

[002]九州大学グローバルCOEプログラム新炭素資源 学ニューズレター

<https://hdl.handle.net/2324/1831638>

出版情報 : Novel Carbon Resource Sciences Newsletter. 2, pp.1-, 2010-02. Kyushu University G-COE program “Novel Carbon Resource Sciences” secretariat

バージョン :

権利関係 :





G-COE PROGRAM KYUSHU UNIVERSITY

NOVEL CARBON RESOURCE SCIENCES

NEWSLETTER

九州大学グローバルCOEプログラム 新炭素資源学 ニュースレター

VOL. **2**
2010.2

Contents

01 MESSAGE

四大学連携福岡コンソーシアム東アジア環境研究機構特任教授 小寺山 亘

02 グローバルCOEプログラム「新炭素資源学」の概要

03 グローバルCOE研究者MAP

05 研究特集

「最新トピックス研究紹介」

「プロジェクト研究紹介」

「グループ研究紹介&リサーチレポート」

37 NEWS

「新炭素資源学フォーラムの発足について」

「活動報告 国公私立コンソーシアム・福岡」

41 シンポジウム・ワークショップ報告

44 2009年度(～12月)研究実績報告

M E S O R A G E

四大学連携福岡コンソーシアム
東アジア環境研究機構特任教授

小寺山 亘

Wataru Koterayama



私はここ数年、九州大学の様々なプロジェクトに参加し、アジア諸国を訪問することが多く、その際各国の環境・エネルギー事情をつぶさに見てきました。アジア諸国の急速な経済発展に伴って、交通機関・工場・発電所などによる環境汚染は凄まじいものであり、その速度と規模は世界歴史上かつて人類が経験したことがないほどの急激なものであります。また環境悪化の結果は発展途上にあるアジア諸国は勿論のこと、先進国に数えられる日本・韓国ひいては世界中の国々が被害を受けるものであります。

一方、アメリカのサブプライムローンの破綻をきっかけとした世界的経済不況はアジア諸国の経済発展によって、辛くも危機を脱しつつあります。まさに世界的規模でアジア諸国による経済的恩恵と環境問題は表裏一体であると認識されつつあります。

一方わが国は一足早く経済発展を遂げたが、その過程において環境問題の克服は最重要課題とされてきたし、ある程度の成功を収めたと言えます。その環境技術は世界のトップレベルにあると言えます。ただしその過程において、水俣・四日市に見られるような多大な被害を国民に与えてきたことも事実です。もし、アジア諸国の現状を放置するならば、その被害の規模も、またグローバルなものになることは必然であります。特に我が国は大気については偏西風、海洋では黒潮と対馬暖流などの作用によって直接の影響を受けています。特に九州はすでに光化学スモッグの発生や越前クラゲの大発生による漁業被害などを受けています。

国際的な環境問題は経済発展の負の側面であるだけに政治問題化しやすく、国家間の協力関係は単刀直入には行き難いのです。現在の温暖化ガス排出規制における先進国と発展途上国の対立はその典型的な例であります。古くはヨーロッパにおいてドイツ・英国の北欧諸国への越境大気汚染の解決には科学的な知見の集積がキーポイントであったように、世界中の研究者の協力が不可欠であると考えられます。

九州大学はアジアにもっとも近い研究重点大学であり、環境・エネルギー研究においても優れた研究者を多数擁しています。平成20年度には「東アジア環境研究機構」設立し、東アジアの環境問題に先進的に取り組んでいますし、環境・エネルギーを主題とする4大学連携(福岡工業大学、九州大学、西南大学、福岡女子大学)福岡コンソーシアムの重要メンバーでもあります。またその立地する北部九州は古くから石炭産業・重工業の中心であったし、それに伴う環境問題の克服にもっとも先進的な役割を果たしてきました。

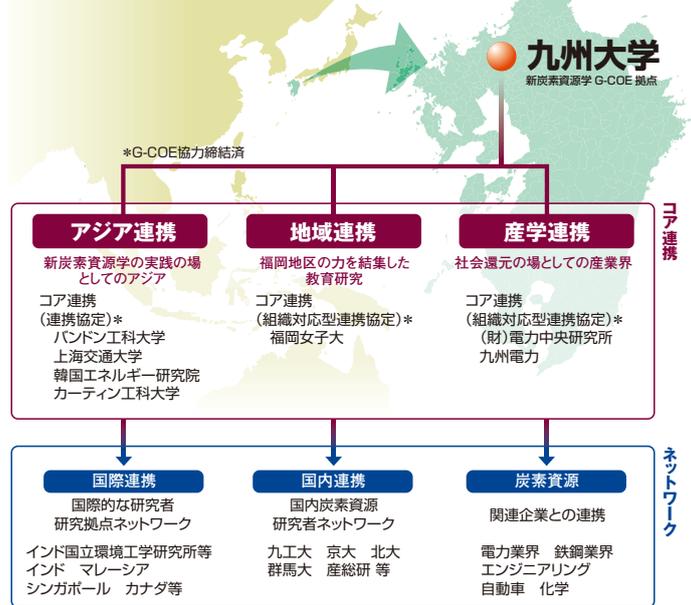
九州大学グローバルCOEプログラム「新炭素資源学」の設立は以上の流れの中で必然であったし、まさに歴史的使命を帯びていると言っても過言ではないでしょう。世界の環境・エネルギー分野の教育研究の拠点として、優れた研究者を糾合し、ネットワークの中心として機能することや有為な人材の育成が強く望まれています。

グローバルCOEプログラム 「新炭素資源学」の概要

九州大学グローバルCOEプログラム「新炭素資源学」は、九州大学と福岡女子大学が連携して申請し、平成20年度に発足しました。本G-COEは、炭素資源の有効利用と地球環境を守る科学技術を2大学8つの専攻で追求し、グローバルな視点で若手研究人材を育成するプログラムです。石油、石炭等の炭素資源は、エネルギー源だけでなく、化学原料として人類の生活になくてはならないものです。2008年夏の原油価格の急騰は、リーマンショックを契機にした世界的な経済危機の前に大幅な価格下落という事態で最高価格の3分の1に低下しましたが、その後じりじりと上昇しています。これは、発展途上国の急激な経済発展に伴う資源の争奪戦、ひいては、枯渇が基本的問題として継続的に存在していることを意味します。石油が幅広い物質文明に広く関与しているのに対し、石炭は地球上に広く存在し埋蔵量も多いことからエネルギー資源として火力発電に用いられています。低質な石炭の不用意な利用は、大気環境汚染源の窒素酸化物、硫酸酸化物などによる越境汚染を生み、また、地球温暖化の原因とされる大量のCO₂を発生する、等の問題が身近なものとなり、その解決が求められています。エネルギーをいかにバランスよく、効率的に、環境負荷なく作り出し、快適な人間生活を維持するのか?さまざまな解が世界中で模索されている中で、本G-COEは、次世代の環境負荷なき社会を作るために、その極限までの炭素資源有効利用科学技術の開発と、低消費エネルギー社会を実現する炭素資源由来の材料開発を推進し、先端研究を通じて未来戦略の立案と現実的な問題を解決する若手人材を育成することにより、その解決を図ろうとしています。

拠点リーダー 永島 英夫

九州大学=石炭研究の**伝統・将来構想(新学術領域・アジア指向)**・**「エネルギーキャンパス実践プラン」**
北部九州=**アジアの窓口、多数の最先端石炭利用商業機、実証研究設備が集中**



堅実なコア連携による教育・研究→国際的ネットワークによる拠点活動

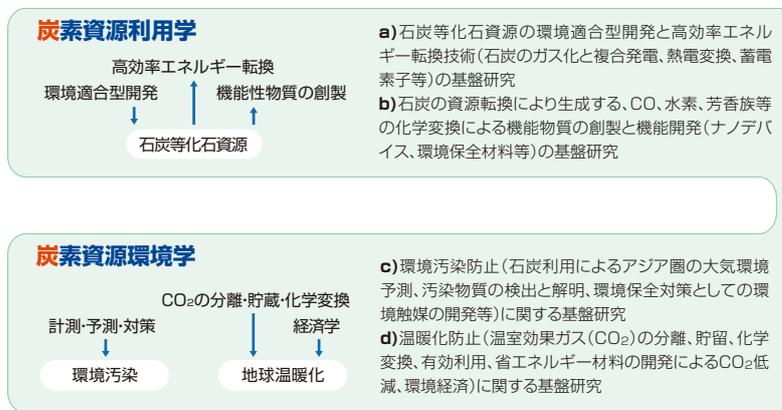
地域、アジアとの連携

本拠点はアジアに開かれた九州大学と北部九州の特性を活かして運営しています。中国、韓国、インドネシア、インド、オーストラリア等の大学、研究機関との双方向型研究・教育交流、福岡女子大学との国際連携・

教育を実施しています。また、公開講座を通じた地域の皆さんとの情報共有、地域としても全国的、国際的にも産学連携研究を推進しています。

2つの学問分野の開拓と融合

本拠点では「新炭素資源利用学」で、石炭等炭素資源の賢い利用法、すなわち、極限まで効率をあげたエネルギー利用と炭素資源から得られる材料、デバイス、とシステムを組み合わせた省エネルギーを追求する一方、炭素資源環境学で、環境変動を理解し、経済、理工学双方の立場からその解決を図っています。これらの融合による新しい学問分野、「新炭素資源学」の確立が本拠点の使命です。



新炭素資源学

石炭エコイノベーションを実現する人材の育成

博士後期課程学生および研究員募集

本拠点では、国内外から広く学生および研究員を募集しています。

詳しくはホームページをご覧ください。

URL: <http://ncrs.cm.kyushu-u.ac.jp>

グローバルCOE研究者マップ

事業推進担当者
炭素資源利用学

事業推進担当者
炭素資源環境学

事業協力者

連携メンバー

石炭等化石資源のエネルギー利用： 環境適応型・高効率利用科学技術開発

石炭改質・ガス化・エネルギー転換

NEDO 「革新的ゼロエミッション石炭ガス化発電プロジェクト」

平島 剛

高度炭素資源処理
バイオマス利用

持田 勲

石炭ガス化
炭素材料・炭素ナノ繊維

尹 聖昊

炭素ナノ繊維
炭素材料反応工学

寺岡 靖剛

機能性無機材料
環境触媒化学

深井 潤

炭素転換熱解析
炭素繊維の省エネ利用

▶ P21

草壁 克己

無機分離膜
環境汚染物質分離

林 潤一郎

持続的炭素サイクル化学
コプロダクション

電力中研・他大学

愛媛大学等

則永 行庸

炭素資源転換反応工学
化学反応性流体解析

次世代低消費エネルギー社会を実現する 石炭等化石資源の利用技術開発

基礎化学

環境材料開発

友岡 克彦

有機合成化学
高効率酸化反応

永島 英夫

環境調和型化学
高効率金属錯体触媒

西田 稔

透過電子顕微鏡法
結晶性材料の組織制御

尹 聖昊

炭素ナノ繊維
炭素材料反応工学

本庄 春雄

非線形物理
フラクタル物理

次世代エレクトロニクス材料開発

水野 清義

固体表面構造解析
SiC上グラフェン膜

横山 士吉

炭素資源のデバイス応用
高分子フォトニック材料

高橋 良彰

高分子化学
ソフトマターの解析制御

吾郷 浩樹

ナノカーボン材料
カーボンナノチューブ

藤田 克彦

有機太陽電池
有機EL素子

経済産業省「中核的人材育成事業」

九州低炭素システム研究会

九州大学

G-COE, NEDO,
JST, JST-MOST

九州電力

褐炭利用技術
原子力

九州経済産業局

地元企業・他大学

九州工大・佐賀大・
熊本大 他

エネルギー材料開発

大瀧 倫卓

熱電変換素子
熱エネルギー回収

岡田 重人

次世代リチウム二次電池用
電極活物質、蓄電技術

グリーンプロセス開発

小山 繁

熱エネルギー変換システム
二酸化炭素の伝熱特性

岩井 芳夫

分離技術
超臨界流体技術

梶原 稔尚

高分子加工
シミュレーション

柘植 義文

大規模プロセス管理
プロセス支援システム



石炭等化石資源の開発に伴う諸問題への対応技術開発

石炭等化石資源の利用に伴う諸問題への対応技術開発

地下資源関連	海中資源関連	基礎化学	経済分析
<p>平島 剛 高度炭素資源処理 バイオマス利用</p>	<p>中村 昌彦 海洋観測用ビーグル 海洋構造物の位置制御</p>	<p>原田 明 超高感度環境計測 レーザー分光分析</p>	<p>藤田 敏之 環境経済学 地球環境問題の分析</p>
<p>松井 紀久男 資源開発に伴う環境修復 石炭鉱山開発と環境問題</p>	<p>経塚 雄策 海洋エネルギー利用 海洋環境シミュレーション</p>	<p>寺岡 靖剛 機能性無機材料 環境触媒化学</p>	<p>鶴野 伊津志 越境大気汚染の数値解析 アジア域大気環境モデリング</p>
<p>島田 英樹 環境低負荷型資源開発 石炭灰の高度利用</p>	<p>胡 長洪 実海域船舶性能予測 船舶シミュレーション</p>	<p>峯元 雅樹 流動・輸送現象解析 各種プラントの高性能化</p>	<p>竹村 俊彦 エアロゾルの地球規模 シミュレーション</p>
<p>渡邊 公一郎 地球科学データベース 資源開発の環境影響</p>	<p>佐々木 久郎 CO₂地中貯留 CO₂-ECBM CO₂-EOR</p>	<p>三浦 則雄 環境センサ 電気化学デバイス</p>	<p>伊藤 一秀 生活環境化学物質汚染 室内環境化学</p>
<p>糸井 龍一 地熱資源開発 化石燃料資源開発</p>	<p>堀井 伸浩 経済発展と石炭産業 中国の石炭電力産業分析</p>	<p>島ノ江 憲剛 ガスセンサの設計 高性能電気化学触媒の開発</p>	<p>林 徹夫 都市の熱環境解析 住宅エネルギー消費解析</p>
<p>笹木 圭子 地下水・土壌汚染修復 環境材料</p>	<p>馬 昌珍 地球規模大気汚染 黄砂粒子の性状</p>		<p>大中 忠勝 生理心理機能と生活環境 熱環境・空気環境学</p>

地球を一周するアジア起源ダストの発見

Asian dust transported one full circuit around the globe

九州大学応用力学研究所 鷗野 伊津志
Kyushu University Itsushi Uno

The transport of mineral dust is well known to occur usually within the lower troposphere. Long-range transport of Asian dust has occasionally been observed on a trans-Pacific scale, and, in a few cases, Asian dust has been detected in the ice and snow cores in Greenland and French Alpine. Here, we present findings from a comprehensive study of an extensive dust storm occurring in China's Taklimakan Desert during May 8-9, 2007. We found the dust-veiled cloud was transported in the upper troposphere more than one full circuit around the globe. This extraordinarily long-range transport was tracked by the recently launched CALIOP space-lidar and confirmed by our model simulations. The dust transport took approximately 13 days. Upon reaching the northwestern Pacific after one circuit, the dust descended to the lower troposphere caused by the subsidence of a high-pressure system, indicating the possibility that Asian dust can supply mineral nutrients to open oceans far from the source region. During the transport, the dust appears to have interacted with cirrus clouds, suggesting that the Asian dust can impact the global radiation budget via indirect effects.

中国内陸域で発生する黄砂（鉱物性ダスト）が日本に飛来することは、古来より知られ、北米大陸やヨーロッパアルプスにまでも達することが報告されている。しかし、太平洋・大西洋などの洋上には限られた島嶼の観測点しかなく、ダストの長距離輸送の詳細は十分に解明されてこなかった。我々は、全球のエアロゾル輸送モデルSPRINTARS¹⁾、NASAが2006年4月に打ち上げたレーザーレーダー搭載のCALIPSO衛星の宇宙からの計測^{2,3)}、国立環境研究所がアジア域で展開する地上レーザーレーダーネットワーク⁴⁾の計測結果を総合的に解析し、アジア起源ダストが地球を完全一周することをNature Geoscience 8月号に世界で初めて報告した⁵⁾。概要を以下に示す。

2007年5月8-9日に中国タクラマカン砂漠で大規模な砂嵐（砂塵暴）が発生した。それによるダストは、上空8-10kmの対流圏上部（海拔高度8-10km）まで運ばれ、北米大陸に達することをSPRINTARSモデルとCALIPSOデータを解析して報告した⁶⁾。同時期に発生したダストは、その後の発展的な統合解析から偏西風によって、地球を約13日で一周する様子が世界で初めて明瞭に報告された。図1に北極から投影されたダストが地球を周回する経路と解析に用いたCALIPSO軌道とSPRINTARSで計算された結果などを示す（詳細は文献5）とそのSupplementary Figuresを参照されたい）。

SPRINTARSシミュレーションでは、タクラマカン砂漠から2日間で約800Gg（80万トン）の黄砂が舞い上がり、その60%が対流圏上部を輸送された。対流圏上部では降水による除去がほとんど無かった。そのため大気中のダストの寿命が長くなり、地球を一周した後も、その10%の量が大気中に滞留していた。シミュレーションの結果は、宇宙・地上レーザーレーダー計測の両方の結果とよく一致していた。対流圏上部に運ばれたダストは氷晶核として作用し、-35℃以上の比較的高い温度で過飽和水蒸気の氷雲の形成を促す（非均質核形成）可能性も示唆した。これは、大気を加熱する方向に作用し、大気の放射バ

ランスに重要な役割をもつ高々度での巻雲形成にアジア起源ダストが寄与することを意味している。

さらに、地球を一周する旅程で太平洋や大西洋の中央部などのHigh-Nitrate Low-Chlorophyll（高栄養塩低クロロフィル）海域に不足している微量栄養成分（鉄など）を供給することも示した。これは植物プランクトンを増すことにつながり、その海域の海洋生態系の活動に影響を与える可能性を意味している。

アジア域で発生するダスト量は、全世界でのダスト発生総量20億トンの1/10程度とされているが、アジア域での発生は春季に集中し、春季のダストの量は膨大である。ダスト発生域の非常に複雑な地形条件とも重なって、アジア起源のダストが対流圏上部にまでに輸送され、地球を周回し、長期間滞留することは、大気科学研究者間でも今まで十分に認識されてこなかった。今回の統合研究の結果は、アジア起源のダストが北半球の雲・放射バランス・海洋生態などの多岐にわたって重要であることも示唆し、モデルと観測を統合解析することの威力と重要性を明示した成果と言える。

研究ではダストの輸送を追跡しているが、ここで明らかにされた事実は、「汚染物質もダストと同様に地球を周回していることを証明する」結果であり、誰もが同じ履歴の空気を呼吸していることを意味する。半球規模の大気汚染研究として進められているLRTAP (Task Force on Hemispheric Transport of Air Pollution) の重要性を強くサポートしている。

ダストの全球輸送モデルの結果はCALIPSO衛星での計測結果を非常によく説明していたが、ダストの絶対濃度レベルの一致には依然として課題が残されている。CALIPSOの宇宙ライダー結果のインバース手法の精度にも問題が残されているが、概してモデルの結果は観測に比して過小評価であった。これはダストの発生量の推定の困難など多くの原因があるが、これらのモデルの問題を解決する方法として、観測結果をモデル

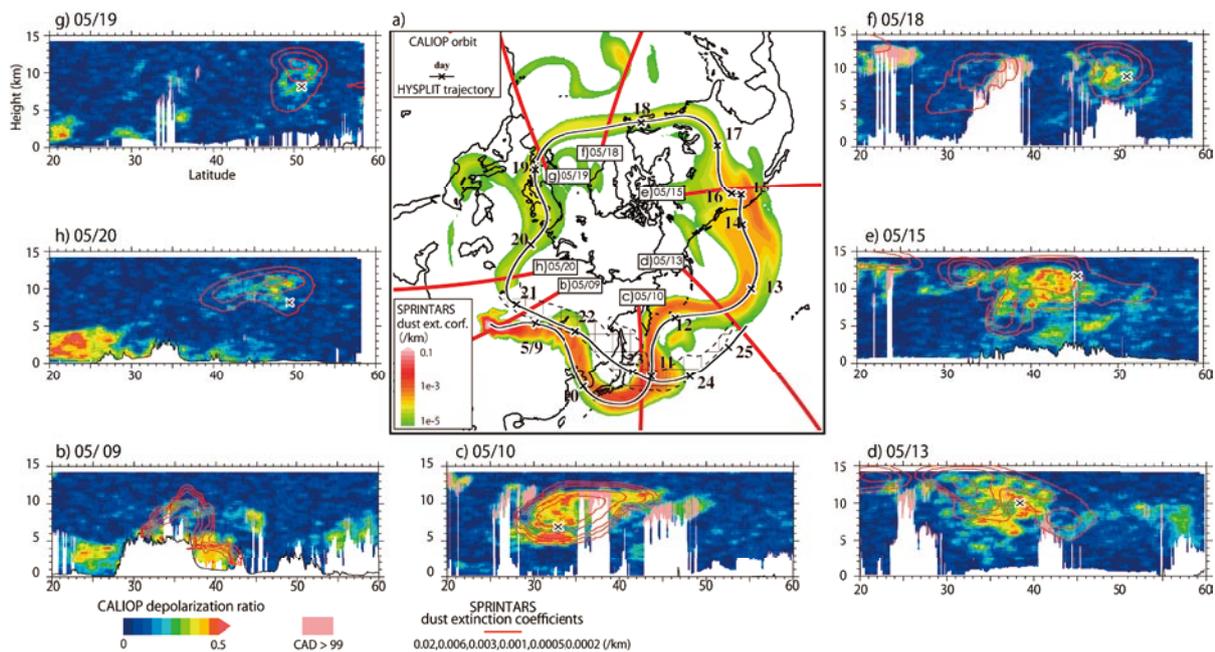


図1 a) 北極から投影されたアジアダストが地球を周回する経路（黒）、SPRINTARSモデルのダスト濃度（カラー）、b-h) に対応する衛星CALIPSOの軌道（赤線）。数字は5月の日付。b-h) 各軌道鉛直断面の衛星計測ダスト濃度（カラー）とSPRINTARSモデル（赤）のカーテンプロット。

に同化するデータ同化手法が注目を集めている。我々の研究グループは、既に地上レーザーレーダーネットワークの結果を4次元変分法(4DVAR)によって、アジアスケールの領域ダスト発生・輸送モデルに同化する方法⁷⁾を開発している。今後4DVARなどのデータ同化手法を全球エアロゾル輸送モデルに導入し、モデルと観測を融合し、モデルの物理過程などを改良してモデルの精度向上を進める研究が重要であり、今後の展開が期待できる。

最後に、ここで紹介した研究は、文部科学省科学研究費特定領域研究「海洋表層・大気下層間の物質循環リンケージ(W-PASS)」と、環境省地球環境研究総合推進費「広域モニタリングネットワークによる黄砂の動態把握と予測・評価に関する研究(C-061)」の一部として行ってきた成果であることを、記して関係各位に感謝します。

参考文献

- 1) T. Takemura, H. Okamoto, Y. Maruyama, A. Numaguti, A. Higurashi, and T. Nakajima (2000) Global three-dimensional simulation of aerosol optical thickness distribution of various origins, *J. Geophys. Res.*, **105**, 17853–17873.
- 2) D. M. Winker, W. H. Hunt, and M. J. McGill (2007) Initial performance assessment of CALIOP, *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L19803, doi:10.1029/2007GL030135.
- 3) I. Uno, et al. (2008) 3D structure of Asian dust transport revealed by CALIPSO lidar and a 4DVAR dust model, *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L06803, doi:10.1029/2007GL032329.
- 4) N. Sugimoto et al. (2006) Network observations of Asian dust and air pollution aerosols using two-wavelength polarization Lidars, 23rd International Laser Radar Conference, July 2006 Nara, Japan, 23ILRC, ISBN 4-9902916-0-3, 851–854.
- 5) I. Uno, K. Eguchi, K. Yumimoto, T. Takemura, A. Shimizu, M. Uematsu, Z. Liu, Z. Wang, Y. Hara and N. Sugimoto, (2009) Asian dust transported one full circuit around the globe, *Nature Geoscience*, **2**(8), 557 – 560, DOI:10.1038/NGEO0583.
- 6) K. Eguchi, I. Uno, K. Yumimoto, T. Takemura, A. Shimizu, N. Sugimoto, and Z. Liu, (2009) Trans-Pacific dust transport: integrated analysis of NASA/CALIPSO and a global aerosol transport model, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 3137-3145.
- 7) K. Yumimoto, I. Uno, N. Sugimoto, A. Shimizu, and S. Satake (2007) Adjoint Inverse Modeling of Dust Emission and Transport over East Asia, *Geophys. Res. Lett.*, **34**(8), L08806, doi:10.1029/2006GL028551.

