

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21246147

研究課題名（和文）ロータリー式太陽化学反応炉の開発と実証試験研究

研究課題名（英文）Development and demonstration of rotary-type solar chemical reactor

研究代表者

玉浦 裕（TAMAURA YUTAKA）

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00108185

研究成果の概要（和文）ポストヒーティング方式とクロスリニア新集光システムを考案し、高性能反応セラミックス YSZ/Ni-ferrite 固溶体を開発した。急速昇温による酸素放出反応が 1) 光吸収過程と非平衡過程での過剰 Frenkel 欠陥構造を形成する緩和過程(明反応)、2) 欠陥構造エネルギーによる格子酸素から酸素ガスが形成される化学過程(暗反応)で進行することを明らかにした。デュアル型カラム方式(第 3 号機)の反応炉を設計試作し、明反応と暗反応とをデュアルカラムによって連続的に進行させた。これまで開発したロータリー反応炉をオーストラリア CSIRO でフィールド試験を行った。

研究成果の概要（英文）: New solar concentration systems of “post heating system” and “cross linear system” were developed, and highly reactive ceramics YSZ/Ni-ferrite solid solution was synthesized. The O₂ releasing reaction by rapid heating proceeds via two steps of 1) photon absorption and its relaxation process forming an excess Frenkel structure (light reaction), and 2) O₂ gas formation from lattice oxygen, which is driven by defect structure energy (dark reaction). The dual column solar reactor (3rd model) was fabricated, with which the light and dark reactions can be occurred continuously. The field test of the rotary reactor developed was done at the solar field of CSIRO.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|------------|------------|------------|
| 2009 年度 | 18,900,000 | 5,670,000 | 24,570,000 |
| 2010 年度 | 10,200,000 | 3,060,000 | 13,260,000 |
| 2011 年度 | 6,800,000 | 2,040,000 | 8,840,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 35,900,000 | 10,770,000 | 46,670,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：新エネルギー・化学工学・国際協力・セラミックス・格子欠陥

1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究は集光太陽熱利用による高効率(実効 40%)ソーラー水素生産技術に関し、世界的にはサンベルトでの実用化に向けて、ドイツ DLR 研究所、スイス ETH、イスラエル WIS グループが酸化亜鉛、フェライト系酸化物を利用して 50-100kW 太陽反応炉の開発を進めている。わが国では研究代表者がロータリー式太陽反応炉を提案し先端的に開発を進めているが、我々の報告に端を発し、米国 SANDIA 国立研究所でも同型の開発が開始されている。

(2) 水素発生反応性セラミックスとして炭素析出フェライトを合成し、水素発生能のあることを発見した。次いで、集光太陽光の照射による MnNi-フェライトを用いた水素発生反応の反復進行に成功し、さらにビームダウン型集光システム(1kW)を試作して実用化可能な集光システムの開発を進めた。これらの反応性セラミックスを実際にソーラー水素生産用太陽反応炉として実用化できることを見出し、さらに YSZ 又はセリア系と鉄酸化物との固溶体による高温安定化を達成した。太陽集光ビームの急速加熱(昇温速度 100-200 /min、1300-1600 に加熱)により遷移状態の Frenkel 構造スピネル型フェライトが形成され(吸熱過程)、次いで酸素放出とともに高濃度カチオン過剰構造フェライト(「カチオン特異過剰なフェライト」)に変化し(酸素放出過程)、これが水を分解してソーラー水素が高効率に得られる(水素生成過程)ことを見出した。この酸素放出反応は空気酸素分圧下において進行し、実用化への道を大きく開いた。

(3) 実際に集光太陽ビームの照射によるソーラー水素生産の実用化を目的として、ロータリー太陽反応炉コンセプトを提案して開発を行い、カチオン特異過剰な反応性を発現させる作動条件(昇温速度 100 /min 以上)を満足する急速加熱型へと改良開発してきた。さらに、オーストラリア CSIRO 研究所の集光設備での 50kW 試運転用の CPC(2次集光器)およびキャビティを試作中で、実証試験の実施に向けた準備を進めた。

