

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19360436

研究課題名（和文） 高水熱分解性セラミックとその反応デバイスの開発

研究課題名（英文） Developments of Reactive Water Splitting Ceramics and its Devices

研究代表者

氏 名：児玉 竜也（KODAMA TATSUYA）

所 属：新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：60272811

研究成果の概要：本研究では，海外のサンベルトの大型集光システムで得られる1400～1600 の高温太陽熱を熱源として2段階水熱分解サイクルを行う高水熱分解性セラミック（微粉体）の開発と，その反応デバイス化を目的とした。研究成果として，（1）研究代表者が見出したフェライト/ジルコニア反応体（微粉体）を基軸として，水熱分解性セラミック微粉体を，米（サンディア国立研究所）で開発中のロータリー型分解器と，日本・韓国（新潟大学・インハ大学）で開発中の発泡体デバイス水分解器のそれぞれのソーラー水分解器の反応体として適応するように改良し，その反応性とサイクル反応性を向上させることに成功した。サンディア国立研究所では，これらの結果からこの新規反応体によるデバイス開発を始めた。

（2）一方で，これを日本・韓国（新潟大学・インハ大学）で開発中の新型の発泡体デバイス反応器に利用できるように反応デバイス化し，その発泡体デバイスで2段階水熱分解サイクルを連続的に繰り返し行うことに成功した。反応活性と安定性の両面から総合的に判断すれば，本反応デバイスは現在最も性能の優れた水熱分解デバイスであると評価できる。さらに韓国（インハ大学）の5kW太陽炉でこの反応デバイスのフィールド試験を行うための大型デバイスを合成すると共に，フィールド試験用のソーラー反応器を設計した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
2008年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：工学

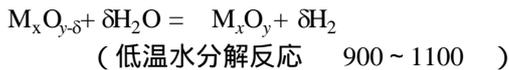
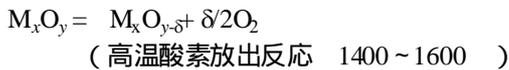
科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー生成・変換，太陽熱利用

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年の大型太陽集光器の技術革新により，世界の日射量の豊富なサンベルト地域（米国南西部，豪州，地中海沿岸，中東等）で 1400～1600 の太陽熱が数百 kW～数十 MWで得られるようになっていた（Kodama, T., 2003, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 29, p.567）さらに 02 年の米国の水素エネルギーロードマップで熱化学的水分解法が推進技術となっており，欧米において太陽熱による水熱分解法の開発が急速に活発化していた。

(2) 水の水熱分解を低温化できる多段階熱化学サイクルとして，唯一，「反応性セラミックによる二段階水分解サイクル」が太陽熱利用に適合できる技術として期待されていた。



(3) Fe₃O₄/FeO系の二段階水分解サイクル（フェライトプロセス）は固体セラミックからの酸素の出入りのみで反応が進行する単純な反応機構を持つ。米国サンディア国立研究所（SNL）ではロータリー型水分解器（図1）が開発されていた（Diver, R.B., et. al., 2006, *Proc. ASME Int. Sol. Energy. Conf.*, Denver, ISBN:0-89553-178-X）。円盤状の基盤の外周にリング状の反応デバイスを装填し，この基盤が回転して高温酸素放出室と低温水分解室を通過して二段階反応を行う。反応体には研究代表者（児玉）が開発したCoフェライト/ジルコニア担持体（Co_{0.7}Fe_{2.3}O₄/ZrO₂）が採用され，その三次元網目状焼成体がデバイスに使われていた。

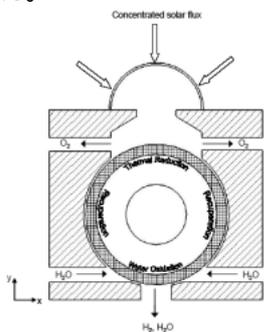


図1 ロータリー型水分解器(米 SNL 従来型)

