

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14056

研究課題名(和文) ソーラー試験による熱-光ハイブリッド活性水分解デバイスの創製

研究課題名(英文) Development of water splitting device with thermal-photo-hybridized activity via solar demonstration

研究代表者

児玉 竜也 (Kodama, Tatsuya)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：60272811

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：太陽集熱をエネルギー源として運転される二段階水熱分解サイクルにおいて反応媒体となる反応性セラミック(酸化還元金属酸化物)に、光半導体特性を有する金属酸化物をドーブし、これを用いて発泡体構造の反応デバイスを作製する。これを可視光照射によって反応試験することにより、従来よりも低温において作動する「熱-光ハイブリッド活性型反応性セラミックデバイス」の創成を目指した。熱活性の高いセリウム酸化物(セリア)と、光触媒活性を持つ鉄酸化物の固溶体を担持した小型の発泡体デバイスをサンシミュレータからの疑似太陽集光で試験した結果、従来の1500よりも低い1300のサイクルで、セリアを上回る活性が見出された。

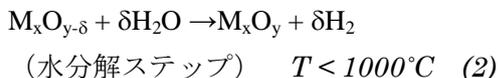
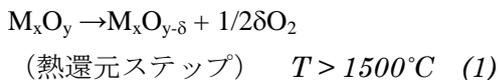
研究成果の概要(英文)：This project aims at the development of water splitting device with a “thermal-photo-hybridized” activity via solar demonstration, in order to reduce the reaction temperature of solar two-step water splitting cycle with a redox metal oxide. It is well known that cerium oxide (ceria) has a high thermal activity as a working reactive ceramic (redox metal oxide) for solar “thermochemical” two-step water splitting cycle. In this project, iron oxide, which has “photochemical activity”, was doped into ceria, and then, small ceramic foams were coated with the iron-doped ceria powder. The prepared reactive foam devices were tested on activity for the two-step water splitting cycle under irradiation of artificial solar fluxes from a sun-simulator. Under the experiments, the new devices were found to split water at temperatures below 1300C while the conventional device without doping of iron-oxide needs temperatures above 1500C.

研究分野：太陽集熱による燃料製造

キーワード：水素製造 水分解 太陽熱 エネルギー転換 熱化学サイクル セラミック 光触媒 反応器

1. 研究開始当初の背景

太陽集光によって得られる高温熱をエネルギー源として水素を製造する方法として、金属酸化物の反応性セラミックを反応媒体とする2段階水熱分解サイクルが注目されている。



上記の2段階反応で水を分解できる。しかし、日本のような太陽日射量に乏しい非サンベルト国で利用するには反応サイクルの低温化、すなわち高温反応の熱還元ステップの低温化が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、2段階水熱分解サイクルに対して高い熱活性を持つ金属酸化物に、光半導体活性を有する金属酸化物をドーピングし、両者の固溶体を形成させることで、熱活性に光触媒活性を添加でき、反応温度を低温化できるのではないかと発想した。このような固溶体の粉末を発泡体構造のセラミック構造体に担持(被覆)して反応デバイスを作製、これを太陽光照射によって反応試験し、従来よりも低温で作動する「熱-光ハイブリット活性反応性セラミックデバイス」を創製することに挑戦する。

3. 研究の方法

(1) 2段階水熱分解サイクルに対して高い熱活性を持つ金属酸化物としては、世界でベンチマーク材料となっているセリウム酸化物(セリア)を選んだ。セリアと、光半導体活性を有する鉄、タングステン、インジウム、亜鉛の金属酸化物との固溶体粉末の合成を行った。すなわち、金属硝酸塩等の溶液から共沈法で得られた沈殿を、良く洗浄し、800°C以上で焼成する方法で粉末を得た。上記の光半導体金属酸化物の中から比較的広い固溶範囲でセリアと固溶体を形成できるものを抽出した。

(2) 上記で抽出した金属酸化物とセリアの固溶体の粉末をスピコート法、あるいは蒸発乾固法でジルコニア発泡体に被覆して反応デバイスを作製した。まず、小型(直径3cm、厚さ1cm程度)の平板型の反応デバイスを作製し、透明石英窓を備えた小型ソーラー反応器に装填、Xeアークランプにより構成される3kW<sub>th</sub>の太陽集光シミュレータからの疑似太陽集光照射下で2段階水熱分解サイクルを試験した。反応の低温化が目的であることから、熱還元ステップの温度を従来の1500~1600°Cよりも低温の1300~1400°Cで試験した。

(3) 上記の太陽集光シミュレータによる反応試験で従来のセリア担持発泡体反応デバイスよりも高い水分解能が得られた反応デバイスを円錐型のデバイスとして大型に作製し、透明石英窓を備えた大型ソーラー反応器(図1)に装填した。このソーラー反応器を韓国大田市・韓国エネルギー技術研究院(Korea Institute of Energy Research: KIER)所有の45kW<sub>th</sub>太陽炉(図2)を用いて反応試験した。

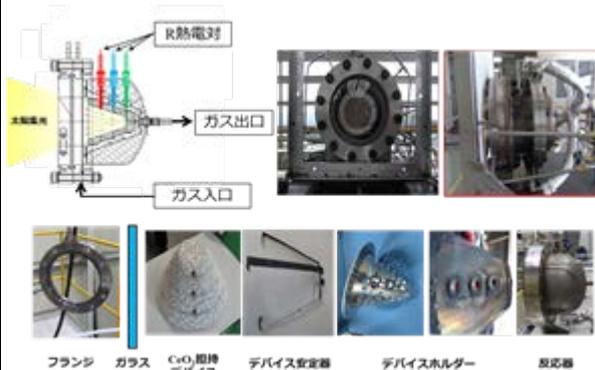


図1 円錐型発泡体デバイス式ソーラー水熱分解器とその各構成部

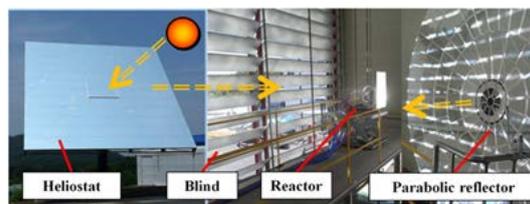


図2 韓国 KIER の 45kW<sub>th</sub>太陽炉

4. 研究成果

(1) 熱-光ハイブリット活性反応性セラミックを得るには、熱活性の高いセリウム酸化物(セリア)と光半導体金属酸化物の固溶体を形成させる必要があると考えられる。前述したように金属硝酸塩等の水溶液を共沈させた後、沈殿物を焼成する方法で固溶体の合成を検討した結果、今回検討した光半導体金属酸化物のうち、セリアと比較的広い組成範囲で固溶体を形成するものは鉄酸化物であった。すなわち Fe イオンは 15 mol% までならばセリアの結晶格子中に固溶できることが構造 X 線回折法によって示された。今後、鉄酸化物を固溶したセリアを Fe ドープセリアと呼ぶ。

(2) 上記の方法により、Fe イオンを 5~10 mol% ドープしたセリア粉末を合成し、これをスピコート法により小型の平面板ジルコニア発泡体に被覆し、反応デバイスを試作した。これを石英窓付きの小型ソーラー反応器に装填した。キセノンアークランプからなる太陽集光シミュレータからの疑似太陽集光を 3kW<sub>th</sub> で反応デバイスに直接照射しながら2段階水熱分解サイクルを行った。窒素流通下

でデバイスの中心温度を従来の 1500°C よりも低い 1300~1400°C に加熱し、熱還元ステップを行い、酸素発生量を測定した。その後、デバイスの中心温度を 1000°C 付近に下げ、水蒸気を流通し水分解ステップを行って水素発生量を測定した。

同じく共沈法によって得られた非ドーブセリア粉末をスピコート法によってジルコニア発泡体に被覆した反応デバイスと活性を比較したところ、10 mol%-Fe ドーブセリア担持反応デバイスで酸素発生量、水素発生量

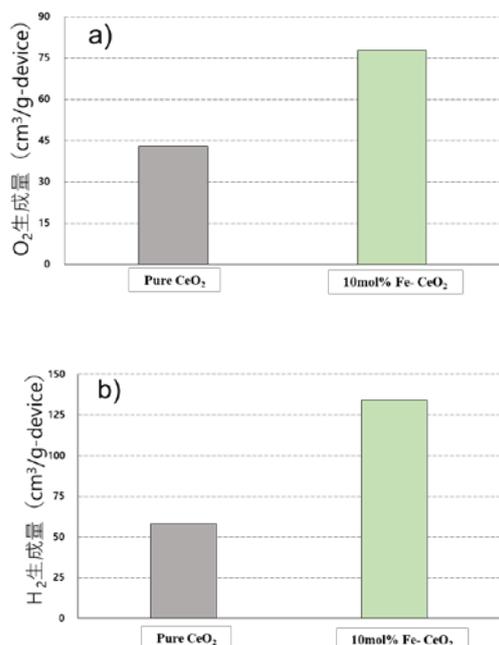


図3 非ドーブセリア粉末と 10mol%-Fe ドーブセリア粉末を被覆した小型反応デバイスの太陽集光シミュレータによる 2 段階水分解サイクル (1 サイクル目) における酸素 (a) 及び水素 (b) 生成量の比較

ともに約 2 倍の生成量が得られた (図 3)。しかしながら、サイクルを繰り返し行ったところ、非ドーブセリア担持反応デバイスと Fe ドーブセリア担持反応デバイスのどちらも、酸素・水素発生量が急激に低下した。これは、セリア粉末のジルコニア発泡体への被覆が不均一であったため、被覆セリア粒子の焼結や、それに起因する被覆セリアの剥離がサイクルの繰り返しで急激に起こったことが原因と考えられた。

従来用いていた反応デバイスでは市販のセリア微粉体 (粒径~20 nm) をスピコート法で被覆しており、このような活性の低下は見られなかった。市販のセリア微粉体は粒径が非常に小さく、粒度分布も比較的均一であったが、今回の反応デバイスでは Fe ドーブセリアで被覆する必要があったため、共沈法で合成した粉末を使用した。そのため従来の粒子と比較して、粒径や粒度分布が大きく、そのために被覆の不均一化が起こったと考えられた。また、共沈法で得られた粒子をス

ピコート法によりジルコニア発泡体に被覆する際、一度に被覆できる量が従来よりも非常に少なく、多くの粒子を損失する問題点も見出された。

そこで Fe ドーブセリア担持反応デバイスの合成法として蒸発乾固法を新たに検討した。金属硝酸塩の水溶液にジルコニア発泡体を浸し、溶液を蒸発乾固して発泡体に直接 Fe ドーブセリアを担持した。小型 (直径 3cm、厚さ 1cm 程度) の平面板型の反応デバイスを試作したところ、収率良く発泡体を Fe ドーブセリアで被覆することができた。



図4 蒸発乾固法で作製した 10mol-Fe ドーブセリア担持発泡体反応デバイス

(3) 蒸発乾固法により、10mol%-Fe ドーブセリア担持反応デバイスを 45kW<sub>th</sub> 太陽炉試験用に大型化して作製した。大型ソーラー反応器用 (図 1) に円錐型のデバイスとして作製した。これを KIER 太陽炉に設置した大型ソーラー反応器に充填し、図 5 で示した 3 ヶ所に熱電対を設置し、太陽集光照射時のデバイス温度を測定した。

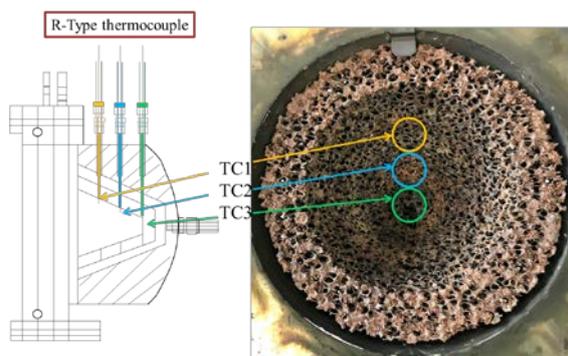


図5 大型ソーラー反応器に充填された Fe ドーブセリア担持円錐型発泡体デバイス

韓国大田市の KIER 所有の 45kW<sub>th</sub> 太陽炉 (図 2) から太陽集光を、石英窓を通して円錐型デバイスに直接照射し、デバイスの表面温度を測定した。図 6 に示すようにデバイス温度は従来よりも低い 1300~1450°C で熱還元ステップを行った。その後、太陽集光照射量を減らして、デバイス温度を約 1000°C 付近にして、水蒸気を流通し、水分解ステップを行った。

水分解ステップでは図 7 に示すように水素の生成プロファイルが得られた。サイクル反応を 6 回繰り返した結果、最大で 200cm<sup>3</sup>/サ

イクルの水素が得られた。しかし、反応後には発泡体反応デバイスかの相当量の焼結したセリア粒子の剥離が観測された。

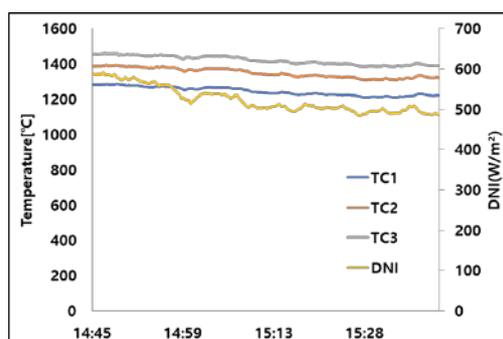


図6 KIER 太陽炉による反応器試験における熱還元ステップ時のデバイス温度と直達日射量 (DNI) の経時変化

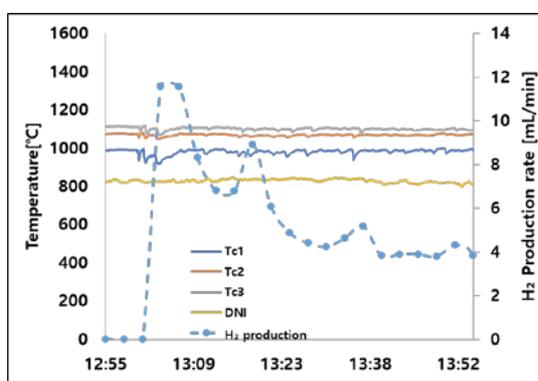


図7 KIER 太陽炉による反応器試験における水分解ステップ時のデバイス温度と水素生成速度の経時変化

(4) 従来の非ドーブセリアを担持した反応デバイスを太陽炉で、熱還元温度 1500～1650°Cの条件でサイクル反応を試験した際は、500cm<sup>3</sup>/サイクル以上の水素製造能が得られていた。この値以上の水素製造能を、低い熱還元ステップ温度（例えば今回の 1300～1450°C）で得られなければ反応が低温化したとは言えない。今回は、最大で 200cm<sup>3</sup>/サイクルであったが、これは被覆が不均一であったために Fe ドーブセリアの焼結が激しく起こり、本来の活性が得られなかったためと思われる。Fe ドーブセリア粉末のジルコニア発泡体への被覆の均一さを、従来の反応デバイス程度の水準に上げれば、500cm<sup>3</sup>/サイクル以上の水素製造能が低温サイクルで得られる可能性がある。今後は、蒸発乾固法等による発泡体へのセリア粉末の被覆条件を詳細に検討し、被覆セリア粒子の著しい焼結が抑制できる反応デバイスの作製を行うことが重要と思われる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

① Hyun-seck Cho, Tatsuya Kodama, Nobuyuki Gokon, Jong-kyu Kim, Sang-nam Lee, Yong-heack Kang, “Development and experimental study for hydrogen production from the thermochemical two-step water splitting cycles with a CeO<sub>2</sub> coated new foam device design using solar furnace system.”, AIP Conference Proceedings, 査読有, Vol. 1850, 2017, pp. 100003-1～100003-8. DOI: 10.1063/1.4984460

〔学会発表〕 (計 4 件)

① Issei Tsuruma, Manami Yamada, Hyun-seok Cho, Nobuyuki Gokon, Tatsuya Kodama, “Thermochemical two-step water-splitting cycle of the CeO<sub>2</sub>/MPSZ reactive foam device by the high temperature solar furnace”, The 6<sup>th</sup> International Symposium on Fusion Technology 2018 at Niigata (国際学会), January 26-28, 2018, Niigata, Japan.

② 鶴間一成, 山田愛美, Hyun-seck Cho, 郷右近展之, 児玉竜也, 「高温太陽炉による CeO<sub>2</sub>/MPSZ 反応デバイスの二段階水分解サイクル」, 平成 29 年度日本太陽エネルギー学会研究発表会, 2017 年 10 月 25～27 日, 長岡市.

③ N. Naito, N. Gokon, H-S. Cho, S. Bellan, T. Hatamachi, T. Kodama, “Hydrogen Productivity and Repeatability for Thermochemical Two-step Water-splitting Cycle Using Mn-doped Cerium Oxides”, 1st Asian Conference on Thermal Science 2017 (国際学会), March 29-30, 2017, Jeju, Korea.

④ 内藤善子, 旗町剛, 郷右近展之, 児玉竜也, 「金属ソーブセリアの二段階水熱分解サイクルの高活性化に関する研究」, 第 25 回日本エネルギー学会, 2016 年 8 月 9～10 日, 東京.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

児玉 竜也 (Kodama, Tatsuya)  
新潟大学・自然科学系・教授  
研究者番号: 60272811

### (2) 研究協力者

Yong-Heack Kang (Kang, Yong-Heack)  
韓国エネルギー技術研究院 (KIRE)・太陽熱研究センター・センター長

Jong-Kyu Kim (Kim, Jong-Kyu)

韓国エネルギー技術研究院 (KIRE)・太陽熱研究センター・主任研究員