

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26249151

研究課題名(和文)ソーラー試験による太陽集熱水分解水素製造システムの開発

研究課題名(英文) Development of solar concentrating thermochemical water splitting hydrogen production system via solar demonstration

研究代表者

児玉 竜也 (Kodama, Tatsuya)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：60272811

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,200,000円

研究成果の概要(和文)：世界のサンベルト地域で太陽集熱によって水を分解して水素を製造する反応システムのプロトタイプの開発を目指し、金属酸化物(反応性セラミック)を媒体とする2段階水熱分解サイクルを用いた2つのタイプのソーラー反応器(円錐型発泡体デバイス式および粒子流動層式)の開発を行った。これらソーラー水熱分解反応器の原理で水素製造が可能であることを、30～40kWth反応器のソーラー試験で立証した。両反応器の実用化の設計概念を検討した結果、流動層式反応器は1サイクル当たりの水素製造能が大きいことかMWth級システムでの実用化に、発泡体式反応器は500kWth程度の小型システムでの実用化に適していることが見出された。

研究成果の概要(英文)：In order to develop the prototype reactor system for water splitting to produce solar hydrogen by utilizing concentrated solar radiation in world sun-belt regions with abundant insolation, two types of the solar reactors (the conical foam device reactor type and the particle fluidized bed reactor type) for two-step thermochemical water splitting cycle using metal oxide redox pair (reactive ceramics) are developed. In this work, solar demonstrations of 30-40kWth scale reactors have proven that the two reactor concepts can split water to produce hydrogen utilizing concentrating solar thermal energy. For industrial application, the fluidized reactor system concept is suitable for MWth-scale solar hydrogen production plants since the hydrogen productivity per cycle is very high. On the other hand, the foam device reactor system concept is suitable for around 500kWth small hydrogen production systems.

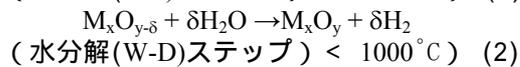
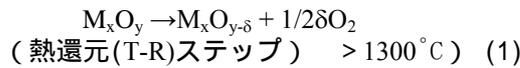
研究分野：エネルギー化学

キーワード：太陽熱 水素製造 水分解 反応システム 反応性セラミック 触媒 再生可能エネルギー エネルギー転換

1. 研究開始当初の背景

(1) 太陽日射の豊富なサンベルト地域(米国南西部, 豪州, 北アフリカ, 中東, 中国内陸部等)では, 近年, 5~500MW_{th}の大型タワー型集光システムが実用化され, 太陽集熱による太陽熱発電が実用化された。このような大型集光システムでは~1500の太陽集熱が可能である。このような利点を活かし, 欧米諸国では, **次世代技術として「熱化学サイクルによる太陽集熱水分解水素製造システム」**の開発が活性化している。

(2) 現在, 最も有望な水熱分解サイクルとして開発の主流となっているのは下記の反応性セラミック(非揮発性金属酸化物)による2段階水熱分解サイクルである。



反応性セラミック(M_xO_y)としては, セリア系(CeO₂/CeO_{2-δ})等が高活性と評価されている。熱還元反応の温度が高くなるにしたがって熱力学的平衡論上は水素生成量が増大する。一方で反応器を構成する部材の面では高温材が必要となり実用化が難しくなってくる。

(3) 研究代表者は, 部材面の問題を回避して高温反応を行える石英窓型ソーラー反応器として「**発泡体デバイス式水熱分解器**」と「**流動層式水熱分解器**」の2つのタイプを提案, 開発を行ってきた。

2. 研究の目的

(1) 本研究では, 研究代表者が考案し開発中の2つのタイプのソーラー水熱分解器, 「**発泡体デバイス式水熱分解器**」と「**流動層式水熱分解器**」について, 30~40kW_{th}の反応器を試作・改良し, 「発泡体デバイス式反応器」は韓国国研 KIER の太陽炉で, 「流動層式反応器」は大型サンシミュレータ(19灯の7kW_e-キセノンランプにより30kW_{th}の疑似太陽集光照射が可能)及び宮崎大学に設置したビームダウン太陽集光システムでソーラー性能試験する。本研究の遂行により, 実用化反応システム的设计概念を構築する。

(2) 研究代表者が開発中の「**発泡体デバイス式水熱分解器**」(図1)は, 反応性セラミックを担持したジルコニア発泡体デバイスに石英窓を通して太陽集光を直接照射して反応を行う方式である。N₂ガス(熱還元反応)と水蒸気(水分解反応)を交互に流通し2段階反応を行う。これまでにセリアで被覆した“平面型”発泡体デバイスによるソーラー反応器を作製, 韓国国研エネルギー研究所(KIER)の40kW_{th}太陽炉でソーラー試験し, 水素を連続サイクルで製造することに成功している。さらに反応効率を上げるにはデバイス形状を

“円錐型”(図1)に改良し, 反応デバイスの受光面積を拡大(4倍)することが有効である。**本研究では図1の円錐型発泡体デバイス式反応器を試作, KIER 太陽炉でソーラー試験を行う。**

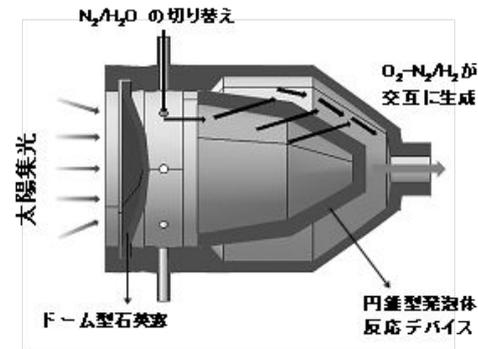


図1 発泡体デバイス式ソーラー水熱分解器

(3) 上記の発泡体デバイス式の反応器開発を行う一方で, これらデバイス式反応器には反応性セラミックの充填量と反応表面積に限界があるという欠点が指摘されている。研究代表者は, この問題を克服する反応器として「**反応性セラミック粒子による流動層式水熱分解器**」(図2)を並行して開発している。

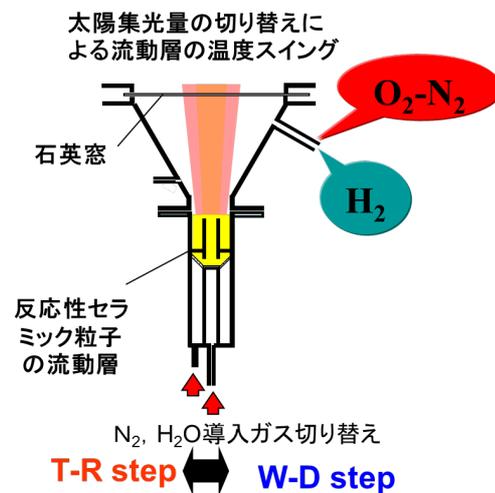


図2 流動層式ソーラー水熱分解器

この反応器では反応性セラミック“粒子”を反応体とすることで反応性セラミックの充填量・反応表面積が大きくなり, 水素製造能力を格段に向上させることが期待できる。また, 内循環流動層により上部で太陽集光照射によって加熱された粒子の下部への流動を促進し, 流動層内の伝熱を向上させる。2段階反応はN₂ガス(熱還元反応)と水蒸気(水分解反応)を交互に流通して行う。さらに研究代表者は, 内循環流動層を円環部分と内管部分の二室に分離し, それぞれに窒素と水蒸気を同時供給することで2段階反応を反応器内で同時に進行させ, 1段階プロセスとして水素製造を行なえる反応器も提案している。これら流動層式反応器には太陽集光を下

方反射(ビームダウン)する集光システムが必要だが,研究代表者は三鷹光器(株)のビームダウン集光システムを採用し,宮崎県,宮崎大学の支援を受け,反応器の試験フィールドとして 100kW_{th} 集光システムを宮崎大学に 2012 年に建設した(図 3)。本研究では,上記の「発泡体デバイス式水熱分解器」の開発と並行して,流動層式ソーラー水熱分解器についても 30~40kW_{th} で試作し,大型サンシミュレータ及び宮崎ビームダウン太陽集光システムにてソーラー性能試験する。



図 3 宮崎ビームダウン太陽集光システム

3. 研究の方法

(1) 円錐型発泡体デバイス式ソーラー水熱分解器の開発については新潟大既存の“平面型”発泡体デバイス式反応器を“円錐型”に改造し,デバイスの光照射可能面積を約 4 倍に拡大させ,水素製造性能の向上を目指した。この円錐型デバイス式反応器を,40kW_{th} KIER 太陽炉(図 4)を用いてソーラー試験した。

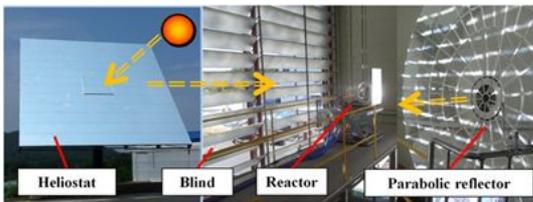


図 4 韓国 KIER の 40kW_{th} 太陽炉

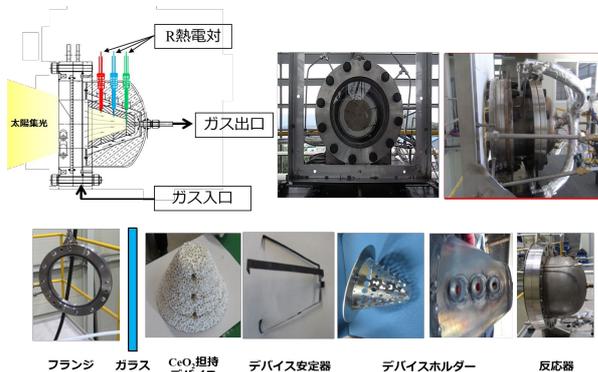


図 5 円錐型発泡体デバイス式ソーラー水熱分解器とその各構成部

図 5 に“円錐型”デバイス式に改造した反応

器を示した。円錐型デバイスの形状は KIER と共同開発した熱・物質移動解析ソフトを用いて設計した。また,反応器内のガスの流れが最適になるよう反応器の内部構造も数値解析で再設計して改造した。円錐型発泡体デバイスは安定化ジルコニア発泡体に,反応性セラミックとしてセリア粒子,あるいは Fe を 5mol% ドープしたセリア粒子をスピコート法で 30~40wt% 担持して作製した。また,これを固定するためにフランジ,デバイス安定器・ホルダー等(図 5 下)も改造した。反応器内に設置した反応デバイスに太陽集光を,石英窓を通して直接照射しながら,N₂ ガス(熱還元ステップ)と水蒸気(水分解ステップ)を交互に流通して 2 段階反応を行った。

(2) 流動層式ソーラー水熱分解器の開発については,新潟大既存の 30kW_{th} 及び 40kW_{th} 反応器を改造し,それぞれを大型サンシミュレータ(図 6)及び宮崎大ビームダウン太陽集光システム(図 3, 7)で性能試験した。まず,反応器のコールドモデルを作製・試験し,その結果を流動層解析ソフトにて数値解析して,分散板の改良,中央ドラフト管の配置位置(有無も含む),粒子粒径等を最適化した。この結果から 30kW_{th} 及び 40kW_{th} 反応器を改造した。並行して 40kW_{th} 反応器上部に設置する太陽集光濃縮反射鏡(CPC)の改良も行った。流動粒子としては石英砂を使用して予備試験した後,反応セラミック粒子としてセリア破砕球(100~300µm)を使用した。



図 6 30kW_{th} 反応器と大型サンシミュレータによる試験



図 7 40kW_{th} 反応器と宮崎ビームダウン太陽集光システムによる試験

(3) 並行して,反応性セラミックの真球状微粒化と低温高活性化について検討した。低いガス流速で十分な流動を得ることができれば,太陽集光照射時の流動層の達成温度を

高温化でき、また、ガス導入に伴う圧力損失が減るのでシステム全体のエネルギー効率も向上する。これには流動粒子として均一な真球状微粒子を使用することが効果的である(従来は破碎球セリアを使用)。この観点からスプレードライ法によるセリアの真球状微粒子の合成を検討した。水分蒸発能の異なる3種類の大型スプレードライ装置を用いて合成を試みた。また、反応サイクル自体の低温化も反応・エネルギー効率を高めるために効果的であることから、低温活性型反応性セラミックの候補としてFe、Mn、Co、Niドーブセリア、及び種々のペロブスカイトの粒子を合成し、熱重量分析等により2段階水分解サイクルの反応活性を検討した。

4. 研究成果

(1) 円錐型発泡体デバイス式ソーラー水分解器の開発について

円錐型発泡体デバイスとして、セリア、あるいはFeドーブ(5mol%)セリアを30wt%担持し1100で焼成したもの、セリアを40wt%担持し1100と1200で焼成したものを作製し太陽炉でソーラー試験した。熱還元(T-R)ステップ(55分間)における太陽集光照射時では、デバイス表面全体を1200-1600の温度範囲内に加熱できた。一方、水分解(W-D)ステップはデバイス温度900-1100で行った。セリアを40wt%担持し1200で焼成したデバイスの水素発生量が最も大きかった。図8に8サイクル目の水素生成プロフィール、図9に各サイクルの水素発生量を示した。上記デバイスでは、今回試験した8サイクルの間、反応活性の低下はほとんど見られなかった。従来の平面型デバイスと比較して、水素発生量は2倍近くに増大し、また従来問題であったサイクルによる水素発生量の大きなバラつきが顕著に改善され、安定した水素製造量を維持できるようになった。

この結果を基に円錐型発泡体デバイス式ソーラー水分解器の実用化プロトタイプ的设计概念の検討を行った。その結果、本反応器は500kW_{th}程度のディッシュ型太陽集光システムと組み合わせた小型システムとしての利用が有望であると結論された。

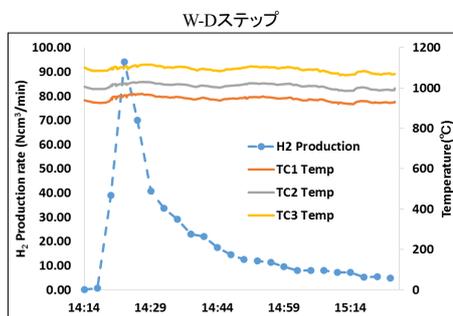


図8 水分解(W-D)ステップにおける水素生成プロフィール(8サイクル目)

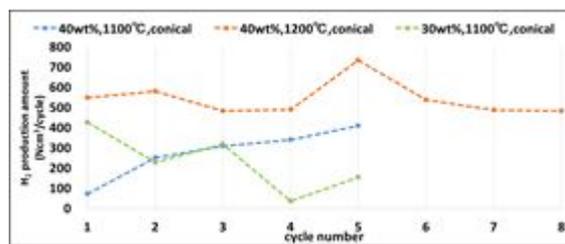


図9 各サイクルによる水素製造量

(2) 流動層式ソーラー水分解器の開発について

大型サンシミュレータによる30kW_{th}反応器の試験では、熱還元(T-R)ステップ時の流動層中心温度が1400以上に達し、相当量の酸素の生成が確認された(図10上)。続く水分解(W-D)ステップでは800で10~20Ndm³/サイクルの水素が生成した(図10下)。前述の発泡体デバイス式ソーラー反応器と比較すると、熱還元(T-R)ステップに、3~4倍の時間を要するものの、1サイクル当たりの水素発生量は約20倍であった。

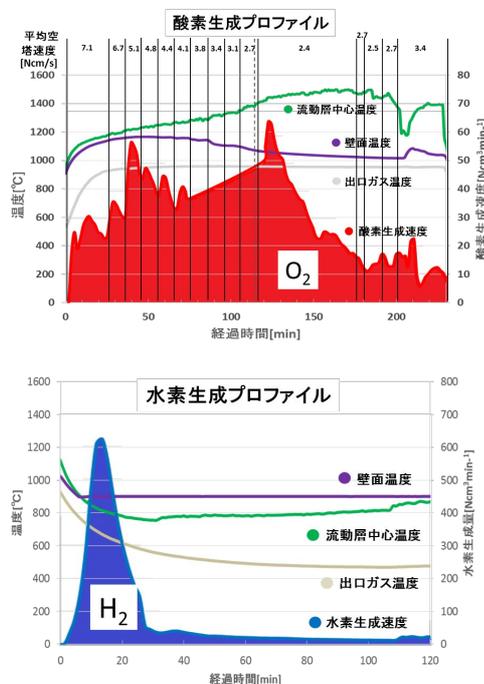


図10 大型集光シミュレータによる30kW_{th}反応器の水熱分解反応試験

一方、40kW_{th}反応器の宮崎大ビームダウン集光システムで性能試験では、熱還元(T-R)ステップ時の流動層中心温度は約1200であり(図11)、水分解(W-D)ステップの水素発生量は300Ncm³/サイクルであった。

以上の結果から本反応システムのコンセプトによって太陽集熱で水の分解サイクルが行えることが初めて確認された。課題として、ビームダウン太陽集光システムによる熱還元ステップにおいて流動層温度を1400以上に高める、あるいは反応の熱還元温度自体を低温化する、が見出された。これには

集光システムの集光性能(CPC 等)を高めるほか、上述したように、反応性セラミックの真球状微粒子化、低温高活性化が重要である。

これらの結果を基に流動層式ソーラー水分分解器の実用化プロトタイプ的设计概念を検討した。その結果、本反応器は2~5 MW_{th}の大型ビームダウン太陽集光システムと組み合わせることが有効であり、それ以上の大型化には、システムのクラスカー化が有望であると結論された。

(3) 反応性セラミックの真球状微粒子化、低温高活性化について

水分蒸発能 30kg/h の大型スプレードライ装置を用い、硝酸セリアの真球状粒子を合成できた。これを 300~1000 で焼成し、粒径約 100 μ m の真球状セリアの合成に成功した(図 11)。

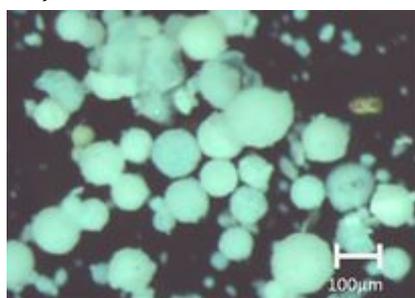


図 11 合成した真球状セリアの SEM 像

コールドモデルによる流動試験の結果、この粒子によって流動化に必要なガス流量を破砕球の2分の1以下にできることが分かった。

また、低温活性型反応性セラミックとしては、Mn を 5mol%ドープしたセリアの活性が高く、1300 の熱還元温度で従来のセリアの7~8倍の活性が得られることが見出された。

以上の結果から Mn ドープセリアの真球状微粒子を使用すれば、流動層ソーラー水熱分解器による水素製造システムの水素製造能を各段に高めることができると結論された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 13 件)

T. Kodama, N. Gokon, H. S. Cho, K. Matsubara, H. Kaneko, K. Senuma, S. Itoh, S. Yokota, “Particles Fluidized Bed Receiver/Reactor Tests with Quartz Sand Particles Using a 100-kW_{th} Beam-Down Solar Concentrating System at Miyazaki, AIP Conference Proceedings, 2017 年 印刷中(査読あり)

H. S. Cho, T. Kodama, N. Gokon, J. K. Kim, S. N. Lee, Y. H. Kang, “Development and experimental study for hydrogen production from the thermochemical two-step water splitting cycles with a CeO₂ coated new foam device

design using solar furnace system”, AIP Conference Proceedings, 2017 年 印刷中(査読あり)

T. Kodama, N. Gokon, H. S. Cho, K. Matsubara, T. Etori, A. Takeuchi, S. Yokota, S. Ito, “Particles Fluidized Bed Receiver/Reactor with a Beam-Down Solar Concentrating Optics: 30-kW_{th} Performance Test Using a Big Sun-Simulator”, AIP Conference Proceedings, 1734 巻, 120004-1 ~ 12004-6 頁, 2016 年(査読あり), DOI: 10.1063/1.4949206

N. Gokon, T. Suda, T. Kodama, “Thermochemical reactivity of 5-10 mol Fe, Co, Ni, Mn-doped cerium oxides in two-step water-splitting cycle for solar hydrogen production”, Thermochemica Acta, 617 巻, 179 ~ 190 頁, 2015 年(査読あり), DOI: 10.1016/j.tca.2015.08.036

N. Gokon, T. Suda, T. Kodama, “Oxygen and hydrogen productivities and repeatable reactivity of 30-mol%-Fe, Co, Ni, Mn-doped CeO₂-d for thermochemical two-step water-splitting cycles”, Energy, 90 巻, 1280 ~ 1289 頁, 2015 年(査読あり), DOI: 10.1016/j.energy.2015.06.085

H. S. Cho, N. Gokon, T. Kodama, Y. H. Kang, H. J. Lee, “Improved operation of solar reactor for two-step water-splitting H₂ production by ceria-coated ceramic foam device, Int. J. Hydrogen Energy, 40 巻, 114 ~ 124 頁, 2015 年(査読あり), DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.10.084

H. S. Cho, N. Gokon, T. Kodama, Y. H. Kang, J. K. Kim, “Simulation of flux distribution on the foam absorber with solar reactor for thermos-chemical two-step water splitting H₂ production cycle by the 45-kW_{th} KIER solar furnace”, Energy Procedia, 69 巻, 790 ~ 801 頁, 2015 年(査読あり), DOI: 10.1016/j.egypro.2015.03.088

〔学会発表〕(計 26 件)

T. Kodama, N. Gokon, H. S. Cho, K. Matsubara, H. Kaneko, K. Senuma, S. Itoh, S. Yokota, “Particles Fluidized Bed Receiver/Reactor Tests with Quartz Sand Particles Using a 100-kW_{th} Beam-Down Solar Concentrating System at Miyazaki”, International SolarPACES conference 2016, October 11 - 14, 2016, Abu Dhabi, United Arab Emirates.

T. Kodama, “High Temperature Thermochemical Hydrogen Production Using a Solar Concentrating System”, ISES Solar World

Congress 2015, November 8 – 12, 2015, Daegu, Korea. **〔招待講演〕**

T. Kodama, N. Gokon, K. Matsubara, T. Etori, A. Takeuchi, S. Yokota, S. Ito, “Particles Fluidized Bed Receiver/Reactor with a Beam-Down Solar Concentrating Optics: 30-kW_{th} performance test using a big sun-simulator”, International SolarPACES conference 2015, October 13 – 16, 2015, Cape Town, South Africa.

T. Kodama, “Solar Thermo-Chemistry for Converting Concentrating Solar Heat to Fuels”, 4th Asian-Pacific Forum on Renewable Energy, November 17 – 20, 2014, Yeosu, Korea. **〔招待講演〕**

〔図書〕(計4件)

柴田善朗, 石原顕光, 太田健一郎, 児玉竜也, 他, 「再生可能エネルギーによる水素製造」, 23~32 頁, S&T 出版株式会社, 2016 年.

小島由継, 稲垣嘉之, 宮岡裕樹, 児玉竜也, 他, 「アンモニアを用いた水素エネルギーシステム」, 32~42 頁, 株式会社シーエムシー出版, 2015 年.

岡崎一清, 井関孝弥, 阿部竜, 児玉竜也, 他, 「水素利用技術集成」, Vol.4, 37~48, 株式会社エヌ・ティー・エス, 2014 年.

幾島賢治, 郷右近展之, 児玉竜也, 他, 「水素エネルギーの開発と応用」, 86~97 頁, 株式会社シーエムシー出版, 2014 年.

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称: 集光太陽光の受熱装置, 反応装置及び加熱装置

発明者: 児玉竜也, 松原幸治, 郷右近展之

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 2014-99859

出願年月日: 2014 年 5 月 13 日

国内外の別: 国内

名称: CONCENTRATED SUNLIGHT HEAT RECEIVER, REACTOR, AND HEATER

発明者: 児玉竜也, 松原幸治, 郷右近展之

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 15/310,354 (米国), 2015260468 (豪州)

出願年月日: 2016 年 11 月 10 日

国内外の別: 国外(米国・豪州)

〔その他〕

ホームページ:

http://www.niigata-u.ac.jp/transdiscipline/project/sci5/5_kodama_t.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

児玉 竜也 (KODAMA Tatsuya)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号: 60272811

(2) 研究分担者

松原 幸治 (MATSUBARA Koji)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号: 90323774

清水 忠明 (SHIMIZU Tadaaki)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号: 10211286

金子 宏 (KANEKO Hiroshi)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号: 90323774

(3) 連携研究者

郷右近 展之 (GOKON Nobuyuki)

新潟大学・研究推進機構・准教授

研究者番号: 20361793

Hyun Seok Cho

新潟大学・研究推進機構・助教

研究者番号: 70773919

Selvan Bellan

新潟大学・研究推進機構・助教

研究者番号: 50785293

(4) 研究協力者

松葉 正 (MATSUBA Tadashi)

三鷹光器(株)・太陽熱利用部・主任

横田 昌久 (YOKOTA Masahisa)

旭化成ケミカルズ(株)・社長付シニアアドバイザー

吉田 一雄 (YOSHIDA Kazuo)

(一財)エネルギー総合工学研究所・プロジェクト試験部・参事

Yong-Heack Kang

韓国エネルギー技術研究院 (KIER)・新・再生エネルギー部・部長

Jeames Hinkley

豪州国研 CSIRO・太陽熱利用部・主任研究員