一方，ドイツ航空宇宙センター（DLR）は，SiC製ハニカムをZn-Mnフェライト/ジルコニアで被覆した反応デバイスを使用するボルメトリック型水分解器の試作・太陽炉試験を行っていた（Roeb, M., et. al., 2006, *J. Sol. Energy Eng.*, 128, p.125）。しかし，SNLとDLRのいずれのフェライト水分解器においても反応デバイスの活性とその安定性（活性低下・失活）が不十分であり，高活性・高安定性の反応デバイスの開発が鍵技術となっていた。

(4) 研究代表者（児玉）は，それまでのフェライト/ジルコニア系反応体の活性・サイクル安定性を上回る Ni_{1.0}Fe_{2.0}O₄/m-ZrO₂（単斜晶ジルコニア）を新たに開発していた。これは Ni_{1.0}Fe_{2.0}O₄ をフェライトに不活性な/m-ZrO₂（単斜晶ジルコニア）担体に担持したもので，反応機構としては，2段階反応に伴い不活性な m-ZrO₂ 担体上でフェライト（Ni_{1.0}Fe_{2.0}O₄）ウスタイト（FeO-NiO）の相転移が繰り返される。

(5) また一方で，担体として立方晶安定化ジルコニア（YSZ）を使用すると，還元相のウスタイト（FeO）とジルコニアが固溶体化して鉄含有立方晶ジルコニアが生成し，これが水分解を行うという従来とは異なる反応機構が発現することを見出していた（国際特許願 PCT/JP2004/12997）。これらの系では従来問題であった FeO 還元相の熔融・凝固による失活の問題が回避された。

(6) これらの“新規フェライト/ジルコニア反応体”を基軸に反応性セラミックの開発を行えば，従来のロータリー型/ボルメトリック型水分解器に対して最適の反応体を提案できると考えられた。

(7) さらに，研究代表者はボルメトリック型水分解器のコンセプトを応用し，反応デバイスとしてフェライト担持“セラミック発泡体”を使った新型水分解器（発泡体デバイス型反応器）を考案していた（図2）。発泡体デバイスは，独 DLR のハニカムデバイスよりも構造が緻密であるため太陽光を透過しにくく，太陽エネルギーの吸収効率が高い。そのため反応デバイスの温度を従来の 1300 から 1500 付近に上げることができ，より高

温で酸素放出反応を行えるため、反応速度・効率を高めることができると期待された。また、ハニカム構造と比較して比表面積が大きいいため、単位体積当たりの反応性セラミック被覆密度が高く、反応デバイスをより小型化でき、反応器そのものをより小型化できると考えられた。さらに、発泡構造による乱気流によりガスの拡散がよく起こり、固気の接触効率が高まると期待された。

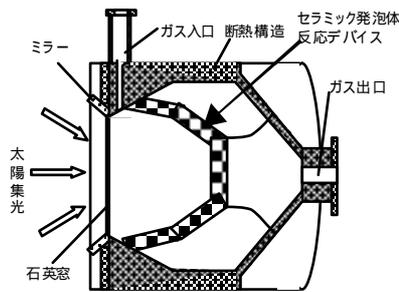


図2 発泡体デバイス型水分解器(日本新型)のコンセプト

2. 研究の目的

(1) 以上の背景から本研究は、太陽熱水分解器の開発において鍵技術となっている高水分解性反応デバイスの開発を目指し、下記の2つのコンセプトでデバイスの研究開発を行うこととした。

ロータリー型水分解器(米SNL従来型: 図1)用の水熱分解性セラミック微粉体・反応デバイスの開発

研究代表者の開発した“新規フェライト/ジルコニア反応体”を基軸とし、米SNLが開発中のロータリー型水分解器(従来型)の反応デバイス用反応体となる高活性・高安定性の水熱分解性セラミック微粉体を開発する。これを米SNLの研究者と連携してロータリー型水分解器用に反応デバイス化する。

