

平成21年 5月18日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19760623

研究課題名（和文）電気化学的手法による高温木質系バイオマス乾留ガスからの高純度水素分離に関する研究

研究課題名（英文）Pure Hydrogen Separation from High Temperature Woody Biomass Carbonization Gas by Electrochemical Method

研究代表者

小西 宏和 (KONISHI HIROKAZU)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60379120

研究成果の概要：プロトン導電性固体電解質を用いた電気化学的手法による高温木質系バイオマス乾留ガスからの高純度水素分離に関する研究を目的とした。1000℃の模擬高温木質系バイオマス乾留ガス雰囲気において、プロトン導電性固体電解質  $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$  の導電率は  $\text{H}_2$ -Ar 混合ガス ( $\text{H}_2$ -50%) 雰囲気と同程度であり、雰囲気による導電率の低下は生じなかった。さらに、上記模擬ガスから水素のみ分離され、電流密度とともに水素分離量が増加した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,000,000	0	1,000,000
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	690,000	3,990,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：水素・電気化学・固体電解質・バイオマス・乾留

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年の経済成長に伴い、石炭、石油、天然ガスなどの化石資源は大量に消費され、大気中の二酸化炭素濃度が増大している。特に、火力発電所や製鉄所から排出される二酸化炭素、あるいは自動車の排ガスなどで地球温暖化、環境汚染が急速に進んでいる。このような状況の中、化石資源を代替するエネルギーとして水素が注目を集めている。水素は地球上には分子としてほとんど存在しないため、主に天然ガスからの水蒸気改質法、部分酸化法などで製造されている。しかしながら、これらの製造では二酸化炭素を副生すると

いう問題点がある。一方、水素はアルカリ水電解によっても製造されているが、電力消費量が大きく、コスト面に問題が残る。最近では太陽光エネルギーを利用した水電解、食塩電解プロセス、あるいはコークス炉における副生ガスからの水素回収、バイオマスや廃棄物の高温ガス化による水素製造が注目されている。とりわけ、バイオマスは再生可能な生物由来の有機性資源、すなわちカーボンニュートラルであるため、エネルギー変換の際、大気中の $\text{CO}_2$ 濃度が増加しないという利点がある。また、バイオマス資源の量は膨大であり、その年間生産量の10%のエネルギーが利

用可能だとしても、その量は世界の年間1次エネルギー消費量にほぼ匹敵する。我が国では未利用の木質系バイオマスが年間約4270万トンも発生しており、その有効利用が課題とされている。

(2) 現在、燃料電池の燃料として高純度水素のニーズが増加している。しかし、既存のPSA法(圧力変動吸着法)では、7N以上の高純度水素を分離することは困難である。さらに、高純度水素を得るためには数段階の分離・精製工程が必要である。また、高純度水素分離法として水素分離膜(高分子膜と金属膜)を利用した方法も実用化されている。高分子膜ではポリイミド、ポリアミド、ポリスルホンなどが、金属膜ではパラジウム合金が、水素分離膜として使用されている。しかし、高分子膜では適用温度が低いこと、金属膜では水素脆化という問題点がある。また、これらの材料は価格が高く、プロセスの高コスト化という問題が発生する。最近では、多孔質セラミック膜を用いた水素分離法の開発が注目を集めている。さらに、岩原(現、名古屋大学名誉教授)らによりプロトン導電性固体電解質が見出され、水素分離に関する研究が行われているが、実用化には至っていない。

(3) 本研究では、これまでに高温還元雰囲気下で使用可能なプロトン導電性固体電解質  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  の作製法を見出している。また、本研究に重要な木材の乾留法、発生ガスの解析法についても、すでに多くの知見が得られている。このような背景から、高温木質系バイオマス乾留ガスからの高純度水素分離法としてプロトン導電性固体電解質を用いた電気化学的手法に着目し、電気化学的手法による高温木質系バイオマス乾留ガスからの高純度水素分離の着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、プロトン導電性固体電解質を用いた電気化学的手法による高温木質系バイオマス乾留ガスからの高純度水素分離を目的とし、その基礎となる研究開発に取り組む。具体的な研究内容を以下に述べる。

