



# THERMAL ENGINEERING

TED Newsletter on the WEB

日本機械学会熱工学部門ニュースレター  
TED Newsletter No.61 August 2010

## 目 次

### 1. TED Plaza

『エネルギー環境問題における熱工学』

- バイオマスガス化  
奥村 幸彦（舞鶴工業高等専門学校）
- 氷点下起動における固体高分子形燃料電池内の凍結現象  
田部 豊（北海道大学）

### 2. 行事案内

- 部門企画行事案内
- 部門関連行事案内
- 国際会議案内

### 3. 第 88 期部門組織

### 4. その他

- 編集後記

## TED Plaza

## バイオマスガス化



奥村 幸彦

舞鶴工業高等専門学校 教授

電子制御工学科

[okumura@maizuru-ct.ac.jp](mailto:okumura@maizuru-ct.ac.jp)

## 1. はじめに

近年，地球規模での環境問題，とりわけ二酸化炭素による地球温暖化が一段と顕在化している<sup>(1)</sup>．地球温暖化の一因とされるCO<sub>2</sub>の大気中への蓄積を低減するためにも，エネルギーの高効率利用や再生可能なバイオマスエネルギー資源の有効利用の研究が必須である<sup>(2)-(18)</sup>．特に，バイオマス燃料は化石燃料と異なり，資源となる植物が成長過程でCO<sub>2</sub>を吸収するため，ライフサイクル全体で見ると大気中の二酸化炭素を増加させることのないカーボンニュートラルな資源である．現在，バイオマスエネルギー資源の有効利用に関する研究において，ガス化および液化技術が積極的に開発されている．例えば，木質系バイオマスの噴流層ガス化装置の開発<sup>(4)</sup>や発酵によるバイオマスのエタノール化技術の研究<sup>(5)</sup>，さらにはバイオマスからのDME直接精製<sup>(6)</sup>の開発などが行なわれている．特に，高圧下でバイオマスをガス化して液体燃料に直接的に変換するGTL技術（代替燃料化を目指す技術）が低環境負荷技術の構築を目指して積極的に開発されており，高圧下におけるバイオマスの熱分解やガス化の知見が必要となってきた．ここでは，木質および草本バイオマスのガス化現象に焦点をあてて解説する．

## 2. 熱分解特性

まず，ガス化現象の一次反応である熱分解過程を概説する．図1(a)より，草本系バイオマスの熱分解温度は木質バイオマスと比較して低く，さらにリグニンやセルロース試薬と比較しても低いことがわかる．ここで，リグニン，セルロースおよびヘミセルロースは植物の構成成分として知られている．セルロースの全熱分解収率は95.3 wt%であり，リグニンのそれは60.5 wt%である（図1中の括弧内にV.M.として記載している）．リグニンは低温(300°C)から高温(600°C以上)まで幅広い温度範囲において熱分解が続くのに対し，セルロースは400~600°Cで急速に熱分解することが特徴である．熱分解曲線の勾配(DTG)を図1(b)に示す．熱分解曲線の勾配はセルロースの方が大きくリグニンのそれは小さいこと，熱分解曲線の勾配が急であるほどタール収率が高くなり，熱分解速度が緩慢であるほどタール収率が低くなる傾向がみられる（参照：セルロース：52.5wt%，リグニン：12.4wt%，図1(b)中の括弧内にタール収率を示す）．熱分解におけるガス放出過程を図2に示す(代表例として稲もみの結果を示す)．図2中の各実験点は，各温度範囲(100°Cごと)で放出されたガス収率を各々表示しており，それらを足し合わせると最終温度におけるガス収率(後述の図4の収率)と一致する．一般的に，バイオマスはCO，CO<sub>2</sub>のガス収率が高く，次いでCH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>ガス収率，C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>系ガスの順になり，C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>ガス収率はかなり低い．中速昇温(10 K/s)の場合は，重量減少の初期段階においてCO<sub>2</sub>，COが放出し，中期にCH<sub>4</sub>が放出，最終段階では主としてH<sub>2</sub>が放出する過程をとる．セルロースの場合はやや高温域側においてCO<sub>2</sub>，COガスが放出されることや，リグニンの場合にはCO放出が後半で再度増加するなどの放出温度域の相違点も各バイオマス間で見られるが，草本系~木質系バイオマス，セルロース，リグニンにおける熱分解時の各ガスの放出順序はほぼ類似している<sup>(7),(13)</sup>．

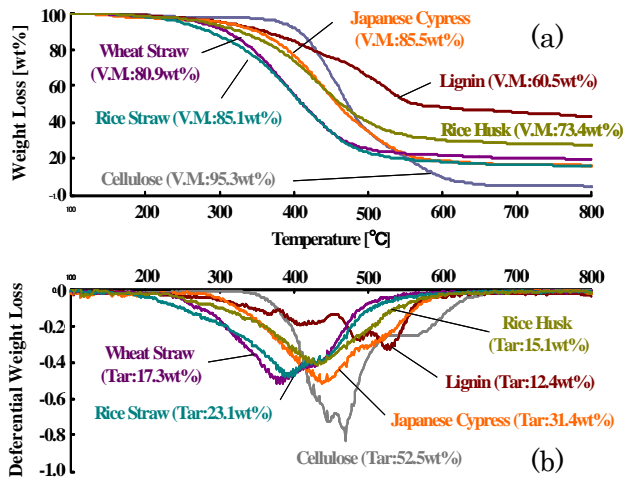


Fig. 1 バイオマスの熱分解曲線

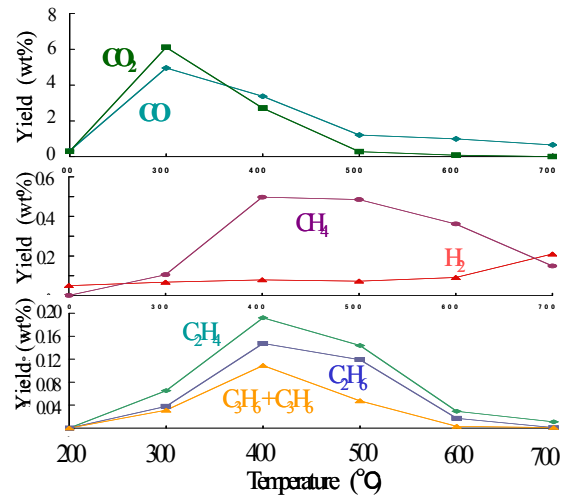


Fig. 2 ガス放出過程 (稲もみ, 10K/s)

図3に各種バイオマスおよび試薬における全熱分解収率およびタール収率を、図4にガス収率 (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) を示す. バイオマスの種類により、放出されるガス種やタール収率は大きく変化するが、木質系バイオマスにおける各揮発分収率は原子比 H/Cによりほぼ整理できる(7),(8),(10). すなわち、H/Cが増加すると、全熱分解収率およびタール収率はともに増加し、ガス収率は減少する傾向にある(図3~4中の実線および破線は、リグニンとセルロースを結んでいる). H/Cはリグニン含有割合を考察できるパラメータ(7),(10)であり、H/C値が大きいほどリグニン含有割合が減少する(参照:表1). 草本系3種類に関しては、H/Cが比較的に大きい値であるにもかかわらず、ほぼ同じH/CであるクヌギやH/Cが小さなスギやヒノキと比べて揮発分収率およびタール収率が低い(逆にガス収率は高い. 参照:図3, 4の破線内の草本バイオマス群). ヘミセルロースの影響が要因(9)として考えられる.