発泡体デバイス型水分解器(日本新型: 図2)用の水熱分解性セラミック微粉体・反応デバイスの開発

と並行して、日本独自の新反応器(発泡体デバイス型水分解器)開発を目指し、その鍵技術となる“新規フェライト/ジルコニア反応体”による高水分解性発泡体デバイスの開発を行う。小型デバイス(3cm径)を作製、小型太陽炉シミュレータで反応試験を行い、反応温度1400~1500で高効率反応が可能な反応デバイスを開発する。さらに韓国インハ大学の研究者と連携し、インハ大の5kW太陽炉でこの反応デバイスのフィー

ルド試験を行うための大型反応デバイスを合成すると共に、フィールド試験用のソーラー反応器を設計する。

3. 研究の方法

(1) 高水熱分解性セラミック微粉体(反応体)の開発

研究代表者の見出しているフェライト/ジルコニア反応体において下記の及びの検討を行った。

フェライト/ m -ZrO₂(単斜晶ジルコニア)反応体への活性促進ドーパ金属として最も効果の高いNiと、それに続く他金属(Mn)との2金属ドーパ系について反応活性と結晶安定性の調査を行った。

上記の系で活性の高かった系に立方晶YSZ担体を導入し、サイクル反応の安定性を向上させることを試みた。

ジルコニア担持フェライト(水熱分解性セラミック微粉体)は、ジルコニア粉末を分散させたFe()水酸化物(あるいはFe()とNi()の水酸化物)の懸濁液をバブリングで空気酸化してフェライトをジルコニア表面上に析出させる湿式酸化法により行った。水熱分解性セラミック微粉体の反応試験は高温用赤外線イメージ炉を熱源とする粉末固定層方式の管状型石英製反応試験装置で行った。生成ガスをマスフィルタ型ガス質量分析計とTCDガスクロマトグラフで分析し、反応活性の度合いを評価した。

(2) 発泡体デバイス型水分解器(日本新型)のための反応デバイスの開発

黒崎播磨(株)の研究協力者が作製した高温安定性の高いマグネシウム部分安定型ジルコニア発泡体(MPSZ発泡体)をデバイスのマトリックスとした。黒崎播磨(株)の研究協力者と共に、Ni_{1.0}Fe_{2.0}O₄/ m -ZrO₂によるMPSZ発泡体の被覆法をウォッシュコート法、含浸法、スピンコート法、またそれらの組み合わせた方で検討し、小型発泡体反応デバイス(3cm径×1cm厚:平板型)を作製、下記の方法でその反応活性を比較した。

反応試験はキセノンアークランプによる太陽炉シミュレータ(ビーム出力約1kW)により行った。反応器は石英窓付きの小型ボルメトリック反応器を用いた。

(3) ロータリー型水分解器(米SNL従来型)

のための水熱分解性セラミック微粉体・反応デバイスの開発

米SNLロータリー型水分解器用として、その反応条件から選考した結果、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{YSZ}$ 、あるいは $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4/\text{YSZ}$ のフェライト担持率20wt%のものが最適と判断された。これを受けてSNLの研究協力者らは $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{YSZ}$ を、それまでのYSZ担体に Fe_3O_4 を被覆する方法から、反応体となる鉄含有立方晶ジルコニアをゾル-ゲル法で直接合成する方法を検討した。その反応活性は新潟大学にて(1)と同様の方法で評価した。

さらにSNLでは独自のロボキャストイング法で $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ とYSZの混合スラリーからロッド状三次元網目構造の反応デバイスを作製した。

4. 研究成果

(1) 水熱分解性セラミックの $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 系における検討(Mnドーブ効果の検討)

フェライト反応体へのドーブ金属として最も活性向上効果の高いNiと、それに続くMnとの2金属ドーブ系について検討を行った。非担持体の微粒子 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$)を共沈法で合成し、高温酸素放出反応を1300~1400、低温水分解反応を1000で行う2段階反応を6回繰り返して行い活性評価を行った。高温酸素放出反応を1400で行った場合は $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ が従来の $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ を超える活性を有することを見出したが、その差は僅かであり、コスト高になるMnをドーブする有用性は見出せなかった。また、高温酸素放出反応が1350以下の場合、Mnをドーブすると低温水分解反応性が低下し、化学量論的なサイクル反応の繰り返しが困難になってくることが明らかになった。これらの結果から $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 系では $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ がフェライトとして最適であると決定した。

