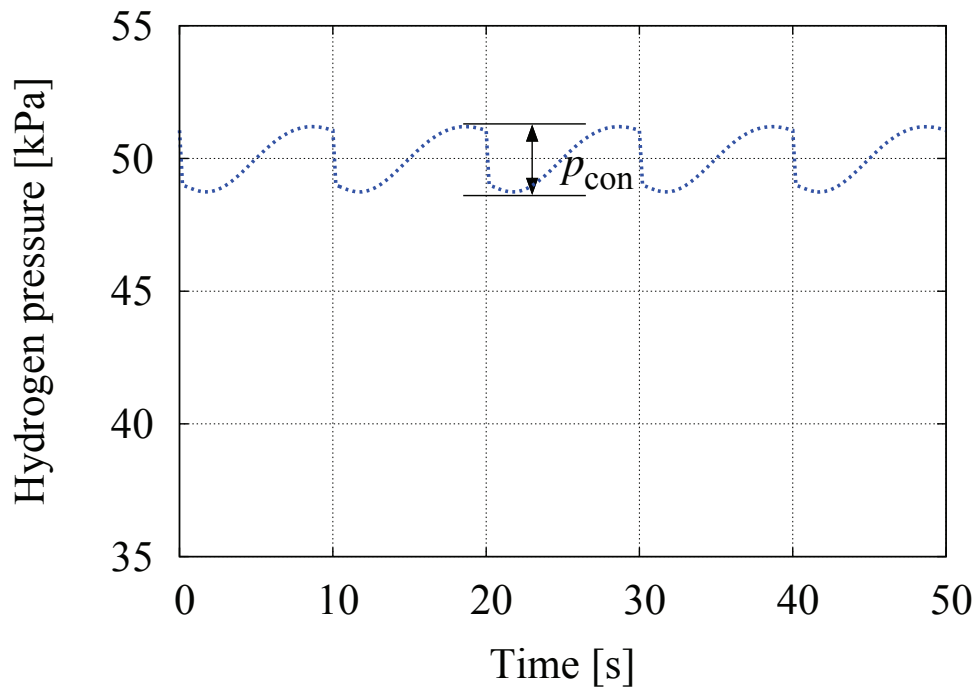
4.2. パージ補償制御法を用いた水素圧制御法のシミュレーションによる有効性検証

すように、パージ動作による圧力変動幅は、FCの出力電力に依存せず、パージ時間に依存していることが分かる。次節より、本節で導出した最適補償タイミング Δt をベースとして、実機の STEPS における最適補償タイミング Δt を導出するとともに、提案パージ補償制御法の有効性を実験にて示す。

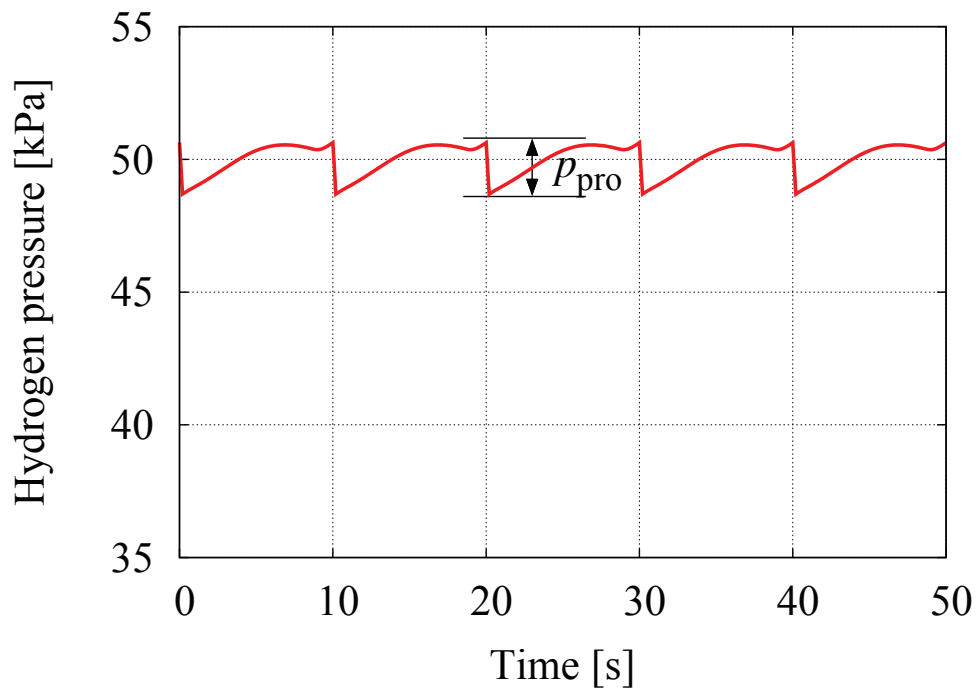
表 4.2: パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の有効性を検証するシミュレーションと実験の条件 [43, 52]

指令水素圧力値 p^*	50 kPa
反応場温度 T	95°C
比例ゲイン K_p	9.978
積分ゲイン K_i	0.07682
ゲイン余裕 G_m	11.4
位相余裕 P_m	49.7
触媒の種類	Raney Ni
触媒の直径 r	0.55 mm
触媒の質量 M_{cat}	250 g
触媒の総表面積 S_{cat}	3216 cm ²

4.2. パージ補償制御法を用いた水素圧制御法のシミュレーションによる有効性検証

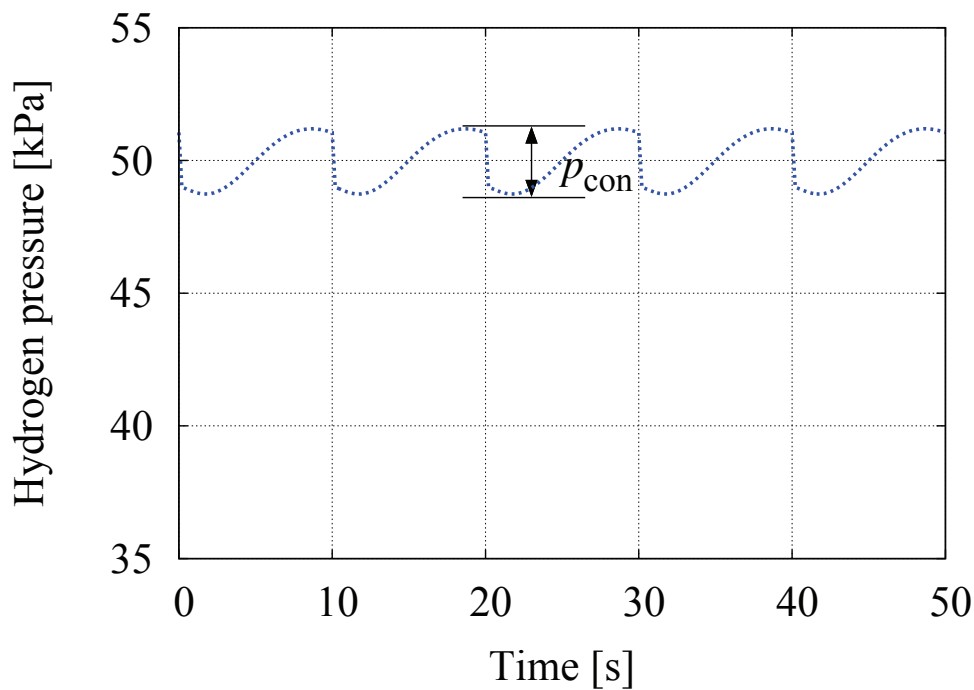


(a) パージ補償制御法未適用時

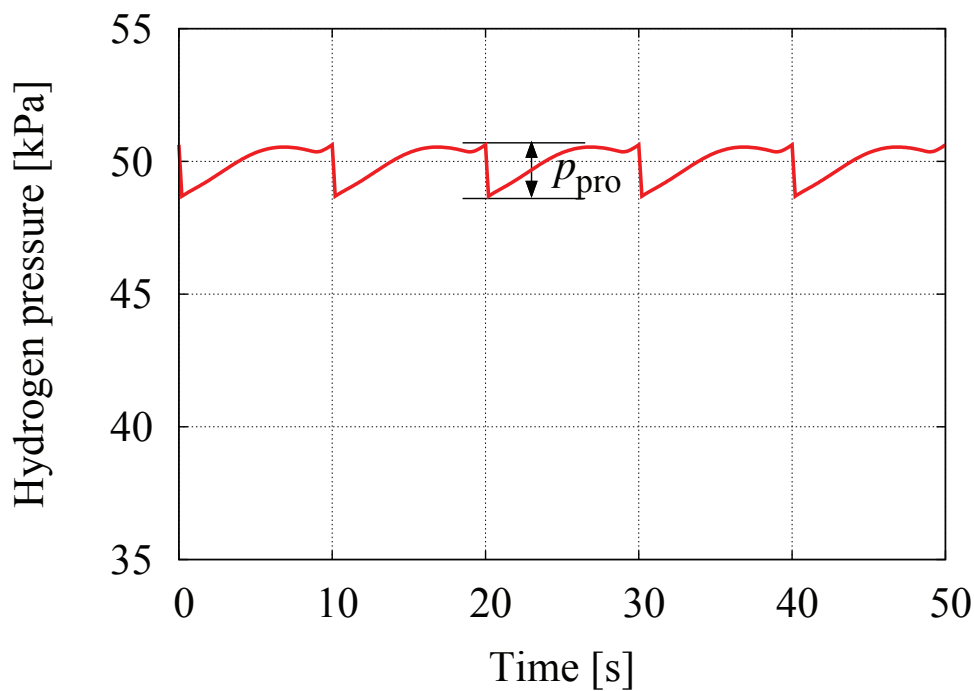


(b) パージ補償制御法適用時

図 4.2: パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動のシミュレーション結果 (FC の出力電力: 500 W) [43,52]



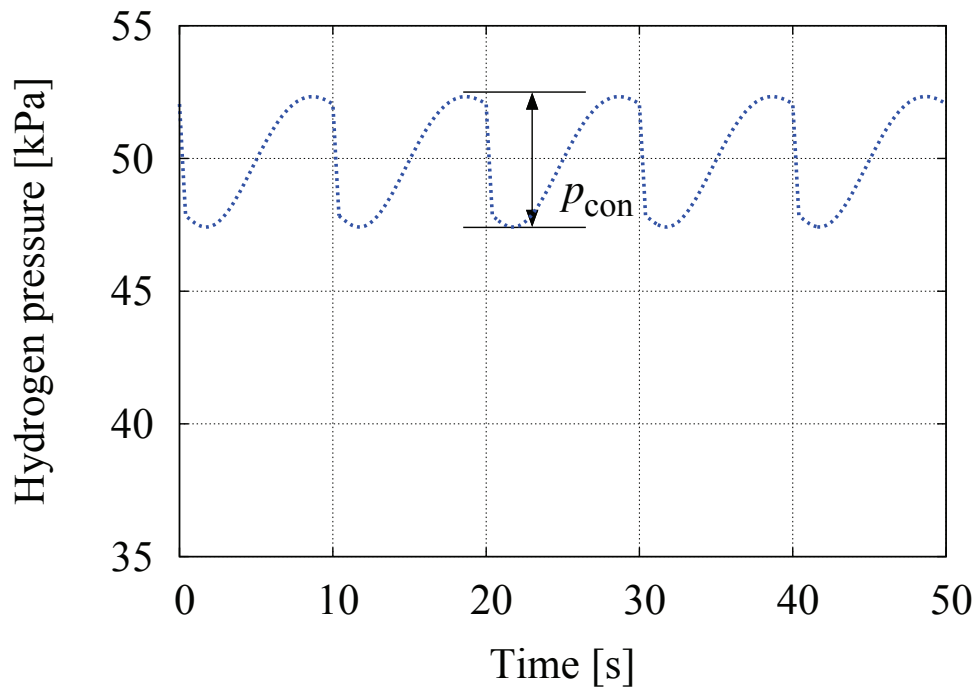
(a) パージ補償制御法未適用時



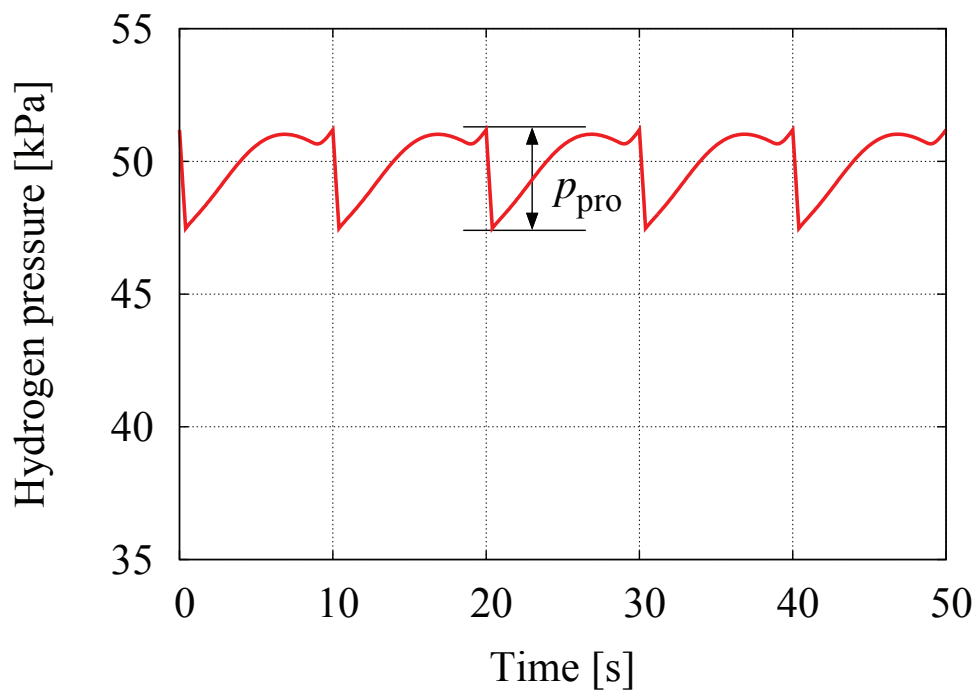
(b) パージ補償制御法適用時

図 4.3: パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動のシミュレーション結果 (FC の出力電力: 1000 W) [43, 52]

4.2. パージ補償制御法を用いた水素圧制御法のシミュレーションによる有効性検証

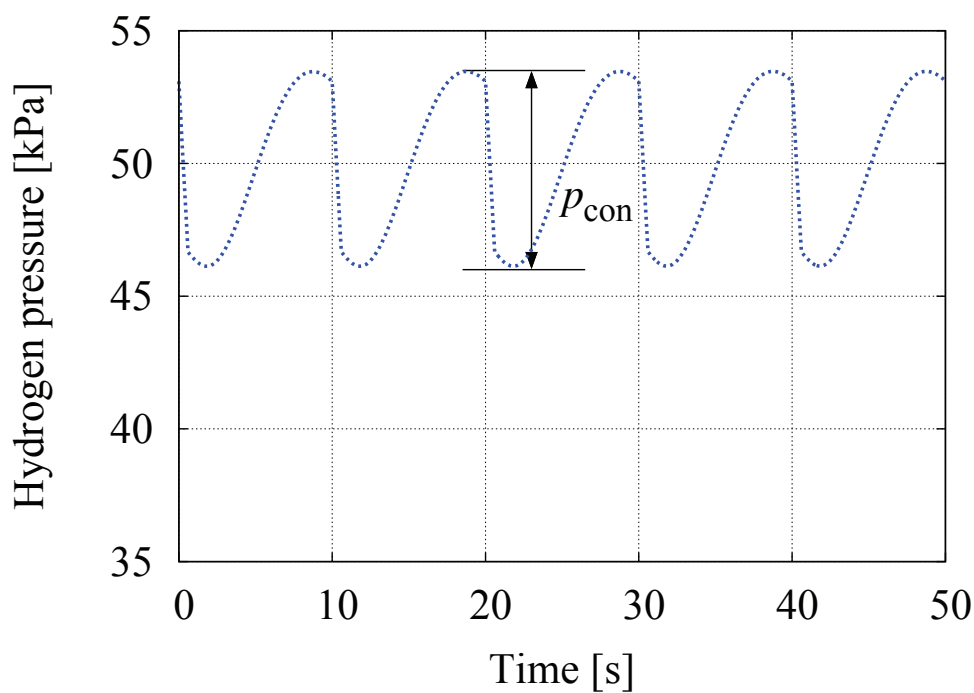


(a) パージ補償制御法未適用時

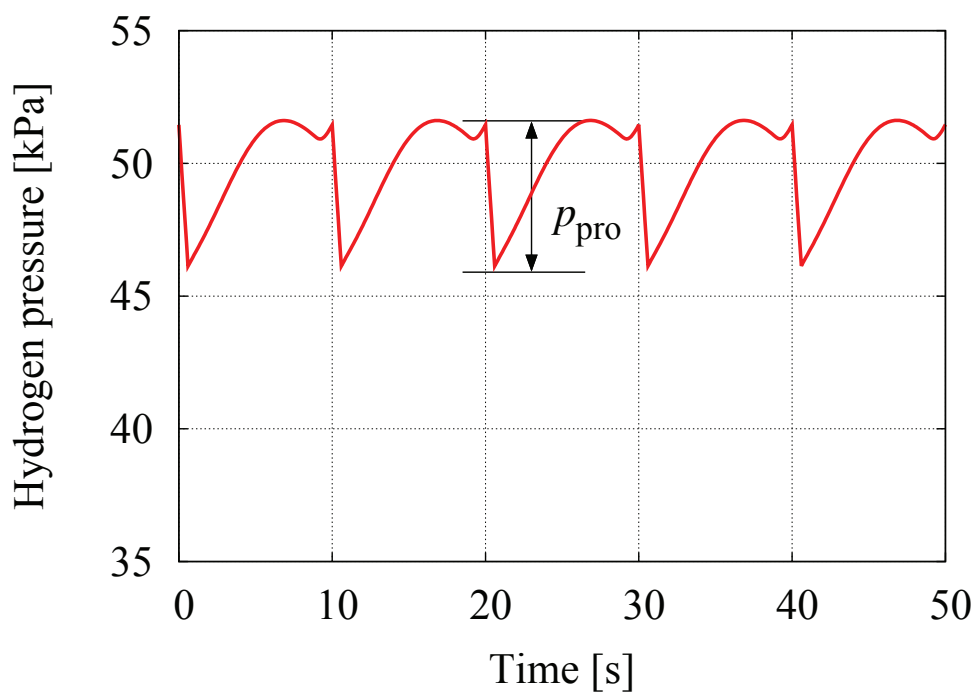


(b) パージ補償制御法適用時

図 4.4: パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動のシミュレーション結果 (FC の出力電力: 2000 W) [43, 52]



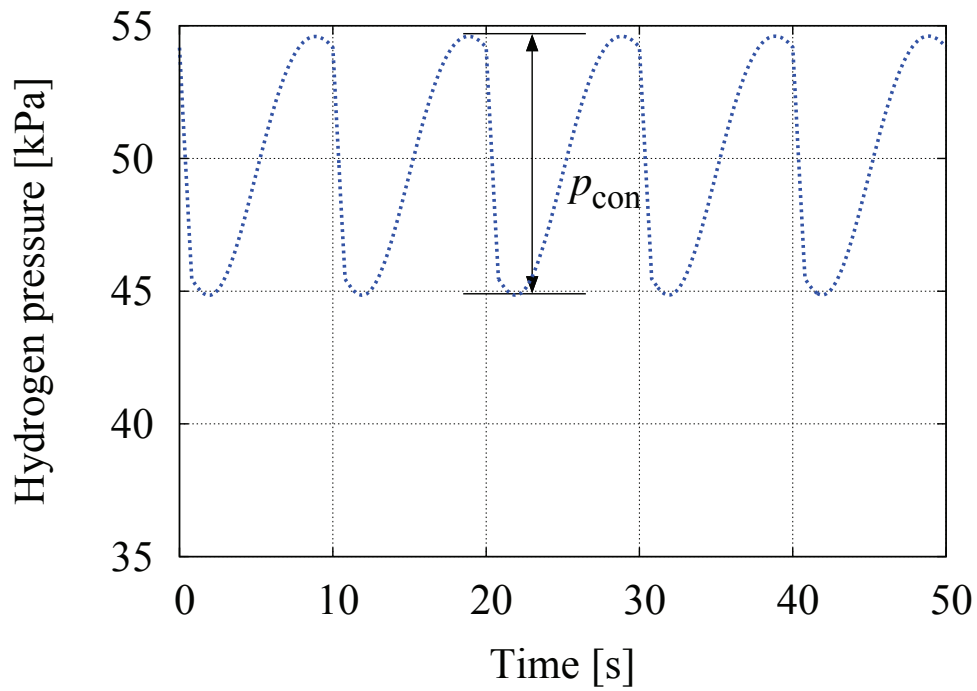
(a) パージ補償制御法未適用時



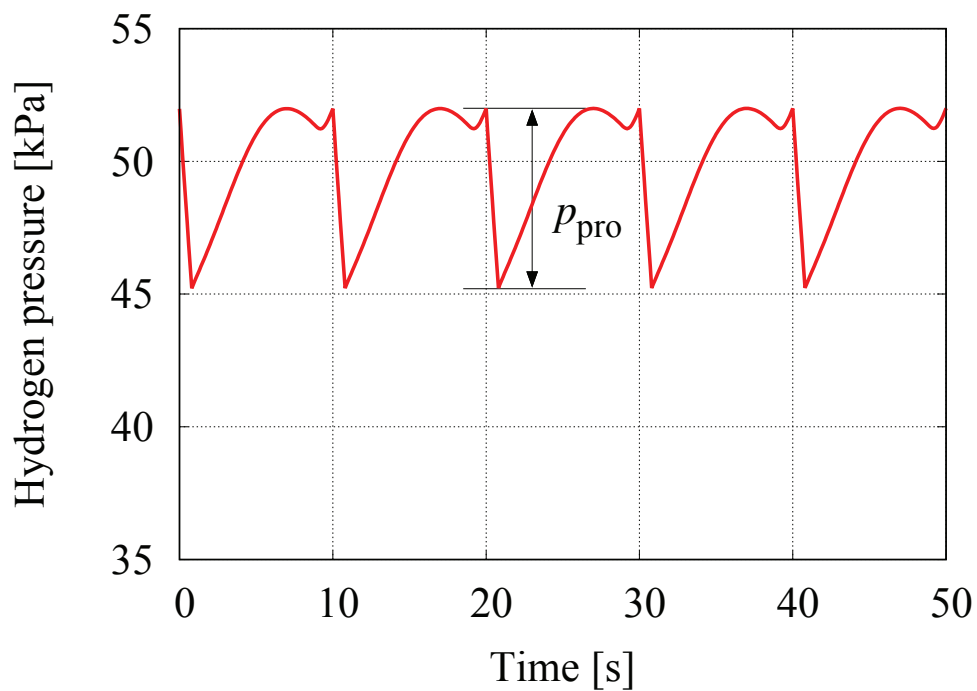
(b) パージ補償制御法適用時

図 4.5: パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動のシミュレーション結果 (FC の出力電力: 3000 W) [43, 52]

4.2. パージ補償制御法を用いた水素圧制御法のシミュレーションによる有効性検証



(a) パージ補償制御法未適用時



(b) パージ補償制御法適用時

図 4.6: パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動のシミュレーション結果 (FC の出力電力: 4000 W) [43, 52]

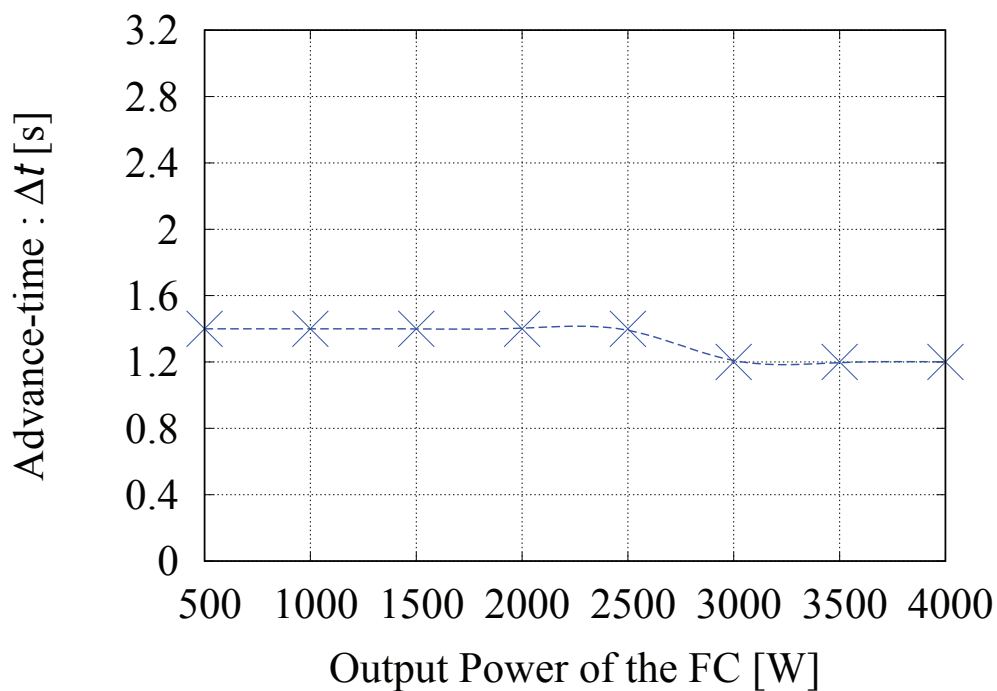


図 4.7: 各出力電力における最適補償タイミングのシミュレーション結果 [43,52]

表 4.3: 各出力電力におけるパージ補償制御法の適用時と未適用時圧力変動幅のシミュレーション結果 [43,52]

出力電力 [W]	圧力変動幅 [kPa]		
	提案制御法未適用時 p_{con}	提案制御法適用時 p_{pro}	圧力変動低減幅
500	2.46	1.94	0.52
1000	2.46	1.94	0.52
1500	2.46	1.94	0.52
2000	4.91	3.71	1.2
2500	4.91	3.71	1.2
3000	7.33	5.32	2.01
3500	7.33	5.32	2.01
3600	9.74	6.76	2.98
4000	9.74	6.76	2.98

4.2. パージ補償制御法を用いた水素圧制御法のシミュレーションによる有効性検証

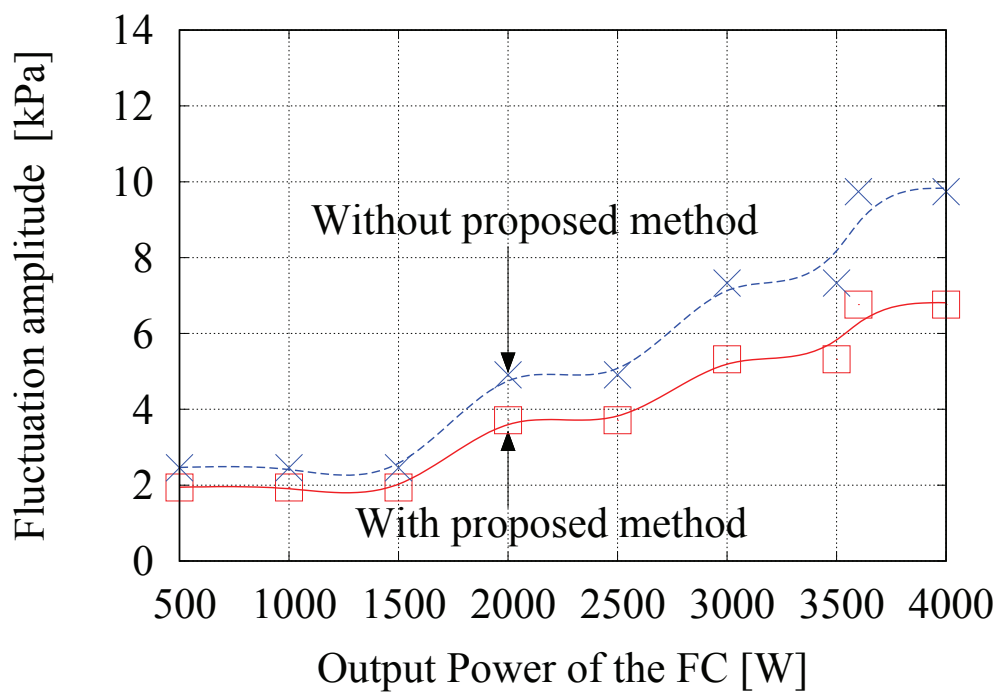


図 4.8: 各出力電力におけるパージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動幅のシミュレーション結果のプロット [43,52]

4.3 パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の実験による有効性検証

前節では、提案パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の有効性をシミュレーションにて示し、最適補償タイミング Δt を導出した。本節では、シミュレーションで導出した最適補償タイミングを利用し、実際の STEPS における最適補償タイミングの導出を行うとともに、提案パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の有効性を実験により示す [43,52]。

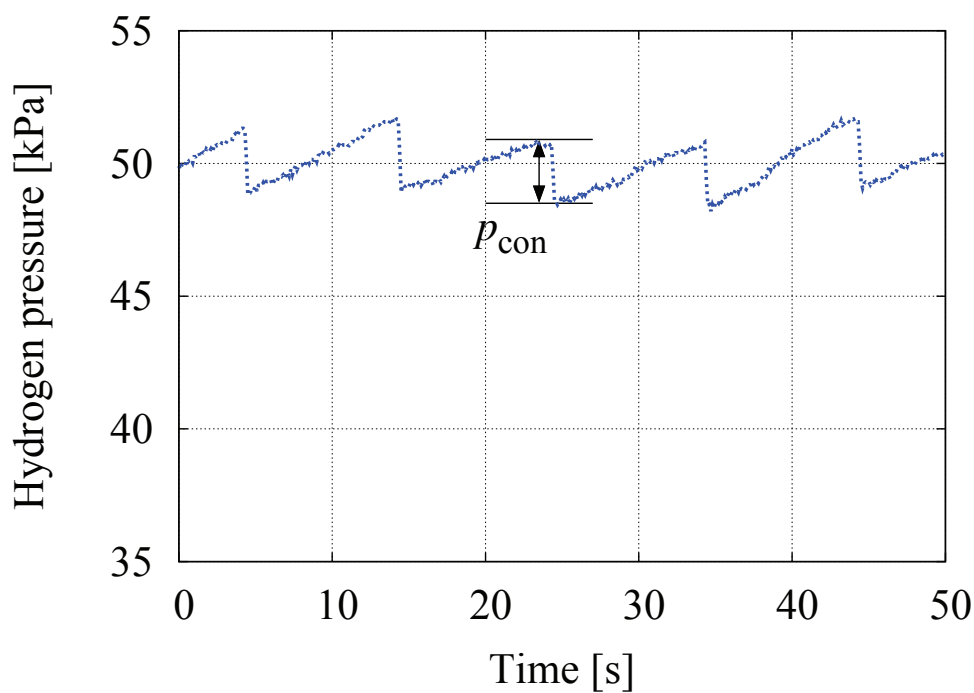
図 2.9 に本実験における実験配置図を示す [43,52]。NaBH₄ 溶液の燃料供給制御のための制御器は、株式会社 KEYENCE 製の KV-1000 を用いた。STEPS に供給する燃料はあらかじめ混合した 16.7 wt% の NaBH₄ 溶液を用い、燃料供給を行うチューブポンプはツカサ電気株式会社製の PT-DP1-200-KA を使用した。供給水素圧力は FC の水素供給口の直前を測定するものとし、水素圧力計は株式会社 KEYENCE 製の AP-33 を使用した。燃料供給速度の制御は、水素圧力計の測定値を制御器によりリアルタイムで観測し、燃料供給ポンプを制御している。また、パージ補償制御法適用時におけるパージ動作とパージ補償制御の同期は、同一の制御器を用いることで行っている。反応場温度の測定は、Tool House 製の K 熱電対 (TCS-48150-K) を使用した。FC に供給する水素は乾燥したものである必要がある (表 2.2) ため、発生した水素はシリカゲルの入ったフィルタに通してから FC に供給した。抵抗 R_{load} [Ω] は、ノッチを変化させることにより 10~200 Ω まで変化させることができ、このノッチを変化させることにより FC の出力電力を制御した。FC への供給水素圧力と反応場温度の記録は、株式会社 KEYENCE 製の KV-1000 を用い、測定データのサンプリング周期は 0.1 s に設定した。各部電流・電圧の測定には、横河メータ&インスツルメンツ株式会社製プレシジョンパワーアナライザ (WT1800 High Performance Power Analyzer) を用い、測定データのサンプリング周期は 0.1 s に設定した。表 4.2 に本実験による条件を示す。表 4.2 に示すように、本実験ではシミュレーションと同様の温度・触媒・制御ゲインの条件下にて実験を行う。実験における最適補償タイミング Δt の導出は、シミュレーション検証時に導出した最適補償タイミングを基準とする。基準とした最適補償タイミング Δt の前後の補償タイミングを 0.2 s 毎に検討し、圧力変動抑制率幅が最大となった補償タイミングを最適補償タイミング Δt とした。

図 4.9~4.13 に、FC の出力電力が 511~3625 W 近傍時におけるパージ補償制御法未適用時と適用時の圧力変動の比較を示す [43,52]。また図 4.14 に、各出力電力における最適補償タイミングの実験結果、表 4.4 に各出力電力における従来制御法と提案制御法の圧力変動幅のシミュレーション結果、図 4.15 に各制御法における圧力変動幅のシミュレーション結果のプロットを示す。ここで、図 4.7 に示す圧力変動抑制率幅は、5 周期分を平均した p_{con} と p_{pro} を用いて算出

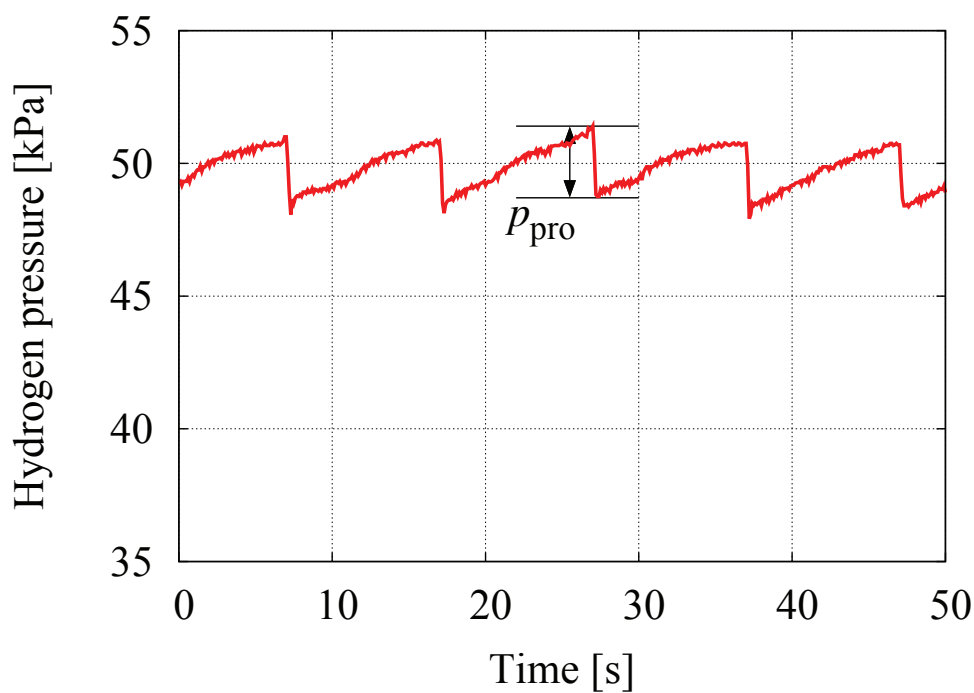
4.3. パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の実験による有効性検証

し、図 4.15 に示すエラーバーは、圧力変動幅の最大値と最小値を表している。図 4.9~4.13, 表 4.4, 図 4.15 に示すように、FC の出力電力が 1130 W 近傍以上の領域において、圧力変動抑制効果が得られることが分かる。また、パージ動作の外乱の影響が大きくなる高出力の領域で圧力変動抑制幅が大きく、シミュレーション結果と同様に、提案パージ補償制御法を用いた水素圧制御法が有用であることが分かる。特に、FC の主力電力が約 3600 W の時に最も圧力変動抑制効果が高く、圧力変動抑制率は 34 % となった。この時、提案制御法未適用時は FC の定格圧力範囲である 45-55 kPa を平均で 6.1 kPa 逸脱しているが、提案制御を適用することにより逸脱幅を平均で 2.3 kPa に抑制できている。さらに図 4.14 に示すように、最適補償タイミング Δt は 1.2~1.6 s 付近に最適値が現れ、シミュレーション結果と同様に、出力電圧の増加に伴い最適補償タイミング Δt が早くなる傾向があることが分かる。以上のことから、提案パージ補償制御法を用いた水素圧制御法を STEPS に適用することで、FC の出力電力が大きい領域であればあるほど、パージ動作による急峻な外乱による影響を抑制可能なことを示した。

最後に、実験結果と前節で示したシミュレーション結果の比較を行う。図 4.16 にパージ補償制御法未適用時のシミュレーション結果と実験結果の比較、図 4.17 にパージ補償制御法適用時のシミュレーション結果と実験結果の比較を示す。図 4.16, 4.17 に示すように、シミュレーション結果と実験結果は、提案制御法適用時と未適用時においてよく一致していることが分かる。これと図 4.14 の結果より、前章で構築した STEPS モデルの妥当性をここでも確認できる。



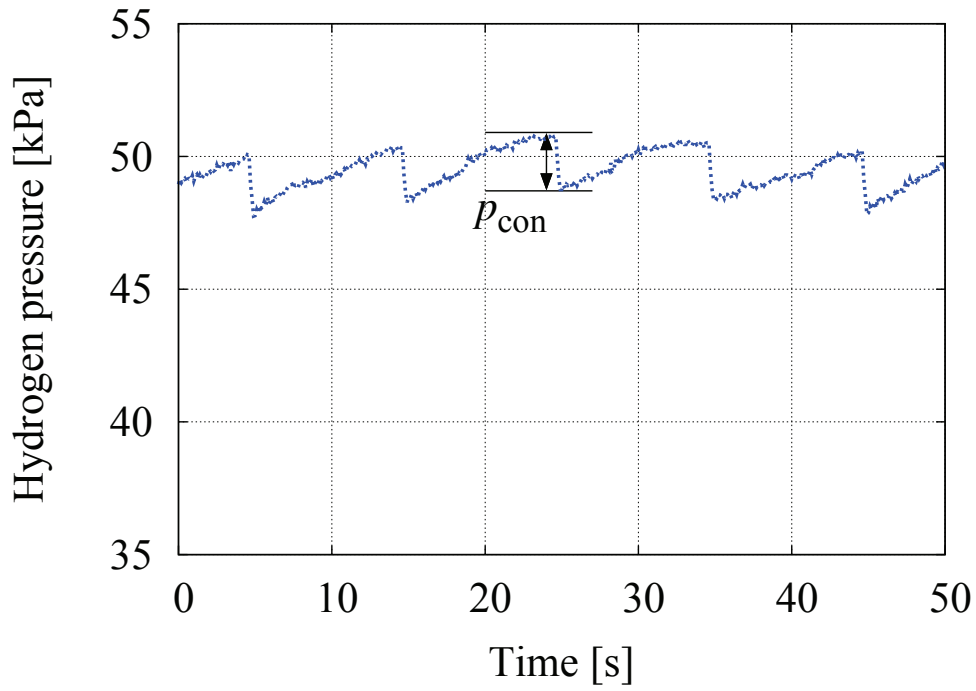
(a) パージ補償制御法未適用時 (反応場温度: 92.4°C, 出力電力: 521 W)



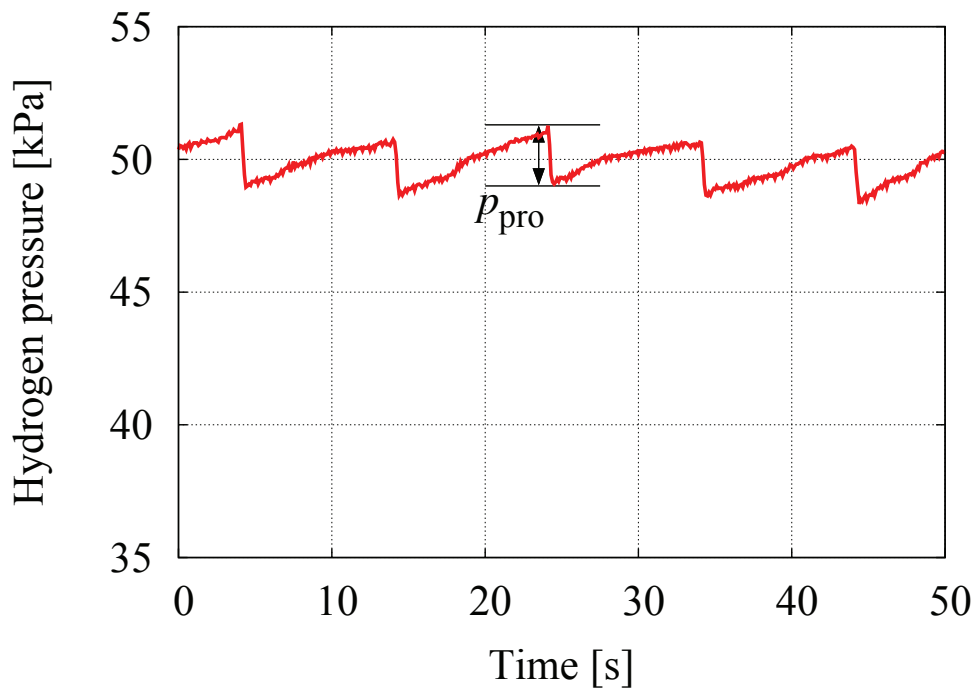
(b) パージ補償制御法適用時 (反応場温度: 93.7°C, 出力電力: 500 W, $\Delta t=1.6$)

図 4.9: パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動の実験結果 (FC の出力電力: 511 W 近傍) [43, 52]

4.3. パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の実験による有効性検証

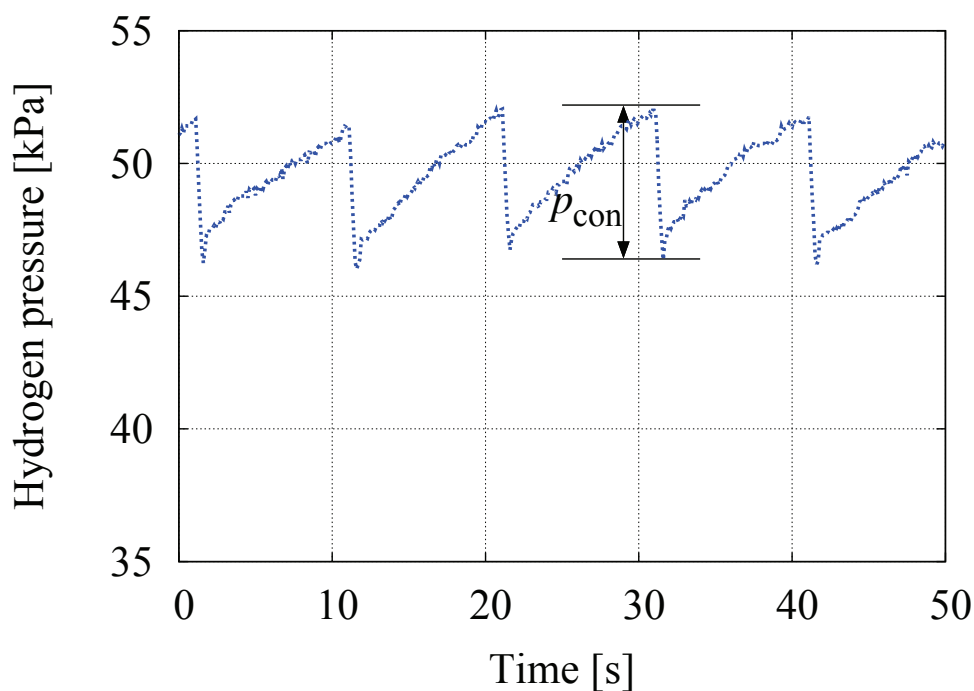


(a) パージ補償制御法未適用時 (反応場温度: 93.6°C, 出力電力: 1120 W)

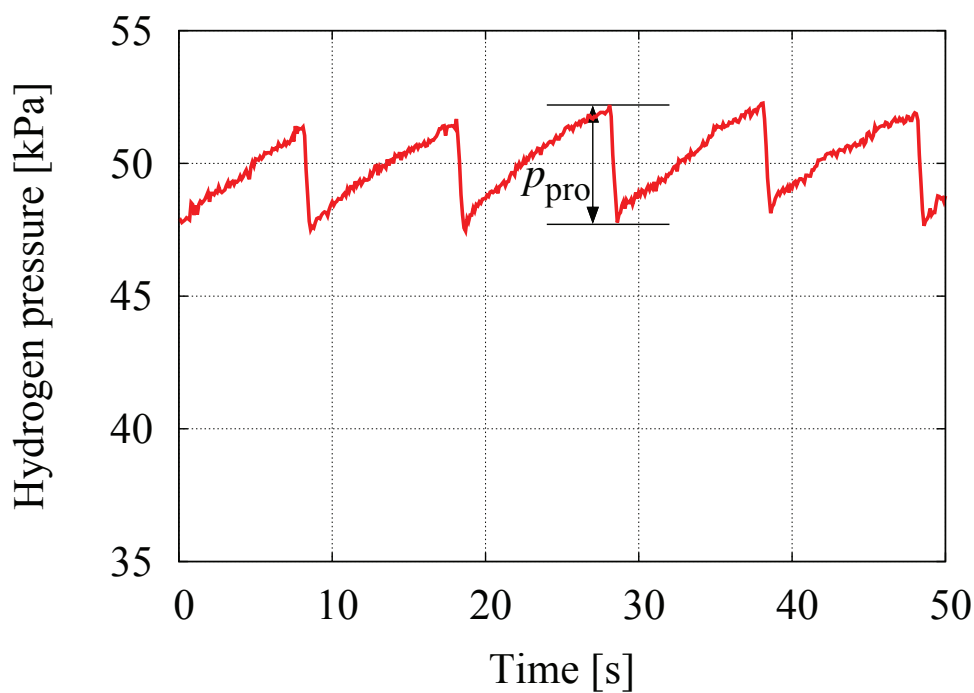


(b) パージ補償制御法適用時 (反応場温度: 92.6°C, 出力電力: 1140 W, $\Delta t=1.6$)

図 4.10: パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動の実験結果 (FC の出力電力: 1130 W 近傍) [43,52]



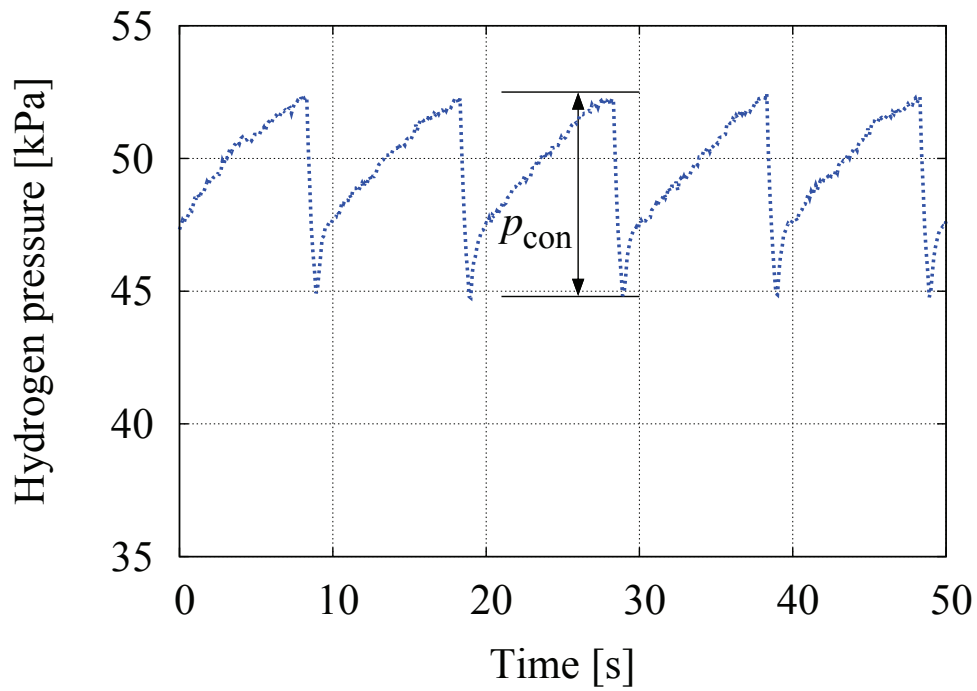
(a) パージ補償制御法未適用時 (反応場温度: 94.8°C, 出力電力: 2100 W)



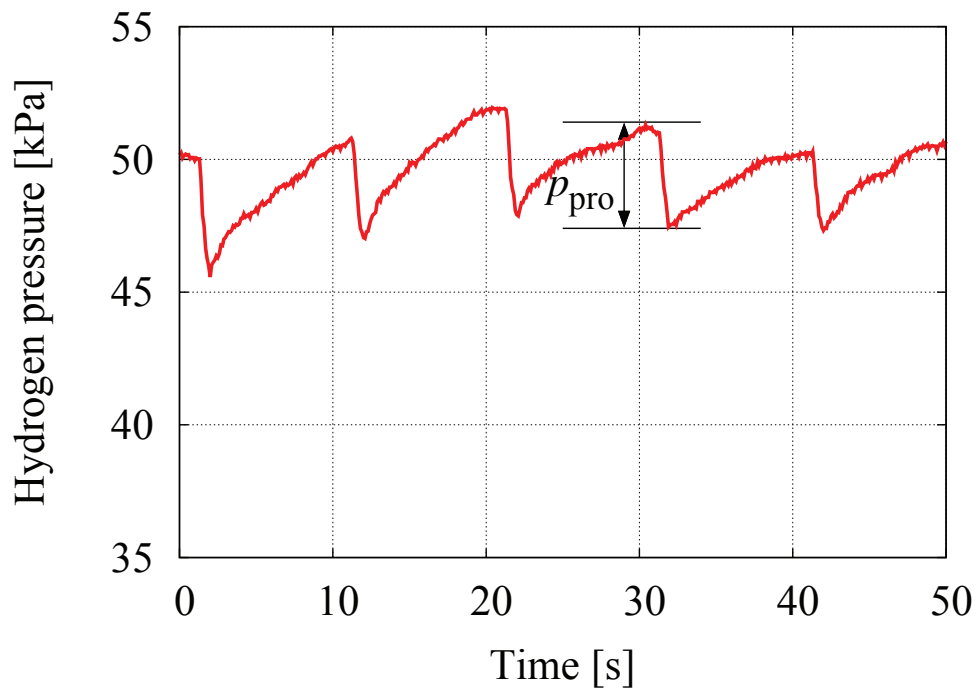
(b) パージ補償制御法適用時 (反応場温度: 94.1°C, 出力電力: 1890 W, $\Delta t=1.6$)

図 4.11: パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動の実験結果 (FC の出力電力: 1995 W 近傍) [43, 52]

4.3. パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の実験による有効性検証

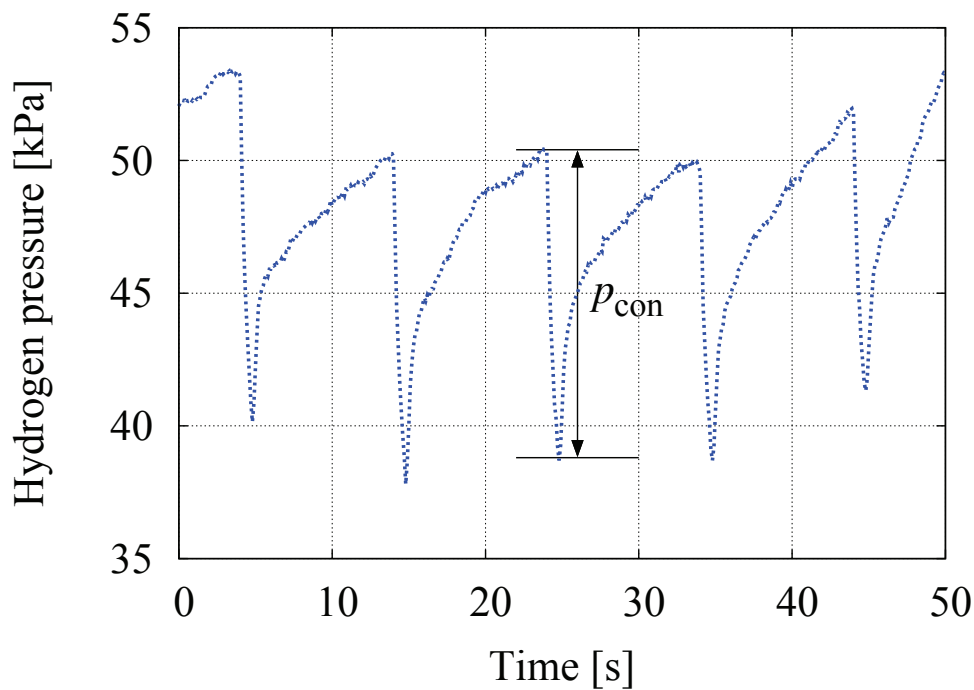


(a) パージ補償制御法未適用時 (反応場温度: 95.2°C, 出力電力: 3020 W)

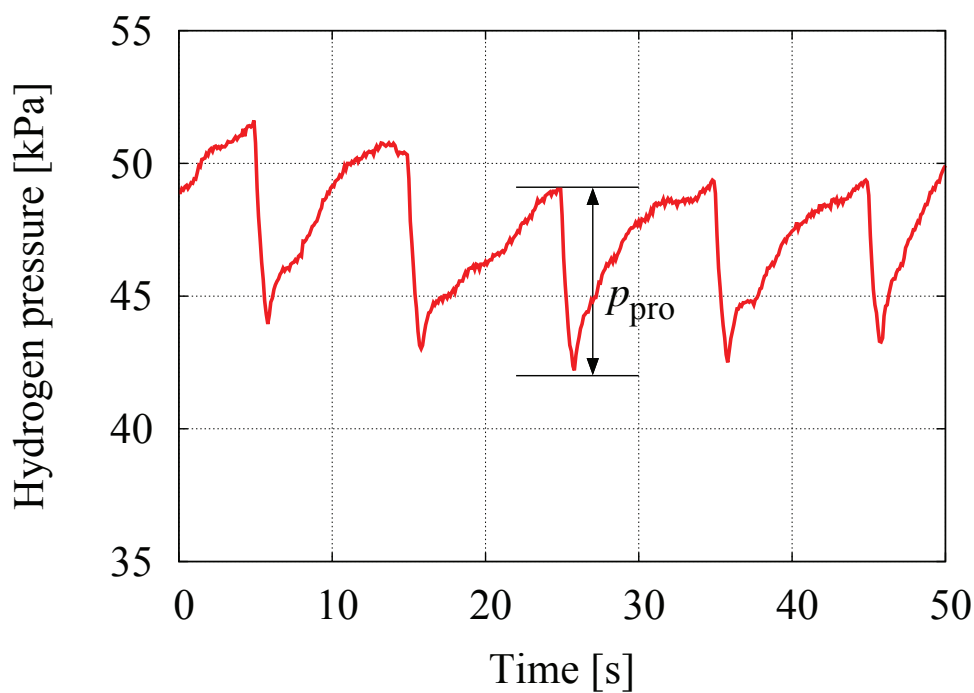


(b) パージ補償制御法適用時 (反応場温度: 96.3°C, 出力電力: 3060 W, $\Delta t=1.2$)

図 4.12: パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動の実験結果 (FC の出力電力: 3400 W 近傍) [43,52]



(a) パージ補償制御法未適用時 (反応場温度: 90.8°C, 出力電力: 3650 W)



(b) パージ補償制御法適用時 (反応場温度: 94.8°C, 出力電力: 3600 W, $\Delta t=1.2$)

図 4.13: パージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動の実験結果 (FC の出力電力: 3625 W 近傍) [43, 52]

4.3. パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の実験による有効性検証

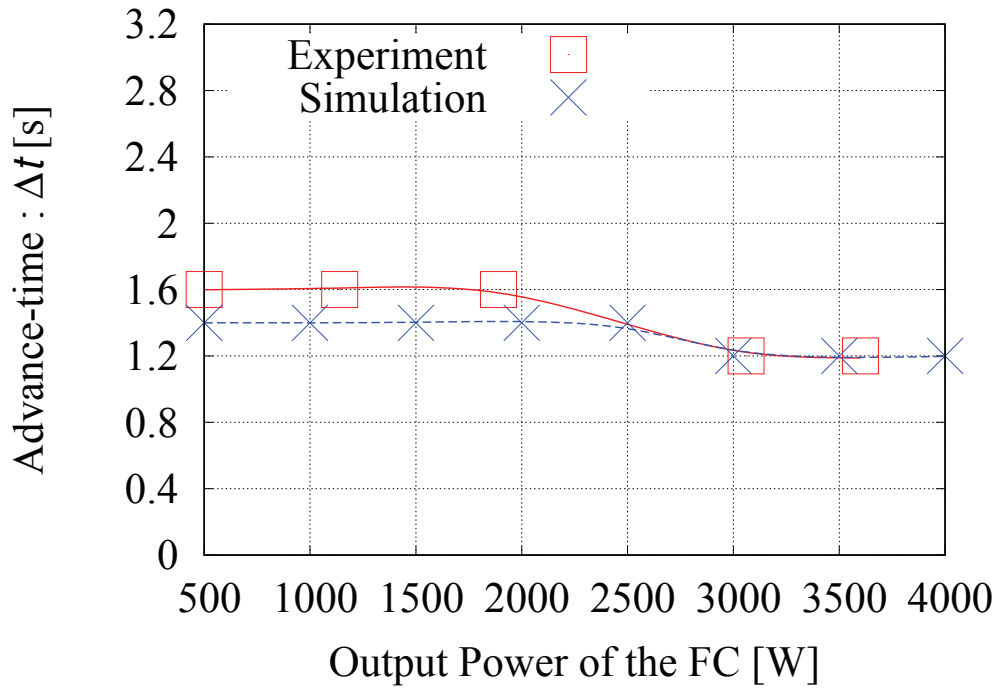


図 4.14: 各出力電力における最適補償タイミングのシミュレーション結果と実験結果の比較 [43, 52]

表 4.4: 各出力電力における提案制御法適用時と未適用時における圧力変動幅の実験結果の比較

出力電力	圧力変動幅 [kPa]		
	従来制御法 p_{con}	提案制御法 p_{pro}	圧力変動低減幅
511 W 近傍	2.52	2.58	-0.06
1130 W 近傍	2.38	2.12	0.26
1995 W 近傍	5.53	4.22	1.31
3040 W 近傍	7.52	5.25	2.27
3625 W 近傍	10.46	6.89	3.57

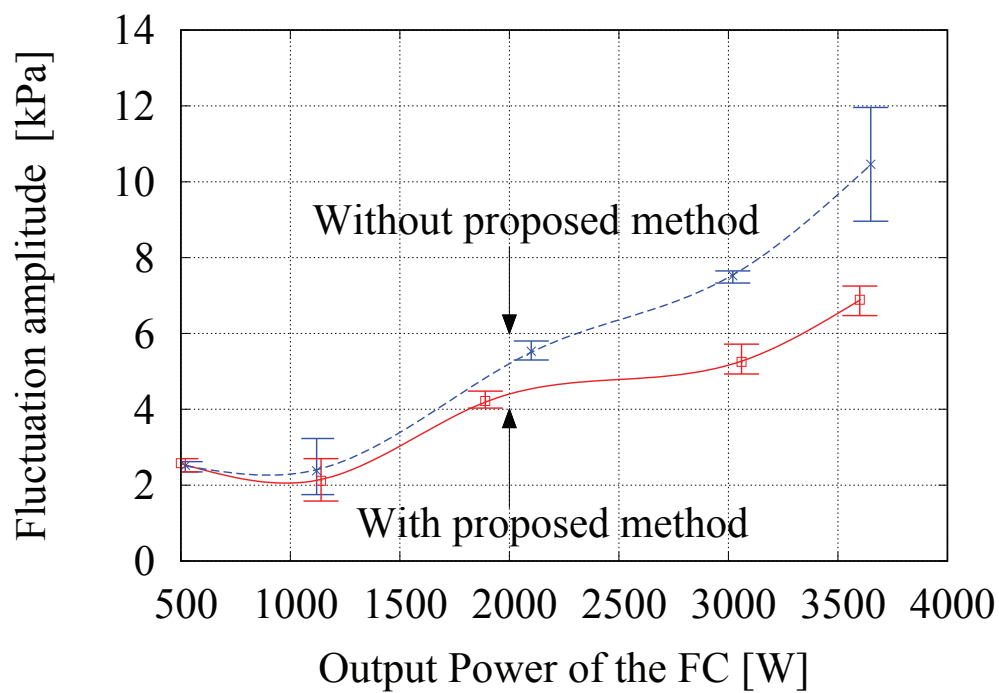


図 4.15: 各出力電力におけるパージ補償制御法の適用時と未適用時の圧力変動幅の実験結果のプロット [43, 52]

4.3. パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の実験による有効性検証

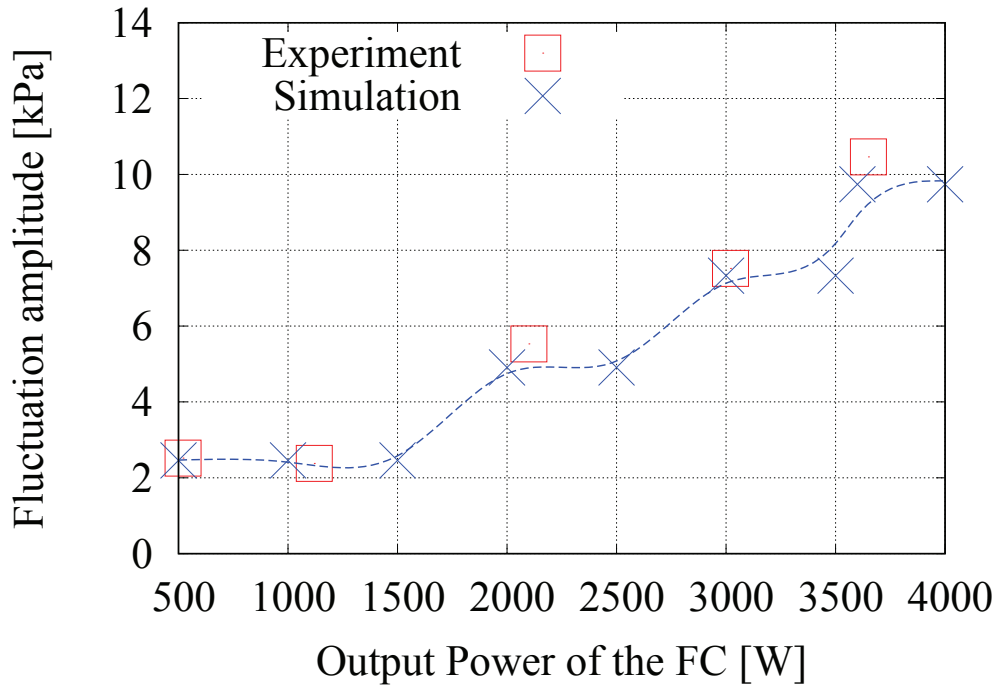


図 4.16: パージ補償制御法未適用時の圧力変動幅のシミュレーション結果と実験結果の比較 [43,52]

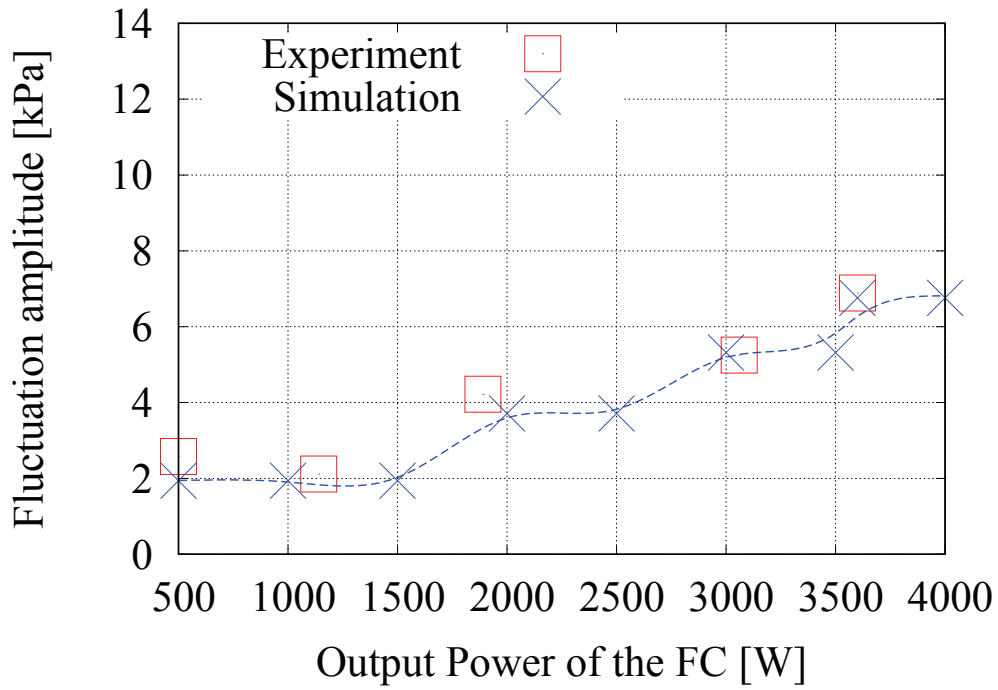


図 4.17: パージ補償制御法適用時の圧力変動幅のシミュレーション結果と実験結果の比較 [43,52]

4.4 第4章のまとめ

第4章では、FCで定期的に動作するパージに起因する周期的な供給水素圧力変動の抑制を目的としたフィードフォワード補償制御であるパージ補償制御法を提案した。本制御法をSTEPS適用するにあたり課題となるのが、最適補償タイミング Δt の導出である。本章では、第3章で構築した提案水素圧制御法の数値シミュレーションモデルを利用して、 Δt の導出を行うとともに、提案パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の有効性を確認した。さらに、導出した Δt を基準として、実験においても Δt を導くとともに、提案パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の有効性を示した。

その結果、以下の知見が得られた。

1. 提案水素圧制御法モデルを利用した提案パージ補償制御法を用いた水素圧制御法の検証において、反応場温度が95°Cの条件下において、今回検証したFCの出力電力が4000 Wまでの範囲において、圧力変動の抑制効果があることを示した。特にパージ動作に起因する外乱の影響が大きくなる高出力の領域において圧力変動抑制幅が大きく、提案パージ補償制御法を用いた水素圧制御法が有用であることを示した。圧力変動抑制率は、FCの出力電力が4000 Wの時に最大で31%を示した。最適補償タイミング Δt は1.2~1.4 s付近に最適値が現れ、出力電圧の増加に伴い最適補償タイミング Δt が早くなる傾向があることを示した。
2. シミュレーションで導出した最適補償タイミングを利用し、実際のSTEPSにおける最適補償タイミングの導出を行うとともに、提案パージ補償制御法の有効性を実験にて示した。その結果、FCの発電電力が大きい領域であればあるほど、パージ動作による急峻な外乱による影響を抑制可能なことを示した。圧力変動抑制率は、FCの出力電力が3600 Wの時に最大で34%を示した。また、最適補償タイミング Δt は1.2~1.6 s付近に最適値が現れ、シミュレーション結果と同様に、出力電圧の増加に伴い最適補償タイミング Δt が早くなる傾向があることを示した。

第5章では、供給水素圧力の変動の大きな外乱要素の一つである、STEPSをFCVに適用した際の急峻な負荷変動に対する水素圧変動の抑制法を提案する。さらに、上記の制御法に加えパージ補償制御法を統合した水素圧制御法を用いることで、FCVで想定される急峻な外乱による圧力変動抑制に有効であることを示す。

第5章 複合電力変換回路制御法を用いた水素圧制御法の提案

第5章では、STEPSを自動車に適用した場合に特に顕著となる負荷変動幅が大きい場合について、提案水素圧制御法による供給水素圧力の変動抑制効果を検討する [37,41]。STEPSを自動車に適用する場合、FCの出力電力変動が大きくなると、水素消費速度の変動も急峻となり、これが供給水素圧制御における大きな外乱要素となる。

