

平成 30 年度 三重大学大学院工学研究科 修士論文

動作点変動に対応した燃料電池模擬装置の
開発に関する研究

三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 電気電子工学専攻
電気システム工学講座

福岡 晃平

目次

第一章 緒言	1
1.1. 本研究の背景と目的	1
1.2. 本論文の概要	2
第二章 燃料電池発電システム	3
2.1. 燃料電池の分類	3
2.2. 固体高分子型燃料電池	5
2.2.1. 固体高分子形燃料電池の特徴	5
2.2.2. 固体高分子形燃料電池の動作原理	6
2.2.3. 固体高分子形燃料電池の基本構成	8
2.3. 本研究に用いる燃料電池発電システム	10
第三章 燃料電池等価モデルの構築	11
3.1. 等価モデル構築の概要	11
3.2. 燃料電池の起電力の構築	12
3.3. 模擬装置の内部インピーダンスの構成	14
3.3.1. 電極反応を考慮した等価回路	14
3.3.2. 燃料電池の化学的背景を考慮したモデルの導出	15
第四章 燃料電池の等価回路のパラメータ同定	19
4.1. 等価モデル構成の概要	19
4.2. 定常（定電流負荷特性）	19
4.2.1. 測定方法・測定結果	19
4.2.2. 起電力のパラメータ同定	21
4.3. 過渡（ステップ応答特性）	25
4.3.1. 測定方法・測定結果	25
4.3.2. 内部インピーダンス Z のパラメータ同定	31
第五章 パラメータ同定に基づく模擬装置の構築	41

5.1 燃料電池模擬装置の構築	41
5.2 高周波における電圧応答解析	43
5.3 低中周波における燃料電池モデルの設計	46
5.4 低中周波における電圧応答解析	52
5.5 新しいモデルの提案	55
第六章 結言	57
6.1. 研究の成果	57
6.2. 今後の課題	57
参考文献	58
付録	60
論文目録	67
謝辞	67

第一章 緒言

1.1. 本研究の背景と目的

化石燃料の枯渇，大気汚染や地球温暖化が深刻化する中で，生活レベルを保ちながら“省エネルギー＝クリーンな環境”を実現するには，高効率化によりエネルギー・資源の消費速度を減少させることが最も現実的な手段である。燃料電池は，際立って低い汚染物質排出量を示し，電気エネルギーを効率的に生産することができる。また，燃料電池は，風力発電システムや太陽光発電システムのように風況や日射量といった自然環境に発電電力が依存しないこと，化学変化による発電方式であるため低騒音・低振動であること，廃熱を利用するコジェネレーションにより総合効率が 70%以上と高いことが特長である。そして現在，燃料電池は，世界中で一般的になりつつある。

中でも，固体高分子形燃料電池は，イオン交換膜を挟んで正極に酸素を負極に水素を供給することにより発電する方式で，低温動作と小型化が可能であるため，携帯機器や自動車などのシステムへの応用が期待されている。燃料電池を用いたシステムの実際の利用方法は，直流電源として直接用いる場合や，出力に数 kHz から数 10kHz の高周波数でスイッチングを行う電力変換器を接続する場合など様々である。特に，燃料電池を定電圧源として使用する場合，化学変化を利用する燃料電池は負荷の変化に対して高速な応答が不可能であるため，電力変換器を接続する必要がある。しかし，既存のシステムの電源としてそのまま燃料電池を置き換えることはできず，燃料電池の出力に応じて改めてシステムを設計・開発する必要がある。

燃料電池の出力に応じてシステムを設計する必要性はあるが，現在の燃料電池の製造コストは高価であり，システムの研究・開発の際にこのような高価な燃料電池を用いることが実用化に対する大きな妨げとなっており，燃料電池の普及には更なる低コスト化が要求される。さらに，燃料電池は劣化が速いことや，セル温度，燃料ガスの圧力や湿度によって出力が変化してしまうことから，燃料電池を用いたシステムを研究・開発する際に，まったく同じ出力が得られる燃料電池を揃えることが現実的に不可能であり，システムの評価・比較実験が非常に困難となる。つまり，燃料電池は寿命が短く，環境の変化による化学反応の状態の変化に左右されやすいため，実際の燃料電池を用いた電源システムを低コストで開発することが難しい。そこで，燃料電池を用いるシステムの研究・開発において，比較実験を容易に行うため，設計・開発コストを安価に実現するために燃料電池の模擬装置が必要となる。

模擬装置を構築するためには燃料電池の電気的特性を表現する等価モデルが必要であるが、現在提案されているモデルは、特定の周波数範囲でモデルが決定されている^[1]、もしくは、定常状態のみを表現している^{[2][3][4]}など、数 mHz オーダーの負荷変動から数 kHz や数 10kHz でスイッチングする電力変換器などの広い周波数帯域に対応する模擬装置には不十分である。そこで、スイッチング回路で利用可能な広い周波数帯域で有効な模擬装置を構築することが必要となる。

模擬装置を構築するためには燃料電池の電気的特性を表現するモデルが必要である。この等価モデルを導出するにあたって前任者は燃料電池の化学的な背景を考慮した構成と、特性を解析するには時間を多く要しないステップ応答を用いたパラメータ同定法を提案し、固定動作点における検証を行った。しかし、パラメータ同定の過程ではまだ試行錯誤要素が残っており、燃料電池の特性に適切でないものもあった。また燃料電池は動作点によってパラメータが変動し、それに対応したモデルの設計は未検討である。

そこで本論文では PEFC を対象に先行研究に提案されたパラメータ同定法をベースに、試行錯誤要素がなく、数学的に決定する手法を再検討する。さらに、負荷に電力変換器を接続した場合の出力電圧を、電流動作点の変動した際の燃料電池の測定結果と提案手法によるモデルのシミュレーション結果を測定し比較した。その結果、提案手法において燃料電池の出力特性を概ね模擬できることを検証した。

1.2. 本論文の概要

本論文は、以下のように構成される。

第二章では、固体高分子形燃料電池の特徴と動作原理、基本構成について説明し、本研究に用いる燃料電池発電システムの概要を述べる。

第三章では、燃料電池模擬装置を構築する上で必要となる燃料電池の電気的等価モデルの構築プロセスについて述べる。

第四章では、第三章で提案した燃料電池の電気的等価モデルを構築する上で必要な燃料電池の電気的特性の取得方法とそれに基づいたパラメータ同定について述べる。

第五章では、第四章で同定したパラメータを用いてモデルを構築する。動作点によるパラメータ変動に対応したシミュレーション回路、そしてモデルの実機作製を行い検証する。

第二章 燃料電池発電システム

2.1. 燃料電池の分類

燃料電池は、一般的に酸素と改質ガスから、電気化学反応によって直接電力と熱を取り出す方式において共通の原理であり、構成単位は電解質を2枚の電極でサンドイッチした単電池（セル）である。使用する電解質の種類により、表2.1のように4つに分類され、それぞれ特徴や用途が異なる。

固体高分子形燃料電池（PEFC）は、作動温度が低く装置を小型化できることが特長である。起動に必要な時間が短く、頻繁に運転／停止が行われる用途に適している。ただし、気温が氷点下となる寒冷地では運転停止後に生成した水が燃料電池内部で凍結するので、低温時の始動性が課題である。廃熱温度が90℃であるとする、この廃熱を家庭用給湯や暖房として使うことができるため、家庭定置用コジェネレーションとしても注目されている。最適な条件に制御できれば総合効率が70～80%となる。

リン酸形燃料電池（PAFC）は電力事業用やオフィスビル用など、比較的大容量の用途に開発され、種々の燃料電池の中で最も研究が進み、性能的にもほぼ実用化段階に達した。電池廃熱を利用できるホテル、レストランや工場などで50～200kWクラスのフィールドを経て、現在では、信頼性を求められる病院やコンピュータセンターの電源として導入されている。燃料極側と空気極側を分離できる電解質膜ではないため、小型化・高効率化が難しい。

熔融炭酸塩形燃料電池（MCFC）は火力発電代替の高効率発電として期待され、MWクラスが試験中である。着実に性能向上はしているが、熔融炭酸塩に耐えられる材料が鍵となり低コスト化、信頼性の確保等の課題がある。

固体酸化物形燃料電池（SOFC）はもっとも高い総合変換効率が期待できる。得られる廃熱の温度も高く、タービン発電機などと組み合わせたコジェネレーションシステムの導入でさらに高い発電効率が期待できる。現在、加圧SOFC（200kW）＋ガスタービン（50kW）複合発電の試験が行われている。一方で、耐久性を上げるために高価な材料を使う必要があり、運転時に温度が上がるまで時間がかかることから運転/停止の少ない長時間運転に適している。

本研究では、この中でも常温での利用が可能であり、自動車用の軽量・高性能な駆動電源や家庭定置用コジェネレーション、モバイル機器等の小型機器の電源としての利用が期待されているPEFCを用いる。

表 2.1 燃料電池の分類

	固体高分子形 (PEFC)	リン酸形 (PAFC)	溶融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)
電解質	高分子イオン伝導性膜 (固体)	リン酸水溶液 (液体)	溶融炭酸塩 (液体)	イオン伝導性セラミックス (固体)
作動温度	常温～100℃	150～200℃	650～700℃	700～1000℃
発電効率	30～40%	35～45%	45～65%	45～65%
特徴	低温作動／移動用 高エネルギー密度 起動停止が容易	実用化段階	高発電効率 内部改質が可能	高発電効率 内部改質が可能 高温廃熱の利用
用途	電気自動車 家庭用 携帯機器	オンサイト発電	大規模発電 オンサイト発電	大規模発電 分散設置型発電

2.2. 固体高分子型燃料電池

2.2.1. 固体高分子形燃料電池の特徴

燃料電池共通の特徴と PEFC の特徴を以下にまとめる。

[燃料電池共通の特徴]

- 燃料と酸化剤を供給するかぎり発電可能であるため充電が不要である。
- 環境汚染物質（NO_x, SO_x, 粉塵）放出量が極めて少ない。（NO_x, SO_xは本体からは排出されず，燃料改質器でわずかに発生）
- 発電規模や負荷率にあまり依存せず発電効率が高い。
- 電気と熱を同時に利用するコジェネレーションシステムが容易に構築できる。
- 本体には機械的可動部分がないため低騒音である。
- 多様な燃料を利用できる。（特に高温作動型）
- モジュール化できるため建設・設置工期が短い。

これらの特徴に加え，PEFC は高分子電解質膜を用い，運転温度が低いことから，次のような特徴を併せもつ。

[PEFC の特徴]

- 小型軽量で高出力密度である。
- 電解質が固体であり，電解液の逸散・保持などの問題がない。
- （空気のみを加圧するような）差圧運転が容易である。
- 保守が容易である。
- 運転温度が低いため起動時間が短い。
- 安価な構成材料が使用できる可能性がある。

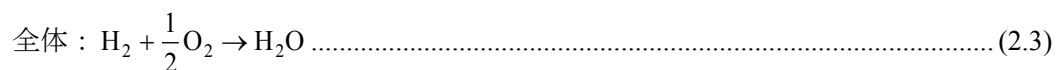
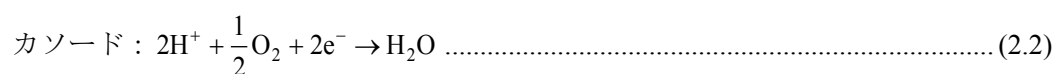
これに対する問題点としては、本体価格が高いこと、寿命が短いことが挙げられる。設置価格は現状では風力発電用風車が約 70 万円/kW であるのに対して燃料電池は約 300 万円/kW であり、寿命は風力発電用風車が 15 年以上であるのに対し燃料電池スタックは長いもので 4 年程度である。また、負荷が変動することにより出力電圧が変動してしまうことや、燃料電池の主な燃料である水素は簡単に入手できる燃料ではないことも問題点である。

2.2.2. 固体高分子形燃料電池の動作原理

図 2.1 に PEFC の発電原理を模式的に示す。プロトン導電性電解質膜 (PEM) を 2 つの多孔質電極で挟んだ形となっている。一般に、燃料には水素、酸化剤に空気中の酸素を供給して発電する。

燃料電池は、水の電気分解の逆の反応である、水素と酸素から水を生成する過程において発電している。その反応の化学反応式を式(2.1)～(2.3)に示す。

まず、アノード（燃料極）において水素分子を水素イオンと電子に分解し、水素イオンは電解質を通り、電子はアノードから負荷を通りカソード（空気極）へ流れる。そして、カソードでは水素イオンと電子と酸素分子が結合して水を生成する。



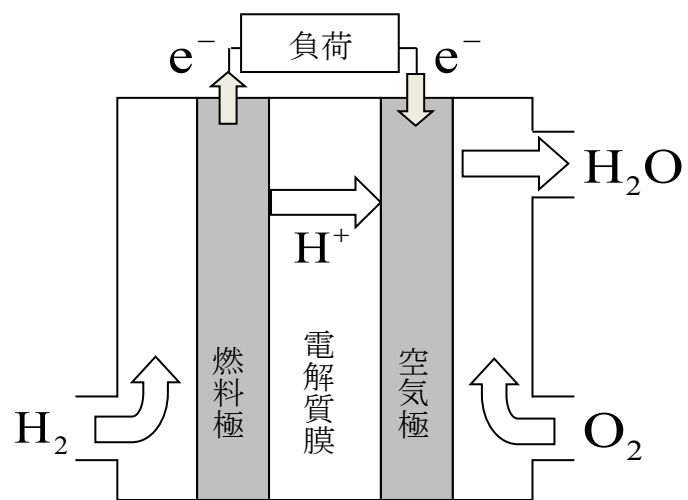


図 2.1 PEFC の模式図

2.2.3. 固体高分子形燃料電池の基本構成

図 2.2 および図 2.3 に示すように、セルは、薄い電解質を燃料極および空気極からなる 1 対の電極で挟みつけた膜電極接合体 (MEA) とセパレータによって構成される。燃料極は燃料の酸化反応を担い、空気極は酸素の還元反応を担う。電解質はイオンの通路であり、電子は通過することができないため燃料極から空気極へ外部回路を通って流れる。セパレータは水素や酸素を供給するための流路確保や水素と酸素の混合防止、隣り合うセル間の電氣的接続等の役割を担う。

セルの理論的な起電力は約 1.2V であるが、実際に得られる電圧は約 0.7V と基本的に低電圧の直流電源であるため、実用的な電圧を得るためには多くのセルを直列に接続する必要がある。このような目的で構築されたセルの集合体をスタックと呼ぶ。

PEFC の電解質には高分子のイオン交換膜を利用する。一般にはフッ素系イオン交換膜が使われており、フッ素系イオン交換膜は含水状態で初めて PEFC に適したプロトン伝導性を発現する。発電時にはアノード（燃料極）からカソード（空気極）に向かってプロトンとともに水は移動し、且つカソードでは水が生成するため、アノードは乾き気味に、カソードは水が飽和気味になる。膜や電極層の水分管理を適切に行うため、セルの構造にも工夫がなされており、外部加湿、内部加湿、自己加湿といった方法がある^{[2][5]}。

本研究で用いる燃料電池発電システムは自己加湿という方法で加湿している。自己加湿とは、触媒を膜中に分散させて、両極からクロスリークしてくる水素と酸素を触媒上で反応させて生成する水により加湿する、もしくは、水との親和性の高い高比表面積の無機材料を膜中に分散させる方法である。

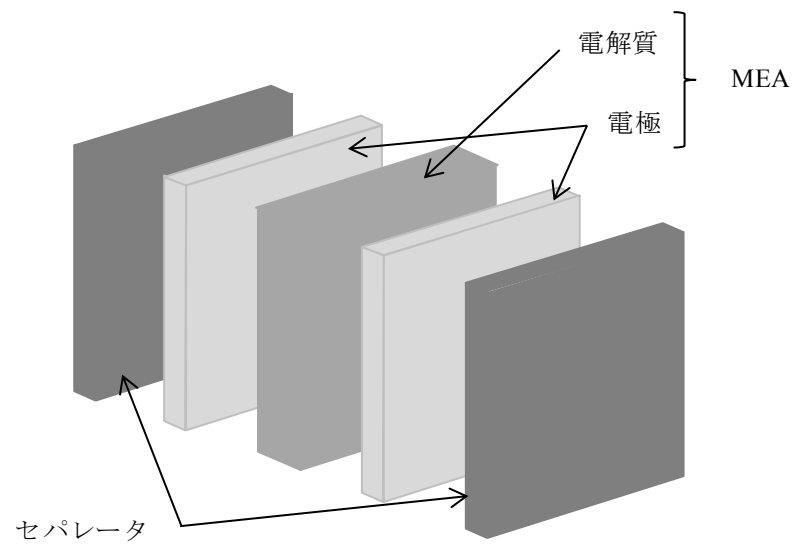


図 2.2 燃料電池セルの構造 (1)

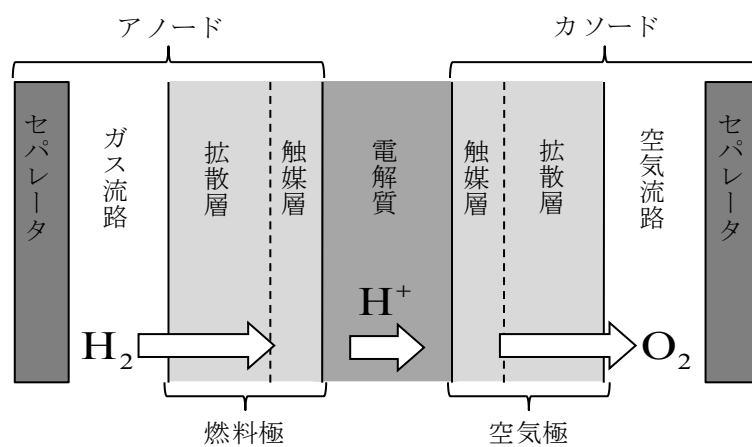


図 2.3 燃料電池セルの構造 (2)

2.3. 本研究に用いる燃料電池発電システム

本研究で用いる PEFC の仕様を表 2.2 に示す。また、実験装置の模式図を図 2.4 に示す。

本実験装置は、水素吸蔵合金ポンベより純水素を 0.06MPa の安定した圧力で燃料電池に供給され、また、酸素は大気よりファンを用いて燃料電池に供給される。発電の際に生成された水のほとんどは水蒸気として空気中に排出される、もしくは、電解質膜の保湿に使われる。しかし、電極付近に残るものもあり、生成された水が排出されずに燃料電池内部に残ると、電極付近に残った水が電極を覆ってしまうため化学反応が起こらなくなり、出力が低下するフラッディング現象が引き起こされる。これを防ぐために電極表面の水を掃き出す操作を、電磁制御弁により定期的に行う。電磁制御弁は弁を開放(パージ)することで水素の圧力により電極の水が掃き出される仕組みとなっている。さらに、燃料電池は、過電流保護のため、保護回路を通して負荷に接続されている。

表 2.2 供試機の仕様

製造元	Horizon Fuel Cell Technologies
種類	固体高分子形
定格出力	12V / 8.3A
セル面積	28.548cm ²
セル数	20枚

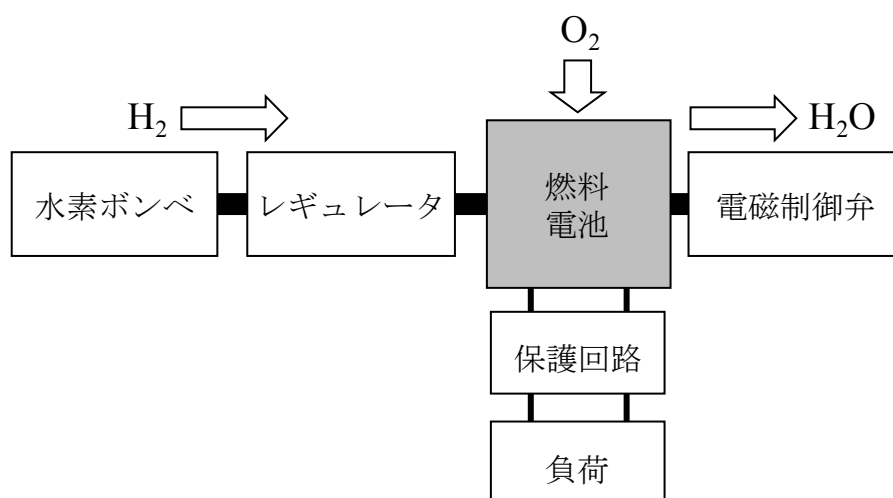


図 2.4 実験装置の模式図

第三章 燃料電池等価モデルの構築

3.1. 等価モデル構築の概要

燃料電池は定常状態で非線形の特性を有する。そのため、ソフトウェアで模擬することを考えるが、ソフトウェアで制御された電源のみでは広い周波数帯域に対応するのが困難である。そこで、本研究では燃料電池の模擬装置の構成を図 3.1 のように提案する。

それぞれのモデルは燃料電池の電気的特性をもとに構成される。燃料電池の起電力は定電流負荷特性に基づいて構築されており、定電流負荷特性のある動作点における起電力を表現している。また、燃料電池の内部インピーダンスは電極反応式に基づいて構築されたものである。そして、起電力 E はデジタル制御電源により実現され、内部インピーダンスは線形素子のみで構成されたハードウェア回路とデジタル制御電源により実現される。

ここで、各モデルの電圧および電流の方向を図 3.1 のように定義する。

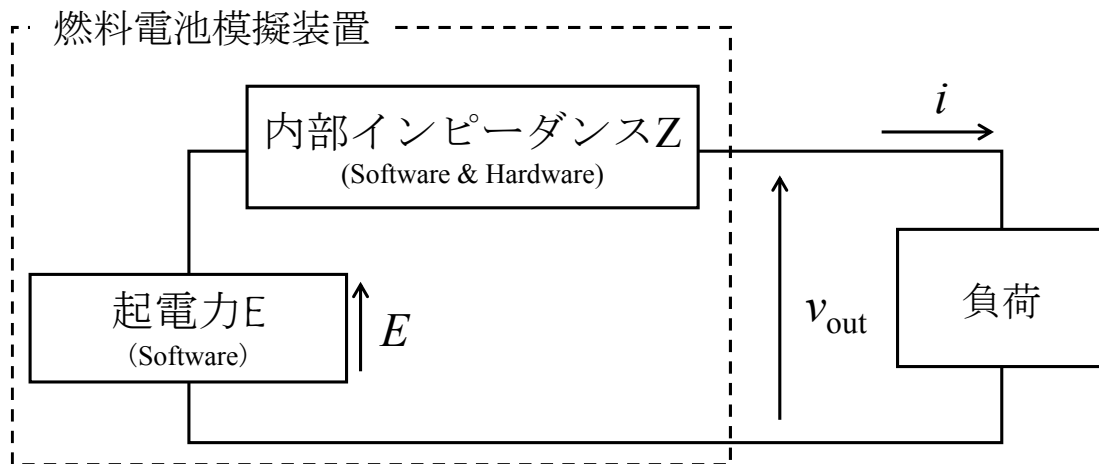


図 3.1 燃料電池模擬装置の構成

3.2 燃料電池の起電力の構築

一般的な燃料電池の定電流負荷特性を図 3.2 に示す。燃料電池の定電流特性は出力電流が高くなるにつれて出力電圧が低下する特性を有する。この電圧降下は燃料電池の内部損失であり、電気化学の分野において過電圧と呼ばれる。