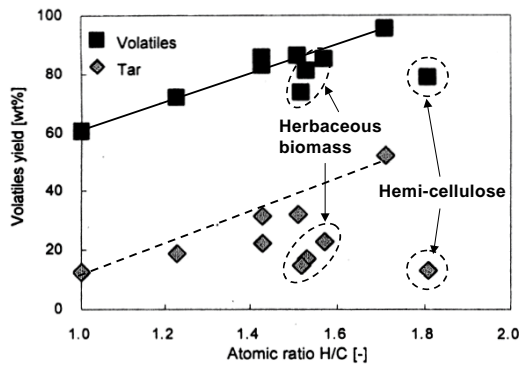


Fig. 3 各種バイオマスにおける収率 (全熱分解収率、タール収率)

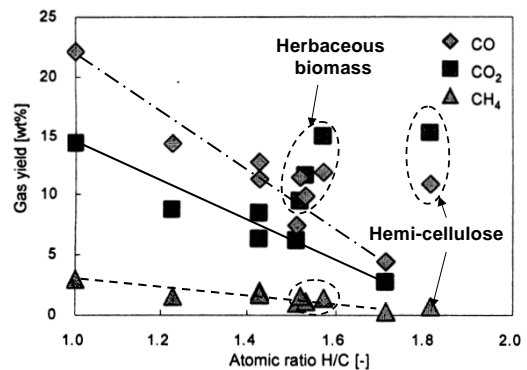


Fig. 4 バイオマスにおけるガス収率

Table 1 元素分析値および工業分析値

Sample	Atomic Ratio [-]	Ultimate analysis [wt% d.a.f.]					Proximate analysis [wt%]				
		H/C	%C	%H	%O	%N	%S	V.M.	F.C.	Ash	Moisture
Composition	Cellulose	1.71	44.4	6.3	49.3	0.0	0.0	89.1	5.0	0.0	5.9
	Hemicellulose	1.81	41.7	6.3	51.9	0.1	0.0	71.5	18.6	3.0	6.9
	Lignin	1.00	63.8	5.3	29.3	0.1	1.4	46.4	23.1	14.8	15.7
Wood	Japanese cedar	1.43	51.3	6.1	42.3	0.2	0.0	78.1	15.8	0.3	5.8
	Japanese cypress	1.43	51.5	6.2	42.2	0.1	0.0	78.7	13.2	0.2	7.9
	Japanese oak	1.51	49.5	6.2	44.0	0.4	0.0	77.3	14.2	0.4	8.1
	Wood bark	1.24	54.7	5.7	39.2	0.5	0.0	66.0	24.7	1.0	8.3
Grass	Wheat straw	1.53	47.9	6.1	45.5	0.3	0.2	70.8	18.3	5.1	5.8
	Rice straw	1.57	47.6	6.2	45.7	0.5	0.1	65.5	16.6	11.1	6.8
	Rice husk	1.52	48.9	6.2	44.5	0.3	0.1	58.4	14.5	18.4	8.7

現在では、各種バイオマスの熱分解収率は CPD モデルにより精度良く予測できることが示されている<sup>(12)-(13)</sup> (タール収率, ガス収率および放出ガス種が予測可). この CPD モデル (図 5) では、木質系, 草本系バイオマスをセルロース, ヘミセルロース, リグニンに分割し、木質系, 草本系バイオマスの熱分解は 3 成分の熱分解過程, 熱分解収率を足し合わせることで表現している.

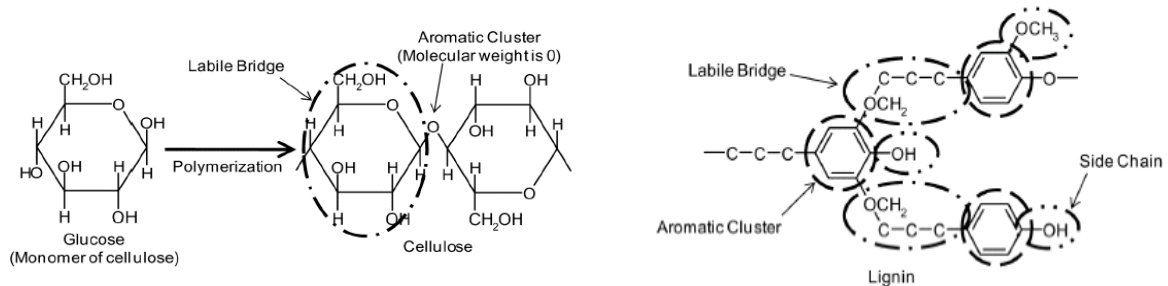


Fig. 5 CPD モデルによる木質系および草本系バイオマス熱分解のモデリング<sup>(12)</sup>

### 3. ガス化特性

次にバイオマスチャーのガス化反応過程 (第二次反応) を概説する. 熱天秤を用いてチャーの重量変化 (時系列変化) を計測し, ガス化速度を算出した結果を図 6 ~ 9 に示す. 具体的にはバイオマスチャーを昇温し, 雰囲気ガス温度が一定に達したことを確認した後, 雰囲気ガスをアルゴンから CO<sub>2</sub> へと切り替え, 等温条件下 (973/1073/1173/1273/1373 K) での重量減少を計測している. 水蒸気あるいは CH<sub>4</sub> 雰囲気下のガス化手法もあるが, ここでは CO<sub>2</sub> 雰囲気下によるガス化実験を大気圧下で行い, バイオマスのガス化反応性について明らかにする. 図 6, 8, 9 に示す結果は, ランダムポアモデルに基づく式 (1) により整理されている<sup>(14)-(16)</sup>. X は反応率を示し, X=0.0 は未反応チャーに対応し, X=1.0 はチャーが灰化したことを意味する.

$$\frac{dX}{dt} = K_p(1-X)\sqrt{1-\psi \ln(1-X)} \quad \dots\dots (1)$$

式 (1) を解析的に解くと,

$$X = 1 - \exp\left\{-K_p t \left(1 + \frac{\psi K_p t}{4}\right)\right\} \quad \dots\dots (2)$$

になり, これを変形して両辺の項に対数をとると式 (3) になる.

$$\frac{-\ln(1-X)}{t} = K_p + \frac{\psi K_p^2}{4} t \quad \dots\dots (3)$$

式 (3) において  $-\ln(1-X)/t$  と  $t$  のグラフを描き, その切片と傾きを算出することにより, ガス化反応速度定数  $K_p$  と細孔係数  $\psi$  が導出できる<sup>(16)</sup>. 図 6 より, 木質~草本系バイオマスチャーのガス化速度  $K_p$  は, 石炭 (AUSTRALIA 産クラレンス炭) のガス化速度と比較して約 50~100 倍大きいこと, 草本系バイオマスチャーのガス化速度は木質系のそれと比較して 3 倍程度大きいことがわかる<sup>(7)</sup>. 大まかにみて, (1) 草本系バイオマス, (2) 木質系バイオマス, (3) 石炭の順でガス化反応性が高い. 各種バイオマスにおける, アレニウス表示の頻度因子  $A$  と活性化エネルギー  $E$  は文献<sup>(16)</sup>に記載している (ガス化反応における活性化エネルギーは約 150~200 kJ/mol である<sup>(16)-(18)</sup>).