ところで本研究では、FCの出力電流脈動を抑制することを目的に、FCの出力には三相インターリーブ方式昇圧チョッパ回路(以下、インターリーブ回路)を、蓄電デバイスである電気二重層キャパシタ(以下、EDLC)には単相双方向チョッパ回路(以下、双方向回路)を接続し、両回路を高電圧側で並列接続した構成の複合電力変換回路(以下、MPC: Multiple Power Converter)を用いている。MPCを備えたSTEPS-FCVの構成は図2.17に示す通りである [37,41,68]。第2章第3節に、STEPS-FCVの構成についての詳細を示す。また、FCは発電時にCO₂を排出しないというメリットがある一方、出力電力の変動により劣化が進み、寿命が短くなるというデメリットがある。特に自動車駆動用電源として使用する場合は負荷電力の変動が激しいため、FCの劣化が進みやすくなる状況にある。FCの出力変動が劣化に及ぼす影響について、これまでに幾つかの研究が行われている [75,76]。これらの研究報告に基づき、文献 [67-69] に示す先行研究では、0.1~1 Hzの周波数成分の出力電力変動がPEFCの劣化に及ぼす影響が大きいと想定した。さらに、このFCの劣化が急速に進行する0.1~1 Hzの間の電力変動を抑えるために、FCからの入力電流を決定するインターリーブ回路の入力電流指令値に0.01 Hzの遮断周波数のローパスフィルタ(LPF: low pass filter)を掛け、その一方で、急峻な負荷電力の変動をEDLCに負担させる複合電力変換回路制御法(以下、MPC制御法: Multiple Power Converter Control)が提案されている。このMPC制御により、負荷急変条件下においてもFCの出力電力の変動は緩やかになる。

以上の先行研究から、負荷急変条件下においても、水素消費速度の変動を緩やかにできることが期待できる。そこで、水素圧制御法とMPC制御法を組み合わせることで、急峻な負荷変動による外乱を抑制する水素圧制御法について提案する。まず、車速から供給水素圧力を推定可能な数値シミュレーションモデル(以下、STEPS-FCVモデル)を、第3章で構築した水素

圧制御法モデルと、先行研究で妥当性が示されている MPC 制御モデルを組み合わせることによって構築する。次に、構築した STEPS-FCV モデルの妥当性と MPC 制御法を用いた水素圧制御法の有効性を示すために、学内の平坦路を利用した走行試験結果により、供給水素圧力のシミュレーション値と実験値がよく一致することを示したうえ、供給水素圧力を FC の定格圧力範囲内に収束可能であることを示す。最後に、MPC 制御法を用いた水素圧制御法の有効性を検証するため、JC08 モードを参考にし、現状の STEPS-FCV が定常的に出力できる最大電力を勘案した評価車速パターンを作成し、妥当性を示した STEPS-FCV モデルを利用してシミュレーションを行う。その結果、供給水素圧力を FC の定格水素圧力範囲にほぼ収束可能であることを示す。また、MPC 制御法に加え、パーズ補償制御法を統合した水素圧制御法の有効性を STEPS-FCV モデルを利用してシミュレーション検証を行い、供給水素圧力を FC の定格水素圧力範囲に制御でき、さらにパーズ動作による周期的な供給水素圧力変動も抑制可能であることを示す。

5.1 複合電力回路制御法（MPC 制御法）を用いた水素圧制御法の概要

本節では MPC 制御法の概要を示す。なお、文献 [67–69] に示す先行研究において、FCV 向けの MPC 構成及び MPC 制御法の詳細が報告されている。

図 2.17 に MPC 制御法を適用した STEPS-FCV の車両構成 [10, 29, 30, 33, 36, 38, 67, 68]、図 5.1 に MPC の構成図 [37, 41, 67, 68]、図 5.2 に MPC 制御法の制御ブロック図 [37, 41, 67, 68] を示す。インターリーブ回路の制御には、メインループに EDLC の電圧制御を、マイナーループに各相のインダクタ電流を平衡にする電流制御を適用している。メインループでは、EDLC 電圧をフィードバックし、PI 制御により FC の出力電流であるインターリーブ回路の入力電流指令値 i_{FC}^* を算出する。そのインターリーブ回路の入力電流指令値に遮断周波数 0.01 Hz の LPF を適用し、マイナーループに指令値として受け渡している。この LPF により FC の劣化が大きく進行する 0.1~1 Hz での電力変動を避けることが可能となる。なお、EDLC の電圧指令値は 130 V に設定している。一方で、EDLC 側の双方向回路の制御は出力電圧を 240 V に調整する電圧制御となっている。この制御により FC で出力できない周波数帯の負荷変動を、劣化が少なく充放電効率の良い EDLC に負担させる。これらの制御を実装した複合電力変換回路により、負荷の要求電力を周波数帯に応じて FC と EDLC で分担して供給している。本制御を STEPS-FCV に適用することで、FC の電流変動が緩やかになり、FC の消費水素流量の変動幅も抑制される。その結果、急峻な負荷変化条件下においても、安定した供給水素圧力の制御ができると期待で

5.1. 複合電力回路制御法（MPC制御法）を用いた水素圧制御法の概要

きる。本節では，以上に示した MPC 制御法を適用した場合の供給水素圧力の変動抑制効果について示す。

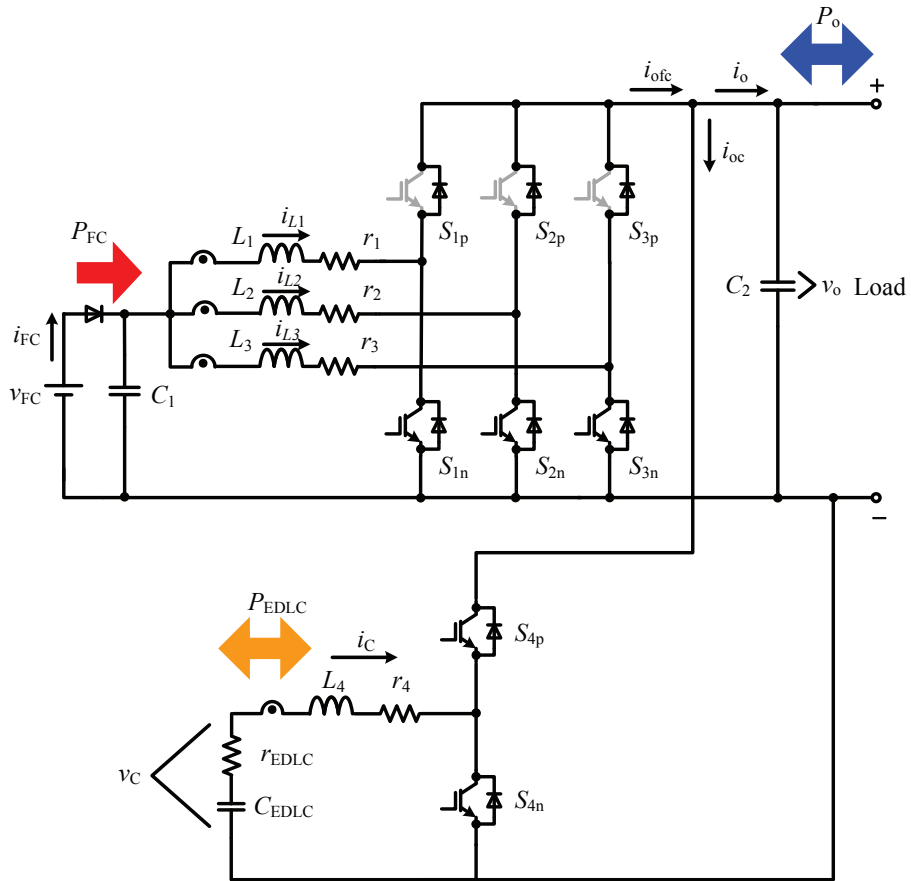


図 5.1: 複合電力変換回路の構成図 [37, 41, 67, 68]

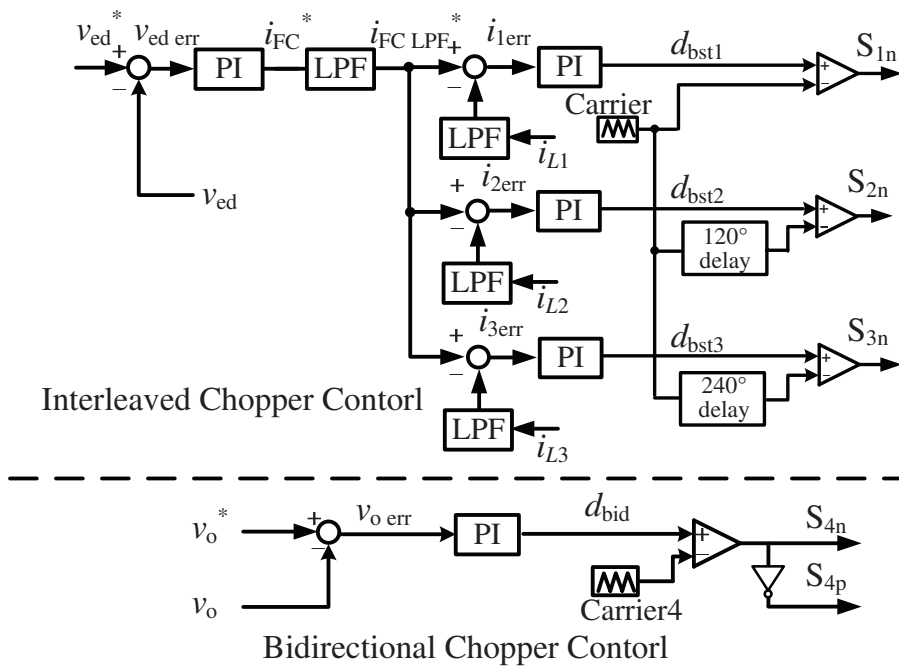


図 5.2: 複合電力変換回路の制御ブロック図 [37, 41, 67, 68]

5.2 MPC制御法を適用した STEPS-FCV のモデル構築

本節では、車速と反応場温度、触媒の総表面積を関数とし、各部の電力出力と供給水素圧力を推定可能な数値シミュレーションモデル (STEPS-FCV モデル) を構築する [37,41]。図 5.3 に、STEPS-FCV における各部電力出力、供給水素圧力を推定する提案モデルを示す。図 5.3 に示すように、STEPS-FCV モデルは大きく 3 つに分類でき、実線で囲まれている部分が車速からインバータの入力電流を推定するモデル (駆動電力モデル)、点線で囲まれている部分がインバータの入力電流から各部の電力を推定するモデル (MPC モデル)、破線で囲まれている部分が第 3 章で妥当性を示した FC の電力から供給水素圧力を推定するモデル (水素圧制御法モデル) である。以下より、各モデルの詳細な説明を以下に示す。

まず、駆動電力モデルの詳細を示す。任意の車速 v [m/s] と加速度 a [m/s²] より、インバータの入力電流 i_{trac} [A] を計算することができる。駆動電力モデルにおいて、走行抵抗は以下のように計算されるものとした。

$$R = R_r + R_a + R_c, \quad (5.1)$$

$$R_r = M\mu g, \quad (5.2)$$

$$R_a = \frac{\rho\lambda Av^2}{2}, \quad (5.3)$$

$$R_c = a(M + \Delta M), \quad (5.4)$$

ここで、 R_r [N] は転がり抵抗、 R_a [N] は空気抵抗、 R_c [N] は加速抵抗である。また、表 5.1 に示す各種パラメータを使用した [70]。以上から、MPC の出力電流 i_o [A] は以下のように表せる。

$$i_o = i_{\text{trac}} + i_{\text{aux}} = \frac{vR}{0.9 \times 240} + i_{\text{aux}}, \quad (5.5)$$

ここで、 i_{aux} [A] はコントローラや STEPS の動作電力などの補機で必要とされる電流である。この計算上において、駆動用モータを動かすためのインバータの効率は 90% とし、インバータの入力電圧は常時 240 V に制御されているものとする。

次に、MPC モデルについて詳細を示す。MPC の出力に並列に接続されている平滑化キャパシタの電流 i_c [A] は以下のように計算される。

$$i_c = i_{\text{bo}} + i_{\text{bidi}} - i_o, \quad (5.6)$$

ここで、 i_{bo} [A] と i_{bidi} [A] は、それぞれインターリーブ回路と双方向回路の出力電流である。インターリーブ回路と双方向回路の伝達関数である G_{bo} と G_{bidi} は、状態空間平均化法を使用することで導出する [67,77,78]。ここでは、インターリーブ回路は単相チョッパ回路で模擬す

第 5 章. 複合電力変換回路制御法を用いた水素圧制御法の提案

ることとする。MPC の出力電圧 v_o [V] は, i_c を積分することで計算される。MPC 制御法のブロックでは, インターリーブ回路と双方向回路のデューティ比は PI 制御によって計算される。最終的に, 供給水素圧力の計算に必要な FC の出力電流 i_{FC} [A] は状態空間平均化法を用いて, 下記の式により導出される [67, 77, 78]。

$$i_{FC} = \frac{d_{bo} - 1}{L_{bo}} \int v_o dt + \int \frac{v_{FC} - R_{Lbo} i_{FC}}{L_{bo}} dt, \quad (5.7)$$

ここで, d_{bo} はインターリーブ回路のデューティ比, L_{bo} [H] はインターリーブ回路を単相と模擬した場合のインダクタンス, v_{FC} [V] は FC の出力電圧, R_{Lbo} [Ω] はインターリーブ回路の等価直列抵抗である。

最後に, 水素圧制御法モデルについて示す。水素圧制御法モデルでは, MPC モデルで導出した i_{FC} から表 3.17 の関係を利用し, FC の消費水素速度 r_{FC} [mol/s] を導出する。そして, 第 3 章第 2 節で妥当性を示した提案水素圧制御法モデルを利用し, 供給水素圧力を推定する。

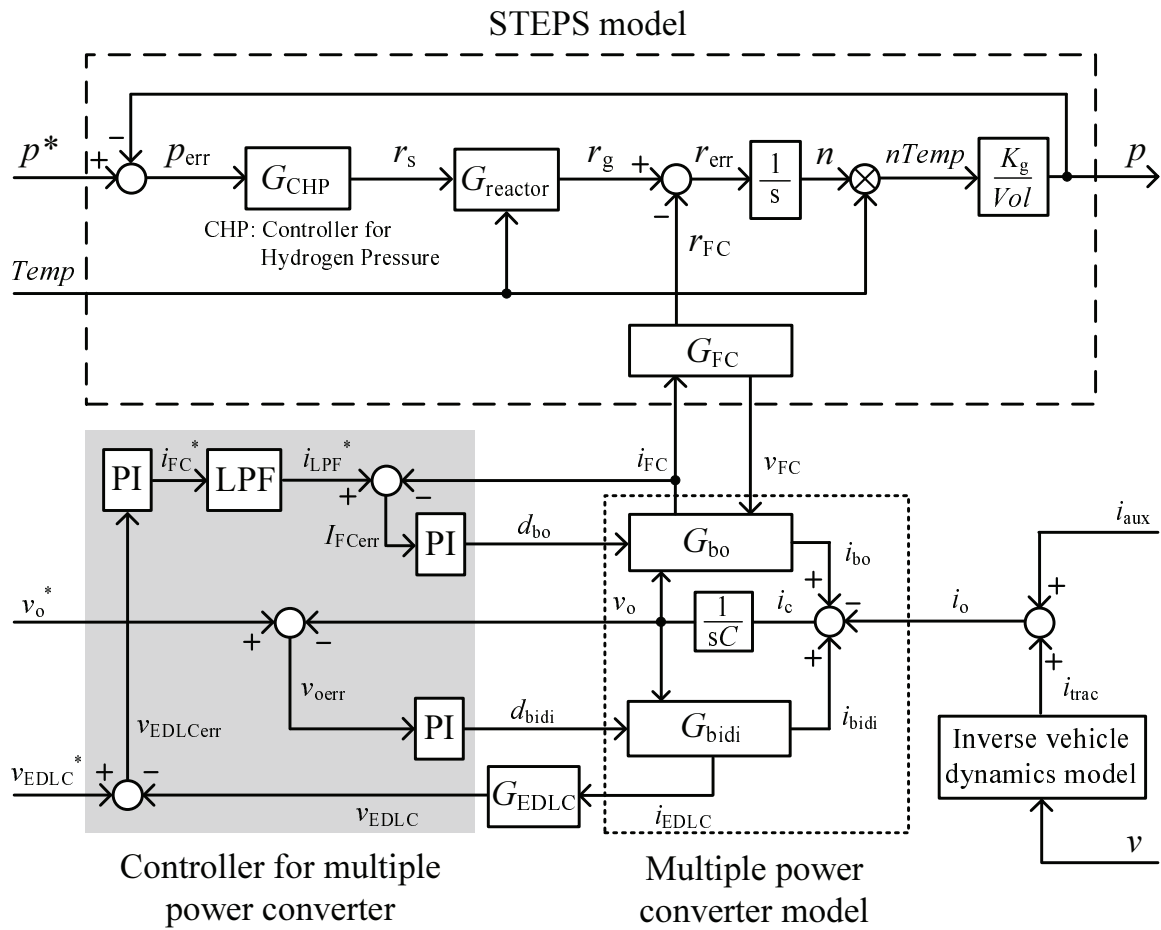


図 5.3: 水素圧力推定モデルのブロック図 [37,41]

表 5.1: 駆動電力モデルのシミュレーションで用いる車両パラメータ [70]

Mass of the vehicle M	1490 kg
Equivalent inertial mass of rotation of drive mechanism ΔM	0.07 kg
Radius of a tire	0.288 m
Rolling resistance coefficient μ	0.015
Acceleration due to gravity g	9.81 m/s ²
Density of air ρ	1.225 kg/m ³
Air resistance coefficient λ	0.36 kgm ²
Front projection area A	2.76 m ²

5.3 MPC 制御法を用いた水素圧制御法の有効性検証

前節では、車速と反応場温度、触媒の総表面積を関数とし、各部の電力出力と供給水素圧力を推定可能な STEPS-FCV モデルを構築した。本節では、構築した STEPS-FCV モデルの妥当性と MPC 制御法を用いた水素圧制御法の有効性を示すために、学内の平坦路を利用した走行試験を行う。また、MPC 制御法を用いた水素圧制御法の有効性を検証するため、JC08 モードを参考にし、現状の STEPS-FCV が定常的に出力できる最大電力を勘案した評価車速パターンの下、妥当性を示した STEPS-FCV モデルを利用してシミュレーションを行う。以下、これらについて述べる。

5.3.1 MPC 制御法を用いた水素圧制御法の実験検証

本項では、MPC 制御法を用いた水素圧制御法の有効性を示すために、学内の平坦路を利用した走行実験について示す。本実験では 2 種類のパワートレインを用いて実験を行い、それぞれの各部電力や供給水素圧力特性を比較する。1 つは、図 2.17 に示すような FC と EDLC をハイブリッド構成とした電源システム（以下、HYBRID）、もう 1 つは、図 5.4 に示すような FC を単独の電源としたシステム（以下、SINGLE）である。なお、どちらのシステムにおいても減速時に回生はしていない。表 5.2 に、本実験における反応場温度と使用触媒の条件を示す。表 5.2 に示すように、触媒は 0.55 mm の Raney Ni を 250 g 用いた。走行コースは、図 5.5 に示す大学キャンパスの平らで直線的なコースを選定した。また、スタート地点で STEPS-FCV を停車させ、EDLC の電圧を指令電圧値である 130 V 近傍に収束させてから走行実験を開始した。図 5.6 に、トルク指令値パターンを示す。大学構内のコースを使用しているため安全性を考慮し、車速は最高でも時速 20 km/h 程度に収まるようにトルク指令値を制限した。NaBH₄ 溶液の燃料供給制御のための制御器は、株式会社 KEYENCE 製の KV-1000 を用いた。STEPS に供給する燃料はあらかじめ混合した 16.7 wt% の NaBH₄ 溶液を用い、燃料供給を行うチューブポンプはツカサ電工株式会社製の PT-DP1-200-KA を使用した。供給水素圧力は FC の水素供給口の直前を測定するものとし、水素圧力計は株式会社 KEYENCE 製の AP-33 を使用した。燃料供給速度の制御は、水素圧力計の測定値を制御器によりリアルタイムで観測し、燃料供給ポンプを制御している。なお、本検証における燃料供給制御は、表 2.6 に示す従来水素圧制御法を用いた。反応場の温度の測定は、Tool House 社製の K 熱電対 (TCS-48150-K) を用いた。STEPS-FCV の車速を測定するために、デイトナ社製の電子スピードメータコンバージョンアダプタ (61128) を用いた。電子スピードメータコンバージョンアダプタは試作 FCV のトランスミッションの出力軸に接続されており、トランスミッションに接続された後輪の車軸の回転

5.3. MPC制御法を用いた水素圧制御法の有効性検証

をパルス波に変換することができる。そのパルス波を測定することで車速を導出することができる。複合電力変換回路の各部電流・電圧と車速の記録は、横河メータ&インスツルメンツ株式会社製プレジジョンパワーアナライザ（WT1800 High Performance Power Analyzer）を用い、測定データのサンプリング周期は測定装置の限界である 0.05 s に設定した。FC への供給水素圧力と反応場温度の記録は、KEYENCE 製の KV-1000 を用い、測定データのサンプリング周期は 0.1 s に設定した。

実験結果を図 5.7 から 5.14 に示す。図 5.7, 5.11 は、SINGLE と HTBRID における試験車の車速と水素リアクタの反応場温度の実験結果である。図 5.7, 5.11 に示すように、両構成における特性はよく一致していることが分かる。よって、供給水素圧力と MPC の電流と電圧は、同じ条件で測定されたといえる。図 5.8, 5.12 は、SINGLE と HYBRID における MPC, FC の出力電力と FC への供給水素圧力の実験結果である。図 5.8, 5.12 に示すように、MPC の出力電力 P_o は両構成でよく一致している。図 5.8 に示すように、SINGLE ではインバータの必要電力の変化に伴い、FC の出力電力 P_{FC} も急峻に変化している。その結果、水素消費速度が急峻に変化してしまうために、供給水素圧力は FC の定格水素圧力範囲を大きく超えてしまっている。一方、図 5.12 に示すように、HYBRID では EDLC が電力の不足分を双方向回路経由で供給することで、FC の出力電力 P_{FC} は緩やかに変化している。その結果、水素消費速度も緩やかに変化するため、供給水素圧力は定格圧力範囲である 45–55 kPa に収束している。また、図 5.9, 図 5.13 に、SINGLE と HYBRID における FC の出力電圧の FFT 解析を示す。図 5.9, 図 5.13 に示すように、HYBRID における FC の劣化を促進するとされる、FC の出力電力変動に含まれる 0.1~1 Hz の特定周波数成分は、SINGLE と比較して大幅に抑制されていることが分かる。以上の結果より、MPC 制御法を用いた水素圧制御法を適用することで、FC の出力電力 P_{FC} の高周波成分の抑制だけでなく、供給水素圧力を FC の定格水素圧力範囲内に収束可能であることを示した。

5.3.2 MPC 制御法を用いた STEPS-FCV モデルの妥当性評価

前項では、MPC 制御法を用いた水素圧制御法の有効性を示すために、学内の平坦な道を利用した走行実験を行った。本項では、構築した STEPS-FCV のモデルの妥当性を、前項の走行実験結果とシミュレーション結果を比較することによって示す。表 5.2 に、本検証における反応場温度と使用触媒の条件を示す。表 5.2 に示すように、反応場温度と使用触媒の条件は、前項の走行実験と同じ条件とした。シミュレーションを行うにあたっては、MATLAB Simulink (ver. 2016a) を使用した。なお、車速とリアクタの反応場の温度は実験値を使用し、これらの値より各部の電力と供給水素圧力を推定した。SINGLE 図 5.8, 5.12, 5.10, 5.14 に、SINGLE

第 5 章. 複合電力変換回路制御法を用いた水素圧制御法の提案

と HYBRID における MPC, FC の出力電力と供給水素圧力のシミュレーション結果を示す。図 5.10, 5.14 に示すように, 各部の電力と供給水素圧力のシミュレーション値は実験値とよく一致していることが分かる。ゆえに, 構築した STEPS-FCV モデルの妥当性を示した。

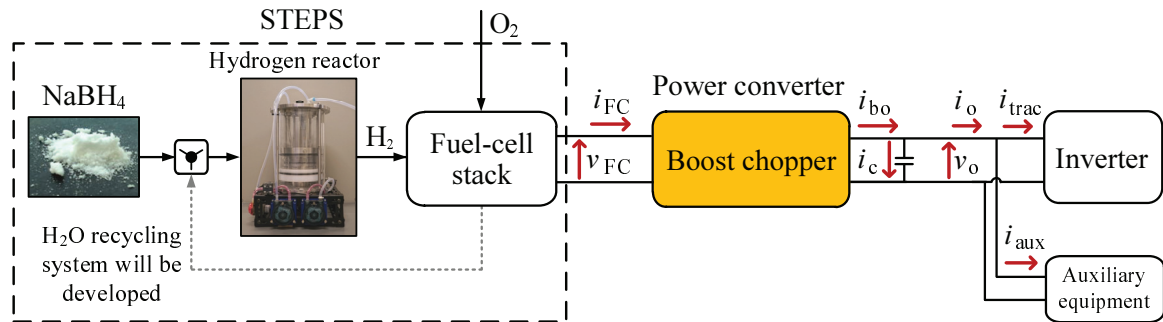


図 5.4: SINGLE (燃料電池のみを用いた電源構成) の概略図 [37,41]

表 5.2: MPC 制御法の有効性検証に用いた実験およびシミュレーション条件 [37,41]

平均反応場温度 T	100°C
触媒の種類	Raney Ni
触媒の直径 r	0.55 mm
触媒の質量 M_{cat}	250 g
触媒の総表面積 S_{cat}	3216 cm ²

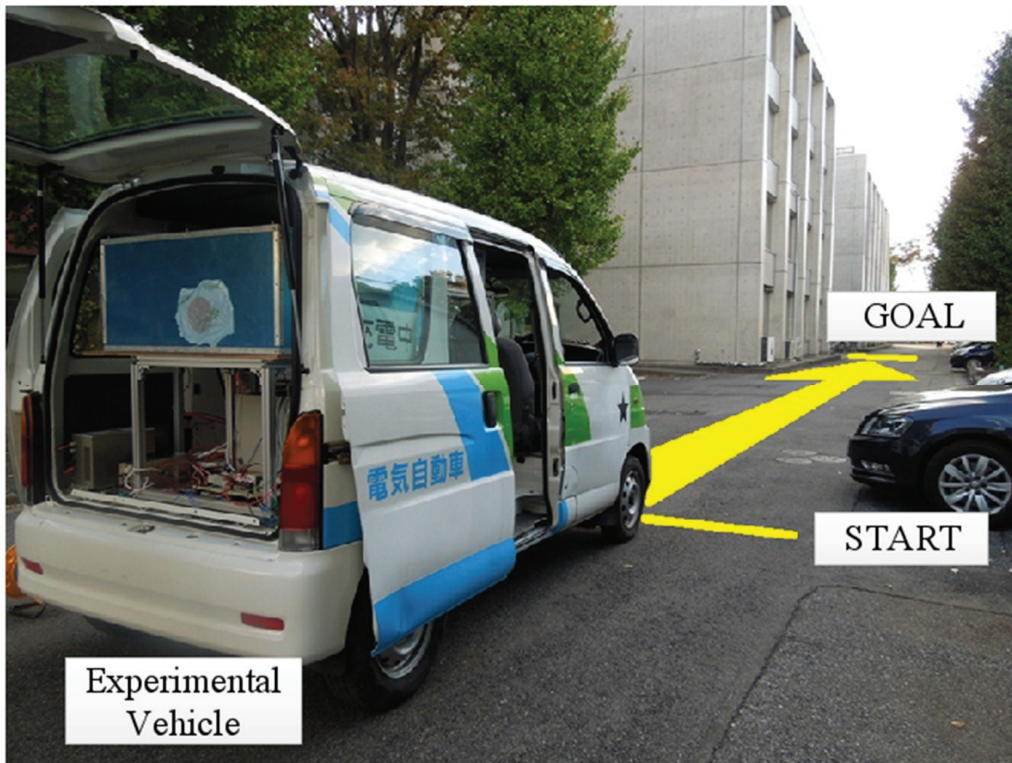


図 5.5: 走行実験に使用した学内の平坦路

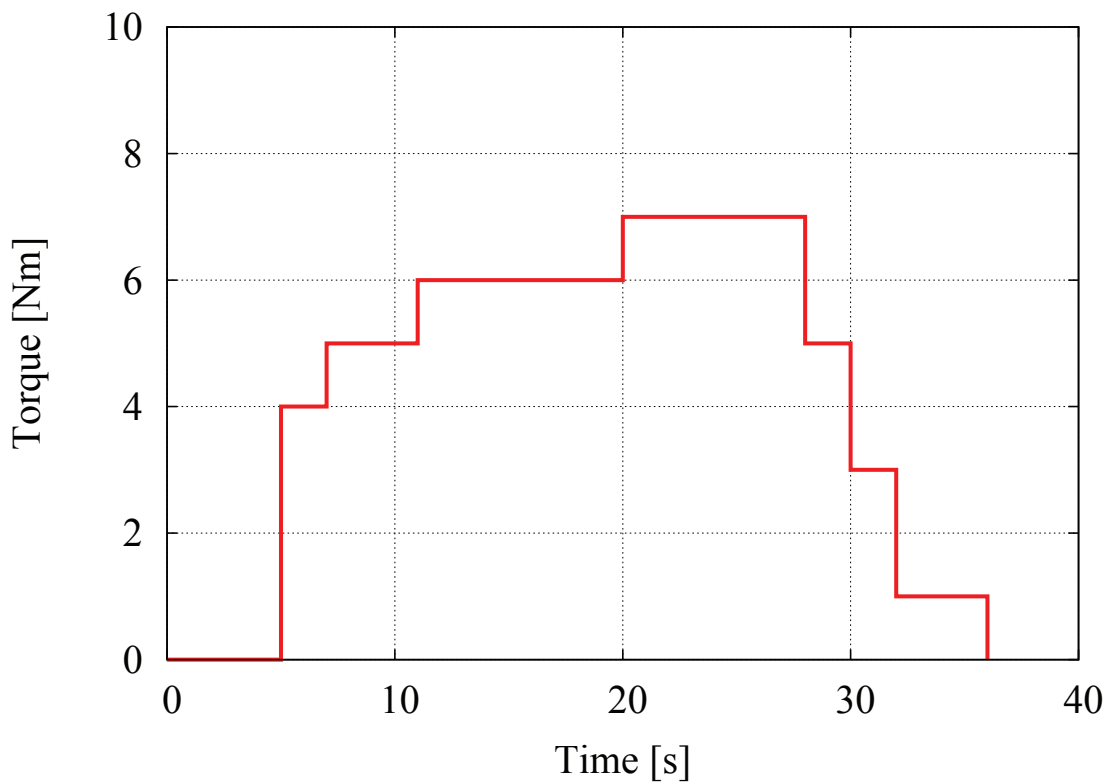


図 5.6: MPC 制御法の有効性の検証実験に用いた指令トルクパターン [37, 41]

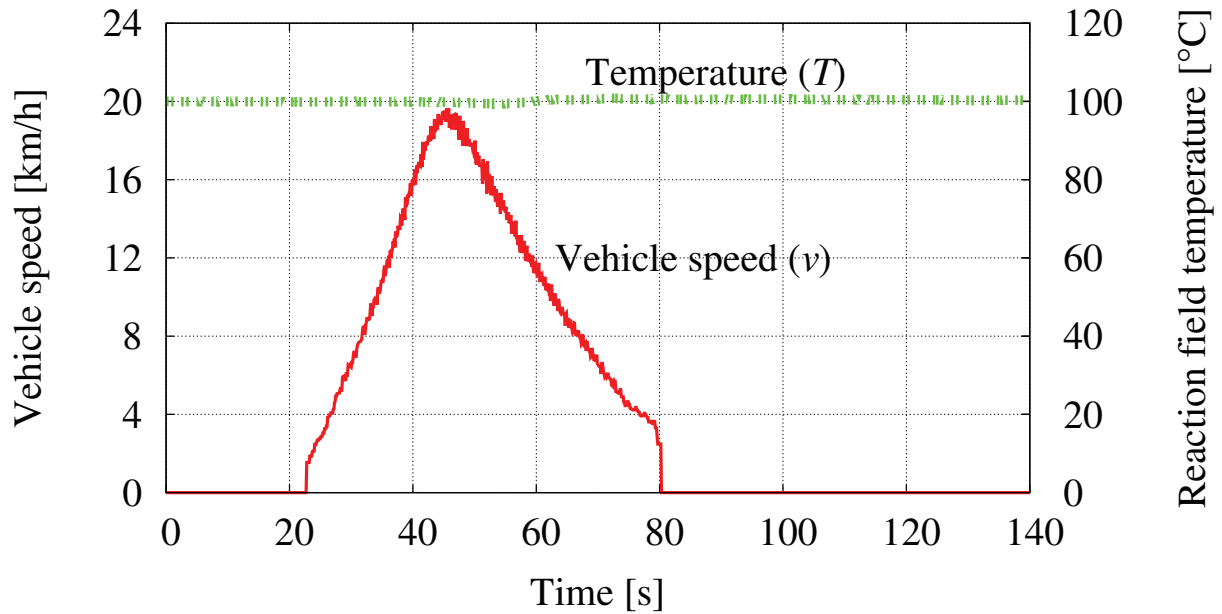


図 5.7: SINGLE における試験車の車速と水素リアクタの反応場温度の実験結果 [37,41]

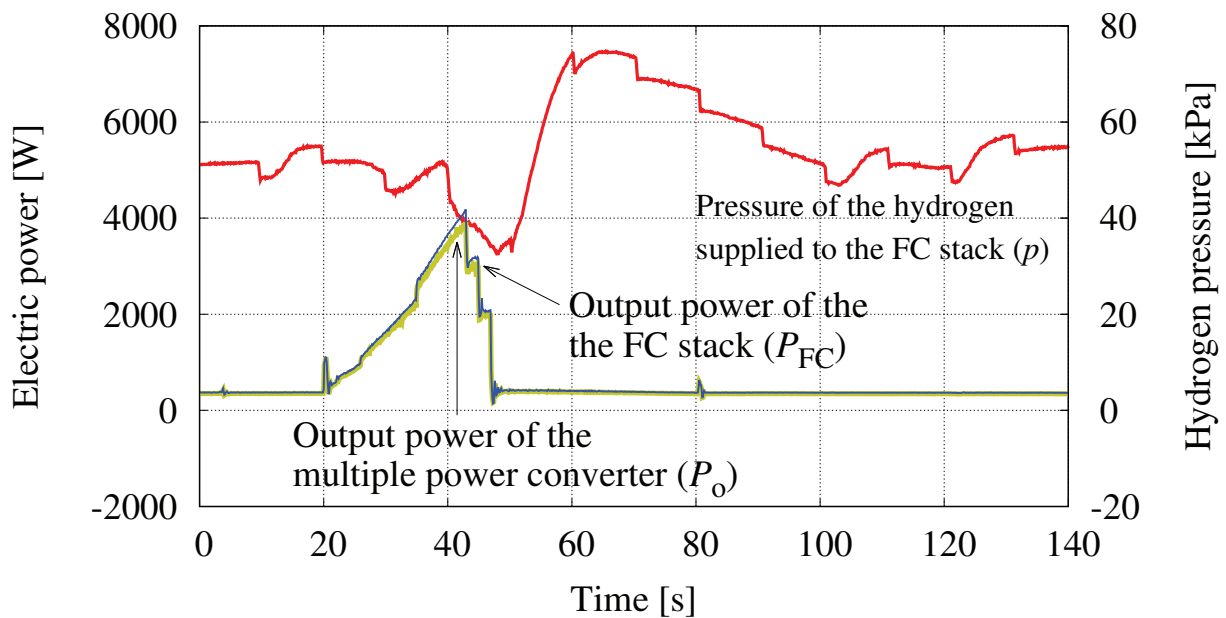


図 5.8: SINGLE における MPC, FC の出力電力と供給水素圧力の実験結果 [37,41]