そして、定常状態における燃料電池の出力電圧は(3.1)式のように示される^[2]。

$$V = v - \Delta V_{\text{ohm}} - \Delta V_{\text{act}} - \Delta V_{\text{trans}} \dots\dots\dots (3.1)$$

ここで、 V は出力電圧[V], v は可逆開回路電圧の理論値[V], ΔV_{ohm} は抵抗過電圧[V], ΔV_{act} は活性化過電圧[V], ΔV_{trans} は濃度過電圧[V]である。

抵抗過電圧 ΔV_{ohm} は、電解質を通してのイオンの流れに対する抵抗や、電極や各種の接続部の材料を通過する電子の流れに対する直接的な抵抗に起因する損失である。この物理過程による抵抗 $r_0[\Omega\text{cm}^2]$ は線形で、電流と電圧の関係はオームの法則に従う^[6]。よって、電圧降下は出力電流 $i[\text{A}/\text{cm}^2]$ を用いて(3.2)式のように表すことができる。

$$\Delta V_{\text{ohm}} = r_0 i \dots\dots\dots (3.2)$$

活性化過電圧 ΔV_{act} は、電極表面で起きる化学反応により生じるエネルギー損失である。生じた電圧の一部が、電極へあるいは電極から電子が移動する化学反応を進めるために失われる。反応速度は温度が高ければ速くなる。つまり、反応量は温度に依存するため、 ΔV_{act} は温度に依存する項である。電極表面での濃度変化の小さい領域において、 ΔV_{act} は Tafel の式により(3.3)式のように表すことができる^[2]。

$$\Delta V_{\text{act}} = \frac{RT}{n\alpha F} \ln \left(\frac{i + i_n}{i_0} \right) \dots\dots\dots (3.3)$$

ここで、 T は燃料電池の内部温度[K], F はファラデー定数[C/mol], R は気体定数[J/K/mol], n は価数, α は物質移動係数, i_n はクロスオーバー電流密度[A/cm²], i_0 は交換電流密度[A/cm²]である。

濃度過電圧 ΔV_{trans} は、燃料を消費するときに、電極表面で反応物質の濃度が変化するために、電極付近の燃料ガスの圧力が低下し生じる損失であり、図 3.2 において電圧低下の影響が大きい領域を表現する項である。燃料の濃度は電圧に影響するが、燃料電池を利用する際この領域は利用しないことに加えて、化学反応に必要な濃度の燃料を電極表面に十分に輸送できるようにシステムを改良することで ΔV_{trans} による損失は改善できる。そのため、燃料電池のモデル構築の際に考慮する必要はない。そこで、モデル構築の際には、燃料電池の出力電圧を(3.4)式のように表す。

$$E = v - r_0 i - \frac{RT}{n\alpha F} \ln \left(\frac{i + i_n}{i_0} \right) \dots\dots\dots (3.4)$$

4 章で詳しく述べるが(3.4)式の第二項はインピーダンスによる項であるため、内部インピーダンス Z の中に組み込むものとする。したがって本研究では燃料電池の起電力 E を(3.5)式で表現する。

$$E = v - \frac{RT}{n\alpha F} \ln \left(\frac{i + i_n}{i_0} \right) \dots\dots\dots (3.5)$$

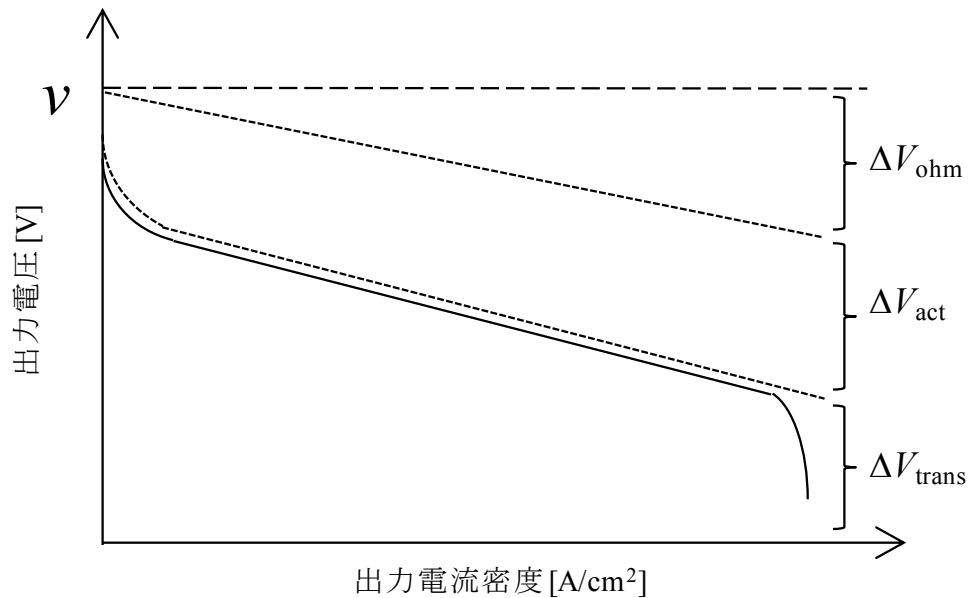


図 3.2 燃料電池の定電流負荷特性

3.3 模擬装置の内部インピーダンスの構成

3.3.1. 電極反応を考慮した等価回路

本研究で扱っている固体高分子形燃料電池の電極は C-Pt（カーボン・白金）極において、電極を構成する C 粒子と Pt 粒子の間に電位差が生じると、Pt 側のわずかな電子の部分、C 側のわずかな酸化物イオンの部分が二層の界面のごく近傍に発生し、電気二重層を形成する。従って一般的な燃料電池の内部インピーダンス等価回路（PEFC も同様）は図 3.3 に示すようなアノード・カソード電極の電荷移動抵抗と電気二重層容量を考慮した CR 並列回路と電解質の抵抗との直列接続で表現することができる^[7]。しかし、燃料電池の周波数特性における低周波領域において、アノード電極では電極反応により低周波領域において擬似インダクタンス成分が発生する。また高周波領域においては配線によるインダクタンス成分が出現するため、図 3.3 のような等価回路では模擬装置に必要な特性を十分に模擬できない。ここで、低周波領域での擬似インダクタンス成分の原因は燃料に微量の CO が含まれている場合、アノード触媒表面が CO により被毒されること^{[7][10]}や、アノード電極での水素の酸化過程に生じる反応中間体の吸着などが考えられる^[11]。そのため、上記の等価回路で数 Hz 以下の低周波領域における特性を十分表現することは困難である。したがって、数 Hz 以下の低周波領域における水素の酸化反応によるインピーダンス成分を考慮したモデルの構築について検討する必要がある。

電極反応によるファラデーインピーダンス Z_F を考慮した電極の等価回路は図 3.4 のように表される^[12]。ここで、ファラデーインピーダンスとは電極上における電荷移動反応速度により決まるインピーダンスのことを表す。電極反応が最も単純な電荷移動反応の場合、ファラデーインピーダンス Z_F は電荷移動抵抗 R として表すことができる。

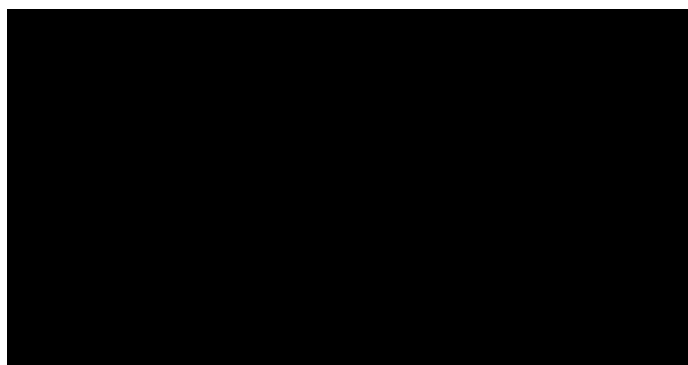


図 3.3 燃料電池内部インピーダンス等価回路

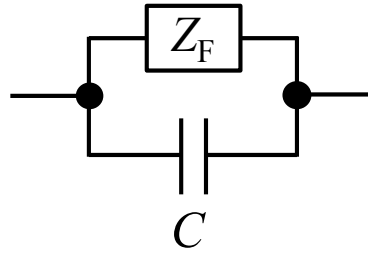
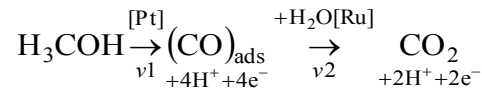


図 3.4 電極反応を考慮した電極インピーダンス等価回路

3.3.2. 燃料電池の化学的背景を考慮したモデルの導出

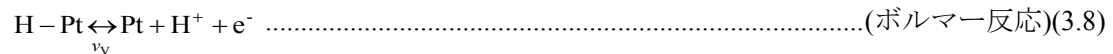
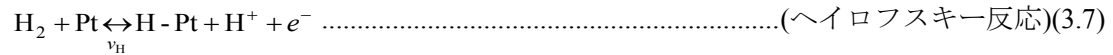
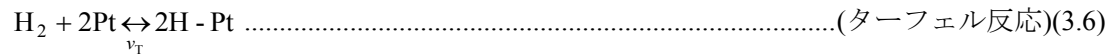
本研究では内部インピーダンスのアノード等価回路の構成を決定するために反応速度論を用いる。反応速度論を解析することで、反応機構や物理的本質を改正することが出来る。反応速度論を用いたインピーダンスの導出は直接メタノール形燃料電池のアノード等価回路の解析に用いられている^[10]。メタノール形燃料電池のアノード電極で使用する材料は CH_3OH であり、これが次のように酸化反応を引き起こす。



中間体を伴う化学反応に生成された CO が触媒に吸着し電極反応を阻止すると考えられる。しかし、固体高分子形燃料電池の場合、純度の高い水素を使用するため、アノード電極の白金 Pt で CO が生成されず、水素の酸化に伴う吸着水素が生じるとみられる。

➤ Pt 電極上の水素酸化反応

Pt 上での水素の酸化反応($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)はターフェル反応、ヘイロフスキー反応、ボルマー反応の 3 ステップに分けることができる^[13]。(v : 各反応における反応速度)



水素の酸化反応には複数の反応経路が存在するため、電流密度は二つの単一電子移動反応の合計となる。したがって電極電流は(3.22)式のようなになる。同様に中間体である H-Pt の生成速度は(3.23)式となる。

$$\frac{i}{F} = r_0 = v_H + v_V \dots\dots\dots (3.9)$$

$$r_1 = \frac{q_1}{F} \frac{d\theta}{dt} = \gamma \frac{d\theta}{dt} = 2v_T + v_H - v_V \dots\dots\dots (3.10)$$

ここで、各基本反応ステップに対する反応速度は電子移動係数が 1/2 であると想定すれば、(3.24), (3.25), (3.26)式となる。

$$v_T = k_T(1-\theta)^2 c_{H_2} - k_{-T}\theta^2 \dots\dots\dots (3.11)$$

$$v_H = k_H(1-\theta)c_{H_2}e^{FE/2RT} - k_{-H}\theta c_{H^+}e^{-FE/2RT} \dots\dots\dots (3.12)$$

$$v_V = k_V\theta e^{FE/2RT} - k_{-V}(1-\theta)c_{H^+}e^{-FE/2RT} \dots\dots\dots (3.13)$$

ここで、 θ は H-Pt の被覆率であり、 c_{H_2}, c_{H^+} はそれぞれ水素分子とプロトンの濃度である。
反応中間体を伴うインピーダンスの解析を述べた文献[14][15]を参考し、同様の手順で行うと以下の 4 式を導出することが必要である。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_\theta &= \frac{F^2}{2RT} \{ k_H(1-\theta)c_{H_2}e^{FE/2RT} + k_{-H}\theta c_{H^+}e^{-FE/2RT} + k_V\theta e^{FE/2RT} + k_{-V}(1-\theta)c_{H^+}e^{-FE/2RT} \} \\ &= \frac{F^2}{2RT} \{ (K_H c_{H_2} + K_{-V} c_{H^+})(1-\theta) + (K_{-H} c_{H^+} + K_V)\theta \} \end{aligned} \dots\dots\dots (3.14)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial i}{\partial \theta} \right)_E &= F \{ -k_H c_{H_2} e^{FE/2RT} - k_{-H} c_{H^+} e^{-FE/2RT} + k_V e^{FE/2RT} + k_{-V} c_{H^+} e^{-FE/2RT} \} \\ &= F \{ K_V + (K_{-V} + K_{-H})c_{H^+} - K_H c_{H_2} \} \end{aligned} \dots\dots\dots (3.15)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial r_1}{\partial E} \right)_\theta &= \frac{F}{2RT} k_H(1-\theta)c_{H_2}e^{FE/2RT} + \frac{F}{2RT} k_{-H}\theta c_{H^+}e^{-FE/2RT} \\ &\quad - \frac{F}{2RT} k_V\theta e^{FE/2RT} + \frac{F}{2RT} k_{-V}(1-\theta)c_{H^+}e^{-FE/2RT} \\ &= \frac{F}{2RT} \{ (K_H \cdot c_{H_2} - K_{-V} \cdot c_{H^+})(1-\theta) + (K_{-H} \cdot c_{H^+} - K_V)\theta \} \end{aligned} \dots\dots\dots (3.16)$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial r_1}{\partial \theta}\right)_E &= 4k_T(\theta-1)c_{H_2} - 4k_{-T}\theta - k_H c_{H_2} e^{FE/2RT} - k_{-H} c_{H^+} e^{-FE/2RT} - k_V e^{FE/2RT} - k_{-V} c_{H^+} e^{-FE/2RT} \\ &= 4(k_T c_{H_2} - k_{-T})\theta - (4k_T - K_H)c_{H_2} - (K_{-H} + K_{-V})c_{H^+} - K_V\end{aligned}$$

..... (3.17)

同様に(3.15), (3.16), (3.17)式のように記号 A, B, C を定義すれば, 燃料電池のアノードインピーダンスは以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned}\frac{1}{Z_F} &= \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_\theta + \frac{1}{\frac{-\frac{F}{q_1}\left(\frac{\partial r_1}{\partial \theta}\right)_E}{\frac{F}{q_1}\left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right)_E \cdot \left(\frac{\partial r_1}{\partial E}\right)_\theta} + \frac{j\omega}{\frac{F}{q_1}\left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right)_E \cdot \left(\frac{\partial r_1}{\partial E}\right)_\theta}} \\ &= \frac{F^2}{2RT} \{ (K_H c_{H_2} + K_{-V} c_{H^+})(1-\theta) + (K_{-H} c_{H^+} + K_V)\theta \} + F \{ K_V + (K_{-V} + K_{-H})c_{H^+} - K_H c_{H_2} \} \frac{\Delta\theta}{\Delta E}\end{aligned}$$

..... (3.18)

ただし, $\Delta\theta/\Delta E$ は(3.32)式である。

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta E} = \frac{\frac{F}{2RT} \{ (K_H \cdot c_{H_2} - K_{-V} \cdot c_{H^+})(1-\theta) + (K_{-H} \cdot c_{H^+} - K_V)\theta \}}{j\omega r - 4(k_T c_{H_2} - k_{-T})\theta + (4k_T - K_H)c_{H_2} + (K_{-H} + K_{-V})c_{H^+} + K_V} \dots\dots\dots (3.19)$$

ここで A, B, C を以下のように定義し Z_F は (3.23) 式に書き換えることが出来る。

$$A = \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_\theta \dots\dots\dots (3.20)$$

$$B = \frac{F}{q_1} \left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right)_E \left(\frac{\partial r_1}{\partial E}\right)_\theta \dots\dots\dots (3.21)$$

$$C = -\frac{F}{q_1} \left(\frac{\partial r_1}{\partial \theta}\right)_E \dots\dots\dots (3.22)$$

$$Z_F = \frac{j\omega + C}{A + B} = \left(\frac{1}{R_\infty} + \frac{1}{R_0 + j\omega L} \right)^{-1} \dots\dots\dots (3.23)$$

ただし, ここで $R_\infty=1/A$, $R_0=C/B$, $L=1/B$ である。

したがって燃料電池アノード等価回路の構成を図 3.5 のように決定する。アノード等価回路に加えてカソード等価回路, 電解質の抵抗, 配線インダクタンスを考慮し, ModelB を図 3.6 のように決定する。また, 本実験環境では上記の式に伴う定数などを測定することが困難であることから本論文では反応速度論を用いたインピーダンスの導出では内部インピーダンス Z の構成を提案するまでに留める。

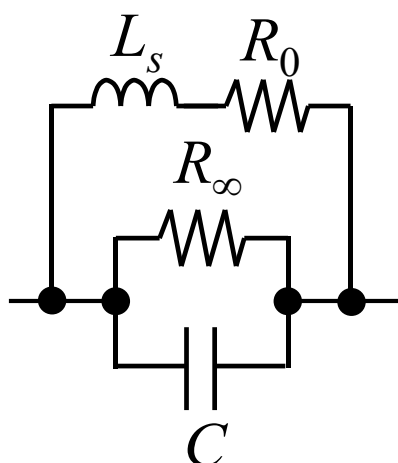


図 3.5 アノード等価回路

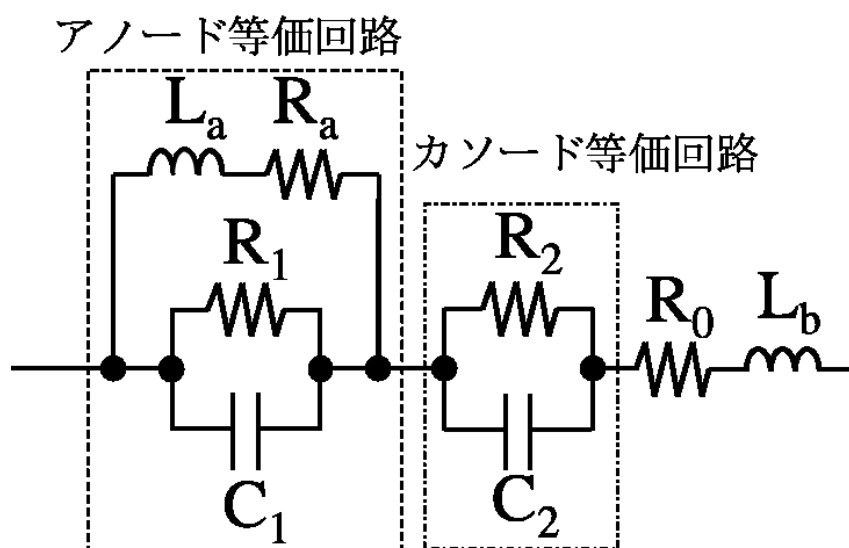


図 3.6 燃料電池の等価回路

第四章 燃料電池の等価回路のパラメータ同定

4.1 等価モデル構成の概要

燃料電池の電氣的特性として、定負荷時の出力特性（定電流負荷特性）と負荷変動時の出力特性を測定する。なお、今回の測定では先行研究に提案されたステップ応答特性を用いて、内部インピーダンスの変化を観測・解析する。また先行研究に提案されたこの手法では前述のように、試行錯誤要素なくするため従来の周波数特性を一部用いることにする。

4.2 定常（定電流負荷特性）

4.2.1 測定方法・測定結果

燃料電池に定電流負荷を直列に接続し、定常状態における出力電圧 V および出力電流 I 、内部温度 T を測定する。ここで、負荷を接続してから 20～30 分経過し、端子電圧が一定且つ内部温度が $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の範囲でほぼ一定の状態を定常状態と判断する。

測定回路の模式図を図 4.1 に示す。負荷には ARRAY 社製直流電子負荷装置を接続し、定電流負荷モードもしくは定抵抗負荷モードで用いる。また、必ず重負荷から軽負荷に向かって行う。

本実験では、出力電圧は出力端子間電圧を、出力電流は燃料電池の+端子付近の電流を、内部温度は熱電対を用いてセル温度を測定している。燃料電池の外側から熱電対の先端までの長さは約 1.5cm である。

測定結果を図 4.2 に示す。図 4.2 の横軸は電流密度とし、出力電流をセル面積で除算する。測定の際、ファンを用いて酸素を供給するため、大気圧の変化は本システムにほとんど影響しないと判断する。また、湿度については前節で述べたように、反応により水が生成されること、電解質膜が高湿度状態にあることなど、燃料電池内部の水管理はシステムが行っているため、外部の湿度変化は本システムにほとんど影響しないと判断する。

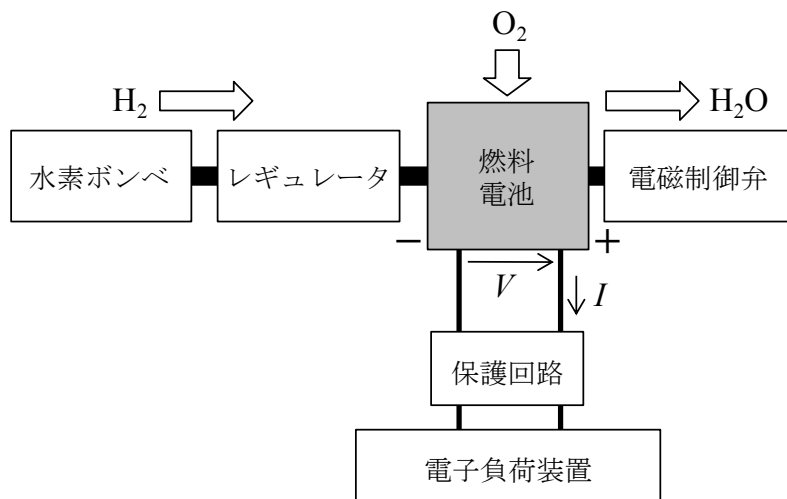


図 4.1 定電流負荷特性の測定回路の模式図

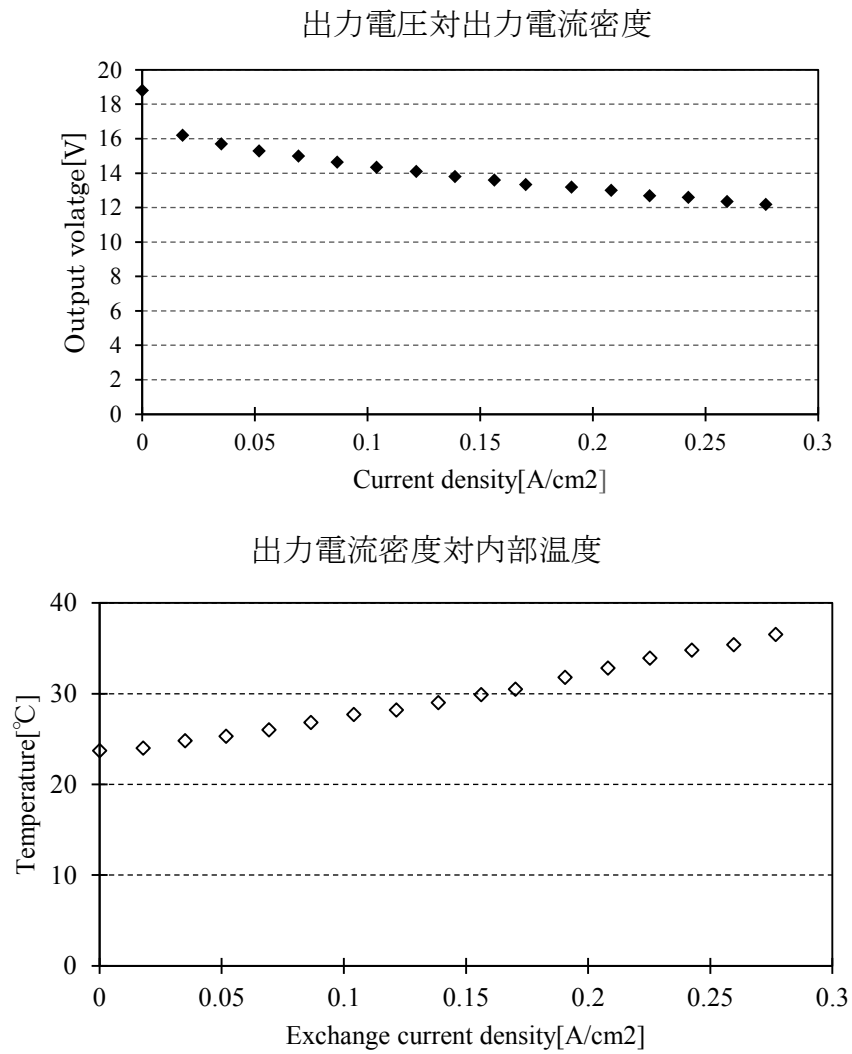


図 4.2 定電流負荷特性の測定結果

4.2.2 起電力のパラメータ同定

実験結果および文献[2]をもとに起電力の各パラメータを決定する。

第 1 項の E は理論起電力であり，一般的にネルンストの式より (5.1) 式で表すことができる^[16]。

$$E = N_0 \left[E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right) \right] \dots\dots\dots (4.1)$$