ここで, ガス化反応性に及ぼす影響因子 (すなわち, 熱分解時における昇温速度, 圧力, 熱分解温度) について, 米松 (Douglas fir) を例にあげてみていく. 図 7 より, 熱分解時の昇温速度の増加に伴いバイオマスチャーのガス化速度 (ガス化反応性) が増加することがわかる. これは, 熱分解時の昇温速度の増加に伴い, より高温域で揮発分が多量かつ迅速に放出されるためにチャーの表面状態が粗くなり, かつ維管束内部組織が疎の状態になることに起因している<sup>(15)</sup>. さらに, 図 8 より, 熱分解温度の上昇に伴いバイオマスチャーのガス化反応性は減少することがわかる. これは, 熱分解温度の上昇にともないバイオマスチャーの炭化度が高くなり, 炭素間の結合がより強固になるためである<sup>(16)</sup>. 図 9 より, 熱分解時の圧力の増加にともないガス化反応性は減少す

る。これは、熱分解時の圧力の増加に伴い、バイオマスチャーの炭素構造がより均一化するためである。(熱分解圧力の増加にともない細孔が発達しにくくなる<sup>(16)</sup>.) これを証明するために、ラマン分光分析によるチャーの炭素構造を図 10 に示す。一般的にバイオマスチャーにおいては、DバンドとGバンドに強いピークが観測される。Dバンドは $1300\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 付近のラマンバンドの強度であり、無定形の炭素構造(アモルファス)が増加するほど相対強度は高くなる。Gバンドは $1550\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 付近のラマン強度であり、グラファイトC=C結合の伸縮振動モードに帰属される。一般に、このラマンバンド(I<sub>G</sub>)は黒鉛化度が高くなるほどシャープになる。VバンドはDバンドとGバンドの間のバンド(2つのラマンバンドの谷部分、 $1500\text{cm}^{-1}$ 付近)であり、ラマンバンドパラメータであるI<sub>v</sub>/I<sub>G</sub>により炭素構造の均一化が評価できる<sup>(14)-(16)</sup>。図 10 より、熱分解時の圧力が上昇するとともにI<sub>G</sub>バンドがシャープになること、図 11 よりI<sub>v</sub>/I<sub>G</sub>強度が高いほど(アモルファス形態であるほど)チャーのガス化反応性が高くなる傾向がわかる。ガス化反応性の大小がチャーの炭素構造によって決定されており、熱分解条件が大きく寄与することがわかる。

最後に、短期、中期的に見て、環境への負担を軽減できる再生可能エネルギーの利用推進は重要である。食物と競合しないバイオマスに対して、さらなるガス化・燃料化技術の構築および今後一層の研究を期待したい。

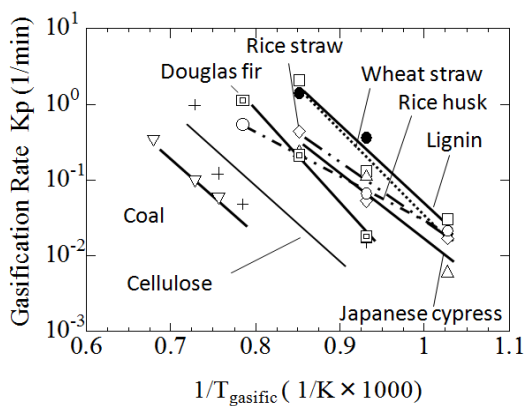


Fig. 6 ガス化速度に及ぼすバイオマス種の影響

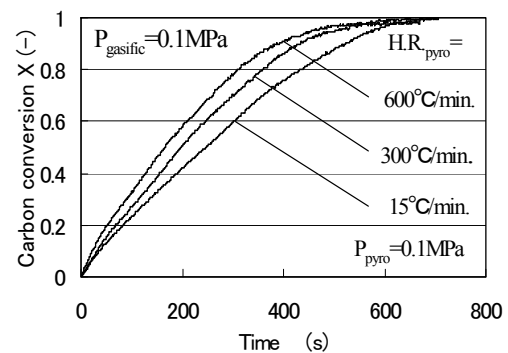


Fig. 7 ガス化速度に及ぼす昇温速度の影響

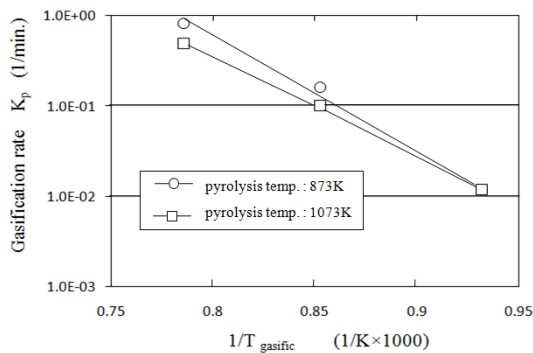


Fig. 8 ガス化速度に及ぼす熱分解温度の影響

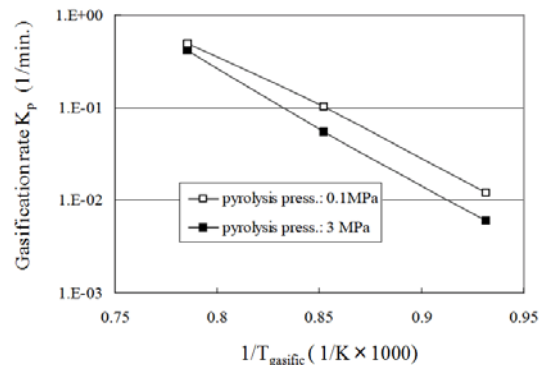


Fig. 9 ガス化速度に及ぼす熱分解圧力の影響

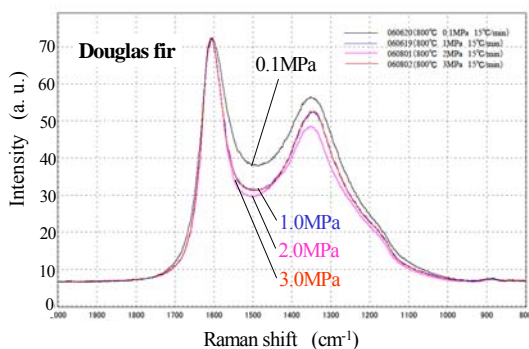


Fig. 10 チャーの炭素構造 (Ramanor U-1000, JobinYvon 使用)

