

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288104

研究課題名(和文) 水の熱化学分解による水素ガス生成のための低温活性化型・酸素貯蔵材料の開発

研究課題名(英文) Development of low-temperature-activated oxygen-storage materials for hydrogen-gas generation through thermochemical water dissolution

研究代表者

本橋 輝樹 (MOTOHASHI, Teruki)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：00323840

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水を熱化学分解して水素ガスを発生させる機能性セラミックス：「酸素貯蔵材料」の設計・開発を行った。ダブルペロブスカイト型BaLnMn205 (Ln: 希土類元素)において、500℃で水分解による水素生成活性を確認した。水素生成反応活性はLn種に強く依存し、Ln³⁺イオン半径が大きいほどBaLnMn205の反応活性は高かった。量子化学計算に基づく熱力学的エネルギー解析により、本材料の酸化還元活性がLnサイトの等価数元素置換により強く影響を受けることが判明し、化学組成制御が材料テーラリングにおいて有望であると結論付けた。

研究成果の概要(英文)：The present work dealt with development of functional ceramics named "oxygen-storage materials", which enable to produce hydrogen gas through thermochemical water dissolution. The double-perovskite type BaLnMn205 (Ln: lanthanoid elements) was found to show a capability to produce hydrogen gas through the water dissolution at 500C. It was found that the reactivity significantly depends on the Ln species: the large the Ln³⁺ ionic size, the higher reactivity the BaLnMn205 samples exhibit. Our quantum chemical calculations revealed that isovalent substitution at the Ln site influences greatly the redox characteristics of this material, implying the high availability of chemical composition control on materials tailoring.

研究分野：材料化学・セラミックス・物性化学

キーワード：セラミックス 酸素貯蔵材料 水素ガス製造

1. 研究開始当初の背景

次世代エネルギー源の確保のため、水から水素ガスを製造する技術の確立が強く望まれている。水からの水素製造の方法として、光触媒による水分解、太陽電池による水の電気分解などとともに、水分子の熱化学分解反応[1]の利用が検討されている。

水の熱化学分解では、図1のように還元性の金属酸化物と水分子との反応により水素を発生させ、続いて酸素吸収した金属酸化物を高温で還元状態に再生する。仲介する酸化物としてセリア ($CeO_{2-\delta}$) を用いた場合、セリアは $1600^{\circ}C$ で $\delta \sim 0.1$ (約 1 wt%) の酸素欠損を生じ、 $500^{\circ}C$ 付近の低温で水分子から酸素を奪い酸素定比組成 ($\delta = 0$) へ戻る。このように、セリアでは水の直接熱分解温度 ($2500^{\circ}C$) より低温で水素製造サイクルが実現する[2]。

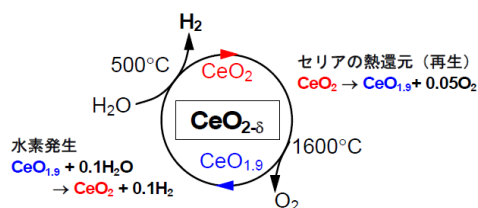


図1. 水の熱化学分解.

現在、セリアやフェライト ($M_xFe_{3-x}O_4$) をベースにした反応装置が検討されているが[3]、いずれの場合も酸素吸収放出能を維持するために超高温状態を作り出す太陽光集光システムが必須となる。当技術の高効率化と汎用化のためには工業的に利用可能な $1000^{\circ}C$ 以下への低温化が望まれるが、上記の酸化物では酸素吸収状態が熱力学的に非常に安定なため熱還元温度を低くすることが原理的に不可能である。本課題の解決には、セリアやフェライトとは化学組成が根本的に異なる材料を用いなければならない。

2. 研究の目的

セリアのように多量の酸素を高速可逆に吸収放出する物質は当技術において有望な候補物質となる。このような物質は「酸素貯蔵材料」と呼ばれ、酸化還元反応の精密制御に貢献する機能性材料として注目を集めている。研究代表者(本橋)らは最近、マンガンを中心とする層状酸化物について探索研究を行い、新規酸素貯蔵材料 $BaYMn_2O_{5+\delta}$ (図2)を開発した[4]。本材料は低温で雰囲気ガスの切換に応答して 3.7 wt% もの酸素を高速可逆に吸収放出する能力を備えている。

非セリア系の酸素貯蔵材料が熱化学分解による水素製造へ適用できる可能性があると思われ、本研究では上記の Mn 系材料を中心に酸素貯蔵材料における水からの水素生成反応活性を調べた。特に、酸化還元種である Mn 以外の元素を化学置換し、結晶化学に基づく酸化還元特性の精密制御を図った。

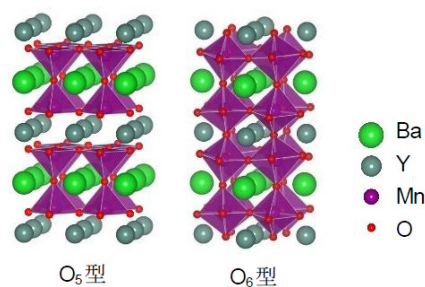


図2. 酸素貯蔵材料 $BaYMn_2O_{5+\delta}$ の結晶構造. 酸素量 $\delta = 0$ (左, O_5 型) および $\delta = 1$ (右, O_6 型).

3. 研究の方法

酸素貯蔵材料 $BaYMn_2O_{5+\delta}$ およびその希土類元素 (Ln) 誘導体 $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ ($Ln = La, Nd, Gd, Y$) をガス雰囲気制御下での高温焼成により合成した。得られた試料について、X線回折による相同定および格子定数の決定、ヨウ素滴定による酸素含有量 $5+\delta$ の決定を行った。

4種類の酸素貯蔵材料について、還元処理後の試料 ($\delta \approx 0$) を $500^{\circ}C$ に加熱しながら水蒸気と接触させ、反応ガスを高速ガスクロマトグラフ (GC) で分析することにより生成した水素ガスを定量した。

4. 研究成果

(1) $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ の水素生成反応活性

得られた4試料はいずれも酸素放出相 ($\delta \approx 0$) であり、ヨウ素滴定によって決定した酸素量 ($5+\delta$) はほぼ 5.00 であった。SEM 観察により、全ての試料が $1 \sim 2 \mu m$ 程度の結晶粒を含んでおり微細組織に大きな違いがないことを確認した。

試料を充填した反応管を $500^{\circ}C$ で加熱し、2.3 vol% の水蒸気を含む窒素ガスを流速 $12 mL \min^{-1}$ で流通して水素生成量の経時変化を計測した。図3に示すように、 $Ln = La, Nd, Gd$ 試料では水素生成反応が見られ、その生成速度は $La > Nd > Gd$ の順となった。一方、 $Ln = Y$ 試料では水素生成が観測されず、反応活性が Ln 種に強く依存することが明らかになった。

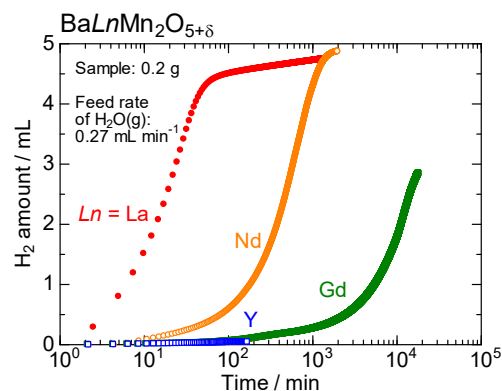


図3. $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ ($Ln = La, Nd, Gd, Y$) による水の熱化学分解で生成した水素ガスの生成量経時変化.

(2) $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ の水素生成反応の熱力学的考察

続いて、図4に示す自作反応装置を用いて、水素生成反応の熱力学を詳細に検討した。反応管に $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ 試料粉末を入れ、反応管に接続した閉鎖循環ガスラインに水蒸気を含む窒素ガスを流通させた。試料を 500°C で加熱しながら水蒸気と接触させ、生成した水素ガスを GC により定量した。

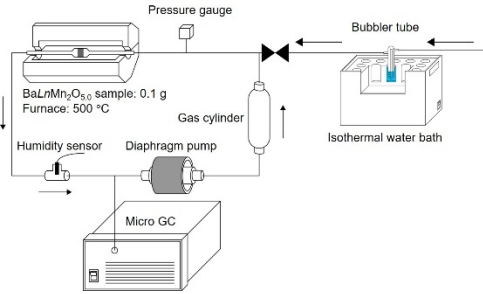


図4. 水の熱化学分解実験に用いた反応装置。

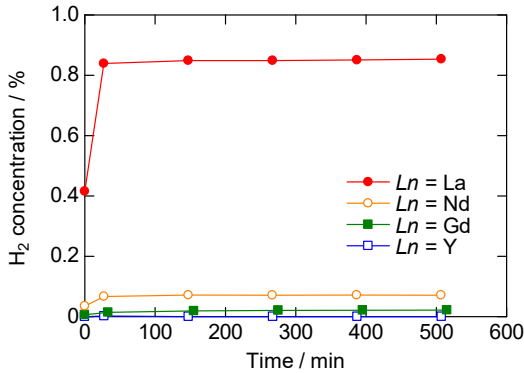


図5. $BaLnMn_2O_{5.0}$ ($Ln = \text{La, Nd, Gd, Y}$) による水からの水素生成実験の結果：閉鎖循環ガスライン中の水素ガス濃度の経時変化。

ガスライン中の水素濃度は図5のように Ln 種に強く依存しており、 Ln^{3+} のイオンサイズが大きいほど $BaLnMn_2O_{5.0}$ 試料が高い水素生成反応性を示すことが判明した。この実験において水素生成が平衡状態に達したと判断し、また水素生成反応が過剰酸素 $\delta = 0.5$ 以下でのみ起こることを踏まえて、水素生成反応のギブズ自由エネルギーを求めた。

$$K_p \equiv \frac{a_{BaLnMn_2O_{5.5}}^2 \times a_{H_2(g)}}{a_{BaLnMn_2O_{5.0}}^2 \times a_{H_2O(g)}} = \frac{p(H_2)}{p(H_2O)}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln \left(\frac{p(H_2)}{p(H_2O)} \right)$$

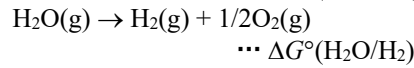
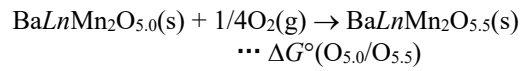
表1にまとめたように、 ΔG° の値は Ln^{3+} イオンサイズとともに系統的に小さくなり、La, Y 試料の差は 50 kJ mol^{-1} にも及んでいる。注目すべきは、イオンサイズが最大の La 試料において ΔG° の符号が負に反転していることであり、La 試料では標準状態でも水素が自発的に生成することを意味している。

表1. $BaLnMn_2O_{5.0}$ ($Ln = \text{La, Nd, Gd, Y}$) による水からの水素生成実験の結果：飽和水素・水蒸気分圧 (単位: Pa)、平衡定数、ギブズ自由エネルギー (単位: kJ mol^{-1})。 Ln^{3+} イオン半径値 (単位: nm、8 配位) も併せて示した。

Ln	La	Nd	Gd	Y
$p(H_2)$	863	72	22	< 2
$p(H_2O)$	197	861	983	1180
K_p	2.8(2)	0.079(2)	0.022(2)	< 0.002
ΔG°	-6.7(4)	+16.3(2)	+24.5(6)	> +41.0
$r_{CN=8}$	0.116	0.1109	0.1053	0.1019

(3) $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ の量子化学計算

$BaLnMn_2O_{5+\delta}$ の酸素吸収放出反応について、反応の熱力学パラメータを量子化学計算することにより定量的に考察した。



$$\Delta G^\circ(BLMO-H_2O) = 2\Delta G^\circ(O_{5.0}/O_{5.5}) + \Delta G^\circ(H_2O/H_2)$$

$800 \text{ K} (= 527^\circ\text{C})$ における $\Delta G^\circ(O_{5.0}/O_{5.5})$ の理論計算値は $Ln = \text{Y, La}$ でそれぞれ $-85.4, -123.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、La 系の方が負に大きく Y 系に比べて酸素吸収反応がよりエネルギー的に有利であることが理論的に立証された。 800 K での $\Delta G^\circ(H_2O/H_2)$ の文献値: $+203.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ を用いて全反応ギブズエネルギー $\Delta G^\circ(BLMO-H_2O)$ は Y, La 系においてそれぞれ $+32.8, -44.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ と計算され、La と Y 試料間のギブズエネルギーの符号反転を量子化学計算により再現することができた。

両者の違いを化学結合の観点から調べたところ、イオン半径のより大きな La がより強いイオン性をもつことがわかった。したがって、La 試料の大きな酸素吸収自由エネルギーと高い水素生成活性は、La イオンと酸化物イオンの強い静電引力に起因する結論付けた。

(4) $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ の水素生成反応についての熱重量・ガス分析

各 $BaLnMn_2O_{5.0}$ 試料について、熱重量 (TG) 分析とガスクロマトグラフ (GC) を組み合わせた測定と、四重極質量分析計 (Q-MS) を用いて、水素生成反応活性の温度依存性を系統的に調べた。試料を熱天秤にセットし、水蒸気を含む窒素ガスを流通しながら室温から 700°C まで 5°C min^{-1} の速度で昇温しながら TG 分析し、同時に反応後のガスを高速 GC により分析した。また、水素生成反応活性が低い Y, Gd, Nd 試料については、同様の条件で Q-MS によるガス組成分析を行った。

図6に示す TG-GC データより、La 試料では $400 \sim 560^\circ\text{C}$ で重量増加が起こり、同時に水素の生成と水の減少が見られた。これにより、水素生成は酸素吸収による水の還元反応

によって行われていることが明らかになった。

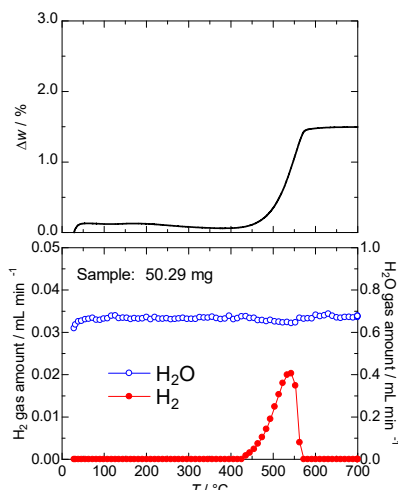


図 6. 湿潤雰囲気における BaLaMn₂O_{5.0} の TG-GC 測定結果. (上) TG 図 (下) GC 図.

一方、Nd, Gd 試料では、それぞれ 500 °C 付近、550 °C 付近から重量増加が見られ、GC でもわずかな水素生成を確認したのに対し、Y 試料では 700 °C 以下の全温度範囲において重量増加および水素生成は見られなかった。そのため Q-MS 測定を行った結果、Y, Gd, Nd 試料において水素由来のイオン電流値がそれぞれ最大で約 0.3×10^{-10} A、約 1×10^{-10} A、約 7×10^{-10} A 検出され、GC では検出できなかった水素生成を確認することができた。以上の結果より、Ln 種のイオン半径が大きくなるに連れて、水素生成反応活性はより低温で大きくなることがわかった。

<引用文献>

- [1] T. Kodama and N. Gokon, *Chem. Rev.* **107**, 4048 (2007).
- [2] W. C. Chueh, C. Falter, M. Abbott, D. Scipio, P. Furler, S. M. Haile, and A. Steinfeld, *Science* **330**, 1797 (2010).
- [3] G. P. Smestad and A. Steinfeld, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 11828 (2012).
- [4] T. Motohashi, T. Ueda, Y. Masubuchi, M. Takiguchi, T. Setoyama, K. Oshima, and S. Kikkawa, *Chem. Mater.* **22**, 3192 (2010).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① 本橋輝樹, 酸素貯蔵材料 BaLnMn₂O_{5+δ} (Ln = La, Nd, Gd, Y) における酸素吸収放出の熱力学, 熱測定 **44**, 9-13 (2017), 査読あり.
- ② 本橋輝樹, 新規酸素貯蔵材料の開発と酸素ガス製造・濃縮への応用, 耐火物 **68**, 554-559 (2016), 査読あり.
- ③ T. Motohashi, M. Kimura, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, J. George, and R. Dronskowski,

Significant lanthanoid substitution effect on the redox reactivity of the oxygen-storage material BaYMn₂O_{5+δ}, *Chemistry of Materials* **28**, 4409-4414 (2016), 査読あり. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b01501

- ④ T. Motohashi, Y. Kubota, and H. Kageyama, Oxygen storage capability of BaYMn₂O_{5+δ} studied by high-temperature X-ray diffraction under precisely controlled oxygen pressures, *SPRING-8 Research Frontiers 2015* (2016) pp. 88-89, 査読なし. http://www.spring8.or.jp/pdf/en/res_fro/15/088_089.pdf
- ⑤ 本橋輝樹, マンガンをベースにした酸素貯蔵材料: 応用に向けた材料開発と材料テーラリング, 神奈川大学工学研究所報 38 号 pp. 17-21 (2015), 査読なし. <http://www.rie.kanagawa-u.ac.jp/publication/pdf/syohou038.pdf>
- ⑥ T. Motohashi, T. Takahashi, M. Kimura, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, Y. Kubota, Y. Kobayashi, H. Kageyama, M. Takata, S. Kitagawa, and R. Matsuda, Remarkable oxygen intake/release of BaYMn₂O_{5+δ} viewed from high-temperature crystal structure, *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 2356-2363 (2015), 査読あり. DOI: 10.1021/jp511648b
- ⑦ T. Motohashi, M. Kimura, T. Inayoshi, T. Ueda, Y. Masubuchi, and S. Kikkawa, Redox characteristics variations in the cation-ordered perovskite oxides BaLnMn₂O_{5+δ} (Ln = Y, Gd, Nd, and La) and Ca₂Al_{1-x}Ga_xMnO_{5+δ} (0 ≤ x ≤ 1), *Dalton Transactions* **44**, 10746-10752 (2015), 査読あり. DOI: 10.1039/C4DT03863K

[学会発表] (計 10 件)

- ① 片倉陵太, 齋藤美和, 本橋輝樹, マンガン系酸素貯蔵材料 BaLaMn₂O_{5+δ} ナノ粒子の水熱合成, 第 11 回セラミックスフェスタ in 神奈川, 2016 年 12 月 17 日, 神奈川大学 (神奈川県, 横浜).
- ② 大森淳平, 中川億人, 齋藤美和, 本橋輝樹, ダブルペロブスカイト型 BaLnMn₂O_{5+δ} (Ln = La, Gd, Y) の希土類元素の違いによる水素生成反応活性, 第 11 回セラミックスフェスタ in 神奈川, 2016 年 12 月 17 日, 神奈川大学 (神奈川県, 横浜).
- ③ 大森淳平, 中川億人, 齋藤美和, 本橋輝樹, ダブルペロブスカイト型 BaLnMn₂O_{5+δ} (Ln = La, Gd, Y) の水素生成反応活性とその温度依存性, 日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2016 年 9 月 21 日, 富士緑の休憩村 (山梨県, 山梨).
- ④ T. Motohashi, Remarkable energy-related functionalities hidden in strongly-correlated magnetic materials (invited), 25th Annual

Meeting of MRS-Japan, Dec. 9, 2015, Yokohama Port Opening Plaza (Yokohama).

- ⑤ 平松貴彦, 齋藤美和, 本橋輝樹, Fe含有ペロブスカイト型酸化物の酸素不定比性と酸化還元活性, 第10回セラミックスフェスタ in 神奈川, 2015年12月5日, 東海大学(神奈川県, 平塚市).
- ⑥ 本橋輝樹, 木村誠, 鱒淵友治, 吉川信一, Janine George, Richard Dronskowski, ダブルペロブスカイト型 $BaLaMn_2O_{5+\delta}$ を用いた水分解反応による水素生成, 第28回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2015年9月16日, 富山大学(富山市, 富山県).
- ⑦ 稲吉健, 本橋輝樹, 鱒淵友治, 吉川信一, Ga置換したブラウンミラーライト型 $Ca_2AlMnO_{5+\delta}$ の酸素吸収放出特性, 第4回CSJ化学フェスタ, 2014年10月15日, タワーホール船堀(東京都, 東京).
- ⑧ 木村誠, 本橋輝樹, 鱒淵友治, 吉川信一, ダブルペロブスカイト型 $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ ($Ln = Y, Gd, Nd, La$) の水からの水素生成反応性, 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 2014年9月9日, 鹿児島大学(鹿児島県, 鹿児島).
- ⑨ 本橋輝樹, 層状マンガン酸化物における酸素貯蔵応用に向けた酸化還元特性制御(招待講演), 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 2014年9月9日, 鹿児島大学(鹿児島県, 鹿児島).
- ⑩ 稲吉健, 本橋輝樹, 鱒淵友治, 吉川信一, ブラウンミラーライト型 $Ca_2AlMnO_{5+\delta}$ の酸素吸収放出特性に対するGa置換効果, 日本化学会北海道支部2014年夏季研究発表会, 2014年7月12日, 苫小牧工業高等専門学校(北海道, 苫小牧市).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)
○取得状況 (計0件)

[その他]

神奈川大学工学部物質生命化学科・本橋研究室ホームページ

<http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/motohashilab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本橋 輝樹 (MOTOHASHI, Teruki)
神奈川大学・工学部・教授
研究者番号: 00323840

(2) 研究分担者

齋藤 美和 (SAITO, Miwa)
神奈川大学・工学部・特別助教

研究者番号: 60594215

(3) 連携研究者

吉川 信一 (KIKKAWA, Shinichi)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 10127219

鱒淵 友治 (MASUBUCHI, Yuji)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 80466440

(4) 研究協力者

陰山 洋 (KAGEYAMA, Hiroshi)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 40302640

久保田 佳基 (KUBOTA, Yoshiki)
大阪府立大学・理学系研究科・教授
研究者番号: 50254371

Richard DRONSKOWSKI
アーヘン工科大学・教授