

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K17821

研究課題名（和文）希土類硫酸塩における水の高速脱挿入メカニズムの解明

研究課題名（英文）Fast water insertion mechanism in rare-earth sulfates

研究代表者

畑田 直行 (Hatada, Naoyuki)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：00712952

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：ベータ硫酸ランタンへの水の脱挿入は、ホスト結晶構造を維持したままでの、結晶内に一次的に配列した安定位置をつたった一次元拡散によるものと確認された。硫酸ランタン九水和物を脱水させて生成したベータ硫酸ランタン粉末の組織は、厚さ数百ナノメートルの平板状の微細な結晶が積層した「板状節理」状となっており、その粒界拡散が水の高速な脱挿入の起源となっていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学蓄熱は産業排熱の有効利用のために期待される技術のひとつである。硫酸ランタンは、200℃以下の比較的低温であっても可逆的に水蒸気と反応し、吸熱・発熱を伴って水が脱挿入されるため、この温度域における化学蓄熱技術の開発に向けて興味深い物質である。本研究の意義は、本物質への高速度な水の脱挿入メカニズムを解明し、材料組織、結晶構造に立脚した化学蓄熱材の開発指針を提案したことである。

研究成果の概要（英文）：The insertion of water into beta lanthanum sulfate was confirmed to be due to the one-dimensional diffusion between stable positions arranged in a one-dimensional manner in the crystal while maintaining the host crystal structure. Beta lanthanum sulfate powder produced by dehydration of lanthanum sulfate nonahydrate was found to have a microstructure which looks like "platy joints" composed of stacked several hundred nanometer-thick plate-like crystals. The grain boundary diffusion was found to be the origin of the fast insertion/extraction of water.

研究分野：化学熱力学

キーワード：化学蓄熱 硫酸塩 脱挿入 拡散 脱水 水和

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、日本の工場などでは100~200℃程度の低温排熱が多量に捨てられており、これを蓄熱し有効に利用することで化石燃料の使用量を削減できる可能性がある。蓄熱技術のひとつとして化学蓄熱材(化学反応により吸熱・発熱する材料)の開発が進められており、用いる反応としては無機水酸化物および水和物の脱水・水和反応の検討例が多い。しかし、100~200℃で可逆的かつ十分な速度で反応させることは難しく、未だ実用に至る反応は少ない。

近年、特定の結晶構造の希土類硫酸塩 $\beta\text{-Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ 等の希土類) が100-200℃において水蒸気と反応し、吸熱・発熱を伴って水が脱挿入されることが発見された [1]。この反応は、温度200℃以下と比較的低温であっても50℃以下の小さいヒステリシスで可逆的に進行する。固相が単相のまま進行することが特徴であり、小さいヒステリシスの由来のひとつと考えられる。このような可逆で高速な反応挙動と、従来知られていない無機硫酸塩の単相への水の脱挿入現象は、学術的にも、化学蓄熱の実用化に向けても興味深い。詳細な反応メカニズムはほとんどわかっていなかった。

2. 研究の目的

本研究では $\beta\text{-Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ における水の高速脱挿入メカニズム、特に下記の2点の解明を目的とした。

(1) $\beta\text{-Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ への水の脱挿入の微視的描写

従来、水蒸気との反応により相変化なしに水を脱挿入できる無機化合物としては、ゼオライト、ペロブスカイト型酸化物、ベータアルミナ、ハイドロキシアパタイトなどが知られている。それらは、数Åの細孔(ゼオライト)や二次元層状構造(ベータアルミナ)など、特徴的な結晶構造を有することにより、結晶内への水の侵入が可能となっている。また、侵入した水の結合状態も静電的吸着・化学結合など物質により異なる。本研究では、 $\beta\text{-Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ における水の侵入位置および水の結合状態を特定し、水の脱挿入の微視的なメカニズムを解明する。

(2) $\beta\text{-Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ への水の脱挿入の速度論

$\beta\text{-Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ における水の脱挿入反応の特徴は、200℃以下の温度域においても見かけの反応速度と可逆性が高いことである。 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ への水の挿入過程は、気相中の水分子の拡散、表面反応、結晶粒界拡散、結晶粒内拡散などの複数の素過程からなると考えられる。そこで、それらに関する速度論的パラメータを定量評価することにより低温でも高速反応が起こる理由を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) $\beta\text{-Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ への水の脱挿入の微視的描写

当グループにおいて第一原理計算により求められたベータ硫酸ランタン $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ 中の水と水の安定構造 [2]に基づき、水和数と格子定数の関係を算出した。これを、高温 X 線回折により実験的に求めた $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の脱水時の格子定数変化 [1]と照合し、第一原理計算により示唆された硫酸ランタン中の水の安定構造の妥当性を検証した。

(2) $\beta\text{-Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ への水の脱挿入の速度論

窒素ガス吸着測定、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA)、光学顕微鏡、透過型電子顕微鏡観察 (TEM) を用いて $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 単結晶粒子が非晶質 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を経て $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ へと脱水する過程における材料組織変化を調査した。また、熱重量測定 (TG) により一定の温度、一定水蒸気分圧下における $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ の水和反応挙動を調査し、見かけの水和反応速度を定量評価した。これらの結果に基づき、速度論的に妥当な反応過程モデルを案出した。また、当初予期していなかった展開として、硫酸イットリウムについても同様の実験手法を用いて評価を行った。

4. 研究成果

(1) $\beta\text{-Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ への水の脱挿入の微視的描写

当グループにおける高温 X 線回折測定により、 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の脱水時にはホスト構造(単斜晶)が単相で保たれたまま、格子定数 a, b, c, γ がそれぞれ連続的に変化すると分かった [1]。また当グループにおける第一原理計算により、 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ 結晶中の H_2O 分子の安定位置は $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ が有する結晶内細孔中で b 軸方向に配列しており、 H_2O の O と H がホスト構造中の La と SO_4 四面体の O とそれぞれ結合を形成し、安定化していることが示唆された(図2参照) [2]。結晶中の H_2O はその分子構造を維持したまま、 b 軸方向に一次的に拡散することも示唆された [2]。

本研究では、第一原理計算で示唆された水の安定位置に基づき、水和数を変化させた際の格子定数変化を算出した。これと高温 X 線回折による実験値の比較を図2に示す。格子定数 a, b, c, γ の変化の傾向が一致していることから、仮定した $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ 中の水の安定位置が正しく、上述した描写が妥当であることが分かった。

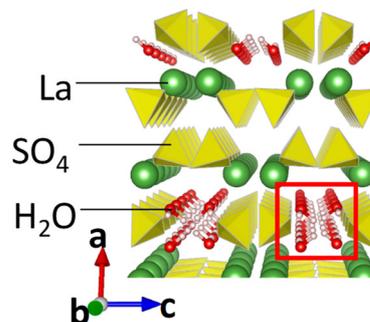


図1 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ 結晶中の H_2O の安定構造

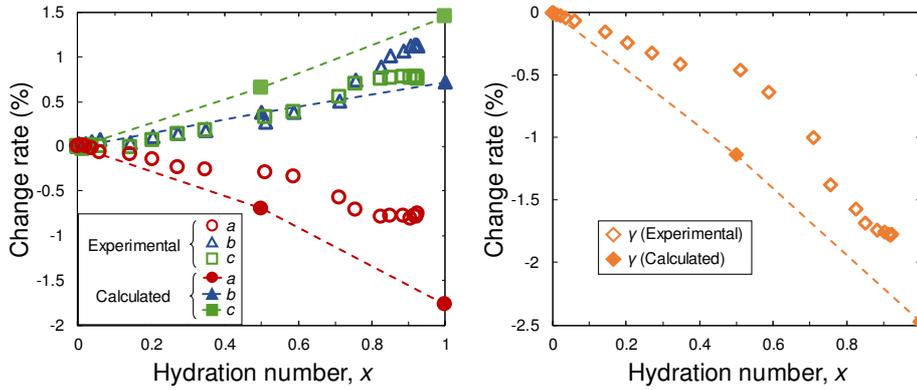


図 2 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の水和数 x の増大に伴う格子定数変化率の計算値と実験値の比較

(2) $\beta\text{-Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ への水の脱挿入の速度論 (論文 [3])

$\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ は、原料である $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 単結晶 (粒径数十 μm - 数 mm) を約 300°C に加熱して脱水させて作製される。脱水前後で粒子の外形に大きな変化は見られなかったが、失透したことから多結晶化が起こったことが示唆された。