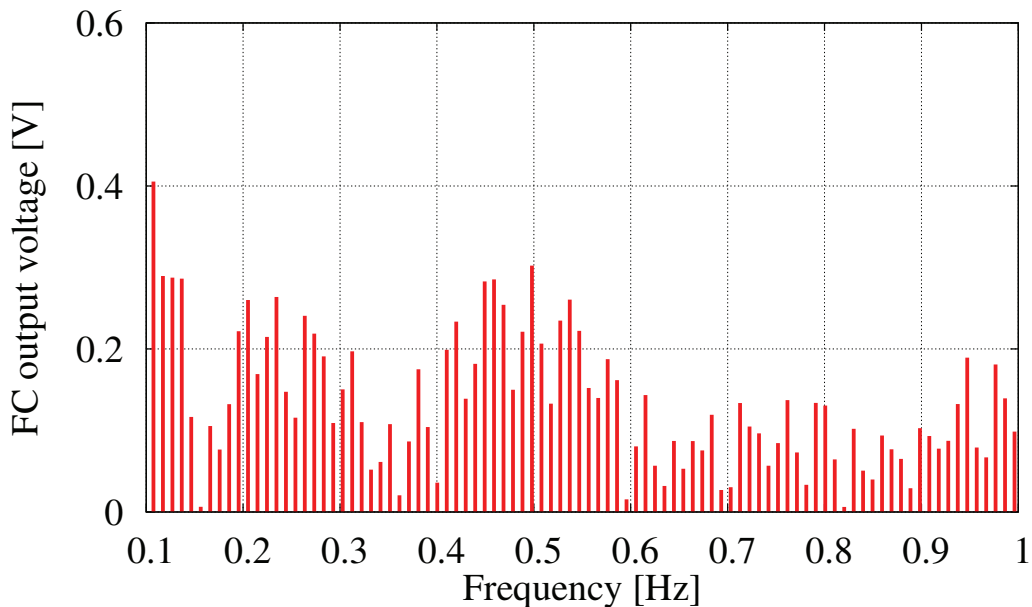


図 5.9: SINGLE における FC の出力電圧の FFT 解析 [37,41]

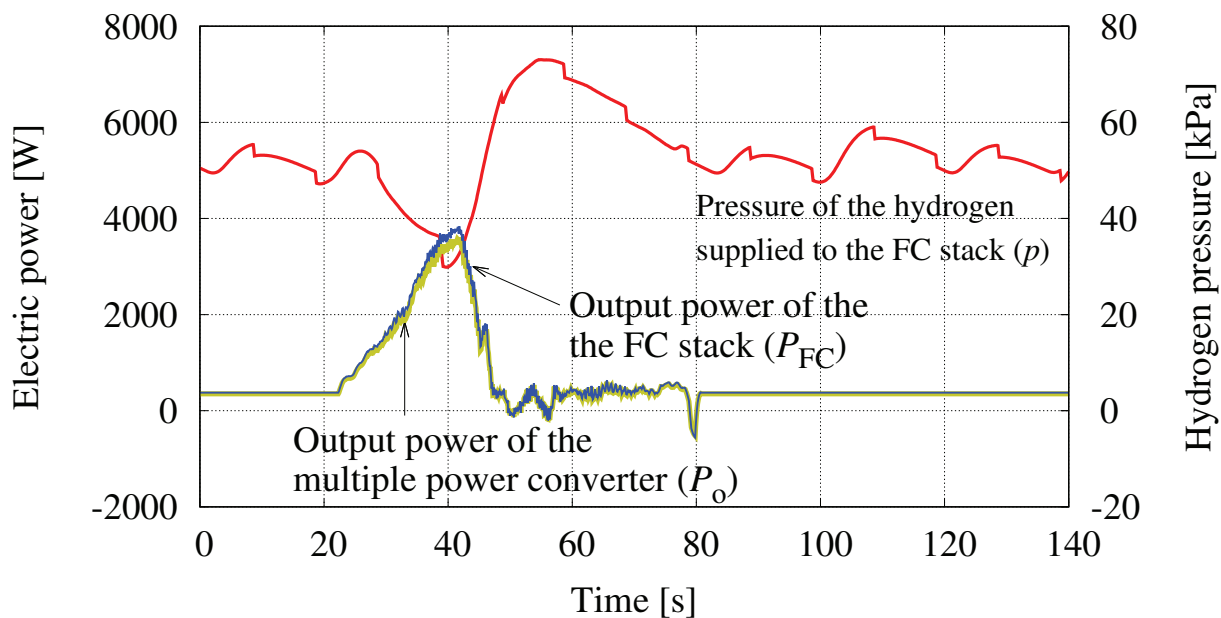


図 5.10: SINGLE における MPC, FC の出力電力と供給水素圧力のシミュレーション結果 [37,41]

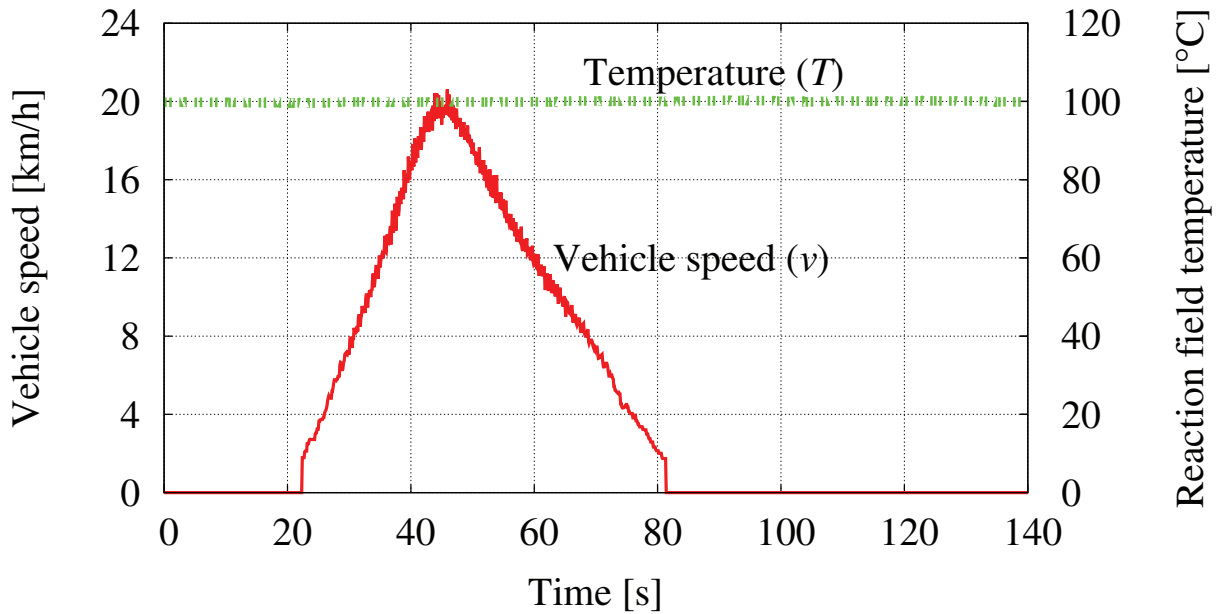


図 5.11: HYBRID における試験車の車速と水素リアクタの反応場温度の実験結果 [37, 41]

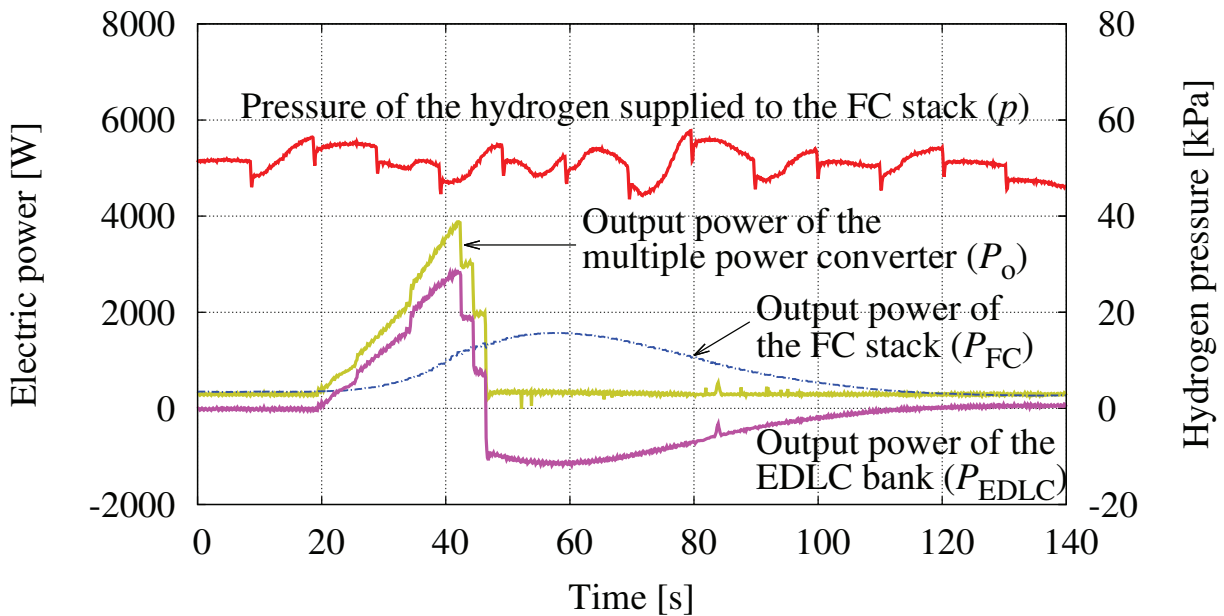


図 5.12: HYBRID における MPC, FC の出力電力と供給水素圧力の実験結果 [37, 41]

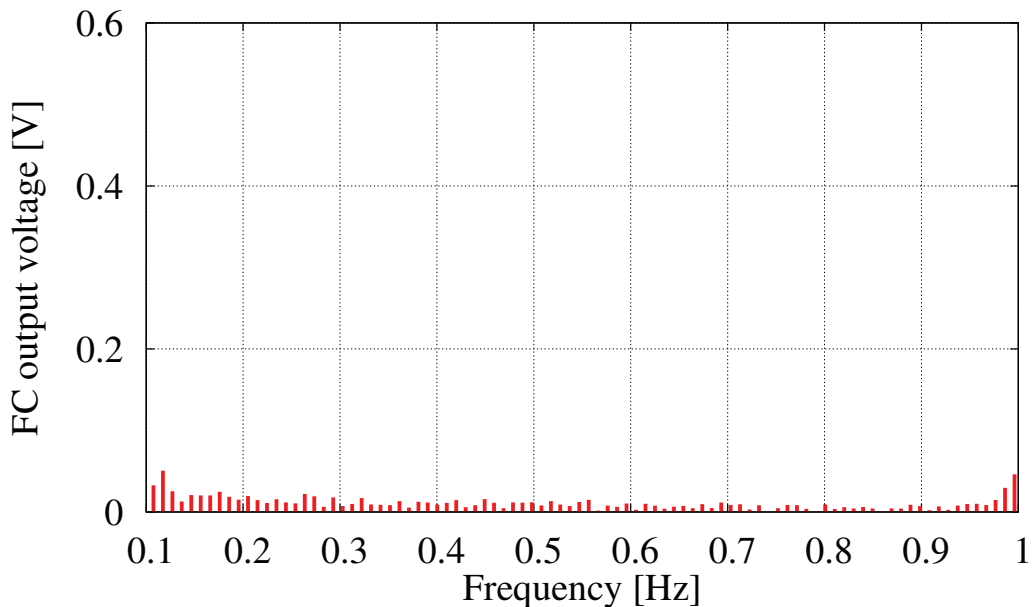


図 5.13: HYBRID における FC の出力電圧の FFT 解析 [37,41]

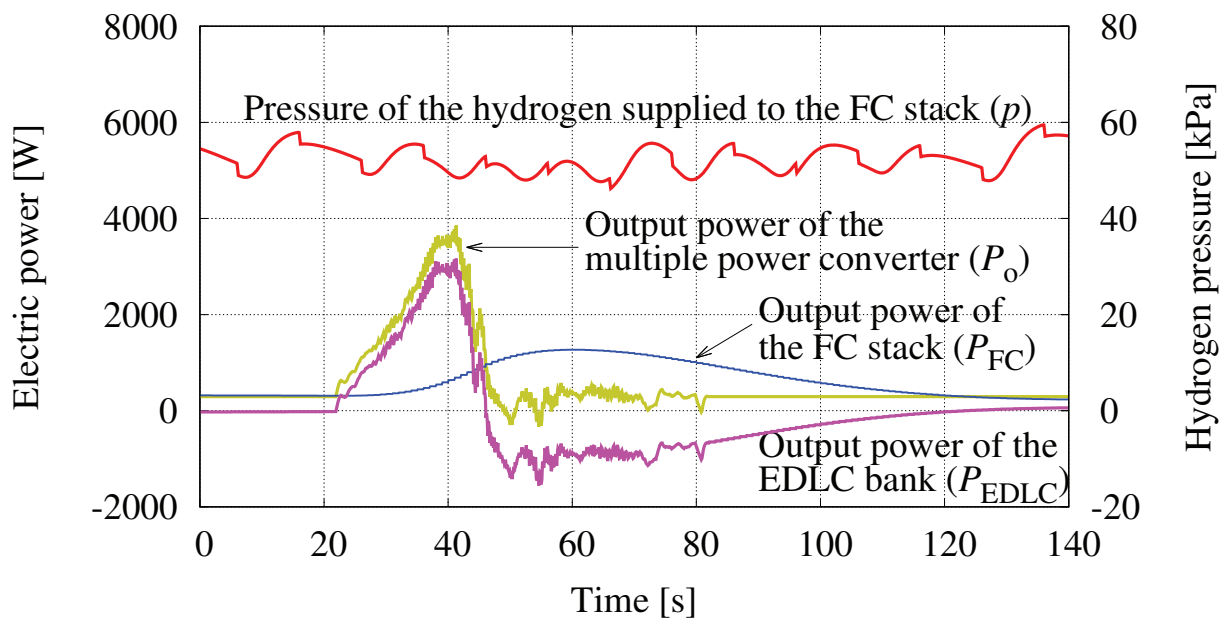


図 5.14: HYBRID における MPC, FC の出力電力と供給水素圧力のシミュレーション結果 [37,41]

5.3.3 MPC制御法を用いた水素圧制御法の実用走行を想定したシミュレーション検証

前項では、大学キャンパス内における走行試験の結果と、同条件下にて行ったシミュレーション結果を比較することでSTEPS-FCVモデルの妥当性とMPC制御法を用いた水素圧制御法の有効性を示した。本項では、日本における実用走行パターンであるJC08 modeを参考した評価車速パターン下にて、MPC制御法を用いた水素圧制御法による供給水素圧力の変動抑制効果を検証するためのシミュレーション結果について述べる。

表5.3に、評価車速パターン下におけるMPC制御法を用いた水素圧制御法の有効性を検証するシミュレーションの条件を示す。表5.3に示すように、反応場温度は95°C、使用触媒の総表面積は3216 cm²とした。図5.15に、本論文で使用した評価車速パターンを示す。評価車速パターンは、JC08モードを参考にし、現状のSTEPS-FCVが定常的に出力できる最大電力を勘案して作成し、各制御法における特性を評価した。JC08 modeの場合、車両に必要な最大出力電力はおよそ22 kWである。一方、JC08 modeの車速を1/5スケールとした場合、車両に必要な最大出力電力はおよそ5 kWである。ここで、STEPS-FCVに搭載されているFCの最大出力電力は5 kWであるため、本節ではJC08 modeの車速を1/5スケールとしたパターンを評価車速パターンとして用いた。FCスタックへの供給水素圧力の指令値は50 kPaに設定した。本検証における燃料供給制御は、表2.6に示す従来水素圧制御法を用いた。また、リアクタの反応場温度は95°Cとした。さらに、コントローラなどの補器類の消費電力は、現状のSTEPS-FCVの平均値である300 Wと想定した。本検証におけるシミュレーション検討には、MATLAB Simulink (ver. 2016a)を用いた。

図5.16に、SINGLEにおけるFCの出力電力と供給水素圧力の評価車速パターン下における結果結果、図5.17に、HYBRIDにおけるFCの出力電力と供給水素圧力の評価車速パターン下における結果を示す。図5.16に示すように、SINGLEにおけるFCの出力電力は、高周波数帯の負荷変動をFCが負担している。その結果、SINGLEにおける供給水素圧力はFCスタックの定格水素圧力(45–55 kPa)を大きく逸脱していることが分かる。FCスタックの定格圧力を大きく逸脱すると、FCの出力電力が不安定となり、FCスタックの電解質膜の劣化を招く恐れがある。その一方、図5.17に示すように、HYBRIDにおけるFCの出力電力は、EDLCが高周波数帯の負荷変動を負担するため、SINGLEにおけるFCの出力電力よりも緩やかに変動していることが分かる。その結果、HYBRIDにおける供給水素圧力は、FCの定格水素圧力範囲にほぼ収束していることが分かる。表5.4に、各水素圧制御法において供給水素圧力がFCの定格水素圧力範囲を逸脱した時間を示す。表5.4に示すように、SINGLEにおける逸脱時間は

第 5 章. 複合電力変換回路制御法を用いた水素圧制御法の提案

359.3s となったのに対し、HYBRID においては 131.2 s となり、逸脱時間を 228.1 s 削減できていることが分かる。なお、走行時間に対する逸脱時間の割合を考えると、SINGLE においては 29.8 %、HYBRID においては 10.8 %となった。以上の結果より、MPC 制御法を用いた水素圧制御法を適用することで、実用走行を想定した評価車速パターン下にて、供給水素圧力を安定的に制御できることをシミュレーションにより示した。

しかし、図 5.17 に示すように、150 s、320 s、440 s、650~1150 s で供給水素圧力は FC の定格水素圧力範囲を逸脱していることが分かる。さらに、供給水素圧力が周期的に大きく振動していることが分かる。これは、従来水素圧制御法が ON/OFF 制御であることと、パーズ動作による外乱に起因していると考えられる。これらは、長期的な FC の運転を考えると、不安定な発電や FC の電解質膜の劣化を引き起こす恐れがある。次節では上記の問題解決を目指し、MPC 制御法に加えてパーズ補償制御法を統合した水素圧制御法の有効性をシミュレーションにて検証する。

表 5.3: 評価車速パターン下における MPC 制御法を用いた水素圧制御法の有効性を検証するシミュレーションの条件 [37, 41]

指令水素圧力値 p^*	50 kPa
平均反応場温度 T	95°C
触媒の種類	Raney Ni
触媒の直径 r	0.55 mm
触媒の質量 M_{cat}	250 g
触媒の総表面積 S_{cat}	3216 cm ²
補機の消費電力 P_{aux}	300 W

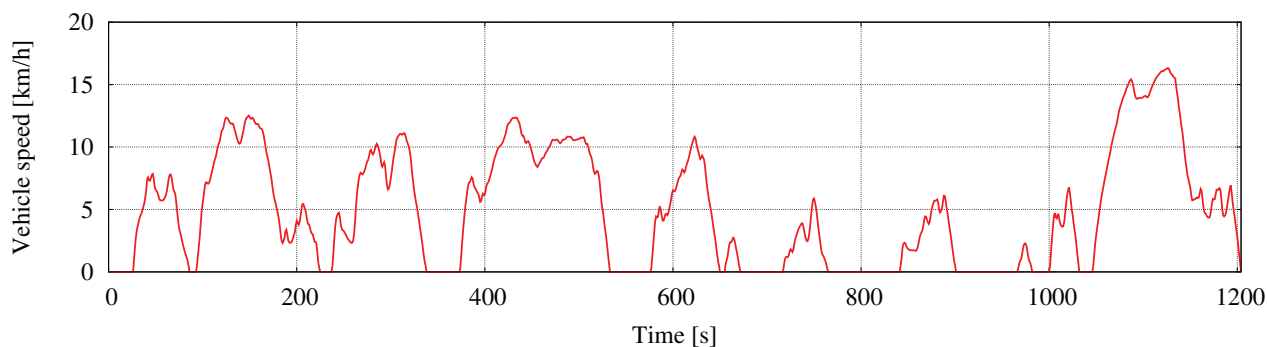


図 5.15: JC08 mode の車速を 1/5 とした評価車速パターン [37,41]

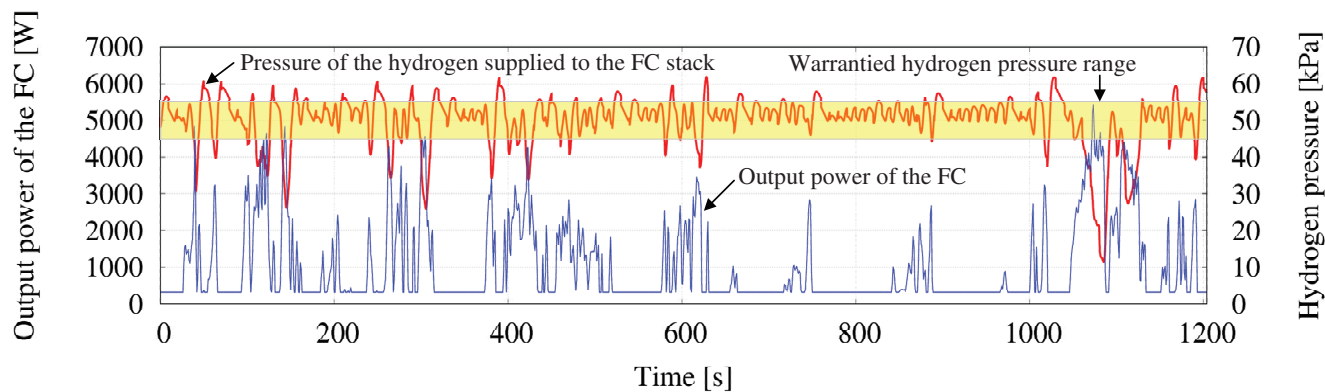


図 5.16: SINGLE における FC の出力電力と供給水素圧力の評価車速パターン下におけるシミュレーション結果 [37,41]

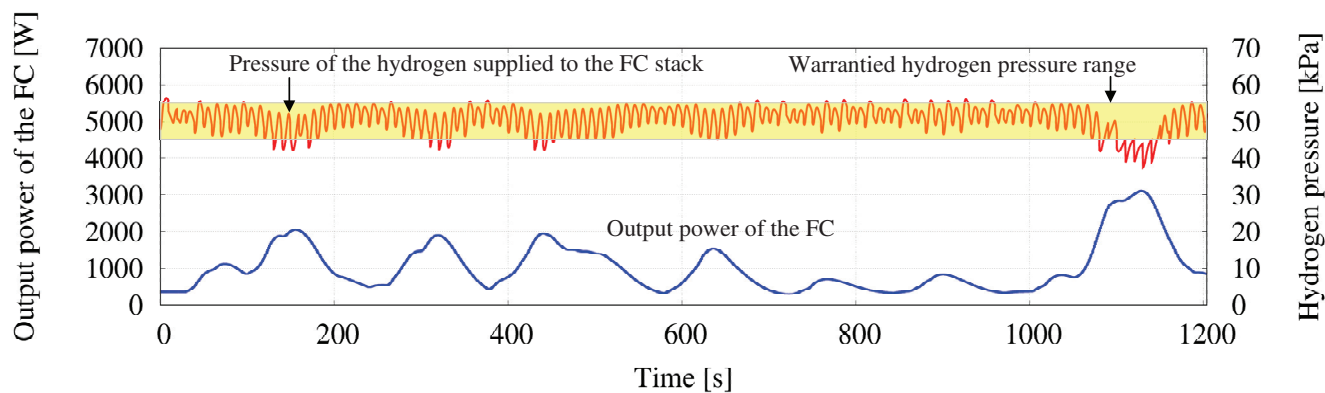


図 5.17: HYBRID における FC の出力電力と供給水素圧力の評価車速パターン下におけるシミュレーション結果 [37,41]

5.3. MPC制御法を用いた水素圧制御法の有効性検証

表 5.4: 各水素圧制御法において供給水素圧力がFCの定格水素圧力範囲を逸脱した時間

	SINGLE	HYBRID (MPC 制御法)	MPC 制御法 + パージ補償制御法
FCの定格水素圧力範囲からの逸脱時間 [s]	359.3	131.2	0
走行時間に対する逸脱時間の割合 [%]	29.8	10.8	0

5.4 MPC 制御法とパーズ補償制御法を統合した水素圧制御法の 実用走行を想定したシミュレーション検証

前節では、MPC 制御法を用いた水素圧制御法により、実用走行を想定した評価車速パターン下において、供給水素圧力を FC の定格水素圧力範囲にほぼ収束可能であることを示した。一方で、従来水素圧制御法が ON/OFF 制御であることと、パーズ動作による外乱に起因し、一部の時間で供給水素圧力は FC の定格水素圧力範囲を逸脱し、周期的に大きく振動している。本節では、上記の課題解決を目指し、MPC 制御法に加えてパーズ補償制御法を統合した水素圧制御法の有効性をシミュレーションにより検証する。

表 5.5 に、MPC 制御法とパーズ補償制御を統合した水素圧制御法の評価車速パターン下における有効性を検証するシミュレーションの条件を示す。本検証におけるシミュレーション条件は、反応場温度、使用触媒、走行パターン、補器による消費電力において前項の検証と同様とし、反応場温度は 95°C 、使用触媒の総表面積は 3216 cm^2 、補機による消費電力は 300 W とした。図 5.15 に、JC08 mode の車速を 1/5 スケールとした評価走行パターンを示す。また、第 4 章に示したパーズ補償制御法を適用するにあたり、最適補償タイミング δ は図 4.7 に示すシミュレーション結果を使用する。最適補償タイミングの決定は、パーズ動作が発生する 1.4 s 前の FC の出力電力より判断する。FC の出力電力が変化し、補償タイミングが最適でない場合があるという懸念があるが、MPC 制御法により FC の出力電力の変動は緩やかになっているため影響は少ないと考えられる。本検証におけるシミュレーション検討には、MATLAB Simulink (ver. 2016a) を用いた。

図 5.18 に、MPC 制御法とパーズ補償制御法を統合した水素圧制御法を適用した場合の評価車速パターン下における FC の出力電力と供給水素圧力のシミュレーション結果を示す。また表 5.4 に、各水素圧制御法において供給水素圧力が FC の定格水素圧力範囲を逸脱した時間を示す。図 5.18、表 5.4 に示すように、MPC 制御法とパーズ補償制御法を統合した水素圧制御法により、供給水素圧力が FC の定格水素圧力範囲を逸脱した時間は 0 s となった。また、図 5.17 に見られたような周期的な供給水素圧力の振動も大きく抑制できており、高い供給水素圧力の抑制効果を示していることが分かる。本研究開始以前に提案していた従来水素圧制御法と比較すると、逸脱時間を 359.3 s 削減できた。以上の結果より、MPC 制御法とパーズ補償制御を統合した水素圧制御法を適用することで、実用走行を想定した評価車速パターン下において、パーズ動作や急峻な負荷変動などの STEPS で生じる外乱を抑制可能であることが示された。

5.4. MPC制御法とパーズ補償制御法を統合した水素圧制御法の実用走行を想定したシミュレーション検証

表 5.5: MPC 制御法とパーズ補償制御を統合した水素圧制御法の評価車速パターン下における有効性を検証するシミュレーションの条件

指令水素圧力値 p^*	50 kPa
平均反応場温度 T	95°C
触媒の種類	Raney Ni
触媒の直径	0.5 mm
触媒の質量	250 g
触媒の総表面積 S_{cat}	3216 cm ²
補機の消費電力 P_{aux}	300 W
比例ゲイン K_p	9.978
積分ゲイン K_i	1.5
ゲイン余裕 G_m	8.56
位相余裕 P_m	32.6

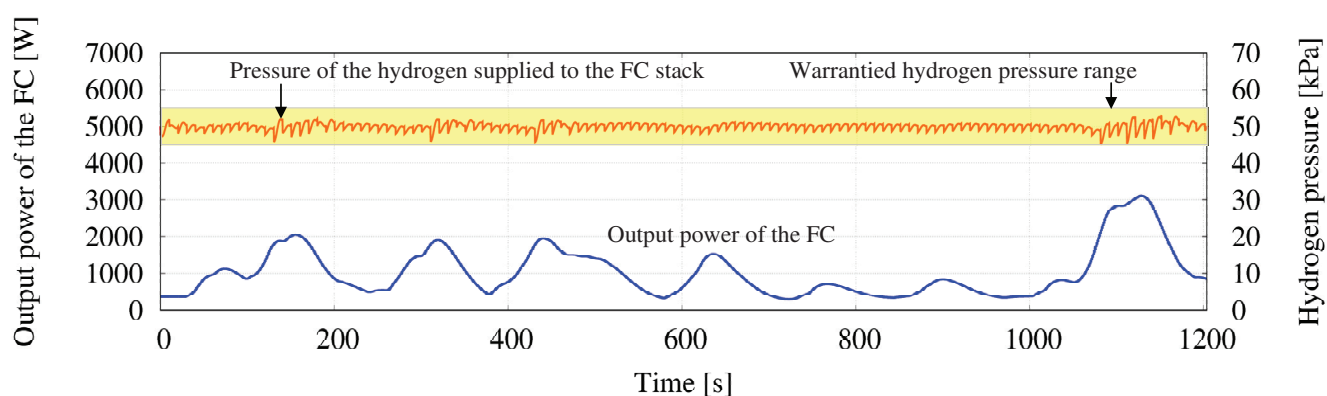


図 5.18: MPC 制御法とパーズ補償制御法を統合した水素圧制御法を適用した場合の評価車速パターン下における FC の出力電力と供給水素圧力のシミュレーション結果

5.5 第 5 章のまとめ

STEPS を自動車に適用した STEPS-FCV において、FC を単独の電力源として用いた場合、急峻な負荷変動が供給水素圧力制御において大きな外乱要素となり、FC の定格圧力範囲から大きく逸脱してしまっていた。第 5 章では、この MPC 制御法を STEPS-FCV に適用することで、供給水素圧力変動を FC の定格水素圧力範囲に収束させる新規の水素圧制御法を提案した。MPC 制御法を用いた水素圧制御法の有効性は、STEPS-FCV を利用した短時間の走行実験や、実用走行を想定した評価車速パターンにおけるシミュレーションによって示した。さらに、MPC 制御法と第 4 章で有効性を示したパーズ補償制御法を統合した水素圧制御法の有効性を、評価車速パターンにおけるシミュレーションによって示した。

その結果、以下の知見が得られた。

1. 車速から供給水素圧力を推定可能な数値シミュレーションモデル (STEPS-FCV モデル) を、第 3 章で構築した水素圧制御法モデルと、先行研究で妥当性が示されている MPC 制御モデルを組み合わせることによって構築した。
2. 構築した STEPS-FCV モデルの妥当性と MPC 制御法を用いた水素圧制御法の有効性を示すために、学内の平坦路を利用した走行試験を行い、供給水素圧力のシミュレーション値と実験値がよく一致することを示したうえ、供給水素圧力を FC の定格圧力範囲内に収束可能であることを実証した。さらに、MPC 制御法を用いた水素圧制御法を適用することで、FC の劣化を促進する 0.1~1 Hz の特定周波数成分を含んだ FC の出力電力変動を抑制可能であることを示した。
3. MPC 制御法を用いた水素圧制御法の有効性を検証するため、JC08 モードを参考にし、現状の STEPS-FCV が定常的に出力できる最大電力を勘案した評価車速パターンを作成し、妥当性を示した STEPS-FCV モデルを利用してシミュレーションを行った。その結果、供給水素圧力が FC の定格水素圧力範囲を逸脱した時間を 228.1 s 削減して 131.2 s となり、供給水素圧力を FC の定格水素圧力範囲にほぼ収束可能であることを示した。
4. MPC 制御法に加え、パーズ補償制御法を統合した水素圧制御法の有効性を STEPS-FCV モデルを利用してシミュレーション検証を行い、供給水素圧力を FC の定格水素圧力範囲に制御でき、さらにパーズ動作による周期的な供給水素圧力変動も抑制可能であることを示した。本研究開始以前に提案していた従来水素圧制御法と比較すると、供給水素圧力が FC の定格水素圧力範囲を逸脱した時間を 359.3 s 削減して 0 s となった。以上の結果

より，MPC 制御法とパージ補償制御を統合した水素圧制御法を適用することで，実用走行を想定した評価車速パターン下において，パージ動作や急峻な負荷変動などの STEPS で生じる外乱を抑制可能であることを示した。

第6章 結論

本論文では、粉体 NaBH_4 を水素燃料として走行する STEPS-FCV を対象とし、その定常運転時（反応場温度が $70^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ ）における供給水素圧力を FC の定格圧力範囲内に制御することを目的として、FC のパージ動作や急峻な負荷変動などの STEPS で生じる外乱を抑制する新規の水素圧制御法を提案した。以下に、各章で得られた成果について示す。

第1章では、 NaBH_4 を水素燃料として用いることについての先行研究例や課題などについて示した。

第2章では、STEPS における水素生成のための動作や、FC の継続発電を可能にする水素圧制御法、水素生成速度を促進するための触媒検討、STEPS の始動運転時に高速水素生成を行うコールドスタート法などについて述べた。また、STEPS や STEPS-FCV を用いたモデル構築と水素圧制御法の提案を行う前提条件として、STEPS の基本性能の評価を行い、STEPS によりほぼ 100% 水素生成効率で連続水素生成が可能であることや、STEPS で生成した水素を用いても FC により十分な発電が可能であることを実証した。また、STEPS-FCV の実用化を目指すにあたって水素貯蔵密度の簡単な検討を行い、高圧タンク方式を凌ぐ体積貯蔵密度での STEPS の構築が期待できることを示した。

第3章では、STEPS の実用化に向けた水素圧制御の基礎を確立するため、 NaBH_4 を用いた水素生成反応における反応速度式の導出、およびこれを基に反応場温度や触媒の総表面積を関数とした水素生成速度と供給水素圧力を推定する数値シミュレーションモデル（提案水素圧制御法モデル）の導出を行った。その結果、 $70^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ の範囲、 0.55 mm または 2.38 mm の触媒を使用してその総表面積濃度が $0 < S_{\text{density}}[\text{cm}^2/\text{L}] < 3792$ の範囲、FC の出力電力が 4 kW までの範囲において、提案水素圧制御法モデルは実験値を推定できることを確認した。提案水素圧制御法を用いることで、STEPS で生じる外乱の抑制を目的とした新規の水素圧制御法を検討することが可能となった。

第4章では、FC で定期的に動作するパージに起因する周期的な供給水素圧力変動の抑制を目的とした、パージ補償制御法を用いた水素圧制御法を提案した。その結果、第3章で妥当性を示した水素圧制御モデルを利用することで、最適補償タイミング Δt を導出し（ $\Delta t = 1.2\sim 1.4\text{ s}$ ）、また今回検証した FC の出力電力が 4000 W までの範囲において圧力変動の抑制効果があ

第 6 章. 結論

ることを示した。特にパージ動作に起因する外乱の影響が大きくなる高出力の領域において圧力変動抑制幅が大きく、圧力変動抑制率は、FC の出力電力が 4000 W の時に最大で 31% を示し、提案パージ補償制御法を用いた水素圧制御法が有用であることを示した。シミュレーション検討の結果を受け実験検証を行うことで、最適補償タイミング Δt をシミュレーション検証と同じ傾向で導出した ($\Delta t=1.2\sim 1.6$ s)。また、FC の発電電力が大きい領域であればあるほど、パージ動作による急峻な外乱による影響を抑制可能なことを実証し、圧力変動抑制率は、FC の出力電力が 3600 W の時に最大で 34% を示した。

第 5 章では、提案水素圧制御法と MPC 制御法を組み合わせることで、STEPS-FCV を自動車に適用した場合に想定される急峻な負荷変動による外乱を抑制する水素圧制御法について提案した。車速から供給水素圧力を推定可能な STEPS-FCV モデルを構築し、その妥当性と MPC 制御法を用いた水素圧制御法の有効性を示すため、学内の平坦路を利用した走行試験を行い、供給水素圧力のシミュレーション値と実験値がよく一致することを示したうえで、供給水素圧力を FC の定格圧力範囲内に収束可能であることを実証した。次に、妥当性を示した STEPS-FCV モデルを利用し、その車両の走行性能の範囲内での実用走行を想定した評価車速パターン下においてシミュレーション検証を行った。MPC 制御法に加え、パージ補償制御法を統合した水素圧制御法の有効性を検証し、本研究開始以前に提案していた従来水素圧制御法と比較した結果、供給水素圧力が FC の定格水素圧力範囲を逸脱した時間を 359.3 s 削減して 0 s とできることを示した。FC の定格水素圧力範囲内に供給水素圧力を制御でき、周期的な圧力変動も抑制可能であることを示した。以上より、MPC 制御法とパージ補償制御法を統合した水素圧制御法の有効性を示した。

最後に、全体のまとめを踏まえた今後の展望について述べる。本論文では、 NaBH_4 を水素燃料として FC で発電するシステムである STEPS における水素生成モデルを、反応場の環境を考慮した規定の条件下において明らかにした。さらに、そのモデルから導出された水素圧制御法モデルと STEPS-FCV モデルを用いて、FC パージ動作や急峻な負荷変動などの STEPS で生じる外乱を抑制する提案水素圧制御法の検討を行い、シミュレーションと実験によりその制御法の有効性を実証した。以上のことから、規定の条件下において、提案 STEPS-FCV モデル及び提案水素圧制御法の有効性が示されたと言える。今後は、STEPS の実用化を目指すにあたり、提案モデルをスケールアップしその妥当性を示すことで、様々な条件下における供給水素圧力を推定可能である。これにより、新規の大容量 STEPS や新規の水素圧制御法の開発が、より迅速かつ正確、安全、低コストで検討可能である。提案モデル及び提案水素圧制御法の適用先は自動車にとどまらず、船舶や電車などの移動体、スマートハウスや分散電源、非常用電源な

どの定置型電源に代表されるような，STEPS を利用する様々なアプリケーションに応用可能である。本論文のモデルと制御法の活用により，STEPS が広く，加速度的に発展し，近い将来に私たちの生活に深く根付くようになれば，こんなに嬉しいことはない。

謝辞

本論文を完成するにあたり、多くの皆さまにご指導及びご協力いただきましたことを心より感謝申し上げます。

特に、東京理科大学理工学部電気電子情報工学科 星伸一教授には、私が研究室に配属されてから6年の間、研究活動全般にわたり格別なるご指導とご高配を賜りました。国際論文誌の執筆や国際会議・国内学会への参加、多くの企業の方との交流の場、電気学会の委員会委員・講演会の講師への推薦、メディアへの出演・掲載など、数えきれない程の成長の機会をくださいました。また幾度も壁にぶつかる中で、星先生にはいつも惜しみないご支援をいただき、かつ研究者としての姿勢を厳しく示してください、継続して成果を出すことができました。高みを目指して挑戦する気持ちを忘れずに、6年間本研究に没頭し、最終的に学位論文を完成させることができたのは、何より星先生のお力添えがあってこそだと存じております。星先生の厚いご指導のもとで研究でき、本当に幸せでした。星研究室での濃い経験を糧に、今後の研究生活にも大いに活かしていきます。人生の恩師として、ここに甚大なる謝意を表します。

東京理科大学理工学部電気電子情報工学科 木村真一教授ならびに古川昭雄教授、同大学同学部経営工学科 堂脇清志教授、同大学同学部機械工学科 早瀬仁則教授には、学位論文審査会にて貴重なご指摘や助言をくださいました。その中で、学位論文を執筆する上で大切な考え方をご教示いただき、その完成度を一段と引き上げることができました。ここに深謝の意を表します。

株式会社ハイドリックパワー・システムズ代表取締役の吉崎淳浩様、同取締役の平田敬一様、白岩隆志様には、本研究の実用化を目指すなかで、一緒になって研究開発や宣伝活動をさせていただきました。ご設計いただいた水素生成システムを用いて、共に難題に挑戦し、システムを発展させることで学位論文をまとめ上げることができました。また、吉崎淳浩様、平田敬一様、白岩隆志様には、実用化を目指す強い意志とそれに基づく行動力に常に刺激を受けていました。そこで受けた刺激が、本研究を進めるうえで大きな動機の一つとなっていたことは間違いありません。ここに深謝の意を表します。

東京理科大学理工学部電気電子情報工学科 片山昇助教授には、筆者の所属する研究室の先生ではないのにもかかわらず、博士後期課程を修了した同窓の先輩として懇切丁寧にご指導いただきました。いつも親身に相談に乗ってください、研究の方針や進め方、博士後期課程の過ごし方など様々な面で暖かいご助言をいただきました。最後まで博士後期課程を頑張り抜くこと

第6章. 結論

ができたのも、心の支えとなってくださった片山先生のおかげです。深く感謝申し上げます。

東京理科大学理工学部電気電子情報工学科 内田晃介助教授には、同じシステムを対象として研究を行うなかで、実験の指導や日常の議論を通じて多くの知識や示唆をいただきました。内田先生のご協力もあり、よりよい実験方法で研究を遂行することができました。心より感謝申し上げます。

星研究室の秘書の八木橋弘子様には、研究を遂行するにあたり私の研究費の管理などで大変お世話になりました。長い博士後期課程の間に一貫して研究に集中することができたのも、八木橋様にご支援くださったのおかげです。心より感謝申し上げます。

星研究室の先輩である室岡慎一郎先輩、梶野真史先輩、平沼聡先輩、高柳朝裕先輩には研究グループの先輩として、本研究の駆け出しで右も左も分からなかった私に対し時に優しく、時に厳しくご指導いただきました。研究室に配属されて1年目で学会発表の機会を得て、本研究を軌道に乗せることができたのも先輩達のおかげです。誠にありがとうございました。

星研究室の成澤拓真氏、星秀之氏、舟川遼氏、中田翔氏、藤井宏氏、福澤泰志氏、相坂裕斗氏、早野聡一郎氏、渡邊至氏、森本武尊氏、内藤友里氏、北村駿憲氏、高橋洸氏とは、研究グループの同期または後輩学生として、研究を進めてまいりました。本研究の成果は、皆と一生懸命汗をかいて実験し、議論をする中で得た賜物です。何度挫けそうになっても、皆がいたからこそ乗り越えることができました。共に過ごした日々が有意義であったと、将来語り合えることを楽しみにしております。また、後を引き継ぐ後輩学生には、是非本研究を加速的に発展させ実用化に少しでも近づけていただきたいと思います。誠にありがとうございました。

最後になりましたが、博士後期課程に進学する機会を与えてくださり、どんな時も私を温かく見守り応援し続けてくれた両親に深く深く感謝いたします。博士後期課程を精一杯過ごすなかで、私の性格が両親のそれと似てきていることにふと気が付きました。父、母の愛を一心に受けたからこそ今の私があり、それが力となって博士号を取得するまで頑張ってきたのだと感じています。これから時間をかけて少しずつ恩返しをさせてください。

なお、研究活動費においては、科学研究費補助金（基盤研究(B)25289078）、及びJSPS特別研究員奨励費（15J01887）からの助成を受けたものです。関係各位に謝意を表します。

お世話になりました全ての方々へ、ここに重ねて厚く謝意を表し、謝辞といたします。これからの人生においても皆様への感謝の気持ちを忘れず、未来を担い社会の発展を牽引する研究者となれるよう、絶えず挑戦を続けていく所存です。

2017年1月27日

友田圭祐

参考文献

- [1] 経済産業省資源エネルギー庁. エネルギー基本計画 (2014年4月11日閣議決定). <http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2014html/1-reference.html> (最終アクセス: 2017/1/4).
- [2] 経済産業省資源エネルギー. 水素・燃料電池戦略ロードマップ. <http://www.meti.go.jp/press/2014/06/20140624004/20140624004-2.pdf> (最終アクセス: 2017/1/4).
- [3] T. Kim, O. Vodyakho, and J. Yang. Fuel cell hybrid electric scooter. *IEEE Ind. Appl. Mag.*, Vol. 17, No.2, pp. 25–31, 2011.
- [4] U. R. Prasanna, P. Xuewei, A. K. Rathore, and K. Rajashekara. Propulsion system architecture and power conditioning topologies for fuel cell vehicles. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol. 52, No.1, pp. 640–650, 2015.
- [5] 新エネルギー・産業技術総合開発機構. 水素エネルギー白書. <http://www.nedo.go.jp/content/100567362.pdf> (最終アクセス: 2017/1/6).
- [6] 川崎重工業株式会社. 見えてきた hydrogen road. https://www.khi.co.jp/knews/backnumber/bn_2015/pdf/news177_02.pdf (最終アクセス: 2017/1/6).
- [7] 産業技術環境局. 未来開拓研究プロジェクト. <http://www.meti.go.jp/press/2012/11/20121128003/20121128003-3.pdf> (最終アクセス: 2017/1/6).
- [8] 経済産業省資源エネルギー庁. 水素の製造、輸送・貯蔵について. http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso_nenryodenchi/suiso_nenryodenchi_wg/pdf/005_02_00.pdf (最終アクセス: 2017/1/8).
- [9] 朴大欽. 燃料電池に適用する NaBH_4 利用水素発生反応器と需給調整用バッファ容積の最適化. 筑波大学システム情報工学研究科博士論文, 2011.

- [10] K. Tomoda, N. Hoshi, J. Haruna, M. Cao, A. Yoshizaki, and K. Hirata. Hydrolysis rate improvement in hydrogen generation system fueled by powdery sodium borohydride for fuel-cell vehicle. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol. 50, No.4, pp. 2741–2748, 2014.
- [11] 吉崎淳浩. 水素エネルギー創造型燃料電池システムおよびユビキタス水素エネルギー供給システムの開発. 燃料電池 2011 年春号, Vol. 10, No. 4, pp. 101–106, 2011.
- [12] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra, and E. K. Hyde. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 75, No. 1, pp. 215–219, 1953.
- [13] S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. S. Janjua, M. T. Kelly, P. J. Petillo, and M. Binder. An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and ru catalyst. *J. Power Sources*, Vol. 85, No. 2, pp. 186–189, 2000.
- [14] L. Schlapbach and A. Züttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, Vol. 414, No. 6861, pp. 353–358, 2000.
- [15] M. Uchida B.-H. Liu S. Morimitu K. Arai Y. Zhou N. Tsukamoto Y. Candra S. Suda, Y.-M. Sun and Z.-P. Li. Fluorinated metal hydrides for the catalytic hydrolysis of metal-hydrogen complexes. *Met. Mater. Int*, Vol. 7, No. 1, pp. 73–75, 2001.
- [16] LLC Chrysler Group. Chrysler group’s town and country natrium fuel cell minivan runs on unique, zero emission fuel. *CHRYSLER NEWS*, 2002.
- [17] 岩崎和市, 市川勝, 関根泰, 角茂, 大宮吉博, 堂免一成, 松本寛人, 松村幸彦, 堀内勲, 平間稔. 水素利用技術集成, 第 2 巻. エヌ・ティー・エス, 2003.
- [18] Y. Kojima. Hydrogen storage and generation using sodium borohydride. *R&D Rev. Toyota CRDL*, Vol. 40, No. 2, pp. 31–35, 2005.
- [19] R.A. Silva C.M. Rangel A.M.F.R. Pinto, D.S. Falcao. Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31, pp. 1341–1347, 2006.
- [20] National Renewable Energy Laboratory. Go/no-go recommendation for sodium borohydride for on-board vehicular hydrogen storage. *NREL/MP-150-4220*, 2007.

- [21] Saim Ozkar Onder Metin. Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride by using water dispersible, hydrogenphosphate-stabilized nickel(0) nanoclusters as catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 1–10, 2007.
- [22] 朴大欽, 石田政義. NaBH₄ 利用水素発生反応器とその燃料電池適用時の負荷追従性の検討. *IEEJ Trans. PE*, Vol. 129, No. 10, pp. 1259–1266, 2009.
- [23] Rajasree Retnamma a, Augusto Q. Novais a, and C.M. Rangel b. Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review. *R&D Rev. Toyota CRDL*, Vol. 36, pp. 9772–9790, 2011.
- [24] T. Sousa, V. R. Fernandes, P. J. R. Pinto, Y. Slavkov, L. Bosukov, and C. M. Rangel. A sodium borohydride hydrogen generation reactor for stationary applications: Experimental and reactor simulation studies. *Chemical Engineering Science*, Vol. 84, pp. 70–79, 2012.
- [25] Joydev Manna, Binayak Roy, and Pratibha Sharma. Efficient hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis using silica sulfuric acid catalyst. *Journal of Power Sources*, Vol. 275, pp. 727–733, 2015.
- [26] Siou-Cheng Li and Fu-Cheng Wang. The development of a sodium borohydride hydrogen generation system for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, pp. 3038–3051, 2016.
- [27] FUJIFILM. 製品安全データシート. <http://www.fujifilm.co.jp/msds/no4/msdspdf/EG500704JJP.pdf> (最終アクセス: 2017/2/2).
- [28] 日経テクノロジー online. 旬な材料ボロハイドライド (borohydride). http://techon.nikkeibp.co.jp/article/WORD_LEAF/20050808/107460/ (最終アクセス: 2017/2/15).
- [29] Y. Sakamoto, N. Hoshi, S. Murooka, M. Cao, A. Yoshizaki, and K. Hirata. Basic study on fuel-cell-hybrid-electric-vehicle fueled by sodium borohydride. *Proceedings of the 2010 IEEE Int. Power Electric Conf. (IPEC)*, pp. 814–819, 2010.
- [30] S. Murooka, K. Tomoda, N. Hoshi, J. Haruna, M. Cao, A. Yoshizaki, and K. Hirata. Consideration on fundamental characteristic of hydrogen generation system fueled by NaBH₄ for fuel cell hybrid electric vehicle. *Proceedings of the 2012 IEEE Int. Electric Vehicle Conf. (IEVC)*, pp. 1–6, 2012.

- [31] K. Tomoda, N. Hoshi, J. Haruna, M. Cao, A. Yoshizaki, and K. Hirata. Accelerating velocity of hydrogen generation from sodium borohydride by citric acid catalyst. *Proceedings of the 2012 IEEE International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA)*, pp. 1–6, 2012.
- [32] K. Tomoda, R. Funakawa, N. Hoshi, J. Haruna, A. Yoshizaki, and K. Hirata. Hydrogen pressure control scheme of hydrogen generation system using sodium borohydride for fuel cell vehicle. *Proceedings of the 2013 IEEE International Conference on Connected Vehicles (ICCVE)*, pp. 810–811, 2013.
- [33] K. Tomoda, H. Hoshi, R. Funakawa, S. Nakata, N. Hoshi, J. Haruna, A. Yoshizaki, and K. Hirata. A fuel cell hybrid vehicle fueled by powdery sodium borohydride. *Proceedings of the 2014 International Electric Vehicle Technology Conference (EVTeC)*, USB(2014042), 2014.
- [34] R. Funakawa, K. Tomoda, N. Hoshi, J. Haruna, A. Yoshizaki, and K. Hirata. Consideration on improvement of hydrogen generation ratio from sodium borohydride by dilute hydrochloric acid. *Proceedings of the 2014 International Electric Vehicle Technology Conference (EVTeC)*, USB(2014090), 2014.
- [35] S. Nakata, K. Tomoda, N. Hoshi, and J. Haruna. Experimental verification of novel hydrogen supply system on a high-pressure tankless fuel cell electric vehicle. *Proceedings of the 2014 IEEE 17th International Conference on Electrical Machines and Systems (ICEMS)*, pp. 2082–2087, 2014.
- [36] K. Tomoda, N. Katayama, N. Hoshi, A. Yoshizaki, and K. Hirata. Modeling of sodium tetrahydroborate power system for fuel cell vehicle. *ECS Trans.*, Vol. 65, pp. 33–43, 2015.
- [37] K. Tomoda, Y. Aisaka, T. Fukuzawa, N. Hoshi, N. Katayama, A. Yoshizaki, and K. Hirata. Verification of control method of multiple power converter to stabilize hydrogen supply from reactor fueled by sodium tetrahydroborate. *Proceedings of the 2015 IEEE International Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE)*, pp. 1327–1332, 2015.
- [38] K. Tomoda, T. Fukuzawa, N. Hoshi, N. Katayama, A. Yoshizaki, and K. Hirata. A hydrogen pressure control scheme based on experimentally-derived simulation model for hydrogen generation system. *ECS Trans.*, Vol. 71, No. 1, pp. 47–53, 2016.

- [39] R. Funakawa, T. Fukuzawa, K. Tomoda, N. Hoshi, N. Katayama, A. Yoshizaki, and K. Hirata. Verification of appropriate temperature range of acid accelerant in hydrogen generation system from NaBH_4 . *ECS Trans.*, Vol. 71, No. 1, pp. 99–105, 2016.
- [40] T. Fukuzawa, K. Tomoda, R. Funakawa, N. Hoshi, Y., and K. Hirata. Consideration on acid accelerator oriented to reproduction of sodium borohydride from by-product. *ECS Trans.*, Vol. 71, No.1, pp. 123–129, 2016.
- [41] K. Tomoda, Y. Aisaka, T. Fukuzawa, N. Hoshi, N. Katayama, A. Yoshizaki, and K. Hirata. Stabilization effect on hydrogen pressure for fuel cell fueled by sodium tetrahydroborate with multiple power converter control. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 2017 (will be published in March/April 2017).
- [42] 室岡慎一郎, 友田圭祐, 星伸一, 春名順之介, 曹梅芬, 吉崎敦浩, 平田敬一. 燃料電池電気自動車の燃料として見た水素化ホウ素ナトリウムの有効性検証. 電気学会誌 D 部門 (産業応用部門誌), Vol. 2, pp. 299–300, 2010.
- [43] 内藤友里, 友田圭祐, 福澤泰志, 星伸一. NaBH_4 を水素源とする燃料電池システムにおけるページによる圧力変動の抑制法. 電気学会誌 D 部門 (産業応用部門誌), 137, No2 (掲載決定), , 2016.
- [44] 友田圭祐, 星伸一, 春名順之介, 曹梅芬, 吉崎敦浩, 平田敬一. 水素化ホウ素ナトリウムを用いた燃料電池車用水素供給システムの水素圧制御法. 平成 25 年電気学会自動車研究会, VT13002, pp. 7–12, 2013.
- [45] 友田圭祐, 福澤泰志, 星伸一, 片山昇, 内田晃介. NaBH_4 を水素源とする水素供給システムの反応場の温度変化を考慮した水素圧制御法. 平成 25 年電気学会自動車研究会, VT15039, pp. 29–34, 2015.
- [46] 友田圭祐, 室岡慎一郎, 星伸一, 春名順之介, 曹梅芬, 吉崎淳浩, 平田敬一. クエン酸の添加による水素化ホウ素ナトリウムの低温時における水素生成速度の改善. 平成 24 年電気学会全国大会, Vol. 7-006, p. 122, 2012.
- [47] 友田圭祐, 星伸一, 春名順之介. 水素化ホウ素ナトリウムの加水分解反応における水素生成速度改善効果の実験的検証. 平成 24 年電気学会産業応用部門大会ヤングポスターコンペティション, Y-122, p. 122, 2012.

第6章. 結論

- [48] 舟川遼, 友田圭祐, 星伸一, 春名順之助, 吉崎淳浩, 平田敬一. 希塩酸の添加による水素化ホウ素ナトリウムの水素生成速度改善のフラスコを用いた実験的検証. 平成26年電気学会全国大会, Vol. 4-212, pp. 343-344, 2014.
- [49] 福澤泰志, 友田圭祐, 舟川遼, 星伸一, 吉崎敦浩, 平田敬一. 粉体水素化ホウ素ナトリウムを燃料とする水素生成装置用燃料フィードユニットの開発. 平成27年電気学会全国大会, Vol. 4-204, , 2015.
- [50] 友田圭祐, 福澤泰志, 星伸一, 片山昇, 内田晃介, 吉崎敦浩, 平田敬一. 水素化ホウ素ナトリウムを用いたオンサイト水素供給システムのモデル構築. 平成27年電気学会産業応用部門大会 (JIASC2015), Vol. 4-7, pp. 135-138, 2015.
- [51] 福澤泰志, 友田圭祐, 星伸一. 粉体水素化ホウ素ナトリウムを燃料とする水素生成器の始動時間短縮の検討. 平成27年電気学会産業応用部門大会ヤングポスターコンペティション, Y-131, p. 131, 2015.
- [52] 内藤友里, 友田圭祐, 福澤大志, 星伸一. NaBH_4 を水素源とする燃料電池システムにおけるパージによる圧力変動の抑制法. 平成28年電気学会産業応用部門大会ヤングポスターコンペティション, Y-142, p. 142, 2016.
- [53] 友田圭祐. 粉体水素化ホウ素ナトリウムを燃料とする燃料電池車用発電システムの開発とその評価. 東京理科大学大学院修士論文, 2014.
- [54] Horizon Fuel Cell Technologies Inc. *H-series PEM fuel cell system*, 2010.
- [55] A. Kusoglu, A. M. Karlsson, M. H. Santare, S. Cleghorn, and W. B. Johnson. Mechanical response of fuel cell membranes subjected to a hygro-thermal cycle. *Journal of Power Sources*, Vol. 161, No. 2, pp. 987-996, 2006.
- [56] B. Lakshmanan, W. Huang, D. Olmeijer, and J. W. Weidner. Polyetheretherketone membranes for elevated temperature pemfcs. *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 6, No. 12, pp. A282-A285, 2003.
- [57] 経済産業省. 高圧ガス保安法. http://www.meti.go.jp/policy/safety_security/industrial_safety/law/law8.html (最終アクセス: 2017/1/20).

- [58] R. K. Jaworski. Effects of nonlinearity of arrhenius equation on predictions of time to failure for batteries exposed to fluctuating temperatures. *Proceedings of the 1998 IEEE 20th International Telecommunications Energy Conference (INTELEC)*, pp. 289–296, 1998.
- [59] 昭和化学株式会社. 安全データシート. <http://www.st.rim.or.jp/~shw/MSDS/03308250.pdf> (最終アクセス:2017/1/20).
- [60] 水素・燃料電池ハンドブック委員会. 水素・燃料電池ハンドブック. オーム社, 2006.
- [61] 布浦達也. 水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵システム. http://www.f-suiso.jp/bunkakai/H23bunkakai/2nd/2nd/H23_2_6.pdf, (最終アクセス: 2017/2/6).
- [62] 折川幸司, 伊東淳一. 直列補償方式を用いた dc-dc コンバータの開発. 電気学会論文誌 D (産業応用部門), Vol. 130, No. 6, pp. 752–759, 2010.
- [63] Xuancai Zhu, Dehong Xu, Ping Wu, Guoqiao Shen, and Pingping Chen. Energy management design for a 5kw fuel cell distributed power system. *Proceedings of the 2008 Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC)*, pp. 291–297, 2008.
- [64] Zhenhua Jiang and Roger A. Dougal. A hybrid fuel cell power supply with rapid dynamic response and high peak-power capacity. *Proceedings of the 2006 Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Ex-position (APEC)*, pp. 1250–1255, 2006.
- [65] N. Katayama and S. Kogoshi. Frequency characteristic of a fuel cell-edlc hybrid power source system with a multi-port bidirectional dc-dc converter. *Proceedings of the 5th international Conference on Power Electronics and ECCE Asia (ICPE & ECCE)*, pp. 2561–2564, 2011.
- [66] N. Katayama and S. kogoshi. Energy control method for fuel cell-electric double layer capacitor hybrid power source system. *Proceedings of the 10th IEEE International Conference On Power Electronics and Drive Systems (PEDS)*, pp. 72–77, 2013.
- [67] H. Hoshi, Y. Aisaka, N. Katayama, and N. Hoshi. Control method of multiple power converter to reduce deterioration of fuel cells. *Proceedings of the 2014 IEEE International Electric Vehicle Conference (IEVC)*, pp. 1–7, 2014.
- [68] 相坂裕斗星秀之, 片山昇, 星伸一. 燃料電池の劣化抑制を目的とした複合電力変換回路制御法の実車試験による評価. 電気学会電力技術研究会, VT-12-036, pp. 49–54, 2015.

- [69] 相坂裕斗. 燃料電池の劣化抑制を目的とした複合電力変換回路の実車試験による評価. 東京理科大学卒業論文, 2015.
- [70] Ltd. Daihatsu Motor Co. *HIJET EV service manual, section of explanation & maintenance No.1*, 2000.
- [71] 栗山基. 小型燃料電池自動車に適した水素積載方法に関する基礎研究. 東京理科大学大学院修士論文, 2009.
- [72] Power Systems. 電気二重層キャパシタモジュール (BL-216R01) 製品仕様書, 2009.
- [73] M. Ibrahima, G. Skaugenb, and I. S. Ertesvaga. Modelling co₂ –water thermodynamics using spung equation of state (eos) concept with various reference fluids. *Energy Procedia*, Vol. 51, pp. 353–362, 2014.
- [74] 三田宇洋. MATLAB/Simulink によるモデルベースデザイン入門. オーム社, 2014.
- [75] P. J. Ferreira, G. J. la O, Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, and H. A. Gasteiger. Instability of pt/c electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, No. 11, pp. A2256–A2271, 2005.
- [76] M. Uno and K. Tanaka. Pt/c catalyst degradation in proton exchange membrane fuel cells due to high-frequency potential cycling induced by switching power converters. *J. Power Sources*, Vol. 196, No. 23, pp. 9984–9989, 2011.
- [77] A. C. Schittler, D. Pappis, A. Campos, M. A. Dalla Costa, and J. M. Alonso. Interleaved buck converter applied to high-power hid lamps supply: Design, modeling and control. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol. 49, No. 4, pp. 1844–1853, 2013.
- [78] Ahmed T. Elsayed, Tarek A. Youssef, and Osama A. Mohammed. Modeling and control of a low-speed flywheel driving system for pulsed-load mitigation in dc distribution networks. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol. 52, No. 4, pp. 3378–3387, 2016.

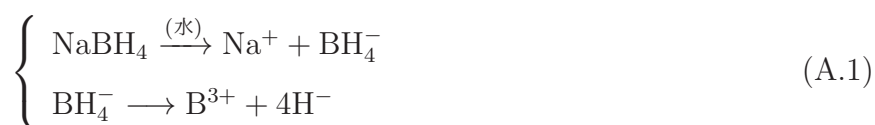
付録 A コールドスタート法の使用法の検討

STEPSで使用しているラネーニッケル触媒の課題の一つとして、水素リアクタの反応場温度が低い場合、触媒下でも水素生成の反応速度が遅いことがあった。この課題を解決する方法として、酸性促進剤としてクエン酸を使用することで、短時間に大量の水素を生成できるコールドスタート法を提案し、その有効性を実証している [10,31,34,39,46]。付録 A では、A.1 に低温域における酸性促進剤の使用により水素生成速度が加速される理由、A.2 にコールドスタート法によってシステム始動開始時間を短縮でき電力消費も抑制可能なことを実証した結果、A.3 に高温域における酸性促進剤の有効性の有無及びその傾向を考慮し、酸性促進剤の適切な使用温度範囲を示した結果を示す。

A.1 酸性促進剤により水素生成速度が加速される理由

はじめに、酸性促進剤を使用することにより水素生成が加速する理由を、推定される反応式により考察する。

NaBH₄ を水に溶かすと以下のように反応する。



この H⁻(プロタイドと呼ばれる)が今後の様々な条件下で生成された水素イオン (H⁺) と反応することで H₂ が生成されることになる。以下に、反応場の水溶液がアルカリ性の場合、中性の場合、酸性の場合、それぞれの振る舞いを示す。

1. 水溶液がアルカリ性の場合

(A.1) 式より生成された B³⁺ イオンは溶液中の水酸化イオン (OH⁻) と結合し以下の反応を示す。



ここで生成される $B(OH)_3$ はホウ酸と呼ばれる弱酸性物質である。このホウ酸は水と反応することで、



のように水素イオン (H^+) を発生し、



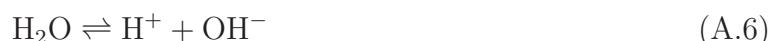
と、(A.1) より生成された H^- と結合し水素を発生する。しかしながら、水溶液がアルカリ性であるため、水素イオン (H^+) が大量に存在する水酸化イオン (OH^-) と結合し以下のように中和反応してしまう。



この中和反応に水素イオン (H^+) が使われてしまうため、強塩基性である $NaBH_4$ を単に加水分解すると、反応はするものの生成速度はかなり遅くなる。

2. 水溶液が中性の場合 (一時的)

基本的にアルカリ性の場合と同じように、(A.2) 式よりホウ酸が生成され、(A.3) 式に進み水素イオン (H^+) が生成される。この時、溶液がアルカリ性でないため水酸化イオン (OH^-) が不足しているが



のように水溶液中の H_2O から供給される。アルカリ溶液中に比べ生成されるホウ酸の量は圧倒的に少ないが、水酸化イオン (OH^-) が少ないため中和反応に使われる分も少なく、(A.3) と (A.6) によって生成された水素イオン (H^+) が (A.4) に使われるため、アルカリ溶液時より多くの H_2 が生成される。

3. 水溶液が酸性の場合

水溶液が酸性の時、溶液中には大量の水素イオン (H^+) が存在する。この水素イオン (H^+) と (A.1) より生成された H^- とがそのまま結合し、(A.4) の反応に進むため非常に速く大量に H_2 が生成されることになる。

以上が酸性促進剤を使用した場合、水素生成速度が上がる理由であると考えられる。一般的にこの溶液中の水素イオン (H^+) の数は、酸性濃度や電離度によって変わる。したがって、濃度の高い酸性溶液を用いて反応場の pH を低くすればするほど水素生成が加速すると考えられ、文献 [34] では実験によってこれを確認している。

A.2 コールドスタート法による燃料電池の起動時間の短縮法

第1章第3節第1項に、Raney Ni 触媒を使用した水素生成法の課題として、低温域の水素生成速度が著しく低いという欠点を述べ、以下に示す提案を示した。

1. 水素リアクタに備えられた 500 W ヒーターにより反応場温度を上昇させ生成速度を向上させる（従来加熱法）
2. 本研究では Raney Ni 触媒とは別に反応促進剤としてクエン酸溶液を反応場に一時的に供給することで水素生成速度及び温度特性を改善する（コールドスタート法）

上記 1. の従来加熱法においては、反応場温度が上昇するまで満足な水素生成速度が得られず、FC の発電開始に時間がかかってしまうこと、温度上昇に電力を消費してしまうことが課題である。一方、上記 2. のコールドスタート法を用いることにより、水素リアクタの反応場が低温の場合でもシステム始動直後から水素を FC に供給でき、FC による発電を開始することができる。加えて、ヒーターによる電力消費を抑制することができる。本節では、コールドスタート法の適用により、STEPS 立ち上げ時における FC の起動時間を短縮できること、および電力消費が抑制できることを示す。これより、従来法に対するコールドスタート法の優位性を示すため、以下に示す項目の評価を行う。

1. 水素リアクタの起動時における水素生成において、従来加熱法よりも早く水素生成を開始できること（実験 1）
2. 水素リアクタに FC を接続した実験において、従来法よりも早く FC による発電を開始でき、かつ電力消費を抑制できること（実験 2）

図 A.1 に従来加熱法のシステム構成（従来加熱システム）、図 A.2 にコールドスタート法のシステム構成（コールドスタートシステム）を示す。図 A.1, A.2 に示すように、従来加熱システムにおいては水素リアクタ内の反応場温度を 500 W ヒーターによって加熱し、コールドスタートシステムにおいてはクエン酸溶液を反応場に供給して反応速度を加速させ、その反応熱により加熱する構成となっている。

実験 1 では、水素リアクタの起動時における水素生成において従来加熱法よりも早く水素生成を開始できることを示すため、従来加熱システムとコールドスタートシステムにおいて起動時の水素生成特性を測定した [10,31]。反応場温度の初期値は 20°C とした。燃料はあらかじめ混合した 16.7 wt% の NaBH₄ 溶液を用いた。従来加熱システムにおいては、実用的な水素生成が行える 50°C までヒーターで加熱後、チューブポンプによる燃料供給を行った。コールドス

付録 A 章. コールドスタート法の使用法の検討

スタートシステムにおいては、システム起動時より燃料とクエン酸溶液を同時に供給し、水素生成反応を開始した。なお、クエン酸溶液の濃度は 40 wt% とし、反応場温度が 50°C になるまで 101 cc/min で供給した。図 A.3, 図 A.4 に、各システムにおける水素生成速度と水素生成量を示す。図 A.3 に示すように、従来加熱システムにおいて、ヒーターで反応場温度を 50°C まで加熱してから反応を開始させているため、電力エネルギーを消費し、反応開始時間も約 4 分後のスタートとなっている。一方、コールドスタートシステムにおいては、クエン酸投入直後から水素を 18 L/min で安定的に生成することができている。クエン酸溶液は約 51 s 間 (約 86 cc) 供給し、クエン酸溶液供給停止後も反応効率の良い高温域で水素生成反応を継続可能であることが分かる。以上の結果により、コールドスタート法の適用によって、従来加熱法よりも早く水素生成を開始できることを示した。

実験 2 では、水素リアクタに FC を接続した実験において、従来法よりも FC による発電を早く開始でき、かつ電力消費を抑制できることを示すため、従来システムとコールドスタートシステムにおけるシステムの起動から FC の発電までの時間と、その時の電力消費の測定を行った [10,31]。反応場温度の初期値は 26°C とした。燃料はあらかじめ混合した 16.7 wt% の NaBH₄ 溶液を用いた。従来加熱システムにおいては、実用的な水素生成が行える 60°C までヒーターで加熱後、チューブポンプによる燃料供給を行った。コールドスタートシステムにおいては、システム起動時より燃料とクエン酸溶液を同時に供給し、水素生成反応を開始した。なお、クエン酸溶液の濃度は 40 wt% とし、反応場温度が 40°C になるまで 101 cc/min で供給した。また表 A.1, 図 A.5 に、定格 100 W の Horizon 社製 FC (H-100) の仕様と外観を示す。実験の結果を表 A.2 と図 A.6 に示す。表 A.2 は、従来加熱法とコールドスタート法において、消費エネルギーや発電までの時間をまとめたものである。従来加熱システムにおいて、ヒーターによる加熱時間は 74 s となり、発電を開始できたのは 167 s であった。また消費電力量は、500W ヒーターにより 74 s 間加熱したので以下のように計算できる。

$$500 \text{ [W]} \times \frac{74 \text{ [s]}}{3600 \text{ [s]}} = 10.2 \text{ [Wh]} \quad (\text{A.7})$$

一方コールドスタートシステムでは、DC ポンプによるクエン酸溶液の投入時間は 28 s となり、反応開始から 52 s で発電を開始することができた。また消費電力量は、DC ポンプを 0.1 [A]・24 [V] で駆動したので、

$$0.1 \text{ [A]} \times 24 \text{ [V]} \times \frac{28 \text{ [s]}}{3600 \text{ [s]}} = 0.018 \text{ [Wh]} \quad (\text{A.8})$$

となる。以上の結果より、コールドスタート法を適用することにより、システムの起動から FC の発電までの時間を従来法の 1/3 に抑えることが可能となった。さらに、DC ポンプの電力消費

A.2. コールドスタート法による燃料電池の起動時間の短縮法

量はごくわずかであり、ヒーターを使用した場合と比較しておよそ 10.2 Wh 節約できることを示した。また、図 A.6 はコールドスタート法を用いた場合の 100 W の FC の発電特性である。図 A.6 に示すように、FC の出力電力は最大 108 W となり、コールドスタート法を用いても十分な発電が可能であることを示した。

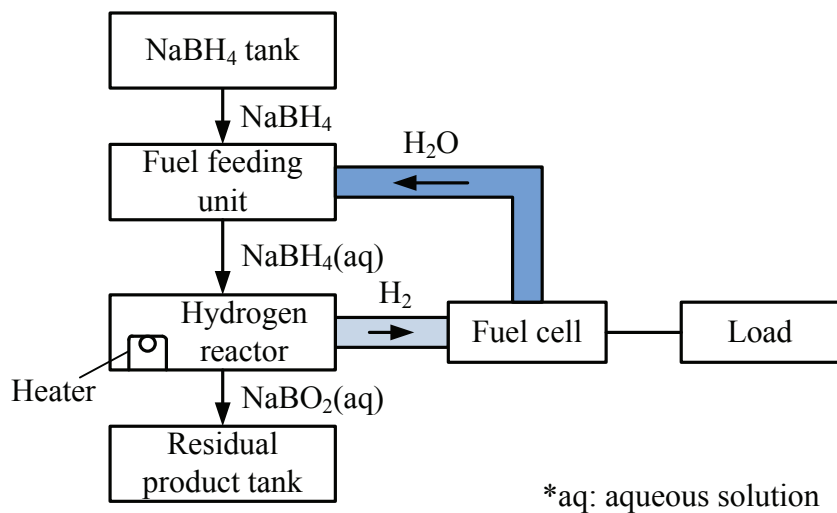


図 A.1: 従来加熱法によるシステム構成 (従来加熱システム) [10,31]

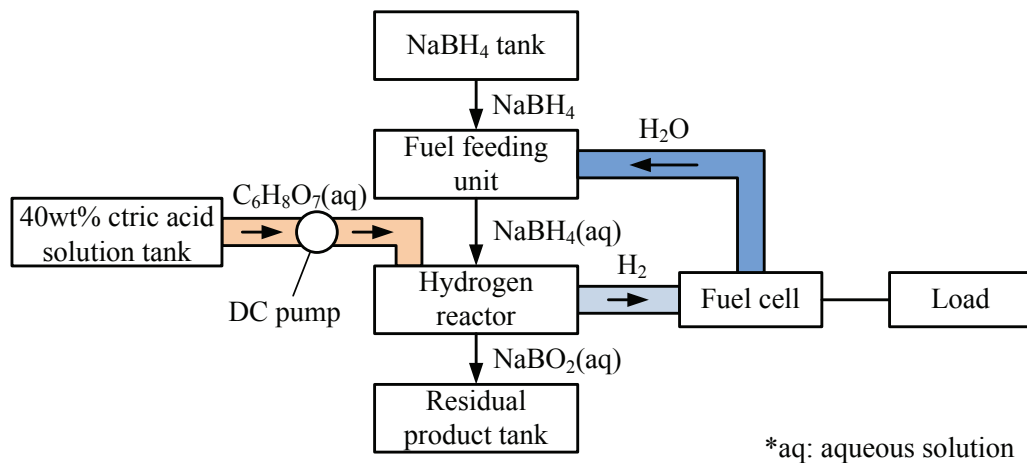


図 A.2: コールドスタート法によるシステム構成 (コールドスタートシステム) [10,31]

A.2. コールドスタート法による燃料電池の起動時間の短縮法

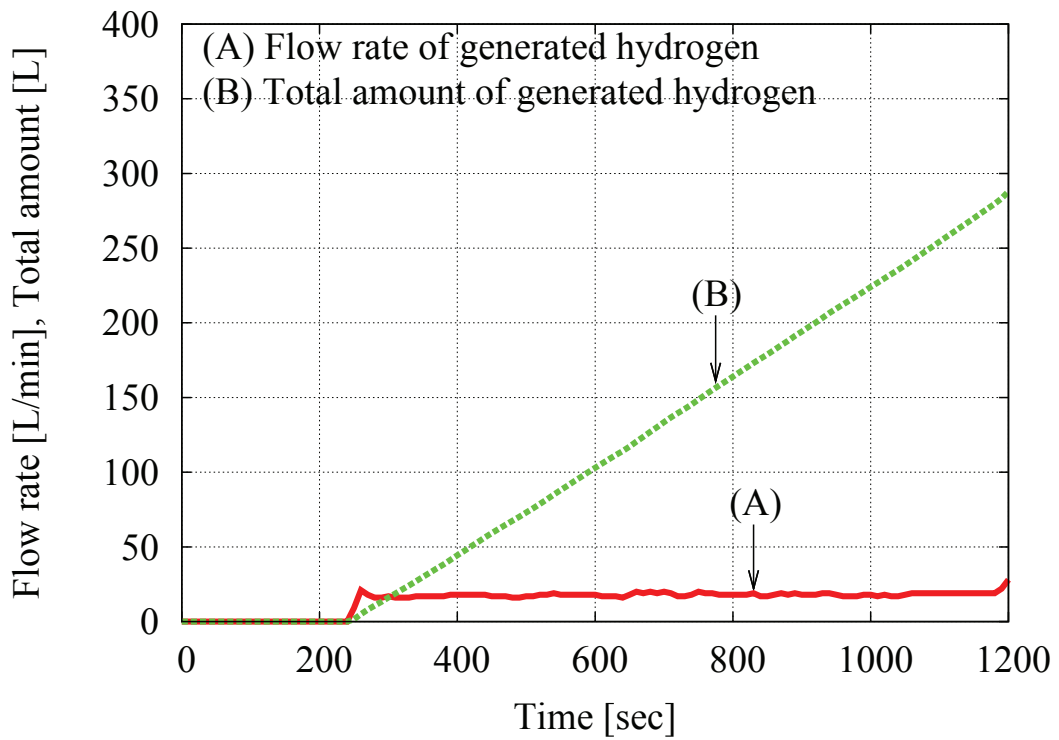


図 A.3: 従来加熱システムにおける水素生成速度と水素生成量 [10, 31]

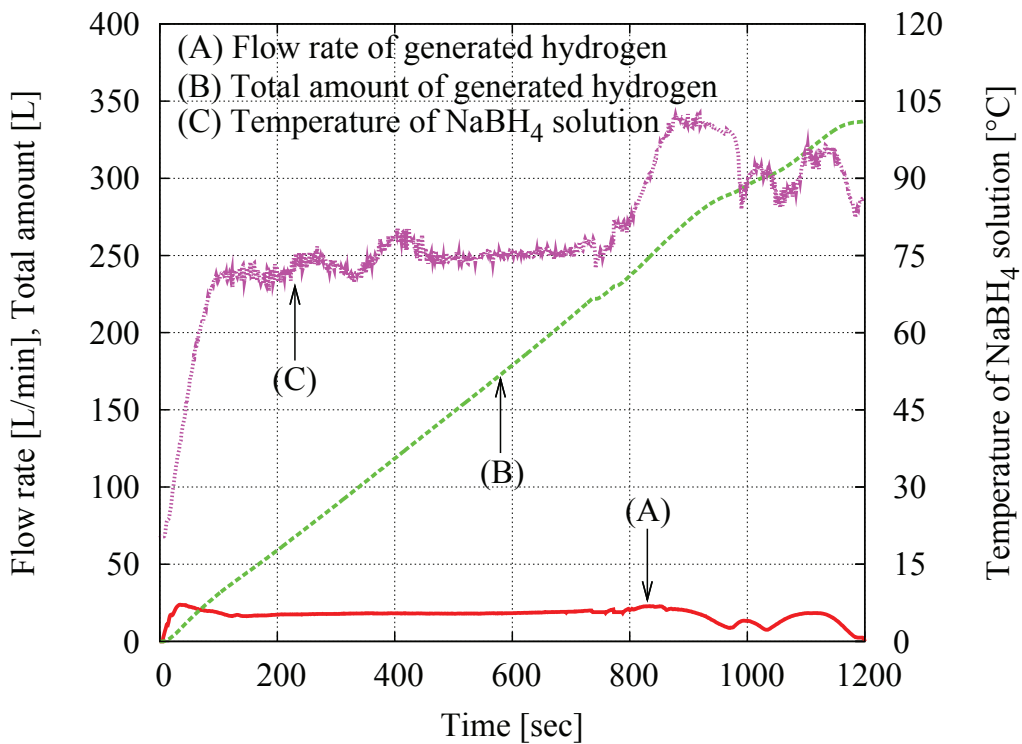


図 A.4: コールドスタートシステムにおける水素生成速度と水素生成量 [10, 31]

表 A.1: Horizon 社製の 100W 燃料電池の仕様 (H-100) [54]

Type of fuel cell	PEFC
Number of cells	24
Rated power	100W
Peak power	120W
Rated performance	12V@8.4A
Purging valve voltage	12V
Size and weight	129×109×94, 0.835kg
Rated H ₂ consumption	1.3ℓ/min
Hydrogen pressure	5.8-6.5PSI
External temperature	5-30°C (41-86°F)
Max stack temperature	65°C (149°F)
Hydrogen purity	99.999% dry H ₂
Cooling	Air (integrated cooling fan)
System efficiency	45%@12V



図 A.5: Horizon 社製の 100 W 燃料電池 (H-100) の外観 [54]

A.2. コールドスタート法による燃料電池の起動時間の短縮法

表 A.2: システムの起動から燃料電池の発電までの時間の比較 [10, 31]

Conventional method	Heating time	Energy consumption by heater	Time to power generation
	74 [s]	10.2 [Wh]	167 [s]
Proposed method	Citric acid adding time	Energy consumption by pump	Time to power generation
	28 [s]	0.018 [Wh]	52 [s]

Initial water temperature is 26°C.

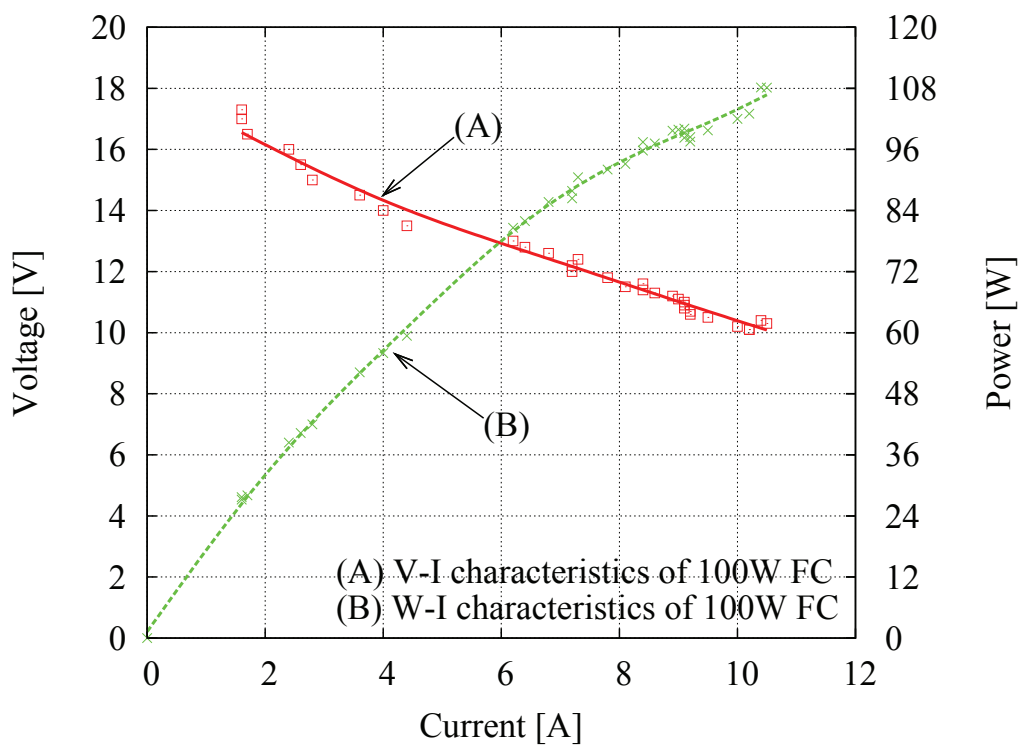


図 A.6: コールドスタート法を用いた場合の 100 W 燃料電池の特性 [10, 31]

A.3 高温域における酸性促進剤の反応促進率の検証および適切な使用温度範囲の決定

本研究ではこれまで、低温域から 70 °C までの低温域において酸性促進剤が水素生成速度を向上させることを示した [10], [34]。しかし、70 °C 以上の温度条件におけるコールドスタート法の有効性は、文献 [39] までには検証されていなかった。そこで本節では、実験により 70 °C 以上の温度条件におけるコールドスタート法の有効性を検証した文献 [39] の内容を示す。

A.3.1 高温域におけるコールドスタート法の反応促進率の検証

本項では、70 °C 以上の温度条件におけるコールドスタート法の有効性を検証するため、コールドスタート法適用時と未適用時の各温度における水素生成速度を比較した。本実験では、STEPS に適用している水素圧制御法に適用可能な水素生成能力の有用性を確認するため、自動車における定速運転からの加速を模擬し、以下の手順で検証した。まず、あらかじめ提案水素リアクタに 16.7 wt% の NaBH_4 溶液をポンプで 32.8 g/min で供給し、20 L/min 近傍の水素生成を行った。次に、自動車における加速を想定して、 NaBH_4 溶液の供給速度を 125.3 g/min に上昇させ、水素生成速度が 50 L/min に到達するまで水素生成を行った。上記の燃料供給パターンの下、表 A.3 に示す 2 つの条件において測定を行った。なお、どちらの条件下においても触媒は、直径 0.05 mm の Raney Ni を 30 g 使用している。また表 A.3 の条件 (B) において、50 w/v% のクエン酸溶液を 78.3 g/min で、水素生成速度が 50 L/min になるまで投入した。

実験結果を図 A.7~図 A.11 に示す。それぞれの結果において、2 s 時点から NaBH_4 溶液の供給速度を上昇させた。また図 A.7~図 A.11 の結果より、加速開始から 50 L/min に到達する時間、およびコールドスタート法の反応促進率に着目したものを、それぞれ図 A.12, A.13 に示す。ここでコールドスタート法による反応促進率 r_a [%] を以下のように定義した。

$$r_a = \frac{T - T_{\text{acid}}}{T} \times 100 \quad (\text{A.9})$$

ここで T [s] は酸性促進剤未使用時の目標水素生成速度に到達する時間、また T_{acid} [s] は酸性促進剤使用時の目標水素生成速度に到達する時間である。図 A.7~A.11, 図 A.12(1) に示すように、条件 (1) の場合では水素生成速度は反応場温度に大きく依存し、温度上昇に伴い反応速度も大幅に向上していることが分かる。一方、図 A.7~A.11, 図 A.12(A)(B) に示すように、条件 (2) の場合では、水素生成速度の温度依存性は小さく、反応場の温度が上昇するにつれ反応促進率が小さくなった。特に反応場温度が 95 °C 時に関しては、酸性促進剤を投入しない方が水素生成が速くなるという結果になった。これは、反応場温度の上昇により触媒による水素生成能

A.3. 高温域における酸性促進剤の反応促進率の検証および適切な使用温度範囲の決定

力が飛躍的に向上したのに対し，酸性促進剤による水素生成においては反応速度の向上が見られなかったことに起因する。

表 A.3: 高温域の反応促進率の検証における実験条件

(1)	クエン酸溶液を未使用
(2)	50 w/v% クエン酸溶液を使用

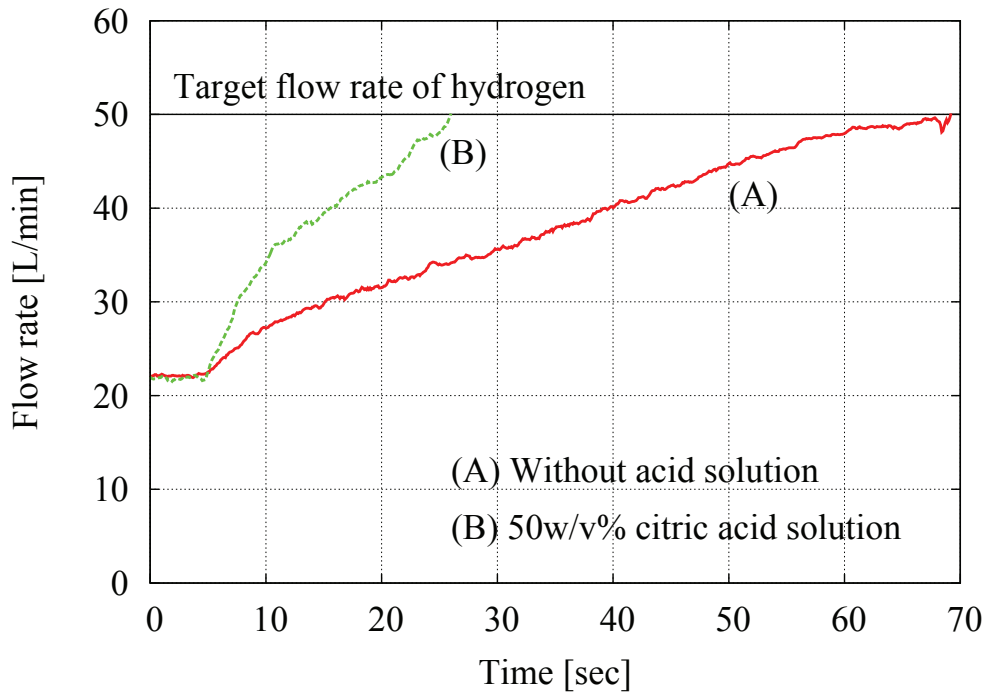


図 A.7: 70 °C におけるコールドスタート適用時と非適用時の水素生成速度の結果 [39]

A.3. 高温域における酸性促進剤の反応促進率の検証および適切な使用温度範囲の決定

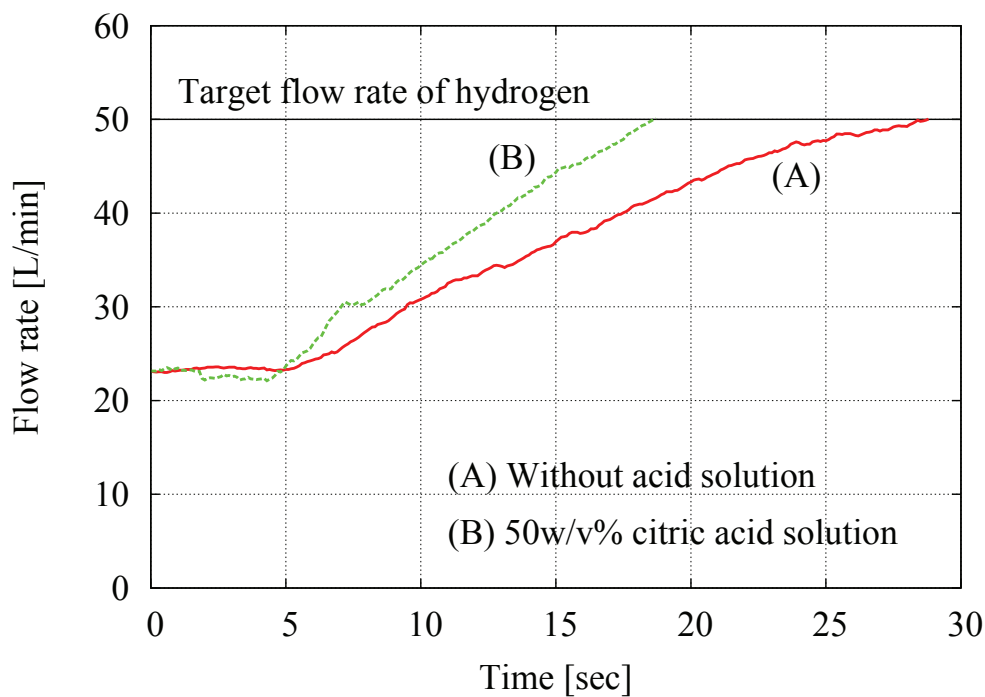


図 A.8: 75 °C におけるコールドスタート適用時と非適用時の水素生成速度の結果 [39]

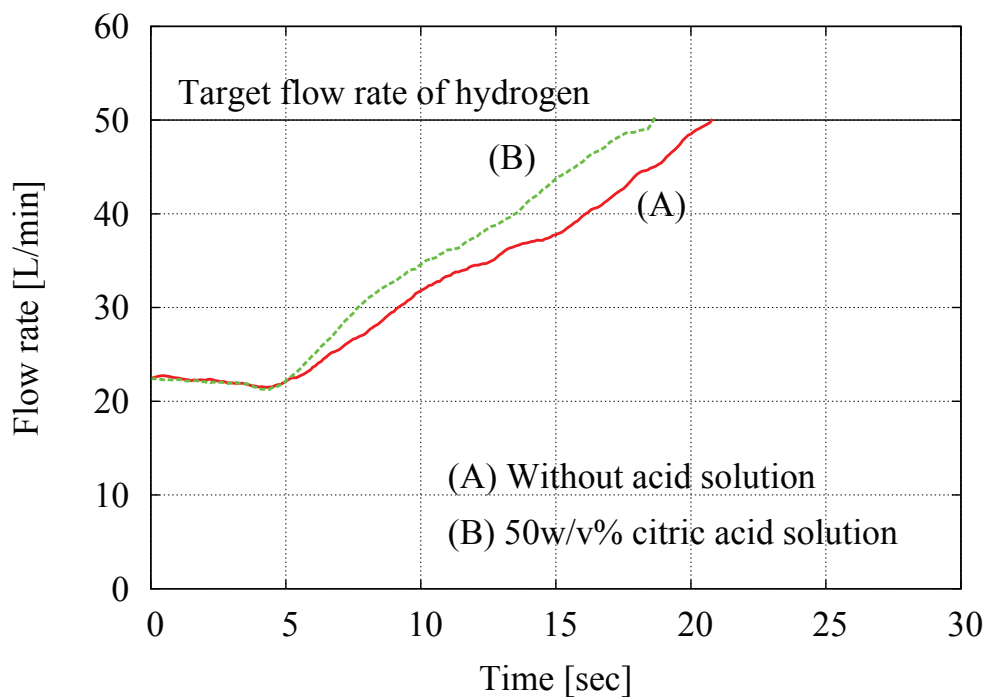


図 A.9: 85 °C におけるコールドスタート適用時と非適用時の水素生成速度の結果 [39]

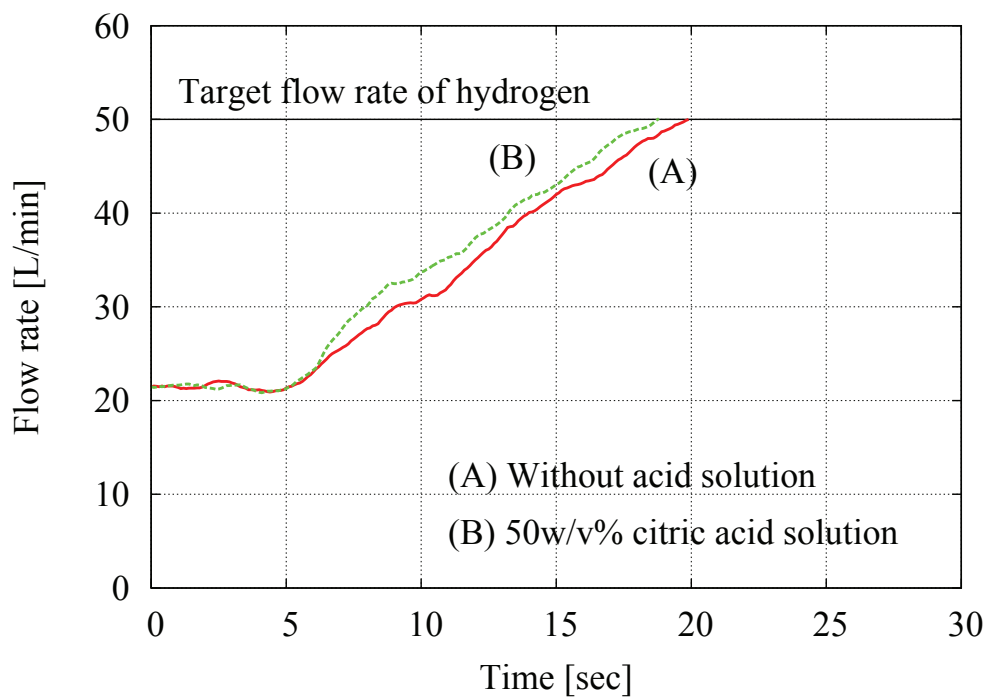


図 A.10: 90 °C におけるコールドスタート適用時と非適用時の水素生成速度の結果 [39]

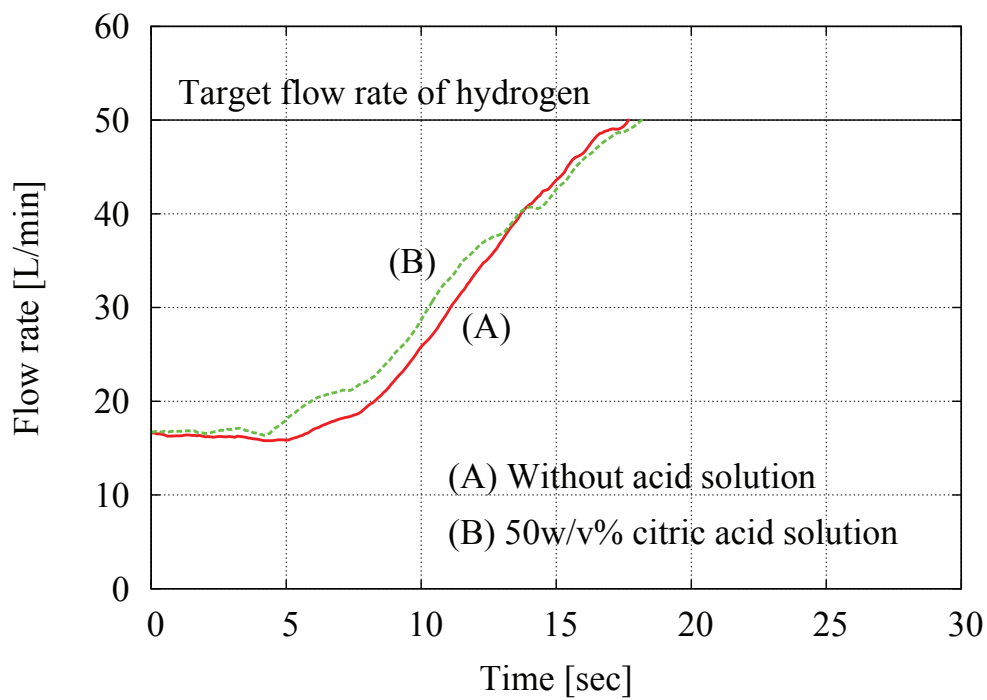


図 A.11: 95 °C におけるコールドスタート適用時と非適用時の水素生成速度の結果 [39]

A.3. 高温域における酸性促進剤の反応促進率の検証および適切な使用温度範囲の決定

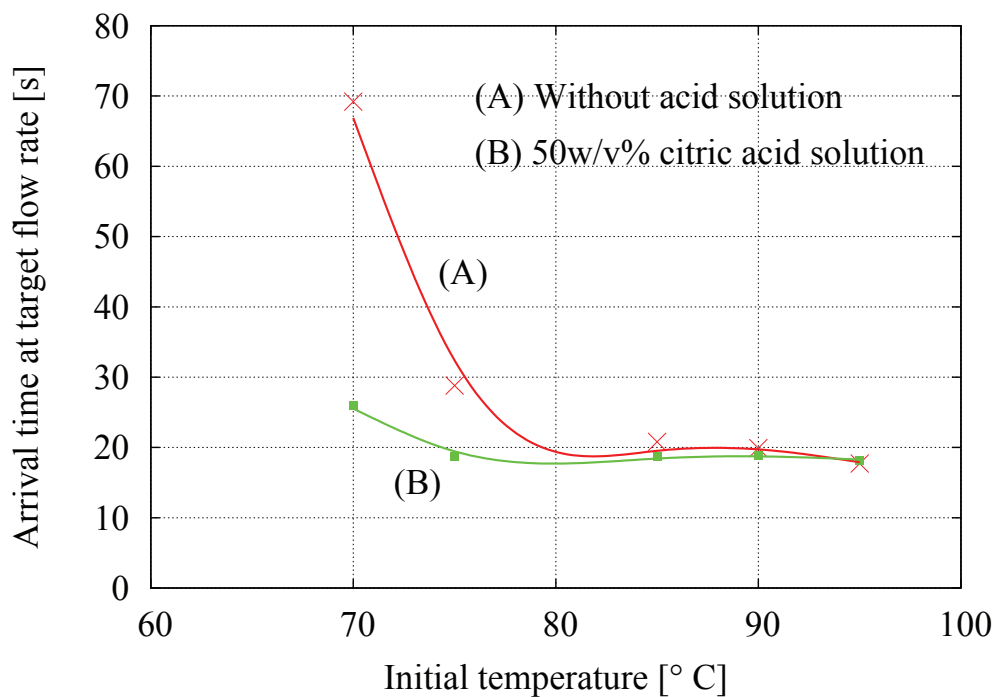


図 A.12: 各温度における目標水素生成速度に到達する時間 [39]

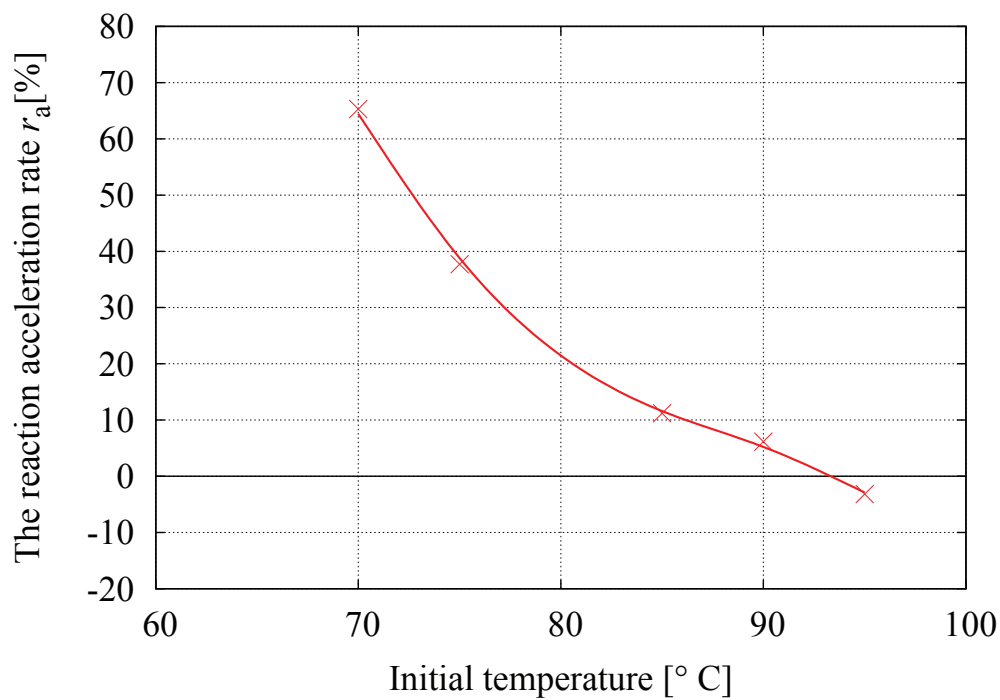


図 A.13: 各温度におけるコールドスタート法による反応促進率の推移 [39]