Hi-LINK プロジェクトの紹介

九州大学工学研究院 糸井 龍一
Kyushu University Ryuichi Ito

アセアン諸国の一つであるインドネシアでは大学の持つ知の社会への貢献が求められ、教育・研究に加えて社会貢献が大学の活動の一つの柱として位置づけられている。同時に、大学の自立を図るために主要な国立大学を対象として法人化が進められ、産業界や地域を対象とした産学地連携の形成を推奨してきた。しかし、大学教員の個人レベルでの産学地連携は積極的に行われているものの、それを組織的に対応、形成する機能が十分に整備されているとは言えない。また、共同研究を担当する教員の能力強化も課題として残っている。

そこで、インドネシア政府が大学法人化とそれに伴う産学連携への組織作りに関して豊富な経験を有する我が国に対して支援を要請し、国際協力機構 (Japan International Cooperation Agency、以下JICA) が技術協力プロジェクトを形成した。これに対し、九州大学が組織的に取り組み、公募選考を経て複数の提案の中から採択されたものである。

本プロジェクトは“インドネシア国ガジャマダ大学産学地

連携総合計画プロジェクト (Project for Improving Higher Education Institutions through University-Industry-Community Links (Hi-Link) in Gadjah Mada University)”という長い名称を持ち、英語名称の頭文字を取ってHi-LINKプロジェクトと呼ばれている。プロジェクトは2006年6月から2009年3月までの約3年間実施され、国際協力の枠組みの中で九州大学とガジャマダ大学との間で両国政府の資金的な支援を受けて実施した技術協力プロジェクトである。インドネシア国内の主要国立大学における産学地連携機能の強化と工学系の教員を含む組織的な研究能力の強化を目的とし、まず第一フェーズとしてガジャマダ大学を対象に実施し、得られた成果をインドネシア国内の他大学に普及させることを目指している。ガジャマダ大学は中部ジャワの古都ジョクジャカルタに位置し、1949年に設立されたインドネシアで最も古く、18学部、学生数約5万人を擁するインドネシアを代表する総合大学の一つである。

ガジャマダ大学はJICAが1996年から実施しているアセアン工学系高等教育開発ネットワーク(AUN/SEED Net)プログラムにおいて、資源地質分野のホスト大学の役割を担い、ベトナムやミャンマーなどのアセアン諸国から修士課程の留学生を受け入れ教育研究を行っている。一方、九州大学はこの分野の本邦支援大学の代表としてガジャマダ大学を支援し、本プログラムを通じて地球資源システム工学部門の教員及び学生がガジャマダ大学の教員・学生と共同で現地調査を実施、部門の教員が現地で特別講義を行うなど緊密な関係を形成してきた。このような関係をさらに工学部の他学科に拡張し、実質的な交流関係を構築できれば、留学生受け入れに始まり、教育研究面でのアジア重視戦略を掲げる九州大学としては新たな展開を開拓

表1 Hi-LINKプロジェクト団員リスト (所属はプロジェクト実施時の組織)。アイ・シー・ネット (株) は地域開発・人材育成を得意分野とする国際開発コンサルタントで、九大と共同体を組織してプロジェクトを受注した。

	氏名	所属
総括	糸井龍一	工学研究院
副総括	泉 泰雄	アイ・シー・ネット (株)
産学連携	小寺山 亘	理事・副学長
研究支援	川瀬 博	人間環境学研究院
々	出口敦	人間環境学研究院
々	二宮 保	システム情報科学研究院
々	川邊武俊	システム情報科学研究院
々	高田保之	工学研究院
々	山本元司	工学研究院
々	安福規之	工学研究院
々	三谷泰宏	工学研究院
々	甲斐昌一	工学研究院
々	平島 剛	工学研究院
々	渡辺公一郎	工学研究院
々	Lucas Setijadji	工学研究院
産学連携	緒方道子	知的財産本部
産学連携	猿渡映子	知的財産本部
学内外調整	松崎隆泰	国際交流推進室
事務	古藤佳子	工学部
業務調整	多田盛弘	アイ・シー・ネット (株)
業務調整	田中洋子	アイ・シー・ネット (株)



写真1 ガジャマダ大学地質工学科内の九州大学ブランチオフィスにてプロジェクト開始時の団員一同。

する絶好の機会とも言える。さらに、プロジェクトの枠組みを越え、九州大学、ガジャマダ大学、現地企業や自治体との連携に基づいた国際的な産学連携、国際共同研究を始める一つのきっかけとなる可能性を秘めていた。

ガジャマダ大学工学部は8学科（建築設計、土木、機械産業、電気、化学工学、地質、物理、測地）で構成され、2007年の時点では教員367名、学部生4464名、大学院（修士）1167名である。なお、大学院博士課程の在籍学生数はきわめて少なく、毎年発行される工学部報告にも実体数が掲載されていない。プロジェクトの団員（表1、写真1）として、それぞれの学科を担当する教員を工学研究院、システム情報研究院、人間環境研究院から選出し、さらに産学地連携分野を知的財産本部が担当し、国際協力推進室、知的財産本部、工学部の協力の下に本プロジェクトに取り組んだ、表中の所属はプロジェクト実施時のものである。

ガジャマダ大学をはじめとしてインドネシアの大学で博士号を持つ教員の多くは海外の大学で学位を取得しており、日本の大学で博士号を取得した教員も多い。支援の対象とした工学部各学科の研究環境は物理的・資金的にきわめて劣悪な状態であり、加えて教育面での負荷が大きく、学位取得後に帰国しても研究に専念できる状況にはない。しかし、30代から40代前半の若い教員は、このような環境にありながらも、国内外の学術社会での地位を高めるべく努力しているのが実情である。本プロジェクトでは産学地連携を柱に据えた競争的な研究資金を毎年800万～900万円準備し、さらに九大資金として200万円を2年次から追加して毎年10件から14件の研究テーマを支援した。研究テーマはバガスを活用した排水処理技術（写真2）、竹の建築資材化（写真3）、バイオダイジェスターの農村地域への普及、ゼオライトを用いた土壌改良材の開発など地域産業や地域の特性を背景としたものが多く、支援を受けた研究グループに対しては各学科を担当する九大の教員が現地業務時に指導を行った。さらに、研究成果の国際会議での公表に対しては旅費・交通費の支援を行い、研究へのインセンティブの向上を図

った。国際会議の場において東南アジア、特にインドネシアやベトナムの研究者のプレゼンスが少ないように感じるが、このプロジェクトを通じインドネシアの大学教員が国際会議に出席し論文発表をするためには、資金的な支援を取り付けなければまず出席ができないことがよく理解できた。

各学科を担当したプロジェクト団員は年間1～2回現地に赴き、教員・学生を対象に研究指導を行うと同時に特別講義・講演を実施した。また、この機会を利用して博士課程への進学を希望するガジャマダ大学や他大学の教員のインタビューを積極的に行い、優秀な留学生の発掘に努めた。その結果、公的あるいは民間の奨学金を受けた10名以上の留学生（博士課程）を受け入れることができた。特にGCOEプログラムの事業推進者である平島教授の研究室では、バイオマス、低品位炭、燃焼灰などの炭素関連研究を3名のインドネシアからの博士課程留学生在が担当している。また、インドネシアにおけるバイオマス資源の調査研究、バガスを利用した排水処理システム、石炭焼却灰の土壌改良材及び道路改良材の開発を現地企業および本邦の企業を含めた産学学連携の形で国際共同研究として実施した。さらに本プロジェクトで構築したネットワークを活用して、科学技術振興機構の地球規模課題対応国際科学技術協力事業へインドネシアに豊富に賦存するバイオマス資源と低品位炭資源の活用を目指した新規プロジェクトの申請をおこなっている。このようにHi-LINKプロジェクトをベースにした新たな国際共同研究への芽が吹き出つつあると言える。

2008年9月に発生した金融危機の影響を受け、東南アジア諸国の中にも外需に依存するシンガポールやタイなどの経済は大きな打撃を受けている。このような経済状況において2.28億の人口を有するインドネシアでは内需が旺盛であり、GDPが前年比でプラスで推移し、またエネルギー需要も毎年伸びている。一方、インドネシアは日本にとって石炭や天然ガスの重要な供給国であり、日本の大学や民間の協力の下、炭化水素資源の有効利用技術の開発協力を人材育成と合わせて積極的に進めていく必要がある。



写真2 バガスを利用した排水システムの研究を行っている化学工学部のアグス・ブラセツヤ講師。



写真3 竹を建築資材として用いた建築中の2階建て家屋。土木工学部のムナワール教授のグループの研究成果。

アジア都市における低炭素型発展施策とその推進メカニズムに関する研究 (H21-23)

九州大学学術研究員 篠崎 真美
Kyushu University Mami Shinozaki

1. 研究の背景

中国、インドを始めとするアジア各国の経済成長および都市化の進展に伴い、アジア都市部のCO₂排出は今後ますます増加すると考えられる。将来アジア諸都市がエネルギー高依存型社会に拘束されないためには、低炭素型経済発展の経路を選択する必要がある。しかし、アジア途上国においては貧困や公害、そして気候変化の適応など、持続可能な発展に関わる多様な課題があり、低炭素社会の構築のみを目的とした施策を実施することは難しい。そのため、地域や都市の特徴を踏まえた上で現地のニーズに則した低炭素型発展施策の展開が重要である。

個別の低炭素施策の促進策についての研究はいまだ不十分であり、かつ家庭・中小企業など地方政府が密接に関わる民生部門でのボトムアップ型低炭素型発展施策としての効果的な展開メカニズムの研究が補完的に必要とされている。

2. 研究目的

これらを背景とした低炭素型発展施策の促進に資するため、アジア途上国都市の民生部門を中心に低炭素型発展施策を取り上げ、各都市の観光調和型行動と特徴との関係を明らかにし、アジアの低炭素社会構築の効果的方策を明らかにすることを目的としている。

3. 研究の概要

アジア途上国都市における低炭素型発展として、民生部門を中心に低炭素型発展施策を具体的に取り上げ、対象都市で

環境・開発効果と費用、インセンティブ方策について調査する。具体的には、住宅の省エネルギー効果、家庭・中小企業の省エネルギー行動、交通における対策、廃棄物減量化及び排水対策について追加費用、GHG排出削減効果、及びその他の環境・開発コベネフィットの特定を行い、施策の実施のための制度提案を行う。

4. 研究の構成

本研究は、環境省地球環境研究総合推進費として、平成21年度に採択され、実施期間は平成23年度までの3年間を予定している。

実施体制は、九州大学炭素資源国際教育研究センター4名の研究者を中心に、他大学の研究協力者で構成されている。

4.1 平成21年度の研究計画

低炭素実現のための課題の特定として、アジアの代表都市数か所を対象に調査地の選定を行い、低炭素発展施策を整理するとともに、主要ステークホルダーに対する調査、データ収集、モデル施策の推計など現地調査を行う。これらの基礎調査をもとに、本研究関係者によるワーク・ショップを開催し、good practiceの揭示及び必要なインセンティブ手段について検討し、本調査の方向性の検証と内容の高度化を図る。

4.2 初年度実施状況

調査対象都市を中国の遼寧省大連市および直轄市重慶に選定し、それぞれ大連理工大学と重慶大学との共同研究として



写真1 重慶大学において共同研究打合せの様様



写真2 大連理工大学研究者たちとの予備調査実施



写真3 大連環境共生モデル住宅(模型・建物)

現地調査を実施している。また、共同研究の報告の場として、ワーク・ショップの開催準備を進めている。

なお、タイ・バンコクと、ベトナム・ホーチミンにおいて、政府機関や研究者との意見交換をおこなうなど、次年度の基礎調査を開始している。

4.3 各研究テーマの進め方

本学の研究は次にあげる6テーマで構成される。

① 発展段階と低炭素行動 (研究者: 堀史郎教授)

エネルギー使用及び低炭素行動に影響を与える要因(気候、所得、都市化度、エネルギーアクセスなど)について相互関係を整理し、発展段階と低炭素行動の関係をまとめる。既存データの収集及びアジアの代表的な都市数ヶ所における現地調査を行う。

② 低炭素行動についてのインセンティブ、制度

(研究者: 参加研究者全員)

低炭素行動を促すインセンティブ及び最適制度の整理を行う。インセンティブとしての補助金、経済的効果(エネルギー節約)、社会的効果(生活改善など)、事業活動の便益(企業の評判)がどのような要因によって促進され、そのco-benefitを分析



写真4 廃棄物の処理: びみ置き場

する。また、都市政策、交通政策、農業政策が低炭素行動に与える影響について検討する。アジアの2~3ヶ所において自治体などのヒアリングを行い、日本の自治体の成功事例といった現状と比較する。

③ 住宅 (研究者: 林徹夫教授)

気候帯が異なる対象都市において住宅を選定し、基礎データ(図面、エネルギー、生活スケジュール、用途など)を収集、整理する。そのデータから住宅の省エネ化を進める方策・技術(断熱、蓄熱、エネルギー使用、機器の入れ替えなど)の効果推計を行い、促進方策を分析する。

④ 家庭 (研究者: 近藤加代子准教授)

都市部と農村部の違いや所得別のライフスタイルの違いを考慮し、生活様式の異なる数ヶ所を対象に、生活調査を実施する。調査は、予備調査及び本調査からなり、家電の購入パターン、自動車の使用、地域システムとしてのエネルギー供給、住宅に関する省エネルギー行動、廃棄物の処理調査を実施。この調査結果をもとに、省エネルギー型の消費行動に移行するためのインセンティブと施策を明らかにする。

⑤ 中小企業 (研究者: 藤田敏之准教授)

省エネルギーに関する個別技術や制度(直接規制、課税、排出量取引、自主協定、格付け、ラベリング、ESCOなど)の現状を整理する。さらに地方政府への聞き取り調査により、制度の現状と効果について情報を補充し、省エネルギー実践企業のエネルギー関係データの収集、分析することにより、省エネルギーの促進、要因などを整理する。

⑥ その他の施策 (研究者: 北九州市立大学石川精一教授)

廃棄物と排水対策について、文献調査等および関係機関でのインタビューから制度の現状及び効果について整理する。

Micro Review

車載診断及び環境計測を目指した 高性能固体電気化学式ガスセンサの開発

Development of Solid-state Electrochemical Gas Sensors Aiming at On-board Diagnosis and Environmental Monitoring

九州大学産学連携センター 三浦 則雄
Kyushu University Norio Miura

Among various analytical methods developed for detection of environmental pollutants, electrochemical solid-state gas sensors have received great attention due to their advantages such as high sensitivity, high selectivity, rapid response and portability. Over the years, we have developed a large number of high-performance solid-state gas sensors using various sensing electrode (SE) materials. One of the important approaches is the use of yttria-stabilized zirconia (YSZ)-based gas sensors employing oxide-SEs under various detection modes. Several experimental parameters such as operating temperature, thickness and morphology of SE have been optimized to achieve highly desirable sensing characteristics. The obtained sensors showed excellent performances with a great scope for application in on-board and environmental monitoring. This micro review provides an overview of the mixed-potential-type, amperometric and impedancemetric gas sensors recently developed by our group for detection of environmental pollutants.

1. はじめに

昨今の環境問題に対する世界的な意識の高まりの中で、自動車や種々の産業プロセスから排出される窒素酸化物 (NO_x) や炭化水素 (HCs) などの大気汚染物質による都市部での大気環境悪化は深刻である。そのため、厳しい排ガス規制が世界的に行われており、今後も規制はますます強化されつつある (図1)。例えば、次期欧州排ガス規制であるEuro VI (2014年規制開始予定) では、ディーゼル乗用車からのNO_x, HCs, CO排出規制値は、それぞれ0.06, 0.1, 1.0 g/kmといった非常に厳しい値に設定される予定である¹⁾。そのため、車の燃費の向上とともに排ガス量を大幅に低減させる必要があり、新型排ガス浄化触媒だけでなく、それらを最適に作動させるために各排ガス成分の濃度を高精度に監視・診断できるセンサが必要である²⁾。また、現在、GC-MSや化学発光法などの高価な大型分析装置を用いて行っている大気環境汚染ガスのモニタリング用にも、安価で小型の超高感度ガスセンサの開発が切

望されている。

車載診断用排ガスセンサについては、これまでに種々のタイプが提案、検討されてきたが、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 固体電解質を素子の主構成材料に用いたセンサが最も実用性が高いと考えられている。これは、ガソリン車用三元触媒の浄化率を最適に制御するための酸素 (空燃比) センサとして、YSZが30年以上にわたって使用されてきた実績があるためである³⁾。この空燃比センサは、全世界で年間約1億2千万個生産されており、その高温作動性、応答性能、化学的、機械的安定性は非常に優れている。このセンサでは、YSZの両端にPt電極を取り付けて酸素濃淡電池を構成し、ネルンスト式に基づいて両電極側の酸素分圧比に応じて発生する平衡起電力をセンサ信号としている。このような通常の平衡電位型センサに対して、新規ジルコニアガスセンサの代表例としては、NOの電気化学的還元で発生した酸素のポンプ電流を応答信号とする電流検出型NO_xセンサ⁴⁾と、後述する混成電位型NO_xセンサが挙げられる⁵⁾。

表1には、我々がこれまでに報告した主なジルコニアガスセンサをまとめて示す⁶⁻⁴⁴⁾。管状または平板型YSZを素子の主構成材料に、主に金属酸化物を検知極材料として用いたこれらのガスセンサは、取り出す応答信号により混成電位型、電流検出型及び複素インピーダンス応答型に分類される。これより、同じ検知方式であっても、検知極材料を選ぶことで被検ガス種や検知可能濃度範囲を大幅に変化でき、この検知極材料の選択の重要性が分かる。また、同じ検知極材料を用いた場合でも、応答特性はその粒径、多孔性、厚さなどにも大きく依存し、作動条件 (特に作動温度や作動方式) によっても変化する。また、これらの因子を変化させることは、検知メカニズムの解明にも結びつく。そのため、この表1においては、検知極材料の種類や微細構造、或いは作動条件などの因子をうまく選択するこ

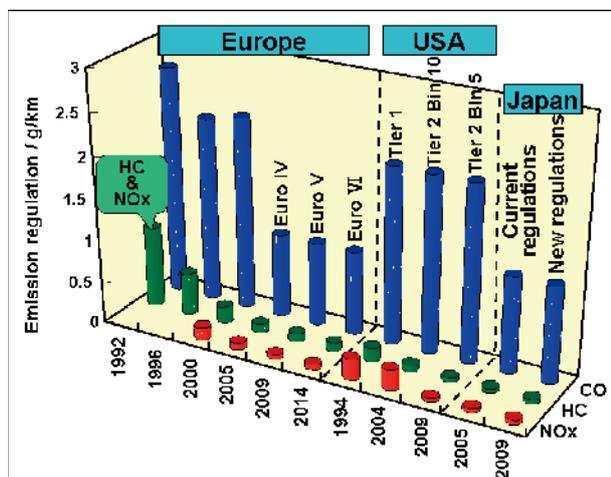


図1 自動車排ガス規制の世界的動向

表1 種々の方式のジルコニアガスセンサについての我々の最近の報告例

SE	Gas	Conc. (ppm)	Temp (°C)	Year
混成電位応答方式				
CdMn ₂ O ₄	NOx	5-4000	500-600	1996
CdCr ₂ O ₄	NOx	20-600	500-600	1997
CdO/SnO ₂	CO	20-4000	600	1998
CdO	HCS	50-800	600	2000
WO ₃	NOx	5-200	500-700	2000
NiCr ₂ O ₄	NOx	25-436	550-650	2001
ZnCr ₂ O ₄	NOx	50-436	600-700	2002
ZnFe ₂ O ₄	NOx	50-436	600-700	2002
Cr ₂ O ₃	NOx	10-200	600	2003
ZnO	NOx	40-450	600-700	2004
NiO	NOx	10-400	700-900	2005
Cr ₂ O ₃	NOx	50-400	700	2006
NiO+Rh	NOx	5-100	800	2006
NiO+WO ₃	NOx	1-100	800	2007
NiO+Au	NOx	50-400	600-800	2007
In ₂ O ₃	HCS	0.01-0.2	450	2007
In ₂ O ₃	HCS	50-800	790	2008
ZnCr ₂ O ₄	HCS	10-400	550	2008
NiO/Au	NH ₃	10-100	800	2008
Nano-Au	HCS	50-400	550	2009
Ni _{1-x} Co _x O	NOx	10-400	800	2009
電流検出方式				
CdCr ₂ O ₄	NOx	20-600	500-600	1998
ZnO+Pt	HCS	10-800	600	2007
複素インピーダンス応答方式				
ZnCr ₂ O ₄	NOx	50-400	600-700	2002
In ₂ O ₃	H ₂ O	70-30000	500-900	2004
ZnO+Pt	HCS	10-800	600	2006
ZnO	HCS	0.05-0.8	600	2007
ZnO/SnO ₂	HCS	0.05-0.8	600	2007

とにより、優れた応答特性が得られたいくつかの例を示している。

以下では、車載診断用及び環境計測用という観点から、上記の3つの検出方式のジルコニアガスセンサについて、我々の最近の代表的な成果を紹介する。

2. 混成電位型ガスセンサ

混成電位型センサでは、ネルンスト式で与えられる平衡電位を応答信号とするのではなく、図2に示すように、検知極/固体電解質の反応界面における①被検ガスの電気化学反応（例えばNO₂の場合にはカソード反応）と②酸素の電気化学反応（アノード反応）という反対方向の2つの電気化学反応が同時に進行することにより発生する混成電位（定常電位）を応答信号として取り出す。さらにこの時、検知極層を被検ガスと酸素が透過する際に、③両ガスが気相反応（例えばNO₂の場合にはNOとO₂への分解）を起こす。そのために、電気化学反

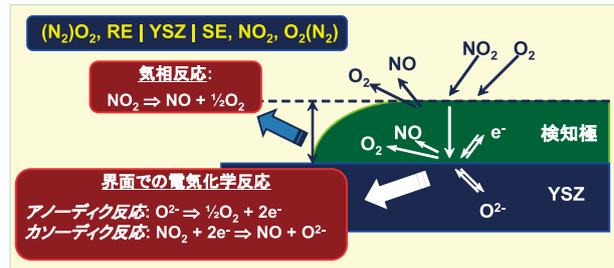


図2 NOx検知に対するセンシングモデル

応界面に到達する被検ガス量（濃度）は、検知極材料の気相反応活性によっても大きく影響を受ける。従って、被検ガスに対して高感度で高選択的な混成電位応答を得るためには、界面での相対する2つの電気化学反応に対するそれぞれの触媒活性と気相反応に対する触媒活性の3者をバランス良く制御する必要がある。

2.1 NiO系検知極を用いた高温作動型NOxセンサ

自動車のエンジンは、高速走行などの場合に900°Cにも達することがあるため、高い耐熱性が要求される。ただし、混成電位型NOxセンサでは、作動温度が600°C以上では感度が大幅に低下する場合がほとんどであった。ところが最近、高温作動という観点で検知極材料の探索を系統的に行ったところ、図3(a)に示すようにNiOを検知極に用いた場合に、850°Cの高温でもかなり高いNO₂感度を示すことを見出した^{15,16}。また、NiOに第2成分の添加を行ったところ、3 wt.% Rhあるいは10 wt.% WO₃を添加した場合に、NO₂感度が大きく向上することも分かった^{21,22}。図3(b)には、NiO単独、NiO(+ 3 wt.% Rh)およびNiO(+ 10 wt.% WO₃)を検知極に用いた時のNO₂感度の濃度依存性を示した。いずれの場合も感度とNO₂濃度の対数とは良好な直線関係を示し、第2成分の添加によりNO₂感度が大幅に改善されていることが分かる。WO₃を添加した場合には、1 ppm

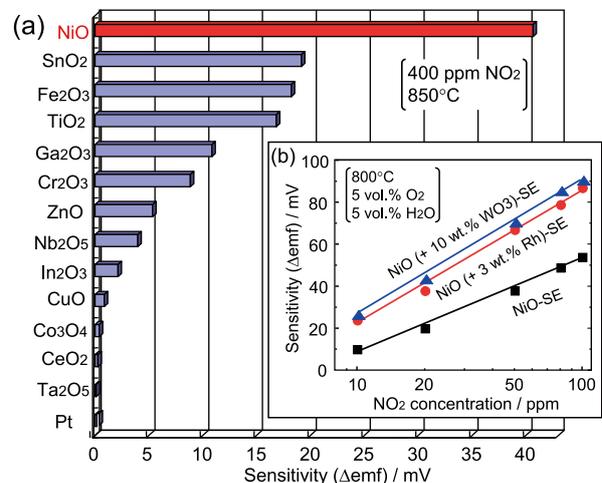


図3 (a)種々の金属酸化物を検知極に用いた混成電位型YSZセンサのNO₂感度の比較、(b)NiO系検知極を用いた素子に対する感度のNO₂濃度依存性

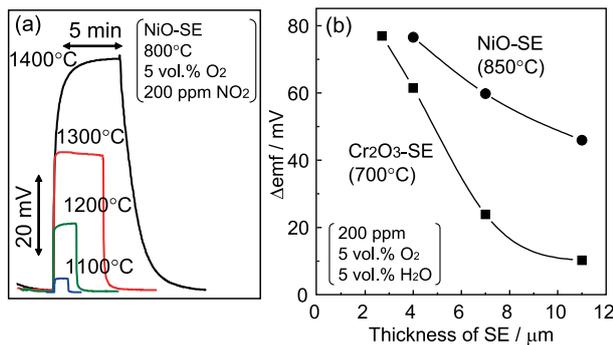


図4 (a)焼成温度の異なるNiO検知極を用いた混成電位型YSZセンサのNO₂に対する応答曲線、(b)NiOまたはCr₂O₃を検知極に用いた素子のNO₂感度の検知極膜厚依存性

の低濃度NO₂の検知も可能であり、材料価格がRhの約1/100である点を考慮すれば、より実用的であると言える。

次に、検知極材料の粒径および検知極の膜厚がセンサ応答に及ぼす影響について検討を行った^{14,17}。まず、素子焼成温度を1100-1400°Cの範囲で変化させ、検知極材料であるNiOの平均粒径を0.5 μm から2 μm の間で制御した。図4(a)には、各温度で焼成した素子の200 ppm NO₂に対する応答曲線を示す¹⁴。これより、高温焼成してNiO酸化物の粒径が大きくなるほど、応答速度は若干遅くなるが、より大きな起電力応答が得られることが分かる。これは、粒径が増大することで気相触媒活性が低下し、電極界面に到達するNO₂量が増加したためと考えられる。一方、電極反応の場である三相界面領域が減少するために電極活性は低下し、応答/回復速度が低下したと思われる。NO₂に対する感度と応答速度を考慮すると、最適焼成温度は1300°Cであるといえる。図4(b)にはNiOおよびCr₂O₃を検知極に用いた素子について、200 ppm NO₂に対する感度の検知極膜厚依存性を示した¹⁷。これより、膜厚は薄いほど高い感度を示すことが分かる。これは、膜厚を減少させるほどNO₂の気相分解活性の寄与が低下したためと考えられる。以上の結果より、検知極の微細構造や膜厚を変化することで、酸化物の気相触媒活性および電極反応活性を制御して応答特性を改善できることが分かった。

2.2 排ガス用及び大気環境用炭化水素センサ

自動車排ガスには、NO_xだけでなくHCsも多く含まれている。そこで、混成電位型センサによる炭化水素の選択的検知を目的とし、検知極材料として6種類のZn系酸化物について検討を行った。その結果、ZnCr₂O₄を用いて550°Cで作動させた場合に、CH₄を除く炭化水素に対して選択的に応答し、CO、NO_x、H₂などの他ガスにはほとんど応答しないことを見出した。また、この素子の9種類の炭化水素に対する感度を測定したところ、感度は炭化水素の炭素数にほぼ比例し、CとHの結合性（飽和、不飽和）にはほとんど影響を受けないことが分かった。したがって、本素子では排ガス中のトータル炭化水素濃度の測定ができる可能性がある。

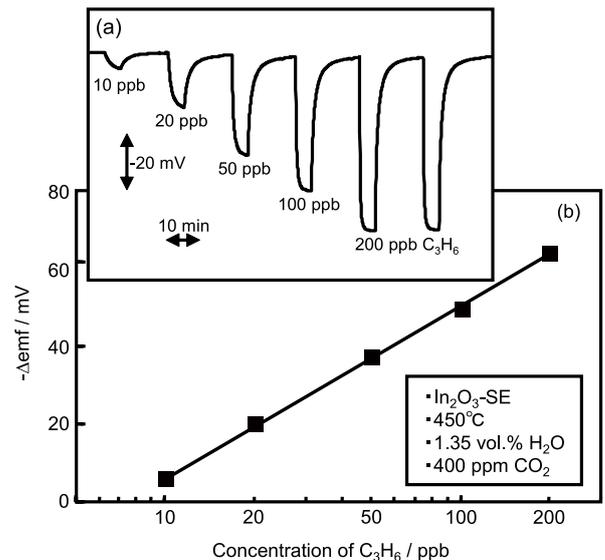


図5 In₂O₃検知極を用いた混成電位型YSZセンサについての (a)極低濃度C₃H₆に対する応答曲線、(b)感度のC₃H₆濃度依存性

ところで、混成電位型ジルコニアセンサでは、検知極材料と作動温度を選択することにより、ppbレベルの極低濃度炭化水素の検出も可能である。現在、大気環境中炭化水素のモニタリングは、水素炎イオン化検出器を用いたガスクロマトグラフ (GC-FID) やガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) により行われているが、これらの分析装置は大型で高価であり、リアルタイム測定ができないという難点がある。そのため、安価で小型の炭化水素センサの開発が切望されている。筆者らはジルコニア素子の検知極にIn₂O₃を用い、ジルコニアセンサとしては比較的低温の450°Cで作動させることで、数十ppbの極低濃度のC₃H₆を比較的選択的に検出可能なことを見出した^{35,40}。図5には本素子の10-200 ppb C₃H₆に対する応答曲線 (a)と感度のC₃H₆濃度依存性 (b)を示す。90%応答時間は3分程度であるが、大気環境モニタリングとして使用するには許容範囲である。また、感度はC₃H₆濃度の対数とほぼ直線関係を示し、20 ppbの極低濃度のC₃H₆に対しても20 mVもの感度を得られた。混成電位型ジルコニアセンサを用いて、このような数十ppbレベルのガスに対して十分な起電力応答が得られた例は、これまでに報告されていない。さらに最近では、検知極材料と作動条件を最適化することにより、トルエンなどのVOCも超高感度で選択的に検出可能なことを見出している。したがって、本混成電位型ガスセンサは、大気環境計測用センサとしても新規な応用が期待できる。

2.3 ナノ化材料の検知極への応用

ナノサイズ化した材料を混成電位型ジルコニアセンサの検知極として用い、特性の大幅な改善を目指した検討も行っている。まず、検知極膜厚をナノサイズまで低減した素子の応答特性の検討を行った^{18,19}。薄膜検知極は、平板YSZの表面にNiターゲットをスパッタ後に酸化して作製し、膜厚はスパッタ時

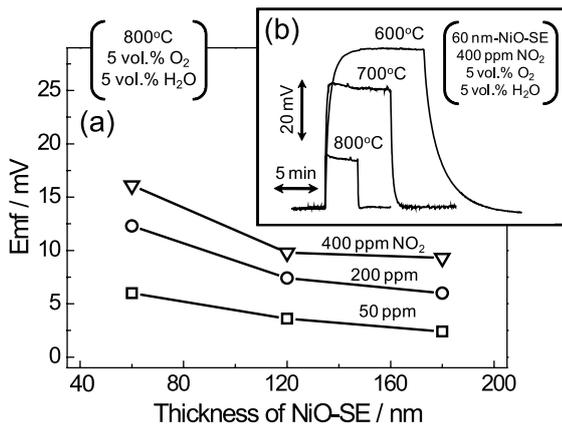


図6 (a) 薄膜NiO検知極を用いた混成電位型YSZセンサのNO₂に対する感度の膜厚依存性、(b) 種々の温度での400 ppm NO₂に対する起電力応答曲線

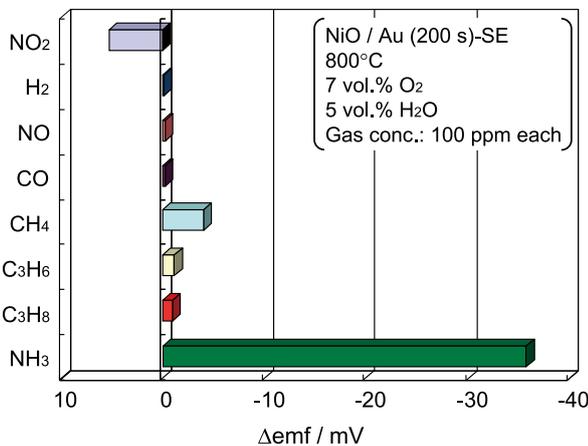


図7 スパッタAu上にNiO層を積層させた検知極を用いたYSZセンサの800°Cにおける種々のガスに対する感度の比較

間を変化させて60-180 nmの範囲で制御した。図6(a)には、異なる膜厚のNiO検知極を用いた素子について、種々の濃度のNO₂に対する800°Cでの感度を比較した。いずれの濃度に対しても、感度は膜厚が薄いほど増加することが分かる。また、図6(b)に示すように、素子の作動温度を800°Cから600°Cまで低下させることで感度は3倍以上増加するが、種々の還元性ガスにも応答するため、NO₂選択性はなかった。そこで、NiO薄膜上にAuを60 nmほどスパッタした積層型検知極を作製し、応答特性の検討を行った。この結果、積層したAuが還元性ガスの気相酸化触媒として働き、単層検知極の場合に比べてNO₂選択性が大幅に向上することが分かった^{34,38)}。

一方、スパッタしたAu粒子上にNiO層をスクリーン印刷したコンポジット材料を検知極として用いることにより、NH₃を選択的に検知可能なセンサを最近提案している³⁷⁾。図7には、この素子の種々のガスに対する800°Cでの感度を示すが、優れたNH₃選択性が得られている。本センサは、尿素SCRシステムを組み込んだディーゼルエンジンの排ガス中NH₃のモニタリング用として、将来使える可能性がある。

3. 新型電流検出型ガスセンサ

電流検出型センサでは、被検ガスを直接電気化学的に酸化もしくは還元した時に得られる電流値を応答信号とする。そのため、応答速度が比較的速いことや、被検ガスの検知極への拡散速度を制限することにより限界電流応答が得られることなどの特徴がある。その一方で、電流応答値や感度が不十分な場合や、電圧を常に印加するために素子の安定性が低いこともある。そこで筆者らは、新規な測定法である「パルス電位印加法」の提案による応答特性の改善について検討した。従来の測定方法では、一定の電位を検知極に印加中にガスをベースガスから被検ガスに切り替え、この時に得られる電流値の差を読み取ってセンサ感度としている。これに対して、新規応答法では、被検ガスを流通中に電位を0.03秒程度、瞬間的に印加し、この時得られるピーク電流値を読み取って応答信号とする。

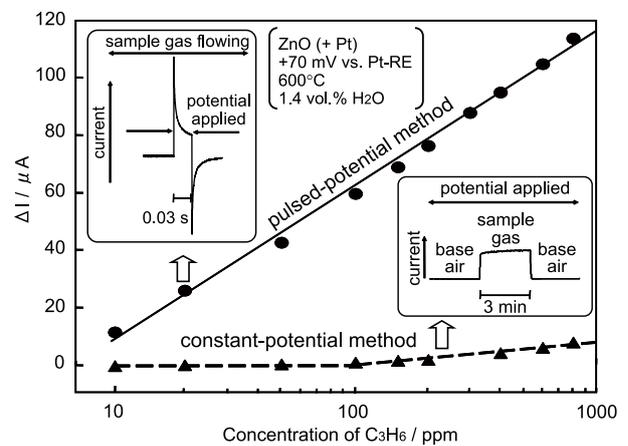


図8 ZnO(+Pt)を検知極に用いた電流検出型YSZセンサを2種類の検出方式で作動させた場合のC₃H₆に対する応答特性

図8には、ZnO(+Pt)を検知極に用いた素子について、作動温度を600°Cとし、検知極の電位をPt参照極に対して+70 mVとした時の両測定法での電流感度のC₃H₆濃度依存性を示した²⁷⁾。これより、「パルス電位印加法」を用いることで、感度は従来法よりも20倍程度大きく向上していることがわかる。また、本素子は、優れた炭化水素選択性を示すとともに、C₃H₆感度が水蒸気濃度 (1.4-16 vol.%) や酸素濃度 (3-20 vol.%) の影響をほとんど受けないことも分かった。さらに、本素子の安定性については、従来法を用いた場合には、測定開始から5日で感度が初期値の25%までに大きく低下したのに対して、「パルス電位印加法」を用いた場合には、検討した1ヶ月以上にわたって初期感度をほぼ一定に維持できることが分かった。したがって、電位印加時間を短縮した新規な作動方式であるこの「パルス電位印加法」を用いることで、C₃H₆感度を大幅に向上できるだけでなく、安定性も大きく改善可能なることがわかった。

4. 複素インピーダンス応答型ガスセンサ

最近、著者らは、上記の混成電位型や電流検出型センサと

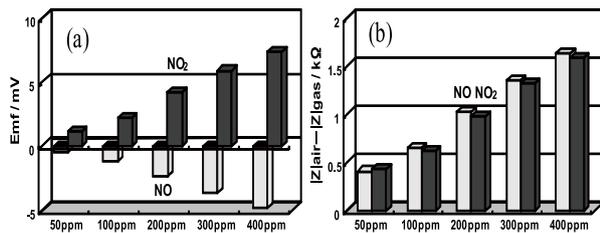


図9 ZnCr₂O₄を検知極に用いた (a) 混成電位型及び (b) 複素インピーダンス応答型YSZセンサのNO, NO₂に対する感度の比較

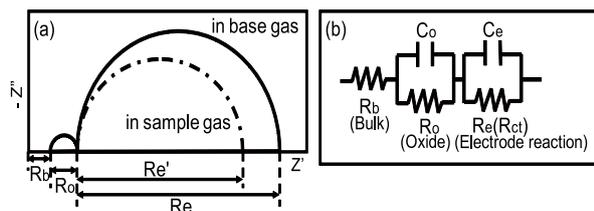


図10 複素インピーダンス応答型YSZセンサの (a) ナイキストプロット及び (b) 等価回路の模式図

は検出方式が全く異なる複素インピーダンス応答型センサを新たに提案している^{28,29)}。これは、被検ガスによる電極界面での複素インピーダンス変化を応答信号とする方式である。図9には、ZnCr₂O₄を検知極に用いた混成電位型及び複素インピーダンス応答型センサについて、種々の濃度のNO及びNO₂雰囲気中での感度の比較を示す。混成電位型では、NOとNO₂に対する応答信号が逆であるのに対して、複素インピーダンス応答型では同じ方向であり、さらに感度もほとんど同じであることが分かる。

図10には、複素インピーダンス応答型センサのナイキストプロット及び等価回路の模式図を示すが、この方式のセンサでは、空気中と比較して、NOおよびNO₂雰囲気中では低周波数側での半円弧が縮小している。この半円弧の直径は電極界面での反応抵抗を示していると考えられ、本素子では、NO_x導入により反応抵抗の減少が起こることになる。この時、被検ガス中と空気中での半円弧の直径の差(感度)はNOとNO₂で等しく、しかも濃度の対数とほぼ直線関係を示す。そのため、トータルNO_x濃度の測定を行う場合、混成電位型センサではNOのNO₂への変換電極を必要とするが、本方式の素子ではそれが必要ない。また、本方式により、広濃度範囲の水蒸気³¹⁾、水素含有化合物³²⁾、高濃度炭化水素²⁹⁾の検知も可能なことを報告している。

さらに、この複素インピーダンス応答型センサは、極低濃度の炭化水素ガスに対しても比較的高い感度を示すことを見出しており³⁰⁾、前述したIn₂O₃検知極を用いた混成電位型センサと同様に、大気環境計測用にも応用できる可能性がある。特に、SnO₂層上にZnOを積層した検知極を用いた複素インピーダンス応答型センサでは、0.05-0.8 ppmの濃度範囲で選択的にC₃H₆を検出可能なことを見出している。

5. おわりに

ジルコニアガスセンサの高性能化を図る上で、新規電極材料の探索、検知極層の膜厚や微細構造の最適化、検知極材料のナノサイズ化、最適な素子作動温度の検討、新規検出方法の提案などが非常に重要であることを述べた。このうち、新規検知極材料を見出すことが、特異的で優れた特性の発現に最も重要であることは言うまでもない。ただし、実際の製品化となると、優れた感度、選択性、応答速度に加えて、長期安定性の確立が最も重要な要件となる。

現在、ジルコニアガスセンサとしては、前述したように空燃比センサが大量生産されて車載用として実装されているが、今後、NO_xセンサやNH₃センサなども、NO_x吸蔵還元触媒や尿素SCRシステム等の新型排ガス触媒の制御用として実用されるようになれば、燃費の大幅な向上と排ガス量のさらなる低減が同時に達成される。また、排出量がこれからさらに厳しく規制されるHCs及びCOについても、高感度、高選択的な検知が是非とも必要になる。

このようないくつかのガスセンサを排ガス中に同時に設置することができれば、運転者が排ガス濃度や触媒の作動状況を、車を操縦中に知ることができる新型車載診断(OBD)システムの実現も可能となる⁴⁵⁾(図11)。さらに、大気環境モニタリングの分野でも、種々の大気汚染ガスを超高感度、高選択的に検知できる超小型で省電力化した安価なマルチガスセンサが実用化されれば、従来の分析装置が抱えていた設置スペースの確保、メンテナンスの必要性、長い測定間隔といった問題が解決される。また、従来よりも圧倒的に多くの計測地点へのセンサの設置やデータの大量収集が可能となるため、道路周辺の汚染ガス濃度をリアルタイムで観測したり、全国各地の大気汚染状況のマッピング化もできる。そのため、環境汚染の監視だけでなく予測もできる可能性がある^{46,47)}。今後、この種の研究がさらに活性化され、環境分野に大きな貢献を果たすことを期待したい。

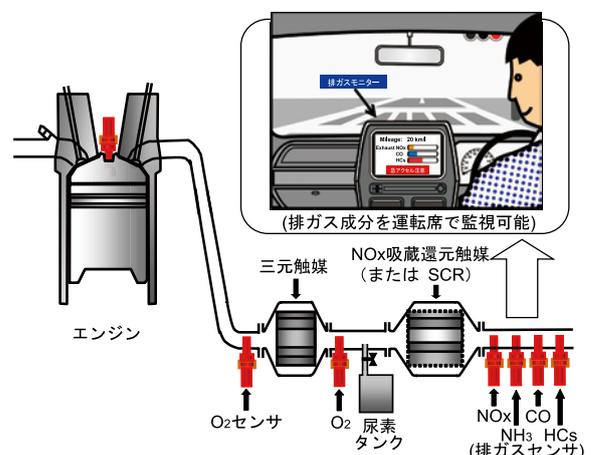


図11 各種排ガスセンサからの情報により、排ガス成分の状況が運転席でモニターできる次世代乗用車

参考文献

- 1) DieselNet: <http://www.dieselnet.com/standards>
- 2) 佐々木雄一、自動車技術、**61**(2)、35 (2007).
- 3) J. Riegel, H. Neumann, H.-M. Wiedenmann, *Solid State Ionics*, **152**, 783 (2002).
- 4) 日本ガイシ: <http://www.ngk.co.jp/>
- 5) T. Ono, M. Hasei, A. Kunimoto, T. Yamamoto, A. Noda, *JSAE Rev.*, **22**(1), 49 (2001).
- 6) N. Miura, H. Kurosawa, M. Hasei, G. Lu, N. Yamazoe, *Solid State Ionics*, **86**, 1069 (1996).
- 7) N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, H. Kurosawa, M. Hasei, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(2), L33 (1996).
- 8) G. Lu, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1445 (1997).
- 9) S. Zhuiykov, T. Nakano, A. Kunimoto, N. Yamazoe, *Electrochem. Commun.*, **3**, 97 (2001).
- 10) S. Zhuiykov, T. Ono, N. Yamazoe, N. Miura, *Solid State Ionics*, **152**, 801 (2002).
- 11) N. Miura, S. Zhuiykov, T. Ono, M. Hasei, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **83**, 222 (2002).
- 12) T. Ono, M. Hasei, A. Kunimoto, N. Miura, *Electrochemistry*, **71**(6), 405 (2003).
- 13) N. Miura, K. Akisada, J. Wang, S. Zhuiykov, T. Ono, *Ionics*, **10**, 1 (2004).
- 14) P. Elumalai, J. Wang, S. Zhuiykov, D. Terada, M. Hasei, N. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, H95 (2005).
- 15) N. Miura, J. Wang, M. Nakatou, P. Elumalai, M. Hasei, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, H9 (2005).
- 16) N. Miura, J. Wang, M. Nakatou, P. Elumalai, S. Zhuiykov, M. Hasei, *Sens. Actuators B*, **114**, 903 (2006).
- 17) P. Elumalai, N. Miura, *Solid State Ionics*, **176**, 2517 (2005).
- 18) V. V. Plashnitsa, T. Ueda, N. Miura, *Inter. J. Appl. Ceram. Tech.*, **3**, 127 (2006).
- 19) V. V. Plashnitsa, T. Ueda, P. Elumalai, N. Miura, *Sens. Actuators B*, **130**, 231 (2008).
- 20) P. Elumalai, M. Hasei, N. Miura, *Electrochemistry*, **74**, 197 (2006).
- 21) J. Wang, P. Elumalai, D. Terada, M. Hasei, N. Miura, *Solid State Ionics*, **177**, 2305 (2006).
- 22) N. Miura, J. Wang, P. Elumalai, D. Terada, T. Ueda, M. Hasei, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, J246 (2007).
- 23) N. Miura, T. Raisen, G. Lu, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **47**, 84 (1998).
- 24) N. Miura, T. Shiraiishi, K. Shimanoe, N. Yamazoe, *Electrochem. Commun.*, **2**, 77 (2000).
- 25) T. Ueda, P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, N. Miura, *Chem. Lett.*, **37**(1), 120 (2008).
- 26) N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **52**, 169 (1998).
- 27) T. Ueda, V. V. Plashnitsa, M. Nakatou, N. Miura, *Electrochem. Commun.*, **9**, 197 (2007).
- 28) N. Miura, M. Nakatou, S. Zhuiykov, *Sens. Actuators B*, **93**, 221 (2003).
- 29) M. Nakatou, N. Miura, *Sens. Actuators B*, **120**, 57 (2006).
- 30) R. Wama, M. Utiyama, V. V. Plashnitsa, N. Miura, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2774 (2007).
- 31) M. Nakatou, N. Miura, *Electrochem. Commun.*, **6**, 995 (2004).
- 32) M. Nakatou, N. Miura, *Solid State Ionics*, **176**, 2511 (2005).
- 33) P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, T. Ueda, N. Miura, *Electrochem. Commun.*, **10**, 745 (2008).
- 34) V. V. Plashnitsa, T. Ueda, P. Elumalai, T. Kawaguchi, N. Miura, *Ionics*, **14**(1), 15 (2008).
- 35) N. Miura, S. Mori, R. Wama, P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, M. Utiyama, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**(9), J69 (2008).
- 36) Y. Fujio, V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, N. Miura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**(10), J73 (2008).
- 37) P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, Y. Fujio, N. Miura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**(11), J79 (2008).
- 38) V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, N. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **155**(11), J301 (2008).
- 39) R. Wama, V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, T. Kawaguchi, Y. Fujio, M. Utiyama, N. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(5), J102 (2009).
- 40) V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, T. Kawaguchi, Y. Fujio, N. Miura, *J. Phys. Chem. C*, **113** (18), 7857 (2009).
- 41) C. O. Park, J. W. Fergus, N. Miura, J. Park, A. Choi, *Ionics*, **15**(3), 261 (2009).
- 42) P. Elumalai, J. Zosel, U. Guth, N. Miura, *Ionics*, **15**(4), 405 (2009).
- 43) P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, Y. Fujio, N. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(9), J288 (2009).
- 44) V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, Y. Fujio, N. Miura, *Electrochimica Acta*, **54**(25), 6099 (2009).
- 45) 三浦則雄、上田太郎、V. V. Plashnitsa, “ナノイオニクス-最新技術とその展望-”、シーエムシー出版、第9章、p. 254 (2008).
- 46) 三浦則雄、上田太郎、和間良太郎、藤尾侑輝、マテリアルインテグレーション、**21**(5)、43 (2008).
- 47) N. Miura, P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, T. Ueda, R. Wama, M. Utiyama, *Solid State Gas Sensing*, Springer, Chapter 5, 181 (2009).