(1) 種々の木質系バイオマス(杉、檜)を用いて、高温 1000°C 付近で乾留実験を行う。得られた知見から水素供給源として最適な木質系バイオマスを見出す。さらに、発生した高温木質系バイオマス乾留ガス ( $\text{H}_2\text{-CO-CO}_2\text{-CH}_4$  など) から高純度水素分離可能なジルコニア系ペロブスカイト型酸化物を SPS (Spark Plasma Sintering) 法を用いて作製し、アルキメデス法、SEM、XRD、交流インピーダンス測定により、その物性(密度、形態、組成、結晶構造、導電率)を明らかにする。

(2) プロトン導電性固体電解質を用いて、高温木質系バイオマス乾留ガスからの高純度水素分離の可能性を明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究では、プロトン導電性固体電解質を用いた電気化学的手法による高温木質系バイオマス乾留ガスからの高純度水素分離を目的とし、その基礎となる研究開発に取り組む。具体的な実験方法を以下に述べる。

(1) 木質系バイオマスの試料として、市販の木材(杉、檜)を用いる。これらの木材を厚さ 10 mm、縦横 20~40 mm 四方に切断した後、オープン内で 378 K、24 h 以上保持し、水分を除去する。その後、これらの木材を用いて昇温乾留実験を行う。ここで、各ガス流量の定量のため、一定流量の  $\text{N}_2$  ガスを乾留ガスに付加する。 $\text{N}_2$  ガスは図 1 の乾留反応管上部のパイプから流入し、乾留反応管内部の木材充填層を通過し、ここで揮発分と混合した後、タールフィルター(ガラスウール)によりタールを除去する。その後、ガス中の水分は凝縮器により捕集する。その際、発生するガスをガスクロマトグラフによって分析し、最も水素を含有する木材と最適な乾留条件を決定する。次に、発生したバイオマス乾留ガス ( $\text{H}_2\text{-CO-CO}_2\text{-CH}_4$  など) から高温 (700~1000°C) で高純度水素分離が可能なプロトン導電性固体電解質の作製に取り組む。

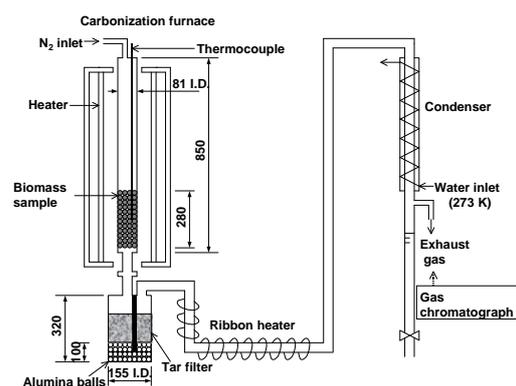


図 1 木材乾留装置; mm 単位.

(2) 本研究では、プロトン導電性固体電解質として  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  の作製に取り組む。作製方法に関しては、それぞれ粉末状の  $\text{SrCO}_3$  に  $\text{ZrO}_2$  を、さらに希土類酸化物である  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を所定量加え混合し、1200°C 付近で仮焼する。次に、SPS 法で 1300~1500°C、数分間焼結させる。作製した  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  については、密度をアルキメデス法、形態を SEM、結晶構造を XRD を利用して分析する。一方、導電率については、交流インピーダンスメーターを用いて高温 (700~1000°C) 水素ガスおよび混合ガス ( $\text{H}_2\text{-CO-CO}_2\text{-CH}_4$  など) 雰囲気下で測定する。

(3) 作製した  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  を固体電解質として用い、電気化学的手法による模擬高温木質系バイオマス乾留ガスからの高純度水素分離実験を行う。ここでは、まず、木質系バイオマス乾留ガスと同じ組成の標準ガスを用

いる。実験手法としては、電気化学測定装置により定電流電解を行い、水素を分離する。さらに、水素分離の際には、高い電流効率を維持するために、水蒸気ガスも同時にアノードに送り込む。カソード側で生成した水素については、ガスクロマトグラフによって分析する。

#### 4. 研究成果

本研究では、プロトン導電性固体電解質を用いた電気化学的手法による高温木質系バイオマス乾留ガスからの高純度水素分離を目的とし、その基礎となる研究開発に取り組んだ。

(1) 木質系バイオマス(杉、檜)を用いて1000°Cで乾留実験を行い、H<sub>2</sub>およびその他ガス成分の発生量を求めた。さらにSPS(Spark Plasma Sintering)法を用いてプロトン導電性固体電解質であるSrZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>の作製と物性評価を行い、以下の成果を得た。

① 杉、檜、比較試料として石炭(ニューキャッスルブレンド炭)を1000°Cで乾留した際、乾留発生ガスの総体積において水素は檜の方が杉より多量であった。しかし、杉、檜などの木材よりも石炭の方がさらに多量の水素を放出した。COおよびCO<sub>2</sub>ガスについては、杉の方が檜、石炭よりも多量であった。炭化水素系ガスは檜と杉で同程度であった。(図2)

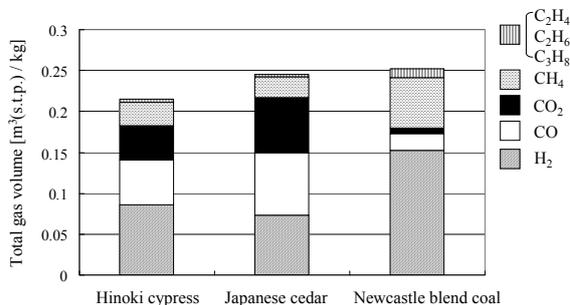


図2 1000°Cにおける乾留発生ガスの総体積。

② 1580°C、10 h で通常焼結した試料を用いて、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSrCO<sub>3</sub>添加量による結晶構造の変化を検討した。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量(x = 0.05、0.10、0.15、0.20)を変化させて得られたSrZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>の通常焼結後のXRDパターンを図3に示す。x = 0.05、0.10の試料についてはペロブスカイト単相が得られたが、x = 0.15、0.20の試料では第二相としてSrY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のスピネル型酸化物相が観察され、さらに、そのピーク強度はx = 0.20の試料の方が強かった。このことから、x = 0.15、0.20の試料ではY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量がZrサイトへのYの固溶限を超えた可能性が示唆される。一方、SrCO<sub>3</sub>の添加量(x = 0.90、0.95、

1.0、1.05、1.1)を変化させて、得られたSr<sub>x</sub>Zr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-α</sub>の通常焼結後のXRDパターンを図4に示す。すべての条件でペロブスカイト型構造を有するSrZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-α</sub>単相を確認した。これらの結果から、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSrCO<sub>3</sub>添加量がそれぞれx = 0.05~0.10、0.90~1.1の場合、ペロブスカイト型構造を有する単相のプロトン導電体を作製できることがわかった。

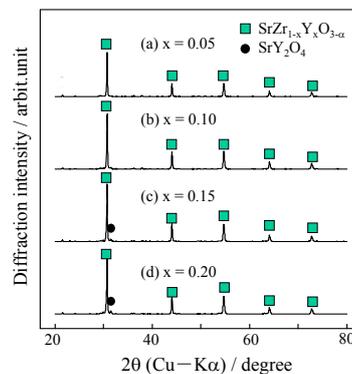


図3 焼結したSrZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>のXRD回折。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量(x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20)

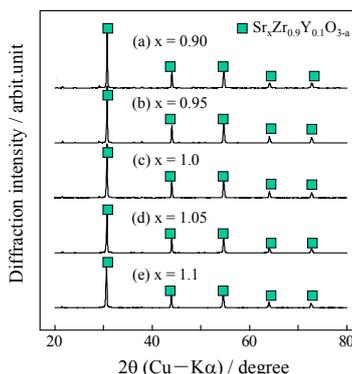


図4 焼結したSrZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>のXRD回折。SrCO<sub>3</sub>の添加量(x = 0.90, 0.95, 1.0, 1.05, 1.1)

④ 通常焼結およびSPS法で作製した焼結体試料の密度測定の結果を表1に示す。得られた結果、通常焼結の試料の相対密度は約90%であった。一方、SPS法では、相対密度に及ぼす焼結温度の影響を検討するために、焼結温度を1300、1400、1500°Cで焼結時間を3 minとして焼結を行った。その結果、全ての温度においてSPSの試料の相対密度は通常焼結の試料よりも高く、とりわけ、1400、1500°Cの試料は約95%以上の緻密な焼結体となった。このことから、SPS法では通常焼結法より200~300°C低温で緻密な焼結体を作製できることがわかった。次に、相対密度に及ぼす焼結時間の影響を検討するために、焼結温

度1400°Cで1、3、5 minの焼結を行った。その結果、1、3 minの試料では相対密度が約95%程度であったが、5 minの試料においては98.5%と、非常に高い値を示した。これらの結果から、1300、1400°Cにおいても焼結時間を長くすることにより、1500°Cと同程度の緻密な焼結体を作製できることがわかった。

表 1 焼結体の密度と相対密度.

Sintering method	Sintering temperature (°C)	Sintering time (h or min)	Density (g·cm <sup>-3</sup> )	Relative density (%)
Normal sintering	1580	10 h	4.90	90.2
	1300	3 min	5.08	93.8
SPS	1400	1 min	5.17	95.4
		3 min	5.20	95.6
		5 min	5.34	98.5
	1500	3 min	5.29	97.6

- ⑤ SPS法 (1500°C、3 min) でSrZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-α</sub> を作製し、通常焼結の試料の導電率と比較した。10%の乾燥および湿潤水素含有雰囲気下における試料の導電率を図5に示す。SPSの試料の方が通常焼結のものより導電率は高い。これは、SPSの試料の方が相対密度が高く、緻密であることに起因している。また、どちらの試料においても、導電率は湿潤雰囲気の方が乾燥雰囲気より高い。ここで、水蒸気は試料中の酸素空孔と相互作用してプロトンが生じることがわかっている。このことから水蒸気と酸素空孔との平衡により、水蒸気がプロトンとして電解質中に溶解し、導電性に寄与したことがわかった。

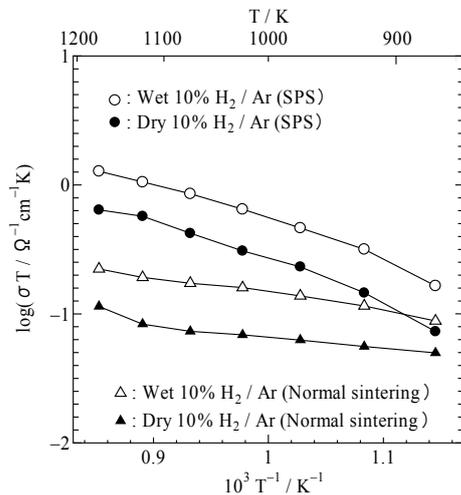


図 5 焼結体 SrZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-α</sub> の導電率.

一方、SPSを用いて種々の焼結条件 (焼結温度: 1300°C、1400°C、1500°C 焼結時間: 3min) で作製した焼結体試料の湿潤水素雰囲気下における導電率のアレニウスプロットを図6に示す。SPS法による焼結温度の上昇に伴い、導電率は増加している。得られた結果から、SPS法による焼

結温度の上昇に伴い、試料のバルク抵抗および粒界抵抗が減少し、導電性が向上したことがわかった。

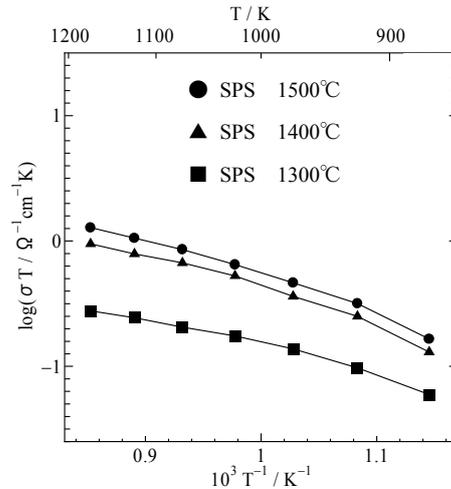


図 6 種々の焼結温度 (1300, 1400, 1500°C) で作製した焼結体 SrZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-α</sub> の導電率

- ⑥ 相対密度と起電力の関係を検討するために、3種類の試料を用いて、水素濃淡電池における起電力を測定した。SPS (1300°C、3 min および 1400°C、1min、5 min) で作製した SrZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-α</sub> の起電力測定の結果を図 7 に示す。全ての試料において、相対密度の増加に伴い、起電力値は増加した。また、SPS (1400°C、5 min) の試料ではイオン輸率が約 1 となった。以上の結果から、SPS によって緻密な焼結体を作製した場合、そのイオン輸率は約 1 となり、電子伝導の影響は無視できるほど小さいことがわかった。

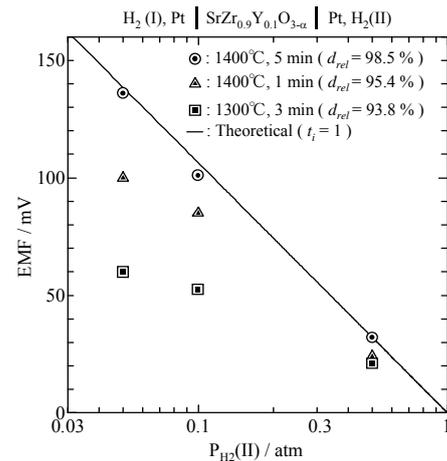


図 7 800°Cにおける相対密度と起電力 EMF の関係.

- (2) SPS法を用いてプロトン導電性固体電解質であるSrZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>の作製と物性評価およ

び模擬高温木質系バイオマス乾留ガスからの水素分離実験を行い、以下の成果を得た。

- ① 1000°Cの模擬高温木質系バイオマス乾留ガス(H<sub>2</sub>-49.6%、CO-6.76%、CO<sub>2</sub>-2.93%、CH<sub>4</sub>-31.6%、N<sub>2</sub>-9.11%)雰囲気下において、SrZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>を10時間以上保持したところ、その結晶構造は変化せず、化学的に安定であることがわかった。また、その導電率はH<sub>2</sub>-Ar混合ガス(H<sub>2</sub>-50%、Ar-50%)雰囲気と同程度であり、雰囲気による導電率の低下は生じなかった。
- ② SrZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>を用いて水素分離実験時の電圧測定を行ったところ、模擬高温木質系バイオマス乾留ガス雰囲気下における電極反応過電圧は、H<sub>2</sub>-Ar混合ガスよりも数100 mV高くなったが印加電圧は同程度であることがわかった。
- ③ SrZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>を用いた模擬高温木質系バイオマス乾留ガスからの水素分離実験において、排出ガスから水素のみ分離され、約58A・m<sup>2</sup>まで電流密度とともに水素分離量が増加した。

今後の課題として、本研究で作製した焼結体試料を用いて種々の条件で水素分離実験を行い、既存の手法と比べ、優位性を明らかにする必要がある。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① 小西宏和、碓井建夫、原田武士、木炭内装酸化鉄ペレットの作製と還元挙動の検討、高温学会誌、第34巻、pp.14~19、2008、査読有
- ② 小西宏和、西村広、碓井建夫、片山巖、高温域における高純度水素分離に適したプロトン導電体SrZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>の作製、高温学会誌、第34巻、pp.123~129、2008、査読有

[学会発表] (計3件)

- ① 松本卓也、西村広、小西宏和、碓井建夫、電気化学的手法による高温水素含有混合ガスからの水素分離の検討、(社)高温学会 2007年秋季総合学術講演会、2007年12月7日、大阪
- ② 松本卓也、小西宏和、碓井建夫、片山巖、ペロブスカイト型酸化物SrZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>のプロトン導電性の検討、(社)日本鉄鋼協会 第155回春季講演大会、2008年3月26-28日、東京
- ③ 松本卓也、小西宏和、碓井建夫、ペロブスカイト型酸化物SrZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>のプロトン導電性の評価、(社)日本鉄鋼協会・日

本金属学会関西支部 平成20年度鉄鋼プロセス研究会・材料化学研究会合同研究会、2008年12月19日、大阪

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

小西 宏和 (KONISHI HIROKAZU)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：60379120

##### (2) 研究分担者

##### (3) 連携研究者