A.3.2 コールドスタート法の適切な使用温度範囲の決定

前項では、水素リアクタの反応場の温度が上昇するにつれ、高温域におけるコールドスタート法の反応促進率は小さくなることを示した。この結果を踏まえ、コールドスタート法の適切な使用温度範囲について検討する。

コールドスタート法を備えたシステムにおいては、粉体の NaBH_4 とは別にクエン酸を積載・補充する必要があるが、大量にクエン酸を積載することは STEPS の体積水素密度の低下に繋がる。また、クエン酸溶液自体のコストが必要になる。以上のことから、コールドスタート法におけるクエン酸の使用量はできるだけ少なくするべきであり、その使用範囲の検討は必須である。そこで本節では、コールドスタート法の適切な使用温度範囲を決定するため、水素リアクタを用いた昇温実験を行った。

表 A.4 に実験における条件を示す。表 A.4 に示すように、クエン酸溶液を使用した場合と使用していない場合で、同量の NaBH_4 溶液をリアクタに供給し、反応場温度の温度上昇の比較を行った。水素リアクタの初期温度ヒータによりを $50\text{ }^\circ\text{C}$ に調整し、各条件の下 16.7 wt% の NaBH_4 溶液を水素リアクタに 99.1 g/min で定量的に供給し、反応場温度が $75\text{ }^\circ\text{C}$ に到達するまで、 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 刻みで到達時間を記録した。そのときの温度変化を表 A.4 に示す 2 つの条件について測定した。また表 A.3 の条件 (B) において、酸性促進剤として 50 w/v% クエン酸溶液を 61.9 g/min で、提案水素リアクタの反応場温度が $75\text{ }^\circ\text{C}$ になるまで投入した。なお両条件下にて、触媒としては直径 0.55 mm の Raney Ni を 250 g 使用している。

図 A.14~A.16, 表 A.5 に実験結果を示す。図 A.14~図 A.16, 表 A.5 に示すように、コールドスタートを適用した場合は、未適用時と比較して $60\text{ }^\circ\text{C}$, $65\text{ }^\circ\text{C}$, $70\text{ }^\circ\text{C}$ への到達時間が早いことが分かる。しかし、コールドスタート法適用時の温度上昇の傾きは $70\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から緩やかとなり、 $75\text{ }^\circ\text{C}$ への到達時間はコールドスタート法を適用していない場合のほうが早いことが分かる。これは、クエン酸溶液が室温程度 ($24.5\text{ }^\circ\text{C}$) であり、水素リアクタに供給する反応場温度の上昇を阻害していたことに起因すると考えられる。以上の実験結果から、コールドスタート法による反応場温度の上昇が緩やかになる $70\text{ }^\circ\text{C}$ までを、コールドスタート法の適用範囲にするのが妥当であると考えられる。

A.3. 高温域における酸性促進剤の反応促進率の検証および適切な使用温度範囲の決定

表 A.4: 使用温度範囲の検討における実験条件

(1)	クエン酸溶液を未使用
(2)	50 w/v% クエン酸溶液を使用

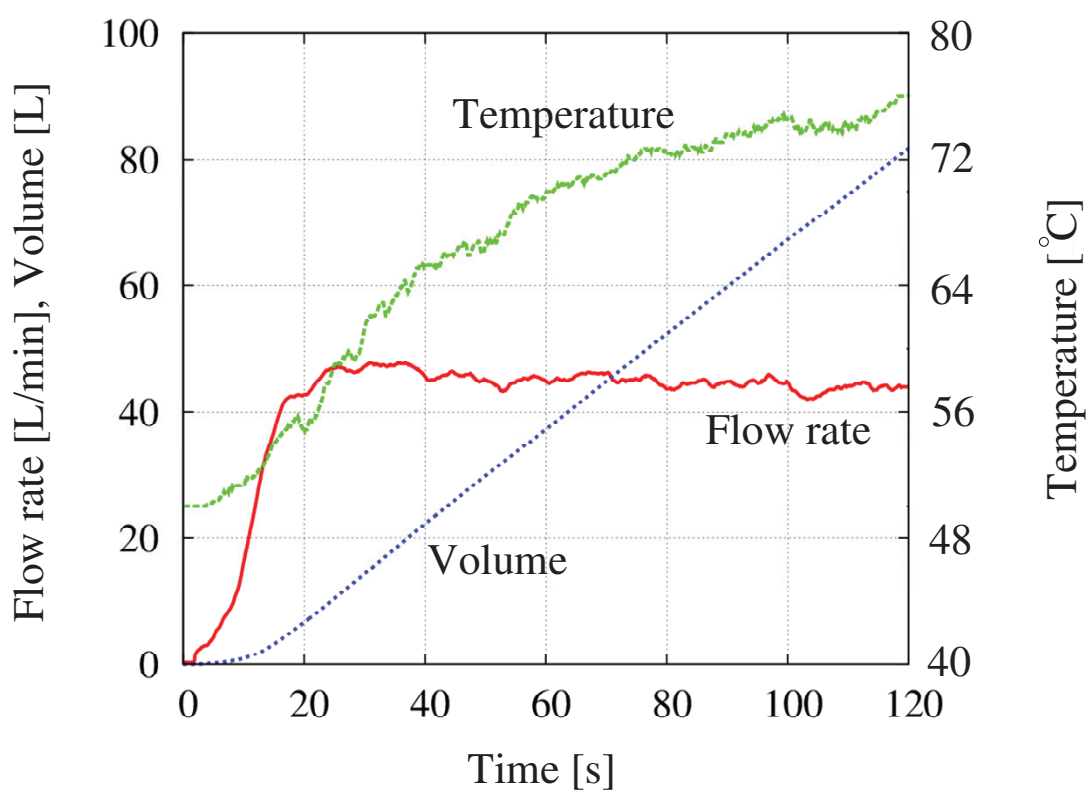


図 A.14: コールドスタート法未適用時の水素流量と水素生成, 供給水素圧力 (条件 (A)) [39]

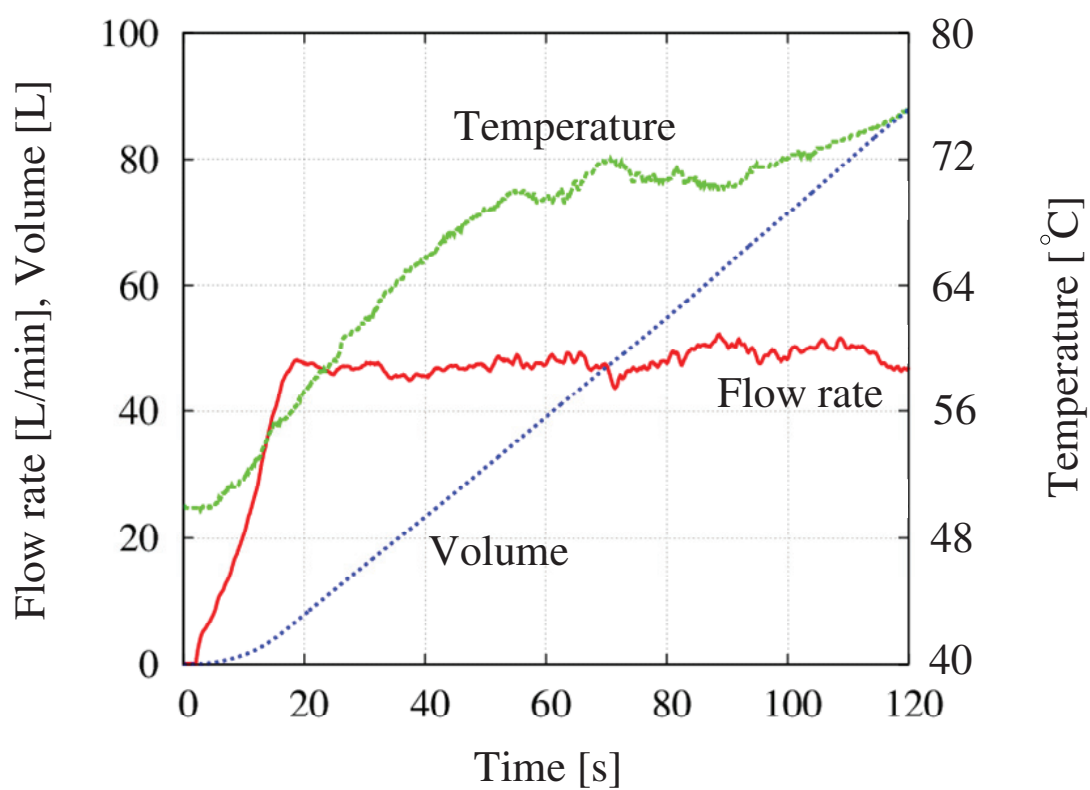


図 A.15: コールドスタート法適用時の水素流量と水素生成, 供給水素圧力 (条件(B)) [39]

A.3. 高温域における酸性促進剤の反応促進率の検証および適切な使用温度範囲の決定

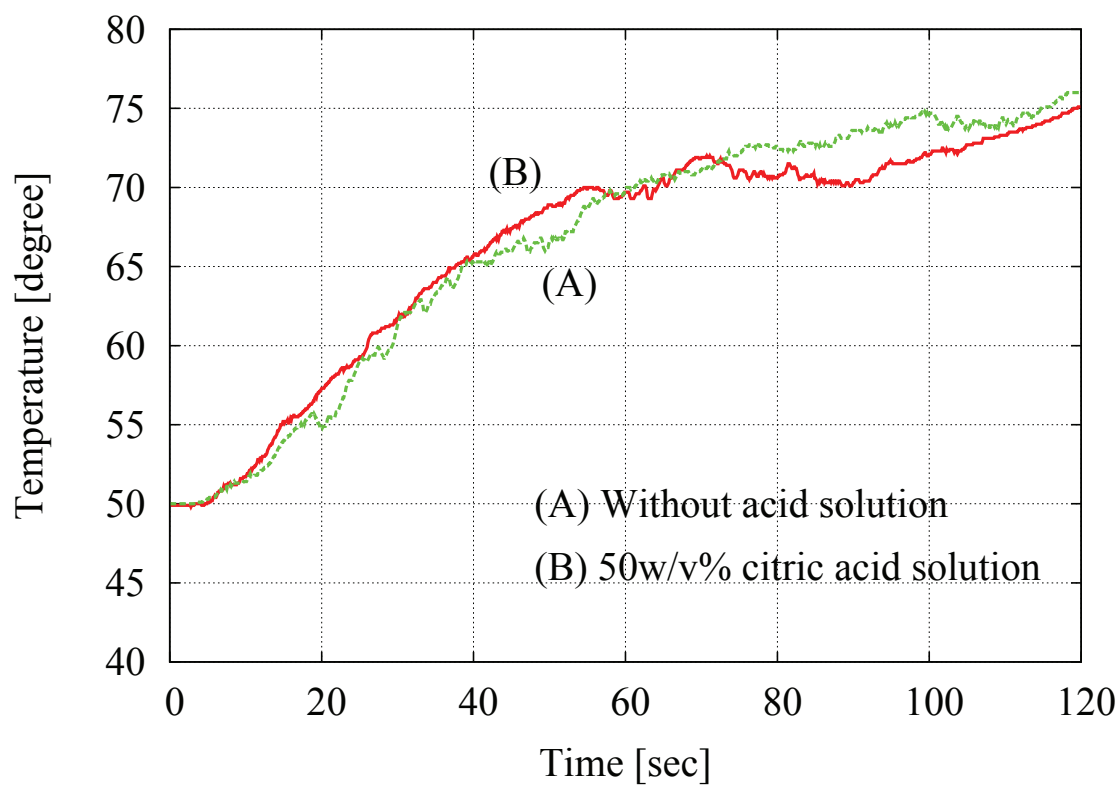


図 A.16: 水素リアクタの反応場温度の時間推移 [39]

表 A.5: コールドスタート法の適用時と未適用時における各温度に到達した時間 [39]

	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C
コールドスタート法 未適用 (条件 A)	29.3 s	38.5 s	60.1 s	114.7 s
コールドスタート法 適用 (条件 B)	26.1 s	37.6 s	54.5 s	119.0 s

A.3.3 付録 A のまとめ

付録 A では、酸性促進剤としてクエン酸をシステム起動直後に用いることで、即座に高速に水素を生成可能なコールドスタート法について有効性を検証した。A.1 に低温域における酸性促進剤の使用により水素生成速度が加速される理由、A.2 にコールドスタート法によってシステム始動開始時間を短縮でき電力消費も抑制可能なことを実証した結果、A.3 に高温域におけるコールドスタート法の有効性の有無及びその傾向を考慮し、その適切な使用温度範囲検証する実験結果について示した。

その結果、以下の知見が得られた。

1. コールドスタート法を用いて反応場温度が低温の場合から STEPS による連続水素生成実験を行い、クエン酸供給直後から水素を安定的に生成することができ、クエン酸溶液供給後も反応効率の良い高温で連続的に水素生成が可能であることを示した。
2. コールドスタート法を用いて 100 W の FC を発電させる実験を行った結果、FC の発電開始までの時間を従来加熱法の 1/3 に抑制可能であることを示した。さらに、従来加熱法と比較して電力消費を約 10.2 Wh 節約することができた。また、コールドスタート法を用いても FC による発電は十分に可能であることを示した。
3. コールドスタート法の適切な使用温度範囲について検証するため、その適用による反応場温度の温度上昇を測定し、未適用時と比較することで示した。50 °C から水素リアクタ内の温度上昇を測定した実験において、コールドスタートを適用した場合、未適用時と比較して 60 °C, 65 °C, 70 °C に到達する時間が早いことを示した。一方、コールドスタート適用時の温度上昇の傾きは 70 °C 付近から緩やかになり、75 °C に到達する時間はコールドスタート法を適用しない場合のほう早かった。この結果より、コールドスタート適用時における反応場温度の上昇が比較的緩やかになる 70 °C を、クエン酸溶液の供給を止める上限温度とするのが妥当であると結論づけた。

付録B 反応場の温度変化に依存する可変ゲインを用いた水素圧制御法の提案

付録Bでは、反応場の温度変化に依存する可変ゲインを用いたフィードバック制御法の提案する。STEPSによる水素生成時の反応場の温度は、外気温や負荷の影響により常に変動する。水素生成速度は反応場の温度に大きく依存し、固定ゲインでは制御性や安定性が悪化する場合がある。そこで、次に反応場温度の変化に依存した水素圧制御法の提案をする。反応場温度に依存する可変ゲインを設定することで、温度毎に水素圧力制御特性を改善できることが期待できる。構築したシミュレーションモデルによって上記制御法のゲイン設計を行い、実験により提案制御法の有効性を示す [45]。

B.1 温度依存の可変ゲインを用いた提案水素圧制御法

STEPSによる水素生成において、反応場の温度はSTEPSのスタートアップ時や外気温、反応状況によって時々刻々と変動する。アレニウスの式により、一般的には反応温度が10度上昇すると反応速度はおおよそ2倍になると言われる [58]。本研究で提案する水素生成反応においても、反応温度が10°C上昇すると反応速度は1.7倍であることを実験により示した [36]。前章では、最適な水素圧力制御法を検討するための、高精度なモデル構築を第2章にて行い、その妥当性を実験により示した。しかし、制御器のゲインを固定してしまうと、水素生成速度が温度によって異なるので、制御性や安定性が悪化する場合があることも確認した。この問題に対し、温度毎に適切にゲインを定めることが制御性や安定性の向上につながると考えられる。具体的には、温度情報を常にフィードバックし、温度毎の最適なゲインを連続的に用いて供給水素圧力を制御することで、制御性と安定性を向上させることができると考えられる。本稿では、温度に応じてゲインを可変することで、供給水素圧力の制御性を向上させることができるかどうかの検討を行った [45]。

B.1.1 温度依存の可変ゲインを用いた提案水素圧制御法のゲイン設計法

温度に依存した PI 制御器のゲインのチューニングは, MATLAB Simulink (2015a) を使用して導出した。表 B.1 に, 構築したモデルを使用して導出した温度毎の各種ゲインとゲイン余裕, 位相余裕を示す [45]。本制御は前述のように指令圧力に制御する定値制御であり, 経験的に, ゲイン余裕 G_m は 3~10 dB, 位相余裕 P_m は 20° 以上とするのが適当とされている。本研究で扱う制御対象では, FC の負荷変動や FC のパージなど, 外乱が特に強いため, 本提案法ではゲインが低いと指令値に追従できない恐れがある。したがって, ゲインチューニングの方針として, 表 B.1 に示すようにゲイン余裕を 6 dB に維持するようにした。また, 図 B.1 に導出した温度に依存したゲインをグラフにプロットしたものを示す。図 B.1 に示すように, 温度が高くなればなるほど, 比例ゲイン K_p は小さくなる傾向になっていることが分かる。

表 B.1: 反応場の温度に依存した可変ゲインの設定 [45]

Temperature of the reaction field [°C]	Proportional gain K_p	Integral gain K_i	Gain margin [dB]	Phase margin [°]
60	18.85	0.08151	6	6.01
65	18.23	0.09315	6	7.48
70	17.40	0.1033	6	9.38
75	16.36	0.1108	6	11.6
80	15.11	0.1140	6	14.3
85	13.64	0.1108	6	17.9
90	11.91	0.09877	6	21.6
95	9.978	0.07682	6	24.8
100	7.843	0.04169	6	20.7

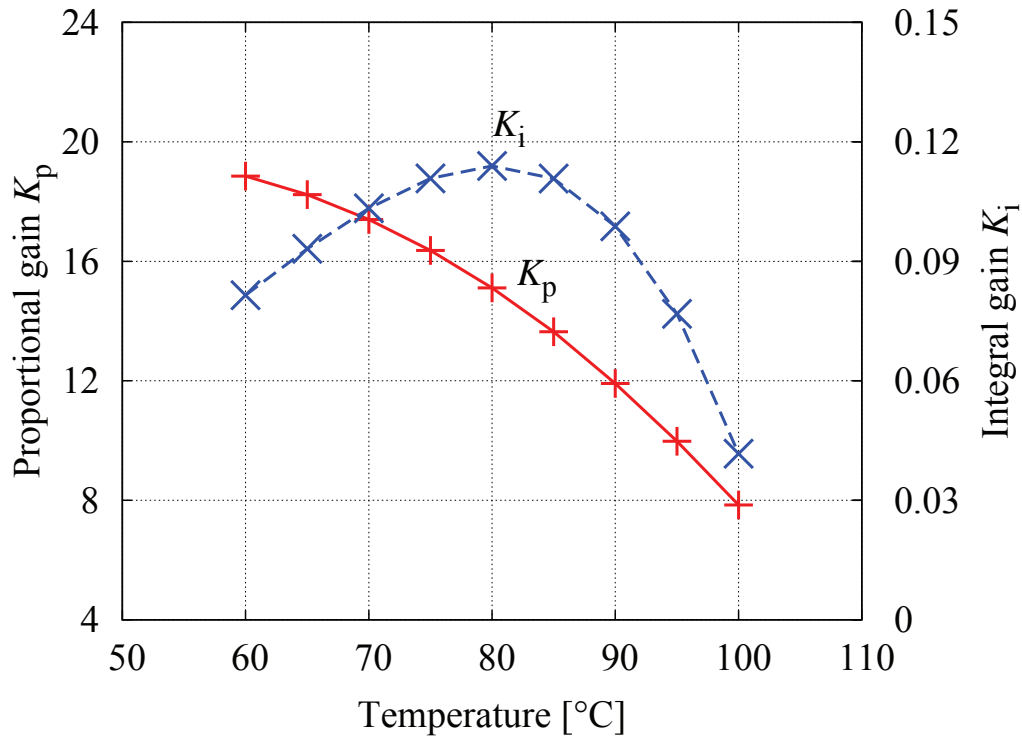


図 B.1: 反応場の温度に依存した可変ゲインの傾向 [45]

B.1.2 シミュレーションによる温度に依存するゲインを用いた水素圧制御法の有効性検討

本節では、前節に示した温度に依存するゲインを用いた水素圧制御法の有効性を、シミュレーションにより検証した。前節で導いた各温度に最適化された 95°C と 75°C の 2 種類のゲインを用い、各温度でステップ負荷に対する供給水素圧力特性を比較した。具体的には、表 B.2 に示す 4 つの条件において検証を行った。ステップ負荷は、FC の出力電力を 500 W (軽負荷) と 3000 W (重負荷) に切り替えるパターンを想定した。実験 (I) においては、FC の出力電力が 0~100 s は 500 W、100~280 s は 3000 W、280~380 s は 500 W となるように負荷を変化させ、圧力制御特性を比較した。実験 (II) では、水素生成反応が発熱反応であることから、反応場がすぐに 75°C から乖離してしまうことを想定して短時間の検証とし、0~30 s は FC の電力が 500 W、30~150 s は 3000 W となるように負荷を変化させ、圧力制御特性を比較した。なお、シミュレーションに用いる反応場温度は常に一定とした。また、シミュレーション結果の導出には、MATLAB Simulink (ver. 2016a) を使用した。

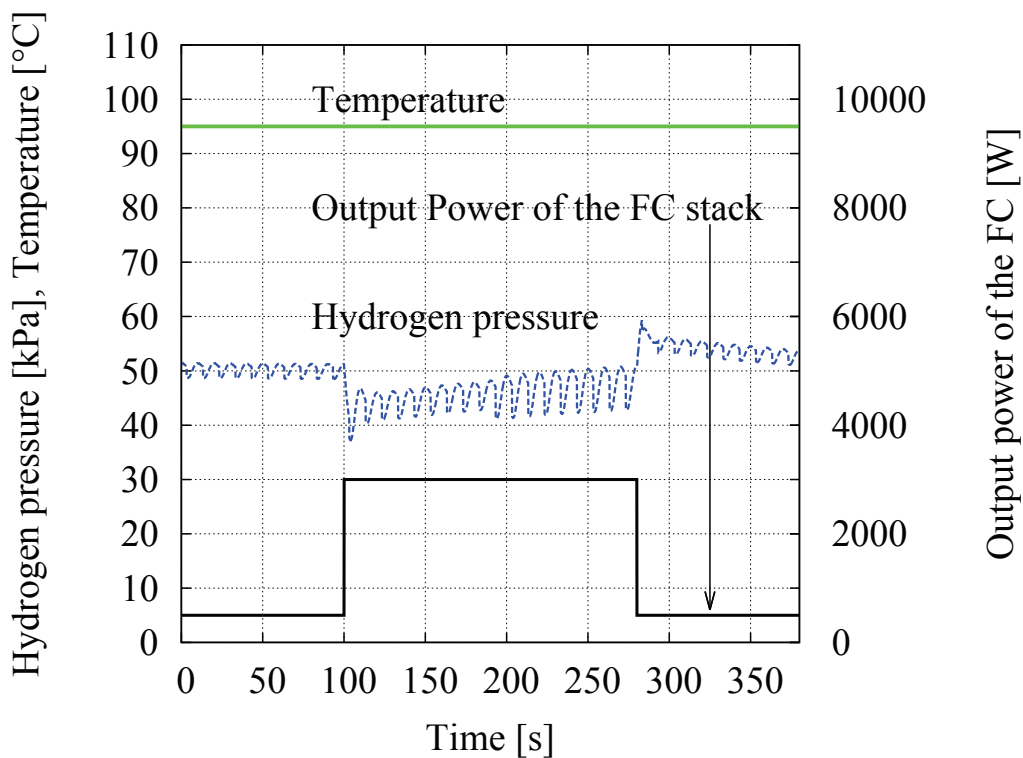
図 B.2~B.3 にシミュレーション結果を示す。最初に、反応場の温度が 95°C の場合である実験 (I) について考察を行う。図 B.2(b) に示すのは、75°C で最適化されたゲインを用いた場合 (条件 B) である。図 B.2(b) に示すように、500 W から 3000 W に負荷をステップ変化させたときに供給水素圧力は 37 kPa 程度まで低下してしまい、その後も FC のパージの影響を受けながら定常的に平均で 18 kPa (Peak to Peak) の振幅の振動が生じてしまっている。さらに、3000 W から 500 W にステップ変化させた時は 70 kPa 近くまで定格圧力範囲を大きく超えてしまっている。これらの結果は、温度に対してゲインが高すぎたために定常的な振動が大きくなった結果であると考えられ、適切なゲインが用いられていないことがわかる。一方、図 B.2(a) に示すのは、95°C で最適化されたゲインを用いた場合 (条件 A) である。図 B.2(a) に示すように、75°C で最適化されたゲインを使った場合と比較し、軽負荷から重負荷への切替時の圧力低下が抑制できていることがわかる。また、その後も振幅はパージの影響を受けながら平均で 8 kPa 程度の振幅の振動で安定しており、条件 b の場合と比較して振幅が半分程度になっていることが分かる。さらに、重負荷から軽負荷への切替時も供給水素圧力のオーバーシュートは抑制されている。これらの結果より、反応場温度の環境が 95°C 程度の場合には、95°C に適したゲイン値を用いるのが良いといえる。

次に、反応場の温度が 75°C の場合である実験 (II) について考察を行う。図 B.3(a) に示すのは、95°C で最適化されたゲインを用いた場合 (条件 C) である。図 B.3(a) に示すように、軽負荷から重負荷へステップ変化させた後の供給水素圧力は 35 kPa 程度まで低下しており、その後

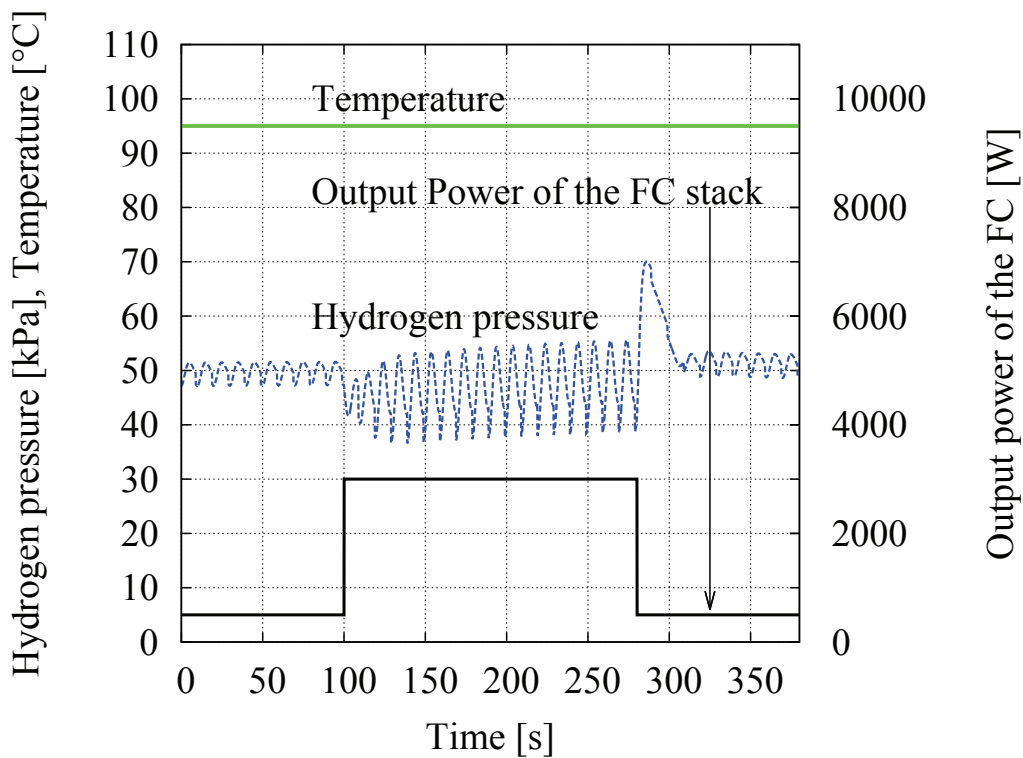
B.1. 温度依存の可変ゲインを用いた提案水素圧制御法

も FC のパージの影響を受けながら、指令圧力である 50 kPa に回復するのが遅れていることが分かる。これらの結果は、温度に対してゲインが低すぎたために起こった結果であると考えられ、ゲインが適切ではないことがわかる。一方、図 B.3(b) に示すのは、75°C で最適化されたゲインを用いた場合 (条件 D) である。図 B.3(b) に示すように、電力をステップ変化させた後の供給水素圧力低下は 40 kPa 程度に抑制できており、その後すぐに安定して 50 kPa に収束している。これらの結果より、反応場温度の環境が 75°C 程度の場合には、75°C に適したゲイン値を用いるのが良いといえる。

以上の結果から、温度に依存する可変ゲインを用いた水素圧制御法を適用することで、供給水素圧力の変動を適切に抑制できることをシミュレーションにより確認した。この結果を踏まえ、次節で本提案制御法の有効性を実験により検証する。

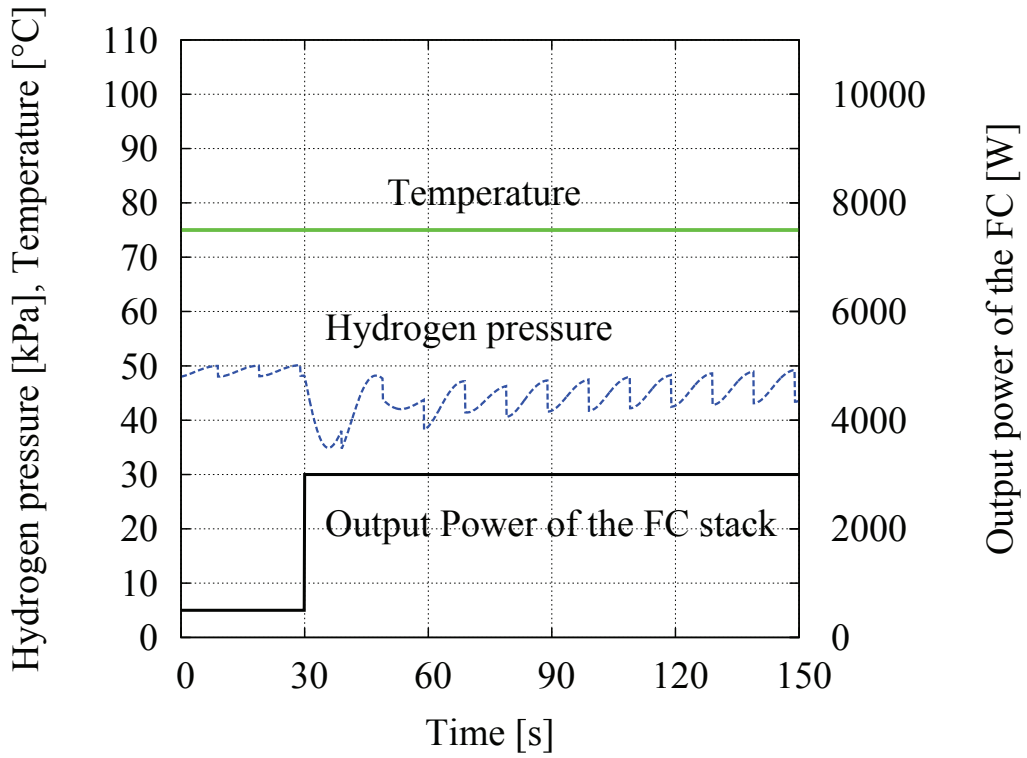


(a) 条件 (A)

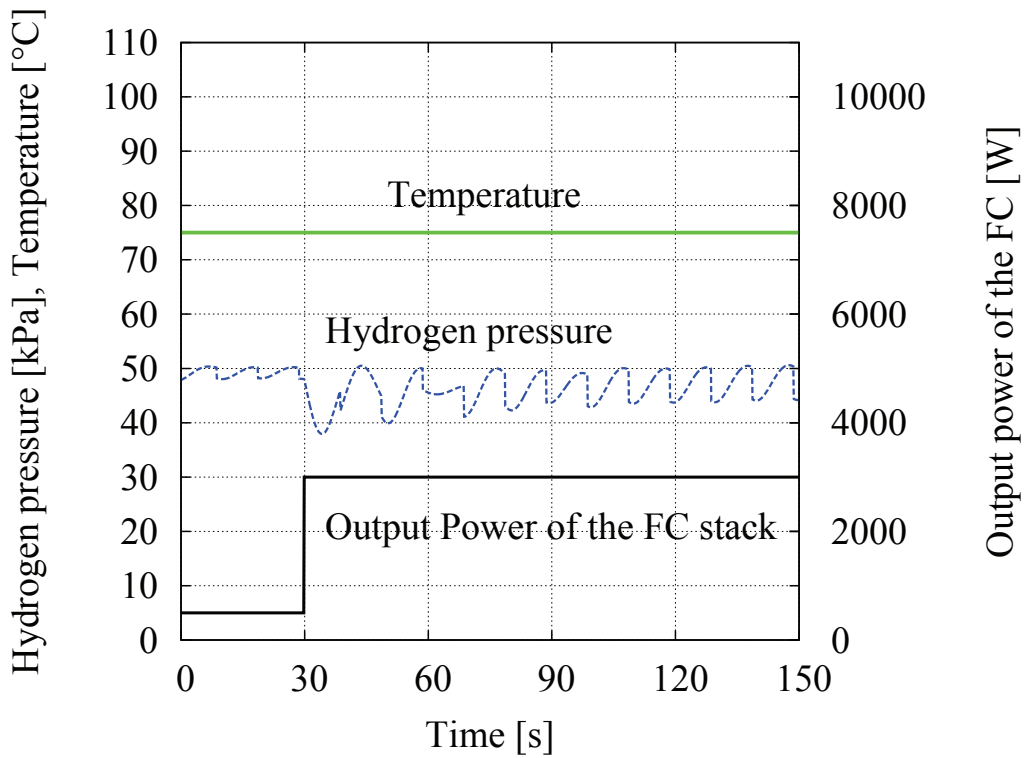


(b) 条件 (B)

図 B.2: 95°C のゲイン適用時の水素圧力, FC の出力電力, 反応場温度の特性 @シミュレーション (I)



(a) 条件 (C)



(b) 条件 (D)

図 B.3: 75°C のゲイン適用時の水素圧力, FC の出力電力, 反応場温度の特性 @シミュレーション (II)

表 B.2: 反応場温度に依存した可変ゲインの有効性検証のためのシミュレーション条件

	Conditions			
	(I)		(II)	
	A	B	C	D
Temperature	95°C	95°C	75°C	75°C
Condition of gain deriving	95°C	75°C	95°C	75°C

B.1.3 実験による温度に依存するゲインを用いた水素圧制御法の有効性検討

前節において、シミュレーションにより温度に依存する可変ゲインを用いた水素圧制御法の有効性を確認した [45]。本節では、前節のシミュレーションによる有効性を受け、実験においても有効性を示す。本節における実験の反応場の温度と制御機に用いるゲインの条件を表 B.3 に示す。表 B.3 に示すように、本節の実験においても各温度に最適化された 95°C と 75°C の 2 種類のゲインを用い、各温度でステップ負荷に対する供給水素圧力特性を比較した。実験 (I) では、FC の出力電力が 0~100 s は 500 W, 100~280 s は 3000 W, 280~380 s は 500 W となるように負荷を変化させ、圧力制御特性を比較した。実験 (II) では、水素生成反応が発熱反応により、反応場がすぐに 75°C から乖離してしまうため短時間の検証とし、0~30 s は FC の電力が 500 W, 30~150 s は 3000 W となるように負荷を変化させ、圧力制御特性を比較した。さらに、STEPS の代わりに高圧水素タンクからレギュレータを介して水素を供給して行った実験 (III) 併せて実施し、相対的に提案制御法の効果を確認する。実験回路図を図 B.4 に示す。4 つの抵抗と IGBT が接続されており、IGBT のスイッチを ON/OFF することで FC の発電量を 500 W(軽負荷) と 3000 W(重負荷) に切り替え実験を行った。水素圧力を測定する水素圧力計は、KEYENCE 製の AP-33 を使用した。FC の各部電流・電圧の測定には、横河メータ&インスツルメンツ株式会社製プレジジョンパワーアナライザ (*WT1800 High Performance Power Analyzer*) を用い、測定データのサンプリング周期は測定装置の限界値である 0.05 秒に設定した。反応場温度の測定には、Tool House 製の K 熱電対 (*TCS-48150-K*) を使用した。

図 B.5~B.6 に実験結果を示す。最初に、反応場の温度が 95°C の場合である実験 (I) について考察を行う。図 B.5(b) に示すのは、75°C で最適化されたゲインを用いた場合 (条件 B) である。図 B.5(b) に示すように、500 W から 3000 W に負荷をステップ変化させたときに供給水素圧力は 33 kPa 程度まで低下してしまい、その後も FC のパージの影響を受けながら定常的に平均で 20 kPa(Peak to Peak) の振幅の振動が生じてしまっている。さらに、3000 W から 500 W にステップ変化させた時は 80 kPa 近くまで定格圧力範囲を大きく超えてしまっている。これらの結果は、温度に対してゲインが高すぎたために起こった結果であると考えられ、適切なゲインが用いられていないことがわかる。一方、図 B.5(a) に示すのは、95°C で最適化されたゲインを用いた場合 (条件 A) である。図 B.5(a) に示すように、75°C で最適化されたゲインを使った場合と比較し、軽負荷から重負荷への切替時の圧力低下が抑制できていることがわかる。また、その後も振幅はパージの影響を受けながら平均で 10 kPa 程度の振幅の振動で安定しており、条件 a の場合と比較して振幅が半分になっていることが分かる。さらに、重負荷から軽負荷への切替時も供給水素圧力のオーバーシュートは抑制されている。これらの結果より、反応

場温度の環境が 95°C 程度の場合には、95°C に適したゲイン値を用いるのが良いといえる。

次に、反応場の温度が 75°C の場合である実験 (II) について考察を行う。実験結果を図 B.6, B.6 に示す。図 B.6(a) に示すのは、95°C で最適化されたゲインを用いた場合 (条件 C) である。図 B.6(a) に示すように、軽負荷から重負荷へステップ変化させた後の供給水素圧力は 35 kPa 程度まで低下しており、その後も FC のパージの影響を受けながら、指令圧力である 50 kPa に回復するのが遅れていることが分かる。これらの結果は、温度に対してゲインが低すぎたために起こった結果であると考えられ、ゲインが適切ではないことがわかる。一方、図 B.6(b) に示すのは、75°C で最適化されたゲインを用いた場合 (条件 D) である。図 B.6(b) に示すように、電力をステップ変化させた後の供給水素圧力低下は 40 kPa 程度に抑制できており、その後すぐに安定して 50 kPa に収束している。これらの結果より、反応場温度の環境が 75°C 程度の場合には、75°C に適したゲイン値を用いるのが良いといえる。

最後に、STEPS の代わりに高圧水素タンクからレギュレータを介して水素を供給して行った実験 (III) について考察を行う。高圧水素タンクは 14.7 MPa のものを使用し、水素を供給するためのレギュレータは CMH-B503-LV を使用している。実験結果を図 B.7 に示す。負荷条件は、実験 (I) と同じ負荷条件で実施した。図 B.7 に示すように、水素タンクを使用時においても、定常的に 10 kPa 強の振幅の振動が生じていることがわかる。この結果と、最適ゲイン設定された図 B.5(a), B.6(b) を比較すると、STEPS を用いた場合の供給水素圧力変動の振幅は、高圧水素タンクを用いた場合と同等かそれ以上になっていることが分かる。以上により、可変ゲインを用いる水素圧制御法を適用することで供給水素圧力の変動を適切に抑制できることを実証した。今後は本稿で得られた結果を活かし、温度変化に伴い最適なゲインに自動で調節する制御器を実装し、STEPS における供給水素圧力の制御性と安定性を向上させていく。

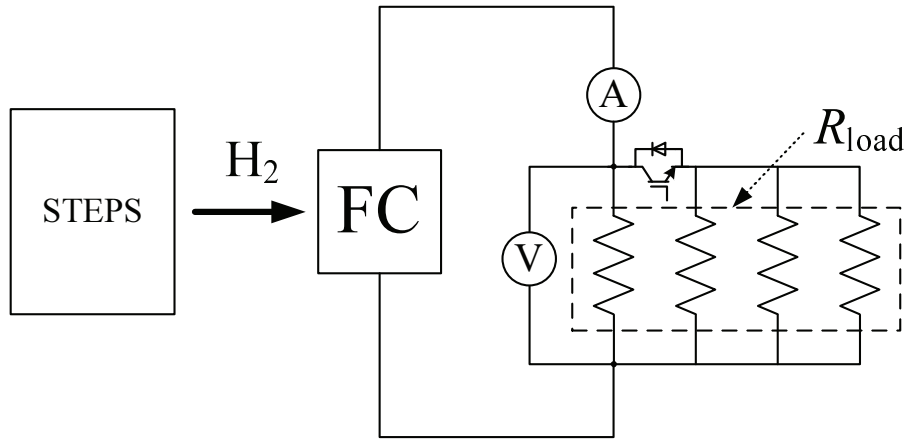
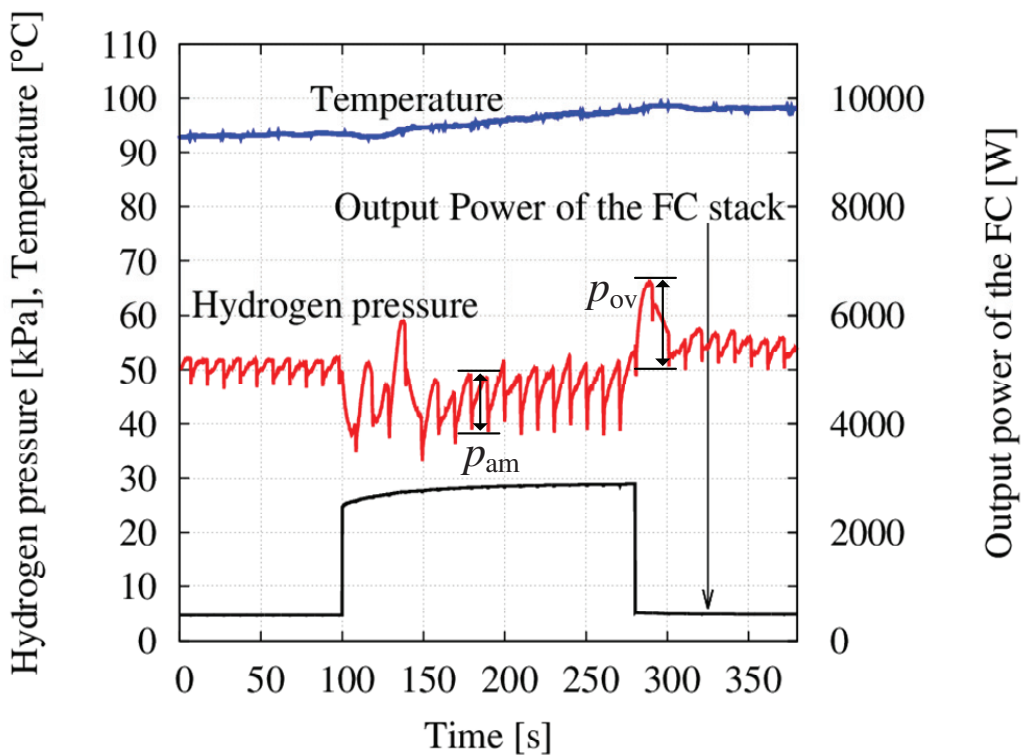


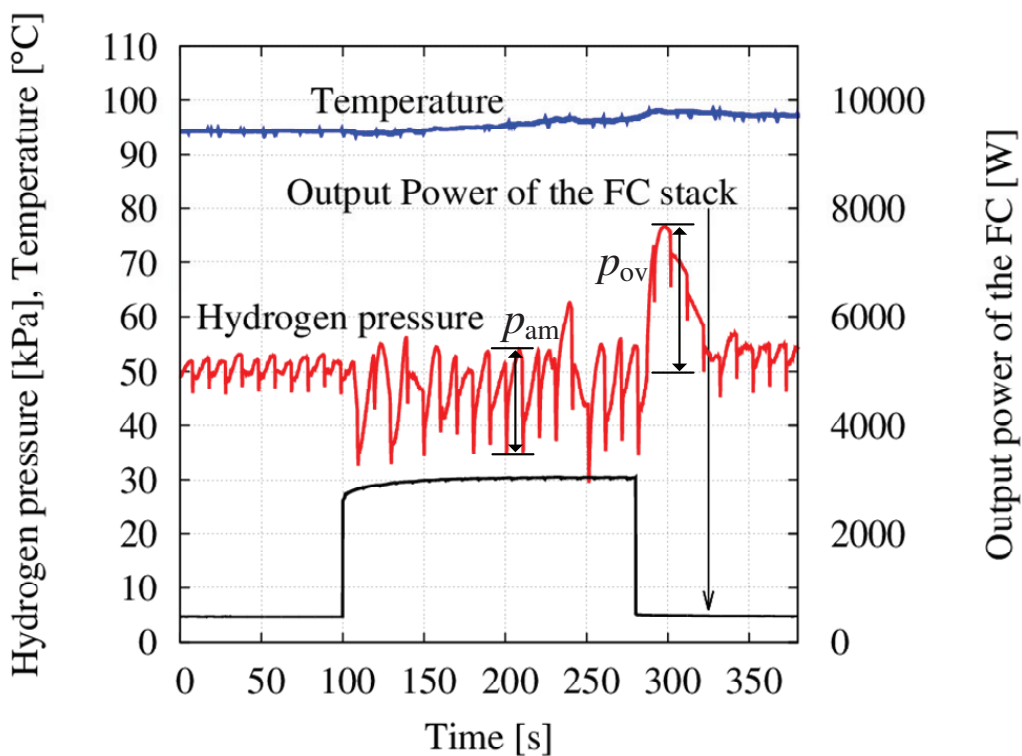
図 B.4: 温度に依存する可変ゲインを用いた水素圧制御法の有効性検証のための実験回路 [45]

表 B.3: 反応場温度に依存した可変ゲインの有効性検証の実験条件 [45]

	Conditions				
	(I)		(II)		(III)
	A	B	C	D	E
Temperature	95°C	95°C	75°C	75°C	High pressure hydrogen tank
Condition of gain deriving	95°C	75°C	95°C	75°C	

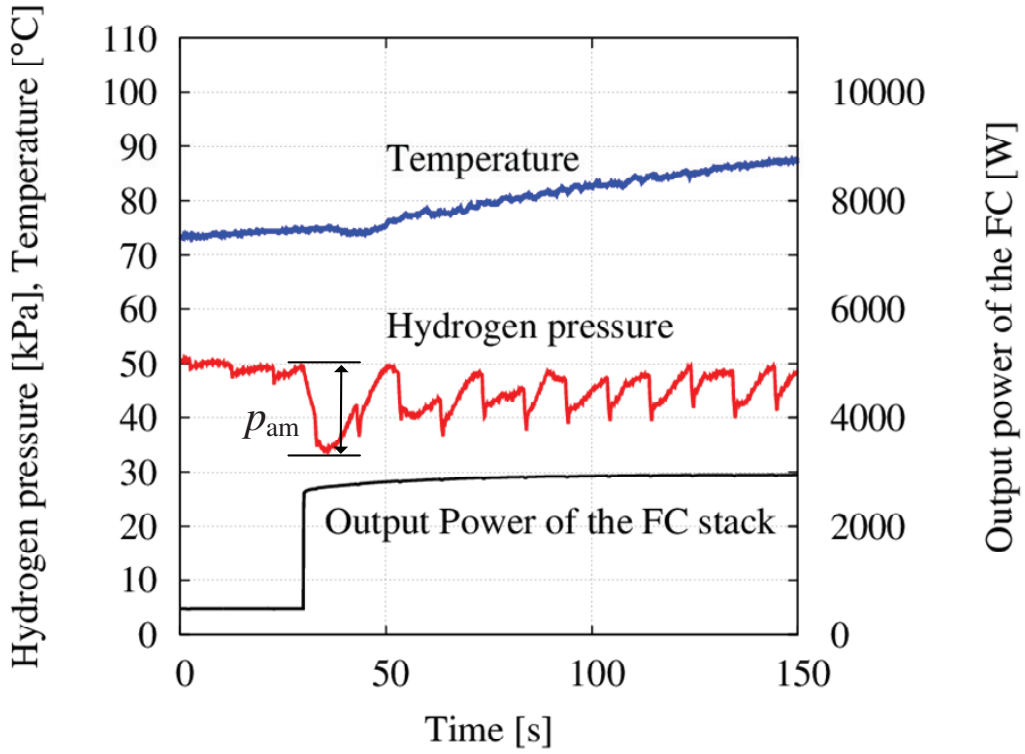


(a) 条件 (A)

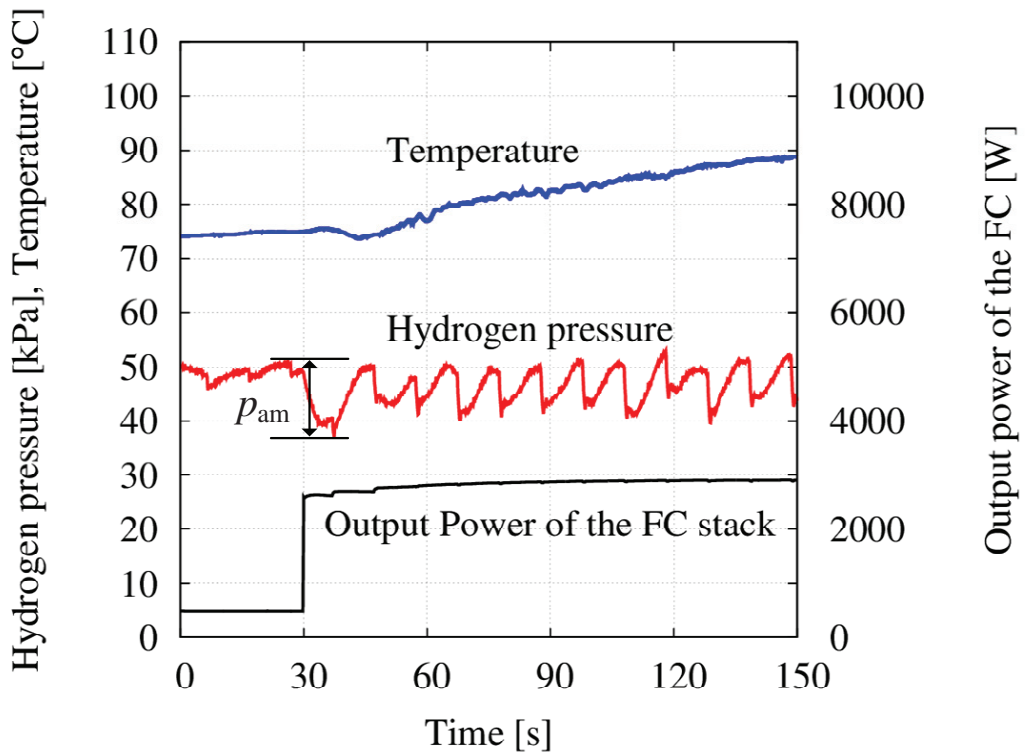


(b) 条件 (B)

図 B.5: 95°C のゲイン適用時の水素圧力, FC の出力電力, 反応場温度の特性 @実験 (I) [45]



(a) 条件 (C)



(b) 条件 (D)

図 B.6: 75°C のゲイン適用時の水素圧力, FC の出力電力, 反応場温度の特性 @実験 (II) [45]

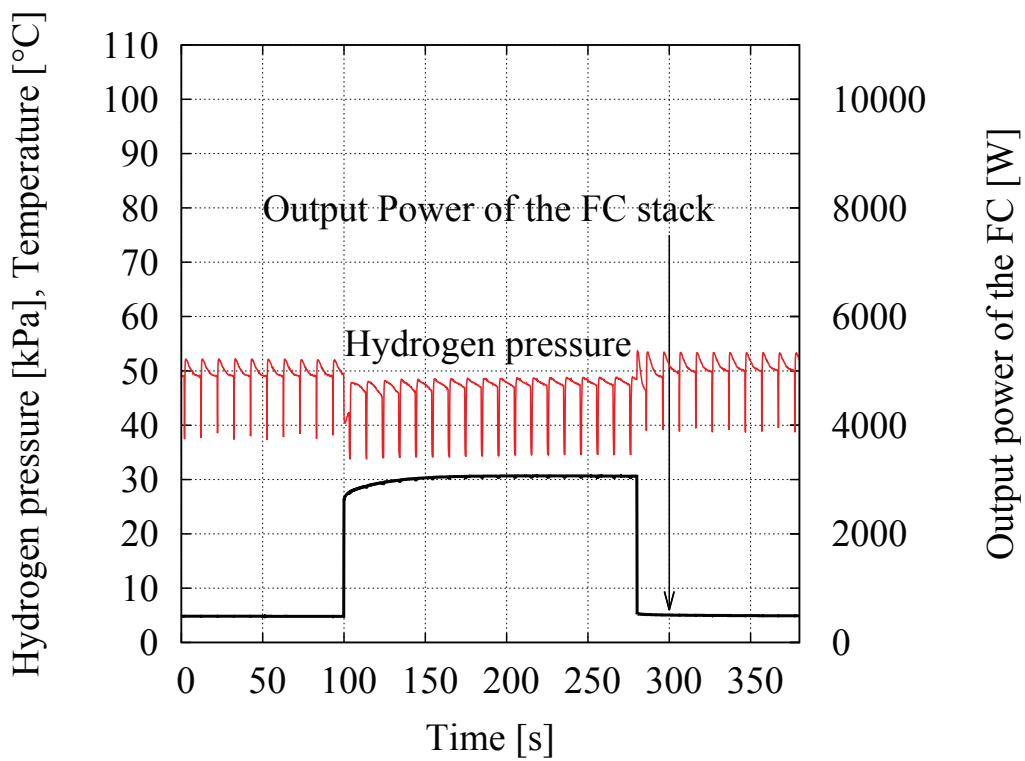


図 B.7: 水素タンクを用いた時の水素圧力, FC の出力電力の特性 (条件 (E)) [45]

B.2 付録 B のまとめ

本章では、反応場の温度に依存する可変ゲインを設定することで、温度毎に水素圧力制御特性を改善する制御法を提案した。その結果、下記の知見が得られた。

1. 第3章で構築した水素圧制御モデルを用いて、各温度ごとの最適ゲインを設定したところ、温度が高くなればなるほど、比例ゲインは小さくなる傾向になることが分かった。
2. 各温度で設定した最適ゲインを各温度環境に実験にて適用したところ、各温度で定めた最適ゲインが最も有効な制御特性を示すことを実験により確認した。
3. 提案制御法を適用した際の供給水素圧力の制御特性は、供給水素圧力の振幅に関して高圧水素タンクと同等であることを示した。

論文目録

主論文を構成する論文

1. NaBH₄ を水素源とする燃料電池システムにおけるパージによる圧力変動の抑制法
内藤友里, 友田圭祐, 福澤泰志, 星伸一
電気学会論文誌 D (産業応用部門誌), Vol. 137, No. 2, 2016, 掲載決定
2. Stabilization Effect on Hydrogen Pressure for Fuel Cell Fueled by Sodium Tetrahydroborate with Multiple Power Converter Control
(複合電力変換回路制御法適用時の水素化ホウ素ナトリウムを水素燃料とする燃料電池システムの水素圧力安定効果)
Keisuke Tomoda, Yuto Aisaka, Taishi Fukuzawa, Nobukazu Hoshi, Noboru Katayama, Atsuhiko Yoshizaki and Keiichi Hirata
IEEE Transactions on Industry Applications, March/April 2017, 掲載決定
3. Hydrolysis Rate Improvement in Hydrogen Generation System Fueled by Powdery Sodium Borohydride for Fuel-Cell Vehicle
(粉体水素化ホウ素ナトリウムを水素燃料とする燃料電池車用水素生成システムの水素生成速度の改善法)
Keisuke Tomoda, Nobukazu Hoshi, Junnosuke Haruna, Meifen Cao, Atsuhiko Yoshizaki, and Keiichi Hirata
IEEE Transactions on Industry Applications, vol. 50, no. 4, pp. 2741–2748, 2014
4. 燃料電池電気自動車の燃料として見た水素化ホウ素ナトリウムの有効性検証
室岡慎一郎, 友田圭祐, 星伸一, 曹梅芬, 吉崎敦浩, 平田敬一
電気学会論文誌 D (産業応用部門誌), Vol. 132, No. 2, pp. 299–300, 2011

参考論文

1. A Hydrogen Pressure Control Scheme Based on Experimentally-Derived Simulation Model for Hydrogen Generation System
(実験より導出した水素生成システムのシミュレーションモデルを用いた水素圧制御法)
Keisuke Tomoda, Taishi Fukuzawa, Nobukazu Hoshi, Noboru Katayama, Atsuhiko Yoshizaki and Keiichi Hirata
ECS Transactions, Volume 71, no. 1, 47–53, 2016
2. Verification of Appropriate Temperature Range of Acid Accelerant in Hydrogen Generation System from NaBH_4
(NaBH_4 を水素燃料とする水素生成システムにおける酸性促進剤の適切な使用温度範囲の検証)
Ryo Funakawa, Taishi Fukuzawa, Keisuke Tomoda, Nobukazu Hoshi, Noboru Katayama, Atsuhiko Yoshizaki and Keiichi Hirata
ECS Transactions, Volume 71, no. 1, pp. 99–105, 2016
3. Consideration on Acid Accelerator Oriented to Reproduction of Sodium Borohydride from By-product
(副生成物からの水素化ホウ素ナトリウムの再生を考慮した酸性促進剤の考察)
Taishi Fukuzawa, Keisuke Tomoda, Ryo Funakawa, Nobukazu Hoshi, Noboru Katayama, Atsuhiko Yoshizaki and Keiichi Hirata
ECS Transactions, Volume 71, no. 1, pp. 123–129, 2016
4. Modeling of Sodium Tetrahydroborate Power System for Fuel Cell Vehicle
(燃料電池自動車用の水素化ホウ素ナトリウムを水素燃料とする燃料電池発電システムのモデリング)
Keisuke Tomoda, Noboru Katayama, Nobukazu Hoshi, Atsuhiko Yoshizaki and Keiichi Hirata
ECS Transactions, Volume 65, no. 1, pp 33–43, 2015

研究業績

査読付き論文

1. 内藤友里, 友田圭祐, 福澤泰志, 星伸一. NaBH₄ を水素源とする燃料電池システムにおけるパージによる圧力変動の抑制法. 電気学会誌 D 部門 (産業応用部門誌), Vol. 137, No. 2, 2016 (掲載決定) .
2. Keisuke Tomoda, Yuto Aisaka, Taishi Fukuzawa, Nobukazu Hoshi, Noboru Katayama, Atsuhio Yoshizaki and Keiichi Hirata. Stabilization Effect on Hydrogen Pressure for Fuel Cell Fueled by Sodium Tetrahydroborate with Multiple Power Converter Control. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2017 (will be published in March/April 2017).
3. Keisuke Tomoda, Nobukazu Hoshi, Junnosuke Haruna, Meifen Cao, Atsuhiro Yoshizaki, and Keiichi Hirata. Hydrolysis rate improvement in hydrogen generation system fueled by powdery sodium borohydride for fuel-cell vehicle. *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 50, no. 4, pp. 2741–2748, 2014.
4. 室岡慎一郎, 友田圭祐, 星伸一, 春名順之介, 曹梅芬, 吉崎敦浩, 平田敬一. 燃料電池電気自動車の燃料として見た水素化ホウ素ナトリウムの有効性検証. 電気学会誌 D 部門 (産業応用部門誌), vol. 132, no. 2, pp. 299–300, 2011.

国際会議プロシーディングス

1. Yuri Naito, Keisuke Tomoda, Taishi Fukuzawa, Nobukazu Hoshi. Suppression Control of Pressure Fluctuation caused by Purge Operation in a Fuel Cell System Fueled by Hydrogen Generated from NaBH₄. *International Future Energy Electronics conference (IFEEEC)*, 2017 (will be published).
2. Keisuke Tomoda, Taishi Fukuzawa, Nobukazu Hoshi, Noboru Katayama, Yoshizaki and Keiichi Hirata. Hydrogen Pressure Control Scheme Based on Experimentally-Derived

- Simulation Model for Hydrogen Generation System. *ECS Transactions*, Vol. 71, No. 1, pp. 47-53, 2016.
3. Ryo Funakawa, Taishi Fukuzawa, Keisuke Tomoda, Nobukazu Hoshi, Noboru Katayama, Atsuhiko Yoshizaki and Keiichi Hirata. Verification of Appropriate Temperature Range of Acid Accelerant in Hydrogen Generation System from NaBH_4 . *ECS Transactions*, Vol. 71, No. 1, pp. 99–105, 2016.
 4. Keisuke Tomoda, Ryo Funakawa, Nobukazu Hoshi, Noboru Katayama, Yoshizaki and Keiichi Hirata. Consideration on Acid Accelerator Oriented to Reproduction of Sodium Borohydride from By-product, Taishi Fukuzawa. *ECS Transactions*, Vol. 71, No. 1, pp. 123–129, 2016.
 5. Keisuke Tomoda, Yuto Aisaka, Taishi Fukuzawa, Nobukazu Hoshi, Noboru Katayama, Atsuhiko Yoshizaki and Keiichi Hirata. Verification of Control Method of Multiple Power Converter to Stabilize Hydrogen Supply from Reactor Fueled by Sodium Tetrahydroborate. *Proceedings of the 2015 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE)* pp. 1327–1332, 2015.
 6. Keisuke Tomoda, Noboru Katayama, Nobukazu Hoshi, Atsuhiko Yoshizaki and Keiichi Hirata. Modeling of Sodium Tetrahydroborate Power System for Fuel Cell Vehicle. *ECS Transactions*, Vol. 65, No. 1, pp. 33–43, 2015.
 7. Sho Nakata, Keisuke Tomoda, Nobukazu Hoshi and Junnosuke Haruna. Experimental Verification of Novel Hydrogen Supply System on a High-Pressure Tankless Fuel Cell Electric Vehicle. *Proceedings of the 2014 IEEE 17th International Conference on Electrical Machines and Systems (ICEMS)*, pp. 2082–2087, 2014.
 8. Keisuke Tomoda, Hideyuki Hoshi, Ryo Funakawa, Sho Nakata, Nobukazu Hoshi, Junnosuke Haruna, Atsuhiko Yoshizaki and Keiichi Hirata. A Fuel Cell Hybrid Electric Vehicle Fueled by Powdery Sodium Tetrahydroborate. *Proceedings of the 2014 International Electric Vehicle Technology Conference (EVTec)*, USB (20144042), 2014.
 9. Ryo Funakawa, Keisuke Tomoda, Nobukazu Hoshi, Junnosuke Haruna, Atsuhiko Yoshizaki and Keiichi Hirata. Consideration on Improvement of Hydrogen Generation Ratio from

Sodium Borohydride by Dilute Hydrochloric Acid. *Proceedings of the 2014 International Electric Vehicle Technology Conference (EVTeC)*, USB (20144090), 2014.

10. Keisuke Tomoda, Ryo Funakawa, Nobukazu Hoshi, Junnosuke Haruna, Atsuhiro Yoshizaki and Keiichi Hirata. Hydrogen Pressure Control Scheme of Hydrogen Generation System Using Sodium Borohydride for Fuel Cell Vehicle. *Proceedings of the 2013 IEEE International Conference on Connected Vehicles (ICCVE)*, pp. 810–811, 2013.
11. Keisuke Tomoda, Nobukazu Hoshi, Junnosuke Haruna, Meifen Cao, Atsuhiro Yoshizaki and Keiichi Hirata. Accelerating Velocity of Hydrogen Generation from Sodium Borohydride by Citric Acid Catalyst. *Proceedings of the 2012 IEEE International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA)*, pp. 1–6, 2012.
12. Shinichiro Murooka, Keisuke Tomoda, Nobukazu Hoshi, Junnosuke Haruna, Meifen Cao, Atsuhiro Yoshizaki and Keiichi Hirata. Consideration on Fundamental Characteristic of Hydrogen Generation System Fueled by NaBH_4 for Fuel Cell Hybrid Electric Vehicle. *Proceedings of the 2012 IEEE International Electric Vehicle Conference (IEVC)*, pp. 1–6, 2012.

査読なし論文

1. 友田圭祐, 福澤泰志, 星伸一, 片山昇, 内田晃介. NaBH_4 を水素源とする水素供給システムの反応場の温度変化を考慮した水素圧制御法. 平成 27 年電気学会自動車研究会, VT15039, pp. 29–34, 2015.
2. 友田圭祐, 星伸一, 春名順之介, 曹梅芬, 吉崎敦浩, 平田敬一. 水素化ホウ素ナトリウムを用いた燃料電池車用水素供給システムの水素圧制御法. 平成 25 年電気学会自動車研究会, VT13002, pp. 7–12, 2013.

国内学会などの口頭発表

1. 内藤友里, 友田圭祐, 福澤大志, 星伸一. NaBH_4 を水素源とする燃料電池システムにおけるページによる圧力変動の抑制法. 平成 28 年電気学会産業応用部門大会ヤングポスターコンペティション, Y-142, pp. 142, 2016 年 9 月 1 日, 群馬県前橋市.

2. Keisuke Tomoda, Taishi Fukuzawa, Nobukazu Hoshi, Noboru Katayama, Yoshizaki and Keiichi Hirata. A Hydrogen Pressure Control Scheme Based on Experimentally-Derived Simulation Model for Hydrogen Generation System. Fuel Cell Seminar & Energy Exposition (FCS2015), 2015 年 11 月 18 日, Los Angeles, USA.
3. Ryo Funakawa, Taishi Fukuzawa, Keisuke Tomoda, Nobukazu Hoshi, Noboru Katayama, Atsuhiko Yoshizaki and Keiichi Hirata. Verification of Appropriate Temperature Range of Acid Accelerant in Hydrogen Generation System from NaBH_4 . *Fuel Cell Seminar & Energy Exposition (FCS)*, 2015 年 11 月 18 日, Los Angeles, USA.
4. Taishi Fukuzawa, Keisuke Tomoda, Ryo Funakawa, Nobukazu Hoshi, Noboru Katayama, Yoshizaki, Keiichi Hirata. Consideration on Acid Accelerator Oriented to Reproduction of Sodium Borohydride from By-product. *Fuel Cell Seminar & Energy Exposition (FCS)*, 2015 年 11 月 18 日, Los Angeles, USA.
5. 友田圭祐, 福澤泰志, 星伸一, 片山昇, 内田晃介, 吉崎敦浩, 平田敬一. 水素化ホウ素ナトリウムを用いたオンサイト水素供給システムのモデル構築. 平成 27 年電気学会産業応用部門大会, 4-7, pp. 135-138, 2015 年 9 月 3 日, 大分県大分市.
6. 福澤泰志, 友田圭祐, 星伸一. 粉体水素化ホウ素ナトリウムを燃料とする水素生成器の始動時間短縮の検討. 平成 27 年電気学会産業応用部門大会ヤングポスターコンペティション, Y-131, pp. 131, 2015 年 9 月 2 日, 大分県大分市.
7. 福澤泰志, 友田圭祐, 舟川遼, 星伸一, 吉崎敦浩, 平田敬一. 粉体水素化ホウ素ナトリウムを燃料とする水素生成装置用燃料フィードユニットの開発. 平成 27 年電気学会全国大会, 4-204, 2015 年 3 月 26 日, 東京都世田谷区.
8. Keisuke Tomoda, Noboru Katayama, Nobukazu Hoshi, Yoshizaki, Keiichi Hirata. Modeling of Sodium Tetrahydroborate Power System for Fuel Cell Vehicle. *Fuel Cell Seminar & Energy Exposition (FCS)*, 2014 年 11 月 13 日, Los Angeles.
9. 舟川遼, 友田圭祐, 星伸一, 春名順之助, 吉崎淳浩, 平田敬一. 希塩酸の添加による水素化ホウ素ナトリウムの水素生成速度改善のフラスコを用いた実験的検証. 平成 26 年電気学会全国大会, 4-212, pp. 358-359, 2014 年 3 月 18 日, 愛媛県松山市.

10. 友田圭祐, 星伸一, 春名順之介. 水素化ホウ素ナトリウムの加水分解反応における水素生成速度改善効果の実験的検証,” 平成 24 年電気学会産業応用部門大会ヤングポスターコンペティション. Y-122, pp. 122, 2012 年 8 月 21 日, 千葉県習志野市.
11. 友田圭祐, 室岡慎一郎, 星伸一, 春名順之介, 曹梅芬, 吉崎淳浩, 平田敬一. クエン酸の添加による水素化ホウ素ナトリウムの低温時における水素生成速度の改善. 平成 24 年電気学会全国大会, 7-006, pp. 9-10, 2012 年 3 月 22 日, 広島県広島市.

国際会議または国内学会における表彰

平成 28 年 9 月 電気学会産業応用部門大会部門優秀論文発表賞
(平成 27 年電気学会産業応用部門大会)

平成 25 年 9 月 電気学会産業応用部門研究会優秀論文発表賞 A
(平成 25 年電気学会自動車研究会)

平成 24 年 11 月 Outstanding Paper Award
(International Conference on Renewable Energy Research and Applications 2012)

平成 24 年 11 月 Student Excellent Presentation Award
(International Conference on Renewable Energy Research and Applications 2012)

平成 24 年 9 月 ヤングポスターコンペティション優秀発表賞
(平成 24 年電気学会産業応用部門大会)