

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K20548

研究課題名（和文）低温未利用熱によるWaterSplitting

研究課題名（英文）Water Splitting by low-temperature waste heat

研究代表者

阿尻 雅文（Adschiri, Tadafumi）

東北大学・材料科学高等研究所・教授

研究者番号：60182995

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 20,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、低温排熱を利用した水の熱化学分解を想定し、反応場分離による水の分解反応を検討した。反応場分離プロセスを成立させるためには酸素キャリア（M(O)）が必要である。東北大学発の技術である超臨界法により、低温（200～500℃）において、従来の金属酸化物と比較し、4桁近くも大きな酸素貯蔵能（OSC）を有するナノ材料が見出されており、上記プロセスへの酸素キャリアとしての利用可能性が示された。本研究では、低温排熱の利用による水の熱化学分解の可能性調査とそのための高性能酸素キャリア開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、地熱や産業排熱などの効率的な利用による水分解により、水素と酸素を分離して回収するプロセスの開発を検討した。そのプロセスを実現するための酸素キャリアとして金属酸化物のナノ材料の合成を行い、200～500℃で高活性な酸素キャリアを複数見出した。これはナノサイエンスの分野で大きな成果である。反応場分離による水の熱化学分解についてその概念実証に取り組み、現状800～1000℃の領域ではあるがその可能性が見出された。今後は、さらなる低温化や水素および酸素の生成量の増加を目指して、プロセス開発を進めていくことが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this project, thermochemical water splitting was studied using chemical loop method with metal oxide materials as oxygen carriers. By using supercritical method, highly active oxygen carrier nanomaterials were developed. Particularly, CeO₂ based nanomaterials were highly active for both reduction and oxidation by water. This method is promising for the utilization of low-temperature heat and hydrogen production.

研究分野：化学工学

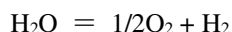
キーワード：水の熱化学分解 水素生成 低温熱利用 産業排熱 地熱 ケミカルループ 反応場分離 超臨界ナノ工学

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

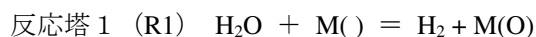
1. 研究開始当初の背景

本研究は、地熱エネルギーや産業からの低温未利用熱を利用したケミカルルーピングプロセスにより、水の熱化学分解を行い、水素および酸素を分離して生成することを目的とする。

水から水素を製造する下記の水の熱化学分解反応は、大きな吸熱反応であるため、単一反応プロセスでは、平衡の制約から低温では進行しない。単一反応プロセスでは 3800 °C 以上の高温が必要である。



これに対し、ケミカルルーピングプロセスの利用により、この反応を 2 つの反応に分解すれば、平衡の制約を打破できる。酸素キャリア $\text{M}(\text{O})$ を用い、下記の二つの反応に分離すれば、 H_2 と O_2 とが同一反応場に共存しないため、平衡の制約をうけずに、低温であっても反応を進めることができる。さらに、各反応塔からは水素と酸素を分離して回収することができる。



このような反応プロセスを成立させるためには酸素キャリア ($\text{M}(\text{O})$) が必要である。東北大学発の技術である超臨界法により、低温 (200~500 °C) において、従来の金属酸化物と比較し、4 桁近くも大きな酸素貯蔵能 (OSC) を有するナノ材料が見出されており、上記プロセスへの酸素キャリアとしての利用可能性が示唆されていた。

そこで本研究では、低温排熱の利用による水の熱化学分解の可能性調査とそのための酸素キャリア開発を行った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、低温熱の利用を企図したケミカルループ法による水の熱化学分解の可能性の検討である。地熱や産業廃熱のような低温熱源を利用した水分解により、エクセルギー的に低い低温熱から高いエクセルギーの水素・酸素を作るプロセスの可能性を検討した。また、低温熱利用ケミカルループ水分解反応プロセスを実現するための酸素キャリアの開発を目的として研究を行った。

3. 研究の方法

本研究では、低温熱利用ケミカルループ水分解反応プロセスを実現するための酸素キャリアの開発に向けて、研究を行った。酸素キャリア材料の探索には熱力学データベースを用いた評価により、熱還元と水による酸化の可能性について評価した。その評価に基づき、不活性ガス中の金属酸化物の熱還元と、加湿した不活性ガス中での再酸化について検討した。評価には、TG-MS (TG: Netzsch 社製, MS: JEOL 社製) を用いて、還元もしくは酸化反応中の金属酸化物の重量変化を測定した。また同時に発生するガスの測定を MS により行った。さらにサンプル量を増やした実験の場合には触媒評価装置 (BELCAT II) を用いて、MS により評価を行った。酸素キャリアとして用いられる金属酸化物材料は、回分式もしくは流通式の超臨界水熱反応により合成した。粒子の複合化には常温の液相での金属担持等を検討した。

4. 研究成果

本研究では、低温熱利用ケミカルループ水分解反応プロセスを実現するための酸素キャリアの開発を行った。まずは、本研究では、1000 °C 以下の温度に着目し、熱力学データベースから、材料選定を行い、CeO₂系の材料を選定し、CeO₂をベースとしたドーピングや複合化・表面担持等を検討した。

まず、純粋な CeO₂ についての検討を行った。通常の CeO₂ は低温では反応しないが、超臨界法により、高活性なナノ粒子を合成することにより、水素還元された CeO₂ 粒子は 600 °C 以下で水と反応し酸化され、水素を生成することが確認された。

還元については、水素ガスなどの還元雰囲気での還元温度は、通常の CeO₂ が 700 °C 程度であるのに対して、超臨界ナノ CeO₂ は 400 °C という低温でも還元が進行することが確認された。しかし、不活性ガス雰囲気での熱還元については、超臨界ナノ CeO₂ を以てしても十分高速な還元が 1000 °C 以下では進行しなかった。

そこで酸素キャリア材料の複合化について検討した。熱還元の可能性に着目し、CuO の評価を行ったところ、800 °C 付近で CuO から Cu₂O に熱還元が起こることが確認できた。CuO と CeO₂ を複合化することで、熱還元および水による再酸化を起こすことを狙い、複合材料を合成し、分析を行った。結果として、CuO-CeO₂ 間での酸素の移動が十分ではなかったため、水素生成は確認できなかった。低温で酸素を放出する金属または金属酸化物とセリア間でスムーズに酸素が移動できる界面状態の制御を行うため、CeO₂ ナノ粒子上への金属/金属酸化物コーティングを検討した。界面の制御に関しては、Pt-CeO₂ 系で、CeO₂ の還元度を変化させて表面の電子状態を制御して、担持を行うことで、Pt-CeO₂ の相互作用を高めて、高分散担持が可能になることを明らかにした。これは高活性酸素キャリア合成手法の指針として有用である。

複合化に加えて、CeO₂ ベースの材料で、ドーピングを検討した。その結果、Cr ドープ CeO₂、Mn ドープ CeO₂、Zr ドープ CeO₂ (セリア-ジルコニア) を合成することができ、評価の結果、これらのナノ粒子は、低温で高活性なキャリアになり得ることが分かった。200~500 °C の低温において、ノンドープの CeO₂ を大きく上回る酸素貯蔵能が確認された。さらに、Mn ドープ CeO₂、Zr ドープ CeO₂ については還元前処理を加えることで高活性化し、不活性ガス下での熱還元と加湿ガス下での水素生成のサイクルが回ることが分かった。この温度域は 800~1000 °C の領域であり、本研究の目的の低温熱利用による水の熱化学分解に大きく近づいたが、今後の展望としては、さらに、低温化し < 500 °C 以下の領域での実現や水素生成量の増加、効率よく熱利用を行うためのプロセス開発などが想定される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Adschiri Tadafumi, Takami Seiichi, Umetsu Mitsuo, Ohara Satoshi, Naka Takashi, Minami Kimitaka, Hojo Daisuke, Togashi Takanari, Arita Toshihiko, Taguchi Minoru, Itoh Masahiro, Aoki Nobuaki, Seong Gimyeong, Tomai Takaaki, Yoko Akira	4. 巻 96
2. 論文標題 Supercritical Hydrothermal Reactions for Material Synthesis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 133 ~ 147
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220295	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 -

1. 著者名 Yoko Akira, Kamonvarapitak Thunyapong, Seong Gimyeong, Tomai Takaaki, Adschiri Tadafumi	4. 巻 8
2. 論文標題 Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic Modified Ce _{1-x} Zr _x O ₂ (0<x<1) Nanoparticles as a Low Temperature Oxygen Carrier	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cnma.202100495	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 -

1. 著者名 Omura Yuki, Yoko Akira, Seong Gimyeong, Nishibori Maiko, Ninomiya Kakeru, Tomai Takaaki, Adschiri Tadafumi	4. 巻 126
2. 論文標題 Uniform Organically Modified CeO ₂ Nanoparticles Synthesized from a Carboxylate Complex under Supercritical Hydrothermal Conditions: Impact of Ce Valence	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6008 ~ 6015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c00088	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 -

1. 著者名 Yoko Akira, Omura Yuki, Ninomiya Kakeru, Nishibori Maiko, Fujita Tomoki, Kasai Hidetaka, Nishibori Eiji, Chiba Nobutaka, Seong Gimyeong, Tomai Takaaki, Adschiri Tadafumi	4. 巻 -
2. 論文標題 Fusion Growth and Extraordinary Distortion of Ultrasmall Metal Oxide Nanoparticles	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.4c05106	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 -

1. 著者名 Yoko Akira, Wang Haodong, Furuya Ko, Takahashi Daiki, Seong Gimyeong, Tomai Takaaki, Frenkel Anatoly I., Saito Mitsuhiro, Inoue Kazutoshi, Ikuhara Yuichi, Adschiri Tadafumi	4. 巻 -
2. 論文標題 Reduction of (100)-Faceted CeO ₂ for Effective Pt Loading	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.4c00627	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 該当する

1. 著者名 Seong Gimyeong, Yoko Akira, Tomai Takaaki, Naka Takashi, Wang Haodong, Frenkel Anatoly I., Adschiri Tadafumi	4. 巻 12
2. 論文標題 Effect of Exposed Facets and Oxidation State of CeO ₂ Nanoparticles on CO ₂ Adsorption and Desorption	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 7532 ~ 7540
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.4c01322	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 該当する

1. 著者名 Yoko Akira, Seong Gimyeong, Tomai Takaaki, Adschiri Tadafumi	4. 巻 13
2. 論文標題 Utilization of Sub- and Supercritical Water for Nano-Catalyst Synthesis and Waste and Biomass Processing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Waste and Biomass Valorization	6. 最初と最後の頁 51 ~ 66
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12649-021-01483-1	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 -

〔学会発表〕 計10件(うち招待講演 3件/うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Adschiri, T.
2. 発表標題 Chemical reactions in supercritical water and their applications
3. 学会等名 The 12th International Conference on Supercritical Fluids (Supergreen2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Adschiri, T.
2. 発表標題 Waste and biomass valorization by supercritical hydrothermal processing
3. 学会等名 The 9th International Conference on Engineering for Waste and BiomassValorisation (WasteEng2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Seong, G., Yoko, A., Tomai, T., Adschiri, T.
2. 発表標題 Low-temperature chemical looping process for methane conversion using oxygen carriers synthesized by supercritical hydrothermal methods
3. 学会等名 The 12th International Conference on Supercritical Fluids (Supergreen2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Seong, G., Furuya, K., Yoko, A., Tomai, T., Adschiri, T.
2. 発表標題 Preparation of Pt-CeO ₂ nanoparticles using supercritical hydrothermal method for low-temperature chemical looping steam methane reforming process
3. 学会等名 The 13th International Symposium on Supercritical Fluids (ISSF2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahashi, D., Tomai, T., Yoko, A., Seong, G., Adschiri, T.
2. 発表標題 The kinetic analysis of surface redox reaction for CeO ₂ nanoparticle with (100) facet
3. 学会等名 The 12th International Conference on Supercritical Fluids (Supergreen2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kamonvarapitak Thunyapong, 笈居 高明, 横 哲, 成 基明, 阿尻 雅文
2. 発表標題 金属酸化物ナノ粒子による水の低温熱分解プロセスの開発
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kamonvarapitak Thunyapong, 笈居 高明, 横 哲, 成 基明, 阿尻 雅文
2. 発表標題 金属酸化物ナノ粒子の複合化による低温酸素吸蔵放出材料の開発
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊 裕太, 横 哲, 成 基明, 笈居 高明, 阿尻 雅文
2. 発表標題 超臨界有機修飾による酸化鉄ナノ粒子のサイズ・露出面制御とその酸素貯蔵能
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kamonvarapitak Thunyapong, 笈居 高明, 横 哲, 成 基明, 阿尻 雅文
2. 発表標題 表面修飾複合酸化物ナノ酸素キャリアの超臨界水熱合成
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Adschiri, T.
2. 発表標題 Synthesis of single nm size CeO ₂ by supercritical hydrothermal synthesis and their unusual properties
3. 学会等名 The 19th European Meeting on Supercritical Fluids (EMSF2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

阿尻研究室ホームページ https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/ajiri_lab/index.html
--

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
研究分担者	成 基明 (Seong Gimyeong) (30747259)	東北大学・未来科学技術共同研究センター・特任助教 (11301)	2022年度まで。2023年度から韓国の大学へ移動。 2023年度は研究協力者として寄与。
研究分担者	筈居 高明 (Tomai Takaaki) (80583351)	東北大学・多元物質科学研究所・教授 (11301)	
研究分担者	横 哲 (Yoko Akira) (80807339)	東北大学・材料科学高等研究所・講師 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------