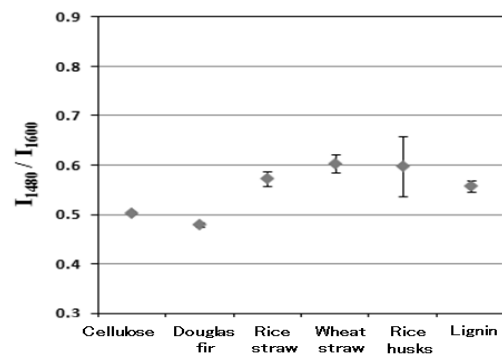


Fig. 11 チャー物性とガス化反応性の相関

## 参考文献

1. Boden, T.A., G. Marland, and R. J. Andres, "1995. Estimates of global, regional, and national annual CO<sub>2</sub> emissions from fossil-fuel burning, hydraulic cement production, and gas flaring: 1950-1992", ORNL/CDIAC-90, NDP-30/R6. Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
2. 三浦 孝一: BRAIN-C プログラムにおける揮発化・チャーガス化速度 WG の研究成果の概要, 日本エネルギー学会誌, 第 85 巻, 第 1 号(2006), pp.12-19.
3. *Summary of Decade's Results in Basic Coal Utilization – BRAIN-C Program* (Published by NEDO and JCOAL), (2005), pp.1-92.
4. 小木 知子, 張 岩, 川村 明, 中西 正和, 井上 誠一: 小型噴流床型ガス化炉による樹木系と草本系バイオマスのガス化, 第 13 回日本エネルギー学会大会講演要旨集, (2004), pp.184-185.
5. 岩崎 博, 野中 寛, 松村 幸彦, 山田 興一: バイオエタノール精製プロセスの合理化, 日本エネルギー学会誌, 第 84 巻, 第 10 号(2005), pp.852-860.
6. Hanaoka T, Yokoyama S, Tomoaki Minowa, "Liquid Fuel Synthesis throughout Biomass to Transportable liquid (BTL) System", *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, 2 (2006), pp.1675-1682
7. 奥村幸彦, 岡崎 健, 「加圧下におけるバイオマスの熱分解・ガス化」, 日本機械学会論文集「技術移転を目指す熱・燃焼工学最前線」小特集号, 73 巻, 731 号 (2007), pp.1434-1441.
8. Yukihiko Okumura, Ken Okazaki, "Pyrolysis and gasification experiments of biomass under elevated pressure condition", *Journal of Environment and Engineering*, Vol.4, No.1 (2009), pp.24-35. ([http://www.jstage.jst.go.jp/article/jee/4/1/24/\\_pdf-char/ja/](http://www.jstage.jst.go.jp/article/jee/4/1/24/_pdf-char/ja/))
9. 奥村 幸彦, 岡田 卓哉, 岡崎 健: 木質および草本系バイオマスの熱分解過程に及ぼす構成成分の影響, 高温学会誌, 第 34 巻, 第 4 号 (2008), pp. 160-165. ([http://www.jstage.jst.go.jp/article/jhts/34/4/160/\\_pdf](http://www.jstage.jst.go.jp/article/jhts/34/4/160/_pdf))
10. 長谷川 功, 藤沢 秀忠, 砂川 賢司, 前 一廣: 木質バイオマスの迅速熱分解における収率, チャー組成の予測, 日本エネルギー学会誌, 第 84 巻, 第 1 号(2005), pp.46-52.
11. 奥村 幸彦, 岡崎 健: 元素比による石炭の熱分解収率および熱分解生成物の予測, 日本エネルギー学会誌, 第 89 巻, 第 4 号(2010), pp.364-372. ([http://www.jstage.jst.go.jp/article/jie/89/4/364/\\_pdf](http://www.jstage.jst.go.jp/article/jie/89/4/364/_pdf))
12. 岡田 卓哉, 奥村 幸彦, 岡崎 健: CPD モデルによる木質系および草本系バイオマス熱分解のモデリング, 日本エネルギー学会誌, 第 87 巻, 第 10 号(2008), pp.852-861. ([http://www.jstage.jst.go.jp/article/jie/87/10/852/\\_pdf](http://www.jstage.jst.go.jp/article/jie/87/10/852/_pdf))
13. 岡田 卓哉, 奥村 幸彦, 岡崎 健: 木質系, 草本系バイオマスの熱分解におけるガス種別放出特性, 日本エネルギー学会誌, 第 88 巻, 第 4 号(2009), pp. 301-309. ([http://www.jstage.jst.go.jp/article/jie/88/4/301/\\_pdf](http://www.jstage.jst.go.jp/article/jie/88/4/301/_pdf))
14. 野村 正勝, 三浦 孝一, 鈴木 俊光, 薄井 洋基, 21 世紀を担うクリーンコールテクノロジー, 大阪大学出版会, (2004).
15. Yukihiko Okumura, Toshiaki Hanaoka, Kinya Sakanishi, "Effect of pyrolysis conditions on gasification reactivity of woody biomass-derived char ", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.32, Issue 2, (2009), pp.2013-2020.
16. 奥村 幸彦, 花岡 寿明, 坂西 欣也: 木質バイオマスチャーのガス化速度に及ぼす熱分解条件の影響, 高温学会誌, 第 36 巻, 第 1 号 (2010), pp.18-24.
17. P. Ollero, A. Serrera, R. Arjona, S. Alcantarilla, The CO<sub>2</sub> gasification kinetics of olive residue, *Biomass and Bioenergy* 24 (2003), pp.151 – 161.
18. H. Sun, B. Song, Y. Jang, S. Kim, H. Li and J. Chang, The characteristics of steam gasification of biomass and waste filter carbon, *Korean J. Chem. Eng.*, 24(2) (2007), pp.341-346.

## TED Plaza

## 氷点下起動における固体高分子形燃料電池内の凍結現象



田部 豊

北海道大学 准教授  
 大学院工学研究院 エネルギー環境システム部門  
[tabe@eng.hokudai.ac.jp](mailto:tabe@eng.hokudai.ac.jp)

## 1. はじめに

固体高分子形燃料電池は、高効率、高出力、低作動温度などの特性により、次世代の自動車用動力源、携帯用電源等の幅広い分野での利用が期待されている。また、燃料として水素を使用すれば発電時の生成物は水のみとなり、非常にクリーンなシステムの構築が可能である。一方、これらの利点が逆に氷点下環境では重大な問題を引き起こす。電池内における生成水の凍結である。氷点下での始動では、電池が十分に暖まる前に発電により生成した水が凍結すると、起動運転の停止、内部部材の経年的な劣化に繋がることが知られている。これは、特に寒冷地での移動用電源や冷凍倉庫内でのフォークリフトなどにおいて、二次電池に対して低温環境に強い燃料電池のメリットと相反するものであり、その解決は必要不可欠である。また、電池の自己発熱以外に極力ヒータを使用しないことも小型軽量化のためには重要となる。しかし、生成した水が燃料電池のどの部位で凍結し、直接的にどのように起動停止や劣化を引き起こすかは十分に解明されていないのが現状である。

著者の研究グループは、まさに寒冷地での自らの環境の直接的な問題として、早くからこの課題に取り組んできた[1]。最終目標は、電池内の凍結機構の解明および耐氷点下起動性に優れた電池構造や起動条件の提案である。本稿では、まず氷点下起動特性とその温度による影響を明らかにした結果、内部部材表面の凍結水を光学顕微鏡により観察した結果を述べた後に、温度による異なる独特な現象（過冷却水の凍結・伝播、触媒層内の凍結）についてサーモグラフィおよびCryo-SEMを用いて観察した結果を紹介する。