Research Report

Development of High-performance Zirconia-based Gas Sensors Using Nano-structured Sensing Electrodes

九州大学学術研究員 Vladimir V. Plashnitsa
九州大学産学連携センター 三浦 則雄

Kyushu University Vladimir V. Plashnitsa, Norio Miura

The present study is overviewed the recent developments in yttria-stabilized zirconia (YSZ)-based planar sensors using nano-structured sensing electrodes (SE) aiming at sensitive and selective detection of exhaust gases and ammonia slip in automobiles. Particular attention is focused on the fabrication of nano-structured Au-SEs and evaluation of its sensing characteristics in a wide operating temperature range. It was observed that the sensing performance of nano-structured Au-SEs depended to a large extent on the size and shape of Au nano-particles as well as on the morphology of YSZ substrate.

A growing production of automobiles and implementation of industrial combustion furnaces especially in developing countries enforce a strong concern globally on environmental pollution due to release of various hazardous gases (NO_x , hydrocarbons (HCs) and CO). As for the automobiles are concerned, conventional three-way catalyst (TWC) and selective-catalytic reduction (SCR) systems are used to oxidize CO, NO_x and HCs to environmentally safe CO_2 , N_2 and H_2O ¹⁾. Thus, the minimization of concentrations of exhausted gases will result in keeping the clean environment and CO_2 reduction. The control of functionality of TWC and SCR systems requires the development of high-performance solid-state gas sensors workable in harsh environments and high temperature.

The yttria-stabilized zirconia (YSZ)-based gas sensors using the different kinds of sensing electrodes (SE) are capable of providing the sensitive and selective responses to various gases. Furthermore, new attractive findings

in a field of nano-structured materials allow applying their distinguished features to improve the selectivity and sensitivity to a target gas. In fact, we have recently reported that the YSZ-based sensor attached with Au-SE fabricated by r.f. sputtering (sub-micron Au particles) gave sensitive and selective response to NO_2 ²⁾.

Thus, to examine the effect of size and shape of Au nano-particles on its gas sensing characteristics, Au-SEs were fabricated by applying the colloidal gold solution with the particle size of 5 nm on different YSZ plates (porous rough- polycrystalline (rp) YSZ: grain size and roughness of about 300 nm; dense polished-polycrystalline (pp) YSZ: grain size – about 5 μm , roughness – 150 nm; and atomically-smooth single-crystal (sc) (100) and (111) YSZ: roughness is less than 0.5 nm). Figure 1 shows the morphology of Au-SEs fabricated on (a) rp-, (b) pp-, and (c, d) sc-YSZ plates after annealing at 1000°C for 2 h. It was observed that almost all Au colloids diffused into the surface layer of rp-YSZ (Fig. 1, a) and this sensor gave the highly selective and sensitive response to C_3H_6 at 550°C (Fig. 2). Such a behavior is attributed to the formation of intermediate compounds (propylene oxide or acrolein) in the vicinity of nano-Au/YSZ interface with

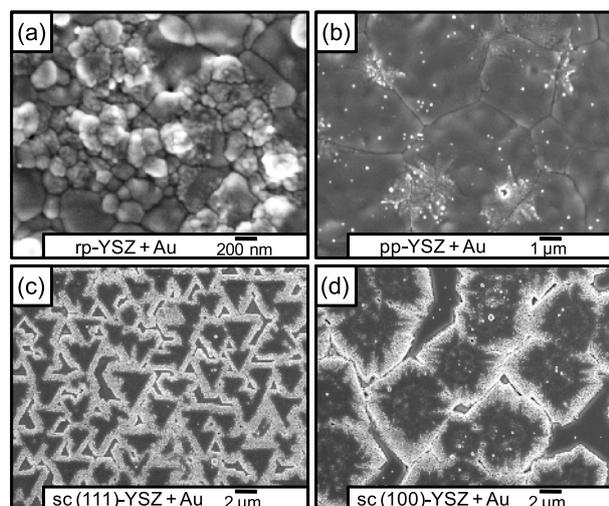


Fig. 1. Crystallization of 5 nm-Au colloids on (a) rp-, (b) pp- and (c, d) sc-YSZ ((111) and (100), respectively) plates, after annealing at 1000°C for 2 h.

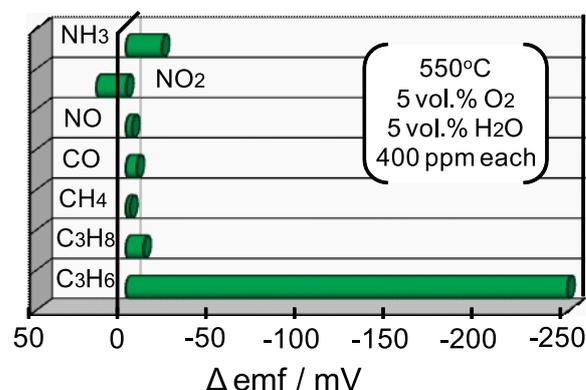


Fig. 2. Cross sensitivities to various gases (400 ppm each) at 550°C under the wet (5 vol.% H_2O) for the sensor based on rp-YSZ treated with 5 nm-Au.

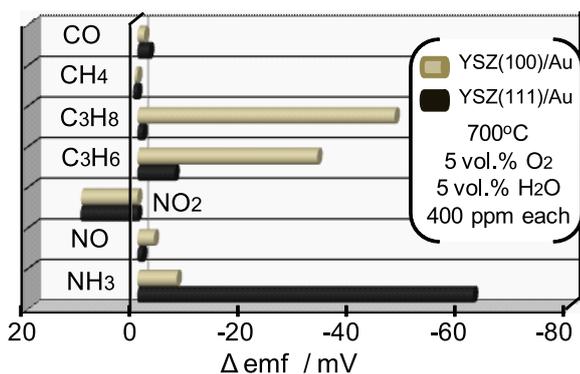


Fig. 3. Comparison of the cross sensitivities to various gases (400 ppm each) at 700°C under the wet condition for the sensors based on each of sc-YSZs attached with Au-SE.

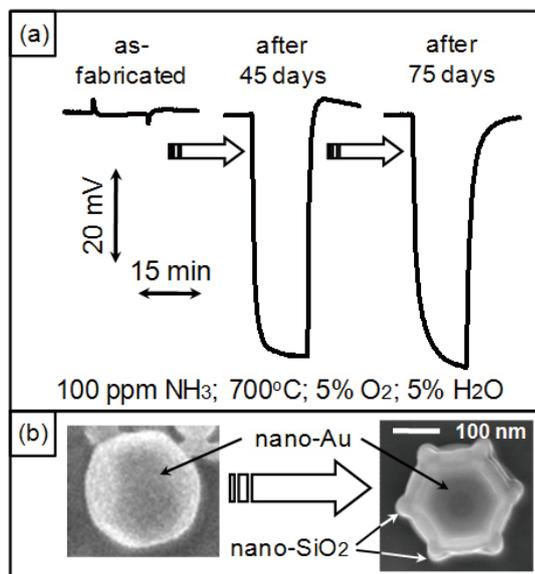


Fig. 4. (a) Response transients to 100 ppm NH_3 at 700°C under the wet condition for the sensor based on pp-YSZ treated with 5 nm-Au; (b) change of the shape of spherical Au particles to hexagonal-like Au-SiO₂ composite.

the help of adsorbed oxygen³⁾.

In the case of sc-YSZ plates, the gold followed the crystalline orientation of YSZ and formed the conductive (100)- and (111)- oriented Au domains with square- and triangular-like geometry, respectively (Fig. 1, c and d). As a result, the sensor based on YSZ(100) with Au-SE exhibited high but not selective responses to HCs at 700°C, whereas the sensor based on YSZ(111) gave selective and sensitive response to NH_3 . Such a discrepancy in the sensing characteristics can be attributed to the dissimilar affinity and catalytic activity of variously-oriented Au domains to different gases.

The morphology of pp-YSZ can be considered as an intermediate between rp- and sc-YSZ plates. So, only partial Au clustering was found along the grain-boundaries and considerable amount of Au nano-particles were observed on the YSZ surface (Fig. 1, b). The as-fabricated pp-YSZ-based sensor using Au-SE did not show attractive sensing characteristics. However, after 45 days of operation at 700°C, the present sensor was found to give sensitive and selective response to NH_3 and the NH_3 response was not altered even after 75 days of operation (Fig. 4, a). SEM and EDX analyses revealed a gradual accumulation of nano-SiO₂ impurities on the surface of nano-Au particles (Fig. 4, b) changing their shape from spherical to hexagonal. In turn, it might result in change of its catalytic activity to gas-phase oxidation because some of active Au clusters are hidden by SiO₂. Additionally, high NH_3 sensitivity can be promoted by possible acid-basic interaction where acidic SiO₂ nano-particles catch and bind basic NH_3 gas molecules.

Thus, based on the obtained results, we are currently designing and constructing the high- performance YSZ-based sensor using nano-structured SEs for the selective and sensitive detection of carbon monoxide.

References

- 1) S. Matsumoto, *Catal. Today*, **90**, 183 (2004).
- 2) V.V. Plashnitsa, P. Elumalai, N. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, J301 (2008).
- 3) V.V. Plashnitsa, P. Elumalai, T. Kawaguchi, Y. Fujio, N. Miura, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 7857 (2009).

Research Report

トータル炭化水素濃度測定用ジルコニアセンサの特性改善

Improvement in Sensing Characteristics of Zirconia-based Total Hydrocarbon Sensor

九州大学大学院総合理工学府 藤尾 侑輝
九州大学産学連携センター 三浦 則雄

Kyushu University Yuki Fujio, Norio Miura

In order to improve the stability of the mixed-potential-type yttria-stabilized zirconia (YSZ)-based propene (C_3H_6) sensor attached with $ZnCr_2O_4$ -sensing electrode (SE), the several modifications of the SE material and YSZ powder were examined. As a result, the sensor using the laminated $ZnCr_2O_4$ /YSZ-SE gave the stable emf response against 100 ppm C_3H_6 at 550°C for about one month. The fabricated sensor was found to exhibit the linear dependence of sensitivity on the logarithm of C_3H_6 concentration in the range of 10-800 ppm as well as on the logarithm of total concentration of various hydrocarbons in the range of 90-2600 ppmC.

1960年以降から世界の自動車保有台数は、急激に増加し、自動車排ガスによる環境悪化が懸念されている。自動車排ガス中の一酸化炭素、窒素酸化物、炭化水素などの大気汚染物質は、種々の環境問題を引き起こす原因の一つである。中でも、非メタン炭化水素 (NMHCs) は光化学スモッグや地球温暖化の原因となる典型的な大気汚染物質である。現在、自動車のエンジンおよび後処理システムの制御は、主に酸素センサにより行われている。しかし、近年の自動車排ガス規制の強化により、種々の大気汚染物質を *in situ* で測定できる車載用排ガスセンサの開発が切望されている。

車載用排ガスセンサは、高感度、高選択性、高速応答、長期安定性、高温作動が求められる。これまで種々のセンサの報告がある中、安定化ジルコニア (YSZ) を主構成材料とした電気化学式センサは、検知極材料や作動温度を最適化することで、自動車排ガス中に含まれる大気汚染物質を比較的高い作動温度で高感度かつ高選択的に検知できることが報告されている^{1, 2)}。また、YSZはすでに実用化されている酸素センサの主構成材料として用いられており、車載用排ガスセンサに適した材料といえる。しかし、自動車排ガス中には多種類のNMHCsが混在しており、これまで報告されたNMHCsセンサは、NMHCsの炭素数や炭素間結合 (飽和、不飽和結合) により感度が異なるため、NMHCsのトータル炭化水素濃度を測定することは難しい。

これに対して、我々はごく最近、亜クロム酸亜鉛 ($ZnCr_2O_4$) を検知極に用いた混成電位型ジルコニアセンサが、自動車排ガス中と近い作動条件下で、NMHCsに対して選択的に応答し、また、3種類の炭化水素を種々の割合で混合したガスに対する感度が、トータル炭化水素濃度 (ppmC) に対して比例関係を示すことを報告した。しかし、本センサを長期間作動させると、ガス応答特性が不安定になることがわかった。そこで、本研究では、混成電位型ジルコニアセンサの $ZnCr_2O_4$ 検知極に工夫を加えることで、センサ特性の安定性を改善した。また、改善した

素子のガス応答特性についても検討を加えた。

センサ素子の作製には、ベース材料としてYSZを、検知極として金属酸化物を用いた。まず、市販のYSZ管 (8 mol.% Y_2O_3 doped) の外側表面に、酸化物ペーストとPtペーストをそれぞれ帯状に塗布した。また、YSZ管内側表面の先端にPtペーストを塗布した。その後、管状炉中、1100°Cで2時間焼成することにより、検知極 (SE)、対極 (CE) および参照極 (RE) をそれぞれ形成してセンサ素子とした。この素子を管状電気炉内のフローセル中に設置した後、種々の被検ガスを流通させた。この時、参照極側は常に大気開放とした。応答測定にはエレクトロメータを用い、被検ガスを素子に流入させた時の検知極と参照極間の電位差を測定した。この際、各ガスの流速は100 cm³/minとし、いずれのガスも加湿 (+ 5 vol.% H_2O) して用いた。

まず、種々の検知極構造を形成した素子のガス応答特性の安定性について検討した。検討した検知極は、それぞれ(a) $ZnCr_2O_4$ のみで作製した検知極 ($ZnCr_2O_4$ -SE)、(b) $ZnCr_2O_4$ にYSZ粉末を10 wt.%添加した検知極 ($ZnCr_2O_4$ +YSZ-SE)、(c) YSZ厚膜上に $ZnCr_2O_4$ を積層した検知極 ($ZnCr_2O_4$ /YSZ-SE) である。図1に示すように、プロペン感度は(a) $ZnCr_2O_4$ -SEと(b) $ZnCr_2O_4$ +YSZ-SEでは、10日程度までは安定していたが、それ以降は不安定になることがわかった。一方、(c) $ZnCr_2O_4$ /YSZ-SEの場合には、測定を行った約1ヶ月間、非常に安定であることがわかった。また本素子は、1ヶ月目でもNMHCs以外のガスに対してほとんど応答を示さず、炭化水素に対して選択的に応答した。

そこで、SEM観察および複素インピーダンス測定により、測定初期と長期間測定後の界面の経時変化を比較した。その結果、YSZ管表面へのYSZ厚膜の形成により、反応場である三相界面が増え、それとともに $ZnCr_2O_4$ /YSZ界面の機械的安定性が増していることがわかった。一般に、混成電位型ジルコニアセンサの応答特性は、検知極の気相触媒活性とSE/YSZ界面の電気化学的反応活性 (カソードイク活性およびアノードイク

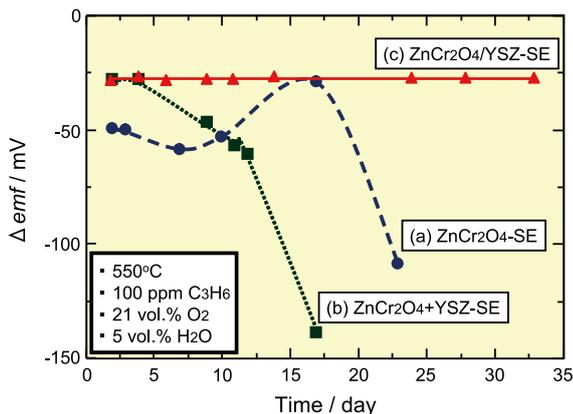


Fig. 1: Time course of C_3H_6 sensitivity at $550^\circ C$ for the sensors attached with each of (a) $ZnCr_2O_4$ -SE, (b) $(ZnCr_2O_4+YSZ)$ -SE, and (c) $ZnCr_2O_4/YSZ$ -SE.

活性)の両方の因子により決定される。本素子の場合、検知極の気相触媒活性よりも $ZnCr_2O_4/YSZ$ 界面での電気化学反応活性による影響の方が大きいことが、これまでに得られた結果より示唆される。すなわち、YSZ管表面にYSZ厚膜を形成することで $ZnCr_2O_4/YSZ$ 界面が安定化し、その結果、応答特性の安定性が得られたと考えられる。

ところで、自動車排ガス中には、 C_3H_6 以外にも多種のNMHCsが混在している。そこで、 C_3H_6 以外の7種類の炭化水素(CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_4 , $n-C_4H_{10}$, $1-C_4H_8$, 各100 ppm)に対する本素子の感度を調べた。その結果、 CH_4 にはほとんど応答しなかったが、炭素数が2個以上の炭化水素に対する感度は、炭素数にほぼ比例し、炭素間の結合性には影響しないことがわかった。そこで、 $1-C_4H_8$, C_3H_6 , C_2H_6 および $n-C_4H_{10}$, C_3H_6 , C_2H_4 をそれぞれ種々の割合で混合したガスに対する応答について検討した。図2には、得られた感度のトータル炭化水素濃度依存性を示した。これより、異なる結合性の種々の炭化水素

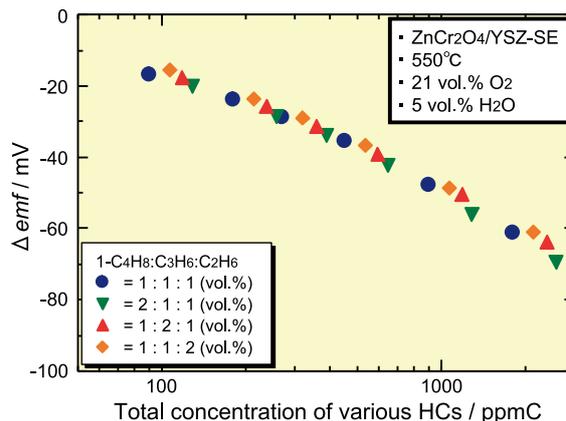


Fig. 2: Dependence of Δemf on the total concentration of various HCs mixtures at $550^\circ C$ for the sensor attached with the laminated $ZnCr_2O_4/YSZ$ -SE.

が共存する場合でも、感度と濃度 (ppmC) の対数とは良好な直線関係を示すことがわかった。

以上のように、 $ZnCr_2O_4$ を検知極に用いた混成電位型ジルコニアセンサでは、YSZ管上にYSZ厚膜を形成することで、安定性を飛躍的に改善できることがわかった。また、炭素間の結合性が異なるNMHCsが数種類混在したガスに対する濃度を、トータル炭化水素濃度 (ppmC) として測定することができた。そのため、本センサは、種々の炭化水素が混在した自動車排ガス中の炭化水素濃度を、トータル炭化水素濃度として測定できる可能性がある。

参考文献

- 1) V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, T. Kawaguchi, Y. Fujio, and N. Miura, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 7857.
- 2) N. Miura, T. Shiraiishi, K. Shimano, and N. Yamazoe, *Electrochem. Commun.*, **2** (2000) 77.
- 3) Y. Fujio, V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, and N. Miura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**(10) (2008) J73.

Micro Review

低炭素社会に向けての有用資源の高度エネルギー転換

Advanced Energy Conversion of Useful Resources toward Low-Carbon Society

福岡女子大学人間環境学部 草壁 克己、
孫 誠模、Mohammad F. Irfan

Fukuoka Women's University Katsuki Kusakabe,
SungMo Son and Mohammad F. Irfan

The numerous actions for reduction of carbon dioxide concentration in air and for saving of energy supply from fossil fuel resources have been considered and developed to realize a low-carbon society. In our laboratory, advanced biodiesel synthesis from waste recycle oils such as an electrolysis method and a rapid catalytic method in microtube reactor were investigated. Basic research of CO₂/O₂ gasification of coal was started as a subject of Novel Carbon Resources Sciences.

1. はじめに

将来の環境やエネルギーと人間との係わり合いをどのようにするべきかという選択が21世紀に暮らす私たちに悩ましい問題として投げかけられている。この問題を人類共通のものとして単純化し、さらに数値として突きつけられているのが、大気中の温室効果ガスである二酸化炭素濃度である。わが国では2007年に、地球温暖化に関する総理のイニシアティブ「クールアース50」が発表され、この中で世界全体の温室効果ガス排出量を現状に比して2050年までに半減するという長期目標が提案されている。全世界でこの計画を達成するためには、先進国では80%の削減が必要であるとして、2009年夏には環境大臣から80%削減ビジョン¹⁾が報告されている。目標達成のためのシナリオのオリジナルデータとしては2008年に経済産業省が発表した「クールアース—エネルギー革新技術計画」²⁾があり、この中で報告されている大幅な二酸化炭素削減を達成するための重点的に取り組むべきエネルギー革新技術は以下のとおりである。

(発電・送電部門)

- 高効率天然ガス火力発電
- 高効率石炭火力発電
- 二酸化炭素回収・貯留技術(CCS)
- 革新的太陽光発電
- 先進的原子力発電
- 超電導高効率送電

(運輸部門)

- 高度道路交通システム(ITS)
- 燃料電池自動車
- プラグインハイブリッド自動車・電気自動車
- バイオマスからの輸送用代替燃料製造

(産業部門)

- 革新的材料・製造・加工技術
- 革新的製鉄プロセス

(民生部門)

- 省エネ住宅・ビル
- 次世代高効率照明
- 定置用燃料電池
- 超高効率ヒートポンプ
- 省エネ型情報機器・システム
- HEMS/BEMS/地域レベルのEMS
(部門横断的な技術)
- 高性能電力貯蔵
- パワーエレクトロニクス
- 水素製造・輸送・貯蔵

地球温暖化という大病に対して、施される即効性のある外科的治療として、原子力発電の普及、CCS技術、革新的製鉄プロセスなどが考えられるが、リスクや立地などの状況で2050年までの手術は不可能である。薬を中心とした内科的治療としては、太陽光発電、電気自動車への転換、バイオマス利用、次世代高効率照明などが考えられ、これらは分散型であり、資源量、二酸化炭素削減効果、遅効性などの点を再点検する必要がある。この病気は生活習慣病のようなものであり、わが国における民生用エネルギー消費量の増大を考えれば、生活者への教育によるエコ意識の向上が最も効果的な治療法であるような気がする。新しい目標の大々的な喧伝により、影が薄くなりつつある京都COP3における二酸化炭素削減目標であるが、最終ゴールである2012年までに少し時間的余裕はあるとはいえ、目標は達成できないとみられている。さらにインパクトの大きな2050年までの削減目標は無謀の感はあるが、科学技術者は不可能を可能にするために、日夜努力をするほかにすべはない。

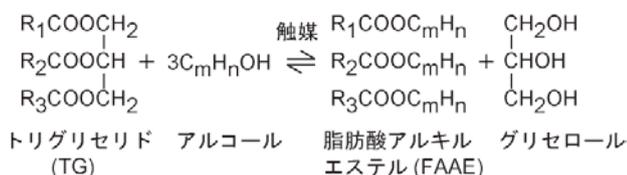
新炭素資源学COEでは、炭素資源の有効利用と地球環境保全を学構築の中心として教育が進められ、多様な分野で革新技術の探求が行われている。筆者らの研究室では、石炭ガス化複合発電とCCS技術とを組み合わせたゼロエミッション石

炭ガス化複合発電プロジェクト³⁾の基礎研究として、石炭のO₂/CO₂ガス化反応の反応機構の解明と反応速度の評価に関する研究を行っている。これは、まさに新炭素資源学COEの中核研究であり、迅速な成果が求められている。もうひとつ取り組んでいる研究テーマは高効率高速バイオディーゼル合成法の開発である。バイオ燃料の研究としては、わが国では二酸化炭素排出量の大きいガソリン車が普通車として普及していることや、発酵技術の優位性からバイオエタノールの研究開発が主流である。一方、すでに廃食用油から生産を行っているバイオディーゼルではあるが、それゆえに経産省のエネルギー革新技術の中では全く取り上げられていない。バイオ燃料の普及には食糧資源との競合という点や現状における1次エネルギーとしての寄与を考えると、エネルギー問題としては22世紀あたりを目標とした研究開発であるかもしれない。化石資源から得られる1次エネルギーの高価格化は進み、価格の急騰化なども避けられない。化石資源の枯渇が近づくのは間違いない。22世紀以降で利用できるエネルギーを想定すればバイオ燃料の比重が高くなると予想されるので、バイオディーゼル油(Biodiesel fuel, BDF)の開発という革新的ではないローテク技術を持続、発展させることは重要である。

本稿では、O₂/CO₂ガス化反応に関する研究については昨年度から開始した研究であり、研究を総括するまでの成果は出ていないので、本研究室のG-COE特別研究員Irfan博士のリサーチレポートを参照されたい。ここではBDF合成に関する最新の成果を報告する。

2. バイオディーゼルの高効率高速合成

BDFは植物起源のため生分解性があり、環境に優しい再生可能エネルギーなので代替ディーゼル油として注目されている^{1,2)}。一般的なBDF合成では油脂に含まれるトリグリセリド(TG)をアルコールと触媒存在下でエステル交換反応を行い、生成する脂肪酸アルキルエステルをBDFとして利用する。



触媒としてはアルカリ触媒と酸触媒があるが、実プロセスでは反応速度が速いという理由からアルカリ触媒が用いられている。酸触媒は遊離脂肪酸(Free fatty acid; FFA)を多く含む原料油を使用する場合に、アルカリ触媒によるエステル交換を行う前の処理としてFFAのエステル化反応に用いられる。酵素触媒法の開発が進められているが、現状では酵素が高価で、活性が不安定である。無触媒プロセスである超臨界法は高BDF収率、短い反応時間、副生するグリセロールが高純度などの利

点を持つが、高温高压操作のためエネルギー消費が大きくや装置コストが高いなどの問題がある。

石油系ディーゼル油に比べBDF生産コストは高く、生産コストの約70-80%を原料費が占める⁴⁾。EUやアメリカにおける最近のBDFの増産によって植物油の価格が高騰しており、コスト低減のために原料油を植物油から廃食用油、動物性脂肪、微生物由来油、非食用油のような低質油へとシフトしつつある。日本国内では廃食用油からのBDF合成が盛んであるが、今後、製造コストの削減、新規BDF合成プロセスの開発が必要である。

アルカリ触媒を用いたバイオディーゼル(BDF)合成では、界面での物質移動抵抗などが問題となる^{1,2)}。そこでBDF合成の高速化を行うには界面積の増大あるいは界面の消失による均相反応化が有効である。福岡女子大学ではマイクロチューブリアクターを用いることで界面積増大を、また、共溶媒としてジメチルエーテル(DME)を用いることで均相化を行い、FAMEの高効率高速合成を実現したので報告する。

2-1. マイクロリアクターを用いたBDF合成³⁻⁵⁾

マイクロリアクターによるBDF合成はT字型ジョイントとマイクロチューブを組み合わせた流路を用いて、出口におけるFAME収率、反応率を決定した。さらに、メタノールを赤色色素で着色し、実体顕微鏡を用いてチューブ内部の流動状態を詳細に観察した。図1に示すように回分反応器では反応時間600秒でヒマワリ油のエステル交換反応が終了するが、同じ条件でマイクロリアクターを用いると240秒で反応率がほぼ100%となった。これはチューブ内にスラグ流となり界面積が増大し、加えて各スラグ内に形成される内部循環流によって物質移動が促進されるからである。図2はマイクロリアクターによるBDF合成における反応率に及ぼすチューブ径およびメタノール/油モル比の影響を示す。この実験ではすべて滞留時間を28秒とした。チューブ径が小さいほど、線流速の増加による物質移動の促進により反応率は向上した。エステル交換反応時の流動状態を観察したところ、チューブの入口領域では油相とメタノール相からなるスラグ流が形成された。反応が進行すると共に

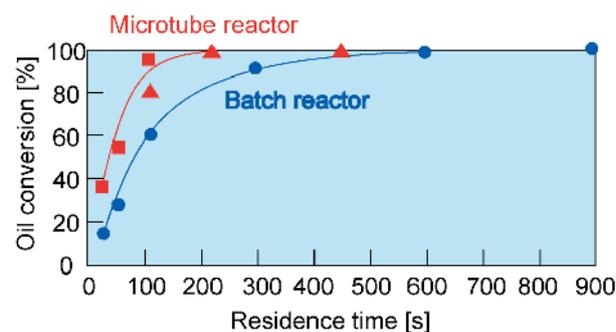


図1 マイクロリアクターによるBDF合成

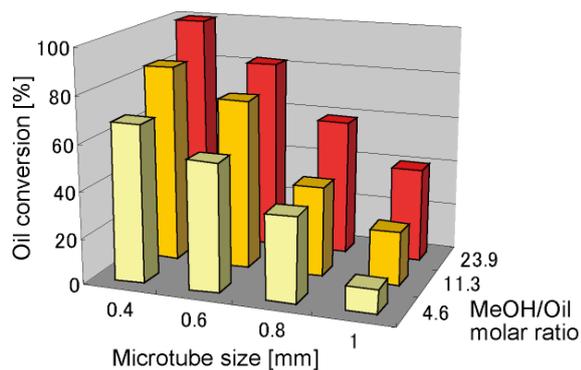


図2 マイクロリアクターによるBDF合成における反応率に及ぼすチューブ径およびメタノール/油モル比の影響

油相中にグリセロールと未反応メタノールからなる微小液滴が生成し、微小液滴がスラグ内を内部循環する様子が観察できた。反応が進むと油相中に微小液滴が分散した擬均相流が形成した。内径0.8mmのマイクロチューブを用い、60℃でメタノール/油モル比が23.9の条件では、擬均相流が形成する入口から300mm、滞留時間100秒で反応率がほぼ100%となった。これらの結果は中間生成物であるモノグリセリドやジグリセリドなどの界面活性が影響していると考えられる。同様の実験を油中に水分や遊離脂肪酸を多く含む廃食用油で行うと、油相中のグリセロールの微小液滴の生成が抑制されることがわかった。

2-2. 共溶媒を用いた均相BDF合成^{4,6-8)}

油相とメタノール相は溶けないので、2相間の物質移動抵抗は反応速度に大きく影響する。本研究では共溶媒としてジメチルエーテル(DME)を使用した。DMEは安定で環境に優しい溶媒であり、かつ常温で気体なので反応は加圧下で行う。反応後に常圧にもどすとDMEが気化するので、分離が容易でリサイクル使用が可能である。DMEを用いた種々の植物油のエステル交換反応では、室温条件でも1分以内に反応率は100%に達した。また、マイクロチューブリアクターを用い、ジメチルエーテルを共溶媒とした場合にはチューブ入口付近では均相となり界面の物質移動抵抗が消失するが、反応が進むとグリセロールが相分離して、グリセロールの赤色微小液滴が形成し、大部分の微小液滴は凝集せずに連続相内に分散したが、一部の微小液滴は合一によって次第に大きくなり、最終的にはチューブ内でスラグを形成した。

2-3. 電解法によるBDF合成⁹⁾

アルカリ触媒を使用せずにBDFを合成する方法として電解法を用いた。コーン油とメタノールを共溶媒としてテトラヒドロフランを用いて均相化し、さらに支持電解質として塩化ナトリウ

ムおよび微量の水を加えた。電極には白金を使用した。図3に示すようにカソードでは水電解による水素発生と共にOH⁻が生成する。アノード側では酸素発生と塩素発生が共に起こる。塩素発生が進むと反応溶液は塩基性となるので、トリグリセリドのエステル交換反応が進行する。メタノール自体が電解反応に寄与することでCH₃O⁻が生成することも考えられる。

BDFの電解合成において一定時間電解を行った後に電解を中止して化学反応によるBDF合成を行い、電解を継続した場合と比較した。図4に示すように水を0.1wt%含む場合には、10分で電解を停止しても、その後FAME収率は電解を継続した場合と同様に増加し、1時間後にはFAME収率が96.8%に達した。一方、5分で電解を停止した場合には、溶液の塩基性が低いので反応速度は低下するが、60分後には電解を継続した場合と同じFAME収率となった。これらの結果は電解によって生成した塩基によってエステル交換反応が進行していることを示す。また、電解反応で発生した気体の塩素濃度を測定したが、塩素を検知することはなかった。

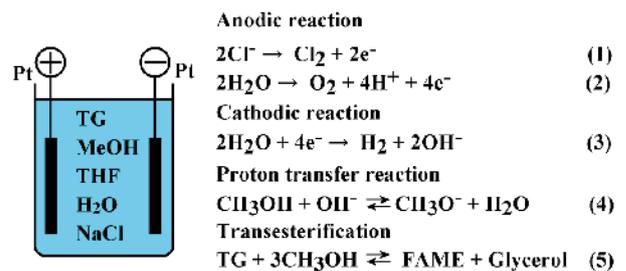


図3 電解法によるBDF合成における素反応

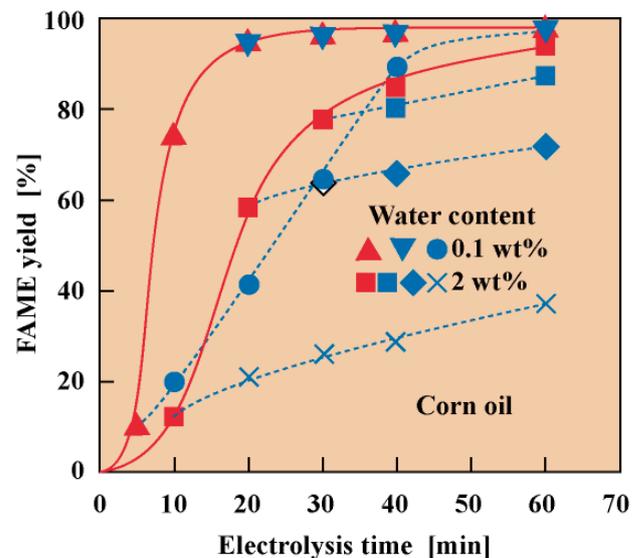


図4 電解中断後のFAME収率FAME

実線:連続電解、破線:電解後の触媒反応、電解電圧18V、メタノール/油モル比=24、THF/メタノールモル比=0.25

3. おわりに

バイオディーゼル燃料油の合成に関する研究は、ドイツを中心としたEU、中国、そして東南アジア諸国で活発に行われている。わが国では超臨界法や酵素法あるいは水素化処理を行う第2世代バイオディーゼルに関する研究が注目されているが、実際に行われている合成プロセスは触媒法である。今後、EUなどはプラントのスケールアップが進むと考えられるが、発展途上国では比較的小規模のプラント開発をする必要があり、高効率化、自動化に対応できる研究が必要になると考える。

参考文献

- 1) 官 国清ら, (2008) 化学装置10月号, pp.29.
- 2) 官 国清ら, (2009) 環境浄化技術7月号.
- 3) G. Guan et al., (2008) Chem. Eng. Trans., 14, pp.237.
- 4) G. Guan et al., (2009) Chem. Eng. J., 146, pp.302.
- 5) G. Guan et al., (2009) Ind. Eng. Chem. Res., 48, pp.1357.
- 6) G. Guan et al., (2007) Chem. Lett., 36, pp.1408.
- 7) G. Guan et al., (2009) Fuel, 88, pp.81.
- 8) G. Guan et al., (2009) Fuel Proc. Technol., 90, pp.520.
- 9) G. Guan et al., (2009) Chem. Eng. J., 153, pp.159.

Research Report

還流条件下 CaO 触媒によるヒマワリ油からのバイオディーゼル製造

Biodiesel production from sunflower using CaO catalyst under reflux conditions

福岡女子大学 孫 誠模

Fukuoka Women's University SungMo Son

Transesterification of sunflower oil (SFO) with methanol was performed using CaO catalyst at 80-120°C under reflux conditions. The effects of the reaction temperature, the catalyst concentration and the molar ratio of methanol to oil on fatty acid methyl ester (FAME) yields were investigated. The CaO catalyst showed good catalytic activity under reflux conditions. In addition, the fuel properties of the BDF produced at 120°C with 5 wt% CaO catalyst satisfied the values required in the EU standard for biodiesel fuel (EN-14214).

Introduction

BDF is catalytically synthesized through the transesterification of triglyceride in vegetable oils and animal fats with excessive methanol, and is used as an alternative petroleum diesel fuel because of its similar combustion properties¹⁻³. BDF is environmentally attractive because a reduction in emissions of greenhouse gases, SOx and aromatics can be achieved when it is used in place of petroleum diesel fuel.

BDF is produced using a homogeneous catalyst such as KOH, NaOH, HCl and H₂SO₄ under the mild conditions⁴⁻⁷. Homogeneous catalysts caused problems such as equipment corrosion and the need for wastewater treatment after removing the dissolved catalyst from BDF with a large amount of water⁴. However, heterogeneous solid catalysts can solve these problems due to the easy separation of the catalyst from the FAME and to the reusable properties of the catalyst^{4, 8, 9, 10}.

In this study, transesterification of SFO with methanol using CaO catalyst in a reactor with a condenser was investigated at a temperature higher than the boiling point of methanol. The fuel properties and quality of the produced BDF were examined.

BDF Production Process

Transesterification of oil with methanol was performed in a 100 mL flask equipped with a magnetic stirrer, a thermometer and a reflux condenser. The methanol/oil molar ratio was changed within the range of 6:1 to 18:1. The weight concentration of CaO catalyst based on the oil was varied from 1-10 wt%. The flask was immersed in an oil bath. The reaction temperature was varied from 60-120 °C. The reaction product was centrifuged at 6000 rpm for 20 min. The upper ester layer was rinsed with deionized water and the mixture was centrifuged again. These procedures were repeated several times until the pH value in the aqueous phase reached 7.0. Then 0.1 ml of the rinsed sample was diluted by 3 ml of hexane for analysis. The concentration of unreacted oil that remained in the BDF was analyzed using a high performance liquid chromatograph (HPLC, Tosoh Corp., Japan) equipped with a silica-gel column (Shimpack CLC-SIL, Shimadzu Corp., Japan) and a refractive index detector. The standard

tests (JIS K 2390) of fuel properties of the BDF including flash point, pour point, metal content, iodine value, and impurity concentrations, were carried out by Shimadzu Techno-Research Inc.

BDF production from SFO

The effect of molar ratio of methanol to oil on FAME yield for transesterification of SFO is shown in Fig. 1. The molar ratio in the mixture of oil and methanol loaded in the flask before heating was adopted in Fig. 1. FAME yield increased as the molar ratio of methanol to oil increased and reached a maximum value. A decrease in FAME yields at higher levels of methanol content was caused by the dilution effect of catalyst and reactants⁸. A molar ratio of methanol to oil higher than the stoichiometric ratio has generally been adopted for BDF production, to obtain a high FAME yield. The optimum molar ratio of methanol to oil for the transesterification of SFO with KOH catalyst at 25 °C was in the range of 6:1 to 8:1 (11). In the case of CaO catalyst, Kouze *et al.*¹² adopted a 12:1 molar ratio of methanol to oil for the transesterification of soybean oil and waste cooking oil with refluxed methanol. Liu *et al.*¹³ reported that the optimum molar ratio for the transesterification of soybean oil at 65 °C was 12:1. As

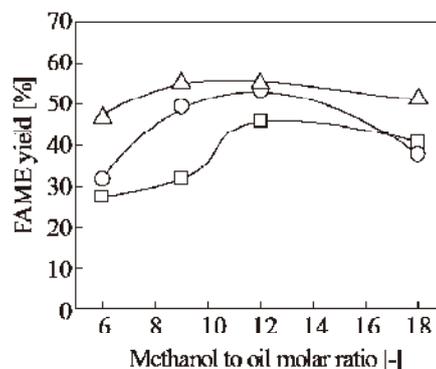


Fig. 1. Effect of the molar ratio of methanol to oil on the FAME yield for transesterification of SFO: Reaction temperature, □, 80 °C; ○, 100 °C; △, 120 °C; 5 wt% CaO catalyst; Reaction time = 30 min.

shown in Fig. 1, the optimum molar ratio at the reaction temperatures of 80 and 100 °C was 12:1, and shifted to 9:1 at 120 °C.

The effects of reaction time and temperature on the FAME yield for transesterification of SFO are shown in Fig. 2. As the reaction time progressed, the FAME yield showed S-shape curves, which, according to Kouzu *et al.*¹²⁾ could be explained that by a variation of the reaction order as transesterification progressed. Transesterification obviously occurred at the boundary between oil and methanol in the early stage, where the reaction rate might be zeroth-order kinetics with respect to oil concentration. The reaction rate was then changed from the zeroth to first order kinetics, due to good miscibility in the reaction mixture. Guan *et al.*⁷⁾ observed the flow behavior in a microtube reactor during the transesterification of SFO and reported that a quasi-homogeneous flow of dispersed fine droplets of glycerol and methanol in the continuous FAME/oil phase was formed above the oil conversion of 70%. As shown in Fig. 3, FAME yields reached more than 92% after 90 min of reaction time.

Fig. 3 shows the effect of reaction temperature on FAME yield for the transesterification of SFO.

Transesterification of oil with methanol in the presence of heterogeneous catalysts is a three-phase reaction system. Accordingly, the reaction rate might be reduced due to mass transfer resistance on the boundary between the oil and methanol phases. FAME yield increased as reaction temperature increased, due to the enhancement of miscibility at high temperatures. Liu *et al.*⁸⁾ indicated that methanol was vaporized at high temperature and formed a large number of bubbles which inhibited the reaction on the three phase interface. However, the evolution of bubbles enhanced the turbulence in the reactor and reduced mass transfer resistance in this study.

Fig. 4 reveals that the FAME yield increased as the concentration of CaO catalyst increased, due to the increase in the total number of available catalytic active sites for the reaction^{13, 14)}. The FAME yield was also affected by mass transfer between the reactant and

catalyst^{8, 13, 14)}. Accordingly, high catalyst concentration caused the reactant mixture to be more viscous, which caused a decrease in the reaction rate due to mass transfer resistance^{15, 16)}.

Fuel properties of the produced BDF

BDF samples for the analysis of fuel properties were produced from the transesterification of SFO with 5 wt% CaO at 60 and 120 °C for 2hr and washed with water several times. The BDF properties obtained using CaO catalyst were compared with that obtained those using 3 wt% KOH catalyst. Table 1 summarizes the fuel properties of the produced BDF.

The pour point is the lowest temperature at which frozen oil can flow, and is often used to specify the cold temperature usability of fuel oil^{17, 18)}. The pour points evaluated by JIS K2269 were -7.5 and -2.5 °C for BDF samples produced with CaO catalyst at 60 and 120 °C, respectively. The flash point is the lowest temperature at which liquid oil can form an ignitable mixture in air. All the flash points evaluated by JIS K2265 were higher than the values described as the minimum requirements for BDF in the European standard (EN-14214).

The amounts of alkali metal and alkali earth metal were evaluated using the EN14108 and EN14538 standards, respectively. The amount of alkali earth metal in unwashed BDF was as much as 1.3 wt%, perhaps Ca compounds such as calcium methoxide and calcium diglyceroxide were partially dissolved in the FAME at high temperatures. After washing the FAME phase with water, the amount of alkali earth metal in the FAME produced with CaO catalyst at 120°C was lower than the minimum value (5 ppm) stipulated by the EN-14214 standard.

The results of iodine values evaluated by JIS K0070 were close to the maximum value (120 gI/100g) stipulated by the EN-14214 standard. The iodine value is related to the number of double bonds of fatty acids, and mainly depends on the origin of the vegetable oil.

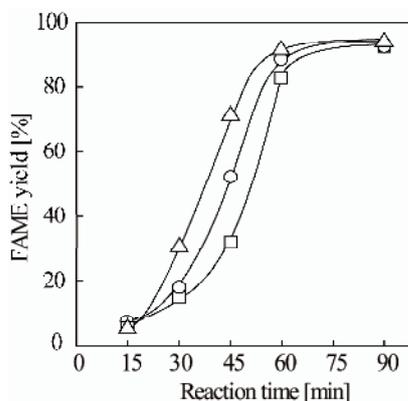


Fig. 2. Effects of reaction time on FAME yield for transesterification of SFO: □, 80 °C; ○, 100 °C; △, 120 °C; 3 wt% CaO; Molar ratio of methanol to oil = 6:1.

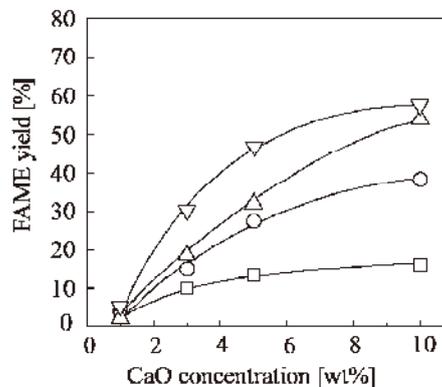


Fig. 3. Effects of reaction temperature on FAME yield: □, 3 wt% CaO; ○, 5 wt% CaO; △, 10 wt% CaO; Molar ratio of methanol to oil = 6:1; Reaction time = 30 min.

Monoglyceride, diglyceride, and glycerol were formed during the transesterification of triglyceride, and these compounds should be removed from BDF. The total glycerin results, which include the amounts of mono-, di- and triglyceride and glycerol, were lower than the minimum requirements for BDF in the European standard (EN-14214). In particular, the amounts of intermediates (mono- and triglyceride) of BDF obtained using CaO catalyst were lower than those obtained using KOH catalyst. Thus, the quality of BDF produced using CaO catalyst at 120 °C was acceptable, judging from the quality required in the European standard (EN-14214).

In summary, high temperature BDF production using CaO catalyst under reflux conditions was proposed. The FAME yield for transesterification of SFO indicated a maximum value in the molar ratio range from 6:1 to 18:1. The FAME yield of SFO reached more than 92 % at a molar ratio of 6:1 and a reaction temperature of 80 °C for 120 min with 3 wt% CaO catalyst. Thus, CaO catalyst showed good catalytic activity under reflux conditions. In addition, the fuel properties of the BDF produced at 120 °C with 5 wt% CaO catalyst satisfied the values

required in the EU standard for biodiesel fuel (EN-14214). The results obtained in this study are suitable for commercialization.

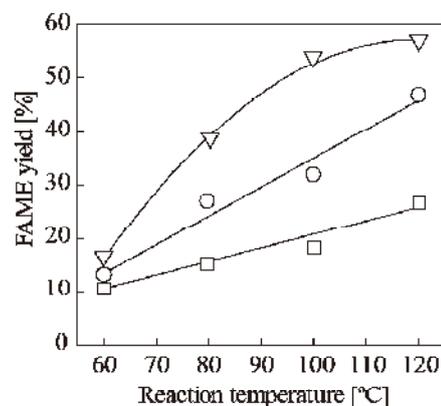


Fig. 4. Effects of catalyst concentration on FAME yield: Reaction temperature □, 60 °C; ○, 80 °C; △, 100 °C; ▽, 120 °C; Molar ratio of methanol to oil = 6:1; Reaction time = 30 min.

Table 1. Fuel specifications of BDF from sunflower oil

BDF sample	Catalyst	3wt% KOH	5wt% CaO	5wt% CaO	EU guide line
	Reaction temp.	60°C	60°C	120°C	
Pour point (°C)		-7.5	-7.5	-2.5	-
Flash point (°C)		188.5	178.5	182.5	≥120
Alkali metal Na (ppm)		<2	-	-	≤5
Alkali metal K (ppm)		<2	-	-	≤5
Alkali earth metal Ca (ppm)		-	<14 (4600) ^a	<2 (13000) ^a	≤5
Alkali earth metal Mg (ppm)		-	<2 (<2) ^a	<2 (<2) ^a	≤5
Iodine value (gI/100g)		119	123	123	≤120
Monoglyceride (wt%)		0.53	0.12	0.26	≤0.80
Diglyceride (wt%)		0.07	0.04	0.04	≤0.20
Triglyceride (wt%)		<0.05	<0.05	<0.05	≤0.20
Free glycerin (wt%)		<0.005	<0.005	<0.005	≤0.20
Total glycerin (wt%)		0.15	0.04	0.07	≤0.25

a : unwashed BDF

Reference

- M.S. Graboske, R.I. McDormick, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**, 125 (1998).
- U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M. Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.*, **9**, 199 (1998).
- F. Ma, M.A. Hanna, *Bioresour. Technol.*, **70**, 1(1999).
- G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil, *Bioresour. Technol.*, **92**, 297 (2004).
- L.C. Meher, D.V. Sagar, S.N. Naik, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **10**, 248 (2006).
- G. Guan, N. Sakurai, K. Kusakabe, *Chem. Eng. J.*, **146**, 302 (2009).
- G. Guan, K. Kusakabe, K. Moriyama, N. Sakurai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 357 (2009).
- X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, X. Piao, *Fuel*, **87**, 216 (2008).
- H.K. Kim, B.S. Kang, M.J. Kim, Y.M. Park, D.K. Kim, *Catal. Today*, **93**, 315 (2004).
- M.P. Dorado, E. Ballesteros, F.J. Lopez, M. Mittelbach, *Energy Fuels*, **18**, 77 (2004).
- H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, *J. Biosci. Bioeng.*, **92**, 405 (2001).
- M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka, *Fuel*, **87**, 2789 (2008).
- X. Liu, X. Piao, Y. Wang, S. Zhu, H. He, *Fuel*, **87**, 1076 (2008).
- X. Liu, X. Piao, Y. Wang, S. Zhu, *Energy Fuels*, **22**, 1313 (2008).
- S. Yan, H. Lu, B. Liang, *Energy Fuels*, **22**, 646 (2008).
- W. Xie Z. Yang, *Catal. Lett.*, **117**, 159 (2007).
- J. van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements, G. Knothe (Eds). *National Renewable Energy Laboratory, Colorado*, 37 (2004).
- J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, A. Rodriguez-Reinares, *Fuel Process. Technol.*, **88**, 513 (2007).

熱重量分析による $N_2/O_2/CO_2$ 混合気中の微粉炭熱分解・ガス化

Pulverized coal pyrolysis & gasification in $N_2/O_2/CO_2$ mixtures
by thermo-gravimetric analysis

福岡女子大学 Muhammad Faisal Irfan
Fukuoka Women's University Muhammad Faisal Irfan

The combustion characteristics of Datong coal in the different $N_2/O_2/CO_2$ environments have been extensively studied by using thermo-gravimetric technique. The effects of combustion environment, oxygen and CO_2 concentrations and different heating rates were considered. Moreover, different models have also been applied and the values of Arrhenius activation energy (E) and pre-exponential factor (A) have also been estimated from the TGA data obtained at different heating rates.

Introduction

Concerns over the role of greenhouse gases in forcing global warming have led to international agreements that have set targets for controlling carbon dioxide emissions. Achieving these goals will require emissions trading, increasing energy efficiency, fuel substitution, and changes in combustion practice. Coal is an abundant, low cost fuel but with a high ratio of carbon to hydrogen, making control of CO_2 , a major concern for the future use of coal. As stationary sources emitting large amounts of CO_2 , pulverized coal fired power stations could be the best candidates to install CO_2 capture system. In lieu of our growing energy demands, carbon sequestration provides an alternative to sharply reducing coal use. Carbon sequestration can be defined as the capture and secured storage of the carbon that is emitted as a result of human activities as well as the carbon that is already present in the atmosphere. However, it is necessary that the concentration of CO_2 in the gas or liquid stream be more than 90% before it can be injected into the oceans or deep underground geological formations.

The carbon- CO_2 reaction is of great importance in coal gasifiers and in numerous industrial operations hence this gasification process has been examined extensively by many investigators¹⁻⁹. Turkdogan and Vinters¹⁰ reported the effect of CO_2 concentration on the carbon- CO_2 reaction rate. The reaction rate of the C- CO_2 reaction with respect to CO_2 concentration is approximately first order at low pressures (pressures much below atmospheric) but approaches zeroth order at high pressures (pressures above 15 atm)¹¹. The carbon- O_2 is also important in overall gasification scheme because the reaction is rapid even with chars, exothermic and not limited by equilibrium. Thus some char is reacted with O_2 to produce the heat and temperature required to drive the carbon reaction¹². Moreover, prior to or concurrent with the other reactions in a gasifier, pyrolysis of coal takes place. As the behavior of pyrolysis is not yet properly established but however, it is known that the rate of pyrolysis and the amount and composition of volatile products from a given sample of coal or char depends upon several factors such as heating rate, final decomposition temperature attained, vapor residence time, the environment under which the

pyrolysis takes place, pressure coal particle size and coal type^{13, 14}. The char- CO_2 reaction, after the pyrolysis reaction is completed, takes place on the char surface and is essentially a carbon- CO_2 reaction. As the later starting only after the former stage is essentially completed and as the pyrolysis process is completed at high temperature so it is better to gasify the coal at oxy-fuel combustion conditions by which the internal surface area increases markedly¹⁵.

Oxy-fuel combustion technology could be successfully used to retrofit existing coal fired power plants or alternatively be used to design and build new coal fired power plants with almost zero emissions¹⁶. In a recent review, oxy-fuel combustion technology for coal fired power generation has been described in detail and demonstrated to be a cost effective method of CO_2 capture¹⁷. However differences in thermal properties of N_2 and CO_2 make oxy-fuel combustion quite different from conventional air combustion. Buhre¹⁷ also reported that the presence of CO_2 in high concentrations during oxy-fuel combustion affects the heat transfer, flame ignition, coal burn out, emissions, and ash properties. Comparison of the reactivity of coal/char in air and oxy-fuel combustion environments under various O_2/N_2 and O_2/CO_2 conditions have been studied and number of factors have been identified to cause the difference^{18, 19}. This difference in reactivity are due to the differences in properties of bulk gases, the lower rate of diffusion of oxygen through CO_2 and the higher specific heat capacity of the CO_2 and may be the coal type (rank) also play a significant role in the reactivity and hence burnout²⁰.

The aim of the present study is to see the effects of different combustion environments of bulk gases, oxygen and CO_2 concentrations, pyrolysis conditions and different heating rates on coal gasification reaction. Most importantly the simultaneous processes of pyrolysis and gasification reactions have been studied on coal. Different models have been applied and from them different activation energies values have been calculated at different heating rates for different weight fractions of the coal.

2. Experimental

2.1 Material and its characterization

A coal imported from China, Datong coal, was selected for the thermo-gravimetric analysis experiments. The raw coal was first crushed and pulverized firstly using the mortar & pestle in the laboratory and then sieved using screen vibrator. The proximate and ultimate analyses of coal sample are summarized in Table 1.

Table 2 shows the physical properties of the resulting coal.

Table 1: The proximate and ultimate analyses of Datong coal sample

Coal Analysis			
Proximate analysis (dry %)		Ultimate analysis (dry %)	
Moisture	3.89	C	73.92
VM	27.28	H	3.82
F C	61.54	O	10.24
Ash	11.18	N	0.27
		Total S	0.61
		Comb. S	0.57
		Uncomb. S	0.04
		Cl	90 (mg/kg)
		F	150(mg/kg)
		Na	470 (mg/kg)
		K	1600 (mg/kg)
		Hg	0.07 (mg/kg)
		Se	0.0001
		Cd	1 (mg/kg)
		As	0.0002
		B	0.0011

Table 2: The physical properties of the Datong coal sample

Property	Datong Coal
BET surface area (m ² /g)	5
Pore volume (cm ³ /g)	0.016
Average pore diameter (nm)	13.2
Particle size (μm)	100 – 300
Specific density (-)	1.47
Heat capacity (J/Kg K)	1170
Melting point (°C)	1490
Softening point (°C)	1290
Calorific value (kJ/Kg)	28.780

2.2 TGA measurement and analysis

Pyrolysis and CO₂ gasification experiments were carried out in a TGA apparatus connected with the computer having thermo plus 2 software for analyzing the coal sample. The procedure can be summarized as follows: about 10 mg of the sample having a particle size range of 100 – 300 μm in diameter was placed in a quartz pan. The sample was packed loosely and placed the pan over the TG holder of which one end was suspended and another was attached to the microbalance. The temperature of the sample was measured by a thermocouple placed at the beneath of the holder. The coal sample was heated at a heating rate of 10 K/min from room temperature to 1273 K in the mixture of O₂/N₂ or O₂/CO₂ with various oxygen concentrations from 2% to 100% for combustion tests and different pyrolysis tests using N₂ or CO₂. Pyrolysis and gasification processes were also taken place simultaneously. Initially, the system was purged with high purity nitrogen at heating rate of 10 K/min and then the flow of N₂ was switched to different mixtures of O₂/CO₂ at the same heating rate of 10 K/min. In order to verify the influence of heating rate, the non-isothermal tests runs proceeded at different heating rates of 10, 15, 20 and 50 K/min. For all the experiments, the gas flow rate was kept at 50 cc/min. The weight change of the sample, time and temperature were recorded simultaneously for all the experiments.

3. Results and Discussion

3.1 Coal combustion in different environments

This Fig. 1 shows the comparison of coal pyrolysis experiments in different gas environments with the variation of gas temperatures by thermo gravimetric analysis technique. In case of pure streams of CO₂ and N₂ environments, the mass loss rate of coal pyrolysis in the presence of N₂ was lower than that in pure CO₂ environment at both high and low temperature regions but

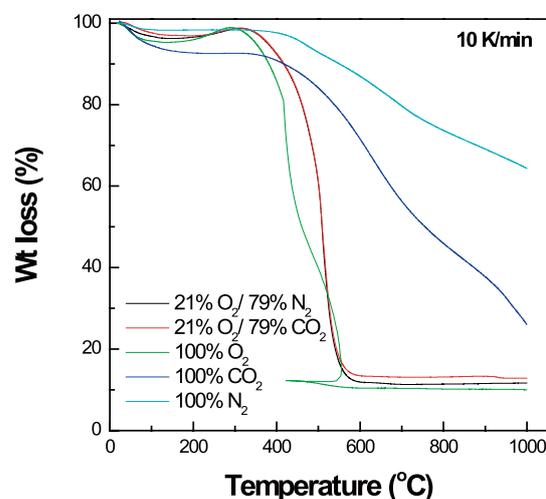


Fig. 1. TG curves of Datong coal combustion in environment of bulk gases at heating rate of 10 K/min.

Table 3. Data of ignition points of Datong coal in different environments

Comp.	100% O ₂	20% CO ₂ /80% O ₂	50% CO ₂ / 50% O ₂	70% CO ₂ /30% O ₂	79% CO ₂ /21% O ₂	79% N ₂ / 21% O ₂
IT (°C)	417	421	434	472	479	488

this difference is marginal at high temperature. This may be understood by the stages of coal pyrolysis process. In case of 100% N₂ environment, the coal pyrolysis process has two stages: release of moisture content and devolatilization but the process of coal pyrolysis in high 100% CO₂ environment can be divided into three stages: moisture release, devolatilization and char gasification by CO₂ in high temperature zone¹⁸. Also, this difference may be explained due to the density difference and transport properties of these gases which are quite different (the mass of the CO₂ molecule is different from that of N₂). Moreover, the formation of char particles is larger and its surface area is also higher than that of the N₂ char particles as observed by Rathnam¹⁹) hence the weight loss observed in CO₂ environment is higher than the N₂. In case of high concentration of O₂ all the coal was fully combusted immediately and sharply lost its weight and reached to the ignition point immediately which is around 417 °C as shown in Table 3 and also indicated as a horizontal peak in the Fig. 1.

Different mixtures of these gases were also investigated as shown in Fig. 1 and it can be clearly seen that the difference among them is very meager i.e. almost same except at high temperature zone where there some difference is found.

It is seen in Fig. 1 that at high temperature region the weight loss in O₂/CO₂ environment is little bit less than O₂/N₂ environment that may be due to the thermo-physical difference of combustion mixtures and due to the lower rate of diffusion of oxygen through CO₂¹⁹) but this difference is so small that can be ignored. This meager difference can be explained by this way that, the presence of the same concentration of O₂ in the gas mixture dominates the combustion process over the pyrolysis process and hence the individual effect of CO₂ and N₂ gases in the mixtures becomes insignificant and as a result TGA profiles show the same curves. On the other hands, Li¹⁸) claimed that, in O₂/CO₂ mixture, the loss rate of coal sample is little smaller than that in O₂/N₂ condition and the burning time is little bit longer hence the replacing of N₂ only by CO₂ is unfavorable to the burning and burn-off of the coal char. But this paper deals with the reaction of coal with CO₂ in order to overcome the environment issues as the increase of CO₂ concentration causes a global warming. However, this combustion performance in the presence of CO₂ can be improved by increasing oxygen concentration in the gas mixture as described in the next section.

3.2 Effect of different O₂/ CO₂ mixtures

During non-isothermal heating process, the normalized TG curves in different combustion environments are

shown in Fig. 2. It can be seen that the rate of mass loss increases with the increase of oxygen concentration in O₂/CO₂ mixture. When the concentration of oxygen is so high then the TG profiles decreased sharply and reached to the ignition point immediately. The details of ignition points with the use of different oxygen compositions are shown in Table 3.

As mentioned in above section that the coal reactivity in O₂/CO₂ environment is little smaller than that in O₂/N₂ environment at the same oxygen concentration, but coal reactivity increases with the increase of oxygen concentration and that is found to be proportional to the O₂ concentration in O₂/CO₂ environment¹⁸). In fact, under oxygen enriched char combustion conditions, CO oxidation in the boundary layers of char particles and the gasification of the char by CO₂ becomes significant and that pulverized coal char particles burn under increasing kinetic control in elevated oxygen environments, despite the higher burning rates²¹). It is also seen in the combustion profiles that each profile shows a peak which appears at about 350 °C i.e. before ignition temperature for all the TGA profiles. In fact, TGA profiles must show the decreasing trend of loss of volatile matters but instead of decreasing, it indicating the increase of coal mass. This increase in coal mass may be due to the reaction of oxygen with the functional groups present in the coal sample. In order to support this point, it is clearly seen from the Fig. 1 that when there is no oxygen in the gas stream then there is no peak which can cause the increase of mass. So it can be claimed that this increase in mass is due to the reaction of oxygen with the functional group present in

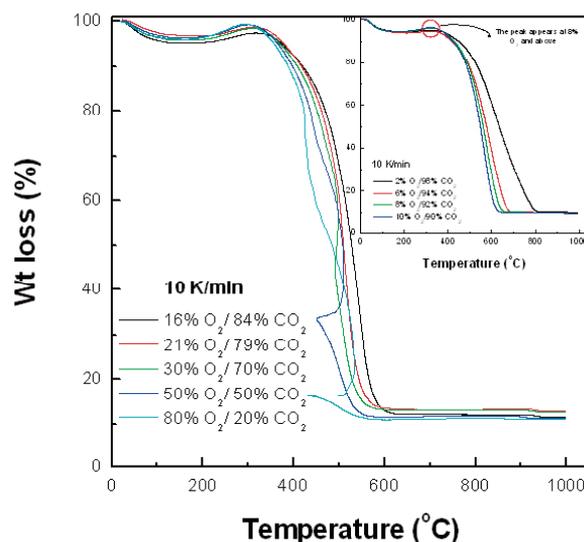


Fig. 2. TG curves of Datong coal combustion in a mixture of different gases at heating rate of 10 K/min.

the coal sample. This Fig. 2 also contains one small Fig which is required to find out the optimum value of O₂ i.e. how much oxygen is stoichiometrically needed to react with the present functional groups in the coal sample. It is clearly indicated in the small Fig. that with the use of 2% & 6% O₂, there is absolutely no peak appears but with the increase of oxygen concentration from 6 to 8% O₂, then the peak starts to appear so this shows that 8% O₂ appears to be optimum value. However, the use of lesser amount of O₂ shifted the TGA curves to the higher temperature zone and as a result the burning rate of coal is decreased and the burnout time is also delayed.

3.3 Effect of different pyrolysis temperatures

The figures 3, 4 and 5 show the influence of different pyrolysis temperatures on coal sample in both isothermal and non-isothermal conditions. The Fig. 3 showed different TGA profiles with the effect of different pyrolysis temperatures on coal sample. In this experiment, the coal was first pyrolysed at different temperatures started from 300 to 825 °C and then gasified with 21% O₂/ 79% CO₂ gas mixture. The mass loss rate profiles after 500 to 825 °C when gasified dropped down sharply as they were already reached at or beyond the ignition points as mentioned in the Table 3. But in case of 300 and 400 °C, when gasified, the mass rate loss decreased slightly up to the ignition temperature and then dropped down sharply to complete the combustion reaction. As the ignition point lies between 400 and 500 °C, so as a result, the prior use of gasify medium is useless. So there is need to perform pyrolysis from room temperature to 400 or 500 °C, either at isothermal or non-isothermal conditions.

Fig. 4 (a,b) showed the pyrolysis process at 400 and 500 °C at non-isothermal condition with heating rate of 10 K/min with different compositions of oxygen and carbon dioxide. It can be seen from Fig. 4(a) that TGA curves slightly moved ahead up to the ignition point and completed the gasification reaction smoothly except at

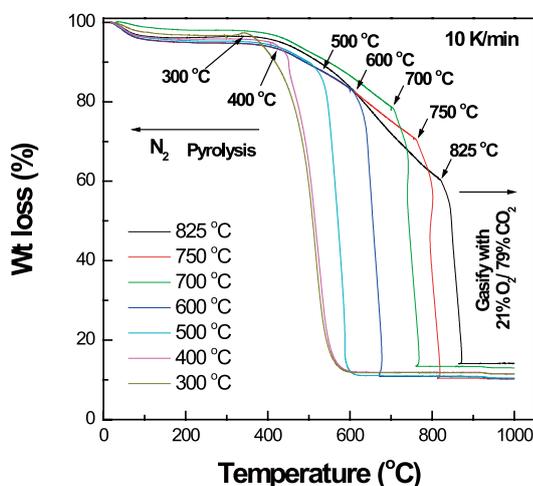


Fig. 3: Influence of different pyrolysis temperatures on coal in non-isothermal conditions at heating rate of 10 K/min.

the high composition of oxygen and carbon dioxide (i.e. 50%).

At high ratio of O₂/CO₂, the TGA curve first moved ahead slightly as rest of the TGA curves but at a sudden lost its weight and immediately reached to its ignition point due to the excess amount of oxygen and then smoothly decreased and completed the gasification reaction. On the other hand, in Fig. 4(b), it can be seen that all the TGA curves were dropped immediately as these were already beyond the ignition point but at high concentration of oxygen 30% and 50% the curves were moved back and reached up to their respective ignition points and finally completed the gasification reaction. On comparing with Fig. 4(a) and Fig. 4(b), it can be claimed that weight loss in both the figures is almost same or may be weight loss is very slightly less in former Fig than the later one but at relatively low temperature. This claim can be explained

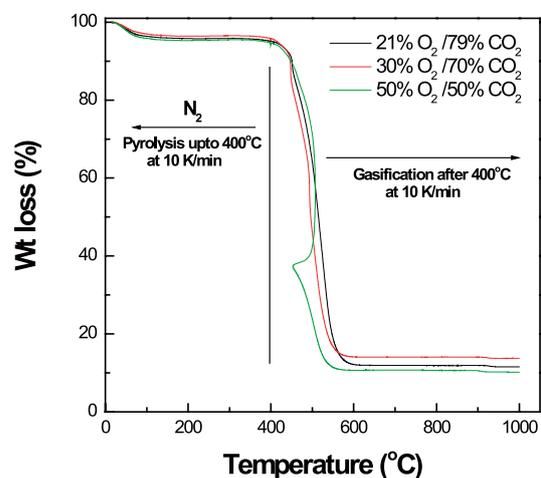


Fig. 4(a): Effect of different pyrolysis temperatures on coal in non-isothermal conditions at a heating rate of 10 K/min.

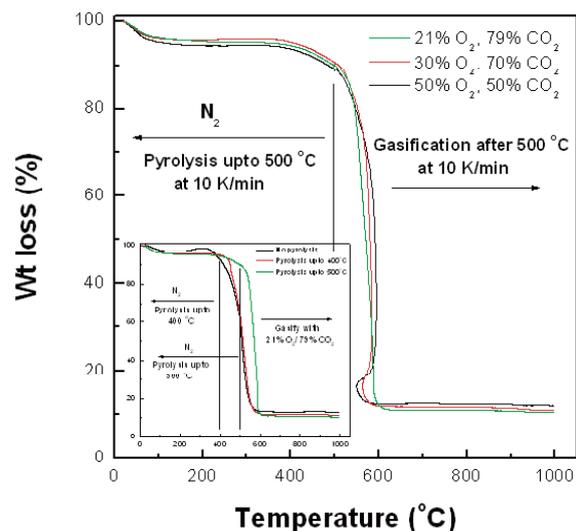


Fig. 4(b): Effect of different pyrolysis temperatures on coal in non-isothermal conditions at heating rate of 10 K/min.

from Fig. 4(c) which is located within the Fig. 4(b). Fig. 4(c) showed the comparison of coal sample with the char sample at different pyrolysis temperatures. The weight loss of coal sample under non pyrolysed condition and the sample pyrolysed at 400 °C were almost same but comparatively at less temperature than the coal sample pyrolysed at 500 °C. There are number of advantages of this prior process of pyrolysis than to the gasification process:

- 1) Simultaneous production of fresh char in one continuous process by removing the moisture content and volatile matters
- 2) Avoiding the excess use of gasifying medium
- 3) No increase of coal sample mass as there is no reaction between oxygen and the present functional group. However, it doesn't affect significantly on

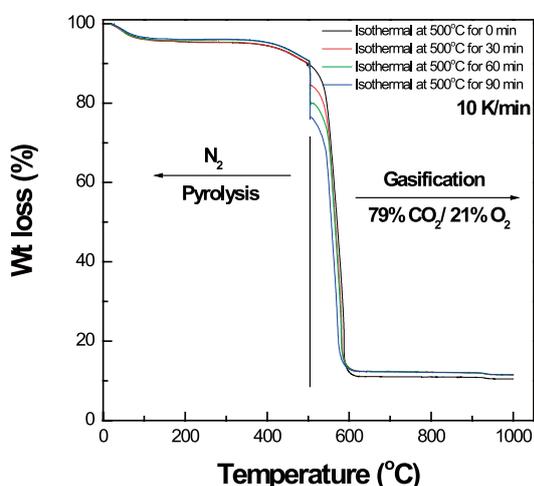


Fig. 5(b): Influence of different pyrolysis temperatures on coal sample at a heating rate of 10 K/min with the variation of different isothermal time.

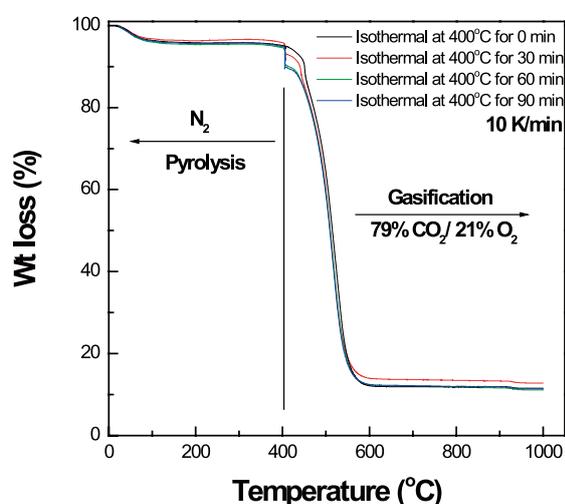


Fig. 5(a): Influence of different pyrolysis temperatures on coal sample at a heating rate of 10 K/min with the variation of different isothermal time.

the combustion reaction mechanism.

Fig. 5 (a,b) shows the influence of pyrolysis process with the extension of heating rate at isothermal condition for particular period of times.

In this coal sample was first pyrolysed up to 400 °C at a heating rate of 10 K/min and then keep the sample at 400 °C for different times from 0 to 90 min and then the coal sample was gasified with the mixture of 79% CO₂/ 21% O₂ at a heating rate of 10 K/min. These experiments were performed just to remove more volatile matters from the coal samples but these experiments having constant heating rate at isothermal conditions were found to be not attractive because of excessive time and may be due to need of multiple experiments. It is seen in Fig. that the weight loss is almost same as that of Fig. 4(a) except the length of experiments performed. So these experiments seem not to be fruitful because of the passage of excessive time.

3.4 Effect of heating rate on combustion characteristic of coal

Coal combustion experiments were also carried out at four different heating rates (10, 15, 20 and 50 K/min) from room temperature to the final temperature i.e. 1000 °C and their combustion profiles were presented in Fig. 6.

It is shown in figure that with the increase of heating rate, TGA curves shift to higher temperature zone. As the heating rate increases from 10 to 20 and finally to 50 K/min, the weight loss rates at respective heating rates were also decreased. In case of 10 to 20 K/min heating rates, the weight loss rates were almost same but on the other hand at 50 K/min the weight loss rate was comparatively less. It may also indicate that the increase in heating rate only shortens the time approaching the final temperature but little influence on its combustion mechanism. On these

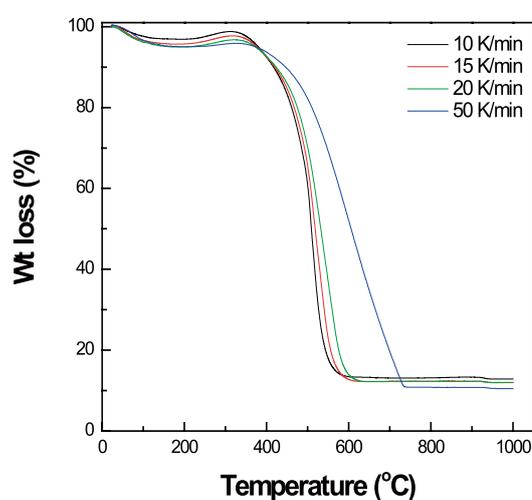


Fig. 6: Effect of heating rates on coal combustion profiles

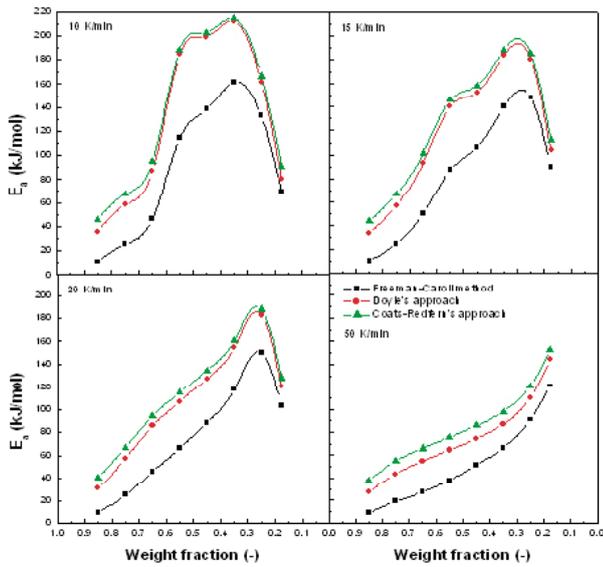


Fig. 7: Activation energy values calculated by different methods with in temperature range of 400 to 600 °C.

heating rates, values of activation energies at different weight fractions were also found by different correlations at non-isothermal analysis condition as shown in Fig. 7.

In case of non-isothermal analysis, the temperature changes at a constant positive rate. Brown²²⁾ developed a rate equation of weight loss in the differential form.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A(1-\alpha)}{\beta} \exp(-E/RT) \quad (a)$$

Integrate this equation using initial conditions $\alpha = 0, T = T_0$,

$$\ln(1-\alpha) = -\frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT)$$

As the ignition point lies after 400 °C hence the limits of the integral are conventionally changed to

$$\int_0^T \exp(-E/RT),$$

hence the function $p(x)$ may be introduced such that:

$$p(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx$$

where $x = E/RT$, hence eq (a) becomes

$$\ln(1-\alpha) = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (b)$$

where $\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f}$

m_o is the initial mass of coal, m_t is the mass of coal at a time t and m_f is the final mass of coal after the reaction and β is the heating rate.

The problem with this equation is that this equation is not analytically solvable. The function $p(x)$ however can be expressed by some approximate equation. There are many approximations have been derived but in this paper two simple approaches have been used: Doyle's²³⁾ and Coats-Redfern's²⁴⁾ approximations. These are selected for their simplicity and resulting ease of manipulation of eq (b) into linear forms.

Doyle's approximation of $p(x)$ is derived by observing

a linear relationship between $\ln p(x)$ and x :

$$p(x) = \exp(-5.33-x)$$

Hence eq (b) comes out to be

$$\ln[\ln(1-\alpha)] = \ln\left(\frac{-AE}{\beta R}\right) - 5.33 - 1.052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (A)$$

Hence for a given heating rate, E and A values can be estimated by plotting the $\ln[\ln(1-\alpha)]$ versus $1/T$. In case of Coats-Redfern approach only the first term of an asymptotic expansion of $p(x)$ is retained:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} [1 - (2!/x) + (3!/x^2) - (4!/x^3) + \dots + (-1)^n ((n+1)!/x^n) + \dots]$$

So $p(x)$ comes out to be $p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2}$

Hence the equation may be incorporated into a linear equation as

$$\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (B)$$

The values of A and E may be estimated from the intercept and slope respectively of a plot of $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ versus $1/T$. Further, the E and A values may also be calculated from very well known correlation i.e. Freeman-Carroll method²⁵⁾.

$$\Delta \log \frac{d\alpha}{dt} = n \Delta \log(1-\alpha) - \frac{E}{2.303R} \Delta \left(\frac{1}{T}\right) \quad (C)$$

The plot of $\log \frac{d\alpha}{dt}$ vs $\frac{1}{T}$,

gives the value of E and A from the curve.

It is also seen in Fig. 6 that activation energies appear to decrease with increasing heating rates²⁶⁾. There is a difference of about (40 kJ/mol) in the values of E from using 10 and 50 K/min heating rates. As observed in Fig. 6, at 600 °C, more than 80 % of the material was reacted at a heating rate of 10 K/min whereas around 50% of the original material was reacted at a heating rate of 50 K/min. At different heating rates, different methods such as Freeman-Carroll method, Doyle's and Coats-Redfern's approaches were used for the determination of activation energies. These values were found to be at different weight fractions starting from 90% of the original coal material to the 15% of the retained coal material within the temperature range of about 400 to 600 °C. This range of temperatures and weight fractions have only been selected because the main reaction i.e. gasification lies within these temperature ranges and weight fractions. At each heating rate, the values of E calculated by Coats-Redfern and Doyle's approaches were found to be high and close enough to each other but on the other hand the values of E calculated by Freeman-Carroll method were found to be lower. Moreover, the activation energy profiles obtained by each method showed the same trend i.e. parabolic curve. For these methods, the maximum values of E were found to be between the weight loss fractions of 30 to 40% at 10 K/min but these E values were shifted to lowest weight fractions from 20 to 30% when heating rate of 20 K/min was applied and so on. It is clearly seen from the Fig. 7 that parabolic curves of these values of E were obtained by all the calculation methods. These parabolic curves may be explained by this way that at the

start, the lower activation energy values were due to the combination of fixed carbon and volatile matters present in the coal and then these curves showed maximum peaks which may indicate the presence of high concentration of fixed carbon and almost zero concentration of volatile matter for the gasification reaction and then again the activation energy values go down may be because of the combination of low concentration of fixed carbon and comparatively high quantity of ash contents.

4. Conclusions

Gasification of coal/char in a CO₂ atmosphere can be divided into two stages, the first stage due to pyrolysis (removal of moisture content and devolatilization) which is comparatively at lower temperature and char gasification by different O₂/CO₂ mixtures at high temperature. In N₂ and CO₂ environments from room temperature to 1000 °C, the mass loss rate of coal pyrolysis in N₂ is lower than that of CO₂ may be due to the difference in properties of the bulk gases. The gasification process of pulverized coal in O₂/CO₂ environment is almost same as compared with that in O₂/N₂ at the same oxygen concentration but this effect is little bit delayed at high temperature. This may be due to the lower rate of diffusion of oxygen through CO₂ and the higher specific heat capacity of CO₂. However with the increase of O₂ concentration the mass loss rate of coal also increases and hence it shortens the burn out time of coal. The optimum value of O₂/CO₂ for the reaction of O₂ with the functional group present in the coal sample was found to be about 8%. The combination of pyrolysis and gasification process can be the unique and fruitful technique as it can save the prior use of gasifying medium and the production of fresh char simultaneously in one process. With the increase of heating rate, coal particles are faster heated in a short period of time and burnt in a higher temperature region, but the increase in heating rate has almost no substantial effect on the combustion mechanism of coal. Also the increase of heating rate causes a decrease in activation energy value. Activation energy values were calculated by different well known methods at different fractions from 90% to 15% of the original coal within the temperature range of about 400 to 600 °C and it was found that Coats-Redfern approach showed the highest value of E and Freeman-Carroll method showed the least value of E at every fraction of converted coal.

References

- 1) G. S. Liu, and S. Niksa, *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **30** (2004), P. 679.
- 2) S. Kajitani, N. Suzuki, M. Ashizawa, and S. Hara, *Fuel*, **85** (2006), P. 163.
- 3) S. Kasaoka, Y. Sakata, and C. Tong, *Int. Chem. Eng.*, **25** (1984), P. 160.
- 4) R. C. Everson, H.W.J.P. Neomagus, H. Kasaini, and D. Njapha, *Fuel*, **85** (2006), P. 1076.
- 5) T. Adschiri, and T. Furusawa, *Fuel*, **65** (1986), P. 927.
- 6) A. T. Knight, and G. D. Sergeant, *Fuel*, **61** (1982), P. 145.
- 7) G. S. Liu, P. Benyon, K. E. Benfell, G. W. Bryant, A. G. Tate, R. K. Boyd, D. J. Harris, and T. F. Wall, *Fuel*, **79** (2000), P. 617.
- 8) G. Q. Lu, and D. D. Do, *Carbon*, **30** (1992), P. 21.
- 9) G. S. Liu, A. G. Tate, G. W. Bryant, and T. F. Wall, *Fuel*, **79** (2000), P. 1145.
- 10) E. T. Turkdogan, and J. V. Vinters, *Carbon*, **7** (1969), P. 101.
- 11) S. Dutta, C. Y. Wen, and R. J. Belt, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **16** (1977), P. 20.
- 12) I. Fernández-Morales, F. J. López-Garson, A. López-Peinado, C. Moreno-Castilla, and J. Rivera-Utrilla, *Fuel*, **64** (1985), P. 666.
- 13) D. Gray, J. G. Cogoli, and R. H. Essenhigh, *Prep. Pap. Natl. Meet. Div. Fuel Chem. Am. Chem. Soc.*, **18** (1973), P. 135.
- 14) D. B. Anthony, J. B. Howard, H. C. Hottel, and H. P. Melssner, M. I. T. Cambridge, *private comm.*, (1975).
- 15) E. A. Gulbransen, and K. F. Andrew, *Ind. Eng. Chem.*, **44** (1952), P. 1039.
- 16) Y. Tan, E. Croiset, M.A. Douglas, and K. V. Thambimuthu, *Fuel*, **85** (2006), P. 507.
- 17) B. J. P. Buhre, L. K. Elliott, C. D. Sheng, R. P. Gupta, and T. F. Wall, *Progress in Energy and Combustion Science*, **31** (2005), P. 283.
- 18) Q. Li, C. Zhao, X. Chen, W. Wu, and Y. Li, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **85** (2009), P. 521.
- 19) R. K. Rathnam, L. K. Elliott, T. F. Wall, Y. Liu, and B. Moghtaderi, *Fuel Processing Tech.*, **90** (2009), P. 797.
- 20) P. A. Bejarano, and Y. A. Levendis, *Combustion and Flame*, **153** (2008), P. 270.
- 21) J. J. Murphy, and C. R. Shaddix, *Combustion and Flame*, **144** (2006), P. 710.
- 22) M. E. Brown, editor. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. 2nd ed. London: Kluwer Academic; (2001).
- 23) C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6** (1962), P. 639.
- 24) A. W. Coats, and J. P. Redfern, *Nature*, **201** (1964), P. 68.
- 25) E. S. Freeman, and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62** (1958), P. 394.
- 26) E. Sima-Ella, G. Yuan, and T. Mays, *Fuel*, **84** (2005), P. 1920.

Research Report

加圧熱水処理によるリグノセルロース系バイオマスの高度有効利用

Effective utilization of lignocellulosic biomass with hot-compressed water treatment

九州大学学術研究員 熊谷 聡
Kyushu University Satoshi Kumagai

We investigate about the effective utilization of lignocellulosic biomass with hot-compressed water treatment as an environmentally friendly technology. Biomass could be converted to various chemicals such as sugars, organic acids, furan compounds and solid fuels by the treatment.

地球環境問題、食糧問題および化石枯渇の観点からカーボンニュートラルでかつ再生可能な資源としてリグノセルロース系バイオマスの利用が注目されている。しかし、その効率的な化学原料やエネルギーへの変換法は確立されておらず、その開発が急務とされている。一方、リグノセルロース系バイオマスは他の有機資源と異なり、性質の異なる三成分から構成されている。すなわち糖質系高分子であるセルロース、ヘミセルロース、さらに芳香族系高分子であるリグニンである。従って効率的な利用のためには、それらの成分を分離し、各々の特性に即した有効利用が望まれる。

このような背景を踏まえ、著者らの研究グループでは、Fig. 1に斜線で示した温度・圧力領域にある水、すなわち“加圧熱水”を用いたリグノセルロース系バイオマスの新規変換法について検討を行っている。

その中で、まず加圧熱水中での種々のバイオマス（籾殻、大麦わら、稲わら、スギ、スダジイ、ケナフなど）の分解挙動を調べた。なお実験は、両端をフィルターでキャップした管型耐圧性容器に試料を仕込み、加圧熱水を反応器内に通水し、試料と反応させるセミバッチ方式で行った。一例として、籾殻を処理

したときの糖の溶出挙動についてFig. 2に示す。図のように段階的に加圧熱水温度を昇温させ処理を行うことにより、まず遊離糖としてグルコース、フルクトースが溶出し、次いで140℃付近よりヘミセルロース分解物であるアラビノース、キシロースおよびキシロオリゴ糖が、さらに230℃以上ではセルロース分解物であるグルコース、フルクトースおよびセロオリゴ糖が得られており、加圧熱水の温度制御のみでヘミセルロースとセルロースを低分子可溶化物として成分分離出来ることを実証した¹⁾。

なお、加圧熱水がこのように加水分解能力を持つ理由は、水のイオン積の変化によって説明される。すなわち、水のイオン積は、高温・高圧下では温度上昇に伴い上昇し、250℃付近では常温・常圧状態の水に比べ約1000倍に増加するためである (Fig. 3)。

また、一般的にリグノセルロース系バイオマスの酵素糖化プロセスにおいては、ヘミセルロースやセルロースが構造的にリ

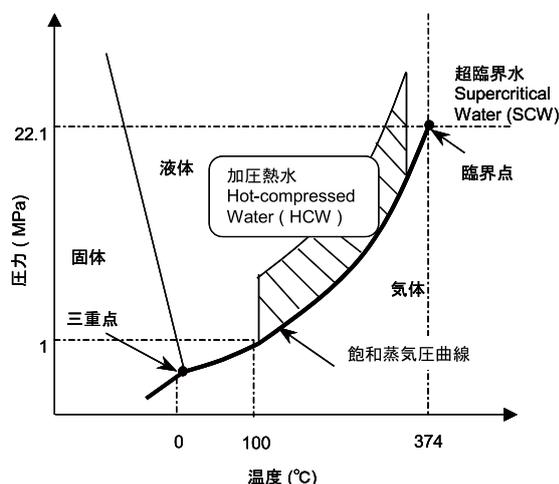


Fig. 1 水の状態図

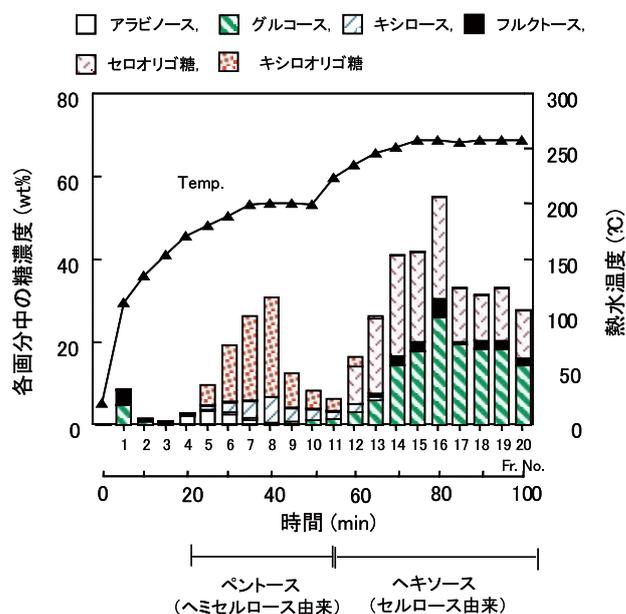


Fig. 2 段階昇温加圧熱水処理による籾殻からの糖溶出挙動

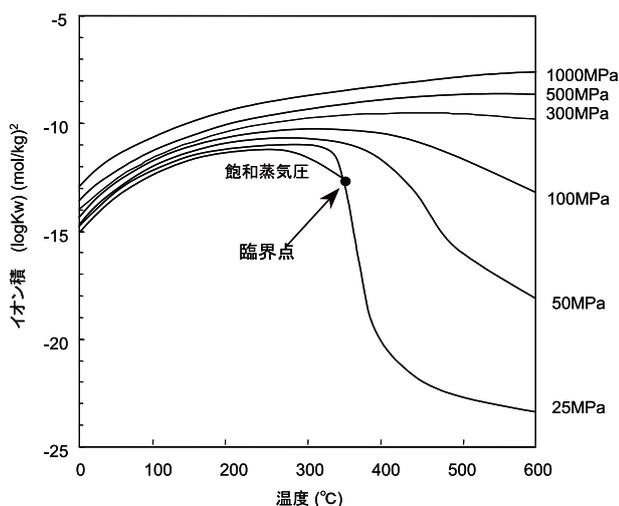


Fig. 3 水のイオン積

グニンに覆われているために、酵素とヘミセルロース、セルロースの接触性を増加させるための前処理が必要であるが、以上の処理で得られたヘミセルロース、セルロース分解物については、構造的にリグニン阻害を受けない状態で、かつ低分子化も進んでいるために、酵素処理により容易に各々の構成単糖へ変換されることが分かり、本法がエタノールや乳酸発酵前処理法として利用できることも示している^{2, 3)}。加えて、広葉樹や稲・麦わら、籾殻等の農産廃棄物のように、ヘミセルロースがキシランである場合は、140～230℃にて得られる可溶化物中にはヒトに対し種々の生理活性を有し、特定保健用食品としても知られているキシロオリゴ糖を生産できることも明らかにしている⁴⁾。

これらの技術をベースに現在、各地で既存の広葉針葉樹林を駆逐し問題となっているモウソウチクおよび、東南アジア諸

国でパームオイル生産の際に副生されるパームヤシ廃棄物等を原料とした有効利用法について検討を行っている。

前述のように、リグノセルロース系バイオマスの加圧熱水処理においては、糖を回収可能である。しかし、検討を加えた結果、その糖は加圧熱水中で過分解され、種々の化学原料として利用可能な有機酸類（ギ酸、酢酸、グリコール酸、レブリン酸）やフラン化合物類（フルフラール、5-HMF）に変換されることも分かった。そこで、バイオマスリファイナリーの観点から、糖と合わせてこれらの効率的な回収条件についても検討を行っているところである⁵⁾。

加えて、ヘミセルロースやセルロースが加水分解された後の残渣の主成分はリグニンとなる。リグニンは、セルロースやヘミセルロースと比べると非常に高炭素含有物質であるため、固体燃料としての利用も可能である⁶⁾。

幸いなことに、著者の配属先である工学研究院地球資源システム工学部門資源処理工学研究室（平島剛教授）では水熱条件下で触媒を用いた糖類のフラン類への変換や、リグノセルロース系バイオマスの水熱処理による高発熱量固体燃料化についての研究が行われており^{7, 8)}、それらの研究と融合させ、より高度なバイオマスの有効利用プロセスの構築、さらにはバイオマスを基盤とした循環型社会の実現へ向け研究を進めているところである。

参考文献

- 1) 熊谷ら, 日本エネルギー学会誌, 83, 776 (2004).
- 2) 熊谷ら, 日本食品工学会誌, 6, 297 (2005).
- 3) 熊谷ら, 化学工学論文集, 34, 458 (2008).
- 4) 熊谷ら, 日本食品工学会誌, 5, 205 (2004).
- 5) 熊谷ら, 第18回日本エネルギー学会大会 (2009).
- 6) 熊谷ら, 化学工学会第41回秋季大会 (2009).
- 7) 川田ら, 資源素材学会・秋季大会 (2008).
- 8) 平島ら, 資源と素材, 119, 118 (2003).

新炭素資源学フォーラムの発足について

永島 英夫

Hideo Nagashima

九州大学グローバルCOEプログラム拠点「新炭素資源学」
拠点リーダー

グローバルCOE新炭素資源学は、とくに発展途上国の急速な経済発展に伴い、貴重なエネルギー資源であり化学原料である石炭、石油等の炭素資源が世界的な争奪戦となり、枯渇へと向かっていること、炭素資源の不用意な利用が国境を越えた環境汚染を生んでいること、炭素資源の燃焼が温室効果ガスであるCO₂の発生源であり、地球温暖化の原因とされていること、等を背景に、炭素資源のもつ問題点を理解し、地球規模での問題への解決を図る新しい学問体系を構築することを目的としています。本COEの採択時のコメントに、この問題について大きな観点、すなわち、地球自身もつ自浄能力、炭素循環システムを超えた炭素資源が消費され問題を起している現状を考え、持続可能な地球にするためにどのような提言をするのか、が問いかげられました。これはわれわれのCOEメンバーが若い研究者、学生とともに考え、社会に向けて

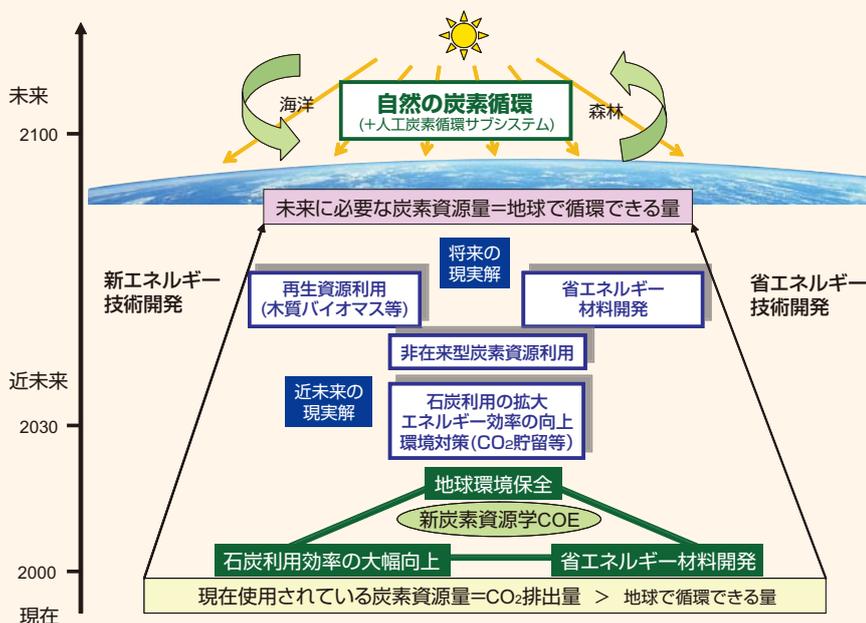
答えを出していく問題、いわば宿題となっています。

COEの初年度は、COEの教育システムと国際的な連携スキームの構築等、本COE事業の基盤構築を実施しました。2年目に入った2009年春に、構築した基盤をもとにCOEからの提言へ向けた準備を「新炭素資源学フォーラム」の発足という形で開始しました。新炭素資源学フォーラムは、COEの事業担当教員と適材適所での事業協力教員、助教や博士研究員の若手研究者、COEメンバーである博士後期課程学生が、炭素資源にまつわる世界規模の問題をテーマとしてとりあげ、外部講師を招聘して話題提供をお願いし、質疑応答を通じて問題点の整理と共有、解決へ向けての方向性を議論する場です。具体的には、フォーラムは3つのサブフォーラムからなり、それぞれに担当教員、若手研究者、博士課程学生が所属します。それぞれのサブフォー

ラム毎に年3～4回程度、原則として土曜日の午後13時から17時の間、一定のテーマを設けて議論の場を作ります。サブフォーラム相互に関連があるテーマについては、ジョイントフォーラムの形で実施します。

サブフォーラムのメインテーマは以下の表に示すように、炭素資源の効率的エネルギー利用、省エネルギー、アジア環境の3つのキーワードに集約されます。炭素資源の利用について、われわれのCOEは石炭のエネルギー利用を象徴的な存在としてとらえています。石炭は埋蔵量が豊かで、世界中に偏在することなく存在することから、多くの国で主要なエネルギー資源となっています。しかしながら、経済発展により良質な石炭は世界的に争奪戦となっており、また、発展途上国の火力発電所の多くは低品位炭を利用し、エネルギー転換効率、環境対策も低レベルであるために、CO₂の大量発生や環境汚染を生み出しています。原子力、再生可能エネルギーの割合を増大したとしても、石炭等の炭素資源をエネルギー源として利用しなければ世界の経済は成立しません。このことから、未来のエネルギーデバイスの構築戦略としては、CO₂問題の解決法を探りつつ、現実的エネルギー源である炭素資源を軸としたエネルギーベストミックスを地球全体の視野からとらえ、考えていく必要があります。フォーラムIでは、この問題を取りあげます。

一方、日本はエネルギー資源を持っておらず、石油ショック以来先端技術を駆使して徹底的な省エネルギーを図ってきました。廃熱の徹底的な利用に代表される産業界での省エネルギーだけでなく、家庭においてもエアコン、家電、自動車等で多くの省エネルギー技術が普及しています。世界的なエネ



▲図1 炭素循環を考えた地球の未来像(ヒアリング時に提出した図)

	フォーラムⅠ (炭素資源エネルギー利用)	フォーラムⅡ (省エネルギー科学技術)	フォーラムⅢ (アジア環境)
1	石炭ガス化発電とCCS		
2			低炭素社会におけるアジアのエネルギー消費の課題と取り組み
3	泥炭火災とCO ₂ 抑制		泥炭火災とCO ₂ 抑制
4	システムベースの省エネルギー		
5		材料ベースの省エネルギー	
6	風力発電と太陽光発電		
7			アジアメガシティの生活環境
海外短期実習	シンガポール		
国内企業見学	炭素資源と化学プラント:中国地方化学メーカー(東ソー、宇部興産) ガス化発電とCCS:関東地区(電力中研、新日鉄君津)		

▲表1 平成21年度フォーラム実施内容

ルギー危機の中で、日本が最も力を発揮できるのは、わが国の高い省エネルギー社会の世界展開と更なる省エネルギー技術の開発ですが、この30年間の努力で高いレベルに達している技術をさらに向上させるには、基礎研究に立脚した革新的な材料、デバイス、システムを基本的な概念から創造する必要があります。フォーラムⅡではこの問題をとりあげ、材料、デバイス、システム面からの省エネルギー技術の現状を理解し、将来を展望します。

もうひとつのフォーラム、フォーラムⅢはアジア環境をとりあげます。新炭素資源学COEは、炭素資源の効率的利用や省エネルギー技術の実践の場は、成長著しいアジアであると考えています。また、九州大学は「アジア指向」を大学のアクションプランとしてとりあげています。日本の過去の歴史がそ

うであったように、急速な成長期にあるアジアは経済発展とともに環境破壊、環境汚染、温室効果ガスの大量発生が深刻となっており、これらの影響は一国にとどまらず越境して他の国へと波及しています。アジアにおいては、日本の轍をふまず、環境を守りながら成長を図っていくことが望ましいと考えられますが、そのためには日本がアジアの環境を理解し、共生へ向けての考え方を示していく必要があります。フォーラムⅢでは、アジアの環境を多面的に学び、その特徴の理解と将来へ向けての課題解決法を考えていきます。

この3つのフォーラムは、2009年の春に立案、本事業の運営の会議である拡大運営委員会で議論した後、第1回をフォーラムⅠとⅡの合同ミーティングとして開催し、以後、今年度中に合計7回を実施中です。フォー

ラムには教員、博士研究員、博士課程学生が参加していますが、博士課程学生についてはカリキュラムの一環として実施しています。現在の学生の登録数は、フォーラムⅠ、Ⅱ、Ⅲ、それぞれ、26、24、20名であり、フォーラムに所属する教員が副指導教員を勤めて、新炭素資源学研究Ⅱを修めます。多数の留学生が参加してのミーティングであるため、招聘講師による話題提供や議論は英語でおこなわれ、毎回活発な議論が展開されています。

また、フォーラムに連動して、海外短期実習、国内での企業見学も企画され、参加者のうち、希望者は所定の要件を満たすことによりそれぞれ新炭素資源学演習Ⅰ、Ⅱとして単位認定されます。今年度のフォーラム関連海外短期実習は、フォーラムⅡが中心となり1月末にシンガポールで三井化学、南洋工科大学、シンガポール国立大学で見学と学生交流を実施します。国内企業見学も2月に2回企画されています。

フォーラムはビデオ撮影され、E-Learning教材として編集され、参加できなかった学生たちも後から学ぶことができるように工夫されています。フォーラムの議論のまとめは、年度末に若手教員を中心に実施され、レポートとしてまとめられる予定です。今後、本ニュースレターに概要版を報告する予定です。COE事業が実施される5年のうち、4年間のフォーラムの集大成は、前述の地球の炭素循環と持続社会構築へ向けての本COE独自の提案となると予想しています。皆様のご協力をお願いします。



1st University Collaboration Meeting between Fukuoka and Busan City

March 9th, 2009

Fukuoka city : KU, FIT, KWU, SGU / Busan city : PNU, KMU, DAU, DEU



▲釜山大学校ワークショップ

NEWS 02

活動紹介

国公立大コンソーシアム・福岡

4大学の良い資源を有効活用し、福岡・博多の「知の拠点」として、
教育研究水準の一層の高度化をめざしていきます。

小川 滋 Shigeru Ogawa

国公立大コンソーシアム・福岡 取組責任者
福岡工業大学社会環境学部 教授

福岡市臨海部に位置する国公立の4大学(福岡工業大学[代表校]、九州大学、福岡女子大学、西南学院大学)による大学院修士レベルの「コンソーシアム・福岡」が、平成20年度の文部科学省「戦略的大学院連携支援事業」に採択されました。

この取り組みの目的は、アジアを展望しつつ環境・エネルギー問題の解決や地域経済の振興に主体的に取り組む指導的な役割を果たすことのできる人材の育成と共に、これらの課題について共同の研究を推進し地域への還元を図る「知の拠点」を福岡・博多に創造することです。この「知の拠点」は、地元自治体、地元企業等の地域社会への貢献、あるいは政府機関への発信と交流、また、東アジア諸国との知的交流等の「知的生産」活動を行うことを目指しています。

この目的のために、4つの連携事業として、①教育連携、②研究連携、③地域貢献、④資源共有(ガバナンス)を行うとしています。この連携事業にあたっては、設置形態の異なる4大学の個性を生かしながらも、連携した教育・研究のシステムをつくり、活動実績を評価しつつ成果を積み重ねていく必要があります。また、この活動の実施体制は、意志決定システムとして、コンソーシアム戦略会議ー推進会議ープログラム開発委員会・共同研究推進委員会、事務局・実務組織としてコンソーシアムオフィス、福岡と中央との情報交流のサテライトとして東京オフィスがあり、外部評価組織として評価・助言を行うアドバイザーボードを持っています。

まず、教育連携においては、コンソーシアム・プログラムによる高度環境人材の育成に取り組んでいます。コンソーシアム・プログラムとは、それぞれの大学で開講されている環境・エネルギーに関連した科目を体系化したもので、4大学に所属する修士課程の学生は自由に聴講し、単位認定を受けることができます。平成21年度に関しては、前期12科目、後期14科目が開講されています。なお、開講に際しては遠隔講義システムの活用も図り、一部の科目については受講者がキャンパス間の移動を伴わなくても良いように配慮しています。

また、21年度9月初旬には4大学の大学院学生を対象とした「4大学合同セミナー」を実施しました。これは、環境・エネルギー



▲遠隔講義の様子

問題に対して自分の専門分野を超えた幅広い視点を養うことと、学生同士の交流促進を目的としたもので、環境・エネルギーに関連した講義や施設見学及びグループディスカッションを2泊3日の合宿形式で行いました。このセミナーには4大学から合計で24名の参加があり、終了後のアンケートでは「他大学の人との交流により視野が広がった」などとする感想が多く寄せられました。

また、10月より「産業界研究セミナー」と題する大学院1年生を対象とした就職活動支援セミナーを1ヶ月に1度の割合で開催しています。これは、一般的な会社説明会とは異なり、各分野の最前線でご活躍の皆様に仕事の魅力や求められる人材像などを東京オフィスからの遠隔講義で語って頂くものです。現場での体験に基づく率直な内容が、毎回好評を得ています。

研究連携の面においては、4大学の研究者による共同研究を支援し、より一層の大学間の連携強化を目的として研究助成事業を実施しました。これは、4大学に属する複数の研究者による共同研究を対象として単年度の研究助成を行うもので、各大学学内での一般公募及び共同研究推進委員会での審査を経て、6件の課題が採択されました。本助成をスタートアップとして次年度以降の継続的な研究の発展が期待されます。

また、地域貢献の面では一般向けに環境・エネルギーに関する諸問題を分かりや

く説明する5回シリーズの市民公開講座を9月から実施しました。講師には4大学の研究者のみならず、地元自治体や環境関連のNPO関係者も加え、幅広い分野の情報提供を行いました。各回とも200名弱の参加者があり、盛況の内に終了致しました。また、九州大学・G-COE「新炭素資源学」などの他組織とも積極的な連携を図り、セミナーもしくは公開講座の共催を行っています。

一方で、本コンソーシアムは東アジアとの連携強化にも努めており、本年3月には釜山大学校でのワークショップを開催しました。ワークショップではコンソーシアム・福岡を構成する4大学に加えて、釜山市内に拠点を置く釜山大学校、東亜大学校、東義大学校、韓国海洋大学校の4大学関係者の参加があり、それぞれの大学の概要及び環境・エネルギーに関連した研究の紹介等を行いました。韓国側の各大学は連携について前向きな姿勢を持っており、今後の研究や教育面での連携強化が期待されます。

これらの一連の事業は4大学の関係スタッフの協働で成し遂げられ、それぞれの大学の得意分野・強みが相補的に効果を発揮したものと考えています。

今後ともコンソーシアム・福岡の活動にご期待下さい。

SYMPOSIUM & WORKSHOP 2009

▶ 主催

G-COE「新炭素資源学」特別講演会 (NCRS G-COE Special Seminar)

日時：2009年6月5日 場所：九州大学筑紫キャンパス 総合理工学府 1番講義室

G-COE 第一回生活環境系国際シンポジウム 室内環境と健康・快適性予測に関する最新動向

日時：2009年6月27日 場所：九州大学筑紫キャンパス C-CUBE 3F 303講義室

訪問教授講演会 (G-COEセミナー)

日時：2009年9月15日 場所：九州大学筑紫キャンパス 産学連携センター 3F 研修室

九州大学新炭素資源学G-COE講演会 『リチウムイオン電池、ユーザー企業の取り組み』

日時：2009年10月30日 場所：九州大学筑紫キャンパス C-CUBE 1F 筑紫ホール

九州大学G-COE「新炭素資源学」・JCOAL公開講座 ～私たちの未来を支えるエネルギーと生活を考えよう～

日時：2009年11月1日 場所：九州大学筑紫キャンパス C-CUBE

The Third International Symposium on Novel Carbon Resource Sciences: Advanced Materials, Processes and Systems toward CO₂Mitigation

日時：2009年11月2・3日 場所：九州大学筑紫キャンパス C-CUBE

International Symposium on Resource Development in the Ocean

日時：2009年12月3日 場所：九州大学筑紫キャンパス 応用力学研究所 6階
多目的研究交流会議室(601)

The 2nd SJTU-KU Joint Workshop on Environment and Energy Issues in Relation with Novel Carbon Resource Sciences —日中セミナー—

日時：2009年12月11日 場所：中国・上海交通大学

The Fourth International Symposium on Novel Carbon Resource Sciences: Environmental Science and Technology

日時：2009年12月12・13日 場所：中国・上海交通大学



共催

**The 2nd Kyushu University - Koera University Joint Workshop
on Functional Materials**

日時: 2009年5月27~29日 場所: 大分県 大丸旅館

**環境に優しい省エネルギー材料に関する国際シンポジウム
International Workshop on Development of Environmentally Friendly Functional Materials**

日時: 2009年6月19日 場所: 九州大学筑紫キャンパス C-CUBE 1階 筑紫ホール

特別講演会 応用力学研究所 大気環境モデルグループセミナー

日時: 2009年6月26日 場所: 九州大学筑紫キャンパス C-CUBE 1階 筑紫ホール

特別講演会 筑豊—アジア未来塾

日時: 2009年8月29日 場所: 田川市市民会館(中央公民館)

**「ユビキタス情報化社会を支える光利用有機・高分子化学」プロジェクト
有機金属化学・有機合成化学 学生Workshop**

日時: 2009年9月28日 場所: 九州大学筑紫キャンパス C-CUBE 1階 筑紫ホール

**The 4th International Symposium for Young Elements Chemists:
2009 Workshop on Organometallic Chemistry**

「元素相乗系化合物の化学」第4回若手国際シンポジウム

日時: 2009年10月28・29日 場所: 九州大学筑紫キャンパス 共通事務棟 3階

第13回ケイ素化学協会シンポジウム

日時: 2009年10月30・31日 場所: 唐津ロイヤルホテル

**2nd G-COE International Workshop on Energy and Environment
in Chemical Engineering**

日時: 2009年11月4日 場所: 九州大学伊都キャンパス 総合学習プラザ 第12講義室

**ユビキタス情報化社会を支える光利用有機・高分子化学
第2回国際シンポジウム**

日時: 2009年11月4日 場所: 九州大学筑紫キャンパス
総理工3番講義室(総理工D-E連絡棟1階)

**The 11th Cross Straits Symposium (CSS-11)
on Materials, Energy, and Environmental Sciences**

日時: 2009年11月12・13日 場所: 韓国・釜山大学

第2回生活環境シンポ 建築環境と健康維持・増進

日時: 2009年12月4日 場所: 九州エネルギー館

▶ **共催**

地球科学技術に関する国際シンポジウム2009 CINEST
Cooperative International Network for Earth Science and Technology

日時:2009年12月8-9日 場所:西新パレス

**2009 Sino-Australian Symposium on Advanced Coal
and Biomass Utilization Technologies**

日時:2009年12月9~11日 場所:中国・武漢 East Lake Hotel

▶ **関連講演会 (G-COE協賛・後援)**

Hi-Linkシンポジウム

日時:2009年6月2日 場所:九州大学箱崎キャンパス 国際ホール

化学への招待 夢・化学-21 :九州大学筑紫キャンパス一日体験化学教室

日時:2009年7月25日 場所:九州大学筑紫キャンパス C-CUBE

第3回稲盛フロンティア研究講演会

日時:2009年11月13日 場所:九州大学伊都キャンパス
稲盛財団記念館内 稲盛国際ホール

第137回KASTECセミナー

日時:2009年11月27日 場所:九州大学筑紫キャンパス 産学連携センター 3階 研修室

先導研講演会 :高効率炭素資源変換に向けた反応場設計および触媒反応工学の新展開

日時:2009年11月27日 場所:九州大学筑紫キャンパス
先導物質化学研究所 1階 111号室

2009年度(～12月) 研究実績報告

受賞・新聞・雑誌掲載記事

●受賞

平成21年度 九州地方鉱山保安表彰 (2009/05)

松井 紀久男

※鉱山保安表彰は、鉱山保安に関して成績優秀な鉱山、及び鉱山保安の確保への功労者を表彰するもの

●受賞

第7回 産学官連携功労者表彰 環境大臣賞 (2009/06)

林 潤一郎

「木質バイオマスを全量燃料にするパイロコッキング技術の開発」

●受賞

第46回 化学関連支部合同 九州大会

Chemistry Award of Foreign
Researcher
(2009/07)

Vladimir V. Plashnitsa

"Nano-structured Au-sensing Electrodes on Single-crystal Zirconia Fabrication and Gas Sensing Characteristics" Vladimir PLASHNITSA, Perumal ELUMALAI, Yuki FUJIO, Norio MIURA

●受賞

日本エアロゾル学会 奨励賞

(2009/08)

竹村 俊彦

「エアロゾルの気候影響評価のためのシミュレーションモデルの開発」

●受賞

2008年度 日本レオロジー学会賞

(2009/08)

高橋 良彰

「2元および3元ブロック共重合体の構造と粘弾性に関する研究」

●受賞

日本セラミックス協会 第34回学術写真展 優秀賞

(2009/03)

松尾 孟

「SrAl₂O₄系応力発光材料に導入された面欠陥の透過型電子顕微鏡観察」

●受賞

日本金属学会 第59回金属組織写真賞 奨励賞

(2009/03)

松尾 孟

「応力発光材料SrAl₂O₄:Eu²⁺における双晶界面の高分解能電子顕微鏡観察」

●受賞

九州大学第6回 博士学生交流セミナー 優秀発表賞

(2009/08)

渡邊 奈月

「高保磁力NdFeB焼結磁石の粒界構造解析」

●受賞

電気化学会九州支部 トークショーイン九州 優秀研究発表

(2009/09)

佐藤 伴光

「大気環境モニタリングを目指した固体電気化学式VOCセンサの提案」

●受賞

第17回 プラスチック成形加工 学会秋季大会 成形加工シンポジウム'09 ベストポスター賞

(2009/11)

池田 弘

「シリカガラスへの微細構造形成技術」

●受賞

The 11th Cross Straits Symposium on Materials, Energy, and Environmental Sciences The Best Presentation Award (Oral presentation)

(2009/11)

藤尾 侑輝

"Stabilization of Sensing Characteristics for Mixed-Potential Zirconia-Based Hydrocarbon Sensor"

●受賞

The 11th Cross Straits Symposium on Materials, Energy, and Environmental Sciences The Best Presentation Award (Poster presentation)

(2009/11)

渡邊 奈月

"Effect of Heavy Rare Earth Element Addition on Microstructure of NdFeB Sintered Magnets"

●受賞

The 22nd International Symposium on Chemical Engineering Gold award

(2009/12)

池田 弘

"Preparation of Transparent Silica Glass by Sintering SiO₂ Nano Particles and Its Optical Properties"

●報道掲載

ICHEM Eジャーナルに発表された論文が、2006-2009年に同ジャーナルに発表された論文において、引用回数が上位75になりました。

(2009/06)

林 潤一郎

"Gasification of low-rank solid fuels with thermochemical energy recuperation for hydrogen production and power generation", J.-I. Hayashi, S. Hosokai, N. Sonoyama, Process Safety and Environmental Protection, Vol.84, Issue 6 (2006) 409-419.

●報道掲載

九州大学応用力学研究所の鶴野伊津志教授らの研究グループは、国立環境研究所、東京大学海洋研究所等と共同で、中国の内陸の乾燥域で発生した土壌起源ダスト(黄砂)が地球を一周以上輸送されることを、Nature Geoscienceに発表しました。この成果は、Daily Mail, Daily Telegraph, AFP (France), Reuters, Times of India の5誌が記事にする等、世界的に大きな反響を呼んでいます。

(2009/07)

鶴野 伊津志

"Asian dust transported one full circuit around the globe", Itsushi Uno, Kenta Eguchi, Keiya Yumimoto, Toshihiko Takemura, Atsushi Shimizu, Mitsuo Uematsu, Zhaoyan Liu, Zifa Wang, Yukari Hara & Nobuo Sugimoto, Nature Geoscience 2, 557 - 560 (2009). doi:10.1038/ngeo583
Nature Geoscienceの記事:
http://www.nature.com/ngeo/journal/v2/n8/abs/ngeo583.html

●報道掲載

日経バイオ(ネット版)
2009年7月30日の第18回日本エネルギー学会大会における研究発表のインタビュー記事が掲載されました。

(2009/08)

熊谷 聡

「水熱反応を用いたモウソウチクからのキシロオリゴ糖生産と残渣の燃料化」
熊谷 聡、平島 剛、林 信行

●報道掲載

"Top Cited Authors"
Material Letters (Elsevier)誌において、impact factor に貢献した最も引用された論文の1つとして選ばれました。

(2009/12)

三浦 則雄

"High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline", Vinay Gupta, Norio Miura

●報道掲載

Synfacts (有機合成関係の最近のトピックスを紹介する雑誌)に研究論文が紹介されました。

(2009/06)

野田 大輔

"Role of TMEDA in Iron-Catalyzed Coupling Reactions", H. Yamamoto, J. N. Payette, Synfacts 2009, 7, 751. D. Noda, Y. Sunada, T. Hatakeyama, M. Nakamura, H. Nagashima, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6078-6079.

●報道掲載

研究費採択九州大学アカデミックチャレンジに採択されました。

(2009/06)

森山 紗好

金属酸化物の固体酸塩基特性に基づいたフッ素及びホウ素の吸着機構の解明およびその環境工学的応用

●報道掲載

投稿論文掲載の写真が雑誌表紙に採用されました。

Tissue Engineering Part A (Vol.15, No.8)

(2009/08)

稲森 雅和

"An Approach for Formation of Vascularized Liver Tissue by Endothelial Cell-Covered Hepatocyte Spheroid Integration" (Abstract)

●報道掲載

日本経済新聞
(2009/9/4)

褐炭有効利用に関する日豪意見交換会

低品質石炭利用 九州と技術研究
九州大学は3日、低品質の石炭「褐炭」の利用技術を開発し、オーストラリアの州政府や大学と共同研究を始めると発表した。高品質の石炭は埋蔵量が減っている。活用の進んでいない褐炭を効率的にガス化したり、液化したりする方法を探ることで資源を安全して獲得できるという。

九州大と共同研究に取り組むのは豪ビクトリア州政府とモナシユ大学、メルボルン大学。九州大が日本企業から、モナシユ大は同州政府から資金の提供を受けて研究を進めるほか、両国の研究者が交流する。

九州大 褐炭「豪」と共同研究
新資源確保へ活用策探る
九州大学は月日、エネルギーが豊富とされる豪州に、褐炭の有効利用を目的として、世界初の新技術「オーストラリアのヒートリサイクル」を共同研究開発する。開発は利用法を目的とするが、新たな資源確保に努めている。この共同研究は経済産業省エネルギー庁や九州大、メルボルン大学が加わる。九州大は、早稲田大学の協力を得て、褐炭は水分が多く、燃焼の効率が低いという課題を克服し、高品質の石炭に近づける。現在はほとんど燃やされていなかったが、発可能燃焼の約30%を褐炭として利用するに、いよいよ、その可能性が明らかになった。

●報道掲載

西日本新聞
(2009/9/9)

褐炭有効利用に関する日豪意見交換会

九州電力 褐炭研究で覚書
豪ビクトリア州と
九州電力は、オーストラリアの豪州ビクトリア州と共同研究で、高品質の石炭「褐炭」の有効利用に関する覚書に署名した。同州のモナシユ大学とメルボルン大学と共同研究を進める。九州電力は、褐炭の有効利用に関する研究を進め、高品質の石炭に近づける。現在はほとんど燃やされていなかったが、発可能燃焼の約30%を褐炭として利用するに、いよいよ、その可能性が明らかになった。

●報道掲載
電気新聞
(2009/9/17)

褐炭有効利用に関する日豪意見交換会

2009年度(～12月) 研究実績報告

受賞・新聞・雑誌掲載記事

リン酸鉄リチウム

次世代Li-B用正極材

三井造船、早期事業化狙う

今秋めどに 36ト超の能力 50ト超の設備検討

三井造船は、次世代リチウムイオン二次電池(Li-B)用正極材として、多量のリチウム酸鉄リチウム(LiFePO₄)の早期事業化を目指す。今秋をめどにパイロット設備の一部を用いて開発を図り、年頭30トの生産設備として稼働させる。高田で長寿命という特徴を生かして、パワー用交換薬・エネルギー用を中心に市場開拓を狙う。年内に国内で年産300ト以上の本格設備の建設を決定する方針で、これ以降さらなる能力拡大を狙う。

三井造船は、06年に九州、佐賀県でリチウムイオン二次電池の生産設備を稼働させた。この設備は、リチウムイオン二次電池の正極材として、多量のリチウム酸鉄リチウム(LiFePO₄)を生産する。この設備は、年産12トの能力を有する。高田でパイロット設備を稼働させ、サードロット設備を建設し、さらに、同社の生産能力を10トから30トに拡大する。この設備は、リチウムイオン二次電池の正極材として、多量のリチウム酸鉄リチウム(LiFePO₄)を生産する。この設備は、年産12トの能力を有する。高田でパイロット設備を稼働させ、サードロット設備を建設し、さらに、同社の生産能力を10トから30トに拡大する。

同社が望むのは、二輪車や軽トラックなど、新エネルギー車向けの用途。パイロット設備は、年産12トの能力を有する。高田でパイロット設備を稼働させ、サードロット設備を建設し、さらに、同社の生産能力を10トから30トに拡大する。この設備は、リチウムイオン二次電池の正極材として、多量のリチウム酸鉄リチウム(LiFePO₄)を生産する。この設備は、年産12トの能力を有する。高田でパイロット設備を稼働させ、サードロット設備を建設し、さらに、同社の生産能力を10トから30トに拡大する。

内にも同社が正極材として用いた高純度のリチウム酸鉄リチウム(LiFePO₄)の生産設備を建設する。この設備は、年産12トの能力を有する。高田でパイロット設備を稼働させ、サードロット設備を建設し、さらに、同社の生産能力を10トから30トに拡大する。この設備は、リチウムイオン二次電池の正極材として、多量のリチウム酸鉄リチウム(LiFePO₄)を生産する。この設備は、年産12トの能力を有する。高田でパイロット設備を稼働させ、サードロット設備を建設し、さらに、同社の生産能力を10トから30トに拡大する。

●報道掲載
化学工業日報
(2009/4/23)
山木・岡田研究室



●報道掲載
化学工業日報
(2009/11/19)
山木・岡田研究室



●報道掲載
西日本新聞
(2009/11/21)
フクオカ・サイエンスマンズ:
G-COE「新炭素資源学」・JCOAL 公開講座



●報道掲載
化学工業日報
(2009/11/24)
山木・岡田研究室



発行:九州大学グローバルCOEプログラム拠点「新炭素資源学」事務局

〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1
TEL: 092-583-7616 FAX: 092-583-7619
Email: ncrs@cm.kyushu-u.ac.jp
URL: <http://ncrs.cm.kyushu-u.ac.jp>