

平成 21 年 6 月 2 日現在

研究種目：基盤研究 (A)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19206106  
 研究課題名 (和文) カチオン特異過剰なフェライトを用いる集光太陽熱のソーラー水素転換技術の開発  
 研究課題名 (英文) Concentrated solar heat conversion to solar hydrogen using speciallycation-excess ferrite  
 研究代表者  
 玉浦 裕 (TAMAURA YUTAKA)  
 東京工業大学・炭素循環エネルギー研究センター・教授  
 研究者番号：00108185

## 研究成果の概要：

集光太陽ビームをセラミックスに照射し 1300-1600℃に急速加熱すると、特殊な反応中間体を經由し、空気酸素分圧下で酸素放出反応が進行することを世界で初めて明らかにし、この反応で生成したセラミックス還元体が水を分解(水素生成過程)することを見出した(特開 2008-094636)。これを用いるソーラー水素生産の実用化に向け、ロータリー式太陽反応炉およびビームダウン式集光システムの開発を行った。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	27,700,000	8,310,000	36,010,000
2008 年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	38,500,000	11,550,000	50,050,000

## 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

## 1. 研究開始当初の背景

## (1) [国際的位置づけ]

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と  その太陽熱を得るための太陽集光システム(ビームダウン型)に関する。いずれも、サンベルトでの実用化に向けた開発研究が行われている。

②  については、スイス・米国・イスラエ

ルのグループが酸化亜鉛を太陽エネルギー変換素材として 50KW 太陽反応炉、またドイツ DLR 研究所グループがマンガン・鉄系酸化物を利用して 100kW 太陽反応炉の開発を進めている。わが国では申請者がロータリー型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平成 18 年度より開始されている。

③ □については、イスラエルで 500kW の開発が進められており、わが国では申請者が東工大の特許技術として、中東アブダビでの実証試験プロジェクトとして推進している。

## (2) これまでの成果

- ① ロータリー太陽反応炉コンセプトを提案し、その開発を行い、YSZ およびセリア系と鉄酸化物との固溶体による高温安定化に見通しを得た(科研費(基盤A)平成 16,17年度)。
- ② ビームダウン集光システム開発では、設計ツールとしてのシミュレーターの開発、および東工大出願特許技術についてスペイン SENER 社と FS(フィージビリティ研究)を行った(科研費(基盤 A)平成 16,17 年度)。
- ③ 東工大式ビームダウン集光システムの国際特許申請を進め、実証試験(100kW)を中東アブダビ国との国際プロジェクト(実験サイト:アブダビ)を立ち上げた(科研費成果)。

## (3) [動機・背景]

ロータリー太陽反応炉では、太陽集光ビームの急速加熱(昇温速度 200°C/min 以上、1300-1600°Cに急速加熱)により反応中間体「カチオン特異過剰なフェライト」(新規化合物)が形成され(吸熱過程)(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(東工大出願特許;出願番号 2006-274864)(科研費(基盤A)平成 16, 17 年度)。

## (4) [特徴・独創性]

① 研究の特徴 集光太陽光では 600-1800°C の高温で、300-3000kW/m<sup>2</sup> という高パワー密度でエネルギー注入ができ、反応性セラミックス(水分解ポテンシャルを有する還元体)を生成する反応(大きな吸熱を伴う酸素放出反応)を高速かつ高効率(理論上 70-85%)で進

行させることができる(熱化学工学的大量生産性)。得られた還元体の水分解反応によりソーラー水素を大量生産できる(2 段階水分解過程によるソーラー水素生産)。

② 独創性 二段階プロセスを連続的、かつ繰り返し進行させることが可能な回転型反応炉(連続二段階水分解反応炉)は新規に考案した。ビームダウン型集光系は太陽反応炉のような大型化学プラント系の設備を地表に設置することを可能とする(特許出願 H16. 11; H22. 5 国際特許登録済)。

## 2. 研究の目的

- (1) [目的 1] 高温急速加熱で形成する「カチオン特異過剰なフェライト」の高機能化
- (2) [目的 2] 高温急速加熱型のロータリー太陽反応炉への改良開発
- (3) [目的 3] 東工大式ビームダウン集光系の実証用ロータリー太陽反応炉の要素技術開発

## 3. 研究の方法

### (1) [目的 1]

#### ① 固体化学的解析

メスバウアー効果測定、固体イオン伝導度測定、磁気測定、X 線回折測定により固体化学的解析を行う。

#### ② セラミックス材料の高機能化の検討

固体化学的解析に基づき、急速加熱型ロータリー太陽反応炉に最適な高機能化した化合物を開発する。

### (2) [目的 2]

平成 16-17 年度の科学研究費で試作したロータリー式太陽反応炉について、高機能化したセラミックス材料に適した急速加熱型への改良・試作を行う。

### (3) [目的 3]

東工大式ビームダウン集光系で 2000 倍集

光になるようにヘリオスタット、その配置についてシミュレーション、および放物面二次集光装置(CPC)の開発を行う。

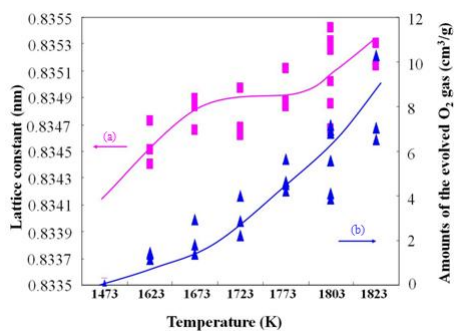
CSIRO(オーストラリア)の集光設備を用いる実験準備を進める。

#### 4. 研究成果

##### ① [目的 1] 高温急速加熱で形成する「カチオン特異過剰なフェライト」の高機能化

##### ① 新規に見出した「カチオン特異過剰なフェライト」の固体化学的解析。

①-1 **Fig.1** に 1473-1823K でニッケルフェライトの酸素放出反応を行った時の格子定数と酸素放出量の関係を示す。1673K まではほとんど酸素放出反応は進行せず、1723K 以降に酸素放出量は増大した。一方、格子定数は 1673K まで一度増大し、また 1773K 以降で増大した。これらの結果から、1673K 付近で反応中間体が形成され、それが 1723K 付近で急激に酸素放出反応を起こすことが示唆された。



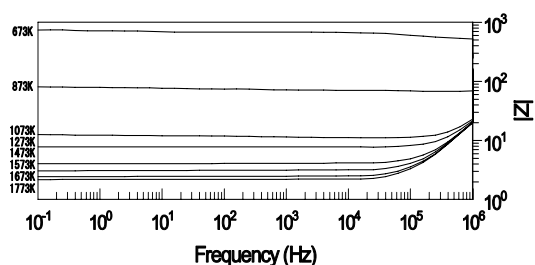
**Fig.1** Lattice constants ((a), pink) and the amounts of the evolved O<sub>2</sub> ((b), blue) of rod-shaped NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> after O<sub>2</sub> releasing step at each temperature.

①-2 各試料のメスバウアー解析から、1473-1673K の温度領域では、酸素がほとんど放出されないまま、Fe<sup>3+</sup>が B サイトから A サイトへ移動することが見出された。A サイト側の空孔に Fe<sup>3+</sup>が侵入したフレンケル欠陥構

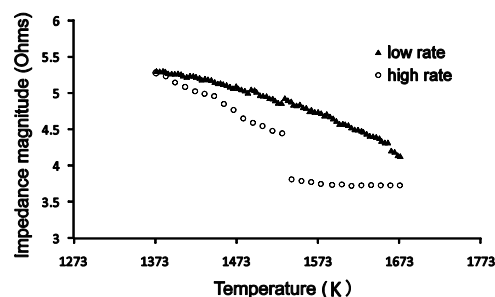
造を形成しているものと推察される。これが反応中間体であると考察した。

①-3 酸素放出反応後の XRD 測定による  $I(220)/I(222)$ の強度比から、A サイトに侵入した Fe<sup>3+</sup>が B サイトまたは NaCl 型構造に移動することによるものと推定した。この結果は、上述のメスバウアー解析の結果を裏付けるものである。

①-4 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の各温度における交流周波数に対するインピーダンスの絶対値は、温度上昇に伴い導電性が上昇する傾向が見られた (**Fig. 2, 3**)。これはフェライト内のカチオンである鉄イオンの A サイトから B サイトへの



**Fig. 2** Impedance magnitude of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at temperatures T = 1373K – 1673K (frequency fix).



**Fig. 3** Impedance magnitude of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at temperatures T = 673K – 1773K (frequency sweep).

移動が温度急上昇によって促進されることによるものと考えられる。さらに 1773K においては常温の金属のような高い導電性を有する事がわかり、上記のカチオン移動がより頻繁に起こっているものと推察される。

急速に昇温すると、過剰なエネルギー供給により B サイトのカチオンの一部が A サイト

トの隙間に入り込み、フレンケル欠陥構造が形成される。それにより、平衡状態よりも多くのカチオンが移動することになり導電性の上昇が確認されるものと思われる。こうして形成されたフレンケル欠陥構造にはより多くのエネルギーが蓄積されており、1723K付近の高温領域で高い酸素分圧下において酸素発生反応が進行する駆動力になっているものと考えられる。また Fig. 3 では、1523K付近で不連続的に導電性が上昇している。ここでは  $O^{2-}$  イオンの移動による寄与が大きくなっているものと考えられる。

$CeO_2-ZrO_2$  においても昇温速度が速いときに同様の導電性の上昇が見られた。

## ② セラミックス材料の高機能化の検討。

### ②-1 $CeO_2-ZrO_2$ 、 $CeO_2-Y_2O_3$ 固溶体の Ar 中二段階水分解反応性、及び高温安定性

イオン半径が小さい  $Zr^{4+}$  は、還元時の Ce イオンの膨張に起因する結晶格子の歪みを緩和でき、格子の拡張を容易にするので、 $CeO_2-ZrO_2$  固溶体は還元反応が進行しやすくなる。また、SEM 測定により、 $CeO_2-ZrO_2$  固溶体は、 $CeO_2$ 、及び  $CeO_2-Y_2O_3$  固溶体と比較し、粒径が小さく、二段階水分解反応後も焼結が抑えられており、優れた高温安定性を有することを見出した。

### ②-2 $CeO_2-ZrO_2$ 固溶体の空气中酸素放出反応性、及び水素発生反応の温度依存性

$CeO_2-ZrO_2$  固溶体が、高酸素分圧下（空气中）においても、酸素放出反応を進行させることを見出した。 $ZrO_2$  固溶率 0-30%の範囲において、 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  の酸素量が、最大値  $2.9\text{cm}^3/\text{g}$  を示した。この値は、過去に報告されている反応性セラミックス ( $NiFeO_4$  等) の酸素量と比較しても大きい。ロータリー式太陽反応炉を用いた二段階水分解反応に用いる材料として十分期待できる。

### ②-3 $CeO_2-Ta_2O_5$ 固溶体の空气中酸素放出反

## 応性、及び水素発生反応の温度依存性

$CeO_2$  系反応性セラミックスの空气中での酸素放出能を向上させる目的で、高価数金属である Ta(V) を固溶した  $CeO_2$  系新規反応性セラミックスを合成し、その反応性を検討した。空气中では  $Ce_{90}Ta_{10}$  が特に大きな酸素放出反応性を有することが分かった。

## ③ ナノ構造セリアの反応性

ナノダイヤモンド共存下で形成された棒状ナノ構造は、最初の二段階水分解反応段階で焼結が進行するが、二段階水分解反応回数の増加と共に酸素放出量の増加が観察された。セリアの棒状ナノ構造は 1773K である程度焼結するが、ナノダイヤモンド共存下では、一定のナノ粒子構造が維持されるため、焼結しにくい独特な粒子構造が形成できるものと結論した。

## (2) [目的 2]

### ① ロータリー式太陽反応炉

二号機ロータリー式太陽反応炉を改良試作した (Fig.4)。

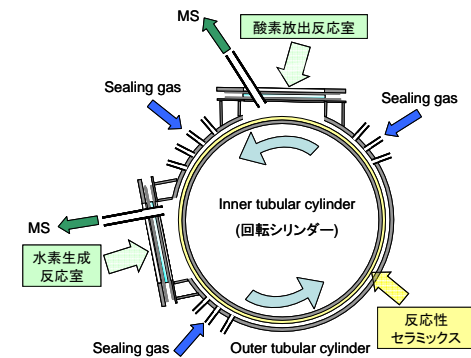


Fig.4 Schematic outline of 2nd model of rotary-type solar reactor.

回転シリンダーの表面には断熱材を積層し、反応性セラミックスは断熱材外層表面に塗布した。反応性セラミックスは、ロータリー式太陽反応炉に用いることを想定して、 $CeO_2-ZrO_2$  固溶体 (Ce:80%, Zr:20%) を錯体重合

法により大規模バッチで調製した。

## ② ヒートエンジン理論

理論変換効率は黒体放射キャビティ理論により反応温度 1500°C付近で集光度 2000 kW/m<sup>2</sup>において 75%程度という高効率(カルノー効率を考慮)を得ることができる。

## ③ 回転シリンダー表面に積層する断熱材

シリカ-ムライト系断熱材 18mm 厚で下層に配し、ジルコニア系耐火断熱セメント 90%(ニッカトー製ジルコニアセメント Z-2)とジルコン系耐火セメント 10%(ニッカトー製ジルコンセメント HN-1300)の混合物を上部に 3mm の厚みで重畳させた。回転シリンダーに CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 固溶体を塗布して 1400 kW/m<sup>2</sup>の集光 Xe ビーム、1/10~1/3 rpm の回転速度(照射時間: 3~11 秒)において酸素放出反応温度まで昇温可能であった。

## ④ “温度ジャンプ非平衡反応による酸素放出反応(・領域酸素放出反応)”のロータリー式反応炉での連続反応条件のシミュレーション

反応速度、反応性セラミックスの熱伝導率、入射フラックス、熱吸収量との関係から、反応時間・反応性セラミックス厚みの関係式を導き、シミュレーション計算を行った。反応性セラミックスの特性が熱伝導率  $\lambda = 10$  (W/m · K)、反応速度  $v_1, v_2 = 0.3$  mol/s 程度にあれば、入射フラックス強度  $I = 600$  kW/m<sup>2</sup> (表面温度  $T_H = 1773$  K)において、理論水素発生量は 1.3 mol/s となると試算された。 $T_H = 1773$  K、 $I = 600$  kW/m<sup>2</sup> でキャビティ型とすることにより、水素発生量 13 mol/s と見積もられた。

### (3) [目的 3]

## ① ロータリー式太陽反応炉運転のための東工大式ビームダウン集光システムの集光系のシミュレーション

上方点高さ 30m, 下方焦点高さ 20m, 中央

反射鏡中心高さ 26m, ヘリオスタットサイズ(3m 角: 1m 角ファセット x 9 枚), ヘリオスタット台数 2000 台, 中央反射鏡ファセット数 630 枚、の条件においてシミュレーションにより。直径 2m 以内で 1500~2500 kW/m<sup>2</sup> の集光フラックスが得られた。

## ② CSIRO(オーストラリア)の集光設備を用いる実験準備

②-1 ロータリー式太陽反応炉は、タワー上部に設置し、50kw の太陽エネルギーが入射するように集光設備の設計を行った。

②-2 CSIRO 太陽集光システムを用いる実験では、CSIRO の集光度をさらに高める必要があり、CPC の設計を行い、その試作を行った。

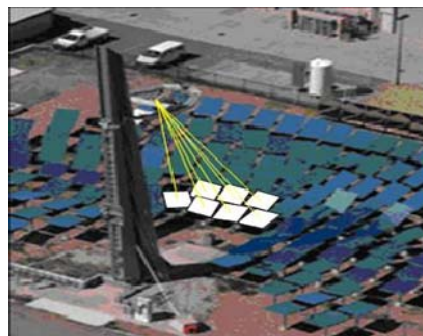


Fig. 5 CSIRO 太陽集光システムを用いたロータリー式太陽反応炉試験運転計画

## 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 11 件)

- ① Y. Naganuma, H. Kaneko, N. Hasegawa, Y. Tamaura, “Enhancement of reactivity of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in two-step water splitting reaction using binary phase system of CeO<sub>2</sub>-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, in press, 査読有。
- ② S. Taku, H. Kaneko, N. Hasegawa, Y. Tamaura, “Reactive ceramics of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> for H<sub>2</sub>-generation by two-step water splitting reaction using concentrated solar thermal energy”, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, in press, 査読有。
- ③ C. Lee, 他 5 名, H. Kaneko, N. Hasegawa, Y. Tamaura, “Electric conductivity and reactivity of the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution at high temperature for O<sub>2</sub>-releasing step”, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, in press, 査読有。

④H. Kaneko, Y. Tamaura, “Reactivity and XAFS study on (1-x)CeO<sub>2</sub>-xNiO (x = 0.025-0.3) system in the two-step water-splitting reaction for solar H<sub>2</sub> production”, J. Phys. Chem. Solids, in press, 査読有.

⑤H. Kaneko, 他 3 名, N. Hasegawa, Y. Tamaura, “Cerium ion redox system in CeO<sub>2</sub>-xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution at high temperatures (1273-1673K) in the two-step water splitting reaction for solar H<sub>2</sub> generation”, J. Mater. Sci., 43, 3153-3161, (2008), 査読有.

⑥H. Ishihara, H. Kaneko, N. Hasegawa, Y. Tamaura, “Two-step water splitting process with solid solution of YSZ and Ni-ferrite for solar hydrogen production”, J. Solar Energy Eng., 130, 044501/1- 044501/3, (2008), 査読有.

⑦H. Ishihara, H. Kaneko, N. Hasegawa, Y. Tamaura, “Two-step water splitting process at 1273-1623K with YSZ-iron oxide solid solution via co-precipitation process and solid state reaction”, Energy, 33, 1788-1793, (2008), 査読有.

⑧H. Nakajima, 他 4 名, H. Kaneko, Y. Tamaura, “Effect of Fe doping on photoluminescence of yttria-stabilized zirconia”, J. Alloys Compd., 441, 255-258, (2007), 査読有.

⑨H. Kaneko, 他 6 名, Y. Tamaura, “Rotary-type Solar Reactor for Solar Hydrogen Production with Two-step Water Splitting Process”, Energy & Fuels, 21, 2287-2293, (2007), 査読有.

⑩S. Taku, H. Kaneko, Y. Tamaura, “Ce-Zr 系酸化物を用いた二段階水分解反応によるソーラー水素生産 (Two-step water splitting Reaction with Ce-Zr Oxide system for solar hydrogen production)”, Eco-Engineering, 19(4), 255-262, (2007), 査読有.

⑪H. Nakajima, K. Itoh, H. Kaneko, Y. Tamaura, “Effects of Fe doping on crystalline and optical properties of yttria-stabilized zirconia”, J. Phys. Chem. Solids, 68, 1946-1950, (2007), 査読有.

〔学会発表〕(計 63 件)

①Y. Tamaura, H. Kaneko, 他 3 名, N. Hasegawa, “Simultaneous Production of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> with Rotary-type Solar Reactor (Tokyo Tech Model) for Solar Hybrid Fuel”, Proceedings of ES2008, 2nd International Conference on Energy Sustainability, August 10-14, Jacksonville, Florida, ES2008-54282, (2008).

(他 62 件)

〔図書〕(計 1 件)

①玉浦裕, 他 61 名, 太陽エネルギー有効利用最前線 (664 頁), 総論 太陽エネルギー利用の可能性と技術課題, 第 2 編 ソーラー水素生産, 第 3 編 太陽熱発電技術, 第 5 編 太陽エネルギー利用の動向と普及のための取り

組み, 株式会社エヌ・ディー・エス, 2008 年 6 月, ISBN978-4-86043-154-9

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

多久俊平, 玉浦裕, “反応性セラミックスおよびその製造方法、ならびに水素製造方法および水素製造装置”, 特願 2008-114899, 2008.7.1, 国内

○取得状況 (計 1 件)

玉浦裕, 金子宏, “水素製造方法、水素製造装置および金属酸化物”, 特開 2008-094636, 2008.4.24., 国内

〔その他〕

①玉浦裕, 焦点探訪 UAE で太陽熱発電実証プラント 鏡で反射、場所の制約なし, 平成 20 年 9 月 25 日, 日経産業新聞

②玉浦裕, 太陽熱発電 UAE に設置, 平成 20 年 11 月 18 日(夕), 朝日新聞

③玉浦裕, 地球異変「石油後」探る中東 環境意識し投資の半面 エネルギー消費は激増, 平成 20 年 11 月 25 日, 朝日新聞

6. 研究組織

(1) 研究代表者

玉浦 裕 (TAMAURA YUTAKA)

東京工業大学・炭素循環エネルギー研究センター・教授

研究者番号: 00108185

(2) 研究分担者

阿部 正紀 (ABE MASANORI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 70016624

北本 仁孝 (KITAMOTO MASATAKA)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号: 10272676

金子 宏 (KANEKO HIROSHI)

東京工業大学・炭素循環エネルギー研究センター・特任准教授

研究者番号: 90323774

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

(3) 連携研究者

なし