

ARMA モデルを用いた活性化 Al 微粒子と水との水素発生反応の記述

前川 孝司*・高原 健爾*・梶原 寿了*
大山 和宏*・渡辺 正夫**

ARMA Model Description of Hydrogen Generation from Water Molecules Dissociated by Activated Aluminum Particles

Kohji MAEKAWA*, Kenji TAKAHARA*, Toshinori KAJIWARA*,
Kazuhiro OHYAMA* and Masao WATANABE**

This paper describes hydrogen generating reaction from water molecules reacting with activated aluminum particles using an ARMA model. Pure hydrogen is generated by resolution reaction of the water in micro-cracks of activated aluminum particles. The reaction is one of mechanochemical reaction. The details of its characteristics are not well clarified. Since it is an exothermic reaction, hydrogen production may be explosively promoted by the heat of reaction when the temperature is not controlled. In order to understand the characteristics of the reaction, an airtight hydrogen generator is designed. The hydrogen generator can be set from 0 to 80 and the pressure inside the generator can be kept about 10^5 Pa using a regulator. The hydrogen yield is calculated based on measured pressures and temperatures in the experimental apparatus online. The experimental results show that the minute-hydrogen-generation rate decreases, when the temperature is lowered, and that it increases, when the temperature is set high. But the total hydrogen yield is almost same, if the same sample was used, regardless of the temperature changes. Therefore, the temperature control seems to be one of the effective methods in order to control hydrogen generation rate. The dynamic characteristics of hydrogen generation are assumed to be described as a linear ARMA model using the reaction temperature and the hydrogen generation. The parameters of the mathematical model are identified by an adaptive algorithm at every sampling time using the measured data. The integral square error between the measured data and the output of the mathematical model is obtained at 5.31. It is smaller than the integral square error is obtained with the same data by an ARIMA model. Therefore, it is confirmed that the proposed method is to be useful to describe the characteristics of the hydrogen generation using activated aluminum and water.

Key Words: hydrogen source, activated aluminum particles, mechanochemical reaction, adaptive identification, ARMA model

1. はじめに

近年、地球環境の悪化に伴って、これまでの化石燃料に依存した社会から持続可能なエネルギー社会をめざし、エコロジカルな新エネルギーに関する研究開発が盛んになっている。中でも水素^{1)~4)}は、燃料電池の燃料となることに加えて、燃焼の結果生じるのは水だけで、温室ガスのひとつである CO₂ を排出しないことからクリーンな次世代のエネルギー媒体として特に注目されている。

水素はさまざまなエネルギー変換工程を経て製造すること

ができ¹⁾、天然ガスなどや石油系燃料などの化石燃料の改質による方法は経済性にも優れており、古くから石油精製や石油化学プロセスなどに広く利用されてきた。また、直接メタノール燃料電池 (DMFC) に代表されるように、メタノールの改質による方法も盛んに利用されている²⁾。しかしながら、これらの方法では本質的には天然ガスや石油を利用することと同じであるため、将来の水素生成プロセスとして、原子力エネルギーなどを利用した水の熱化学的分解⁴⁾が注目を集めているが、実用化にはまだ時間がかかる。

水素の利用には、製造技術に多くの課題があるが、一方で貯蔵および輸送技術にも多くの課題が存在する。貯蔵方法としては、圧力容器に圧縮・充填するのが一般的であるが、そのためにはガスを高純度で取り扱うことができ、高圧まで圧縮可能な圧縮機が必要とされる。また、水素は可燃性ガスであることから、その取り扱いには注意を要し、容器や構成部品には特殊な設計が必要となる。

* 福岡工業大学工学部 福岡県福岡市東区和白東 3-30-1
** (株) ハイドロデバイス 北海道登別市千歳町 4-5-90-205
* Faculty of Engineering, Fukuoka Institute of Technology, 3-30-1, Wajirohigashi, Higashi-ku, Fukuoka, Fukuoka
** Hydro-Device Co. Ltd., 4-5-90-205, Chitose-cho, Noboribetsu-shi, Hokkaido
(Received April 25, 2009)

これに対して、渡辺らは産業廃棄物であるアルミ合金の切削屑に活性化処理を施した活性化アルミ微粒子⁵⁾を利用した水素生成技術を提案している。この方法では、活性化アルミ微粒子と水の反応により、純粋な水素が得られ、副生成物として酸化アルミニウムのみが残る。化石燃料の改質などで発生するCO₂などの排出は一切なく、酸化アルミニウムは一般ごみとして廃棄することができる。材料である微粒子は安全に持ち運びでき、必要に応じて水を加えるだけで水素が発生するので、特にその取り扱いに危険が伴うこともなく、携帯型の水素源として優れている。しかしながら、その反応特性の詳細はまだわかっておらず、実用化のためにはまずその反応特性を明らかにし、反応を自在に制御できるようにならないと。

そこで、本研究では、まず種々に反応条件を設定し、水素発生の変化的変化を測定した⁶⁾。そして、測定に基づいて、水素発生量を出力、反応温度を入力とする線形の自己回帰移動平均 (ARMA) モデルを水素発生特性記述のための数学モデルとして仮定した。そして実際の測定データを用いて、ARMAモデルの記憶長を種々に設定して適応同定⁷⁾した。また比較のために、同じデータを用いてARIMAモデルによる同定を行った。