窒素ガス吸着測定では、短手方向の幅が $0.5 - 20 \mu\text{m}$ 程度の柱状粒子 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ が脱水して $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ が生成する過程で試料の比表面積が 25 倍に増加した。さらに吸脱着等温線に現れたヒステリシス形状および TEM 観察の結果から、 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ 粒子内部には厚さ数百 nm の平板状結晶粒の集積体が形成されることが明らかとなった。

また、 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ 粉末試料 (短手方向幅: $0.5 - 20 \mu\text{m}$, 長手方向長さ: 約 $10 - 200 \mu\text{m}$) と粗大粒試料 (短手方向平均幅: 0.67 mm , 長手方向平均長さ: 2.8 mm) について、熱重量測定により一定温度・水蒸気分圧下での水和反応速度を評価した。その結果、図 3 に示すように水和反応に要する時間は粉末試料と粗大粒試料の間に差がなく、水分子の粉末粒子内の長距離拡散は律速過程ではないことが示された。従って、水分子の拡散メカニズムとしては、図 4 に示すように、粉末粒子内の長距離の拡散は速い粒界拡散によって担われ、粒内拡散は個々の平板状結晶粒の厚さである数百 nm 程度の短距離で済むことが明らかとなった。

結晶中の水分子の粒内拡散の理論的な活性化エネルギー ($0.81 \pm 0.1 \text{ eV}$) [2] とアレニウスプロットで見積もられた実験的な水和反応の活性化エネルギー (約 0.4 eV) が異なることから、水和反応は平板状結晶粒表面での表面反応によって律速されることが示唆された。

以上のことから、 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ の速い水和・脱水反応 (水の挿入・脱離反応) には、ガスが拡散可能な粒界 (“幅広の粒界”) を持つ平板状結晶粒の集積体からなる“板状節理”に類似した微細構造形成が大きく寄与していることが明らかとなった。今後、 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ の生成過程で平板状結晶粒のサイズ制御をすることができれば、表面積を増大して表面反応を促進することで、より高い見かけの反応速度が期待される。

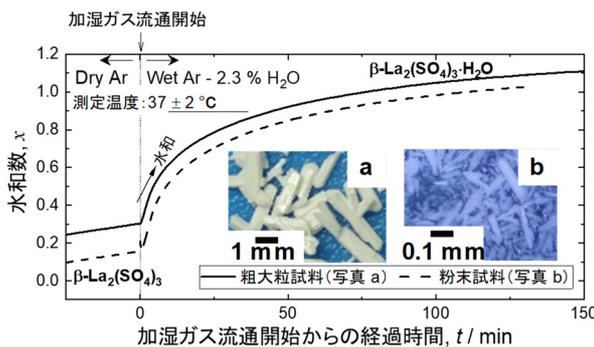


図 3 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ に粗大粒と粉末試料の水和過程における等温 TG 曲線

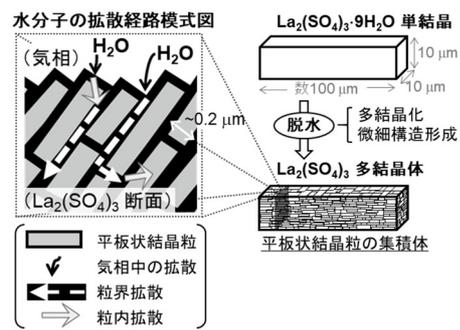


図 4 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ における微細組織の形成と水和反応時の水分子の拡散経路

(3) 硫酸イットリウムの脱水・水和メカニズム (当初予期していなかった新たな知見) (論文 [4])

$\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ と結晶構造が異なるが、 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ と同様に 200°C 以下で可逆的に脱水・水和反応を起こす硫酸イットリウム $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ について、そのメカニズムを調査し、希土類硫酸塩の脱水・水和反応についてより一般化した知見を得ることを目指した。窒素ガス吸着測定および透過型電子顕微鏡観察により、硫酸イットリウム 8 水和物 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (粒径数百 μm) を 200°C で脱水させて生成した $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ の比表面積は、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の 100 倍以上に増大しており、数 μm 間隔の空隙が生成していることがわかった。また高温 X 線回折により、 $80 - 130^\circ\text{C}$ での可逆的な脱水・水和反応は単相での反応ではないものの、ホスト結晶構造をほぼ維持したままでの水の脱挿入によることがわかった。

これらの材料組織・結晶構造上の特徴は、 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$ と $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ に共通するものであり、 200°C 以下の可逆的な脱水・水和反応の実現に寄与していると示唆された。今後は、このような材料組織、結晶構造上の特徴に着目した新規化学蓄熱材の開発が期待される。

<引用文献>

- [1] N. Hatada, K. Shizume, T. Uda, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1606569.
- [2] K. Toyoura, H. Tai, N. Hatada, K. Shizume, T. Uda, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 20188-20194.
- [3] K. Shizume, N. Hatada, K. Toyoura, T. Uda, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 24956-24964.
- [4] K. Shizume, N. Hatada, S. Yasui, T. Uda, *RSC Adv.* 10 (2020) 15604-15613.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shizume Kunihiko, Hatada Naoyuki, Toyoura Kazuaki, Uda Tetsuya	4. 巻 6
2. 論文標題 Characteristic microstructure underlying the fast hydration/dehydration reaction of La ₂ (SO ₄) ₃ : “fine platy joints” with “loose grain boundaries”	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 24956 ~ 24964
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8ta06721j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shizume Kunihiko, Hatada Naoyuki, Yasui Shoko, Uda Tetsuya	4. 巻 10
2. 論文標題 Multi-step hydration/dehydration mechanisms of rhombohedral Y ₂ (SO ₄) ₃ : a candidate material for low-temperature thermochemical heat storage	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 15604 ~ 15613
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0RA02566F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 鎮目邦彦、畑田直行、安井詔子、宇田哲也
2. 発表標題 低温動作化学蓄熱材開発へ向けた菱面体晶系金属硫酸塩の水和反応挙動調査
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畑田直行、鎮目邦彦、豊浦和明、田居宏隆、宇田哲也
2. 発表標題 硫酸ランタンへの水の脱挿入と化学蓄熱への応用
3. 学会等名 第13回固体イオニクスセミナー
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鎮目邦彦、畑田直行、豊浦和明、田居宏隆、鹿住健司、佐々木宣治、宇田哲也
2. 発表標題 新規化学蓄熱材候補：ベータ硫酸ランタンにおける微細組織の形成と水和反応の速度論
3. 学会等名 化学工学会 第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鎮目邦彦、畑田直行、鹿住健司、宇田哲也
2. 発表標題 化学蓄熱材ベータ硫酸ランタンの比表面積の評価と水和反応速度への影響
3. 学会等名 化学工学会 第83年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoyuki Hatada, Kunihiko Shizume, Kazuaki Toyoura, Tetsuya Uda
2. 発表標題 Dehydration-hydration behaviors of lanthanum compounds as potential thermochemical heat storage materials
3. 学会等名 The 10th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kunihiko Shizume, Naoyuki Hatada, Shoko Yasui, Tetsuya Uda
2. 発表標題 Reversible hydration-dehydration reaction of yttrium sulfate as a new candidate of thermal energy storage material for low-temperature waste heat
3. 学会等名 The 10th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鎮目邦彦, 畑田直行, 豊浦和明, 田居宏隆, 宇田哲也
2. 発表標題 各種金属硫酸塩が持つ結晶内の細孔へのアンモニア分子の脱挿入挙動の調査
3. 学会等名 資源・素材2019(京都)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kunihiko Shizume, Naoyuki Hatada, Kazuaki Toyoura, Hirotaka Tai, Shoko Yasui, Tetsuya Uda
2. 発表標題 Comprehensive analysis of dehydration-hydration reaction cycle of rare earth compounds for potential thermochemical heat storage materials
3. 学会等名 The Fifth International Symposium on Innovative Materials and Processes in Energy Systems (IMPRES2019)(国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>研究紹介 - 京都大学材料工学専攻 宇田研究室 https://www.aqua.mtl.kyoto-u.ac.jp/wordpress/research/</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	鎮目 邦彦 (Shizume Kunihiko)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	宇田 哲也 (Uda Tetsuya)		
研究協力者	豊浦 和明 (Toyoura Kazuaki)		
研究協力者	田居 宏隆 (Tai Hirotaka)		