## 2. 実験装置および方法

本研究で用いた燃料電池を図1に示す[2]。電池中央のMEA（膜電極接合体）は、プロトン伝導性の高い固体高分子膜（図1中MEAの灰色部分）の両面に電極としてカーボン粒子、触媒として白金など（黒色部分）を塗布したものであり、電極部分の反応面積は $5 \times 5 \text{ cm}^2$ である。MEAの両側は反応ガスを均一に供給するための多孔質構造を有するGDL（ガス拡散層）、さらにその外側は水素または空気を供給するための流路を有するセパレータであり、これらを集電板と端板で挟み込む構造となっている。MEAは高分子膜厚さ $30 \mu\text{m}$ 、両触媒層厚さ $10 \mu\text{m}$ の計 $50 \mu\text{m}$ であり、GDLはMEA側にマイクロポーラスレイヤー（MPL）が塗布された厚さ $0.3 \text{ mm}$ のカーボンペーパーを用いた。電池の熱容量は発電容量に対して十分大きく、電池温度がほぼ周囲温度と同じ一定での実験が可能である。

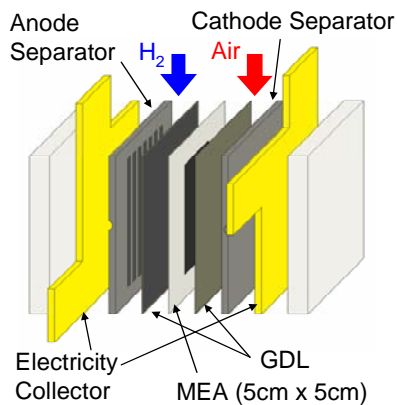


Fig. 1 Experimental apparatus

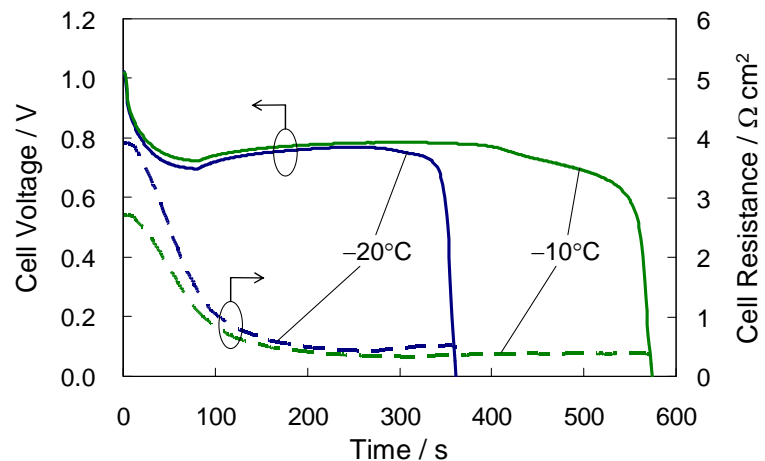


Fig. 2 Cell voltage and resistance

電池は、 $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ の範囲で温度制御が可能な恒温槽内に設置され、電池および反応ガス温度は恒温槽温度により制御される。恒温槽内には電池部材の直接観察用の光学顕微鏡を設置し、高倍率観察の光源には特別に発熱の少ないLED光源を、また試料台としてXYZの3軸自動ステージを用いている。なお、恒温槽正面には窓および2個の操作孔が設けられており、電池を低温環境に保ったまま分解、光学顕微鏡による部材観察を行うことが可能である。電池抵抗は1kHzの交流インピーダンスメータにより測定し、実験中の電池電圧、抵抗、温度、供給ガス温度などのデータはPCに取り込み記録される。

氷点下起動運転において、起動前の電池内残留水分量は起動特性に大きく影響を及ぼす。そこで、以下の手順で、起動前の電池内残留水分量を制御する。まずMEAの性能を引き出すためのエイジングを行い、無加湿窒素によるドライガスパージを約5分、その後MEAの湿潤状態を一樣に調整するために湿度が調整された窒素によるウェットパージを3～5時間行う。このような初期状態の調整の後、目標温度まで電池を冷却し、氷点下起動実験を行った。アノード、カソードには発電に十分な量の乾燥水素および乾燥空気を供給した。凍結による運転停止後、電池内部の直接観察では恒温槽内で低温環境のまま電池を分解し、各部材表面の顕微鏡観察またはCryo-SEM観察用試料の作成を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 氷点下起動特性と温度の影響

相対湿度20%のウェットパージで初期状態を調整した場合の、 $-20^{\circ}\text{C}$ および $-10^{\circ}\text{C}$ 低温起動における電池電圧、抵抗の時間変化を図2に示す。電流密度は $0.04\text{ A/cm}^2$ であり、負荷開始後80秒間で目標電流まで上昇させている。電池抵抗の大部分を占める膜抵抗は膜の乾燥状態と相関を持ち、その値が高いほど膜が乾燥し、低いほど湿潤している状態を表す[3]。温度により初期の電池抵抗が異なるのは、同じ湿潤状態でも温度が低いほど膜抵抗が低下するためである[3]。起動後、電池抵抗は徐々に低下し、それぞれ一定の値に漸近していく。また、電池電圧は徐々に上昇する。これは、反応で生成した水が膜に吸収され膜の含水率が上昇し、プロトン伝導性が上昇したためである。以後、この現象を逆拡散と呼ぶ。その後、 $-20^{\circ}\text{C}$ の場合には、250秒付近から電池抵抗は上昇、電池電圧は下降し始め、360秒付近で発電停止に至る。これは、電池内部に分布する生成水が凍結し、触媒の有効反応面積の減少や反応ガス供給の阻害を引き起こしたためと推察される。一方、 $-10^{\circ}\text{C}$ の場合には、300秒～400秒の間電池抵抗と電圧がほぼ一定のまま保たれ、その後580秒付近で発電停止に至っている。これは、次節で述べるように、比較的 $0^{\circ}\text{C}$ に近い $-10^{\circ}\text{C}$ の場合に



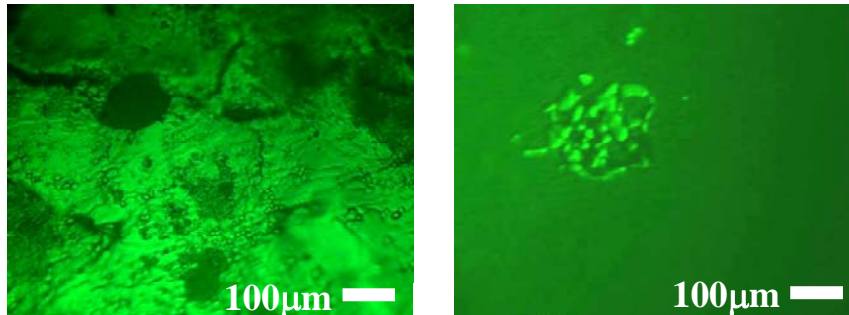


Fig. 3 Picture of catalyst layer surface after shutdown at  $-10^{\circ}\text{C}$  (left) and  $-20^{\circ}\text{C}$  (right)

は生成した凝縮水が過冷却状態で存在できるためと考えられる[2]. このように、 $-20^{\circ}\text{C}$ と $-10^{\circ}\text{C}$ の低温起動では、その特性が異なる傾向を持ち、同様の初期湿潤状態では、 $-10^{\circ}\text{C}$ のほうが起動停止が起こる前に長時間の発電が可能である。

### 3.2 電池内の観察と凍結機構

凍結機構に及ぼす温度の影響を調べるために、氷点下起動停止後に低温環境下のまま電池を分解し、電池内部の各部材の直接観察を行った結果を紹介する[2]. 氷が観察されたカソード MEA 表面の写真を図 3 に示す. 氷点下起動の電流密度は、カソード内に滞留している生成水量がほぼ等しくなる条件として、相対湿度 20%のウェットパージ後に $-20^{\circ}\text{C}$ では  $0.02 \text{ A/cm}^2$ 、 $-10^{\circ}\text{C}$ では  $0.12 \text{ A/cm}^2$ とした.  $-20^{\circ}\text{C}$ 起動では、図 3 右のような僅かな氷がところどころに形成されているものの、電池内にほとんど氷は観察されなかった. 一方、 $-10^{\circ}\text{C}$ 起動では MEA 表面の多くの部分に図 3 左に示すような多量の氷層が形成されていた. なお、別途行った電流密度  $0.04 \text{ A/cm}^2$ の場合にも両温度ともに同様の傾向が得られた. これらの結果から、 $-20^{\circ}\text{C}$ 氷点下起動では、逆拡散終了後の生成水のほとんどが触媒層内で凍結し、この凍結水が発電停止の原因となる. 一方、 $-10^{\circ}\text{C}$ 氷点下起動では、生成水が触媒層を通過して MPL 界面で過冷却水として保持され、何らかのきっかけで過冷却解除が生じた後、凍結地点から氷が伝播・生成する[4]. さらに、伝播・生成した氷が原因となり、発電停止が引き起こされると推察される.

### 3.3 過冷却水の凍結伝播観察

前節で示した $-10^{\circ}\text{C}$ のように比較的  $0^{\circ}\text{C}$ に近い起動における過冷却水の伝播・生成挙動をサーモグラフィにより検出可能であることを発見した結果を紹介する[4]. ここでは、サーモグラフィによる検出のために熱容量の小さい図 4 に示す自然給気型の燃料電池を用いた. 電池は空気側セパレータに設けられた貫通スリットを通し周囲空気が直接供給される構造であり、サーモグラフィによりカソード側ガス拡散層およびセパレータ表面温度を測定することが可能である. なお、銅製のセパレータには、サーモグラフィでの熱画像撮影時に外乱の影響を受けにくいようにつや消し黒の塗装を施している. 反応面積は  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ であり、実験は冷凍庫内で行った.

自然給気型燃料電池を用いて測定した電池電圧、抵抗および熱電対により測定した空気側 GDL 表面の温度変化を図 5 に示す. 環境温度は $-8^{\circ}\text{C}$ 、電流密度は  $0.04 \text{ A/cm}^2$ である. 起動開始後、電池電圧はほぼ一定に保たれ、表面温度は反応熱により徐々に上昇している. その後、起動開始約 780 秒後において突然の電圧降下とともに、一時的に急激な温度上昇が測定され、電池内の凍結が起こったものと推察される. このときサーモグラフィにより得られたカソード面の温度分布画像を図 6 に示す. 電池電圧が急低下するのに合わせて、図 6(a)の中央左側に赤色の高温領域が出現する. その後、高温領域は右下側へ移動し (図 6(b),(c))、右側中央に広がっている (図 6(d)). このように高温領域の伝播が観察され、図中に点で示した熱電対設置位置の高温領域の通過と図 5 の GDL 表面温度の急上昇が対応していることもわかる. サーモグラフィで測定された高温領域は氷の生成による温度上昇および放射率の変化に起因すると推察されるが、熱電対による温度変化

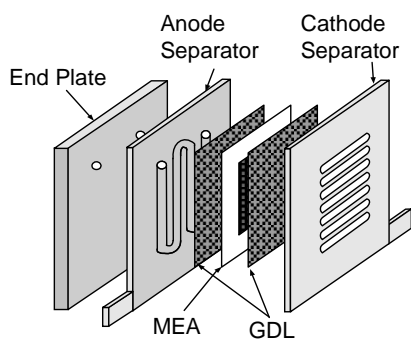


Fig. 4 Free-breathing fuel cell

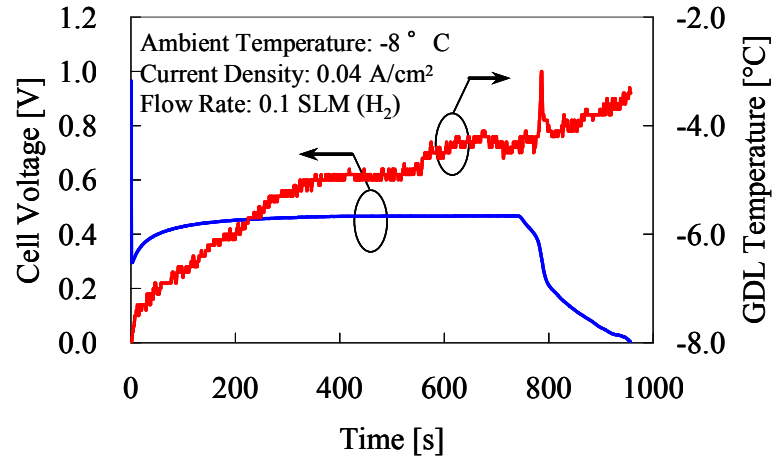


Fig. 5 Cell voltage and temperature below freezing

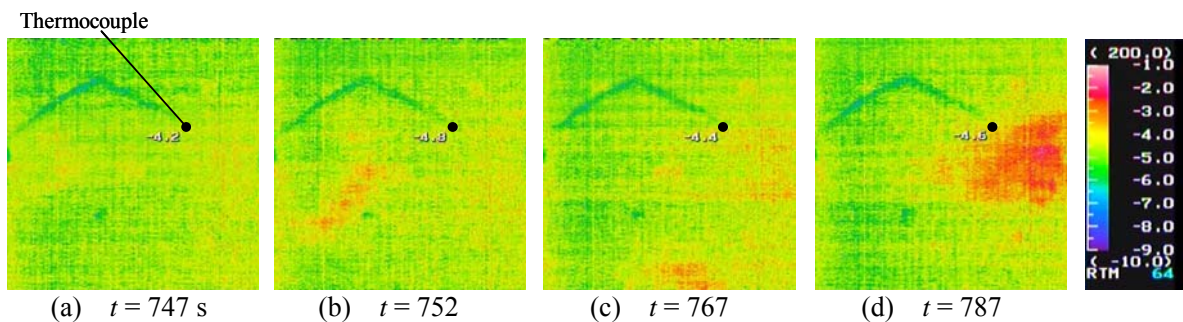


Fig. 6 Thermographic images of propagation behavior of high temperature region

との対応から、過冷却水の凍結の際に放出される凝固熱による温度上昇が、サーモグラフィによる凍結現象の可視化を可能としている主要因であると言える。

### 3.4 触媒層断面の水分布観察

-20°C氷点下起動では触媒層内部に氷が生成し、発電停止に至ると考えられる。本節では、図1に示した燃料電池を用い、Cryo-SEMにより氷点下起動後のカソード触媒層断面の観察を行い、氷の分布や生成挙動について考察した結果を紹介する[5,6]。

氷点下起動停止後のカソード触媒層断面の写真を図7に示す。ウェットページの際の窒素湿度は20%であり、起動温度-20°C、起動電流密度0.04 A/cm<sup>2</sup>または0.02 A/cm<sup>2</sup>である。氷が触媒層内全体に生成している様子(丸で囲んだ部分)が確認できる。この氷によってガス供給が阻害され性能が低下し、最終的に発電停止に至るものと考えられる。電流密度を0.02 A/cm<sup>2</sup>とした場合には、起動時間は長くなり計算上は凍結に寄与する凝縮生成水量が多くなるが、写真からも0.02 A/cm<sup>2</sup>の方が0.04 A/cm<sup>2</sup>より多量の氷が確認できる。これは触媒層内部において、低電流密度では反応に寄与できる部分が少なくても運転でき、より多くの氷を許容できるためであると考えられる。また、どちらもMPL側により多くの氷が付着しており、とりわけ0.04 A/cm<sup>2</sup>の場合に分布が大きいことがわかる。図8は空気の代わりに純酸素を用いて氷点下起動を行った結果であり、逆拡散が終了する前に氷点下運転を停止させた場合と起動停止まで運転を行った場合の結果である。ここでは、高分子膜側に氷が多く生成していることがわかる。このように、カソード供給ガスが異なると-20°C起動における膜内の氷生成の方向が異なり、空気ではMPL側から、酸素では膜側から生成されると推察される。これは、空気の場合は触媒層内部に酸素が十分に供給されず、ガスが拡散してくるMPL側でより多く発電できるのに対し、純酸素の場合は触媒層内部に酸素が十

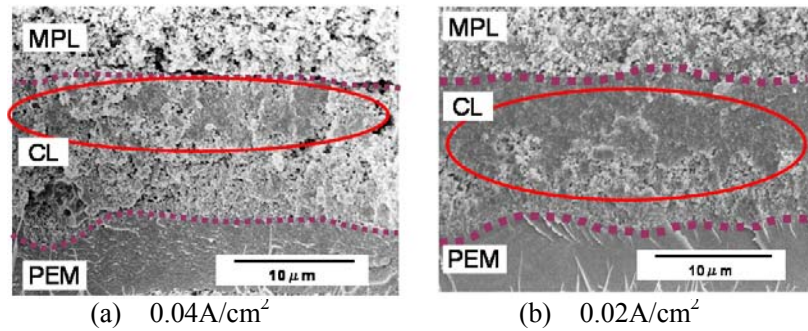


Fig. 7 Cross section of the cathode catalyst layer after shutdown

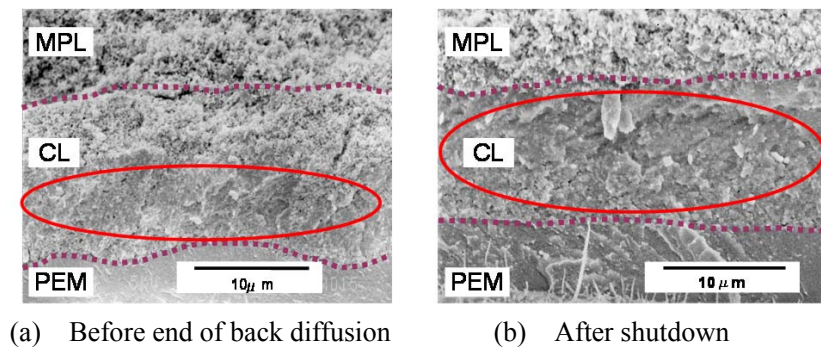


Fig. 8 Cross section of the cathode catalyst layer with O<sub>2</sub> at 0.04A/cm<sup>2</sup>

分に行き渡ったため、プロトンが供給される膜側でより多くの反応が起こっていたためであると考えられる。

#### 4. おわりに

我々の暮らしに馴染みが深く、工業的にも重要な‘氷’は、なかなか予想したような挙動を示してくれず、現象を解明するには手強い相手である。特に燃料電池の氷点下起動では、生成する氷が数 mg/cm<sup>2</sup>と極端に少なく、これを観察し再現性のある結果を得ることは極めて困難である。にもかかわらず得られた成果は、正に本研究室で氷点下の冷凍庫に手を入れながらこの‘氷’と奮闘してきた多くの学生の努力の賜物である。今後、電池内の凍結機構の解明および耐氷点下起動性に優れた電池構造や起動条件の提案という目標を達成し、北海道から寒冷地向け燃料電池の発展に寄与できるよう研究を続けていく次第である。

#### 参考文献

1. Hishinuma, Y. et al., *JSME Int. J., Ser. B*, Vol. 47 (2004), pp. 235-241.
2. 齋藤 他, 第 46 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 Vol. I (2009), pp.267-268.
3. Springer, T. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 138, No. 8 (1991), pp. 2334-2342.
4. Tabe Y. et al., *Proc. 13th Int. Heat Transfer Conf.*, (2006), [1/1 (CD-ROM) SOL-08], pp. 1-8.
5. Saito, M. et al., *ECS Transactions*, Vol. 25, No. 1 (2009), pp. 773-779.
6. 難波 他, 第 15 回動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集 (2010), pp.387-388.

## 行事案内

### 部門企画行事案内

● [No. 11-202 第8回日米熱工学合同会議\(The 8th ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conference = AJTEC2011\)](#)

開催日：2011年3月13日(日)～17日(木)

場 所：[Waikiki Beach Marriott Resort & Spa](#) (米国ハワイ州ホノルル市)

● [熱工学コンファレンス 2010](#)

委員長：青木 和夫(長岡技術科学大学)

開催日：2010年10月30日(土)～31日(日)

場 所：長岡技術科学大学

● [日本機械学会 2010 年度年次大会](#)

委員長：佐藤 一雄(名古屋大学)

開催日：2010年9月5日(日)～9日(木)

場 所：名古屋工業大学

### 部門関連行事案内

● [第48回燃焼シンポジウム](#)

開催日：2010年12月1日(水)～3日(金)

場 所：福岡ガーデンパレス&都久志会館，福岡県

主 催：[日本燃焼学会](#)

● [第31回日本熱物性シンポジウム](#)

開催日：2010年11月17日(水)～19日(金)(16(火)に学会設立30周年記念講演会を開催)

場 所：九州大学伊都キャンパス(福岡市)

主 催：[日本熱物性学会](#)

● [可視化情報学会全国講演会\(霧島 2010\)](#)

開催日：2010年10月7日(木)～8日(金)

場 所：霧島市国分シビックセンター，鹿児島県

主 催：[可視化情報学会](#)

● [日本冷凍空調学会 年次大会](#)

開催日：2010年9月14日(火)～18日(土)

場 所：金沢大学 自然科学本館

主 催：[日本冷凍空調学会](#)

### 国際会議案内

—2011年—

● [14th International Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermalhydraulics \(NURETH-14\)](#)

開催日：2011年9月25日(日)～29日(木)

開催地：Ontario, Canada

● [The Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow](#)

開催日：2011年9月22日(木)～26日(月)