ここで， N_0 は燃料電池セルの数， E_0 は標準電位極[V]， R は気体定数 [J/K/mol]， T は絶対温度[K]， F はファラデー定数[C/mol]， α は移動定数， P_{H_2O} は水の圧力[atm]， P_{H_2} は水素の分圧[atm]， P_{O_2} は酸素の分圧である。

本実験環境では水素分圧や酸素分圧を正確に測定することが困難であること，一般的に 100°C 以下で動作する燃料電池では起電力はほとんど変化しないこと^[2]を踏まえて，理論起電力(5.2)式のように表す。

$$E' = N_0 E_0 \dots\dots\dots (4.2)$$

この E_0 の値を決定するには「ギブス (Gibbs) の自由エネルギー」を導入する。

ギブスの自由エネルギーは「圧力や体積の変化により生じる仕事を無視し，外部に対して仕事をするエネルギー」と定義できる。今，化学反応によって， n mol の電子が電位差 E の電極間を移動した時，電子が電場からされる仕事 W_e は

$$W_e = nN_A(-e)E = -nFE \dots\dots\dots (4.3)$$

で与えられる。これがすべて化学反応によって行われたとすれば， W_e を自由エネルギーの変化量 ΔG に等しいとおくことが出来るので

$$\Delta G = -nFE \Rightarrow E = \frac{-\Delta G}{nF} \dots\dots\dots (4.4)$$

となり，理論的に達成可能な起電力 E が求められる。

25°C，1bar の低温・低圧のもとで水が生成される反応は



この反応の場合，系は膨張は仕事以外に 237KJ の仕事ができると考えられる。上記の反応に基づく水 1 mol の生成反応の場合，各電極では上記の反応では次の反応が

$$\text{陰極： } \text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \dots\dots\dots(4.5)$$

$$\text{陽極： } \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots(4.6)$$

が生成されるので、電子管を 2 mol の電子が移動することになる。従って、この時の起電力は

$$E = \frac{237}{2 \times 9.648 \times 10^4} = 1.228[\text{V}] \dots\dots\dots(4.7)$$

本研究の使用している燃料電池の枚数は 20 枚であるため（損失なし）約 $v = 20 \times 1.228 = 24.56[\text{V}]$ と導出できる。

第 2 項の r_0 は定電流負荷特性の内部インピーダンスを表しており、Model B の低周波数領域におけるインピーダンスと一致するように $r_0 \cong 0.764\Omega$ と導出した。

第 3 項の活性化過電圧のパラメータは、図 5.1 に示す電流密度の対数に対する出力電圧のグラフ(タフエル曲線)を用いて導出することができる。しかし、ターフェル曲線は温度一定条件の下で測定した場合についてのみ成立する関係である。本実験環境では温度一定条件の下で測定することが出来ないため、ターフェル曲線で表すことが出来ない。

また、起電力の (3.4) 式の各項は温度依存性を有するが、前任者の検証結果によってモデル構築の簡単化のため、温度の影響はすべて第 3 項に含まれるとする。

そこで、改めて各項の温度依存による損失分をすべて活性化過電圧の項で表すため、定電流負荷特性式を(5.5)式のように近似する。

$$E = v - r_0 i - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{i + i_n}{i_0'(T)} \right) \dots\dots\dots(4.8)$$

ここで、(5.5)式の i_n , $i_0'(T)$ パラメータを決定する。

➤ i_n は燃料クロスオーバーであり、電解質を通じてモデル少量の燃料の無駄である。

クロスオーバー電流は普通 i と比べ極めて小さい値であるため (4.8) 式を次の式で近似できる。

$$E \cong v - r_0 i - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \dots\dots\dots(4.9)$$

上式を変換し、 $i_0'(T)$ を求めると次式が得られる。

$$i_0'(T) = \frac{i}{e^{\frac{2\alpha F}{RT}(v - E - r_0 i)}} \dots\dots\dots(4.10)$$

実験結果の v , E , r_0 , i から $i'_0(T)$ が計算でき、内部温度の関数を近似的に図 4.2 に示し、近似式を出すことで $i'_0(T)$ が求まる。

$i'_0(T) = 2E - 76 \exp(0.521T)$ のこの関係から、無負荷時の i'_0 の値を計算できる。

この際に ($i=0$) 解放電圧 E' の測定データから、(4.8) 式は次式となる。

$$E' = v - r_0 i - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{i + i_n}{i'_0(T)} \right) = v - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{i_n}{i'_0} \right) \dots\dots\dots (4.11)$$

これを变形し、 i_n を求めると次のようになる。

$$i_n = i'_0 e^{\frac{2\alpha F(v-E')}{RT}} \dots\dots\dots (4.12)$$

実験データを代入し計算すると $i_n = 2.28E-4 [A/cm^2]$ と求まった。

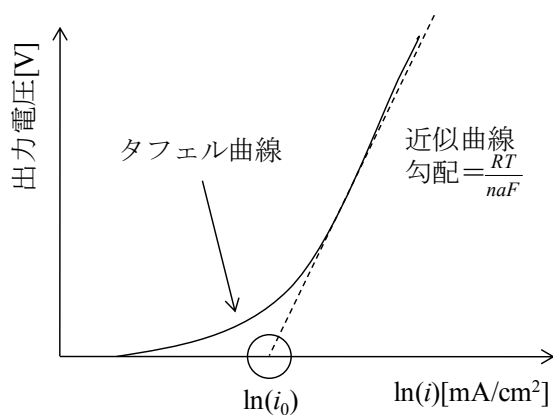


図 4.3 タフェル曲線

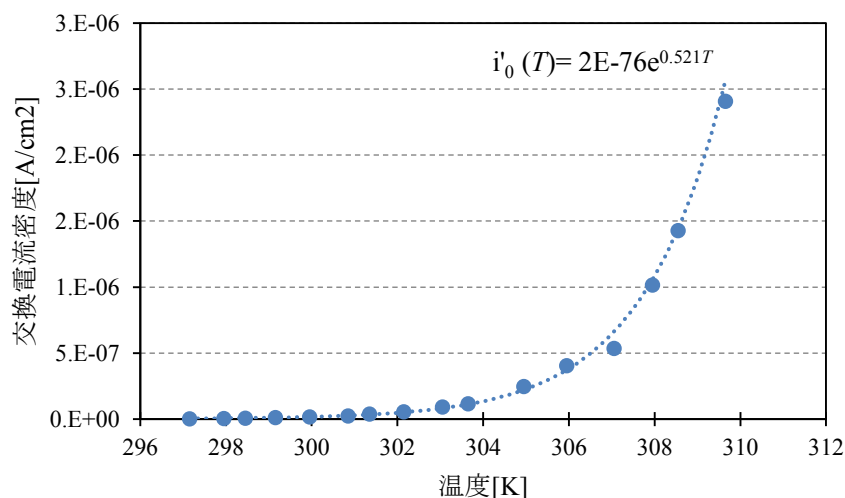


図 4.4 内部温度対交換電流密度

ここで、(3.5)式の第2項はインピーダンスによる項であるため、内部インピーダンス Z としてハードウェア回路で構築し、これは Z の直流インピーダンスに相当する。よって、起電力 E は次式のように決定される。

$$E = v - \frac{RT}{n\alpha F} \ln \left(\frac{i + i_n}{i_0'(T)} \right) \dots\dots\dots (4.13)$$

表 4.1 のパラメータを用いた(4.9)式の計算結果と 3 章で測定した燃料電池の定電流負荷特性の比較を図 4.5 に示す。この結果から(4.9)式によって燃料電池の定電流負荷特性を模擬できていることが確認できる。

表 4.1 活性化過電圧のパラメータ値

α	0.5
n	2
R	8.314J/K/mol
F	96485C/mol
i_n	$2.28 \times 10^{-3} \text{A/cm}^2$

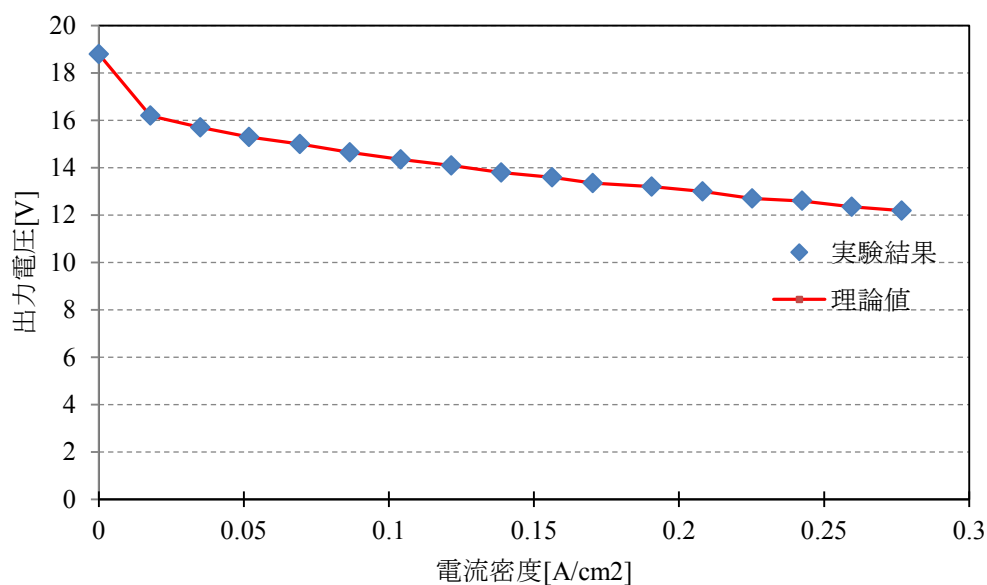


図 4.5 定電流負荷特性・比較

4.3 過渡（ステップ応答特性）

4.3.1 測定方法・測定結果

次に燃料電池のステップ応答特性を測定する。燃料電池の出力端子のステップ応答特性は、図 4.6 に示した回路を用いて測定する。

図 4.6 の回路において出力電流を 0.002Hz の方形波に制御し、ステップ電圧応答の立ち上がり時を高速な応答, 中速な応答, 低速な応答の三つのタイムスケールに測定する。また今回の測定ではオシロスコープを 3 台接続し、各領域における特性は同時に測定を行っている。燃料電池の電気化学反応は非線形なので、小信号でないと独立性, 加算性が成り立たない。そこで、インピーダンス成分を線形であると近似するために、 I_0 と ΔI は定電流負荷特性の線形領域（本実験では $3\sim 7[\text{A}]$ の範囲）において、小振幅で測定する。今回は電流のステップ幅を $0.1[\text{A}]$ とした。 $3\sim 5[\text{A}]$ の測定結果をそれぞれ図 4.7～4.9 に示す。高速な応答に見られる共振については、配線の接続部分のキャパシタンスと敗戦インダクタンスによる LC 共振だと考えられるが、本研究の対象とする数 mHz から数 kHz の領域よりもさらに高周波の領域であるため今回は無視する。

※ $6\sim 7[\text{A}]$ の波形は付録参照

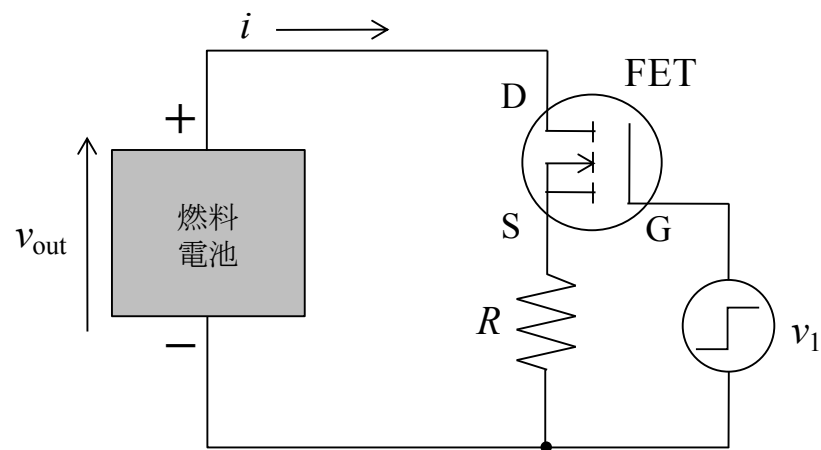
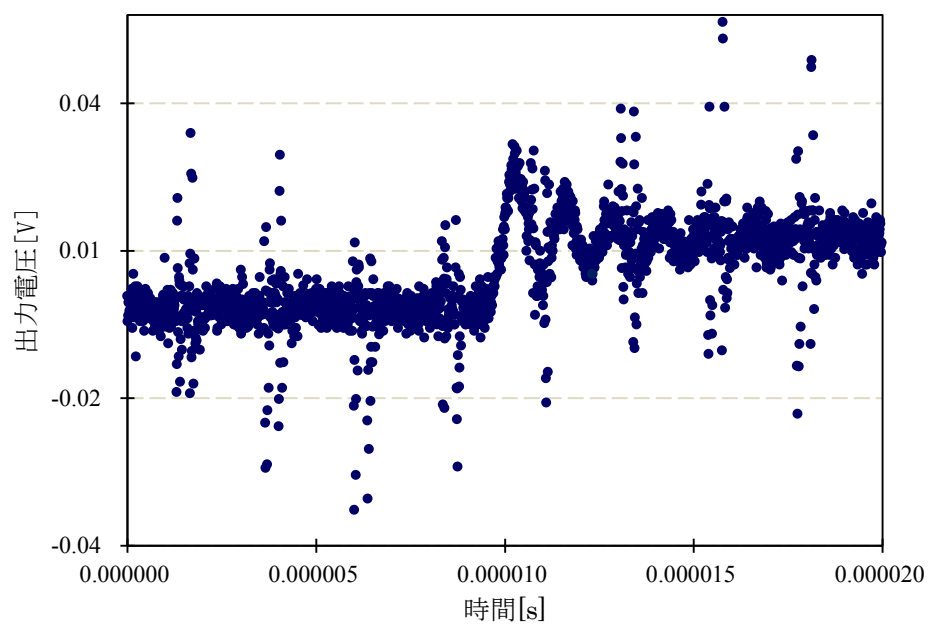
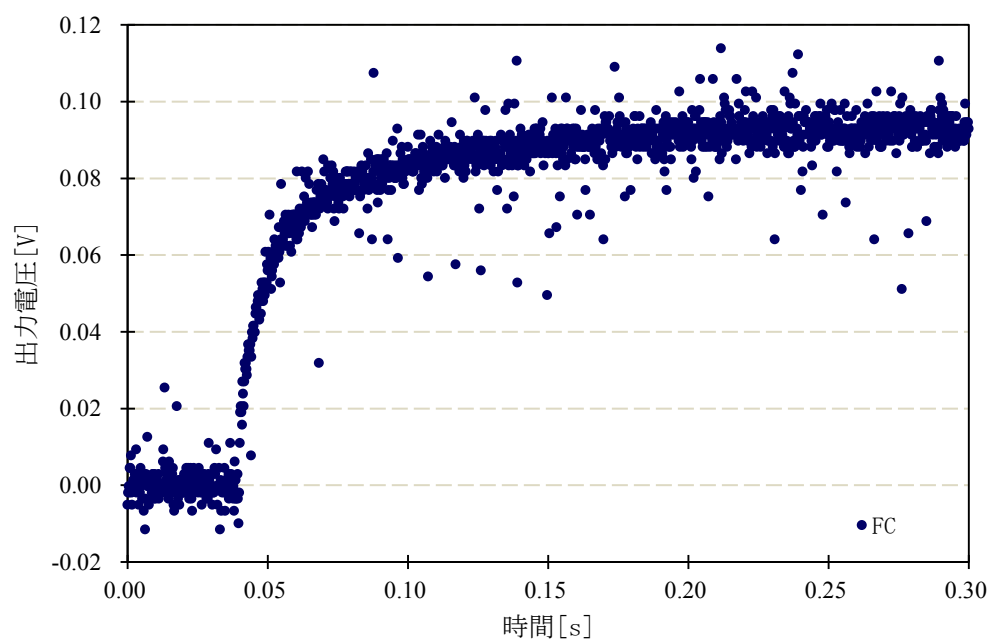


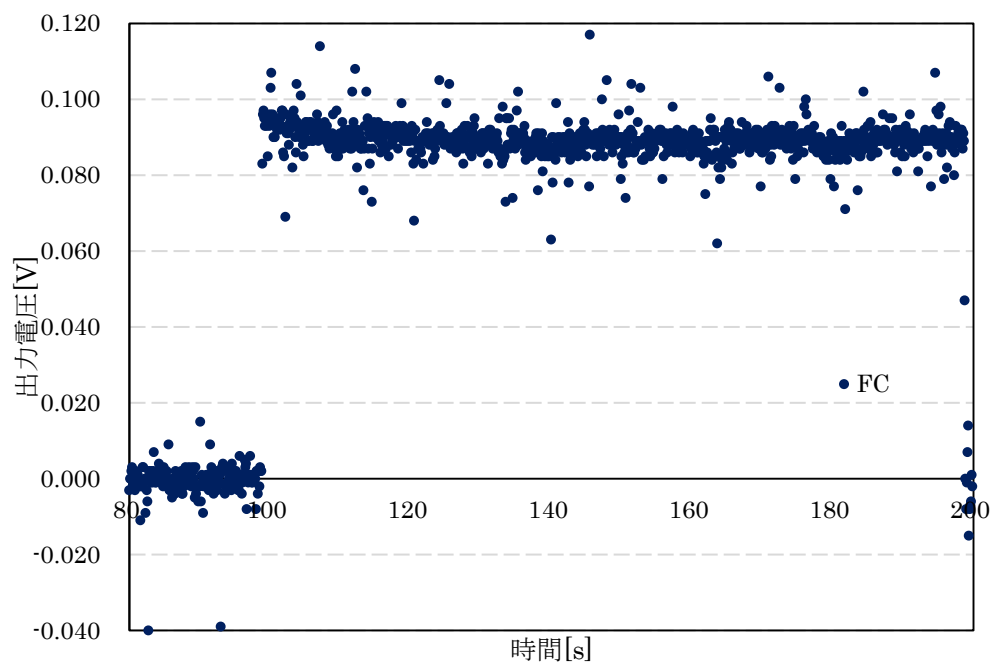
図 4.6 ステップ応答特性の測定回路



(a) 高速な応答

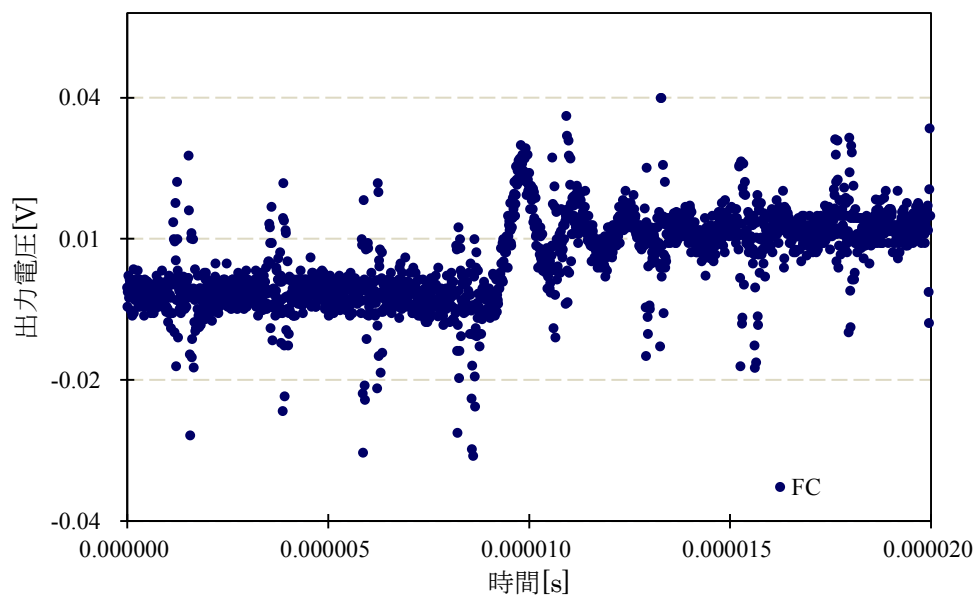


(b) 中速な応答

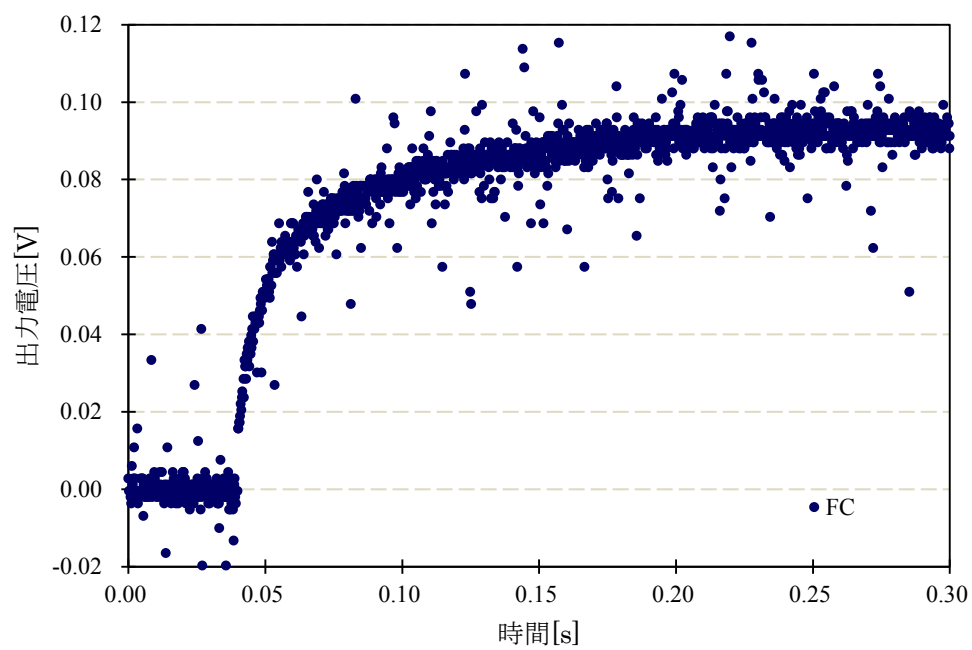


(c) 低速な応答

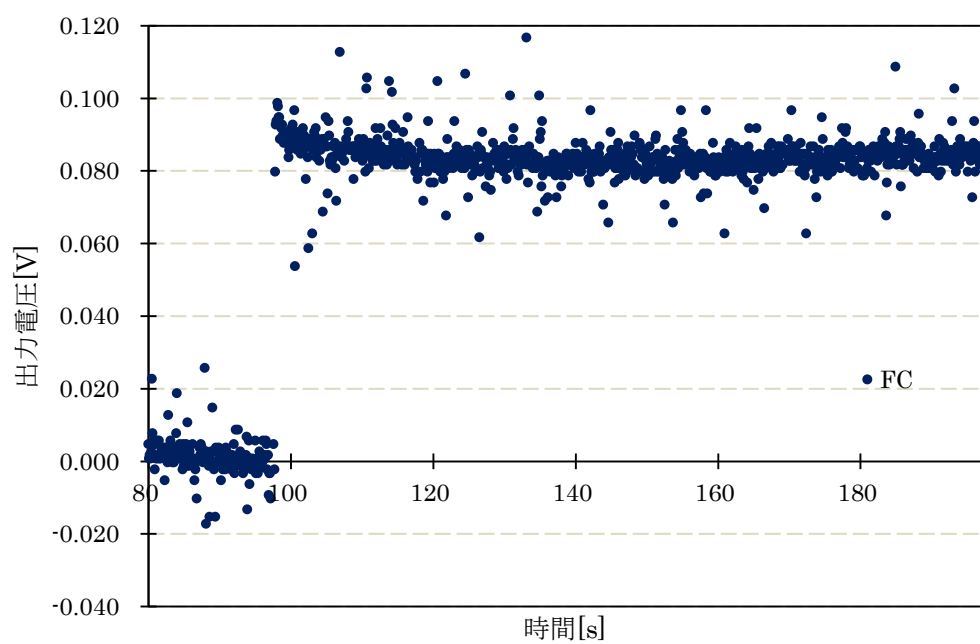
図 4.7 ステップ応答特性(3[A])



(a) 高速な応答

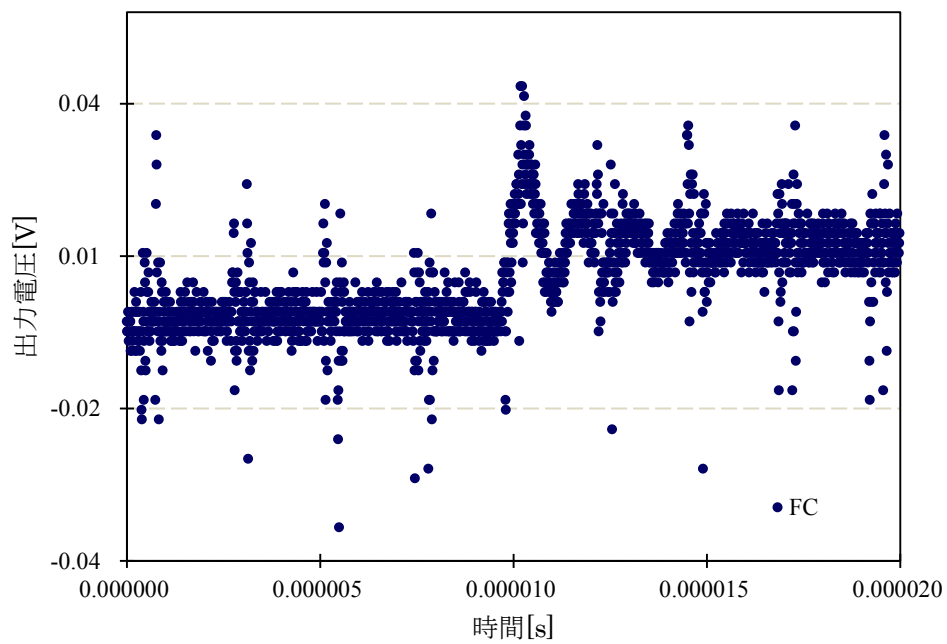


(b) 中速な応答

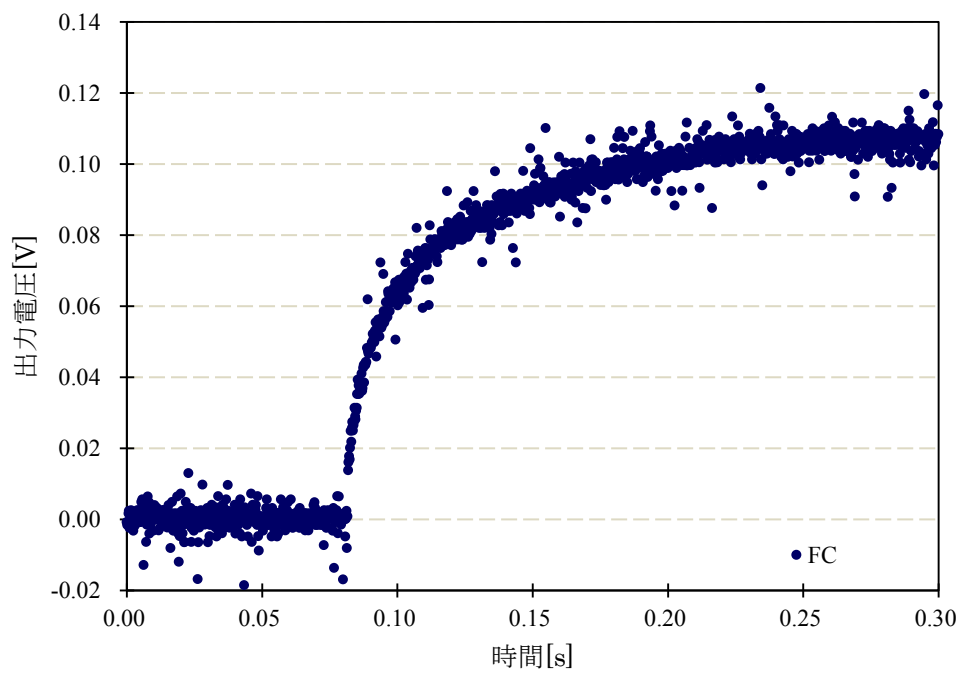


(b) 低速な応答

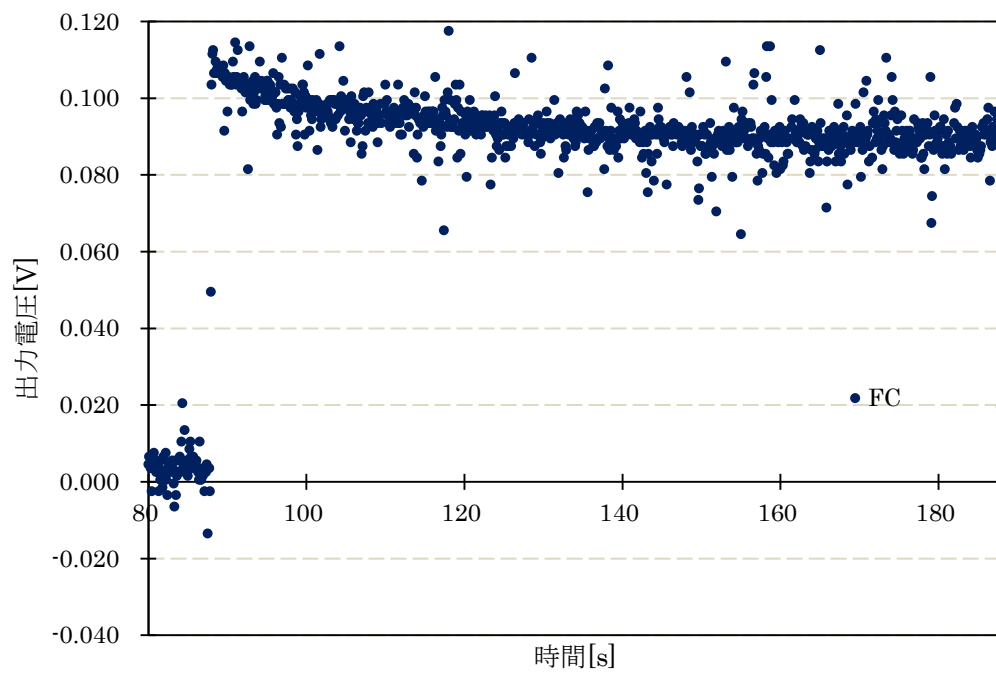
図 4.8 ステップ応答特性(4[A])



(a) 高速な応答



(b) 中速な応答



(c) 低速な応答

図 4.9 ステップ応答特性(5[A])

4.3.2 内部インピーダンス Z のパラメータ同定

➤ 導出過程

ステップ同定には 4.3.1 節で測定した燃料電池のステップ電圧応答特性を用いる。以下に示す 3 つの反応速度によって Z の等価回路を構築することでパラメータ同定を行う。

1. 高速な応答

この領域では、測定時間が十分に短いため、電気二重層 C_1, C_2 は短絡とみなせ、電解質による抵抗 R_0 と配線インダクタンス L_0 の影響が支配的に現れる。したがって、図 4.3 に示すような近似等価回路で表せる。また、この帯域では使用機器の特性上入力電流をステップ電流とみなすことができないため、(4.13)式に示すように近似的に指数関数状の電流を与えた場合における出力電圧応答について検討する。図 4.10 の回路に(4.13)式の電流を与えた場合における電圧応答は(4.14)式のように表すことができ、電圧応答の概略図を図 4.11 に示す。

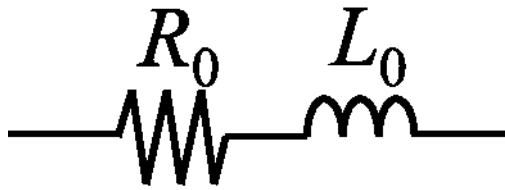


図 4.10 近似等価回路（高速）

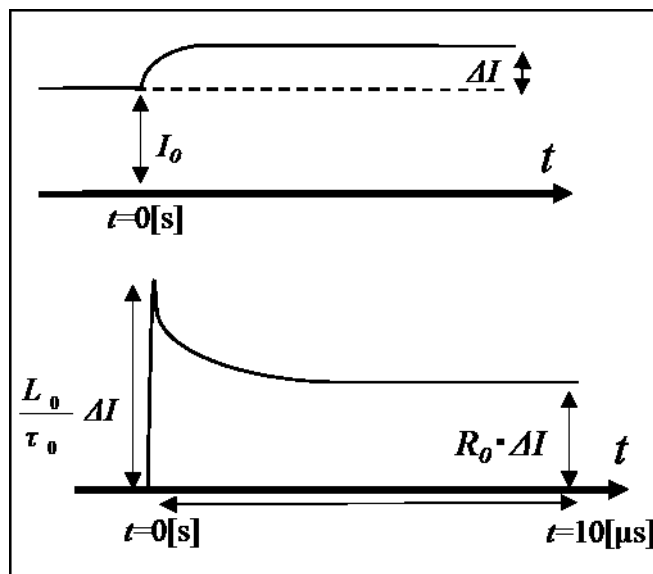


図 4.11 出力電圧の概略図（高速）

$$i(t) = \Delta I \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{1}{\tau_0} t\right) \right\} \dots\dots\dots (4.13)$$

$$v(t) = R_0 \Delta I + \left(\frac{L_0}{\tau_0} - R_0 \right) \Delta I \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \dots\dots\dots (4.14)$$

2. 中速な応答

この領域では、擬似インダクタンス成分 L_c の原因となる水素の酸化反応に対しては十分に周波数が高く、また配線インダクタンス L_0 に対しては十分に周波数が低いと考えられるため、それぞれの影響は小さいと考えられる。したがって、図 4.12 に示すような近似等価回路で表せる。この等価回路にステップ幅 ΔI のステップ電流を与えた場合における電圧応答は(4.15)式のように表すことができ、電圧応答の概略図を図 4.13 に示す。

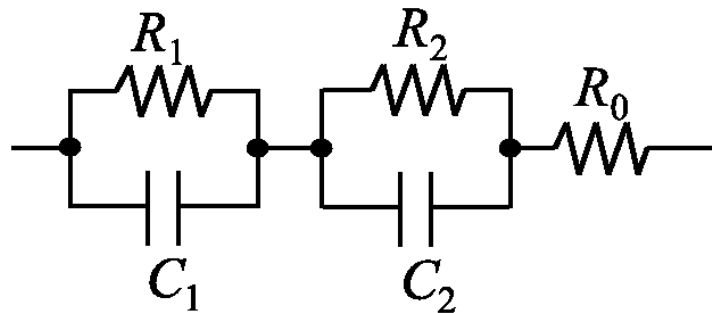


図 4.12 近似等価回路（中速）

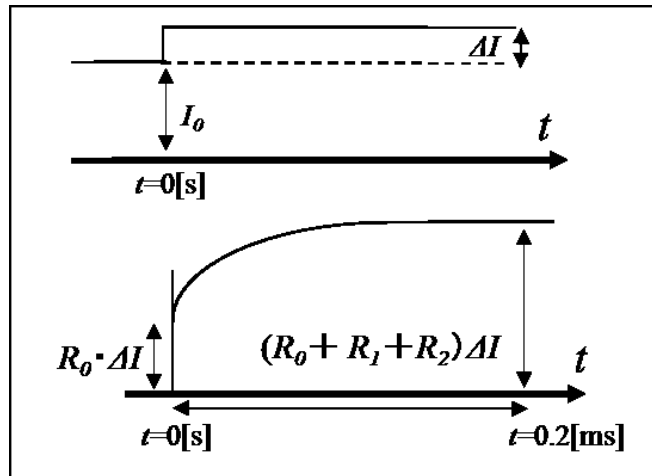


図 4.13 出力電圧の概略図（中速）

$$v(t) = (R_0 + R_1 + R_2)\Delta I - R_1\Delta I \exp\left(-\frac{t}{C_1 R_1}\right) - R_2\Delta I \exp\left(-\frac{t}{C_2 R_2}\right) \dots\dots\dots (4.15)$$

3. 低速な応答

低速な応答では、測定時間が十分に長いため、電気二重層 C_1, C_2 は開放とみなせると考えられる。また、配線インダクタンス L_0 の影響は小さいと考えられる。したがって図 4.14 に示すような近似等価回路について考える。この等価回路にステップ幅 ΔI のステップ電流を与えた場合における電圧応答は(4.16)式のように表すことができ、電圧応答の概略図を図 4.15 に示す。

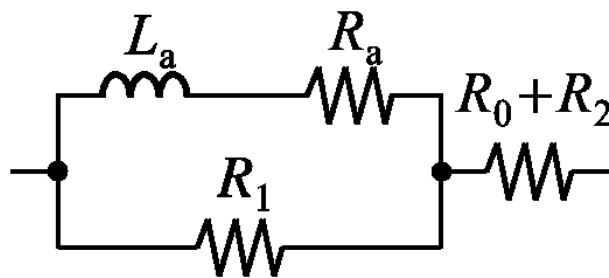


図 4.14 近似等価回路（低速）

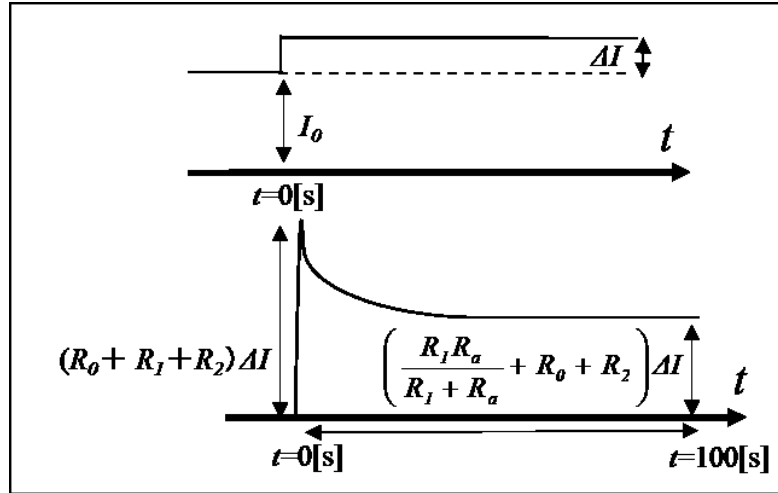


図 4.15 出力電圧の概略図（低速）

$$v(t) = \frac{R_l^2 \Delta I}{R_l + R_c} \exp\left(-\frac{R_l + R_c}{L_c} t\right) + \left(\frac{R_l R_c}{R_l + R_c} + R_0 + R_2\right) \Delta I \dots\dots\dots (4.16)$$

➤ パラメータ同定

先行研究により，以下のパラメータの値が同定できる。

$$\frac{L}{R_l + R} \dots\dots\dots (4.17)$$

$$R_0 \dots\dots\dots (4.18)$$

$$R_0 + R_l + R_2 \dots\dots\dots (4.19)$$

$$\frac{R_l R}{R_l + R} + R_0 + R_2 \dots\dots\dots (4.20)$$

$$\frac{L_0}{\tau_0} \dots\dots\dots (4.21)$$

中速な応答では R_1C_1 , R_2C_2 の値を決定する際、この二つの時定数の値が等しいと仮定し計算を行っている。しかし、固体高分子型燃料電池ではアノード側の反応速度はカソード側よりも大きいとこの文献[13]に述べられている。従ってこの物理現象を考慮し、 R_1C_1 と R_2C_2 を再計算する必要がある。この二つの時定数を数学的に計算するには周波数特性を用いた手法を提案する。図 4.14 は中周波領域の近似等価回路を示し（中速な応答と同じ）、この回路のインピーダンスを実数分と虚数分で求めることが出来る。

今回計算しやすい方の虚数分について検討していく。

$$\text{Im}|\dot{Z}_2| = -j \left(\frac{\omega R_1 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{\omega R_2 C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \right) \dots\dots(4.22)$$

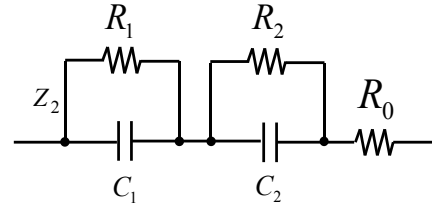


図 4.14 中周波領域の近似回路

◇ R_1C_1 と R_2C_2 の計算手法

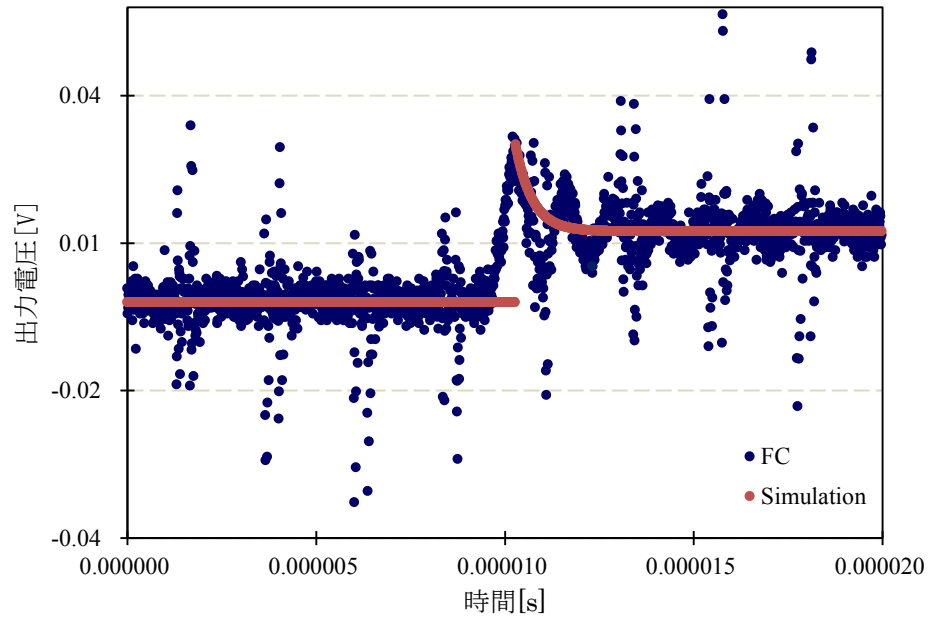
1. 中周波領域 ($1 \leq f \leq 100[\text{Hz}]$) で二つの周波数を決める。
2. 測定結果 v と i から $\dot{Z}_2 = \frac{v}{i}$ を計算する。そして $\dot{Z}_2 = \dot{Z}_{2real} + \dot{Z}_{2im}$ から \dot{Z}_{2im} を導出する。
3. 二つの周波数に対し、 \dot{Z}_{2im} の値も二つ得られ、(5.20) 式に代入し連立方程式から R_1C_1 と R_2C_2 の値を計算できる。

また低速な応答の波形には図 4.17 のように電圧の乱れが確認できる。これは燃料電池内部で発生した水分を吐き出す動作であり約 10 秒ごとに行っているため図のような電圧の乱れが生じる。今回、パラメータの同定過程において、水分を排出する弁の電気信号を検出し、ページの影響を除去した上で最小二乗法を用いてパラメータを決定した。

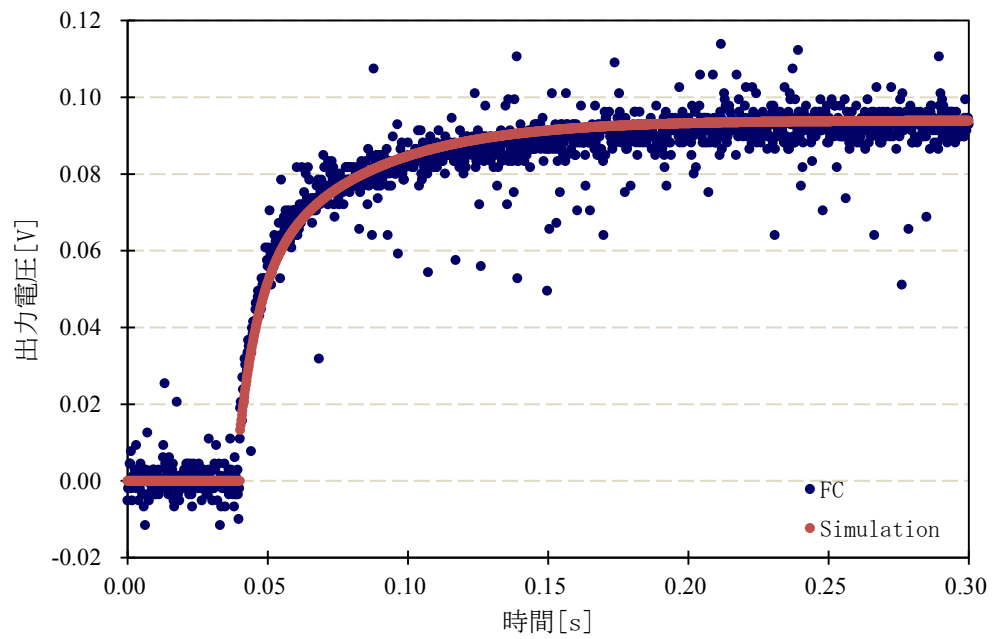
ステップ応答特性と周波数特性によって得られた内部インピーダンス Z のパラメータを表 4.2 に示し、3～5[A]のシミュレーション結果をそれぞれ図 4.16～4.18 に示す。

表 4.2 パラメータ同定結果

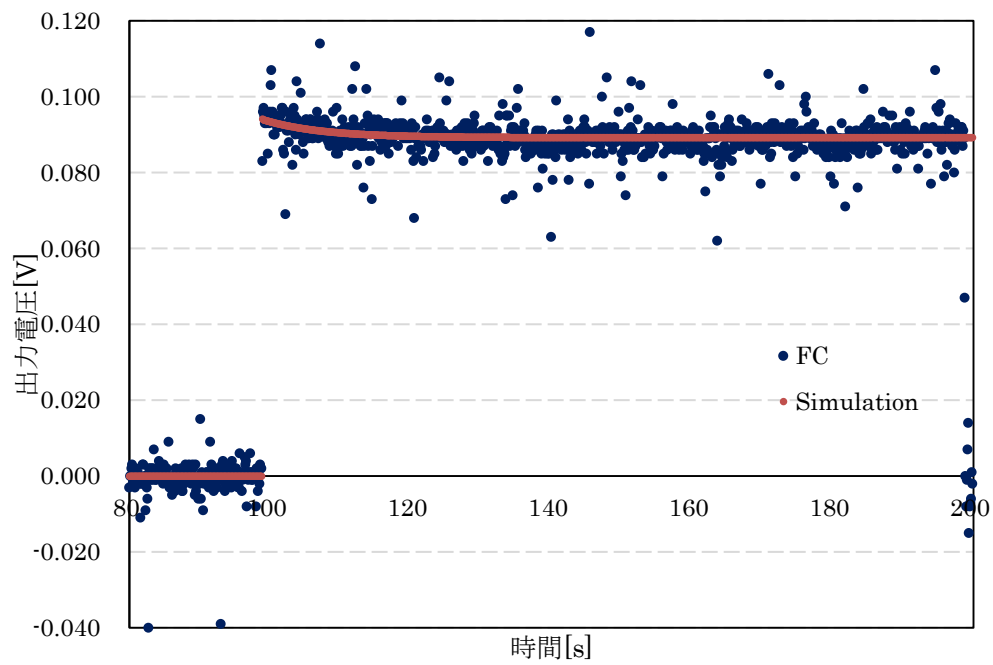
パラメータ	出力電流[A]				
	3	4	5	6	7
$R_1[\Omega]$	0.400	0.400	0.320	0.320	0.500
$R_2[\Omega]$	0.422	0.402	0.607	0.805	0.950
$R_a[\Omega]$	2.857	1.905	0.256	0.161	0.033
$C_1[\text{mF}]$	17.50	17.50	18.75	21.88	36.00
$C_2[\text{mF}]$	94.70	112.0	82.30	80.70	84.20
$L_a[\text{H}]$	27.10	7.300	13.30	9.700	13.60
$R_\theta[\Omega]$	0.120	0.114	0.109	0.112	0.102
$L_\theta[\mu\text{H}]$	0.122	0.108	0.103	0.111	0.097



(b) 高速な応答

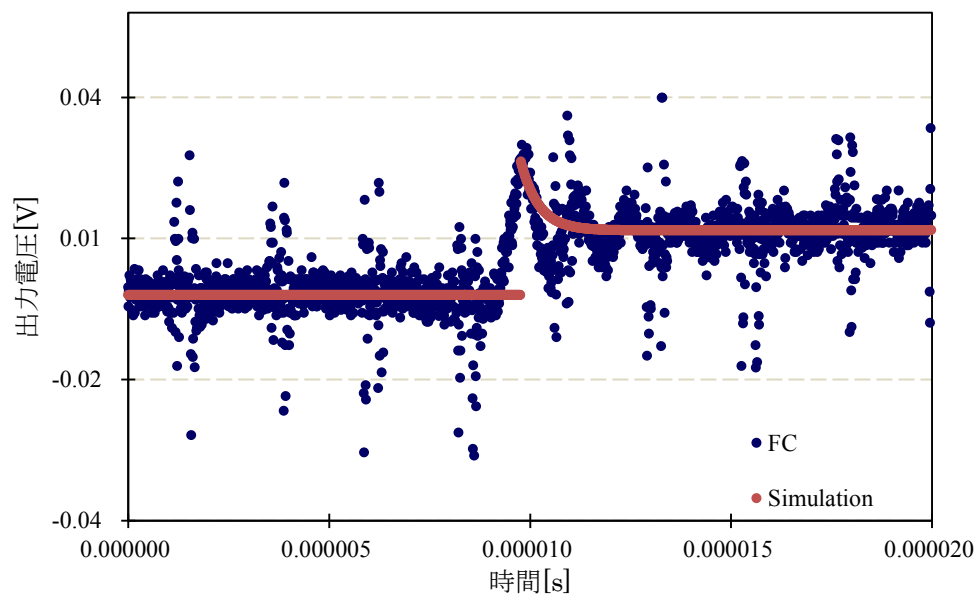


(c) 中速な応答

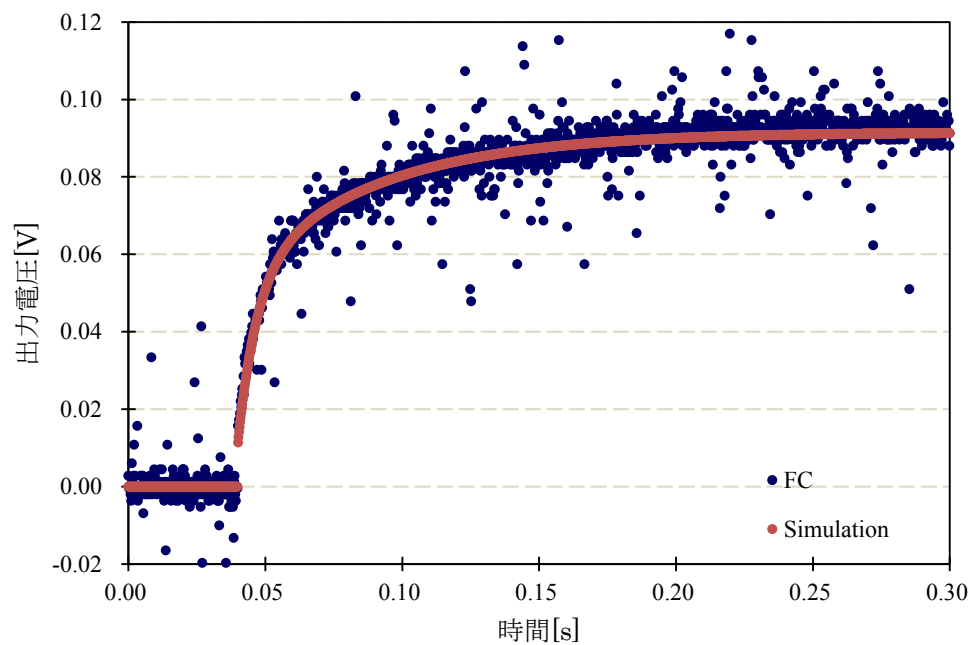


(c) 低速な応答

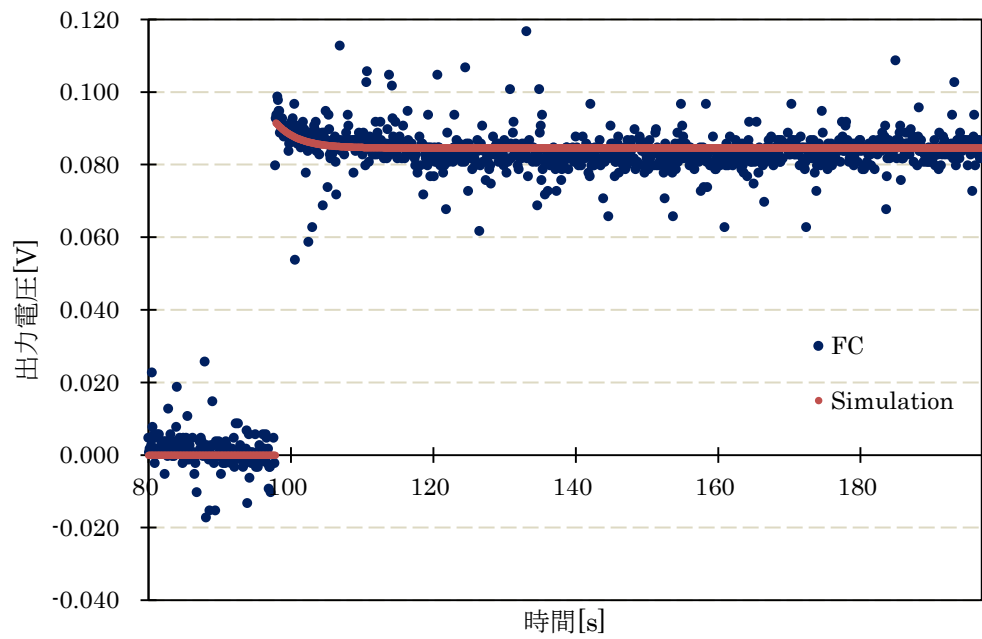
図 4.16 ステップ応答特性(3[A])



(a) 高速な応答

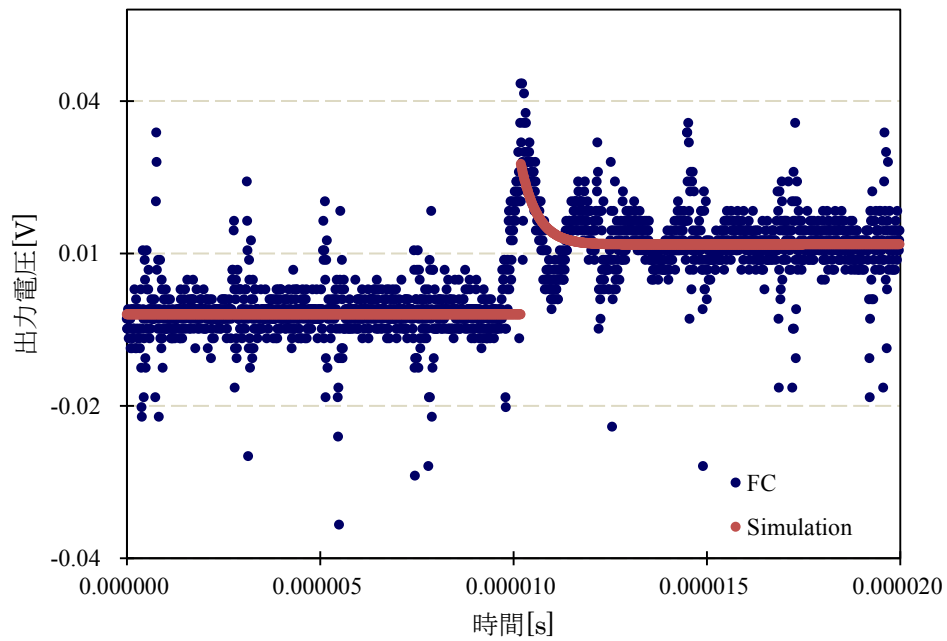


(b) 中速な応答

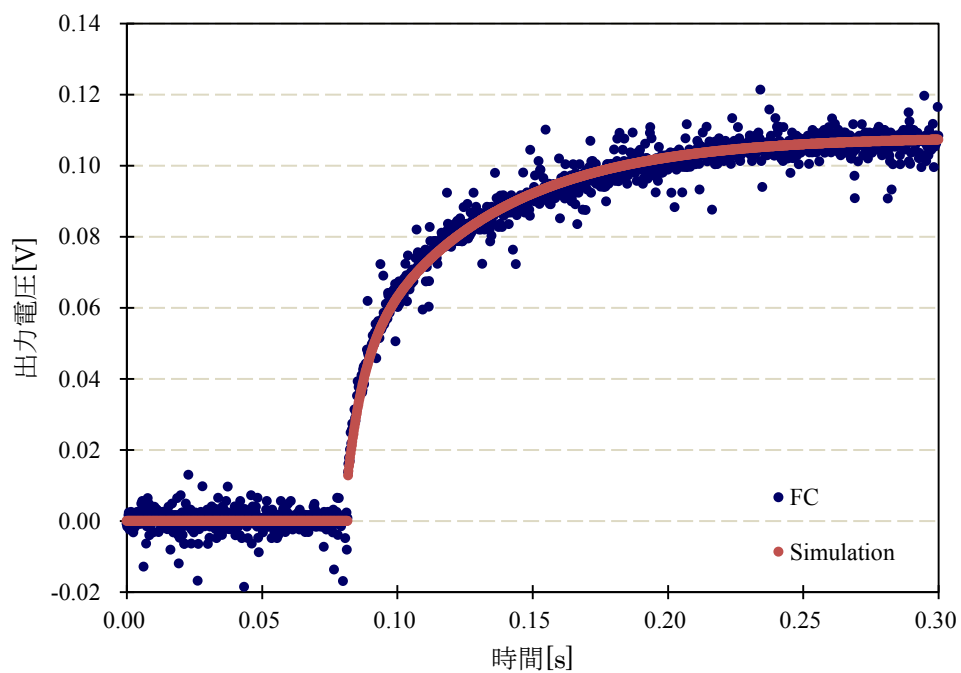


(b) 低速な応答

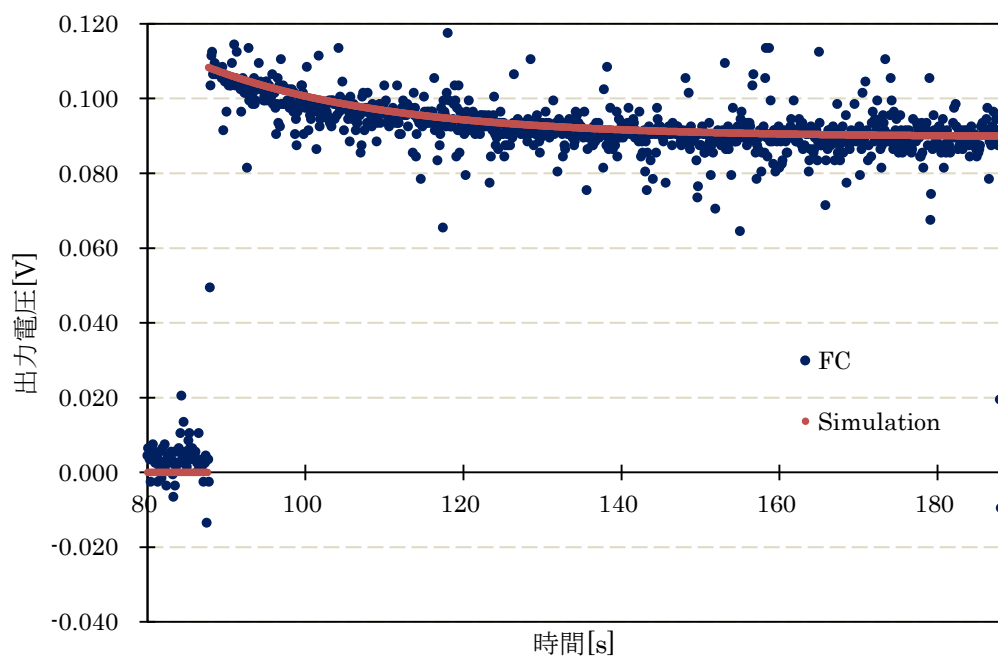
図 4.17 ステップ応答特性(4[A])



(a) 高速な応答



(b) 中速な応答



(c) 低速な応答

図 4.18 ステップ応答特性(5[A])

第五章 パラメータ同定に基づく模擬装置の構築

5.1 燃料電池模擬装置の構築

4章で求めた結果から、燃料電池模擬装置のモデルを構築していく。

提案模擬装置の概略図を図 5.2 に示す。図 5.2 のように、内部インピーダンス Z のアノードとカソードの部分ソフトウェア回路で実現される。この部分は C_1 , C_2 , L の値が大きく、動作点によって変動するためハードウェア回路で設計することは困難と考えられるからである。起電力 E の数式も非線形であることから、同様にソフトウェアを通して設計する。しかし使用機器の性能により 1[kHz]以上のサンプリングは計算不可能であるため、高周波領域の特性を支配的に表す配線インダクタンス L_0 と R_0 はハードウェア回路で設計する。

ソフトウェア部分はデジタル制御電源を用いて実現される。デジタル制御電源は DSP により制御された信号をローパスフィルタ、精密電力増幅器を通して構築する。LPF1, LPF2 は 1 次ローパスフィルタであり DSP のサンプリング周波数が 20[kHz]であるためカットオフ周波数を 10[kHz]とした。なお、LPF1, LPF2 はバッファ回路を挟むため、信号源に与える影響は少ないと考えられる。

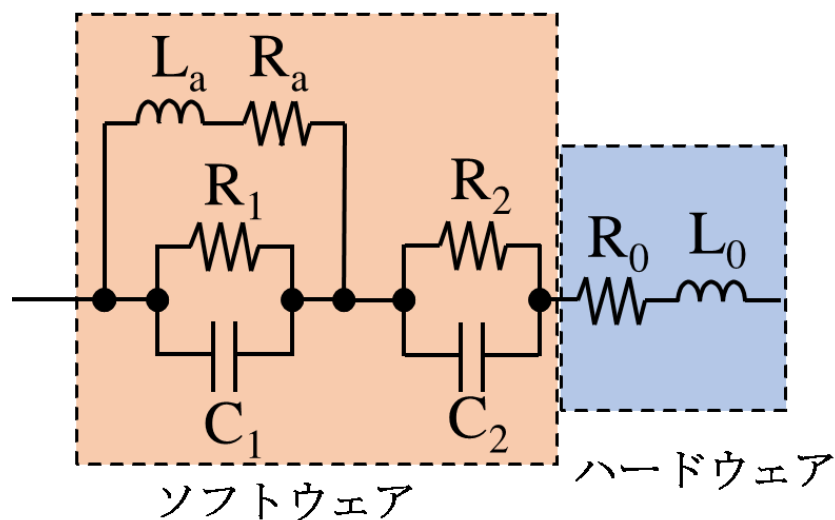


図 5.1 燃料電池の等価回路

回路の動作

- ✓ 電流 i が電流検出回路を通して検出され、指令値として DSP に入力される。
- ✓ 燃料電池の各動作点における内部温度と同じ値を起電力 E の数式に与える。
- ✓ E , v' , $v_s = E - v'$ を計算し、電力増幅器で v_s を増幅させる。

どのように設計するのかを詳しく見ていく。

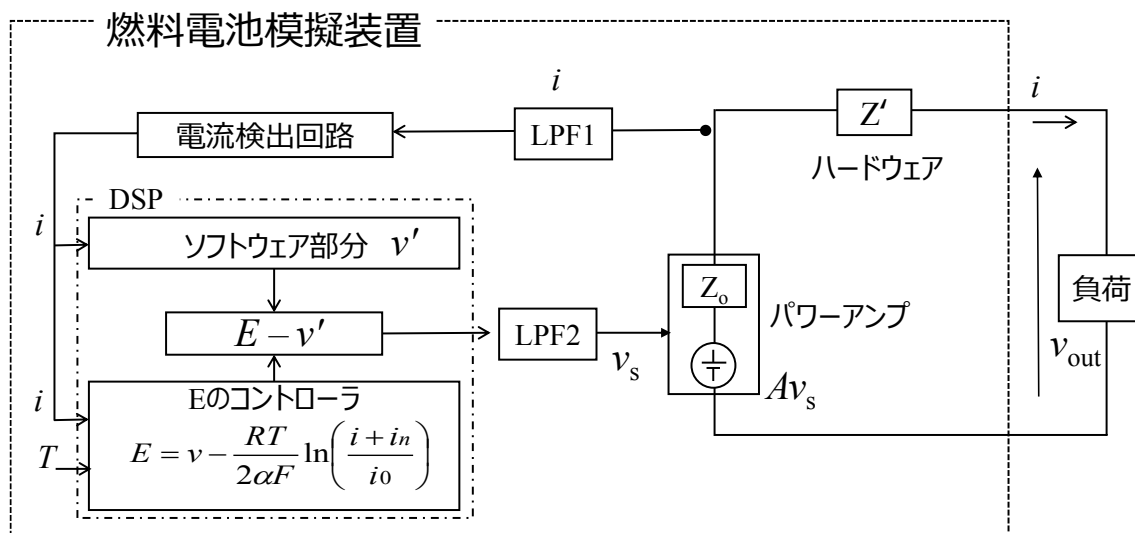


図 5.2 燃料電池模擬装置の概略図

5.2 高周波における電圧応答解析

本研究で提案する模擬装置は電力変換器を接続し用いることを想定しているため、図 5.3 に示す昇圧チョップアを接続した場合の電圧応答を観測し、シミュレーション結果と比較する。

今回、電流の動作点を 4[A]とし電流のステップ幅 1[A]とし動作点変動に対する検討を行った。図 5.4 に示す電流が流れるように図 5.3 の回路の素子を決定した。昇圧チョップアのパラメータを表 5.1 に示す。負荷として巻き線抵抗を用いるため電解コンデンサと高周波用コンデンサを並列に併用し電圧の平滑用として使用する。実験より燃料電池から見た i_{out} と v_{out} を測定する。

図 5.4 に示す電流を指令値として前節に提案した模擬装置に入力し、模擬装置の出力電圧を観測する。高速スイッチングにより温度の変化は殆どなく、これの影響を考慮しないものとし、平均値を与える。得られた電圧応答は燃料電池の v_{out} と比較し FFT 解析を行った。

表 5.1 昇圧チョップアのパラメータ

パラメータ	値
負荷	41.1[Ω]
コイル	1[mH]
電解コンデンサ	3900[μC]
セミコンデンサ	15[μC]
duty	0.7
スイッチング周波数	4.8[kHz]

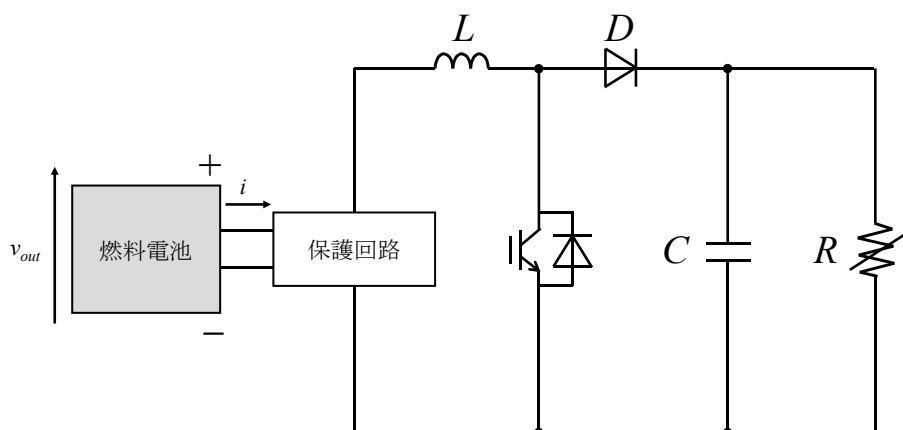


図 5.3 昇圧チョップア測定回路

動作比較結果を図 5.5, FFT 解析の結果を図 5.6 に示す。誤差の算出には次式を用いた。

$$\text{誤差率}[\%] = \frac{\text{実験値} - \text{シミュレーション値}}{\text{実験値}} \times 100 \dots\dots\dots (5.1)$$

図 5.6 より実験結果と模擬装置のシミュレーション結果では基本波成分で約 8.0[%]の誤差であり、いい結果を示した。他の高調波成分については、実験値の方がシミュレーションよりも大きい結果が得られた。これは実験環境からのノイズと考えられる。

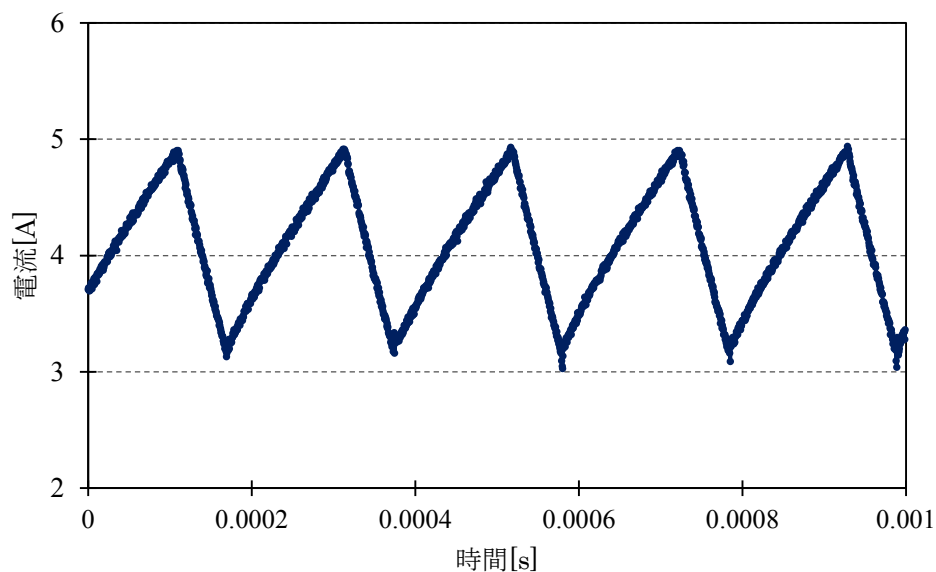


図 5.4 出力電流

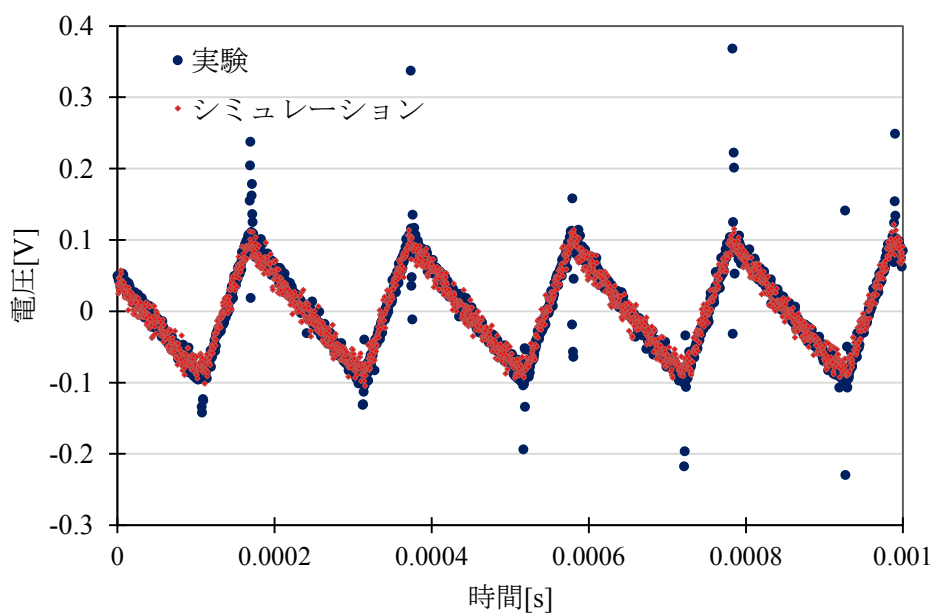


図 5.5 動作比較結果

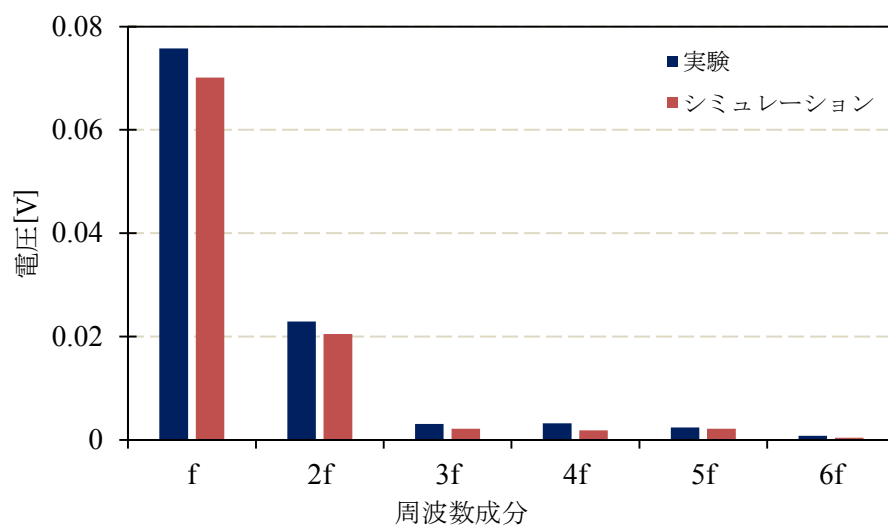


図 5.6 FFT 解析結果

5.3 低中周波における燃料電池モデルの設計

1. ハードウェア部分の設計

ハードウェア部分の R_0 は今回の実験結果よりほとんど変わらないことが確認できることから、それらの平均値で作製する。 L_0 の値についても同様に行う。

2. キャパシタンスの設計

実験結果から電流の動作点によってこれらの値が変化することがわかる。キャパシタンスの両端電圧は流れる電流と容量によって決まるため、動作点が変わる際、初期状態として電圧が存在するため、単純に実験から得られた値を各動作点ごとに代入することが出来ない。電荷保存則に従いキャパシタンスの両端電圧を設計する必要がある。

キャパシタンスの両端電圧は次式のようにになる。

$$v_C = \int \frac{1}{C(i)} i_C dt \dots\dots\dots(5.2)$$

本研究では v_C を電圧制御電圧源で表現することを提案する。キャパシタンスの電圧は流れる電流 i_C によって電荷 Q が溜まり電圧 v_C が生じる。定常状態における内部インピーダンスの等価回路を図 5.7 に示す。定常状態における電圧分布からキャパシタンスの両端電圧 v_{C1} , v_{C2} がわかる。今回キャパシタンス電圧の設計は図 5.8 のブロックで表現した。電圧分布と各電流動作点でのキャパシタンスの値から電圧と電荷の関係図は図 5.9～図 5.10 のようになる。近似曲線の傾きから C_1 , C_2 を推定することで電圧を連続的に設計することができる。今回、一次近似を用いたのは二次近似で表現した場合とシミュレーション結果に違いがほぼ見られなかったからである（付録参照）。

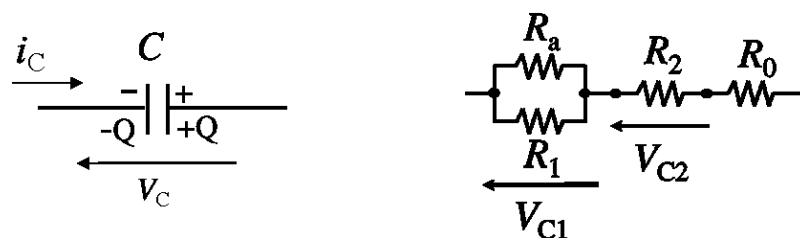


図 5.7 キャパシタンスの両端電圧

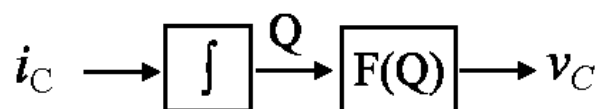


図 5.8 キャパシタンス電圧の設計

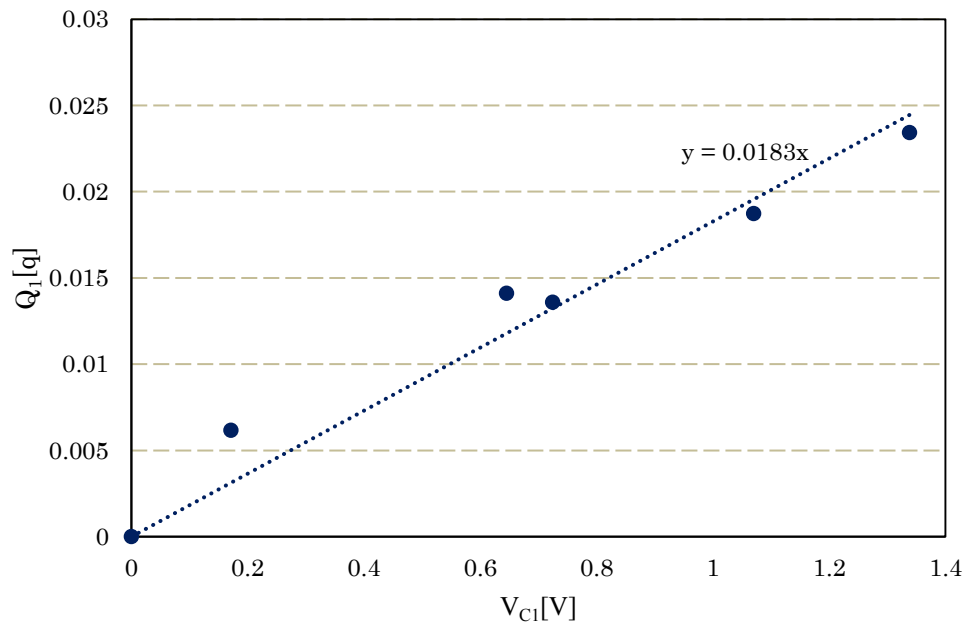


図 5.9 キャパシタンス C_1 の電圧と電荷の関係図

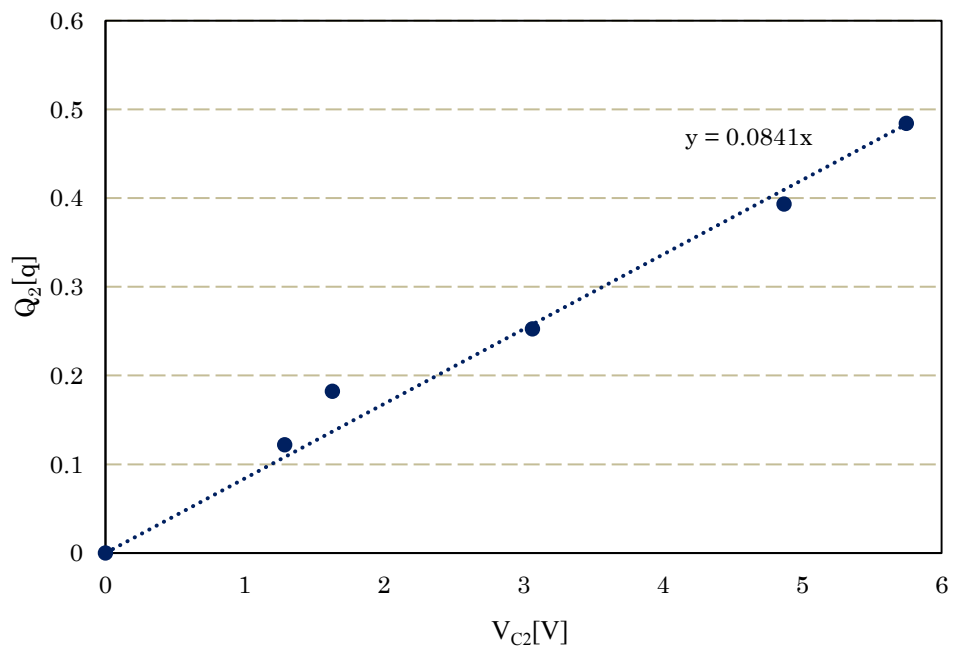


図 5.10 キャパシタンス C_2 の電圧と電荷の関係図

3. インダクタンスの設計

キャパシタンスの場合と同様に，インダクタンスの両端電圧も流れる電流とインダクタンスの値で決まる。動作点が変わる際，初期電圧が存在した状態から電圧が変化するため，この物理現象を考慮したインダクタンスの設計が必要である。

インダクタンスの両端電圧は次式のようになる。

$$v_L = L(i) \frac{di_L}{dt} \dots\dots\dots (5.3)$$

本研究は v_L を電圧制御電流源で表現することを提案する。図 5.11 に示す定常状態における内部インピーダンスの等価回路から電流分布がわかる。今回インダクタンスの電流の設計は図 5.12 のブロックで表現した。電流分布と各電流動作点でのインダクタンスの値から電流と磁束の関係図は図 5.13 のようになる。近似曲線の傾きから L_a を推定することで電圧を連続的に設計することができる。

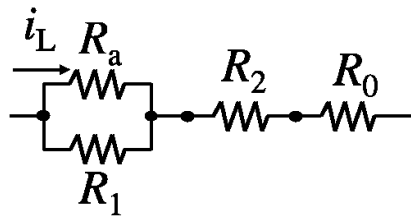


図 5.11 定常状態における電流分布

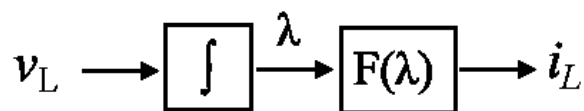


図 5.12 インダクタンス電流の設計

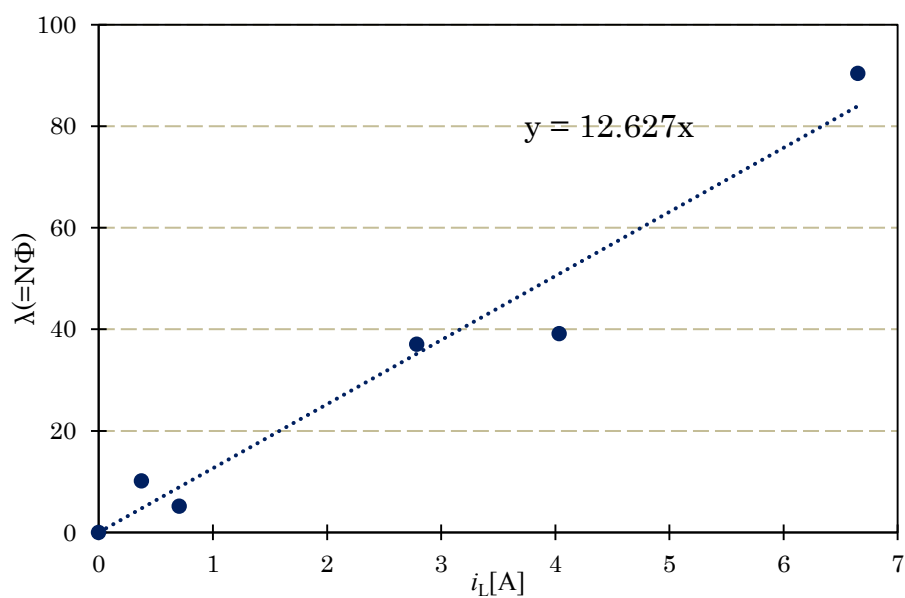


図 5.13 インダクタンス L_a の電流と磁束の関係図

以上のことを踏まえ、抵抗成分 R_1 , R_2 , R_a を再推定する。パラメータ再推定結果を表 5.2 に示す。

表 5.2 パラメータ再推定結果

パラメータ	出力電流[A]				
	3	4	5	6	7
$R_1[\Omega]$	0.383	0.339	0.328	0.328	0.410
$R_2[\Omega]$	0.440	0.463	0.600	0.797	1.040
$R_a[\Omega]$	2.600	1.310	0.277	0.177	0.000
$C_1[\text{mF}]$	18.30	18.30	18.30	18.30	18.30
$C_2[\text{mF}]$	84.10	84.10	84.10	84.10	84.10
$L_a[\text{H}]$	12.63	12.63	12.63	12.63	12.63
$R_\theta[\Omega]$	0.120	0.114	0.109	0.112	0.102
$L_\theta[\mu\text{H}]$	0.122	0.108	0.103	0.111	0.097

4. 抵抗成分の設計

ソフトウェア部分の抵抗 (R_1 , R_2 , R_a) については, R_1 は R_2 , R_a に比べ, 動作点によって値がほぼ変動しないので平均値で表現する。 R_2 , R_a については動作点によって値がダイナミックに変わるため, これらを指数関数状の電流の近似式で表現し実現する。それぞれの電流の関係図を図 5.14～図 5.15 に示す。

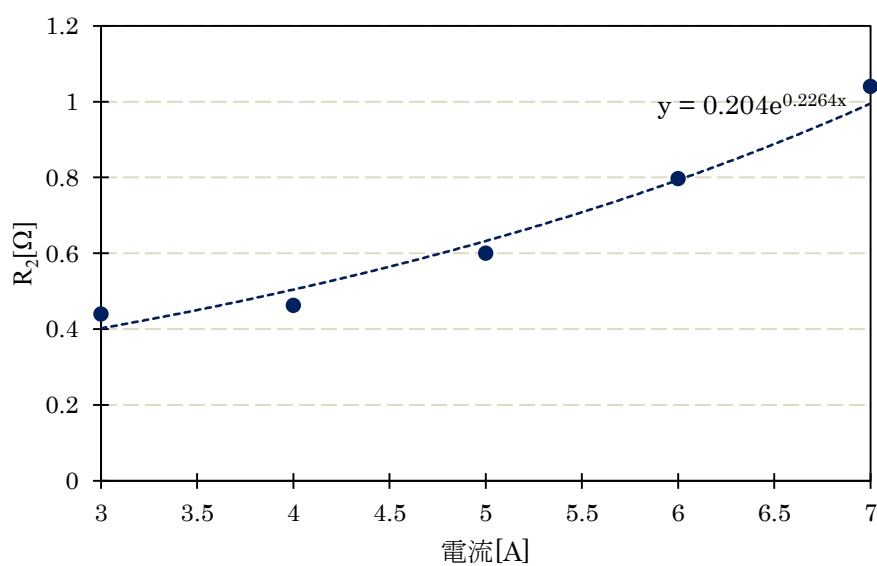


図 5.15 R_2 と電流の関係図

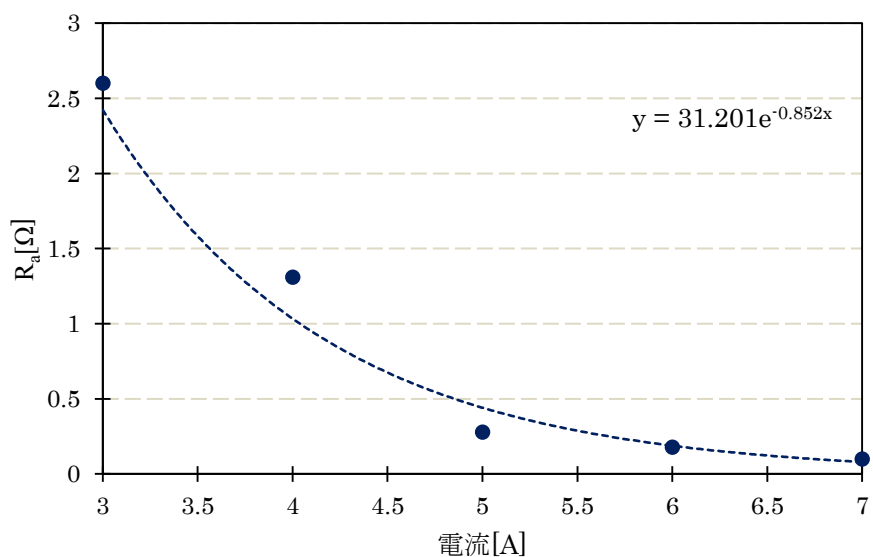


図 5.16 R_a と電流の関係図

以上のことを踏まえ模擬装置のモデルのソフトウェア部分の設計は以下のブロックのように提案する。

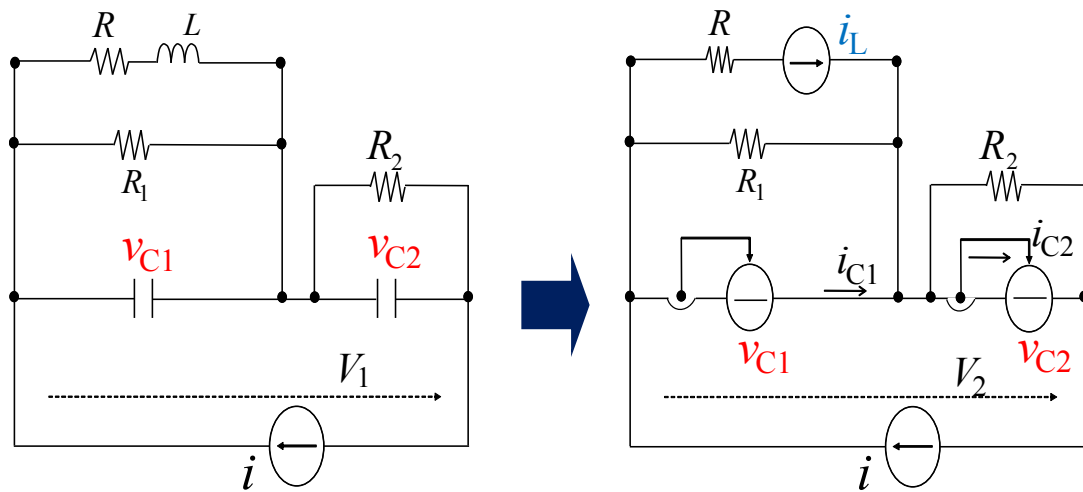


図 5.17 ソフトウェア回路の設計図

5.4 低中周波における電圧応答解析

電流動作点が変動する時，パラメータ値が変化するのは内部インピーダンスのソフトウェアで表現する部分である。図 5.18 に示す回路のアノード，カソードの回路方程式はそれぞれ(5.4)～(5.8), (5.9)～(5.11)のような式となる。電流の動作点を 3.45[A]から 4.98[A]としステップ幅 1.53[A]とした場合においてパラメータの値を変動させた。実験結果とシミュレーション結果を図 5.19 に示す。比較結果より定常状態において，実験値とシミュレーションには約 0.8[%]の誤差があり，これは測定機器の分解能による誤差だと考えられる。また図 5.19 を拡大した波形を図 5.20 に示す。図 5.20 より時定数にはズレが生じており，現状のモデルでは過渡応答をうまく表現できていないことがわかる。

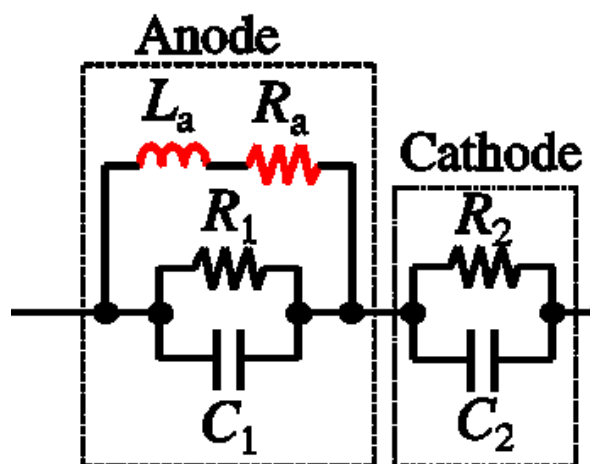


図 5.18 内部インピーダンスのソフトウェア部分

◇ アノードの回路方程式

$$V_{C1} += \frac{1}{C_1} i_{C1} \Delta t \quad \dots\dots\dots (5.4)$$

$$i_{R1} = \frac{V_{C1}}{R_1} \quad \dots\dots\dots (5.5)$$

$$i_R += \frac{1}{L_a} V_L \Delta t \quad \dots\dots\dots (5.6)$$

$$V_L = V_{C1} - R_a \times i_R \quad \dots\dots\dots (5.7)$$

$$i_{C1} = I - i_R - i_{R1} \quad \dots\dots\dots (5.8)$$

◇ カソードの回路方程式

$$V_{C2} += \frac{1}{C_2} i_{C2} \Delta t \quad \dots\dots\dots (5.9)$$

$$i_{R2} = \frac{V_{C2}}{R_2} \quad \dots\dots\dots (5.10)$$

$$i_{C2} = I - i_{R2} \quad \dots\dots\dots (5.11)$$

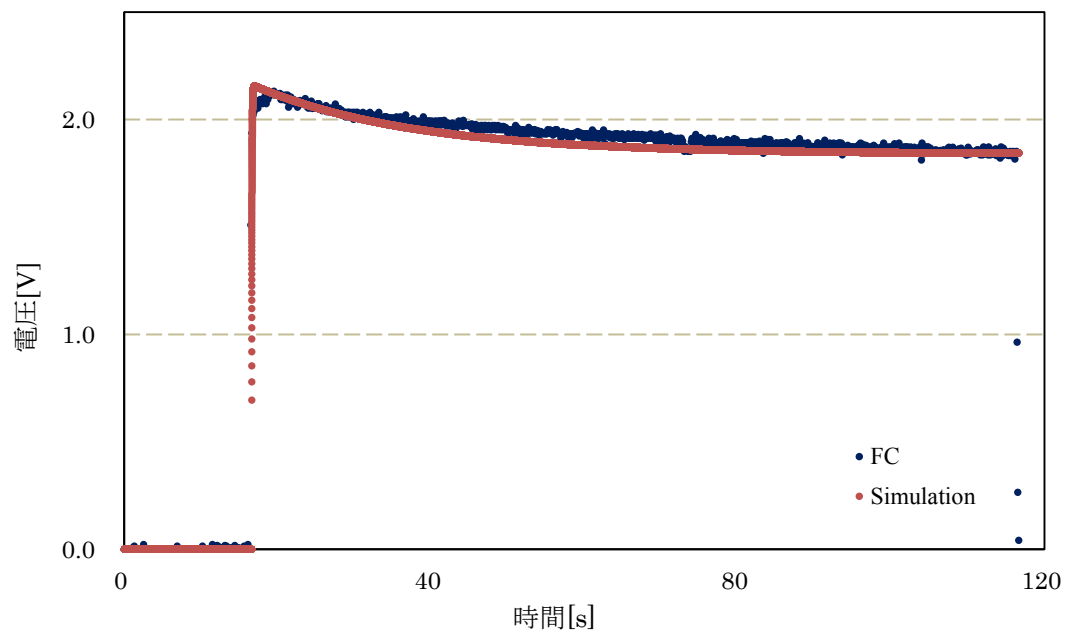


図 5.19 ステップ応答特性 (3.5-5.0[A])

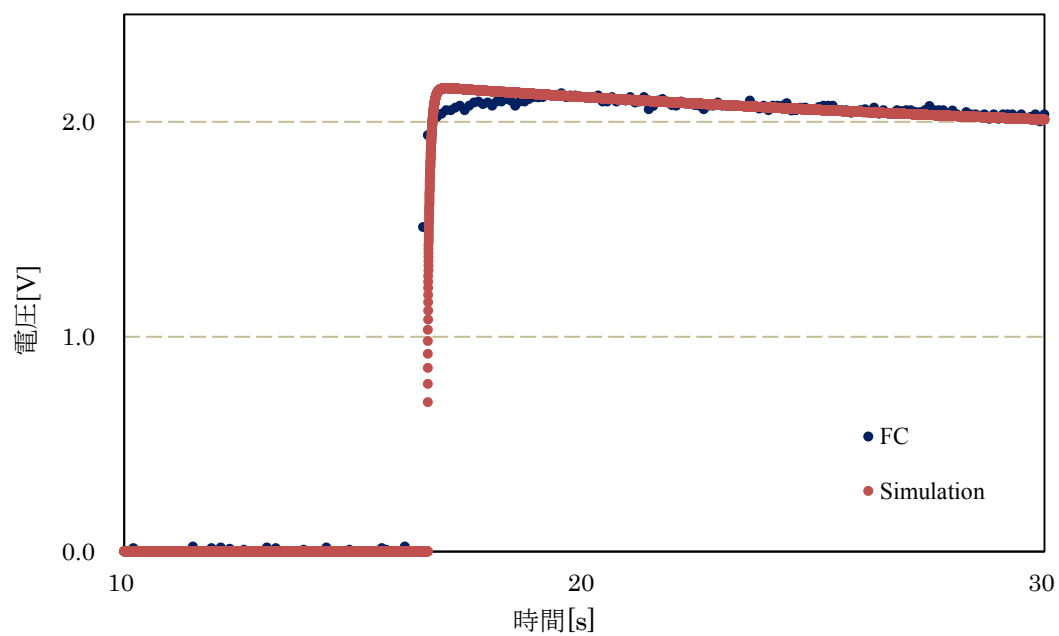


図 5.20 図 5.19 の拡大

5.5 新しいモデルの提案

電圧応答を改善するため，電気二重層のモデリングを行っている文献[17]の手法を参考にし，カソード側のキャパシタンスと並列に，抵抗とコンデンサの直列回路を挿入する。提案するモデルを図 5.21 に示す。また，この時のカソード側の回路方程式を(5.12)～(5.17)に示す。同様に。電流の動作点を 3.45[A]から 4.98[A]としステップ幅 1.53[A]とした場合において検討する。(今回 $R_{21}=3.0[\Omega]$ ， $C_{21}=0.2[F]$ とした。) 図 5.22, 図 5.23 より提案するモデルでのシミュレーション結果は過渡応答を上手く表現できていることがわかる。

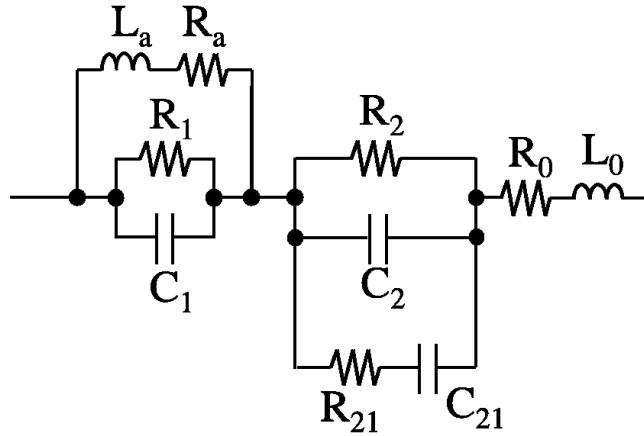


図 5.21 提案するモデル

◇ 提案するカソードの回路方程式

$$V_{C2} += \frac{1}{C_2} i_{C2} \Delta t \quad \dots\dots\dots (5.12)$$

$$V_{C21} += \frac{1}{C_{21}} i_{R21} \Delta t \quad \dots\dots\dots (5.13)$$

$$V_{R21} = V_{C2} - V_{C21} \quad \dots\dots\dots (5.14)$$

$$i_{R21} = \frac{V_{R21}}{R_{21}} \quad \dots\dots\dots (5.15)$$

$$i_{R2} = \frac{V_{C2}}{R_2} \quad \dots\dots\dots (5.16)$$

$$i_{C2} = I - i_{R2} - i_{R21} \quad \dots\dots\dots (5.17)$$

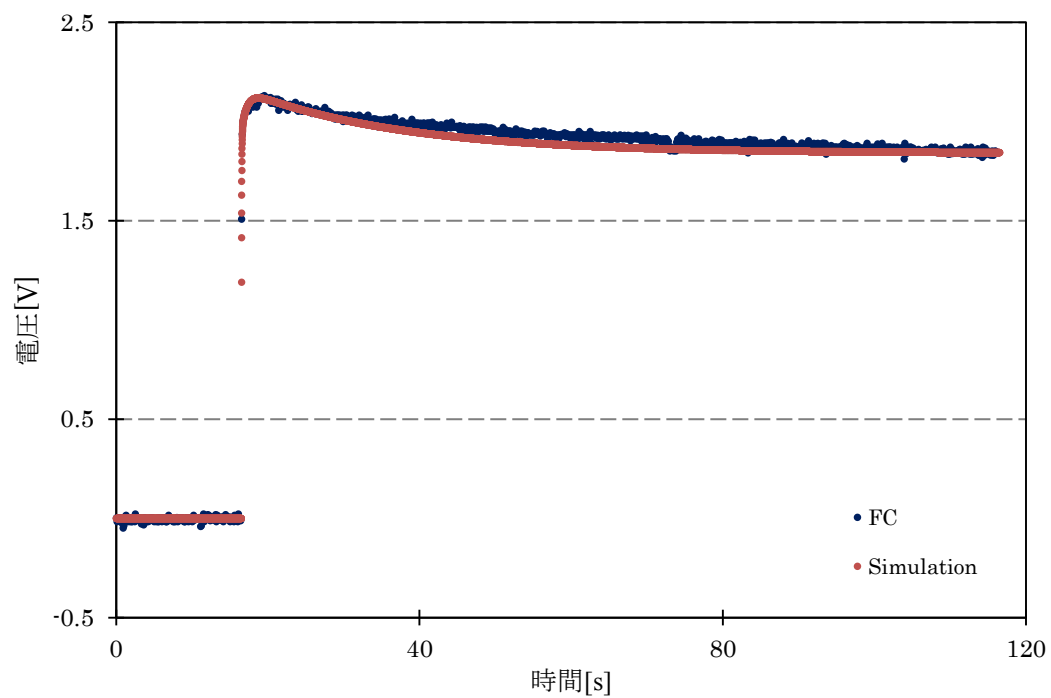


図 5.22 ステップ応答特性 (3.5-5.0[A])

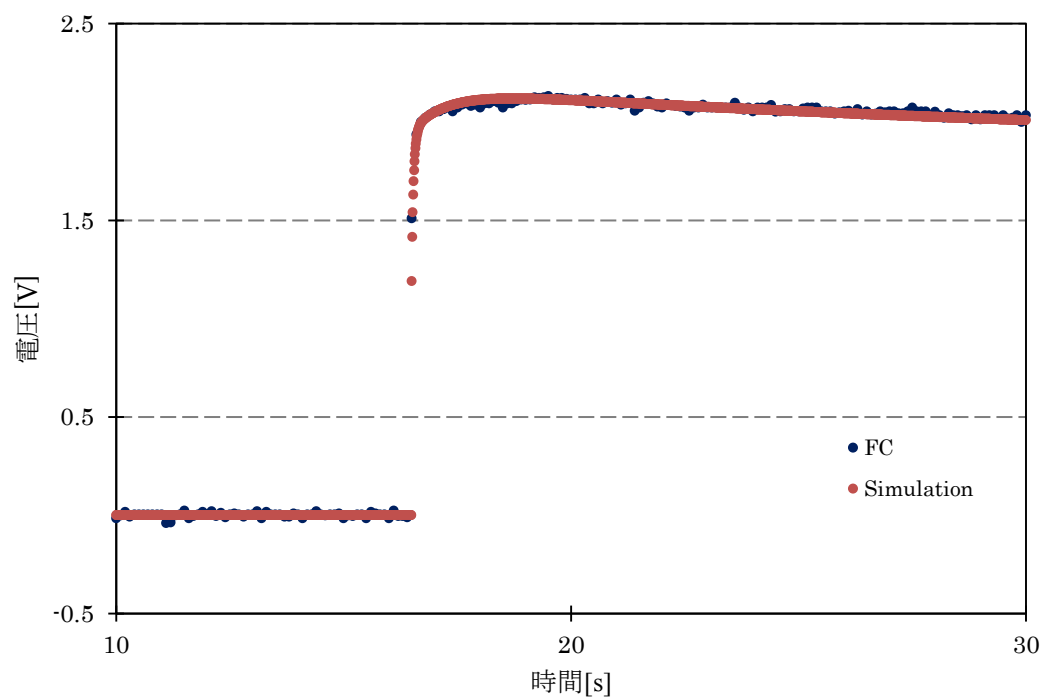


図 5.23 図 5.22 の拡大

第六章 結言

6.1. 研究の成果

本研究は、幅広い周波数領域で利用可能な燃料電池模擬装置の構築を目的とし、燃料電池の化学反応を考慮し等価モデルの導出を行った。また、定電流負荷特性における線形領域において、複数動作点（3～7[A]）の特性を測定し、提案したモデルのパラメータを試行錯誤なく決定した。

具体的に PEFC を対象に起電力と内部インピーダンスの構成を導出し、模擬装置のモデルのシミュレーション回路、実機作製のプロセスを示した。また、実際に使用する場合を想定し、電流動作点の変動した際の検討を行った。まず負荷に電力変換器を接続した際の燃料電池の出力電圧とモデルのシミュレーション結果を比較した。また、電流動作点の変動する際、電流・電圧が連続となるように物理現象を考慮し、キャパシタンス、インダクタンスの設計を行った。また、低中周波における電圧応答を改善するために、新しいモデルを提案した。その結果低中周波においてもモデルのシミュレーション結果は燃料電池の特性を概ね模擬できることを確認した。

以上より、一般的に多く用いられる定電流負荷特性の線形領域において、提案手法の有効性を示した。

6.2. 今後の課題

今回、動作点の変動した際の模擬装置のモデルの設計について検討したが、電流近似式の精度を向上させるために、測定する動作点を増やす必要がある。またシミュレーション回路から実機を作製する必要がある。

定電流負荷特性の近似線形領域において、提案手法の有効性を確かめたが、非線形領域では燃料電池の特性が異なるため更なる検討が必要である。

参考文献

- [1] 矢島寛也, 船渡寛人, 小笠原悟司, 「システム同定による固体高分子型燃料電池のモデルの導出」, 平成 17 年電気学会全国大会, No.7-057 pp.83 (2005)

- [2] James Larminie, Andrew Dicks, 「解説 燃料電池システム」, オーム社

- [3] Andrew Rowe, Xianguo Li, Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells, Journal of Power Sources 102 (2001) 82-96

- [4] J.C.Amphlett, R.M.Baumrt, R.F.Mann, B.A.Peppley, P.R.Roberge, Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell. J.Electrochem. Soc, Vol.142, No.1, January 1995

- [5] 今村, 山村, 石田: 「スイッチング回路で利用可能な燃料電池模擬装置の開発に関する研究」, 三重大学大学院工学研究科修士学位論文, 2013

- [6] 廣田幸嗣, 足立修一, 出口欣高, 小笠原悟司, 「電気自動車の制御システム: 電池・モータ・エコ技術」, 東京電機大学出版局

- [7] 高須芳雄, 吉武優, 石原達己, 「燃料電池の解析手法」, 化学同人, (2005)

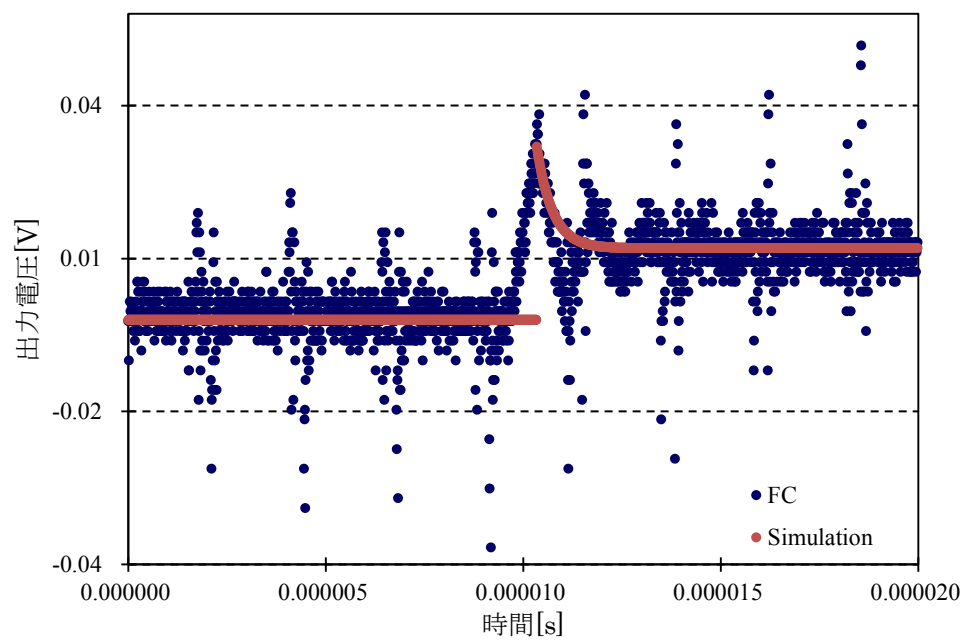
- [8] Mohamed Selmene Ben Yahia, Hatem Allagui, Abdelkader Mami, Parameters identification of the PEM fuel cell impedance model, Mechatronics Engineering & Applied Physics (WSMEAP), 2015 World Symposium on, Sousse, Tunisia

- [9] Saeed Asghari, Ali Mokmeli, Mahrokh Samavati, Study of PEM fuel cell performance by electrochemical impedance spectroscopy, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 9283-9290

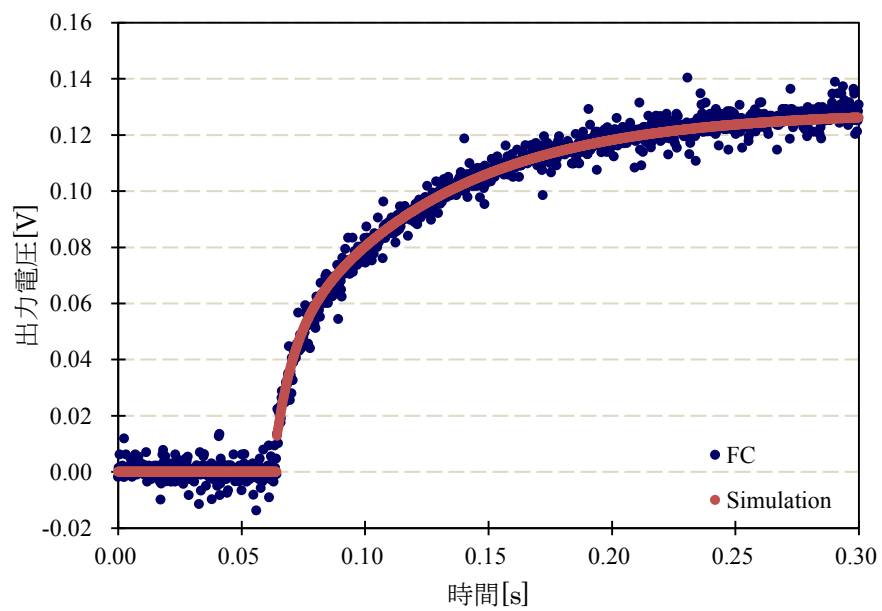
- [10] Jens T. Müller, Peter M. Urban, Wolfgang F. Hölderich : 「Impedance studies on direct methanol fuel cell anodes」, Journal of Power Sources 84(1999) 157-160
- [11] K. Kunitatsu, T. Senzaki, M. Tsushima, M. Osawa, Chem. phys. Lett, 401, 451(2005)
- [12] 板垣昌幸 : 「Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)の測定と応用」
- [13] Jia X. Wang, Thomas E. Springer, Radoslav R. Adzic, 「Dual-Pathway Kinetic Equation for the Hydrogen Oxidation Reaction on Pt Electrodes」, Journal of The Electrochemical Society, 153(9) A1732-A1740(2006)
- [14] Weiqi Zhang, Sayoko Shironita, Minoru Umeda, Electrochemical impedance spectroscopy investigation on the ionomer degradation modeling of the anode using a porous microelectrode, International Journal of Hydrogen Energy, 41 (2016)6526-6533
- [15] A. Saadi, M. Becherif, D. Hissel, H. S. Ramadan, Dynamic modeling and experimental analysis of PEMFCs: A comparative study, INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 42 (2017) I544-I557
- [16] Zhihao Zhang, Xinhong Huang, Jin Jiang, Bin Wu, “An improved dynamic model considering effects of temperature and equivalent internal resistance for PEM fuel cell power modules”, Journal of Power Sources 161(2006), 1062-1068
- [17] PATRIK JOHANSSON, BJÖRN ANDERSSON, “Comparison of Simulation Programs for Supercapacitor Modelling”, CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Gothenburg, Sweden, 2008
- [18] Le Anh Tuan, Ryo Aihoshi, Naoki Yamamura, Muneaki Ishida: “A study on parameters identification of electrical emulator of the fuel cell” 41st Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (IECON2015), YF-010626, pp.2300-2305

付録

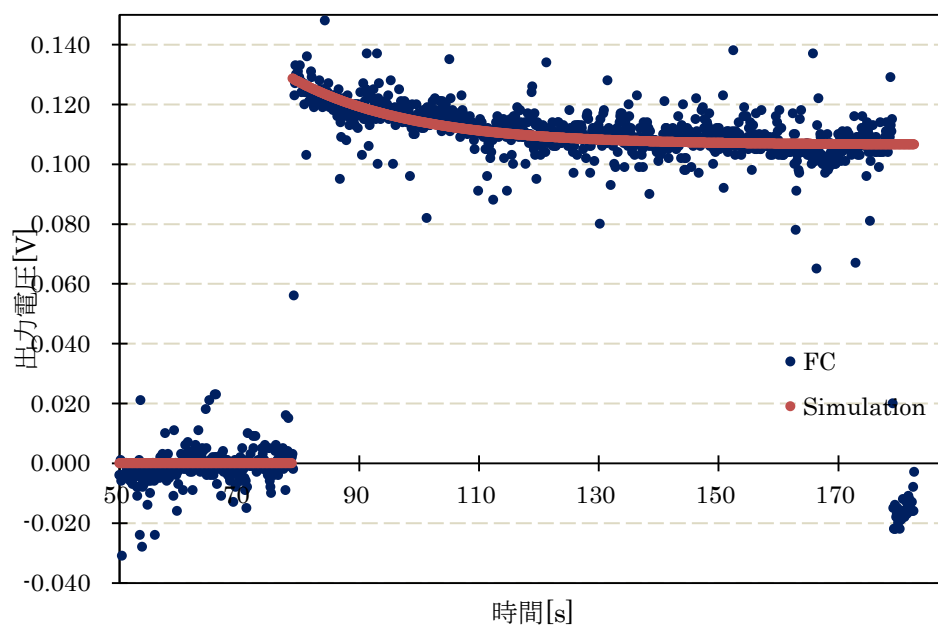
➤ ステップ応答特性 (6~7[A])



(a) 高速な応答

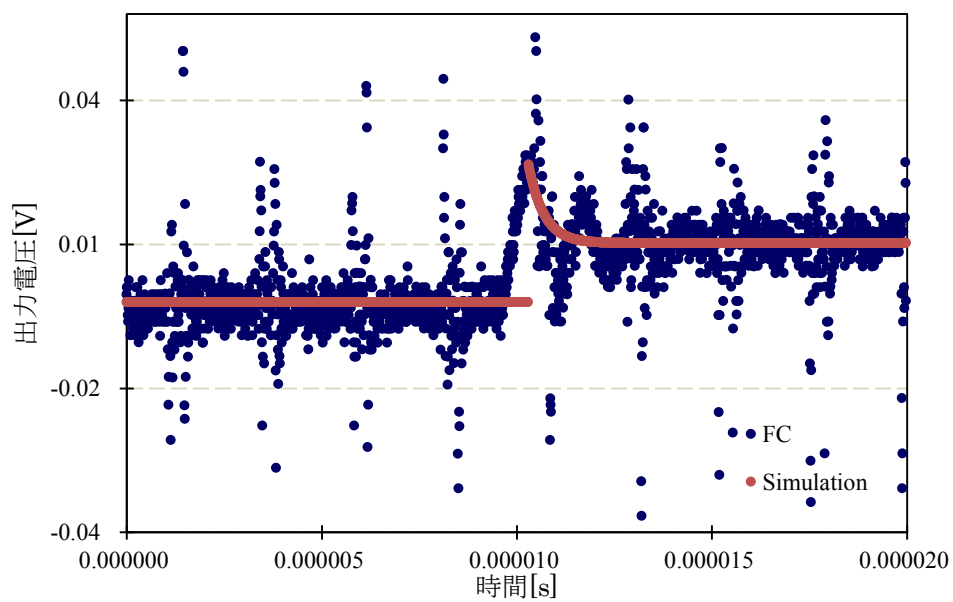


(b) 中速な応答

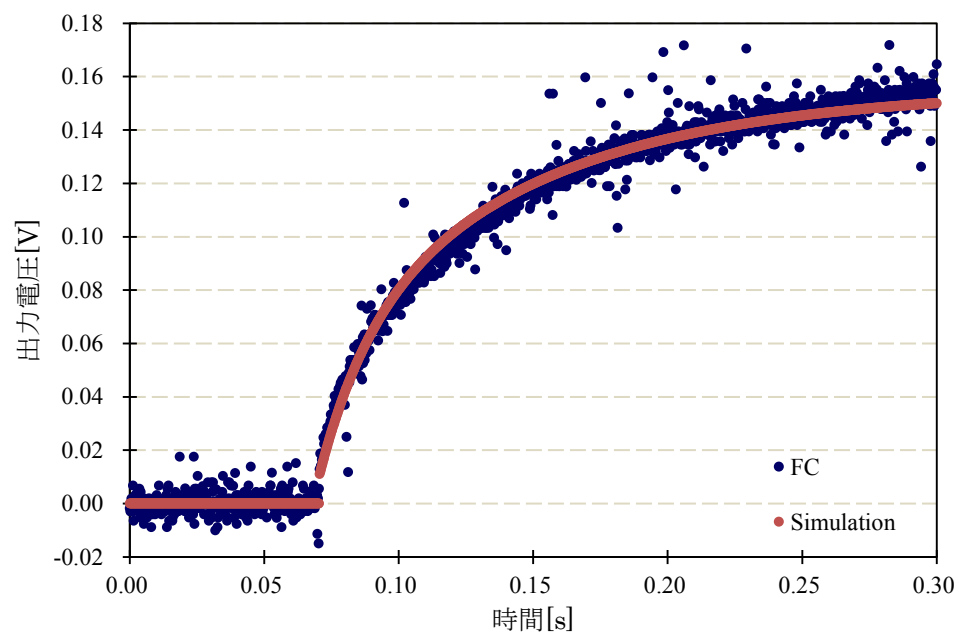


(c) 低速な応答

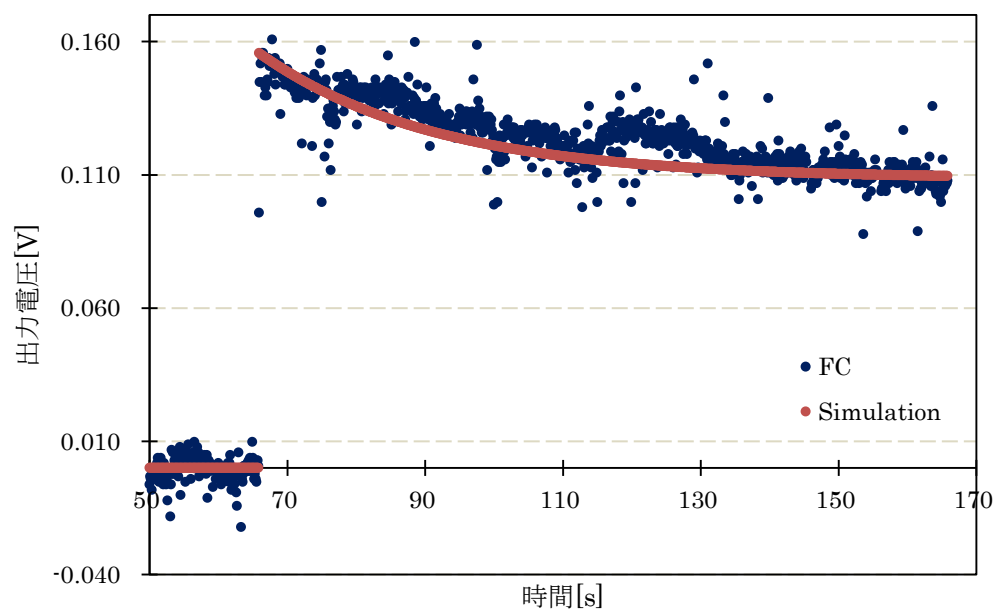
図 ステップ応答特性(6[A])



(a) 高速な応答



(b) 中速な応答



(c) 低速な応答

図 ステップ応答特性(7[A])

➤ 昇圧チョッパ特性（固定動作点時）

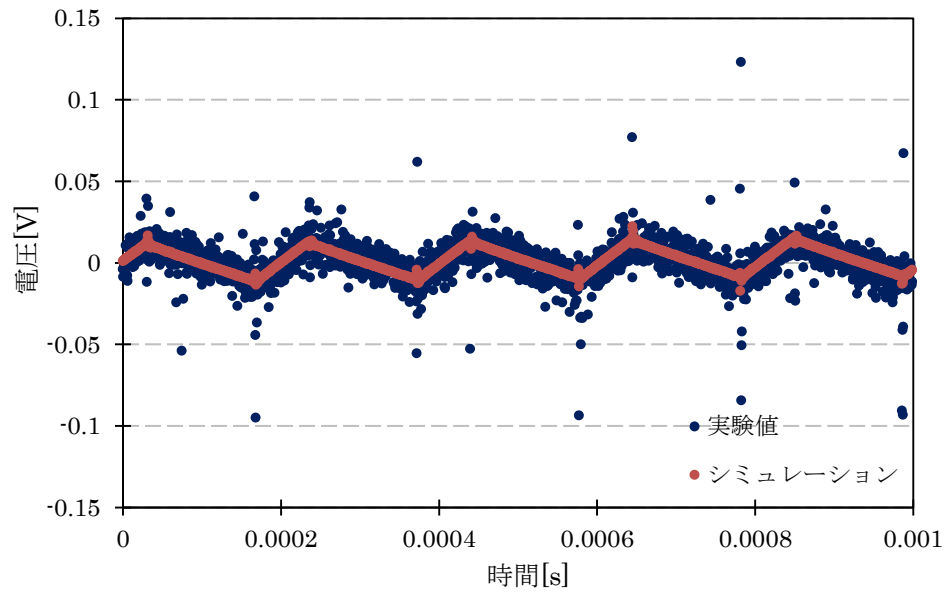


図 動作比較結果

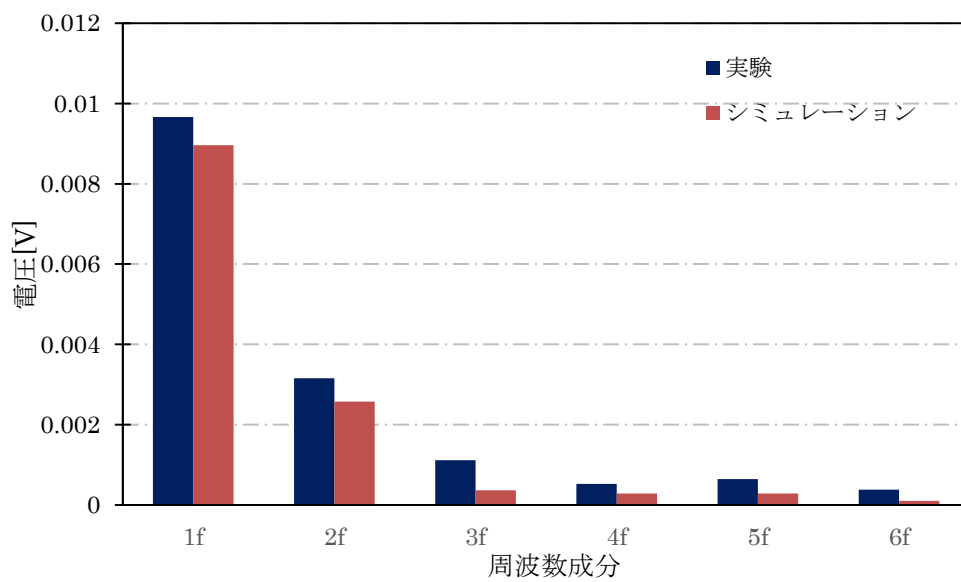


図 FFT 解析結果

- C_1 , C_2 , L_a を二次近似から導出する場合

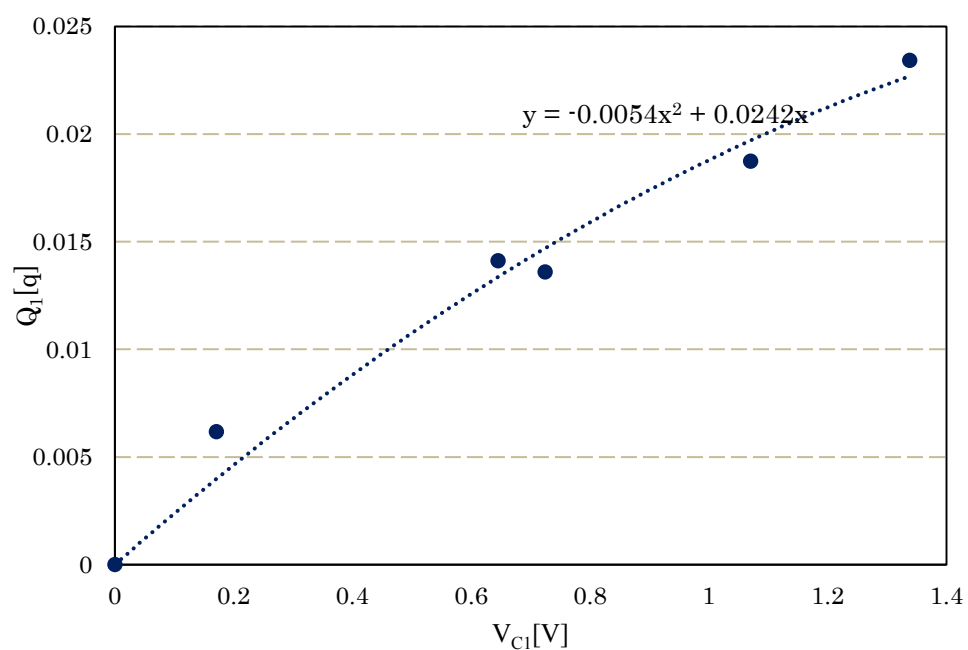


図 キャパシタンス C_1 の電圧と電荷の関係図

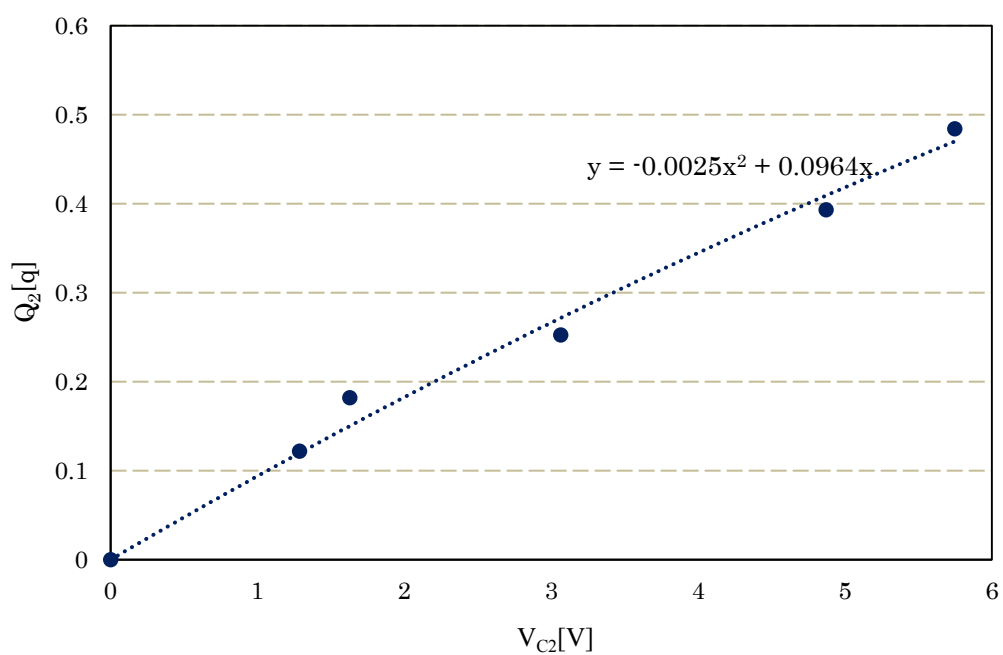


図 キャパシタンス C_2 の電圧と電荷の関係図

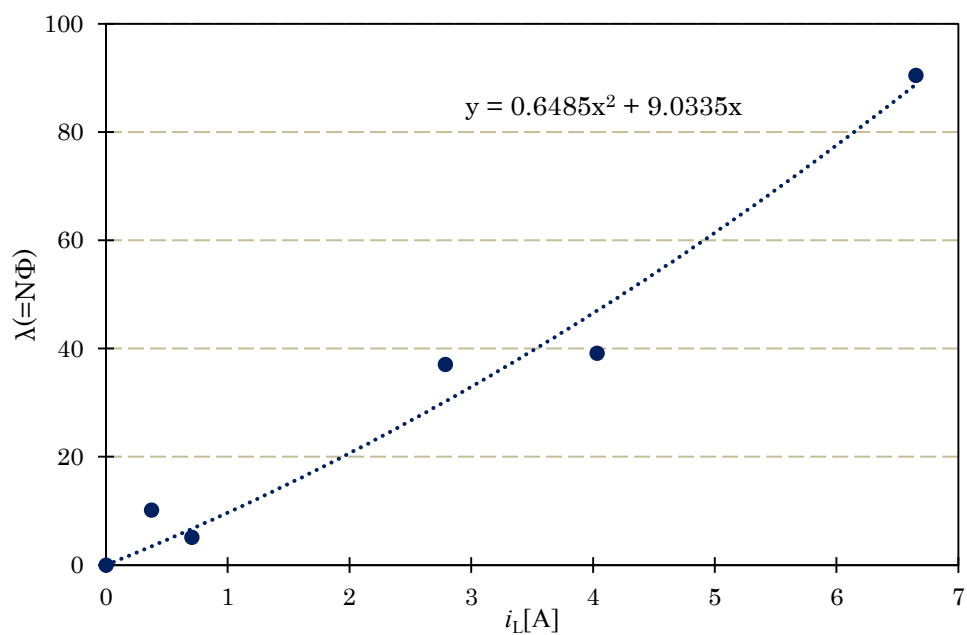


図 インダクタンス L_a の電流と磁束の関係図

表 パラメータ再推定結果

パラメータ	出力電流[A]				
	3	4	5	6	7
$R_1[\Omega]$	0.377	0.370	0.324	0.276	0.363
$R_2[\Omega]$	0.445	0.432	0.604	0.849	1.087
$R_a[\Omega]$	2.520	1.200	0.265	0.081	0.000
$C_1[\text{mF}]$	17.23	16.21	18.54	18.85	20.65
$C_2[\text{mF}]$	84.94	83.92	79.60	74.19	71.56
$L_a[\text{H}]$	7.996	8.554	12.07	14.18	18.60
$R_\theta[\Omega]$	0.120	0.114	0.109	0.112	0.102
$L_\theta[\mu\text{H}]$	0.122	0.108	0.103	0.111	0.097

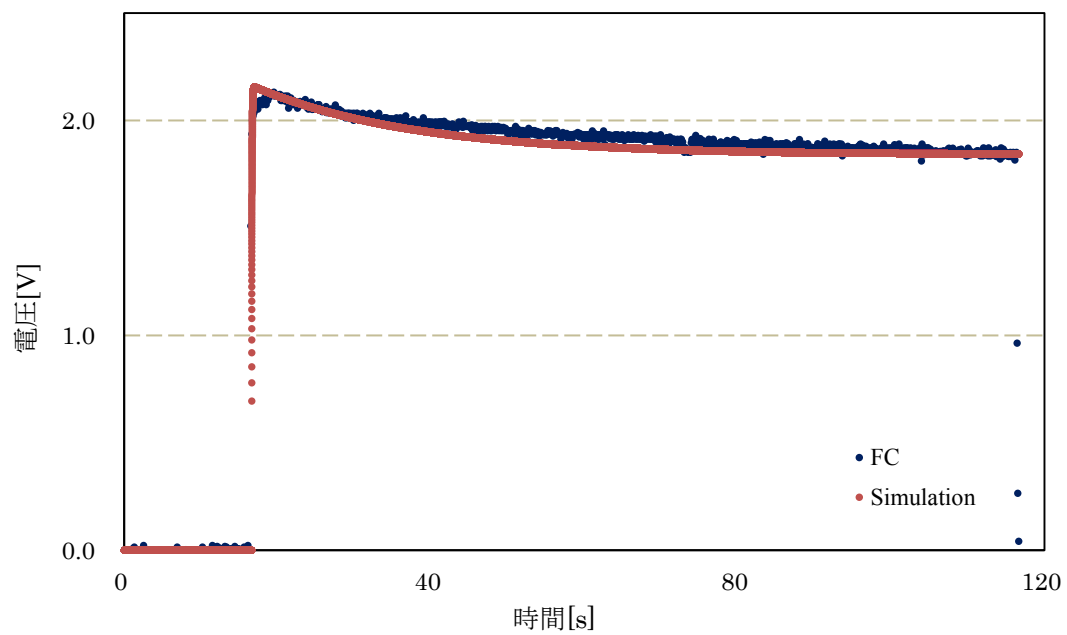


図 ステップ応答特性 (3.5-5.0[A])

論文目録

- [1] 福岡晃平, 山村直紀, 石田宗秋:燃料電池模擬装置のパラメータ同定及び検証, 平成 29 年電気学会産業応用部門大会, R1-6, 1-54, 2017.8
- [2] Kohei Fukuoka, Naoki Yamamura, Muneaki Ishida: “Parameter identification and verification of fuel cell emulator”, International Symposium For Sustainability by Engineering at MIU,2017
- [3] Kohei Fukuoka, Naoki Yamamura: “ Parameter identification and verification of fuel cell emulator”, International Conference on Electrical Machines and Systems(ICEMS2018) at JEJU

謝辞

本研究の遂行および本論文の作成において、終始丁寧にご指導いただきました三重大学 電気電子工学 准教授 工学博士 山村 直紀先生, 同大学 電気電子工学 助教 工学博士 矢代 大祐先生, 同大学 電気電子工学 助教 工学博士 小山 昌人先生, 中部大学 宇宙航空理工学 教授 工学博士 石田宗秋先生に心より御礼申し上げます。

また、貴重な時間を割いて本論文の査読をして頂いた三重大学 電気電子工学科 教授 工学博士 駒田諭先生に心より御礼申し上げます。

そして、平成 28 年 4 月の研究室配属から多くの時間を共に過ごしたエネルギーシステム研究室, 制御システム研究室のみなさんに心から感謝いたします。

最後に何不自由なく大学生活を送らせていただいた両親に心から感謝し、厚く御礼申し上げます。