2. 研究の目的

(1) モンゴルサンベルト開発に向けた石炭・太陽エネルギーからのソーラーハイブリッド燃料生産において、モンゴルのような高緯度での太陽集光システムの適用の可能性について検討する。また、ロータリー式太陽化学反応炉のソーラー水素生産技術を適用した場合に、ソーラーハイブリッド燃料の生産への優位性について、反応炉のエネルギー変換性能をシミュレーションによって明確にする。

(2) 空気酸素分圧下で高効率に酸素放出反応を進行し得る反応性セラミックス(セリア・タンタル系)を開発したことを踏まえ、さらに反応速度論的に解明すると共に、明らかにできるエネルギー変換機構に基づき、太陽化学反応炉を開発する。

(3) これまで研究してきた 2 号機ロータリー式太陽化学反応炉(50kW)は、オーストラリア CSIRO 研究所の太陽集光設備を用いた 50 kW 集光ビーム照射試験に対応可能な仕様として開発・改良を行ってきたが、その最終段階として、CSIRO 太陽集光設備を用いた実際の太陽集光ビーム照射下での太陽エネルギー/化学エネルギー変換効率を求める照射試験を行う。

3. 研究の方法

(1) これまで研究代表者が開発してきた東工大式ビームダウン集光システム集光設備とロータリー式太陽化学反応炉の組み合わせ(集光熱 0.5-20MW、集光フラックス 1000-2000kW/m²、反応炉キャビティ径 0.5-2m)を設計し、これに関連する太陽化学反応炉の性能評価をコンピューターシミュレーション(有限要素解析ソフトウェア: COMSOL Mutiphysics)により行う。

(2) 高酸素分圧酸素放出機能反応性素材設計手法の基本原理は、急速加熱により、Frenkel 欠陥構造が非平衡状態として形成されて酸素放出反応が起こり易くするように設計する。その反応について、高集光フラックスエネルギーの吸収過程と化学反応速度の関連を明確にする。急速加熱に伴う Frenkel 欠陥形成過程と酸素放出反応による導電率変化測定を行う。緩慢昇温による酸素放出反応による導電率変化測定を行い、これらの動的な導電率の差異から、高酸素放出反応と Frenkel 欠陥形成と関連を非平衡状態として解析する。また、Frenkel 欠陥形成の反応機構を試料の重量変化をリアルタイムに測定することによって解明する。この反応機構に沿って高性能反応セラミックを開発し、化学エネルギー変換太陽反応炉を開発する。

(3) 東工大で開発中の 2 号機ロータリー式太陽化学反応炉(50kW)に CPC を設置し、集光タワー上部へ設置する。ヘリオスタットフィールド制御を本試験用に合わせるようにプログラムの修正変更を行う。ガス配管、ガス供給源、水冷システム、発生ガス分析装置、温度測定機器など、集光設備を用いた実証試験に必要な関連設備は CSIRO 現存のものを使用する。照射エネルギー量と発生ガス量(反応率)から太陽エネルギー/化学エネルギー変換効率を求める。

4. 研究成果

(1) 中国の内モンゴル地区の太陽エネルギー量を調査し、モンゴルのような高緯度地域においては、従来型の集光システムでは集光効率が北アフリカよりも 30-40%程度も低下することがわかり、これを解決するため、新たに、ポストヒーティング方式とクロスリニア新集光システム(東工大 PCT 出願)を考案した。さらに、これらの集光系のシミュレーターを開発した。この新集光方式は従来の線形フレネル方式やトラフ型に比べると春分昼間で 50%、一日で 20%程度、また冬場は約 2 倍の集光効率のあることが分かった。これらを用いて、回収集光熱量を計算し、日中の国際プロジェクトに求められる石炭・太陽エネルギーからのソーラーハイブリッド燃料生産コストを試算した。DME 製造単価は原油価格 82 \$ /bbl から製造される軽油と等価価格となるが、さらに太陽化学反応炉を用いれば、発電設備と電気分解設備が不要で経済性に有利となる。その場合、太陽反応炉の変換効率として 10-15%以上が必要である。

この視点から、ロータリー型太陽反応炉の酸素放出部に対して、キャピティ内の対流、輻射、および反応熱を含む熱と拡散を考慮したシミュレーションモデルを構築し、性能を評価した。さらに、雲の通過を模擬した入射太陽エネルギーの変動に対する反応性セラミックス温度の応答のシミュレーションモデルを構築した。反応炉内のシリンダーの回転によるエンタルピー移流の影響で昇温速度に遅れが出ることが予測された。過渡応答シミュレーション手法の有効性が確認できたが、実機との整合性確認が今後の課題である。

(2) 高酸素分圧酸素放出機能反応性素材設計手法を明確にするため、急速昇温酸素放出過程において高フラックスビームエネルギーが化学エネルギーに変換される過程の反応速度論的解析結果および導電率測定結果を XRD とメスbauer効果の測定結果と比較解析した。XRD とメスbauer効果から確認された高フラックス集光ビームの吸収によって生じるスピネル型結晶の格子間 A サイトへのカチオン移動(Frenkel 欠陥)は、酸素放出の化学反応過程よりも早く進行する(図 1) (照射による温度変化に伴う格子定数(スピネル型結晶: Ni フェライト)変化と酸素放出量とは直線的な関係がなく、酸素放出反応速度の方が遅れる)。つまり、高フラックス集光ビーム(1500-2000kW/m²)が瞬時に照射されると、温度と結晶格子との間に瞬間的に非平行状態が生じ、緩慢な昇温での平衡状態で形成される Frenkel 欠陥濃度(欠陥数)よりも過剰な数の欠陥構造が形成されるものと考えられる。

セリアに他金属イオンを適量ドープした固溶体を調製して、酸素放出反応時の重量変化を高感度の熱天秤を用いて観察した結果、セリア-ジルコニア固溶体において、Ce⁴⁺の Ce³⁺への還元時の酸素放出に伴う試料重量減少は二次反応に従うことを見出した。この結果より酸素放出反応の律速段階は、結晶格子内の酸素イオン同士の衝突反応による酸素分子の形成であると考察された。さらに急速加熱による重量減少の結果から、Frenkel 欠陥構造が非平衡状態として形成されて酸素イオン同士の衝突が起こり易くなると推察された。この結果は電気化学測定に

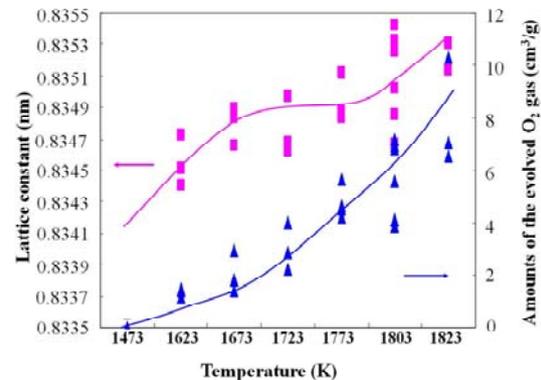


図 1 照射による温度変化に伴うスピネル型フェライト(NiFe₂O₄)の格子定数変化と酸素放出量変化

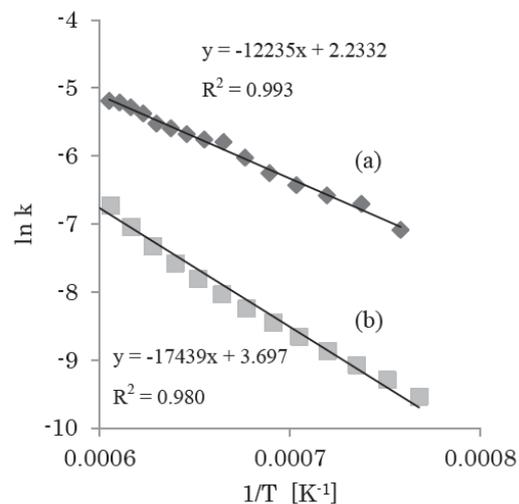


図 2 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 酸素放出反応のアレニウスプロット(昇温速度:(a) 3000K/min, (b) 10K/min)

おけるインピーダンス値の温度変化と対応していた。酸素放出反応を二次反応と仮定した場合の急速昇温中における酸素放出反応のアレニウスプロットを図 2(a)に示す。この結果、急速昇温中における酸素放出の見かけ

の活性化エネルギーは $102\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、先行研究でのイオン伝導の活性化エネルギー（約 $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）よりも高いことから、酸素放出反応の律速段階は内部拡散ではなく、結晶表面の酸素イオン同士の衝突による酸素分子形成過程と考えられる。低速昇温中における酸素放出反応のアレニウスプロットを図 2(b)に示す。この結果、低速昇温中の酸素放出の見かけの活性化エネルギーは $130\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。この値は急速昇温中の活性化エネルギーよりも高い値であり、急速酸素放出反応の律速段階は内部拡散ではなく、結晶表面の酸素イオン同士の衝突による酸素分子形成過程と考えられる。さらに、急速昇温中は入射する高フラックスエネルギーによって新たな反応経路（酸素放出反応）をとることで、低速昇温時に比べて見かけの活性化エネルギーが下がった可能性を示唆している。このようなエネルギー変換過程に適する高性能反応セラミックスとして、YSZ/Ni-ferrite 固溶体を開発した。

さらに、以上のような高フラックス集光ビームのエネルギー吸収による化学エネルギー変換の原理に従って動作する新しい太陽反応炉として、デュアルカラム式太陽反応炉の開発を行った。デュアルカラム式とすることによって急速昇温による酸素放出反応を繰り返し連続的な行わせることができる装置である(写真 1; 図 3)。図 3 に示すように、

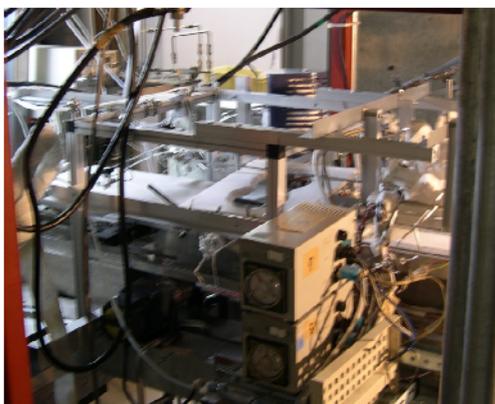


写真 1 デュアルカラム式太陽反応炉

光照射過程による非平衡過剰 Flenkel 欠陥の形成(明反応)、それが酸素放出反応により酸素欠損(もしくはカチオン過剰)構造の形成(暗反応)を、繰り返し起こさせることができた。これは光合成の明反応と暗反応にちょうど対応している。写真 1 の太陽反応炉は光合成のように光エネルギー吸収過程(早い)とその後の化学反応過程(遅い)とを、二つのステップに分けて集光太陽エネルギーを化学エネルギーに変換することが可能なことを示すものであり、大変に興味深い。

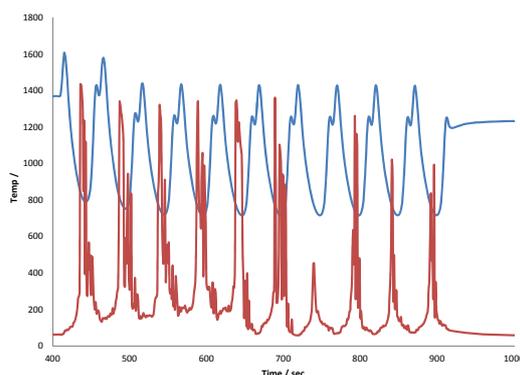


図 3 デュアルカラム式太陽反応炉の各反応管の自動交互位置変換による昇温変化(明反応と暗反応を交互に連続稼働)

(3) オーストラリア CSIRO 太陽エネルギーセンターにおいてタワー型太陽集光設備を使用したロータリー式太陽化学反応炉のフィールド試験を実施した。タワー上部に反応炉を配置して 20kW の太陽エネルギー入射を可能とし、反応性セラミックスは新規合成したセリア-ジルコニア-鉄酸化物を塗布した。太陽光照射口の手前には CPC(二次集光器)を設置し、集光設備からの入射光集光度を向上させた。集光システム(稼働ヘリオスタット: 29 基)を用いてロータリー式太陽化学反応炉に集光太陽ビームを入射した(2010年8月18日に行った反応炉実証試験)。反応炉の回転シリンダーは 1rpm で回転、CPC への入射エネルギー量は 17.4 kW 、最大集光度は 650 kW/m^2 (約 750 倍集光)と計測された。反応性セラミックスを約 1500 まで昇温することに成功し、還元反応を進行させることができた。酸素濃度は 1200°C に達した後から増大したが、酸素放出反応エンタルピーを $1200\text{ kJ/mol}\cdot\text{O}_2$ とし、熱損失を考慮して評価した入射エネルギーの変換効率は 0.5% であった。ロータリー式太陽反応炉での実際の集光装置で世界最初の酸素放出反応運転に成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 13 件)

Y. Tamaura, Conversion of concentrated solar thermal energy into chemical energy, AMBIO, 41 査読有, 108-111, 2011

DOI 10.1017/s13280-012-0264-7

H. Kaneko, S. Taku, Y. Tamaura, Reduction reactivity of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ oxide under high O_2 partial pressure in two-step water splitting process,

Solar Energy, 査読有, 85, 2011, 2321-2330,

DOI:10.1016/j.solener.2011.06.019

Q.L. Meng, 他 2 名, H. Kaneko, Y. Tamaura, Reactivity of CeO₂-based ceramics for solar hydrogen production via a two-step water-splitting cycle with concentrated solar energy, Int. J. Hydrogen Energy, 査読有, 36, 2011, 13435-13441,

DOI:10.1016/j.ijhydene.2011.07.089

玉浦裕, 集光型太陽熱利用技術によるサンベルト開発 - 低炭素社会に向けて果たす役割, 化学と工業, 査読無, 63 巻, 2010, 21-23,

<http://www.chemistry.or.jp/journals/ka-kou/>

H. Kaneko, 他 3 名, N. Hasegawa, Y. Tamaura, Development of reactive ceramics for conversion of concentrated solar heat into solar hydrogen with two-step water splitting reaction, J. Solar Energy Eng., 査読有, 132, 2010, 021202/1-021202/4,

DOI:10.1115/1.4001180

〔学会発表〕(計 74 件)

玉浦裕, 重田智, 金子宏, 集光太陽エネルギーの化学エネルギー変換(107)ロータリー式太陽反応炉における反応性セラミックスの高温還元反応促進, 日本化学会第 92 春季年会, 2012.3.25-28, 横浜.

Y. Tamaura, Y. Ishikawa, H. Kaneko, Graphite solar thermal storage system at 1300K using rotating-reactive-ceramics concept, ASME 2011 5th International Conference on Energy Sustainability (ES2011), 2011.8.7-10, Washington, DC.

重田智, 金子宏, 玉浦裕, CeO₂-ZrO₂ 系反応性セラミックスにおける酸素放出反応の昇温速度依存性の熱重量分析, 平成 22 年度日本太陽エネルギー学会・日本風力エネルギー協会合同研究発表会, 2010.11.4-5, 郡山.

眞下裕貴, 松本秀行, 黒田千秋, 集光太陽熱を利用した水素生成反応炉のシステム解析, 化学工学会宇都宮大会 2010, 2010.9.21-24, 宇都宮.

Y. Tamaura, 他 4 名, H. Kaneko, Development of Reactive Ceramics with High O₂ Releasing Reactivity in Two-step Water Splitting Reaction, SolarPACES 2009, 2009.9.15-18, Berlin, Germany.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: CROSS LINEAR TYPE SOLAR HEAT COLLECTING APPARATUS

発明者: Yutaka Tamaura

権利者: Tokyo Institute of Technology

種類: 特許

番号: PCT/JP2011/005504

出願年月日: 2011.09.29

国内外の別: 外国

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~tamaura/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

玉浦 裕 (YUTAKA TAMAURA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00108185

(2)研究分担者

黒田 千秋 (KURODA CHIAKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 80114867

吉澤 善男 (YOSHIZAWA YOSHIO)

東京工業大学・原子炉工学研究所・教授
研究者番号: 00016627

(~ H21 年度)

長谷川 紀子 (HASEGAWA NORIKO)

東京工業大学・炭素循環エネルギー研究センター・助教

研究者番号: 30361801

(~ H21 年度)

金子 宏 (KANEKO HIROSHI)

東京工業大学・ソリューション研究機構・特任准教授

研究者番号: 90323774

(3)連携研究者

()

研究者番号: