

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630495

研究課題名(和文)ソーラー水素製造用の太陽熱/光分解性反応性セラミックの開発

研究課題名(英文)Development of solar reactive ceramic for hydrogen production

研究代表者

郷右近 展之(Gokon, Nobuyuki)

新潟大学・研究推進機構超域学院院・准教授

研究者番号：20361793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高温太陽集熱をエネルギー源とする二段階水熱分解サイクルの反応媒体として検討されているペロブスカイト系酸化物粉体に太陽熱水分解活性と光活性を付与する水素製造用の新規反応性セラミックの開発に挑戦する。LaSrMnO_{3-d}系をベースとしたペロブスカイト酸化物を水溶液プロセスにて合成し、集光加熱炉にて反応性を評価した。これまで報告されてきたセリア系を比べて、著しい酸素放出能を有することが実験的に明らかとなった。また、この酸化物粉体は低いながらも水分解活性を有することを見出した。

研究成果の概要(英文)：In the present study, I tried to develop a series of perovskite oxides as a thermo- and light-reactive powder for producing hydrogen from water via thermochemical water-splitting by using high-temperature solar heat as an energy source. LaSrMnO_{3-d} perovskite oxide powders were synthesized by a wet process, the reactivity of powder was examined by concentrated light furnace. Oxygen productivity for the synthesized powder was higher than that for cerium oxide, however, the hydrogen productivity was lower than cerium oxide.

研究分野：高温太陽熱

キーワード：水素 水分解 熱化学サイクル 反応性セラミック 太陽熱

1. 研究開始当初の背景

太陽日射が豊富な海外のサンベルト(日本では主に九州)では、太陽日射をヘリオスタット等で反射・集光することにより焦点部分で 800~1400 の高温太陽集熱が得られる。高温太陽集熱をエネルギー源とし、吸熱化学反応を行うことで、太陽エネルギーを化学エネルギーに転換できる。

高温太陽熱を熱源として行うソーラー水熱分解サイクルでは、水を化学源とし反応プロセスを多段階化することで水を分解し、水素を製造するものであり、反応プロセスには吸熱反応が含まれる。供給される太陽熱の一部が吸熱され、水素と酸素に転換される。

反応を多段階化することで反応温度を低温化できるが、太陽熱の性質を鑑みると反応ステップは少ないことが望ましい。現在主流の二段階水熱分解サイクルでは 1500 程度の高温が必要であり、反応温度の低温化と反応媒体の高活性化が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、高温太陽集熱をエネルギー源とする二段階水熱分解サイクルの反応媒体として従来検討されてきた反応性セラミックに太陽熱水分解活性と光活性を付与する水素製造用の新規反応性セラミックの開発に挑戦した。

3. 研究の方法

- 1) 新規反応性セラミック粉体の設計・合成
- 2) 固定層式水分解反応器による反応試験
- 3) 反応性セラミック粉体の結晶構造解析・固体化学的反応解析・活性評価
- 4) 反応性セラミック粉体の改良・サイクル反応性評価
- 5) 太陽集光シミュレーターを用いた照射試験

4. 研究成果

1) 反応性セラミックであるペロブスカイト構造を有する金属酸化物を Pechini 法や錯体重合法を改良した手法も用いて光活性を有する金属酸化物をドーピングする手法で反応性セラミック粉体を合成した。粉末 X 線回折により、この金属酸化物はペロブスカイト構造を主相とすることを明らかにした。

2) この合成後および二段階反応前後の反応性セラミック粉体について、固定層式水分解反応器による反応試験を行ったところ、酸素放出と水素生成が認められ、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物は水分解能を有することが見いだされた。系統的に化学組成を変化させて、二段階反応を行うことにより水分解能の活性向上と化学組成との関連性について実験的に検討した。

3) この合成後および二段階反応前後の反応性セラミック粉体について、熱化学および光

触媒化学の観点から構造解析および反応解析を行った。熱分解活性のみによる二段階反応と比べて、熱活性と光触媒活性による二段階反応では、還元反応が低温化する傾向が見いだされた。もう一方の反応である水分解反応については、反応性セラミックの化学組成により水素生成能が異なることが見いだされた。

4) 各種イオンのドーピング量やドーピング比率を変えた反応性セラミック粉体を再設計・合成した。

5) 疑似太陽集光照射加熱法により二段階反応による水分解試験を行った。ドーピングイオンの比率を変えることで、還元反応を大きく低温化できることを見出した。また、水分解反応については、還元反応の進行度が高まるにつれて水素生成能が低下する傾向がある。二段階反応のエネルギー転換効率を向上させる方策として、ドーピングイオン種の最適化が必要となる。

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 19 件)

1) Koji MATSUBARA, Yuki KAZUMA, Atsushi SAKURAI, Tatsuya KODAMA, Nobuyuki GOKON, Hyun-Seok CHO, Kazuo YOSHIDA, and Yoshinori NAGASE, "Laboratory Experiment and Simulation of High-temperature Fluidized Bed Air Receiver for Concentrated Solar Power Generation", Journal of the Japan Institute of Energy, 94 (2015) 1323-1329. 査読有

2) Nobuyuki Gokon, Toshinori Suda, Tatsuya Kodama, "Thermochemical reactivity of 5-15mol% Fe, Co, Ni, Mn-doped cerium oxides in two-step water-splitting cycle for hydrogen production", Thermochemica Acta, 617[10] (2015) 179-190. 査読有

3) Nobuyuki Gokon, Toshinori Suda, Tatsuya Kodama, "Oxygen and hydrogen productivities and repeatable reactivity of 30-mol%-Fe-, Co-, Ni-, Mn-doped CeO₂- δ for thermochemical two-step water-splitting cycle", Energy, 90 part2 (2015) 1280-1289. 査読有

4) K. Matsubara, H. Sakai, Y. Kazuma, A. Sakurai, T. Kodama, N. Gokon, H.S. Cho, K. Yoshida, "Numerical Modeling of a Two-tower Type Fluidized Receiver for High Temperature Solar Concentration by a Beam-down Reflector System", Energy Procedia, 69 (2015) 487-496. 査読有

5) M. Nakakura, M. Ohtake, K. Matsubara, K. Yoshida, H.S. Cho, T. Kodama, N. Gokon, "Development of a Receiver Evaluation System Using 30 kWth Point Concentration Solar Simulator", Energy Procedia, 69 (2015) 497-505. 査読有

6) H.S. Cho, N. Gokon, T. Kodama, Y.H. Kang, J.K. Kim, "Simulation of Flux Distributions on the Foam Absorber with Solar Reactor for Thermo-chemical Two-step Water Splitting H₂ Production Cycle by the 45 kWth KIER Solar Furnace", Energy Procedia, 69 (2015) 790-801. 査読有

7) Takehiko Abe, Nobuyuki Gokon, Takuya Izawa, Tatsuya Kodama, "Internally-circulating Fluidized Bed Reactor Using Thermal Storage Material for Solar Coal Coke Gasification", Energy Procedia, 69 (2015) 1722-1730. 査読有

8) Tetsuro Etori, Nobuyuki Gokon, Akane Takeuchi, Takayuki Miki, Masahisa Yokota, Tatsuya Kodama, "Flowability Control of Bed Materials in a Fluidized Bed Reactor for Solar Thermochemical Process", Energy Procedia, 69 (2015) 1741-1749. 査読有

9) Nobuyuki Gokon, Shohei Nakamura, Tomoya Yamaguchi, Tatsuya Kodama, "Cyclic Properties of Thermal Storage/Discharge for Al-Si Alloy in Vacuum for Solar Thermochemical Fuel Production", Energy Procedia, 69 (2015) 1759-1769. 査読有

10) Nobuyuki Gokon, Takuya Izawa, Tatsuya Kodama, "Steam gasification of coal cokes by internally circulating fluidized bed reactor by concentrated Xe-light radiation for solar syn-gas production", Energy, 79(2015) 264-272. 査読有

11) H.S. Cho, N. Gokon, T. Kodama, Y.H. Kang, and H.J. Lee, "Improved operation of solar reactor for two-step water-splitting H₂ production by ceria-coated ceramic foam device", International Journal of Hydrogen Energy, 40(2015) 114-124. 査読有

12) K. Matsubara, Y. Kazuma, A. Sakurai, S. Suzuki, L. Soon-Jae, T. Kodama, N. Gokon, C. Hyun Seok, K. Yoshida, "High-temperature fluidized receiver for concentrated solar radiation by a beam-down reflector system", Energy Procedia, 49 (2014) 447-456. 査読有

13) Cho Hyun Seok, Takuya Myojin, Shintaro Kawakami, Nobuyuki Gokon, Tatsuya Kodama, Yong Heack Kang, Sang Nam Lee, Khwan Kyo Chai, Hwan Ki Yoon, Hyun Jim Lee, "Solar Demonstration of Thermochemical Two-step

Water Splitting Cycle Using CeO₂/MPSZ Ceramic Foam Device by 45kWth KIER solar furnace", Energy Procedia, 49 (2014) 1922-1931. 査読有

14) Tatsuya Kodama, Nobuyuki Gokon, Koji Matsubara, Kazuo Yoshida, Shoji Koikari, Yoshinori Nagase, Katsushige Nakamura, "Flux Measurement of a New Beam-Down Solar Concentrating System in Miyazaki for Demonstration of Thermochemical Water Splitting Reactors", Energy Procedia, 49 (2014) 1990-1998. 査読有

15) Shintaro. Kawakami, Takuya Myojin, Hyun-Seok Cho, Tsuyoshi Hatamachi, Nobuyuki Gokon, Tatsuya Kodama, "Thermochemical Two-step Water Splitting Cycle Using Ni-ferrite and CeO₂ Coated Ceramic Foam Devices By Concentrated Xe-light Radiation", Energy Procedia, 49 (2014) 1980-1989. 査読有

16) Tomoya Ishida, Nobuyuki Gokon, Tsuyoshi Hatamachi, Tatsuya Kodama, "Kinetics of Thermal Reduction Step of Thermochemical Two-step Water Splitting Using CeO₂ Particles: Master-plot method for analyzing Non-Isothermal Experiments", Energy Procedia, 49 (2014) 1970-1979. 査読有

17) Nobuyuki Gokon, Sohei. Nakamura, Koji Matsubara, Tatsuya Kodama, "Carbonate Molten-salt Absorber/Reformer: Heating and Steam Reforming Performance of Reactor Tubes", Energy Procedia, 49 (2014) 1940-1949. 査読有

18) Nobuyuki Gokon, Takuya Izawa, Takehiko Abe, Tatsuya Kodama, "Steam gasification of coal cokes in an internally circulating fluidized bed of thermal storage material for solar thermochemical processes", International Journal of Hydrogen Energy, 39(2014) 11082-11093. 査読有

19) Nobuyuki Gokon, Shohei Nakamura, Tsuyoshi Hatamachi, and Tatsuya Kodama, "Steam reforming of methane by double-walled reformer tubes containing high-temperature thermal storage Na₂CO₃/MgO composites for solar fuel production", Energy, 68(2014) 773-782. 査読有

〔学会発表〕(計 25 件)

1) Tomoya Yamaguchi, Nobuyuki Takahashi, Tsuyoshi Hatamachi, Hyun-Seok Cho, Nobuyuki Gokon, Tatsuya Kodama, "Cyclic thermal storage/discharge performances of hypereutectic alloy for solar latent heat storage", International Symposium on Fusion Tech 2016, Harbin Institute of Technology, Harbin, China, January

19-21, 2016.

2) Sumie Ito, Shiori Abe, Tsuyoshi Hatamachi, Cho Hyunseok, Nobuyuki Gokon, Tatsuya Kodama, "Synthesis of CeO₂ particles by spray dryer method for solar hydrogen production" International Symposium on Fusion Tech 2016, Harbin Institute of Technology, Harbin, China, January 19-21, 2016.

3) S. Yokota, N. Gokon, H.S. Cho, T. Hatamachi, T. Kodama, "REDOX AND FLUIDIZATION PERFORMANCES OF Co₃O₄/CoO FOR SOLAR THERMOCHEMICAL ENERGY STORAGE", Solar World Congress 2015, November 8-12, 2015, Daegu, Korea.

4) T. Tanabe, N. Gokon, T. Abe, H. S. Cho, T. Hatamachi, T. Kodama, "COLD MODEL EXPERIMENTS OF A WINDOWED FLUIDIZED BED REACTOR USING QUARTZ SAND FOR SOLAR GASIFICATION OF COKE", Solar World Congress 2015, November 8-12, 2015, Daegu, Korea.

5) M. Nakakura, M. Ohtake, K. Matsubara, K. Yoshida, H. S. Cho, T. Kodama, N. Gokon, "Experimental demonstration and numerical model of point concentration solar receiver evaluation system using 30kWth sun simulator", SolarPACES 2015, Cape Town, South Africa, October 13-16, 2015.

6) Tatsuya Kodama, Nobuyuki Gokon, Koji Matsubara, Tetsuro Etori, Akane takeuchi, Shinnosuke Yokota, and Sumie Ito, "Particles fluidized bed receiver/reactor with a beam-down solar concentrating optics: 30-kWth performance test using a big sun-simulator" , SolarPACES 2015, Cape Town, South Africa, October 13-16, 2015.

7) Nobuyuki Gokon, Tomoaki Tanabe, Tadaaki Shimizu and Tatsuya Kodama, "Cold Test with a Benchtop Set-up for Fluidized Bed Reactor Using Quartz Sand to Simulate Gasification of Coal Cokes by Concentrated Solar Radiation", SolarPACES 2015, Cape Town, South Africa, October 13-16, 2015.

8) Nobuyuki Gokon, "R&D ACTIVITIES on CSP and solar chemistry in Japan", International Green Energy Business Conference Korea 2015, April 1~3, 2015, Daegu, Korea.

9) Satoshi Tsuchida, Hyun Seok Cho, Shintaro Kawakami, Takuya Myojin, Nobuyuki Gokon, and Tatsuya Kodama, "SOLAR THERMOCHEMICAL TWO-STEP WATER-SPLITTING USING CEO₂ COATED

FOAM DEVICE FOR HYDROGEN PRODUCTION", AFORE 2014, Yeosu, Korea, November 17-20, 2014.

10) Akane Takeuchi, Tetsuro Etori, Shinosuke Yokota, Sumie Ito, Nobuyuki Gokon, and Tatsuya Kodama, "FLUIDIZED BED REACTOR FOR SOLAR THERMOCHEMICAL TWO-STEP WATER-SPLITTING CYCLE", AFORE 2014, Yeosu, Korea, November 17-20, 2014.

11) Toshinori Suda, Nobuyuki Gokon, and Tatsuya Kodama, "DEVELOPMENT OF METAL-DOPED CERIA AIMED AT LOWER TEMPERATURE OF THERMAL REDUCTION STEP OF THERMOCHEMICAL TWO-STEP WATER-SPLITTING CYCLE FOR SOLAR HYDROGEN PRODUCTION", AFORE 2014, Yeosu, Korea, November 17-20, 2014.

12) Hyun-Seok Cho, Nobuyuki Gokon, Tatsuya Kodama, Yong-Heack Kang, J. K. Kim, "Simulation of Flux Distributions on the Foam Absorber with Solar Reactor for Thermo-chemical Two-step Water Splitting H₂ Production Cycle by the 45 kWth KIER Solar Furnace", SolarPACES 2014, Beijing, China, September 16-19, 2014.

13) Tatsuya Kodama, Nobuyuki Gokon, Koji Matsubara, Kazuo Yoshida, Souji Koikari, Hiroshi Kaneko and Katsusige Nakamura, "CPC performances with a novel 100-kW beam-down solar concentrating system at Miyazaki for demonstration of thermochemical water-splitting reactors" , SolarPACES 2014, Beijing, China, September 16-19, 2014.

14) Mitsuho Nakakura, Masaki Ohtake, Koji Matsubara, Kazuo Yoshida, Cho Hyun Seok, Tatsuya Kodama, Nobuyuki Gokon, "Development of receiver evaluation system using 30kWth point concentration solar simulator" , SolarPACES 2014, Beijing, China, September 16-19, 2014.

15) K. Matsubara, H. Sakai, Y. Kazuma, A. Sakurai, T. Kodama, N. Gokon, H.S. Cho and K. Yoshida, "Numerical modeling of two-tower type fluidized receiver for high temperature solar concentration by beam-down reflector system", SolarPACES 2014, Beijing, China, September 16-19, 2014.

16) Tetsuro Etori, Nobuyuki Gokon, Akane Takeuchi, Takayuki Miki, Masahisa Yokota, Tatsuya Kodama, "Flowability control of bed materials in a fluidized bed reactor for solar thermochemical process", SolarPACES 2014,

Beijing, China, September 16-19, 2014.

17) Takehiko Abe, Nobuyuki Gokon, Takuya Izawa, Tatsuya Kodama, "Internally-Circulating Fluidized Bed Reactor using Thermal Storage Material for Solar Coal Coke Gasification", SolarPACES 2014, Beijing, China, September 16-19, 2014.

18) Nobuyuki Gokon, Shohei Nakamura, Tomohiro Yamaguchi, Tatsuya Kodama, "Cyclic properties of thermal storage/discharge for Al-Si alloy in vacuum for solar thermochemical fuel production" SolarPACES 2014, Beijing, China, September 16-19, 2014.

19) Hyun-Seok Cho, Nobuyuki Gokon, Tatsuya Kodama, Yong-Heack Kang, "Solar Demonstration of Thermochemical Two-step Water Splitting Cycle Using CeO₂/MPSZ Ceramic Foam Devices by 45kWth KIER Solar Furnace", Grand Renewable Energy 2014 International Conference and Exhibition together with international solar energy society asia pacific conference 2014 and the 2nd asia wave and tidal energy conference, Tokyo Big Sight, Tokyo, Japan, July 27-August 1, 2014.

20) Nobuyuki Gokon, Takehiko Abe, Takuya Izawa, Chiaki Kogure, Tatsuya Kodama, "Thermochemical Gasification of Coal Cokes Using Fluidized Bed Reactor for Solar - Hybrid Fuel Production", Grand Renewable Energy 2014 International Conference and Exhibition together with international solar energy society asia pacific conference 2014 and the 2nd asia wave and tidal energy conference, Tokyo Big Sight, Tokyo, Japan, July 27-August 1, 2014.

21) Naoya Watanabe, Shunta Tokunaga, Kei Omori, Tsuyoshi Hatamachi, Nobuyuki Gokon, Tatsuya Kodama, "Development of Solar Fluidized Bed Reactor For Hydrogen Production Via Thermochemical Two Step Water Splitting", Grand Renewable Energy 2014 International Conference and Exhibition together with international solar energy society asia pacific conference 2014 and the 2nd asia wave and tidal energy conference, Tokyo Big Sight, Tokyo, Japan, July 27-August 1, 2014.

22) 土田 里志, Cho Hyun-Seok, 郷右近 展之, 児玉 竜也, Young-Heak Kang, "45kWth KIER 太陽炉による水熱分解サイクル(2)円錐型 CeO₂/MPSZ 反応デバイスの太陽試験", 第 24 回日本エネルギー学会大会, 札幌, 8 月 3 日~4 日(2015), 札幌コンベンションセンター.

23) 須田 俊紀, 簗町 剛, 郷右近 展之, 児玉 竜也, "二段階水熱分解サイクルにおける金属

酸化物の高活性化", 第 24 回日本エネルギー学会大会, 札幌, 8 月 3 日~4 日(2015), 札幌コンベンションセンター.

24) 中村 彰兵, 江田 俊介, 簗町 剛, 郷右近 展之, 児玉 竜也, "ソーラーレシーバー/反応器用の金属系新規蓄熱体に関する研究", 第 23 回日本エネルギー学会大会, 福岡, 7 月 19 日~20 日(2014), 九州大学 箱崎キャンパス.

25) 伊沢 拓耶, 阿部 健彦, 田邊 友明, 簗町 剛, 郷右近 展之, 児玉 竜也, "内循環流動層式ソーラー反応器による石炭コークスの高速水蒸気ガス化に関する研究", 第 23 回日本エネルギー学会大会, 福岡, 7 月 19 日~20 日(2014), 九州大学 箱崎キャンパス.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

<http://www.eng.niigata-u.ac.jp/department/che/cls.html>

<http://www.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

郷右近 展之 (GOKON NOBUYUKI)

新潟大学・研究推進機構超域学術院・准教授
研究者番号: 20361793