(2) $m\text{-ZrO}_2$ またはYSZ担持フェライトにおける最適フェライト担持量の検討

$m\text{-ZrO}_2$ とYSZ担持フェライトの2つの系においてフェライトを Fe_3O_4 、 $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ とした場合の最適担持量を検討した。高温酸素放出反応を1400、低温水分解反応を1000で行う2段階反応を6回繰り返して行い活性評価を行い、何れもの系でもフェライト担持率20wt%程度が最適と決定された。

(3) $m\text{-ZrO}_2$ またはYSZ担持フェライトにおける反応温度の検討

$m\text{-ZrO}_2$ とYSZ担持フェライトの2つの系においてフェライトを Fe_3O_4 、 $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ とした場合の反応温度が活性に及ぼす効果を検討した。フェライト担持率は20wt%とした。

サイクル反応の平均水素発生量(1サイクル当たり)を、酸素放出反応温度(表ではTR Temp.と表記)に対して示したものが表1である。

表1 $m\text{-ZrO}_2$ とYSZ担持フェライトの活性比較

TR Temp / °C	Evolved amount of $\text{H}_2/\text{Ncm}^3\text{-material}$		
	1400	1450	1500
$\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{c-YSZ}$	5.99	6.29	9.48
$\text{NiFe}_2\text{O}_4/m\text{-ZrO}_2$	10.7	12.1	12.9
$\text{Fe}_3\text{O}_4/m\text{-ZrO}_2$	6.76	8.74	13.41
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{c-YSZ}$	6.58	8.2	9.15

(4) 発泡体デバイス型水分解器(日本新型)用の水熱分解性セラミックの選定

(3)の研究結果から発泡体デバイス型水分解器(日本新型)用の水熱分解性セラミックとしては $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4/m\text{-ZrO}_2$ が最適であると決定した。

(5) フェライト/ $m\text{-ZrO}_2$ 系におけるサイクル反応に伴う $m\text{-ZrO}_2$ $t\text{-ZrO}_2$ 相転移の検討

上記の $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4/m\text{-ZrO}_2$ を2段階水分解サイクルのデバイス反応体として用いた場合の問題点は、担体のジルコニアが二段階反応に伴う1000 1400~1600の温度スイングに対して $m\text{-ZrO}_2$ $t\text{-ZrO}_2$ の相転移をする可能性があることである。この相転移は一般に、1170で起こると報告されており約4%の体積変化が伴う。これ上記を検討するため、液体窒素による固相クエンチ装置を作製し、実験を行った。その結果、高温酸素放出反応の温度が1500以下、1h以内の反応では $t\text{-ZrO}_2$ への転移がほとんど起こらず、熱還元温度1600においても、熱還元時間を30分以下にすれば $t\text{-ZrO}_2$ の転移はわずかに抑えられ、ジルコニアへの固溶も起こらないことがわかった。このことはフェライト/ $m\text{-ZrO}_2$ 系のサイクル反応において $m\text{-ZrO}_2$ $t\text{-ZrO}_2$ の相転移が鉄酸化物のジルコニア担体からのはく離や、反応デバイス化したときのデバイス自身の破損を引き起こす可能性が少ないことを意味している。

(6) ロータリー型水分解器(米SNL従来型)用の水熱分解性セラミックの選定

米SNLのロータリー型水分解器では、現在はフェライトとジルコニアの混合スラリー

をロボカスティングというSNL独自の成形法で三次元網目構造のロッド状にし、これを焼成した反応デバイスが使われる。活性の高い $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4/m\text{-ZrO}_2$ 系でこれらの混合スラリーから三次元網目構造（あるいは発泡体構造）の焼成体を作ることを検討したが、 $m\text{-ZrO}_2$ は高温で安定な結晶構造を持たないため、それ自体の強度で骨格を作る高温焼結は困難であった。したがってロータリー型水分分解器(米SNL従来型)用としては $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{YSZ}$ あるいは $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4/\text{YSZ}$ (何れもフェライト担持率20wt%)が最適と結論した。SNLでは $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{YSZ}$ の活性を向上させることを目的として、これをゾル-ゲル法で合成する方法を検討した。反応活性を新潟大学で評価したところ、安定性は向上するものの、反応活性そのものは半分以下に低下した。

以上の結果からSNLでは、フェライトとYSZの粉末混合スラリーからロボカスティングによって三次元網目構造のロッド状成形体を作製し、これを焼成して反応デバイスを合成するSNL従来の方法で新規デバイスを開発することとした。フェライトとしては従来使用の $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ より活性の高い $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ を使用することとした。

(7) 発泡体デバイス型水分分解器(日本新型)のための反応デバイスの開発

活性の高い $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4/m\text{-ZrO}_2$ を、黒崎播磨(株)の研究協力者が開発した高温安定MPSZ発泡体に被覆担持して反応デバイス化することを検討した。被覆法としてウォッシュコート法、含浸法、スピコート法、またそれらの組み合わせる方法を検討した結果、スピコート法が適当と結論した。 $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4/m\text{-ZrO}_2$ 被覆の小型発泡体デバイス(3cm径×1cm厚:平板型)を作製し、これに太陽炉シミュレータからの擬似太陽光を照射しながら、流通ガスを窒素水蒸気と交互に切り替えることで2段階水分分解サイクル反応を連続的に繰り返し行った。反応温度・反応時間は、高温酸素放出反応を1500で30分間、低温水分分解反応を1200で60分間行い、照射する擬似太陽光の出力を強弱することで制御した。その結果、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/m\text{-ZrO}_2$ 担持MPSZ発泡体デバイス(NiFe_2O_4 担持率6.9wt%)によって水素を繰り返し生成することに成功した(図3)。この $\text{NiFe}_2\text{O}_4/m\text{-ZrO}_2$ 発泡体デバイスでは、最大で58%のフェライト転換率を達成でき、サイクルを通して平均で26%のフェライトが反応に寄与できることを見出した。20サイクル後

も活性は衰えず、デバイスに破損は生じていなかった。以上の結果から本 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/m\text{-ZrO}_2$ 発泡体デバイスは、水熱分解デバイスとして有望な反応活性・安定性を有していると結論された。

本発泡体デバイスの反応活性・安定性を、ロボカスティングによる米SNLのロッド状三次元網目構造の反応デバイス、あるいは独DLRのハニカム構造の反応デバイスと比較した結果、総合的に本発泡体デバイスの性能が優れていることが分かった。すなわち本発泡体反応デバイスは、現在最も高性能の水熱分解性デバイスであると評価できる。

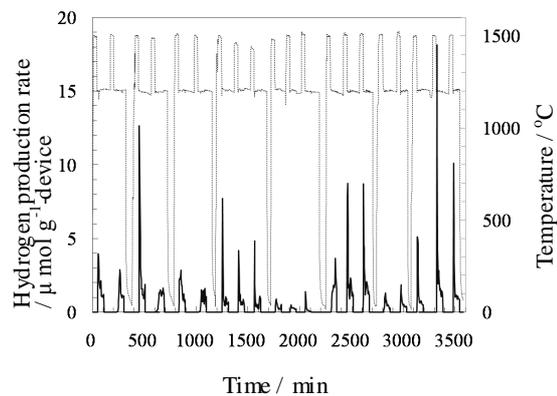


図3 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/m\text{-ZrO}_2$ 担持MPSZ発泡体デバイス(NiFe_2O_4 担持率:6.9wt%)による連続水素生成

(8) ロータリー型水分分解器(米SNL従来型)のための反応デバイスの開発

米SNLの研究協力者らは $\text{Ni}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ とYSZの混合スラリーからロボカスティングによってロッド状三次元網目構造の反応デバイスを作製することを検討し、これを合成することに成功した。これについては本研究終了後に反応性能試験を行う。

(9) 5kW太陽炉によるフィールド性能試験用の反応デバイスの作製

韓国インハ大学の有するディッシュ型5kW太陽炉で反応デバイスのフィールド性能試験を行うための大型反応デバイス(8cm径×2cm厚)をスピコート法で合成した。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/m\text{-ZrO}_2$ 担持MPSZ発泡体デバイス(NiFe_2O_4 担持率5wt%)を合成することができた。

(10) 5kW太陽炉によるフィールド性能試験用のソーラー反応器の設計

フィールド性能試験を行うため、性能試験用の反応器の設計を韓国インハ大学と共同で行った。新潟大学で合成した大型反

応デバイス（8 cm 径 × 2 cm 厚）に合わせ一号器として図4の反応器を設計した。本研究終了後，反応器の作製，反応デバイスのフィールド性能試験を行う。

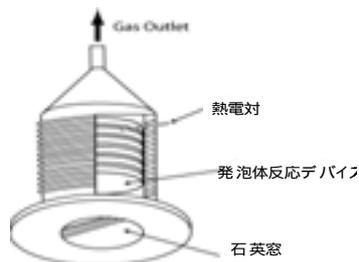


図4 ディッシュ型5kW太陽炉フィールド性能試験用反応器の設計

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計13件)

T. Kodama, N. Gokon, “Thermochemical cycles for high temperature solar hydrogen production”, *Chemical Reviews*, 107, 4048-4077 (2007). 査読有

N. Gokon, T. Hasegawa, S. Takahashi and T. Kodama, “Thermochemical two-step water splitting for hydrogen production using Fe-YSZ particles and a ceramic foam device”, *Energy*, 33[9] 1407-1416 (2008). 査読有

N. Gokon, H. Murayama, J. Umeda, T. Hatamachi, T. Kodama, “Monoclinic zirconia supported Fe_3O_4 for two-step water-splitting thermochemical cycle at thermal reduction temperatures of 1400-1600°C”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 1208-1217. 査読有

N. Gokon, H. Murayama, A. Nagasaki, T. Kodama, “Thermochemical two-step water splitting cycles by monoclinic ZrO_2 -supported NiFe_2O_4 and Fe_3O_4 powders and ceramic foam devices”, *Solar Energy*, 83[4] (2009) 527-537. 査読有

T. Kodama, T. Hasegawa, A. Nagasaki, N. Gokon, “Reactive Fe-YSZ coated foam devices for solar two-step water splitting”, *ASME Journal of Solar Energy Engineering*, 131[2] (2009) 021008-1-021008-7. 査読有

〔学会発表〕(計12件)

T. Kodama, T. Hasegawa, A. Nagasaki, N. Gokon, “Reactive Fe-YSZ coated foam devices for solar two-step water splitting”, 1st International Conference on Energy Sustainability 2007, June 27-30, 2007, Long Beach, California, USA., 2007.

(Proceedings CD-ROM publication; ES2007-36060)

N. Gokon, H. Murayama, E. Hiraiwa, J. Umeda, T. Hatamachi, T. Kodama “Two-step water splitting by Fe_3O_4 on monoclinic zirconia support using thermal reduction temperatures of 1400-1600°C”, 14th Biennial CSP SolarPACES Symposium, Las Vegas, Nevada, USA, March 4-7 2008. (Proceedings CD-ROM publication)

T. Kodama, E. Hiraiwa, N. Gokon, “Reactivity of iron-containing YSZ for a two-step thermochemical water-splitting using thermal reduction temperatures of 1400-1500°C”, *Energy Sustainability 2008*, Jacksonville, Florida, USA, August 10-14, 2008. (Proceedings CD-ROM publication)

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

児玉 竜也 (KODAMA TATSUYA)
所属 新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：60272811

(2) 研究分担者

郷右近 展之 (GOKON NOBUYUKI)
所属 新潟大学・自然科学系・助教
研究者番号：20361793