

令和 3 年 6 月 28 日現在

機関番号：37112

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06327

研究課題名(和文) 活性化アルミ微粒子と水との反応を利用した非常用水素発生源の開発と燃料電池への応用

研究課題名(英文) Development of the emergency multifunctional electric power supply equipped with the hydrogen generator

研究代表者

高原 健爾 (TAKAHARA, Kenji)

福岡工業大学・工学部・教授

研究者番号：70292076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、非常時に水さえ供給すれば水素発生を可能とする活性化Al微粒子と水との反応によるオンデマンドな非常電源の実現であった。

100W燃料電池を利用したシステムで、継続的かつオンデマンドに水素を発生するための水素発生制御系の設計・実装を行った。水素発生メカニズムを明らかにするため、微粒子内に存在するナノクラックの進展過程を示す亀裂の進展モデルの構築を行った。さらに、1kW燃料電池用水素発生装置を試作し、実際に1kW燃料電池に応用した。非常時に、水素発生制御システムを駆動する電源がない場合に、手動でオンデマンドな水素発生を可能とするために、手動の注水装置を作製し、動作確認を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究での成果は、純水と反応して水素のみを発生する活性化アルミ微粒子を利用した水素発生システム実現の可能性を示すものであり、カーボンニュートラル社会実現のために貢献できると考えられる。さらに、手動で駆動できる水素発生システムも併せて試作することができ、その社会的意義は大きい。また、これまで反応メカニズムの詳細がわからなかった水素発生反応のモデルを提案し、実験結果からその有効性を確認できたことは大きな学術的意義を有すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to realize an on-demand emergency electric power supply using the reaction between activated Al particles and water, which enables hydrogen generation by supplying even water in an emergency.

A hydrogen generation control system to generate hydrogen continuously and on-demand was designed and implemented in a 100W fuel cell system. In order to clarify the mechanism of hydrogen generation, a growth model of nanocracks existing in activated Al particles was constructed.

Furthermore, a hydrogen generator for 1kW fuel cells was prototyped and actually applied to 1kW fuel cells. In an emergency, a manual water injection device was constructed and its operation was confirmed in case there was no drive power supply for the hydrogen generation control system.

研究分野：電気工学

キーワード：水素発生 活性化アルミニウム微粒子 燃料電池 非常用電源

1. 研究開始当初の背景

科学技術の発展に伴って、人類が消費するエネルギーは増大している。そのエネルギーの多くは化石燃料から得られており、炭酸ガスなどの排出ガスの影響による環境問題が深刻化しているため、化石燃料に代わる新エネルギーの開発が盛んに行われている。中でも水素は燃料電池の燃料をはじめ、脱炭素社会での有力な代替エネルギーとして注目されている^①。しかしながら、水素製造の一般的な方法は化石燃料の改質であり、炭酸ガスが必ず副生されてしまう。

本研究では、水素源としてアルミニウムの切削屑や空き缶などの金属アルミニウム廃棄物の表面に活性化処理を施して作製した活性化アルミニウム微粒子^②（以下「活性化 Al 微粒子」）を用いて水の分解反応を利用する。活性化 Al 微粒子は表面に細かい（数 μm ～数 nm ）亀裂が多数あることで、反応とともに亀裂が進展し、微粒子内部まで反応が広がる。通常アルミニウムが水に触れた際には、表面に保護膜が形成され、水の分解反応は局所的かつ短時間で終わるのに対して、活性化 Al 微粒子は内部まで三次元的な表面反応が起こり、多量の水素を得ることができる。水素ガスを生成した後の副産物は酸化アルミニウムのみであり、化石燃料の改質を用いる方法に比べ、環境に与える影響が少ない。

活性化 Al 微粒子に開発する自動制御システムまたは手動操作によって水を加えるだけで水素を得ることができることから、多発する自然災害に見舞われた際のライフラインの確保に有効な手段の一つになると期待できる。しかしながら、この方法には以下の問題点がある。

- ・ 反応の詳細が不明であり、粒子の亀裂進展を記述する物理モデルが構築できない。
- ・ 原料となる廃棄物により反応特性が異なり、反応を定量的に扱うことができない。
- ・ 反応には温度依存性があり、非線形性が大きく、条件によっては意図しない急激な水素発生が起こる。

安全かつ確実にライフラインの確保をするためには、上記の問題点を解決することが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、非常時に水さえ供給すれば水素発生を可能とする活性化 Al 微粒子と水との反応によるオンデマンドな水素発生源を実現することを目的としている。活性化 Al 微粒子 1 g と水 1 mL から得られる水素ガス量は常温常圧で約 1 L であり、用いる活性化 Al 微粒子を全て反応させるためには、反応の場となる亀裂が粒子全体に進展しなければならない。水素脆化のメカニズムとして亀裂内部のアルミニウムと水素化物の界面が剥離することにより脆化が起こり破壊を誘発し、さらに水素が亀裂の先端に徐々に蓄積されながら、亀裂が順次進展することが明らかにされている。しかしながら、どのように亀裂が進展していくかについては検討されていない。亀裂の進展過程を明らかにすることで、効率よく水素を取り出し、かつ水素発生制御に応用することが可能である。一方、反応容器内の活性化 Al 微粒子あるいは水が全て反応してしまえば、それ以上水素を得ることが出来ないため、永続的に水素を発生させるためには適宜、水素源となる水と活性化 Al 微粒子を追加する装置が必要である。また非常時においては装置を動かすための電源が得られないことが想定されるため、装置の一つの機能として無電源の環境においても手動操作でも動かせる必要がある。さらに無電源環境下においては、反応容器内の圧力や温度などの情報が得られないことに加え、人的ミスにより制御のタイミングが遅れてしまうことも想定される。この反応の問題点として、条件により意図しない急激な水素発生が起こることがあり、人的ミスが重なった場合には高温の水蒸気を含むガスが反応容器の安全弁からリークし、事故につながる危険性がある。加えてこの反応は、反応の停止と始動を繰り返すことが困難であるため、燃料電池に繋がれた負荷に応じて、反応を適宜調整することは難しく、急な低負荷への変動時に発生させた水素が余ることが考えられる。以上のことから本研究では、以下の内容について研究を行う。

- (1) 水素発生システムを実装した非常用電源システムの実現制御系の設計に関する研究
 - (ア) 負荷での電力消費の状況に応じて必要な水素を発生するための制御系を設計し、燃料電池システムとして実装する。
 - (イ) 燃料電池出力を適切に負荷に供給し、低負荷時にはバッテリー等への充電も平行して行う電力マネジメントシステムの構築を行う。
- (2) 水素発生モデルの構築に関する研究
 - (ア) 微粒子内に存在するナノクラックの進展過程を明らかにする。
 - (イ) 亀裂進展モデルを構築する。
- (3) 無電源環境下における安定した水素発生の実現
 - (ア) 水素発生制御システムを駆動するための電源が得られない際に、手動でオンデマンドな水素発生を可能とする水素発生器の開発を行う。

3. 研究の方法

研究は、「非常用電源システムの開発」、「水素発生モデルの構築」、「無電源環境下における安定

した水素発生の実現」に大きく分けて実施する。

(1) 非常用電源システムの開発

活性化アルミ微粒子は水と接触すると水を発生するので、適切に水を供給するシステムの設計・実装を行う。100[W]燃料電池用水素発生制御システムを構築・実装する。燃料電池で消費される水素量を発生させるために反応器内圧力を一定に保つファジィ制御系を設計・実装する。水素発生システムを水素発生源として、変動する負荷に接続された燃料電池に応用して実験することで、制御システムの有効性を確認する。さらに、1kW 級の水素発生システムを構築し、非常用電源として実現する。

(2) 水素発生モデルの構築

活性化 Al 微粒子と水との水素発生反応は、微粒子製造時に生成した亀裂が内部へと進展し、表面積が広がることで起こる。微粒子の亀裂のサイズが数 μm ～数十 nm 程度あることから、磁気探傷、浸透探傷などで亀裂の深度を測定することは非常に困難である。SEM 等による撮影では、表面に生じた亀裂は可能であっても内部の深度を測定することも同様に困難である。一方、体積変化を伴わない形状変化（ひずみや亀裂など）が生じた際には、等体積波（弾性波）が発生することが知られており、放出される弾性波を測定することが可能なアコースティックエミッション法（以下 AE 法）を用いて、水素発生中の亀裂進展に伴う弾性波を測定する。粒子の簡易モデルを作成し、レーザー顕微鏡に表面状態から判断した初期亀裂数、道程に基づく亀裂の進展率などのパラメータを用いて亀裂進展を定性的なモデルで表現する。

(3) 無電源環境下における安定した水素発生の実現

非常時の無電源環境下においては、通常状態でない環境から人的ミスが発生しやすく、適切な制御が行われない可能性が高い。その結果、急激な水素発生とともに多量の熱も発生し、使用者に危険が及ぶ可能性がある。適量の水を加えるだけで一定量ずつ水素を一定時間安定して発生する活性化 Al 微粒子を製造することができれば、無電源環境下においても特殊な制御を必要としないためライフラインの確保に有効な手段の一つになると期待できる。

4. 研究成果

(1) 非常用電源システムの開発

燃料電池から負荷への電力供給が大きくなれば、水素消費は大きくなり、電力供給が小さくなれば水素消費は小さくなる。したがって、負荷変動に応じて燃料電池で消費された分の水素を発生するようにするために、発生タンク内の圧力を一定に保つように制御することにした。制御システムの入力 $u(k)$ を水素発生タンクの圧力、出力 $y(k)$ を送水量に選んだ。送水量を決定するためにファジィ制御系を設計した^③。

If $e(k)$ is xxx and $\Delta e(k)$ is yyy then $\Delta u(k)$ is zzz

ここで、 $e(k)$ は圧力の目標値と圧力との誤差、 $\Delta e(k)$ は誤差の変化を表しており、 $\Delta u(k)$ は送水量の変化量である。したがって、送水量は

$$u(k) = u(k - 1) + \Delta u(k)$$

として決定される。

ファジィメンバシップ関数を図 1 に示す。また、表 1 にはファジィルールを示す。

制御系の有効性を確認するために、自作した 100W の燃料電池搭載の小型電動車両に実装した。反応器には 200g の活性化 Al 微粒子とアトマイズアルミ微粒子を入れ、反応器内の圧力の目標値を 20kPa に設定して、実験を行った結果を図 2 に示す。図中、(a) は反応器内の圧力を、(b) は燃料電池の出力電力、鉛蓄電池の電力、モータへの供給電力を示している。ここでは、鉛蓄電池の電力は、負の値のとき放電していることを表している。図中、I の範囲では、車両は停止しており、モータの電力は 0W となっており、鉛蓄電池を充電している。また、II の範囲では、燃料電池出力と鉛蓄電池の出力電力の和とモータの電力がほぼ等しくなっており、燃料電池の出力電力だけでは不十分な時には鉛蓄電池から負荷に供給できたことが確認できる。このシステムで平均 20km/h で 120min 以上走行でき、水素発生システムの有効性を確認した。

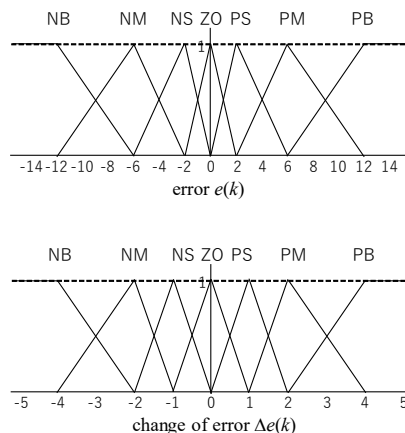


図 1 ファジィメンバシップ関数

表 1 ファジィ制御ルール

		$\Delta e(k)$						
		NB	NM	NS	ZO	PS	PM	PB
$e(k)$	NB	1	0.8					0.5
	NM	0.8		0.5			0.2	
	NS	0.8	0.5		0.2		-1	
	ZO	0.5			-1		-2	
	PS	0.5	0.5	0.2	-1	-2		
	PM	0.2		-1	-2	-3		
	PB	0.2	-1	-2	-3			

100W 燃料電池システムを拡張し、1kW 級燃料電池用の水素発生システムを構築した。図 3 に試作した水素発生システムと 1kW 燃料電池を一人乗り電動車両（トヨタ COMS）に搭載した様子を示す。送水量を種々に設定して実験を行い、燃料電池の出力を測定したところ、600W までは継続的に安定な電力が得られたものの、それ以上の電力は安定的に得られなかった。原因のひとつに触媒反応面積の低下が主たる要因と考えられることがわかった。1kW 燃料電池が十分に動作しなかったことから、1kW 級の非常用電源システムの実現にはいたらなかった。

(2) 水素発生モデルの構築

図 4 に反応環境温度を 40°C 一定に保ち、活性化 Al 微粒子（サンプル A）に水を適宜加えながら、水素発生反応が起こっている最中に計測した弾性波（以降、AE 波）の結果を示す。なお、ここで示している時刻 0 s は、反応開始から 1 時間経過後の時間である。縦軸は AE 波を測定するのに使用したセンサ（NF 回路設計ブロック製 AE-901DL、共振周波数 150 kHz）からの微弱な電気信号をプリアンプで増幅し、ディスタクリミネータでフィルタリングした後、再度増幅したものである。得られた AE 波は、連続型 AE 波形であり、他にそのような波が発生する原因がないことから、活性化 Al 微粒子と水との反応によって生じた変形、摩擦・摩耗あるいはそれに伴う亀裂進展によって生じたものが多数重なって生じたものである。AE 法では表面方向への亀裂と内部方向への亀裂を区別することが出来ないが、水素発生反応途中の亀裂進展を測定することが出来た。

活性化 Al 微粒子は特殊な石臼ですり潰されながら製造されるためその表面形状は一定ではなく、粒子中に生じる亀裂の形状も考慮すると、モデルは複雑になってしまう。本研究では、微粒子を図 5 に示すように X, Y, D の 3 方向、合計 27 ブロックで分割した単純な立方体とみなした。ブロック内の細かな亀裂量は変数 C で定義し、初期亀裂がある場所の配置、初期亀裂量、他ブロックへの亀裂の進展率をそれぞれパラメータとして用い、反応に伴って変化する亀裂量を下記の式で定義できるものとした。

$$\Delta c_{X,Y,D,k+1} = p(c_{X,Y,D,k} + c_{X\pm 1,Y,D,k} + c_{X,Y\pm 1,D,k} + c_{X,Y,D\pm 1,k})$$

微粒子の表面をレーザー顕微鏡で観察し、微粒子表面における亀裂の割合を算出し、作成したモデルに対応させた。図 6 に測定した AE 波を用いて進展率のパラメータの同定を行なった結果を示す。正規化した亀裂の進展の傾向を求めることが出来ていることがわかる。別日に製造し、特性の異なる活性化 Al 微粒子（サンプル B）を用いた亀裂進展シミュレーションの結果とそのサンプル B を用いて水素発生させた際に測定した亀裂進展の結果との比較を図 7 に示す。図 7 の結果からは、提案したモデルだけでは定性的な傾向を完全に表現できていないことがわかる。その原因としてパラメータ同定に使用したサンプル A の試料に比べ、シミュレーションで使用したサンプル B は表面が滑らかで、微粒子は平たいものが多かった。単位時間当たりの水素発生量は、サンプル A の方がサンプル B に比べ多いという結果が得られており、表面の粗さ（亀裂数）だけでなく

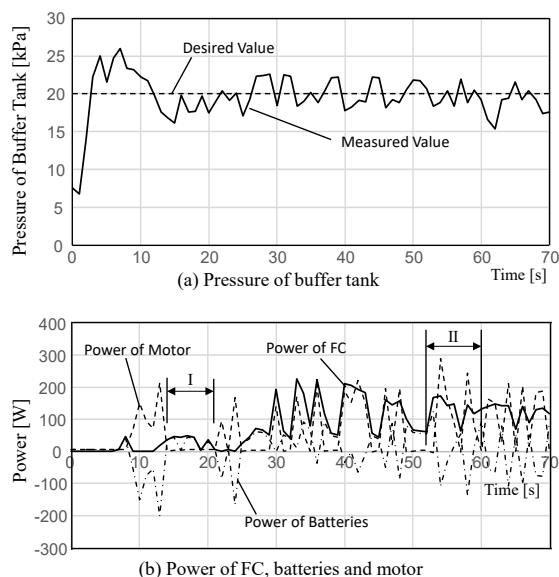


図 2 制御結果



図 3 1kW 燃料電池用水素発生システム

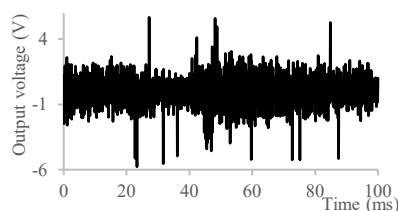


図 4 水素発生中に発生している AE 波

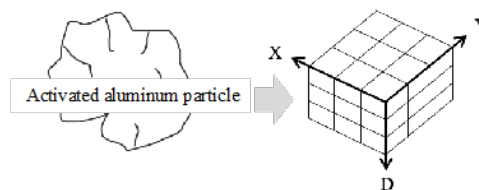


図 5 微粒子の簡易モデル

微粒子の高さも亀裂進展の傾向（水素発生特性）を変化させる一つの要因であると考えられる。

亀裂進展のモデルによる計算結果および実験結果から、急激な水素発生が起きにくい微粒子は図8のような表面は滑らか、平たいものであることが考えられる。活性化Al微粒子の高さと表面の粗さの違いを検討するために、石臼を用いた摩砕とボールミルを用いた摩砕を行なった。同じ原料から4種の活性化Al微粒子を製造し、それらの高さと粒径を測定した結果を図9に示す。ボールミルによって製造された微粒子の表面は滑らかなものが多く、水素発生反応は徐々に進む傾向にあることがわかった。

(3) 無電源環境下における安定した水素発生の実現

先述のように1kW燃料電池が十分に動作しなかったことから、1kW級の非常用電源システムの実現にはいたらなかったが、避難所等で非常時に、水素発生制御システムを駆動する電源がない場合にも利用可能な水素発生システムの構築を行った。具体的には、手動でもオンデマンドな水素発生を可能とするために、手動のエアポンプを利用した注水装置を作製し、1kW級水素発生システムの電動ポンプと切り換えられるように接続した。水素発生実験を行い、動作確認を行った。また、水素発生反応を促進するために、反応熱を利用して反応器に送る水の加温装置を試作した。

引用文献

- ① 経済産業省：2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略，<https://www.meti.go.jp/press/2020/12/20201225012/20201225012-1.pdf>, 2020
- ② 渡辺正夫, 川口秀樹, 高原健爾：アルミ微粒子を用いた水素製造と小型／マイクロ燃料電池, 日本AEM学会誌, 13, 3, 230-234 (2005).
- ③ H. Nishiuchi, K. Takahara, K. Maekawa, T. Adachia, T. Kajiwara: Design of a Fuzzy Control System to Efficiently Generate Hydrogen using Activated Aluminum Particles and Water, International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT), 7, 8, 15-19, 2018, ISSN: 2277-3754 (ISO 9001:2008 Certified), http://www.ijeit.com/Vol%207/Issue%208/IJEIT1412201802_03.pdf
- ④ 前川孝司, 高原健爾, 梶原 寿了：表面画像とAE波に基づいた亀裂成長シミュレーション, 電気学会論文誌C, 140, 12, 1386-1392, 2020, DOI: 10.1541/ieejieiss.140.1386

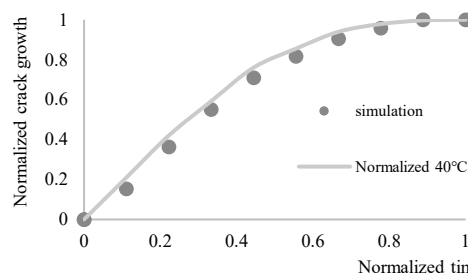


図6 パラメータの同定結果

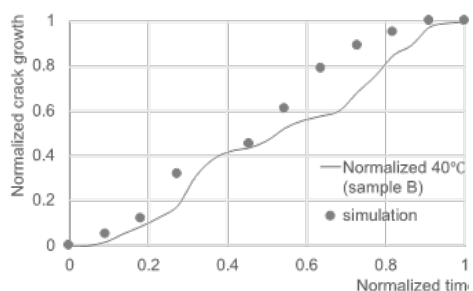


図7 亀裂進展シミュレーション

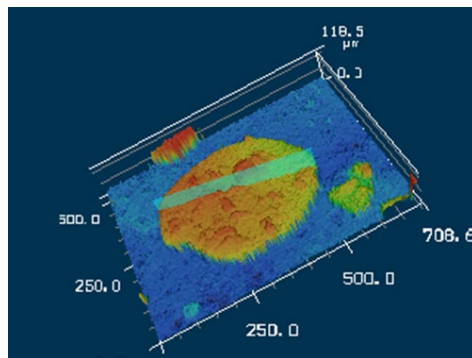


図8 平たく表面が比較的滑らかな微粒子

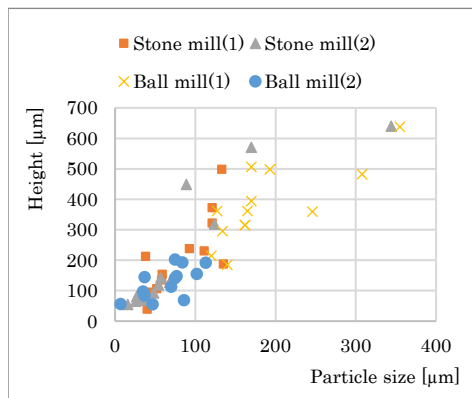


図9 活性化Al微粒子の粒径分布

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 H. Nishiuchi, K. Takahara, K. Maekawa, T. Adachia, T. Kajiwara	4. 巻 7
2. 論文標題 Design of a Fuzzy Control System to Efficiently Generate Hydrogen using Activated Aluminum Particles and Water	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 International Journal of Engineering and Innovative Technology	6. 最初と最後の頁 15-19
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 前川孝司, 高原健爾, 梶原寿了	4. 巻 140
2. 論文標題 表面画像とAE波に基づいた亀裂成長シミュレーション	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 電気学会論文誌C	6. 最初と最後の頁 1386-1392
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1541/ieejieiss.140.1386	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高原健爾, 前川孝司, 梶原寿了
2. 発表標題 活性化アルミ微粒子を利用した1kW燃料電池用水素発生装置
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前川孝司, 高原健爾
2. 発表標題 活性化アルミニウム微粒子と水との化学反応による水素生成制御
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松尾清孝, 前川孝司, 油谷英明, 高原健爾
2. 発表標題 アルミ微粒子を用いた水素発生モデル構築のためのシミュレーション
3. 学会等名 第24回日本高専学会年会講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	前川 孝司 (MAEKAWA Koji)	北九州工業高等専門学校・北九州工業高等専門学校・講師	
	(00711300)	(57103)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------