開催地：Kyoto University, Japan

● [ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2011](#)

開催日：2011年7月24日(日)～29日(金)

開催地：ACT CITY Congress Center, Hamamatsu, Japan

● [The 11th Asian Symposium on Visualization](#)

開催日：2011年6月5日(月)～8日(水)

開催地：Niigata Convention Center (Toki Messe), Japan

Abstract 期限：Oct. 15, 2010

● [The First International Symposium on Thermal and Materials Nanoscience and Nanotechnology](#)

開催日： 2011年5月29日(日)～6月3日(金)  
開催地： Antalya, Turkey

● [19th International Conference On Nuclear Engineering \(ICONE19\)](#)

開催日： 2011年5月16日(月)～19日(木)  
開催地： Makuhari, Chiba, Japan

● [The 8th ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conference=AJTEC2011](#)

開催日： 2011年3月13日(日)～17日(木)  
開催地： Waikiki Beach Marriott Resort & Spa  
(米国ハワイ州ホノルル市)

—2010年—

● [The 5th International Symposium on Advanced](#)

[Science and Technology in Experimental Mechanics \(5th ISEM'10-Kyoto\)](#)

開催日： 2010年11月4日(木)～7日(日)  
開催地： Kyoro, Japan

● [21th International Symposium on Transport Phenomena\(ISTP-21\)](#)

開催日： 2010年11月2日(火)～5日(金)  
開催地： GARDEN VILLA KAOHSIUNG,  
Kaohsiung City, Taiwan

● [Ninth Asian Thermophysical Properties Conference](#)

開催日： 2010年10月19日(火)～10月22日(金)  
開催地： University of Science and Technology  
Beijing, Beijing, China

## 第 88 期部門組織

### 熱工学部門運営委員会

- 部門長：
  - 菱田 公一 慶應義塾大学
- 副部門長：
  - 高田 保之 九州大学
- 幹事：
  - 伏信 一慶 東京工業大学
- 運営委員：
  - 中村 祐二 北海道大学
  - 丸田 薫 東北大学
  - 永井 二郎 福井大学
  - 青木 博史 (株)豊田中央研究所
  - 朱 寧 静岡理科大学
  - 廣田 真史 三重大学
  - 細川 茂雄 神戸大学
  - 大川 富雄 大阪大学
  - 安田 俊彦 日立造船 (株)
  - 飴 雅英 川崎重工業 (株)
  - 河原 全作 京都大学
  - 田之上 健一郎 山口大学
  - 中原 真也 愛媛大学
  - 河野 正道 九州大学
  - 山口 朝彦 長崎大学
  - 藤野 淳市 福岡大学
  - 佐々木 要 日立オートモティブシステムズ (株)
  - 植田 利久 慶應義塾大学
  - 刑部 真弘 東京海洋大学
  - 鹿園 直毅 東京大学
  - 杉山 智之 (独)日本原子力研究開発機構
  - 白樫 了 東京大学
  - 長谷 耕志 東京ガス (株)
  - 村田 章 東京農工大学
  - 稲田 孝明 (独)産業技術総合研究所
  - 津島 将司 東京工業大学
  - 大宮司 啓文 東京大学
  - 中別府 修 明治大学
  - 久野 勝美 (株)東芝

### 熱工学部門各種委員会委員長 & 幹事

- 総務委員会：
  - 委員長：菱田 公一 慶應義塾大学
  - 幹事：白樫 了 東京大学
- 広報委員会：
  - 委員長：二宮 尚 宇都宮大学
  - 幹事：川口 達也 東京工業大学
  - 委員：
    - 植村 豪 東京工業大学
    - 渡部 弘達 東京工業大学
    - 齋藤 元浩 京都大学
    - 小田 豊 大阪大学
    - 結城 和久 山口東京理科大学
    - 洪 定杓 東京理科大学
- 年次大会委員会：
  - 委員長：長崎 孝夫 東京工業大学
  - 幹事：店橋 護 東京工業大学
- 熱工学コンファレンス委員会
  - 委員長：中山 顕 静岡大学
  - 幹事：桑原 不二郎 静岡大学
- 学会賞委員会
  - 委員長：小原 拓 東北大学
  - 幹事：芝原 正彦 大阪大学
- 講習会委員会
  - 委員長：須賀 一彦 大阪府立大学
  - 幹事：深湯 康二 慶應義塾大学
  - 委員：
    - 山本 誠 東京理科大学
    - 店橋 護 東京工業大学
- K-J 合同講演会委員会
  - 委員長：富田 栄二 岡山大学
  - 幹事：田部 豊 北海道大学
- 部門賞委員会
  - 委員長：高田 保之 九州大学
  - 幹事：伏信 一慶 東京工業大学
- 年鑑委員会
  - 委員長：武石 賢一郎 大阪大学
  - 幹事：津江 光洋 東京大学
- 出版委員会
  - 委員長：高松 洋 九州大学
  - 幹事：伊藤 衡平 九州大学
  - 委員：
    - 荒木 拓人 横浜国立大学
    - 岩井 裕 京都大学
    - 上野 一郎 東京理科大学
    - 君島 真仁 芝浦工業大学
    - 齊藤 潔 早稲田大学
    - 鈴木 洋 神戸大学
    - 田部 豊 北海道大学
    - 永井 二郎 福井大学
    - 堀部 明彦 岡山大学
    - 山田 昇 長岡技術科学大学
- A-J 合同講演会委員会
  - 委員長：菱田 公一 慶應義塾大学
  - 幹事：佐藤 勲 東京工業大学
- Journal 委員会
  - 委員長：佐藤 勲 東京工業大学
  - 幹事：中別府 修 明治大学

## その他

### 編集後記

61号のTED Plazaでは、編集担当委員の共通分野であるエネルギー環境問題をテーマとして取り上げました。奥村先生にはカーボンニュートラルという特性をもつバイオマスのガス化について、田部先生には、高効率・高出力密度が期待できる固体高分子形燃料電池(PEFC)の氷点下起動についてご紹介頂きました。

エネルギー環境問題と一口にいても、その研究範囲は膨大です。バイオマスおよびPEFCをとってみても、異なる研究テーマのように思えます。しかしながら、どちらの研究においても“熱”が重要なキーワードになっており、“熱”の取り扱い方ひとつで現象や性能が大きく変化します。現在、その理解や工学的応用に関する研究が世界的に行われており、エネルギー環境分野はまさに“熱い”研究分野となっています。今回のTED Plazaでは、エネルギー環境分野における熱工学の重要性が実感できる内容になっているのではないかと思います。

最後に、お忙しい中にも関わらず今回のTED Plazaへの執筆を快く引き受けていただいた皆様に厚く御礼申し上げます。

(編集担当委員：植村・渡部， 文責：渡部)

### 第82期広報委員会

委員長： 二宮 尚 (宇都宮大学)  
幹事： 川口 達也 (東京工業大学)  
委員： 植村 豪 (東京工業大学)  
渡部 弘達 (東京工業大学)  
齋藤 元浩 (京都大学)  
小田 豊 (大阪大学)  
結城 和久 (山口東京理科大学)  
洪 定杓 (東京理科大学)

©著作権：2010 社団法人 日本機械学会 熱工学部門