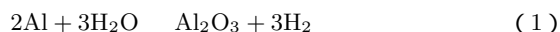
2. 活性化アルミニウム微粒子と水素発生反応⁵⁾

2.1 活性化アルミ微粒子

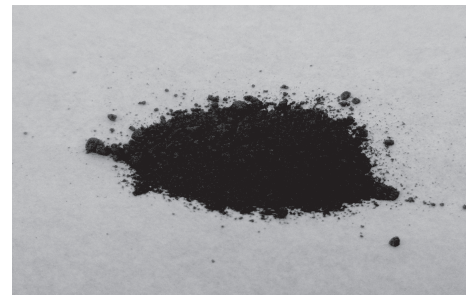
活性化アルミ微粒子は、以下の手順で製造される。まず、アルミ切削屑などのアルミ合金を細かくし、特殊な石臼を用いて水中で20 μm以下まで圧縮破壊・微粒子化を行なう。その際に加える機械的外力により、内部に亀裂 (マイクロクラック) を生じさせる。つぎに、温度衝撃による体積膨張や、水素脆化による応力腐食割れを利用し、活性化処理を施す。この活性化処理は、微粒子内にマイクロクラックよりも細かいナノクラックと呼ばれる亀裂を生じさせる。ナノクラック先端部にはAlH₃が生成され、亀裂に沿って拡散する。そして、そのAlH₃の存在が腐食反応を引き起こし、亀裂が自己成長すると考えられている。活性化アルミ微粒子の概略図をFig. 1に示す。(a)には活性化アルミ微粒子を、(b)には活性化処理後のアルミ微粒子のイメージをそれぞれ示しており、(c)はナノクラックの拡大図である。(c)に示すように、ナノクラックの亀裂先端部にはAlH₃が生成され、それが腐食反応⁸⁾により、亀裂に沿って拡散すると考えられている。

2.2 水素発生反応

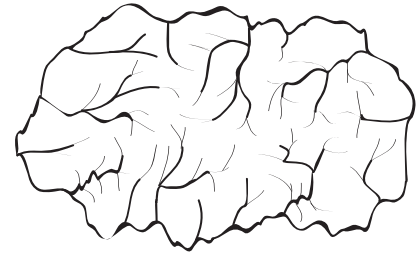
活性化アルミ微粒子に水を加えることにより、水素が発生する反応は、Alと水との接触による酸化反応である。しかし、その反応は単純な表面反応ではなく、前節で述べたように反応場となるAlの表面積が水素発生と同時に広がっていく三次元的な表面反応といえる。それは、全体としては



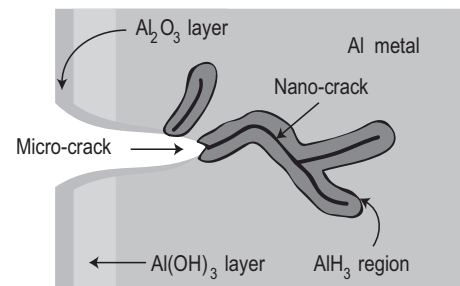
で記述される反応であるとされているが、その詳細ははつき



(a) Activated aluminum particles



(b) Nano-cracks in activated aluminum particles



(c) Enlarged illustration of nano-cracks

Fig. 1 Activated aluminum particles

りと解明されていない。仮説として提唱されている反応の概略を付録に示した。この反応で、活性化Al微粒子1gから発生する水素は、理論的には1atm, 25 °Cの条件下で1.35lであり、その反応に必要な水の量はおよそ2mlである。しかし、実際には活性化処理中にも水素発生が起ってしまうので、総発生量は約1lとなる。

次章では、実験装置を製作し、種々の条件化で水素発生実験を行い、その特性を測定する。

3. 水素発生特性の測定

3.1 実験装置

水素の発生量は水上置換で測定するのが一般的であるが、ここではオンライン測定可能な実験システムを構築した。実験システムは、Fig. 2に示すように製作した気密反応装置を用いて構成した。実験装置は中央の背圧レギュレータで、一次側と二次側に分けられる。図の左側は一次側で、水素発生器は気密容器である。右側は二次側で、発生した水素を貯蔵するための容器がある。一次側、二次側それぞれに圧力センサを設置し、測定データはデータロガーを介してオンラインでパソコンへ保存した。また、一次側、二次側の気密容器内

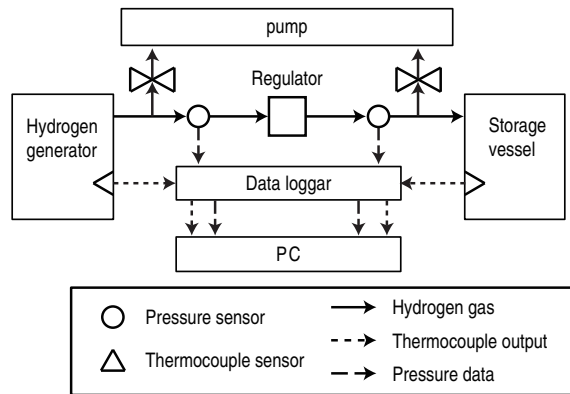


Fig. 2 Experimental system

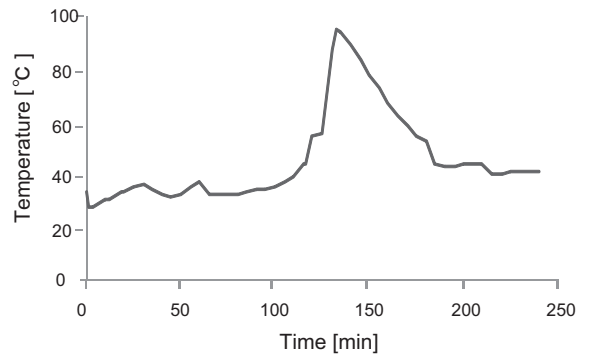
部に熱電対を取り付け、温度を測定した。測定データは圧力データと同様にパソコンに保存した。圧力と温度のデータから、ボイル・シャルルの公式を用いて、水素発生量を算出した。なお、水素発生容器は、恒温槽に入れることにより、反応温度を一定に保つことができる。

3.2 実験

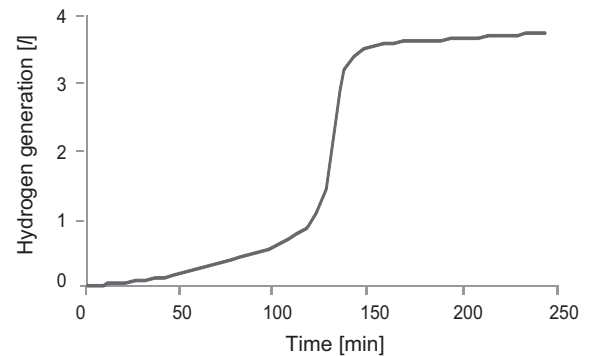
まず、活性化アルミニウム微粒子 5g を発生容器内に入れ、100ml の水を加えて、温度調整を行わず、常温で放置したときの反応を調べた。Fig. 3 に、測定結果の一例を示す。図では、温度の上昇とともに、短時間のうちに水素が発生していることがわかる。アルミの酸化反応は発熱反応なので、放熱が十分でないときは、反応が進むにしたがって、温度が上昇する。温度の上昇は、さらに反応を進ませることになり、反応は暴走状態となってしまふ。やがて、総発生量が発生できる水素量に近づくにしたがって、1 分当たりの水素発生量（分時発生量）は小さくなり、図のような結果になった。反応の速さや暴走する温度などは試料によって異なるが、基本的な特性は同じである。

つぎに、試料の違いによる影響について測定した。用いている活性化 Al 微粒子は産業廃棄物であるアルミ合金から製造しているので、試料によって含まれる不純物が異なる。そこで、含まれる不純物の違いによって、同じ条件下で反応がどのように異なるか測定した。発生器内の温度を 45 一定に設定し、活性化アルミ微粒子 1g に水を 100ml 加えたときの測定結果の一例を Fig. 4 に示す。それぞれの試料に含まれる不純物については、EPMA^(注1)を用いて分析を行った。その結果、試料 C 以外からは酸化カルシウムが計測され、試料 A と B からは、試料 D に比べ酸素が多く計測された。このことより、すでに酸化している Al が多かったため総発生量が少なかったと考えられる。また、酸化カルシウムには反

(注1) 電子線マイクロアナライザ (EPMA=Electron Probe Micro Analyzer) とは、電子線、X 線信号を用いて、物質の形態観察や構成元素を分析する装置である。本研究では、EPMA の機能の一つである AI 定性分析機能を用いて、試料が (Be~U) の元素内のどの元素で構成させているかを分析した。また、本論中に記述した構成元素と水素発生特性の関連性についての考察は、AI 定性分析結果の半定量値に基づいて行った。



(a) Reaction temperature



(b) Hydrogen generation

Fig. 3 Reaction temperature and hydrogen generation

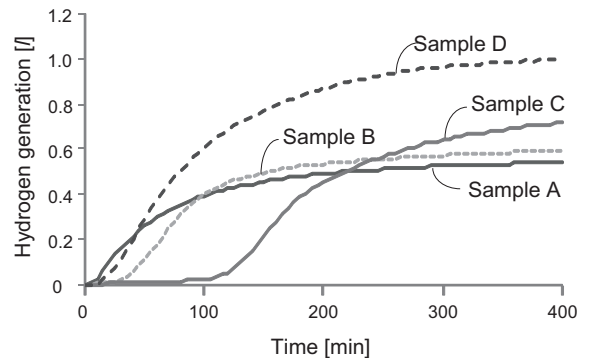


Fig. 4 Material dependence of hydrogen generation

応を促進させる効果が期待できる^{9), 10)}ので酸化カルシウムが計測された試料 A, B, D は立ち上がりは早くなったと考えられる。この実験結果から、試料が異なることで、反応開始時刻、総発生量、反応速度が異なることが確認できた。つまり試料が異なれば、測定条件を同じにしても反応は定量的に一致せず、定性的にしか一致しない。またこの反応は微粒子内の亀裂の数にも依存することから、亀裂の入り方や分布が異なれば、試料に含まれる不純物が同じでも、その反応は定量的に一致しないことが考えられる。

つぎに、反応の温度依存性について測定した。Fig. 5 には、活性化アルミニウム微粒子 1g に 20ml の水を加えて、温度をそれぞれ 25, 30, 35, 45, 55 一定を保つように設定したときの水素発生量の時間的変化の一例を示した。ど

の温度の反応でも、総発生量はほぼ同じ値となったが、温度が高い方が、分時発生量が大きく、反応が速くなっていることがわかる。さらに、反応温度をパルス状にランダムに変化させて、発生量の変化を測定した。反応温度は、それぞれ一定に温度を保っている高温槽と低温槽に発生容器を浸すことによって変化させた。測定結果を Fig. 6 に示す。結果から、発生容器内の温度が低いときには分時発生量が小さくなり、温度が高いときには分時発生量が大きくなっていることがわかる。総発生量は、温度を一定に設定して反応させたときと同量であった。すなわち、温度を変化させることによって総発生量に影響がでることはなく、発生量を制御するためには温度調節が有効な方法のひとつであると考えられる。また、測定結果から、温度を下げることによって、反応を抑制することはできるが、5 程度では反応を止めることはできないことがわかる。

続いて、外部からの力学的エネルギー注入による影響について調べた。活性化アルミ微粒子と水との反応による水素の発生反応はメカノケミカル反応であるので、攪拌など外部からのエネルギー入力によって反応が促進される可能性がある¹¹⁾。ここでは、発生容器内を超音波によって加振し、反応に与える影響を測定した。これまでの実験と同様に、発生容器の温度を一定に設定し、周波数 28kHz と 40kHz の超音波を用いて外部から力学的エネルギーを注入した。Fig. 7 に、発生容器内の温度を 45 に設定したときの測定結果の一例を示す。超音波を用いて加振することにより反応開始時間を短縮でき、反応速度を速くすることができることがわかる。種々のタイミングで超音波による加振を試みたところ、その効果は反応開始時に顕著であった。これらの実験結果から、この反応の特徴が以下のように挙げられる。

- (1) 水素発生は、はじめゆっくりと立ち上がった後、急激に進み、そして反応する Al の減少に伴って収まるという 3 つの段階に分けられる。
- (2) 温度依存性があり、低温では反応が起こりにくくなる。
- (3) 発熱反応であり、反応が活発になると反応器内の温度が上昇し、爆発的な水素発生が起こる可能性がある。
- (4) メカノケミカル反応なので外部からの機械的応力によって反応が促進される。
- (5) 原料が産業廃棄物なので、試料が異なれば、含まれる不純物の種類が異なるため反応速度が異なる。

すなわちこの反応は、温度、外部からのエネルギーに依存しており、また試料が異なれば、測定条件を一致させても発生特性が定量的に一致しない。したがって反応を記述するためのモデルは、試料によって異なる特性をも表現しなければならない。次章では、モデルを仮定し、同定を行い、その仮定したモデルの有用性を検討する。

4. ARMA モデルによる水素発生特性の同定

制御を行なうためには、制御対象を何らかの方法で記述する必要がある。制御対象は、物理的あるいは化学的な原理や

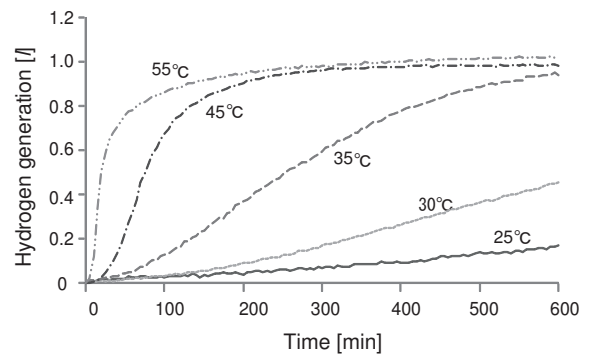
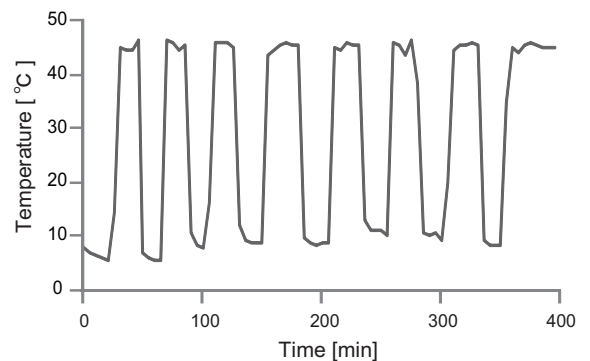
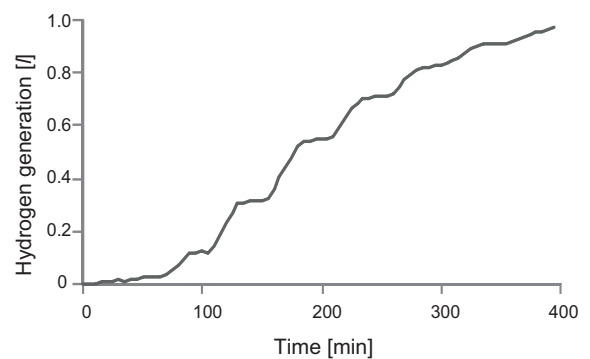


Fig. 5 Temperature dependence of hydrogen generation



(a) Reaction temperature



(b) Hydrogen generation

Fig. 6 Hydrogen generation for the changes of reaction temperature

法則に基づいてモデル化されるのが一般的であるが、制御対象となる現象に関する知識が十分ではない場合には、物理モデルを構築することができない。本研究で対象とする水素発生反応は、第 2 章で述べたように水分子が活性化アルミ微粒子の亀裂に入り込み、その亀裂を成長させながら反応を進めていく。したがって、亀裂の進行により水分子と接触するアルミ表面積が水素発生量を決定する。しかし、それを計測することも、亀裂の入り方を操作することも出来ない。また、第 3 章の実験結果から活性化アルミ微粒子を用いた水素発生反応では、定性的にその特性は一致するものの、試料が異なれば含まれる不純物などが異なることにより定量的に一致しない。そして、反応が温度に依存することから、反応容器や

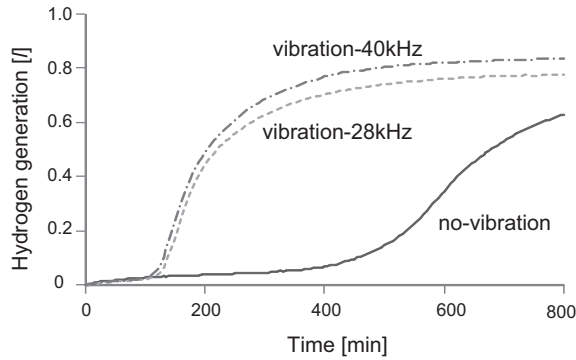


Fig. 7 Effect of ultrasonic wave vibration for hydrogen generations

水量によって放熱特性が異なる条件下では、気温などの外部環境の違いが大きな外乱となる。さらに、反応がメカノケミカル反応であることから、反応速度には非線形な温度依存性があると考えられる。したがって、仮に反応の物理的な機序が明らかになったとしても、その物理モデルが制御に適しているとは限らず、測定結果から詳細なパラメータを求めても、他の試料にそれらに対応していない可能性がある。このように制御対象の特性が複雑な場合や特性に関する知識が不十分な場合には、対象の物理化学的な関係に関わらず、得られる入出力のデータからモデルを構築するブラックボックスモデリング¹²⁾が一般に用いられる。本研究では、反応に影響を及ぼす要因のひとつであり、かつ計測、操作が容易な反応温度を入力として選んだ。そして、試料の特性や外部環境による変動をすべて入力端子不明の外乱とみなし、それらの変動の水素発生量への影響を、入力のひとつである温度の出力への寄与とみなすことにした¹³⁾。また制御対象の特性や環境の変化を検出し、その検出した特性に応じてシステムパラメータの自動調整を行い、常に所望の仕様を満たすように適応していく適応アルゴリズム¹⁴⁾を用いた。以上のことから制御対象の非線形性や試料による特性の差、そしてその特性の変化をすべて数学モデルのパラメータの変動とみなし、記述することができると考えられる。

水素発生量を出力 $y(k)$ 、反応容器内温度を入力 $u(k)$ に選び、 $y(k)$ は $u(k)$ を用いてつぎのように線形の ARMA モデルを用いて記述されると仮定する。

$$A(z^{-1})y(k) = B(z^{-1})u(k) \quad (2)$$

$$A(z^{-1}) = 1 + \sum_{i=1}^{n_a} az^{-i}, B(z^{-1}) = \sum_{i=d_a}^{n_b} bz^{-i}$$

同様に数学モデルの出力は次式となる。

$$y_M(k) = \hat{\theta}^T(k)\zeta(k) \quad (3)$$

ただし、

$$\hat{\theta}^T(k) = [-\hat{a}_1(k) \dots -\hat{a}_{n_a}(k) \hat{b}_{d_a}(k) \dots \hat{b}_{n_b}(k)]$$

$$\zeta(k) = [y(k-1) \dots y(k-n_a) u(k-d_a) \dots u(k-n_b)]$$

であり、それぞれ時刻 k における推定パラメータベクトルおよび状態変数ベクトルを示す。適応アルゴリズムはつぎのような固定トレースアルゴリズムを用いる。

$$\hat{\theta}(k) = \hat{\theta}(k-1) + \Gamma(k-1)\zeta(k)\epsilon(k) \quad (4)$$

$$\epsilon(k) = \frac{y(k) - \hat{\theta}^T(k-1)\zeta(k)}{1 + \zeta^T(k)\Gamma(k-1)\zeta(k)} \quad (5)$$

$$\Gamma'(k) = \Gamma(k-1) - \frac{\Gamma(k-1)\zeta(k)\zeta^T(k)\Gamma(k-1)}{1 + \zeta^T(k)\Gamma(k-1)\zeta(k)} \quad (6)$$

$$\Gamma(k) = (1/\lambda)\Gamma'(k) \quad (7)$$

$$\lambda = \text{tr}\Gamma'(k)/\text{tr}\Gamma(0) \quad (8)$$

$$\text{tr}\Gamma(0) > 0 \quad (9)$$

数学モデルの次数 n_a, n_b およびむだ時間 d_a を種々に設定し、入力である温度の値をランダムにパルス状に変化させたときのデータを用いて、パラメータ同定を行った。Fig. 8 に $n_a=2, n_b=d_a=1$ としたときの同定結果を示す。同図 (a) は温度の変化、(b) は水素発生量の変化、(c) は $|y(k) - \hat{y}(k)|/y(k)$ で計算される実測値と数学モデルの同定誤差率を示している。同図 (b) では、実測値を実線で、数学モデルの出力を点線で示しており、数学モデルの出力と実測値が良く一致していることがわかる。同図 (c) より、同定開始時には発生量が小さいので誤差率が大きく、温度が変化したときに誤差が生じるが、反応開始時の 80min 以降では実測値と数学モデルの出力がほぼ一致していることがわかる。また、このときのモデルのパラメータ変動を Fig. 9 に示す。図からわかるように、パラメータが変動しながらも、実測値と数学モデルの出力がほぼ一致しているのは、パラメータが発生特性の変化に応じて適切に変動したからと考えられる。他のデータを用いたパラメータ同定も、同様の結果であった。また比較のために、非定常的変動を記述することのできるモデルに拡張した ARIMA モデルについても ARMA モデルと同様に同定を行なう。ARIMA モデルとは、 d 階差の時系列 $z(k)$ に ARMA モデルを適応したものである¹⁵⁾。したがって、ARMA モデルと同様に水素発生量を出力 $y(k)$ 、反応容器内温度を入力 $u(k)$ とし、新たに $z(k)$ を $y(k)$ の 1 階差分で記述し、 $z(k)$ は $u(k)$ を用いてそれぞれつぎのように ARIMA モデルを用いて記述されると仮定する。

$$z(k) = y(k) - y(k-1) \quad (10)$$

$$A(z^{-1})z(k) = B(z^{-1})u(k) \quad (11)$$

$$A(z^{-1}) = 1 + \sum_{i=1}^{n_a} az^{-i}, B(z^{-1}) = \sum_{i=d_b}^{n_b} bz^{-i}$$

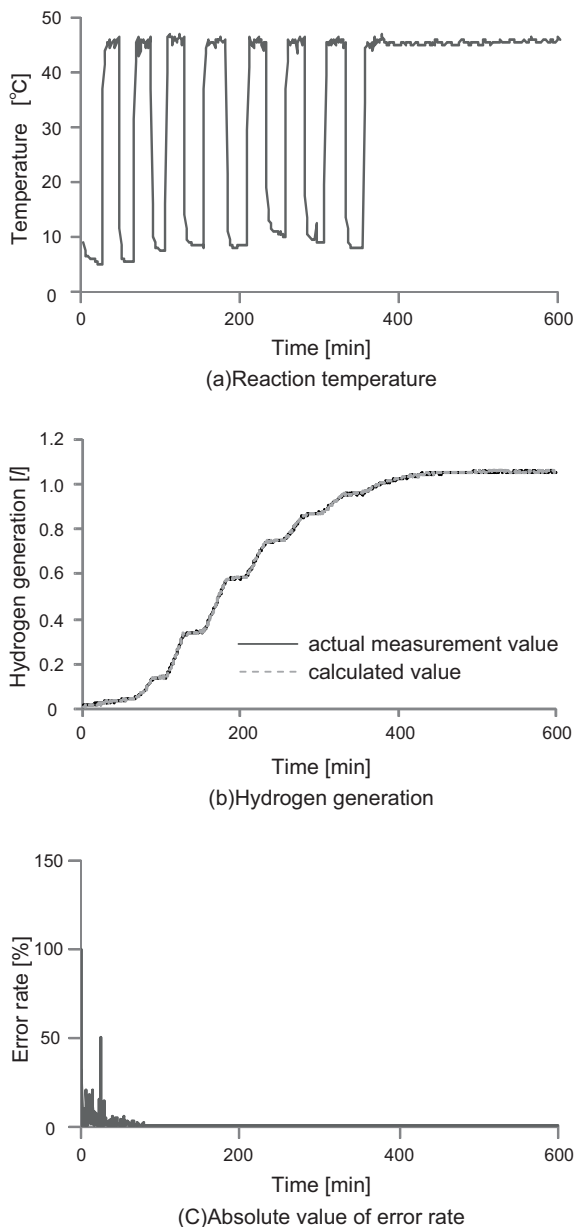


Fig. 8 Identification using a linear ARMA(2,1) model

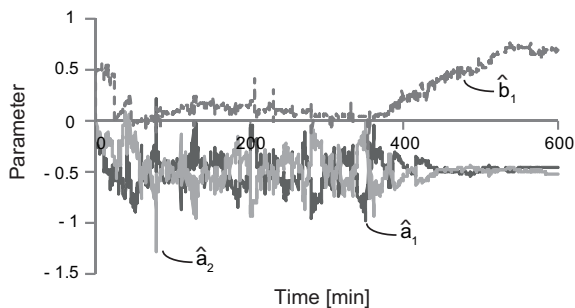


Fig. 9 Parameter of linear ARMA(2,1) model

同様に数学モデルの出力は次式となる．

$$z_M(k) = \hat{\theta}^T(k)\zeta(k) \quad (12)$$

ただし，

$$\hat{\theta}^T(k) = [-\hat{a}_1(k) \dots -\hat{a}_{n_e}(k) \hat{b}_{d_b}(k) \dots \hat{b}_{n_f}(k)]$$

$$\zeta(k) = [z(k-1) \dots z(k-n_e) u(k-g) \dots u(k-n_f)]$$

であり，推定には先と同様に(4)-(9)式を用いる．数学モデルの次数 n_e, n_f ，むだ時間 d_b を種々に設定し，入力である温度の値をランダムにパルス状に変化させたときのデータを用いて，パラメータ同定を行った．Fig. 10 に $n_e=2, n_f=d_b=1$ としたときの同定結果を示す．誤差率は反応が終わった時刻(400min 付近)より前に 0 に収束しているのがわかる．それぞれの積分二乗誤差率は，ARMA モデルが 5.73，ARIMA モデルが 6.70 であった．他のデータを用いた同定の結果の積分二乗誤差率も ARMA モデルの方が小さい値となった．ARIMA モデルを用いるよりも ARMA モデルを用いるほうが特性を簡単に記述することができ，制御系を設計する際のモデルとしても使いやすいと考えられる．したがって，特性を記述するには ARMA モデルが適していると考えられる．

5. おわりに

本論文では，活性化処理されたアルミニウム微粒子と水との反応による水素発生反応特性の測定，その発生特性を ARMA モデルで記述できること示した．測定の結果，温度依存性を確認することができた．また，反応温度を上下させることにより，それぞれ水素発生の促進・抑制が可能なることを確認した．さらに，超音波を用いた加振により反応が促進されることも確認できた．反応特性は，試料や外部条件によって定量的に異なる値を示したが，定性的には一致するものであった．測定結果に基づいて，水素発生量を出力 $y(k)$ ，反応容器内温度を入力 $u(k)$ に選び，線形 ARMA モデルと仮定し，測定データを用いて適応同定を行った．比較のために，同じデータで ARIMA モデルによる同定を行ったところ，ARMA モデルのほうが積分二乗誤差率は小さくなった．ARMA モデルは扱いも簡単であり，反応特性をよく近似出来ているので水素発生反応を記述するのに適していると考えられる．特にランダムにパルス状に変化させた温度を入力とした時の，実測値と数学モデルの出力値はよく一致していることから，外気温の影響などによる外乱に対しても対応可能であると考察される．したがって，このモデルは制御用の特性記述モデルとして利用可能と考えられる．現在は，数学モデルの次数決定と発生量制御のための具体的なシステム設計を検討中である．携帯型システムの実現には，小型・軽量化が大きな課題である．また，EPMA 分析や，水素原子も検出可能なマークス型高周波グロー放電発光表面分析装置 (GD-OES) を用いた分析を行っており，組成と反応特性の関係について検討したいと考えている．特に，反応前後での水素の含有量についての測定は興味深いと思われ，稿を改めて報告したい．

6. 謝 辞

本研究は，平成 19 年度および 20 年度科学研究費 (萌芽研

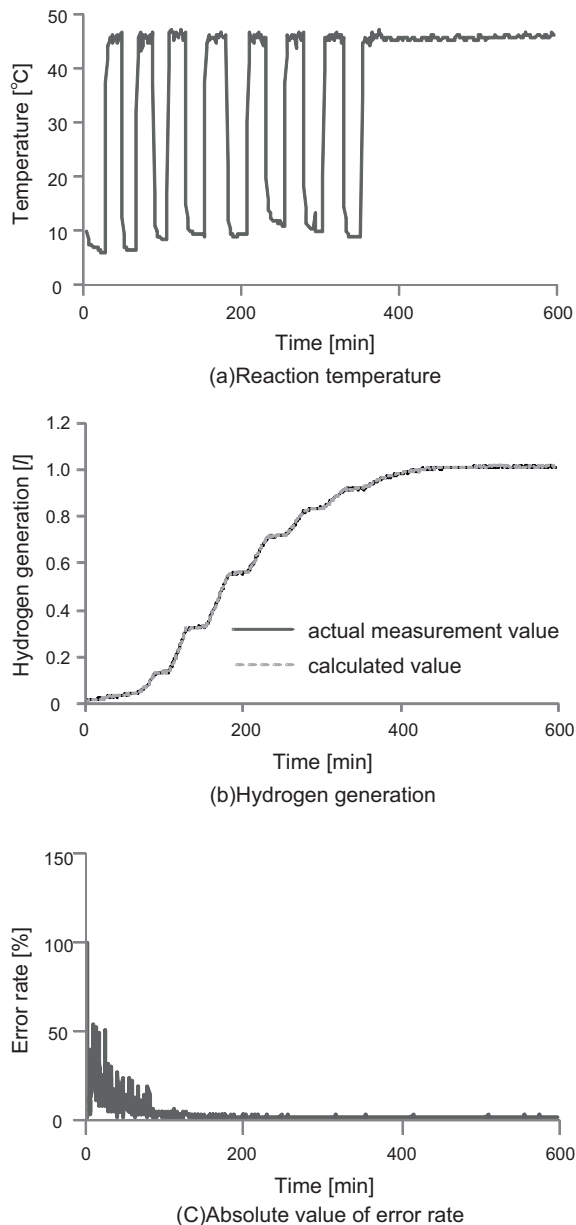


Fig. 10 Identification using a linear ARIMA(2,1,1) model

究)により遂行されました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

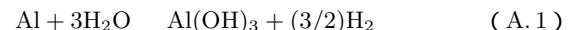
- 1) 水素・燃料電池ハンドブック編集委員会：水素・燃料電池ハンドブック，オーム社 (2006)
- 2) 本間琢也：図解 燃料電池のすべて，工業調査会 (2003)
- 3) 高橋昌洋 他：特集 水素社会の構築に挑む，電気学会誌，125-6，336/355 (2005)
- 4) 竹下貴之 他：原子力で水素をつくる，電気学会誌，127-6，332/335 (2007)
- 5) 渡辺正夫 他：アルミ微粒子を用いた水素製造と小型/マイクロ燃料電池，日本 AEM 学会誌，13-3，30/34 (2005)
- 6) 高原健爾 他：「活性化アルミ微粒子を用いた水素発生特性測定」，平成 19 年電気学会全国大会講演論文集，7，108 (2007)
- 7) K.Maekawa et al. : Identification of Hydrogen Generation from Water Molecules Reaction with Activated Aluminum Particles Using ARMA Model, Proc. APCCM'2008, 64/67 (2008)

- 8) M. O. Speidel: Hydrogen in metals, I. M. Bernstein Eds, ASM International, BIlthoven (1974)
- 9) JUNG C.r. et al.: Hydrogen from aluminium in a flow reactor for fuel cell applications, J Power Sources, 175-1, 490/494 (2008)
- 10) SOLER Lluís et al. : Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications, J Power Sources, 169-1, 144/149 (2007)
- 11) 八重樫良平 他：アルミニウム微粒子を用いたメカノ化学反応による水分解，東京工芸大学紀要，28-1，58/64 (2005)
- 12) 大嶋正裕：プロセス制御システム，コロナ社 (2003)
- 13) H. Wakamatsu et al.: Design of control system on the basis of partial knowledge about nonlinear objects represented by Volterra series and its application to artificial control of respiration, Proc. IFAC 9th World Congr., 3045/3050 (1984)
- 14) 新中新二：適応アルゴリズム - 離散と連続，真髄へのアプローチ - ，産業図書 (1990)
- 15) A・C・ハーベイ 著 国友直人/山本拓 訳：時系列モデル入門，東京大学出版会 (1985)

《付 録》

A. 活性化アルミ微粒子による水素発生反応の概略

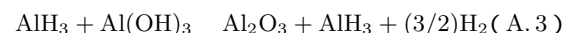
活性化処理されたアルミニウムは，粒子内に細かい亀裂を有している．活性化アルミ微粒子に水を加えると，それらの亀裂に沿って水分子が侵入し，水分子の分解が起こる．亀裂内表面の Al 原子は再配列し，先端部では応力集中のために Al 原子配列は乱れて，水分子の分解は加速され(メカノケミカル反応)，製造過程と同様に結晶化されたアルミ水素化物 (AlH₃) が形成される．生成された AlH₃ は，腐食反応により亀裂に沿って拡散すると考えられている．水素は，水の分解反応によって発生するが，それは水によるアルミニウムの表面酸化に伴う単なる水分解反応ではない．亀裂内表面では，



の水分解反応が起こる．一方，亀裂先端では，亀裂表面に比べて水分子が極端に少なく，その周りを Al が取り囲むようになっていると考えられる．そこでは，



の水素化物生成反応が起きていると考えられる．AlH₃ の生成に伴って亀裂が生成され，さらに水分子の分解が進むことになると考えられる．AlH₃ の生成反応は亀裂先端で起こるが，分解反応は部分酸化された亀裂内表面，つまり表面酸化層 Al(OH)₃ に接触することにより



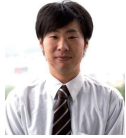
の分解反応が起こると考えられている．以上のように，水素は亀裂表面，亀裂先端，亀裂表面下で発生する．これらを全反応としてみれば，



と記述される．

[著 者 紹 介]

前 川 孝 司 (学生会員)



2007年福岡工業大学工学部電気工学科卒業。現在同大学大学院電気工学専攻修士課程に在学中。活性化 AI 微粒子を用いた水素発生の分析と制御の研究に従事。

高 原 健 爾 (正会員)



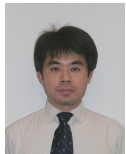
1997年3月東京医科歯科大学大学院医学系研究科博士課程単位取得退学。同年4月室蘭工業大学工学部電気電子工学科助手。2005年4月福岡工業大学工学部電気工学科助教授。現在に至る。博士(工学)。

梶 原 寿 了



1986年九州大学大学院総合理工学研究科エネルギー変換工学専攻博士後期課程修了。同年九州大学大学院総合理工学研究科助手。1990年11月同助教授。2000年4月福岡工業大学工学部教授。現在に至る。水素原子計測法に関する研究、水中放電に関する研究、工学教育に関する研究に従事している(工学博士)

大 山 和 宏



1998年3月鹿児島大学大学院システム情報工学専攻博士後期過程修了。同年4月より1年間ノッティンガム大学客員研究員。1999年4月福岡工業大学工学部講師。2002年4月同助教授となり現在に至る。主として、交流機のセンサレス制御に関する研究に従事。博士(工学)

渡 辺 正 夫



1988年4月(株)アドバンテスト研究所入社。1995年7月(株)アドバンテスト分析ラボラトリー取締役。2002年4月北海道大学及び室蘭工業大学客員教授。2004年6月有限会社ハイドロデバイス設立、代表取締役就任。現在に至る。(理学博士)