

平成 2 1 年 5 月 1 0 日現在

研究種目：特別研究促進費
研究期間：2007～2008
課題番号：20900136
研究課題名（和文） 希土類オキシ硫化物階層構造の大容量水素ストレージ物質への展開
研究課題名（英文） Application of Panorpic Lanthanide Oxysulfide to Large-capacity Hydrogen Storage Materials
研究代表者
町田 正人 (MACHIDA MASATO)
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：70211563

研究成果の概要：本報告書は平成 20 年度において、科学研究費補助金特別研究促進費（課題番号 20900136）を受けて実施した研究の成果をまとめたものである。本研究は、酸素吸蔵物質と水蒸気との反応が水素を生成することに着目して、大容量酸素吸蔵能を示す希土類オキシ硫酸塩 / 硫化物と触媒成分との階層化構造の構築により、水素製造技術としての希土類科学の新しい応用分野を開拓することを目的として行われたものである。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
2 0 0 7 年度	1,800,000	0	1,800,000
2 0 0 8 年度	1,900,000	0	1,900,000
年度			
年度			
年度			
総 計	3,700,000	0	3,700,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：環境材料、触媒・化学プロセス

1．研究開始当初の背景

水素は理想的なクリーンエネルギーであるが、その製造・貯蔵に関する科学技術が未成熟である。とりわけ水素貯蔵法として液化、圧縮、化学反応(水素化)、吸着、金属水素化物などが世界中で活発に検討されてきたが、どれも一長一短があり実用性は十分とはいえない。安全性と貯蔵能力との両立も不十分である。これに対して、本研究では申請者がこれまで開発した希土類オキシ硫酸塩系の酸素吸蔵機能をもとに全く新しい水素貯蔵法を創出する。すなわち、還元された酸素吸蔵物質と水蒸気との反応により、大容量の水素を貯蔵・放出するための新奇な固体物質を

形態制御を駆使して設計する。

2．研究の目的

気体酸素を酸化物イオンとして固体構造中に吸蔵し、雰囲気酸素分圧が低下すると逆に放出する働きを酸素吸蔵機能という。申請者はこれまで希土類オキシ硫酸塩のパノスコピック形態制御によって、既存の CeO₂ 系物質の 10 倍量もの大容量酸素吸蔵・放出の実現および有害排ガス成分の浄化への応用に成功した。本研究ではこの成果をもとに、次世代エネルギーとして待望されている水素を大容量に生成する機能を設計する。CeO₂ 系物質および希土類オキシ硫酸塩 / 硫化物

系の階層化構造の構築により、水素エネルギー製造技術としての希土類科学の新しい応用展開を図る。酸素吸蔵物質の還元体と水蒸気との反応により、水素を貯蔵・放出するための新たな固体物質を形態制御を駆使して設計する。

酸素吸蔵物質の酸化・再還元に基づく化学的水素吸蔵放出サイクルを実現するため、以下の点を明らかにする。(i)酸素吸蔵物質と水蒸気との反応による水素発生を高効率にかつ高速に進めるための最適化と多孔性階層構造の構築、()水分子の活性化に有効な触媒物質の探索と複合化、()水素吸蔵放出サイクルの実現、()水素を用いない還元法として、アルカンの酸化的脱水素との組み合わせによる CO_2 フリーの水素製造法への展開を図る。

3. 研究の方法

(1)酸素吸蔵物質と水蒸気との反応

パノスコピック形態制御した触媒 - 酸素吸蔵物質を用いて水蒸気からの水素の生成を試みる。熱重量天秤とガス混合制御系とを組み合わせた装置で還元雰囲気と酸化雰囲気(水蒸気)とを交互に切り替え、重量変化ならびに発生水素量の追従挙動より水素吸蔵性能の評価を行う。

(2)酸化還元サイクルによる連続的水素吸蔵への応用

前項をサイクル化し、流通反応装置で長期間の水素生成の安定性を評価する。酸素吸蔵物質の階層構造、比表面積、結晶構造の変化を解析し、性能向上のための複合化手法を検討する。

(3)非エアロビックアルカン選択的酸化を利用するオキシ硫酸塩の還元を検討

還元剤として水素以外のアルカンを用いるオキシ硫酸塩の還元過程を検討する。アルカンの格子酸素による酸化的脱水素で、アルケンを高効率で生成する系および有効な触媒成分を調べる。

(4) CO_2 フリーな連続的水素製造法への応用

流通反応装置で還元雰囲気(希釈アルカン)と酸化雰囲気(水蒸気)とを交互に切り替え、重量変化ならびに発生水素量の追従挙動より水素生成能力の評価を行う。本サイクルによって生成される水素および CO_2 発生量を求め、既存の水素製造法と比較する。

(5)研究のまとめ 以上の研究成果を取りまとめ、大容量酸素吸蔵物質を用いる新しい水素製造プロセスとしての応用展開の計画を検討する。

4. 研究成果

酸素吸蔵物質の酸化還元サイクルを利用して、高温水蒸気から繰り返し H_2 を生成する方法を開発した。 CeO_2 系の場合、希釈 CO

との反応によって酸素欠陥($\text{CeO}_{2-\delta}$)を生じさせた後、水蒸気と反応させると H_2O 分子の酸素が $\text{CeO}_{2-\delta}$ に引き抜かれ、 H_2 が発生した。本反応は水性シフト反応を固相が関与する半反応に分けることに相当する。 CO と H_2O とを交互に供給することによって、生成物である H_2 と CO_2 とが分離できる利点がある。 H_2 生成効率は酸素吸蔵容量、温度、触媒に依存して変化した。 CeO_2 に比べて吸蔵容量が多い $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ を用いると H_2 生成量が向上した。しかし、さらに大容量を示すオキシ硫酸塩系では H_2 生成速度が低く、さらなる構造制御が必要である。 CeO_2 系に担持する触媒成分としては Pd 、 Ni が高活性を示した。還元剤として CO の代わりに CH_4 を用いるとメタンの熱分解および $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ の反応が併発して、水素収量はさらに増加した。低温で多量の H_2 を発生するためには、より大容量の酸素吸蔵物質と高活性な触媒との複合化が望まれる。

$\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ は CeO_2 に比べて酸素吸蔵容量は大きい、還元性気体との反応性は高くない。 $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ と CeO_2 とを複合化することで表面反応性に優れる酸素吸蔵物質が得られることが明らかになった。促進効果の発現には異種の酸素吸蔵物質界面での酸素移行が重要な因子となっている。本複合体はオキシ硫酸塩の大容量酸素吸蔵と CeO_2 の高い表面反応性の特徴を有するため、その水蒸気からの H_2 生成に応用したが、顕著な H_2 生成率の向上には至っていない。この理由として、本複合体が酸素放出を促進する反面、酸素吸蔵に対する有効性が不十分なためと考えられる。水蒸気からの酸素引き抜きによる H_2 生成には、水蒸気による再酸化過程を促進する物質設計が望まれる。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計8件)

D.J.Zhang, F.Yoshioka, K.Ikeue, M.Machida, "Synthesis and Oxygen Storage Properties of Ce-Substituted La Oxysulfates", *(La_{1-x}Ce_x)₂O₂SO₄, Chemistry of Materials*, Vol.20, No.21, 6697-6703 (2008) 査読有

M.Machida, Y.Murata, K.Kishikawa, D.J.Zhang, K.Ikeue, "On the Reasons for the High Activity of CeO_2 Catalyst for Soot Oxidation", *Chemistry of Materials*, Vol.20, No.13 4489-4494 (2008) 査読有

A.J.Samed, D.J.Zhang, M.Machida, "Methane Combustion Activity of Unsupported PdO-ZrO_2 Binary Oxides", *Catalysis Communications*, Vol.10, 192-195 (2008) 査読有

D.J.Zhang, Y.Murata, K.Kishikawa,

K.Ikeue, M.Machida, “ Synthesis of Large Surface Area MnO_x - CeO_2 Using CTA and Its Catalytic Activity for Soot Combustion ”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.116, 230-233 (2008) 査読有

K.Ikeue, T.Kawano, M.Eto, D.J.Zhang, M.Machida, “ X-ray Structural Study on the Different Redox Behavior of La and Pr Oxysulfate/oxysulfides ”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.451, 338-340 (2008) 査読有

D.J.Zhang, M.Eto, K.Ikeue, M.Machida, “ Low-Temperature Synthesis of Porous Praseodymium Oxysulfate Oxygen Storage Materials by Using a CTA Template ”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.115, 597-601 (2007) 査読有

K.Ikeue, M.Eto, D.J.Zhang, T.Kawano, M.Machida, “ Large-Capacity Oxygen Storage of Pd-loaded $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{SO}_4$ Applied to Anaerobic Catalytic CO Oxidation ”, *Journal of Catalysis*, Vol.248, 46-52 (2007) 査読有

M.Machida, T.Kawano, M.Eto, D.J.Zhang, K.Ikeue, “ Ln-dependence of Large-capacity Oxygen Storage/release Property of Ln Oxysulfate/oxysulfide Systems ”, *Chemistry of Materials*, Vol.19, No.4, 954-960 (2007) 査読有

[学会発表](計 29 件)

宮崎晃志郎、吉岡文彦、池上啓太、町田正人、 “ ランタノイドオキシ硫酸塩系酸素ストレージ物質の複合化効果(2) ”、第103回触媒討論会、さいたま市埼玉大 (2009)

吉岡文彦、宮崎晃志郎、池上啓太、町田正人、 “ セリア - オキシ硫酸ランタン系複合体の酸素ストレージ促進効果 ”、第47回セラミックス基礎科学討論会、大阪市大阪国際会議場(2009)

吉岡文彦、池上啓太、町田正人、 “ ランタノイドオキシ硫酸塩系酸素ストレージ物質の複合化効果 ”、第102回触媒討論会、名古屋市名古屋大 (2008)

池上啓太、村田祐一郎、岸川幸司、張 東杰、町田正人、 “ MnO_x - CeO_2 複合酸化物の局所構造解析とPM燃焼触媒特性 ”、第102回触媒討論会、名古屋市名古屋大 (2008)

D.J.Zhang, M.Eto, F.Yoshioka, K.Ikeue, M.Machida, “ Catalytic Properties of $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{SO}_4$ Having a Large Oxygen-storage Capacity:Unsteady-state NO-CO Reactions under Cycled Feed Stream

Conditions ”, 5th International Conference on Environmental Catalysis, イギリスQueen's University (2008)

Y.Murata, K.Kishikawa, K.Ikeue, M.Machida, “ On the Reason for High Activity of CeO_2 for Catalytic Soot Combustion ”, 5th International Conference on Environmental Catalysis, イギリスQueen's University (2008)

M.Machida, “ Catalytic Applications of Large-capacity Oxygen Storage Materials ” (招待講演), International Workshop on Recent Advances in Science and Technology for Exhaust,福岡市九州大学 (2008)

町田正人, “ ディーゼルパーティキュレート浄化 活性酸素を創り、操る触媒設計 ” (招待講演), 触媒学会長崎地区講演会「エネルギー・環境問題を解決するための触媒技術」、長崎市長崎大 (2008)

K.Ikeue, R.Kotaka, F.Yoshioka, M.Machida, “ Stepwise Water-Gas Shift Reaction Using Oxygen Storage Material, CeO_2 - ZrO_2 ”, 14th International Congress on Catalysis, ソウル市 COEX コンベンションセンター (2008)

村田祐一郎、岸川孝司、池上啓太、町田正人, “ CeO_2 系複合酸化物の DPM 燃焼触媒特性(3) ” 第101回触媒討論会、江戸川区タワーホール船堀 (2008)

町田正人、池上啓太、張東杰、衛藤正和、神武亮太, “ 希土類オキシ硫化物階層構造の大容量水素ストレージ物質への展開 ” 文部科学省科学研究費補助金「希土類系物質のパノスコピック形態制御と高次機能設計」平成19年度成果報告会、文京区東京ガーデンパレス (2008)

D.J.Zhang, M.Eto, R.Kotake, F.Yoshioka, K.Ikeue, M.Machida, “ Template Synthesis of Porous Ln Oxysulfate Oxygen Storage Materials and Its Catalytic Applications ” 第46回セラミックス基礎科学討論会、名古屋市名古屋国際会議場 (2008)

村田祐一郎、岸川幸司、池上啓太、町田正人, “ PM 低温燃焼用複合酸化物触媒の構造と機能 ” 第46回セラミックス基礎科学討論会、名古屋市名古屋国際会議場 (2008)

神武亮太、衛藤正和、吉岡文彦、張東杰、池上啓太、町田正人, “ 酸素ストレージ物質を用いる水素生成 ” 第46回セラミックス基礎科学討論会、名古屋市名古屋国際会議場 (2008)

D.J.Zhang, M.Eto, K.Ikeue, M.Machida, “ Effect of Synthetic Route on Oxygen

Storage of $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ” 希土類若手研究
発表会、福岡市休暇村志賀島 (2007)

町田正人、岸川幸司、村田祐一郎、池上
啓太, “セリア系複合酸化物の PM 燃焼
機能” 日本セラミックス協会第20回秋
季シンポジウム、名古屋市名古屋工業
大学 (2007)

町田正人, “大容量酸素ストレージ物質
の触媒応用と解析・評価” (招待講演)
第100回触媒討論会、札幌市北海道大学
(2007)

岸川幸司、村田祐一郎、池上啓太、町田
正人, “ CeO_2 系複合酸化物の DPM 燃焼触
媒特性(2)” 第100回触媒討論会、札幌
市北海道大学 (2007)

衛藤正和、張東杰、神武亮太、池上啓太、
町田正人, “Ln オキシ硫酸塩系大容量
酸素ストレージ物質の触媒反応への応
用(4)” 第100回触媒討論会、札幌市北
海道大学 (2007)

神武亮太、衛藤正和、吉岡文彦、池上啓
太、町田正人, “ランタノイドオキシ硫
酸塩/硫化物と気体との反応性” 第14
回九州夏期セラミックス研究会、南阿蘇
村アソシエート (2007)

- 21 村田祐一郎、岸川幸司、池上啓太、町田
正人, “DPM 触媒燃焼を目的とする CeO_2
系複合酸化物の開発” 第14回九州夏期
セラミックス研究会、南阿蘇村アソシエ
ート (2007)

- 22 M.Machida, M.Eto, D.J.Zhang, R.Kotake,
K.Ikeue, “Catalytic Properties of
 $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ Having a Large Oxygen-storage
Capacity” Unsteady-state Reactions
under Cycled-feed Stream Conditions
Europacat-VIII, フィンランドツルク大
学 (2007)

- 23 町田正人、池上啓太、張東杰、衛藤正和、
神武亮太, “希土類オキシ硫化物階層構
造の大容量水素ストレージ物質への展
開” 文部科学省科学研究費補助金「希
土類系物質のパノスコピック形態制御
と高次機能設計」第5回全体会議、長岡
市長岡グランドホテル (2007)

- 24 神武亮太、衛藤正和、張東杰、池上啓太、
町田正人, “ランタノイドオキシ硫酸塩
系酸素ストレージ物質の種々の気体の
反応性” 第24回希土類討論会、福岡市
九州大学 (2007)

- 25 D.J.Zhang, T.Kawano, M.Eto, K.Ikeue,
M.Machida, “Template Synthesis of
Porous Lanthanide Oxysulfate Having a
Large Capacity Oxygen Storage” 11th
Korea-Japan Symposium on Catalysis,
ソウル市 Yonsei University (2007)

- 26 衛藤正和、神武亮太、張東杰、池上啓太、
町田正人, “Ln オキシ硫酸塩系大容量

酸素ストレージ物質の触媒反応への応
用(3)” 第99回触媒討論会、神戸市神
戸大学 (2007)

- 27 町田正人, “大量の酸素を吸蔵放出する
希土類硫酸塩の合成と触媒応用” 第4
回京都大学 COE 合同シンポジウム「低温
合成法による新機能性材料の創製」、宇
治市京都大学 (2007)

- 28 町田正人、池上啓太、張東杰、河野友厚、
衛藤正和, “階層構造を有する希土類オ
キシ硫酸塩の大容量酸素ストレージ機
能発現と応用” 文部科学省科学研究費
補助金「希土類系物質のパノスコピック
形態制御と高次機能設計」平成18年度
成果報告会、大阪市千里阪急ホテル
(2007)

- 29 河野友厚、衛藤正和、張東杰、池上啓太、
町田正人, “ランタノイドオキシ硫酸塩
系酸素ストレージ物質の構造解析と応
用” 第45回セラミックス基礎科学討論
会、仙台市東北大学 (2007)

〔図書〕(計6件)

町田正人、池上啓太, “多孔体の精密制
御と機能・物性評価(執筆分担 - 69. 酸
素吸蔵物質)” サイエンス&テクノロジー,
534-539(2008)

町田正人, “希土類の材料技術ハンドブ
ック(執筆分担 - 13.1.4 大容量酸素スト
レージ材料)” 足立吟也編, エヌティ
ーエス, 454-458(2008)

町田正人, “触媒便覧(執筆分担 -
12.4.3 複合酸化物の構造とその触媒作
用)” 触媒学会編, 講談社,
412-417(2008)

町田正人、池上啓太, “希土類酸素吸蔵
物質の構造と機能”, 金属, 78巻, 8号,
776-781 (2008)

町田正人、池上啓太, “希土類オキシ硫
酸塩の大容量酸素ストレージ特性”,
化学工業, 58巻, 10号, 792-798 (2007)

池上啓太、町田正人, “希土類硫酸塩の
新機能 - 大容量酸素吸蔵 - ”, 硫酸
と工業, 60巻, 7号, 13-19 (2007)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

町田 正人(MACHIDA MASATO)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 70211563

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし