(19) **日本国特許庁(JP)**

(51) Int.Cl.

(12) 特 許 公 報(B2)

FI

(11) 特許番号

特許第5594800号 (P5594800)

(45) 発行日 平成26年9月24日 (2014.9.24)

(24) 登録日 平成26年8月15日 (2014.8.15)

| BO1J 23/889 | (2006.01) BO1J | 23/84 3 1 1 M | | |
|---------------|------------------------------|--------------------------|--|--|
| BO1J 23/34 | (2006.01) BO1J | 23/34 M | | |
| CO1B 3/02 | (2006.01) CO1B | 3/02 B | | |
| CO1B 13/00 | (2006.01) CO1B | 13/00 | | |
| CO1B 31/18 | (2006.01) CO1B | 31/18 A | | |
| | | 請求項の数 14 (全 20 頁) 最終頁に続く | | |
| (21) 出願番号 | 特願2013-549447 (P2013-549447) | (73) 特許権者 503360115 | | |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年3月22日 (2013.3.22) | 独立行政法人科学技術振興機構 | | |
| (86) 国際出願番号 | PCT/JP2013/058431 | 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 | | |
| (87) 国際公開番号 | W02013/141385 | (73) 特許権者 399129696 | | |
| (87) 国際公開日 | 平成25年9月26日 (2013.9.26) | カリフォルニア・インスティテュート・オ | | |
| 審査請求日 | 平成25年10月24日 (2013.10.24) | ブ・テクノロジー | | |
| (31) 優先権主張番号 | 61/615, 122 | CALIFORNIA INSTITUT | | |
| (32) 優先日 | 平成24年3月23日 (2012.3.23) | E OF TECHNOLOGY | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | アメリカ合衆国91125カリフォルニア | | |
| (31) 優先権主張番号 | 13/600, 948 | 州パサディナ、イースト・カリフォルニア | | |
| (32) 優先日 | 平成24年8月31日 (2012.8.31) | ・ブールバード1200番 | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (74) 代理人 100064908 | | |
| | | 弁理士 志賀 正武 | | |
| 早期審査対象出願 | | (74) 代理人 100094400 | | |
| | | 弁理士 鈴木 三義 | | |
| | | 最終頁に続く | | |

(54) 【発明の名称】熱化学燃料製造用触媒及び熱化学燃料製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1温度と該第1温度以下である第2温度の2段階の熱化学サイクルであって、第1温度において熱化学燃料製造用触媒を還元剤を用いずに還元して酸素を放出させると共に、第2温度において水蒸気及び/又は二酸化炭素を原料ガスに用いて水素、一酸化炭素、水素及び一酸化炭素の混合ガス、メタン、メタノールのいずれかの燃料を生成する熱化学サイクルを用いて、前記燃料を製造するのに用いる熱化学燃料製造用触媒であって、組成式AXO3± (但し、0 <1)を有するペロブスカイト酸化物からなることを特徴とする熱化学燃料製造用触媒;ここで、Aは希土類元素、アルカリ土類金属元素、又は、アルカリ金属元素のいずれか1以上であり、Xは遷移金属元素又はメタロイド元素のいずれか1以上であり、Oは酸素である。

【請求項2】

前記 A 元素は L a 、 M g 、 C a 、 S r 、 B a からなる群から選択されたいずれか 1 以上であり、前記 X 元素は M n 、 F e 、 T i 、 Z r 、 N b 、 T a 、 M o 、 W 、 H f 、 V 、 C r 、 C o 、 N i 、 C u 、 Z n 、 M g 、 A l 、 G a 、 I n <u>S</u>i 、 G e 、 S n からなる群から選択されたいずれか 1 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱化学燃料製造用触媒。

【請求項3】

前記A元素はLaであり、前記X元素はMnであることを特徴とする請求項2に記載の 熱化学燃料製造用触媒。

【請求項4】

前記A元素が一部、Sr、Ca、Baのいずれか1以上で置換されていることを特徴とする請求項3に記載の熱化学燃料製造用触媒。

【請求項5】

前記X元素が一部、Fe、Ni、V、Cr、Sc、Ti、Co、Cu、Znのいずれか 1以上で置換されていることを特徴とする請求項3に記載の熱化学燃料製造用触媒。

【請求項6】

前記A元素はLaであり、前記X元素はMnであり、前記Laが一部、Srで置換されていることを特徴とする請求項1に記載の熱化学燃料製造用触媒。

【請求項7】

前記置換されているSrの濃度(x;xは置換前のLaの量を1としたときの量)が0.1以上1.0未満であることを特徴とする請求項6に記載の熱化学燃料製造用触媒。

【請求項8】

前記Mnが一部、Feで置換されていることを特徴とする請求項7に記載の熱化学燃料製造用触媒。

【請求項9】

前記置換されているFeの濃度(×;×は置換前のMnの量を1としたときの量)が0.35以上0.85以下であることを特徴とする請求項8に記載の熱化学燃料製造用触媒

【請求項10】

前記A元素はBaであり、前記X元素はTiであり、前記Tiが一部、Mnで置換されていることを特徴とする請求項1に記載の熱化学燃料製造用触媒。

【請求項11】

前記置換されているMnの濃度(x;xは置換前のTiの量を1としたときの量)が0超0.5以下であることを特徴とする請求項10に記載の熱化学燃料製造用触媒。

【請求項12】

請求項1~11のいずれか一項に記載の熱化学燃料製造用触媒を用いることを特徴とする熱化学燃料製造方法。

【請求項13】

請求項1~11のいずれか一項に記載の熱化学燃料製造用触媒を用いて、第1温度と該第1温度以下である第2温度の2段階の熱化学サイクルであって、第1温度において熱化学燃料製造用触媒を還元剤を用いずに還元して酸素を放出させると共に、第2温度において水蒸気及び/又は二酸化炭素を原料ガスに用いて水素、一酸化炭素、水素及び一酸化炭素の混合ガス、メタン、メタノールのいずれかの燃料を生成する熱化学サイクルを用いて、前記燃料を製造する熱化学燃料製造方法であって、前記第1温度が600以上1600以下であり、前記第2温度が400以上1600以下であることを特徴とする熱化学燃料製造方法。

【請求項14】

前記第1温度を、集光太陽光エネルギーを照射して加熱することにより、又は、廃熱を 用いて加熱することにより得ることを特徴とする請求項13に記載の熱化学燃料製造方法

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、熱化学燃料製造用触媒及び熱化学燃料製造方法に関する。

本願は、2012年3月23日に米国に出願された米国特許仮出願第61/615,122号及び2012年8月31日に米国に出願された米国特許出願第13/600,948号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

[0002]

10

20

30

熱化学燃料生成法とは、太陽光などから得られた熱エネルギーから化学燃料を製造し、熱エネルギーを化学燃料として貯蔵する技術である。高温(第1温度) - 低温(第2温度)の2段の熱サイクル(熱化学サイクル)によって燃料を製造する。実際には、触媒酸化物を高温にて還元し、そこに原料ガスである二酸化炭素や水蒸気などを導入すると、原料中の酸素を触媒酸化物が吸収して混合ガス、メタン、炭化水素、アルコール、水素などの燃料を製造できる。

[0003]

酸化物系触媒としては主に、Z n O - Z n、 $F e _2 O _3 - F e O$ 、 $C e O _2 - C e _2 O _3$ 、非化学量論的組成の $C e O _2$ およびこれらの混合物や一部置換酸化物などが報告されている。 $L a S r M n O _3$ 系ペロブスカイト酸化物を用いたメタンの水蒸気改質($C H _4 + H _2 O - 6 H _2 + C O$)は報告されているが、これは水や二酸化炭素を用いた熱化学燃料生成($H _2 O - H _2 + 1 / 2 O _2$ 、または、 $C O _2 - C O + 1 / 2 O _2$)とは全く異なり、ペロブスカイト酸化物 $A X O _3$ を用いた熱化学燃料製造はこれまで報告されていない。

[0004]

熱化学燃料生成法によって生成可能な燃料のうち例えば、水素は、燃焼後に水しか生成しないクリーンなエネルギー源であるため、再生可能エネルギーとして期待されている。水を直接分解して水素を製造する(H2O H2+1/2O2)には数千 の高温を必要とするが、熱化学燃料生成法を用いれば、より低温の2段階の温度の熱サイクルによって水を分解して水素を製造することが可能となる(例えば、特許文献1)。

[00005]

2段階の温度(高温・低温)の熱サイクルのうち、高温の加熱については太陽エネルギーを利用する技術が知られている(例えば、特許文献2)。

[0006]

太陽エネルギーは最も豊富な再生可能エネルギー源である。この莫大な太陽エネルギーを十分に活用するためには、これを大規模に安定な形で効率的に保存しなければならない。太陽光を化学的な状態で保存するために、我々は非化学量論的組成の酸化物を用いた太陽熱化学燃料製造の研究を行っている。酸化物とガス種との間の酸化還元反応を駆動するのは2段階の熱化学サイクルである。酸化物は高温で還元され、酸化物から酸素が放出される。また、二酸化炭素及び/又は水蒸気が導入される低温では、酸化物は導入されたガスから酸素原子を剥ぎ取る。その結果、混合ガス、メタン及び水素燃料が生成される。熱力学的効率は、Z n O - Z n、F e 2 O 3 - F e O、C e O 2 - C e 2 O 3、非化学量論的組成のC e O 2 系、及び、それらのいくつかの組み合わせを含む酸化物系触媒に依存して、15 - 75%であると計算されている。他の系の触媒はあまり探索されていない。太陽エネルギーを用いた燃料製造における最高変換効率は、無添加(アンドープ)のセリアを用い、低温 800 - 高温 1630 の太陽熱化学サイクルで0.8%であり、一酸化炭素および水素を1.3~1.5リットル製造することができる。

[0007]

熱化学燃料生成法で用いる触媒酸化物として酸化セリウム(セリア)が知られている(非特許文献1)。無添加セリアを用いた太陽熱化学効率実験においては、ソーラーリアクター(太陽炉)は、特に1250 を越えると、50%以下のエネルギーを熱として失い、40%以下のエネルギーをアパーチャーからの太陽再反射として失う。このため、太陽エネルギーの変換効率の大きな進展が期待されている。この問題に取り組むために、機械工学的アプローチと材料科学的アプローチが可能である。熱回収システムを集積してもよい。課題は、所望の特性を示す多数の候補の酸化物から、適切な酸化物構造と材料化学をどのように選択するかである、コンビナトリアル合成法は候補とする酸化物を作成するのに強力かもしれないが、高温での燃料生産性を調べるための迅速な方法が必要となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

[0008]

【特許文献1】特開2004-269296号公報

20

30

40

50

【特許文献2】特開2009-263165号公報

【 特 許 文 献 3 】 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 9 / 0 1 0 7 0 4 4 号 明 細 書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0009]

本発明は、熱化学的に燃料を製造可能とするペロブスカイト酸化物からなる熱化学燃料製造用触媒及び熱化学燃料製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0010]

本発明は、熱化学燃料製造用触媒、特に太陽熱化学水分解用のバイオインスパイアード触媒ペロブスカイトを提案するものである。自然の光合成、より具体的には水の酸化は、突起を有する立方状の骨格からなるMn4CaO5クラスターを触媒として生じている。マンガン元素を含有する同様な立方状構造においては人工的な水の分解が起こるだろうと予測した。かかる仮定から、マンガンベースのペロブスカイト(立方状構造、図3のグラフの右側に図示した構造)を用いた熱化学水分解実験を開始した。ペロブスカイトは水を分解させ、酸化セリウムを用いた場合の水素の量を超える量の水素を製造することがわかった。発明者らの知る限り、これは、非化学量論的組成のペロブスカイト酸化物を用いた熱化学水分解の最初の実証結果に基づくものである。SrドープLaMnO3ペロブスカイトはメタンの水蒸気改質に利用されたが、ペロブスカイト酸化物で熱化学的水分解は実証されていなかった。酸化セリウムの白色と比べて、ペロブスカイトの黒色は効率的な太陽吸収率に有効であり、その結果、効率的な太陽燃料変換が可能となる。

[0011]

ペロブスカイト酸化物を、熱化学燃料製造用触媒の一例として水素製造用触媒として用いる2段階熱化学サイクル反応は、以下に示すような、酸素放出反応と水素生成反応の2段階で構成される;

〔酸素放出反応(高温還元反応)〕

〔水素生成反応(低温酸化反応)〕

 $A X O 3 \pm ... + H 2 O A X O 3 \pm ... + H 2$

[0012]

また、全反応は以下のように表される;

〔全反応〕

 $H_2 O H_2 + (/ 2) O_2$

[0013]

また、ペロブスカイト酸化物を、熱化学燃料製造用触媒の一例として熱化学メタン製造用 触媒として用いる2段階熱化学サイクル反応は、以下に示すような、酸素放出反応とメタ ン生成反応の2段階で構成される;

〔酸素放出反応(高温還元反応)〕

 $A X O_{3\pm}$ $A X O_{3\pm}$ + (/ 2) O_{2}

〔メタン生成反応(低温酸化反応)〕

 $A \times O_{3\pm} + (/4) \times O_{2} + (/2) \times O_{3\pm} + (/4)$

) C H 4

[0014]

また、全反応は以下のように表される;

〔全反応〕

(/4) CO₂ + (/2) H₂O (/4) CH₄ + (/2) O₂

[0015]

また、ペロブスカイト酸化物を、熱化学燃料製造用触媒の一例として熱化学メタノール製造用触媒として用いる2段階熱化学サイクル反応は、以下に示すような、酸素放出反応とメタノール生成反応の2段階で構成される;

〔酸素放出反応(高温還元反応)〕

 $A X O_{3\pm}$ $A X O_{3\pm}$ + (/ 2) O_{2}

〔メタノール生成反応(低温酸化反応)〕

 $A X O_{3\pm} + (/ 3) C O_{2} + (2 / 3) H_{2} O A X O_{3\pm} + (/ 3) H_{2} O$

3) C H 3 O H

[0016]

また、全反応は以下のように表される;

〔全反応〕

(/3) CO₂ + (2 /3) H₂O (/3) CH₃OH+(/2) O₂

[0017]

また、ペロブスカイト酸化物を、熱化学燃料製造用触媒の一例として一酸化炭素製造用触媒として用いる2段階熱化学サイクル反応は、以下に示すような、酸素放出反応と一酸化炭素生成反応の2段階で構成される;

〔酸素放出反応(高温還元反応)〕

 $A X O_{3\pm}$ $A X O_{3\pm}$ + (/ 2) O_{2}

[一酸化炭素生成反応(低温酸化反応)]

 $A X O_{3\pm} + C O_{2} A X O_{3\pm} + C O$

[0018]

また、全反応は以下のように表される;

〔全反応〕

 $C O_2 C O + (/ 2) O_2$

[0019]

また、ペロブスカイト酸化物を、熱化学燃料製造用触媒の一例として水素及び一酸化炭素の混合ガス製造用触媒として用いる2段階熱化学サイクル反応は、以下に示すような、酸素放出反応と水素及び一酸化炭素の混合ガス生成反応の2段階で構成される;

〔酸素放出反応(高温還元反応)〕

 $A X O_{3\pm}$ $A X O_{3\pm}$ + (/ 2) O_{2}

〔水素及び一酸化炭素の混合ガス生成反応(低温酸化反応)〕

2 A X O 3 ± · + H 2 O + C O 2 2 A X O 3 ± + H 2 + C O

[0020]

また、全反応は以下のように表される;

〔全反応〕

 $H_2 O + C O_2 H_2 + C O + (/ 2) O_2$

[0021]

上記の目的を達成するために、本発明は以下の手段を提供する。

(1)第1温度と該第1温度以下である第2温度の2段階の熱化学サイクルを用いて熱エネルギーから燃料を製造するのに用いる熱化学燃料製造用触媒であって、組成式AXO3±

(但し、0 <1)を有するペロブスカイト酸化物からなることを特徴とする熱化学燃料製造用触媒;ここで、Aは希土類元素、アルカリ土類金属元素、又は、アルカリ金属元素のいずれか1以上であり、Xは遷移金属元素又はメタロイド元素のいずれか1以上であり、Oは酸素である。

(2)前記A元素はLa、Mg、Ca、Sr、Baからなる群から選択されたいずれか1以上であり、前記X元素はMn、Fe、Ti、Zr、Nb、Ta、Mo、W、Hf、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Al、Ga、In、C、Si、Ge、Snからなる群から選択されたいずれか1以上であることを特徴とする(1)に記載の熱化学燃料製造用触媒。

(3)前記A元素はLaであり、前記X元素はMnであることを特徴とする(2)に記載の熱化学燃料製造用触媒。

(4)前記A元素が一部、Sr、Ca、Baのいずれか1以上で置換されていることを特徴とする(3)に記載の熱化学燃料製造用触媒。

10

20

30

- (5)前記X元素が一部、Fe、Ni、V、Cr、Sc、Ti、Co、Cu、Zn ON が 1 以上で置換されていることを特徴とする(3)に記載の熱化学燃料製造用触媒。
- (6)前記A元素はLaであり、前記X元素はMnであり、前記Laが一部、Srで置換されていることを特徴とする(1)に記載の熱化学燃料製造用触媒。
- (7)前記置換されているSrの濃度(x; x は置換前のLaの量を1としたときの量)が0.1以上1.0未満であることを特徴とする(6)に記載の熱化学燃料製造用触媒。
- (8)前記Mnが一部、Feで置換されていることを特徴とする(7)に記載の熱化学燃料製造用触媒。
- (9)前記置換されているFeの濃度(x;xは置換前のMnの量を1としたときの量)が0.35以上0.85以下であることを特徴とする(8)に記載の熱化学燃料製造用触媒。
- (10)前記A元素はBaであり、前記X元素はTiであり、前記Tiが一部、Mnで置換されていることを特徴とする(1)に記載の熱化学燃料製造用触媒。
- (11)前記置換されているMnの濃度(x; x は置換前のTiの量を1としたときの量)が0超0.5以下であることを特徴とする(10)に記載の熱化学燃料製造用触媒。
- (12)(1)~(11)のいずれか一項に記載の熱化学燃料製造用触媒を用いることを 特徴とする熱化学燃料の製造方法。
- (13)(1)~(11)のいずれか一項に記載の熱化学燃料製造用触媒を用いて、第1 温度と該第1温度以下である第2温度の2段階の熱化学サイクルを用いて熱エネルギーから燃料を製造する熱化学燃料製造方法であって、前記第1温度が600 以上1600 以下であり、前記第2温度が400 以上1600 以下であることを特徴とする熱化学燃料製造方法。
- (14)前記第1温度を、集光太陽光エネルギーを照射して加熱することにより、又は、 廃熱を用いて加熱することにより得ることを特徴とする(13)に記載の熱化学燃料製造 方法。
- (15)第1温度と該第1温度以下である第2温度の2段階の熱化学サイクルを用いて熱エネルギーから燃料を製造する熱化学燃料製造方法であって、組成式AXO3±(但し、
- 0 <1)を有するペロブスカイト酸化物を第1温度まで加熱して還元する工程と、原料ガスを、還元されたペロブスカイト酸化物に接触させ、そのペロブスカイト酸化物を酸化させて燃料を製造する工程と、を有することを特徴とする熱化学燃料製造方法。
- (16)前記燃料が水素、一酸化炭素、水素及び一酸化炭素の混合ガス、メタン、メタノールのいずれかであることを特徴とする(15)に記載の熱化学燃料製造方法。
- (17)前記原料ガスが水蒸気であることを特徴とする(15)に記載の熱化学燃料製造方法。
- (18)前記原料ガスが二酸化炭素と水蒸気であることを特徴とする(15)に記載の熱化学燃料製造方法。

なお、本明細書において「熱化学燃料製造」とは、複数の化学反応を組み合わせることにより水を比較的穏やかな熱条件で酸素と水素に分解する「熱化学水素製造」の概念を、水素を含めて広く燃料にまで拡げた概念である。

また、「一部、・・・で置換されている」場合とは、置換されている元素の濃度(x) 4 が置換前の被置換元素の量を1としたときに、0超1未満のうちのいずれかの範囲である 場合をいう。

また、「第2温度」は雰囲気を変えることにより、「第1温度」と同じ温度でも熱化学 燃料製造が可能となるが、雰囲気が同じ場合には「第1温度」よりも低い温度である。

また、「組成式 $A \times O_{3\pm}$ (但し、 0 < 1)」における " "は、好ましくは 0 0 . 5、より好ましくは 0 0 . 3、さらに好ましくは 0 0 . 2、である。

【発明の効果】

[0022]

本発明によれば、熱化学的に燃料を製造可能とするペロブスカイト酸化物からなる熱化

学燃料製造用触媒及び熱化学燃料製造方法を提供できる。

本発明は、ペロブスカイト酸化物AXO₃を用いた初めての熱化学燃料製造用触媒を提供するものである。

本発明によれば、鉄、マンガン、カルシウム、バリウム、チタンなどの豊富な地殻存在元素を使用しかつ希土類元素の使用量を削減できるため、大幅なコスト削減が見込める熱化学燃料製造用触媒及び熱化学燃料製造方法を提供でき、これにより太陽エネルギーを高効率で化学燃料として変換貯蔵することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

[0023]

【図1】L a_{13} S r_{12} M n_{13} F e_{1} O $3 \pm (x = 0 以上1以下)の <math>X$ 線回折結果を示すグラフである。

10

20

- 【図2】LauSruMnuFexO3±の二次電子顕微鏡像である。
- 【図3】 Laus SruMnuFerOstを熱化学燃料(水素)製造用触媒として用いた場合の水素の製造量を示すグラフである。
- 【図4】 Laus SruMnuFerOstを熱化学燃料(水素)製造用触媒として用いた場合の水素製造(生成)量の鉄濃度(x)の依存性を示すグラフである。
- 【図5】 LauSruMnuFerO3± を用いた水素製造量のサイクル特性を示す グラフである。
- 【図 6 A 】 L a lis S r li M n lix F e x O s ± を用いた水素製造量及び酸素製造量のサイクル特性を示すグラフである。

【図6B】図6Aに示した水素製造量及び酸素製造量について、その酸素製造量に対する水素製造量の比のサイクル特性を示すグラフである。

【図7】(LauSru2)MnO3±、(LauSru2)(MnusTius)O 3±、(LauSru2)(MnusFeus)O3±、(LauSru2)(Mn usNius)O3±、(LauSru2)(MnusMgus)O3±、La(M nusMgus)O3±を熱化学水素製造用触媒として用いた場合の水素製造量を示すグラフである。

【図8】(LausSruz) MnO3±、(LausSruz) (MnussTiuss) O 3±、(LausSruz) (MnussFeuss) O3±、(LausSruz) (Mn ussNiuss) O3±、(LausSruz) (MnussMguss) O3±を熱化学水 素製造用触媒として用いた場合の水素製造量のサイクル特性を示すグラフである。

30

- 【図9】(LaisSriz)CrO3 を熱化学水素製造用触媒として用い、第1温度は1300、第2温度は800 の場合の水素製造量、及び、酸素製造量を示すグラフである。
- 【図11】Ba(Ti៉ゅMn iu)O₃ を熱化学水素製造用触媒として用いた場合の水素製造量を示すグラフである。
- 【図 1 2 】 L a_{11} S r_{1} M n O s_{\pm} (x = 0 、 0 . 1 、 0 . 2)を熱化学水素製造用触媒として用いた場合の水素製造量のサイクル特性を示すグラフである。
- 【図 1 3 】 L a_{11} S r_{1} M n O $3 \pm (x = 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5)$ を熱化学水素製造用触媒として用いた場合の水素製造量を示すグラフである。
- 【図 1 4】 L a $_{1.8}$ S r $_{1.2}$ M n $_{1.x}$ A $1_{1.x}$ O $_{3.\pm}$ (x = 0 \ 0 . 2 5 \ 0 . 5 \ 0 . 7 5
-)を熱化学水素製造用触媒として用いた場合の水素製造量を示すグラフである。
- 【図15】(LaṇSrṇ2)MnOョュ、及び、(LaṇBaṇ2)MnOョュを 熱化学水素製造用触媒として用いた場合の水素製造量を示すグラフである。
- 【図16】(LaแBauz) (MnusFeuns) O3 ± を熱化学水素製造用触媒として用いた場合の水素製造量を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

[0024]

以下、本発明を適用した熱化学燃料製造用触媒及び熱化学燃料製造方法について、図面を用いてその構成を説明する。なお、以下の説明で用いる図面は、特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などは実際と同じであるとは限らない。また、以下の説明において例示される実施例は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0025]

本発明の熱化学燃料製造用触媒は、第1温度と該第1温度以下である第2温度の2段階の熱化学サイクルを用いて熱エネルギーから燃料を製造するのに用いる熱化学燃料製造用触媒であって、組成式AXO3± (但し、0 <1)を有するペロブスカイト酸化物からなるものである。ここで、Aは希土類元素、アルカリ土類金属元素、又は、アルカリ金属元素のいずれか1以上であり、Xは遷移金属元素又はメタロイド(半金属)元素のいずれか1以上であり、Oは酸素である。

の値は、本発明の効果を損なわない範囲で決定することができる。

希土類元素とは、例えば、Sc(スカンジウム)、Y(イットリウム)、La(ランタン)、Pr(プラセオジム)、Nd(ネオジム)、Pm(プロメチウム)、Sm(サマリウム)、Eu(ユウロピウム)、Gd(ガドリニウム)、Tb(テルビウム)、Dy(ジスプロシウム)、Ho(ホルミウム)、Er(エルビウム)、Tm(ツリウム)、Yb(イッテルビウム)、Lu(ルテチウム)、Ce(セリウム)が挙げられる。

アルカリ土類金属元素とは、例えば、 Be(ベリリウム)、 Mg(マグネシウム)、 Ca(カルシウム)、 Sr(ストロンチウム)、 Ba(バリウム)、 Ra(ラジウム)が挙げられる。

アルカリ金属元素とは、例えば、Li(リチウム)、Na(ナトリウム)、K(カリウム)、Rb(ルビジウム)、Cs(セシウム)、Fr(フランシウム)が挙げられる。遷移金属元素とは、例えば、Sc(スカンジウム)、Ti(チタン)、V(バナジウム)、Cr(クロム)、Mn(マンガン)、Fe(鉄)、Co(コバルト)、Ni(ニッケル)、Cn(如)、乙n(亜鉛)等の第一遷移元素(3d遷移元素)、Y(イットリウム)、Zr(ジルコニウム)、Nb(ニオブ)、Mo(モリブデン)、Tc(テクネチウム)、Ru(ルテニウム)、Rh(ロジウム)、Pd(パラジウム)、Ag(銀)、Cd(カドミウム)等の第二遷移元素(4d遷移元素)、La(ランタン)、Pr(プラセオジウム)、Nd(ネオジム)、Pm(プロメチウム)、Sm(サマリウム)、Eu(ユウロピウム)、Gd(ガドリニウム)、Tb(テルビウム)、Dy(ジスプロシウム)、Ho(ホルミウム)、Er(エルビウム)、Tm(ツリウム)、Yb(イッテルビウム)、Lu(ルテチウム)、Hf(ハフニウム)、Ta(タンタル)、W(タングステン)、Re(レニウム)、Os(オスミウム)、Ir(イリジウム)、Pt(白金)、Au(金)等の第三遷移元素(4f遷移元素)が挙げられる。

メタロイド元素とは、例えば、B(ホウ素)、Si(ケイ素)、Ge(ゲルマニウム)、As(ヒ素)、Sb(アンチモン)、Te(テルル)、Se(セレン)、Po(ポロニウム)At(アスタチン)が挙げられる。

これらの組合せ例としては、A元素がLaであり、X元素がMnであるもの;A元素がLaであり、X元素がMnであり、かつ、そのLaが一部、Sr、Ca、Baのいずれか1以上で置換されているもの;A元素がLaであり、X元素がMnであり、かつ、そのLaが一部、Sr、Ca、Baのいずれか1以上で置換され、かつ、そのMnが一部、Fe、Ni、V、Cr、Sc、Ti、Co、Cu、Znのいずれか1以上で置換されているもの;A元素はBaであり、X元素はTiであり、そのTiが一部、Mnで置換されている;A元素がBaまたはCaまたはSrであり、かつ、そのBa、CaまたはSrの一部が0.01以上0.5以下の範囲で置換されたもの;A元素がCaまたはSrであり、X元素がTiまたはZrであるものなどが好ましく例示される。

[0026]

本発明の一実施形態である熱化学燃料製造方法は、本発明の熱化学燃料製造用触媒を用いて、第1温度と該第1温度以下である第2温度の2段階の熱化学サイクルを用いて熱エネルギーから燃料を製造する熱化学燃料製造方法であって、第1温度が600 以上1600 以下であり、第2温度が400 以上1600 以下であるものである。

[0027]

第1温度及び / 又は第 2 温度は例えば、集光太陽光エネルギーを照射して加熱することにより、又は、廃熱を用いて加熱することにより得てもよい。

「廃熱」は例えば、発電装置や高炉などの廃熱を利用することができる。

[0028]

本発明において、「2段階」というのは二つの異なる条件を含む段階のことを意味する。従って、「2段階」とは、第1段階(第1ステップ)と第2段階(第2ステップ)とが温度が異なる場合や、第1段階と第2段階とで温度は同じであるが、第1段階は水分を含まないドライなガスフローであり、第2段階は水蒸気を含んだウェットガスフローである場合などを例示することができる。

燃料として水素を製造する場合、第1温度として600 以上1600 以下(例えば、1400)、第2温度として400 以上1600 以下(例えば、800)とすることができる。

燃料として一酸化炭素を製造する場合、第1温度として600 以上1600 以下(例えば、1400)、第2温度として300 以上1600 以下(例えば、450)とすることができる。

燃料として水素及び一酸化炭素の混合ガスを製造する場合、第1温度として600 以上1600 以下(例えば、1400)、第2温度として300 以上1600 以下(例えば、800)とすることができる。

燃料としてメタンを製造する場合、第1温度として600 以上1600 以下(例えば、1400)、第2温度として300 以上1600 以下(例えば、450)とすることができる。

燃料としてメタノールを製造する場合、第1温度として600 以上1600 以下(例えば、1400)、第2温度として200 以上1600 以下(例えば、350)とすることができる。

[0029]

本発明の他の実施形態である熱化学燃料製造方法は、第1温度と該第1温度よりも低い第2温度の2段階の熱化学サイクルを用いて熱エネルギーから燃料を製造する熱化学燃料製造方法であって、組成式AXO3±(但し、0 <1)を有するペロブスカイト酸化物を第1温度まで加熱して還元する工程と、原料ガスを、還元されたペロブスカイト酸化物に接触させ、そのペロブスカイト酸化物を酸化させて燃料を製造する工程と、を有するものである。

の値は、本発明の効果を損なわない範囲で決定することができる。

[0030]

本発明の熱化学燃料製造方法により製造できる燃料としては限定するものではないが、 例えば、水素、一酸化炭素、水素及び一酸化炭素の混合ガス、メタン、メタノールが挙げ られる。

原料ガスとしては限定するものではないが、一例として、水蒸気が挙げられる。水蒸気を用いて水素を製造することができる。また、他の例として、二酸化炭素及び水蒸気が挙げられる。二酸化炭素及び水蒸気を用いて、メタンやメタノールを製造することができる

[0031]

まず、本発明の熱化学燃料製造用触媒の一例として、熱化学水素製造用触媒を作製する 方法についてその概略を説明する。

熱化学水素製造用触媒の作製は、公知のペロブスカイト酸化物の作製方法を用いることができる。例えば、所望のペロブスカイト酸化物の元素を含む原料(酸化物、水酸化物、

20

30

40

酸化水酸化物等)の粉末を目的の組成比となるように秤量して混合粉砕処理を行い、次いで、仮焼を行い、その後、本焼を行うことにより熱化学水素製造用触媒を作製することができる。

より具体的には、La la S r la M n la F e l O 3 ± を作製する方法の一例を説明する。

固相反応によって、La $_{13}$ S r $_{12}$ M n $_{14}$ F e $_{1}$ O $_{3}$ $_{2}$ のポーラスな(多孔性)ペレットを製造する。まず、原料酸化物(La $_{2}$ O $_{3}$ 、SrCO $_{2}$ 、MnCO $_{3}$ 、Fe $_{2}$ O $_{3}$)を磨砕機で粉砕し、1000 で空気中で3時間、仮焼した。次いで、得られたパウダーをイソプロパノールと共にダイに入れ、1500 で6時間焼成して、ポーラスなペレットを得る。

LaωSrωMnωFeωO₃・ペレットがペロブスカイト構造であることをX線回折によって確認した(図1参照)。得られたペレットの空隙率は約60%であった。また、得られたペレットが二次電子顕微鏡像から、数μmから100μm超までの様々なサイズの孔を有することをわかった(図2参照)。

[0032]

次に、得られた熱化学水素製造用触媒を用いた水素製造についてその概略を説明する。例えば、その熱化学水素製造用触媒を用いて、以下のように水素製造を行うことができる

ポーラスなペレットを赤外炉内に入れ、10ppmの酸素を含有する乾燥窒素の下で1400 (2段階の熱化学サイクルの「第1温度」に相当)までペレットを加熱した。このとき、マススペクロトスコピーを用いてペレットから酸素が抜けるのを観測した。次いで、ペレットを800 (2段階の熱化学サイクルの「第2温度」に相当)までクールダウンした後、アルゴンガスを含有する10%水蒸気を流した。×=0の場合、800 で3m1/g(無添加酸化セリウムを用いた場合の水素発生量の~60%の量に相当)の水素発生量が観察された。水素発生反応は図3に示す通り、10分以内に終了した。水素発生量は図4に示す通り、わずかに増加しながら、9サイクル再現された。

[0033]

光合成における水の酸化の触媒中心は、より長い結合長で金属と結合する酸素サイトであると思われる。ペロブスカイトにおいてより長い金属 - 酸素結合長を得る試みとして、マンガンの一部が鉄によって置換された、Laધ S r $\mathfrak L$ M n $\mathfrak L$ F e $\mathfrak L$ O 3 $\mathfrak L$ の分析結果を以下に示す。

図 1 は、この L a $_{\rm H}$ S r $_{\rm H}$ M n $_{\rm H}$ F e $_{\rm H}$ O $_{\rm S}$ $_{\rm H}$ の X 線回折結果を示すグラフである。横軸は回折角度(度)、縦軸は回折強度(任意単位)である。 x は鉄(F e)の濃度(置換前の M n の量を 1 としたときの量)であり、 0 (F e を含有しない場合に相当)、 0 . 3 (3 0 at %) 、 0 . 5 (5 0 at %) 、 0 . 7 5 (7 5 at %) 、 1 (1 0 0 at % ; M n 原子が全て F e 原子に置換された場合)について X 線回折結果を示した。ペロプスカイト構造は、図 1 に示す通り、 L a $_{\rm H}$ S r $_{\rm H}$ M n $_{\rm H}$ F e $_{\rm H}$ O $_{\rm S}$ $_{\rm H}$ の全ての鉄濃度(x)で維持されている。示差走査熱量計による測定でも 1 4 0 0 まで相変態の証拠を示さなかった。

なお、太線は熱サイクル前、細線は熱サイクル後のものであり、いずれもペロブスカイト 構造を示していることがわかった。

[0034]

図 2 は、 L a $_{11}$ S r $_{12}$ M n $_{11}$ F e $_{1}$ O $_{3}$ の二次電子顕微鏡像である。図中の a)、 c)、 e)、 g)及び i)は熱サイクル前のものであり、 b)、 d)、 f)、 h)及び j)は 8 0 0 - 1 4 0 0 の熱サイクル後のものである。 a)及び b)は鉄濃度 x=0、 c)及び d)は鉄濃度 x=0、 3 、 e)及び f)は鉄濃度 x=0、 5 、 g)及び h)は鉄濃度 x=0、 7 5 、 i)及び j)は鉄濃度 x=1、 である。図の右下に示す通り、スケールバーのサイズが 4 0 μ m である。

いずれの試料についても、熱サイクル後もポーラスな構造を維持していることがわかる

0

[0035]

図 3 は、L a li S r li M n li F e l O 3 ± を熱化学水素製造用触媒として用いた場合の水素の製造量を示すグラフである。横軸は時間(分)、縦軸は単位グラム当たりの水素製造量(m l / g / min)である。熱(熱化学)サイクルの第1温度は1400 、第2温度は800 であった。

図 3 に示す通り、鉄(Fe)の濃度(x)が 0(Feを含有しない場合に相当)、0.3(3 0 at%)、0.5(5 0 at%)、0.7 5(7 5 at%)とFeの含有量が増加するほど、水素製造量が多くなり、x=0.7 5 の場合はFeを含有しない場合(x=0)の約 1.6 倍であった。x=0.8 5(8 5 at%)の場合は、x=0.7 5 の場合よりも 1 5 %程度低下した。Mn原子が全てFe原子に置換された場合(x=1)、は、x=0.7 5 の場合の 1 0 %程度であった。

なお、LaụS r ц M n O ₃ ・ を熱化学水素製造用触媒として用い、第 1 温度は 1 4 0 0 、第 2 温度は 8 0 0 の熱(熱化学)サイクルの場合に、7 .5 m 1 / g の水素製造量が得られた。

[0036]

白丸で示すのは1サイクル目の結果であり、黒丸で示すのは9サイクル目の結果である

図 4 に示す通り、x が 0 、 3 5 ~ 0 、 8 5 ではセリアの水素製造量(4 、0 m 1 / g)よりも多く、x = 0 、 7 5 の場合の水素製造量は 5 、 3 m 1 / g とセリアの水素製造量より 3 0 %以上多かった。

[0037]

図 5 は、 L a $_{11}$ S r $_{12}$ M n $_{14}$ F e $_{1}$ O $_{3\pm}$ を熱化学水素製造用触媒として用いた場合の水素製造量のサイクル特性を示すグラフである。横軸はサイクル数(回)、縦軸は単位グラム当たりの水素製造量(m $_{1}$ / g)である。熱サイクルの第 1 温度は 1 4 0 0 、第 2 温度は 8 0 0 であった。

鉄濃度 x=0、 0 、 3 、 0 、 5 、 0 、 7 5 、及び、 1 の場合はサイクルと共に少しずつ、水素製造量が増加した。鉄濃度 x=0 、 8 5 の場合はサイクルと共に少しずつ、水素製造量が減少した。なお、図 5 に示していないが、 1 5 サイクルで一定となった。

鉄濃度によらず、いずれの場合も安定なサイクル特性が得られた。

[0038]

図 6 A は、 L a li S r li M n li F e l O 3 並 を用いた水素製造量及び酸素製造量のサイクル特性を示すグラフである。横軸はサイクル数(回)、縦軸は単位グラム当たりの水素製造量及び酸素製造量(m l / g)である。図 6 B は、その酸素製造量に対する水素製造量の比のサイクル特性を示すグラフである。横軸はサイクル数(回)、縦軸は酸素製造量に対する水素製造量の比である。熱サイクルの第 1 温度は 1 4 0 0 、第 2 温度は 8 0 であった。

図 6 B に示す通り、水素製造量と酸素製造量の比(H_2 量 / O_2 量)はほぼ 2 であり、水分解が行われたことを示している。

[0039]

図 7 は、(LaಠฺS r ロ₂) M n O 3 ± 、(LaಠฺS r ロ₂)(M n ಠ̞ธฺT i ಠ̞ҕ;)
O 3 ± 、(LaಠฺS r ロ₂)(M n ಠ̞ҕ; F e в̞ҕ;)O 3 ± 、(Laಠ̞s S r ロ₂)(M
n ಠ̞ҕ; N i ಠ̞ҕ;)O 3 ± 、(Laಠ̞s S r ロ₂)(M n ಠ̞ҕ; M g в̞ҕ;)O 3 ± 、 L a (
M n ಠ̞ҕ; M g ಠ̞ҕ;)O 3 ± を熱化学水素製造用触媒として用いた場合の水素製造量を示す
グラフである。水素製造量は単位グラム当たりの流量(m l / m i n / g)で示した。横軸は時間(分)、縦軸は単位グラム当たりの流量(m l / m i n / g)である。熱(熱化

学)サイクルの第1温度は1400、第2温度は800 であった。

図7に示す通り、AサイトをLa、又は、La及びSrとし、XサイトをMn、又は、MnとTi、Fe、Ni、Mgのいずれかとしたペロブスカイト酸化物を熱化学水素製造用触媒に用いた場合にも、熱化学的に水素を製造することができた。

[0040]

図8は、(LaωSrω2) MnO3±、(LaωSrω2) (Mnω5Tiω15) O3±、(LaωSrω2) (Mnω5Feω15) O3±、(LaωSrω2) (Mnω5Feω15) O3±、(LaωSrω2) (Mnω5Niω5Niω5) O3±を熱化学水

素製造用触媒として用いた場合の水素製造量のサイクル特性を示すグラフである。横軸はサイクル数(回)、縦軸は単位グラム当たりの水素製造量(ml/g)である。熱サイクルの第1温度は1400 、第2温度は800 であった。

(La $_{11}$ Sr $_{12}$) MnO $_{3\pm}$ を熱化学水素製造用触媒として用いた場合、サイクルと共に少しずつ、水素製造量が増加し、4サイクル程度でほぼ一定になった。

(Laus Sruz) (Mnus Tius) O 3 ± を熱化学水素製造用触媒として用いた場合、サイクルと共に少しずつ、水素製造量が減少した。

(Laus Sruz) (Mnus Feus) O 3 ± を熱化学水素製造用触媒として用いた場合、サイクルと共に少しずつ、水素製造量が減少した。

(LauSruz) (MnusNius) O3 を熱化学水素製造用触媒として用いた場合、サイクルと共に少しずつ、水素製造量が減少し。9サイクル目では(LauSruz) MnO3 を用いた場合とほぼ同程度となった。

(Laus Sruz) (Mnus Mgus) O 3 ± を熱化学水素製造用触媒として用いた場合、サイクルと共に少しずつ、水素製造量が減少した。

(LauSruz) (MnusTius) O3± 及び(LauSruz) (MnusMgus) O3± を用いた場合は、水素製造量は3ml/g程度であった。

 $(La_{18}Sr_{12})MnO_{3\pm}, (La_{18}Sr_{12})(Mn_{185}Fe_{1.15})O_{3\pm},$

[0041]

図9は、(Laus Sruz) CrO3 を熱化学水素製造用触媒として用いた場合の水素製造量、及び、酸素製造量を示すグラフである。製造量は単位グラム当たりの流量(m1/min/g)で示した。横軸は時間(分)、縦軸は単位グラム当たりの流量(m1/min/g)である。実線は酸素の製造量、二点鎖線は水素の製造量を示す。熱(熱化学)サイクルの第1温度は1300 、第2温度は800 であった。

図9に示す通り、(La li S r li 2) C r O 3 ± を熱化学水素製造用触媒として用いた場合にも、熱化学的に水素を製造することができた。

[0042]

図 1 0 に示す通り、(Laថេ S r $_{12}$) C r O $_3$ を熱化学水素製造用触媒として用いた場合、高い水素製造量と酸素製造量の比(H $_2$ 量 / O $_2$ 量)で、熱化学的に水素を製造することができた。

[0043]

図11は、Ba(Tiュ。Mnュ。)Oョュ を熱化学水素製造用触媒として用いた場合

20

50

の水素製造量を示すグラフである。横軸は時間(分)、縦軸は単位グラム当たりの水素製造量(m1/g)である。熱(熱化学)サイクルの第1温度は1400 、第2温度は800 であった。

図11に示す通り、AサイトをBaとし、XサイトをMnとTiとしたペロブスカイト酸化物を熱化学水素製造用触媒に用いた場合にも、熱化学的に水素を製造することができた。

[0044]

図 1 2 は、L a $_{\rm L}$ S $_{\rm L}$ M n O $_{\rm 3.2}$ (x = 0 、 0 . 1 、 0 . 2) を熱化学水素製造用触媒として用いた場合の水素製造量のサイクル特性を示すグラフである。製造量は単位グラム当たりの流量(sccm/g)で示した。横軸は時間(分)、縦軸は単位グラム当たりの流量(sccm/g)である。実線(LaMnO3)、点線(LSM91)、一点鎖線(LSM82)はそれぞれ、x = 0 、 0 . 1 、 0 . 2 のそれぞれの場合の流量を示す。熱(熱化学) サイクルの第1 温度は 1 5 0 0 、 第2 温度は 8 0 0 であった。水素製造量は、S r 準度が高いほど名く、x = 0 2 の場合は x = 0 の場合の 3 倍以上で

水素製造量は、Sr濃度が高いほど多く、x=0.2の場合はx=0の場合の3倍以上であった。

[0045]

図13は、Lans r m n O 3 m (x = 0 . 1、0 . 2、0 . 3、0 . 4、0 . 5) を熱化学水素製造用触媒として用いた場合の水素製造量のサイクル特性を示すグラフである。製造量はそれぞれの場合について、左側縦軸は単位グラム当たりの流量(m 1 / m i n / g) であり、右側縦軸に単位グラム当たり、一サイクル当たりの製造量(m 1 / c y c 1 e / g) である。図中の凡例に示す L S M 9 1、 L S M 8 2、 L S M 7 3、 L S M 6 4、 L S M 5 5 はそれぞれ、 x = 0 . 1、0 . 2、0 . 3、0 . 4、0 . 5 のそれぞれの場合に対応し、そのグラフは単位グラム当たりの流量(m 1 / m i n / g) を示すものである。また、それぞれのグラフの近傍に示す丸印はそれぞれの場合の一サイクル当たりの製造量(m 1 / c y c 1 e / g) を示すものである。熱(熱化学)サイクルの第 1 温度は 1 4 0 0 、第 2 温度は 8 0 0 であった。

水素製造量は、Sr濃度が高いほど多くなり、x=0.4及びx=0.5の場合に、x=0.1の場合の6倍程度であった。

[0046]

水素製造量は、A 1 濃度がゼロのときから M n 濃度と同じ濃度となるまで次第に多くなり へ 、A 1 濃度がさらに高くなると(x = 0 . 7 5)、少なくなった。

[0047]

[0048]

図 1 6 は、(Laಠ B a ಠ 2)(Mnಠ F e ಠ 15)〇 3 ± を熱化学水素製造用触媒として用いた場合の水素製造量を示すグラフである。製造量は単位グラム当たりの流量(m 1 / m i n / g)で示した。横軸は時間(分)、縦軸は単位グラム当たりの流量(m 1 / m i n / g)である。熱(熱化学)サイクルの第 1 温度は 1 4 0 0 であったが、第 2 温度はそれぞれ、700(実線)、800(点線)、1000(1点鎖線)であった

第 2 温度が 7 0 0 及び 8 0 0 の場合では水素製造量は大きく変わりなかったが、それらに対して、第 2 温度が 1 0 0 0 の場合は、第 2 温度が 7 0 0 及び 8 0 0 の場合に比べて 1 0 % 程度、水素製造量が少なかった。

[0049]

太陽熱化学水素製造においては、集中太陽エネルギーはペロブスカイト酸化物に吸収される必要がある。太陽スペクトルは、紫外から可視までと赤外の範囲(250nm~2500nm)にわたっている。吸収されたフォトンは電子を低い状態から励起状態まで励起し、最終的にはフォノンを介して熱に変換される。光吸収測定では、Laus Srum n cas Fears O3 2 ペロブスカイトは光を極めて効率的に吸収し、酸化セリウムの約4倍吸収する。

[0050]

ペロブスカイトを構成する元素は地球上に豊富に存在する。鉄及びマンガンの地球存在度はそれぞれ、炭素の地球存在度の35倍、及び、0.6倍である。ストロンチウム(Sr)は地殻において銅(Cu)の5倍、ランタン(La)は銅の半分である。

[0051]

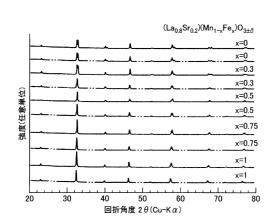
発明者らは、光化学系 I I において、 M n $_4$ C a O $_5$ クラスターの触媒中心を模倣することによって、熱化学水素製造用触媒 L a $_{18}$ S r $_{12}$ M n $_{14}$ F e $_1$ O $_3$ $_4$ ペロブスカイトを開発した。特に、 L a $_{18}$ S r $_{12}$ M n $_{125}$ F e $_{175}$ O $_3$ $_4$ は、 8 0 0 $_4$ ~ 1 4 0 0 の間の熱化学サイクルにおいて、 5 . 3 m 1 / g の水素を製造する。無添加酸化セリウム以上に非化学量論的組成ペロブスカイトを利用する利点は、 $_4$ 4 倍効率的な光吸収率、拡大縮小可能な太陽燃料製造用の地球上に豊富にある元素の利用であること、 1 4 0 0 の低温作動であること、 である。 この系の、地球上に豊富にあるストロンチウムはランタンに完全に溶解可能であり、 触媒ペロブスカイトにおけるレアアース利用を模倣することが 30 可能となる。

【産業上の利用可能性】

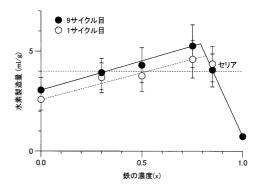
[0052]

本発明は、太陽エネルギーを高効率で化学燃料として変換貯蔵することができるので、得られた化学燃料を各産業分野のクリーンエネルギー、化学産業のクリーン工業原料として使用することができる。

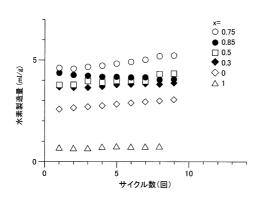
【図1】



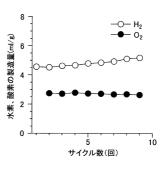
【図4】



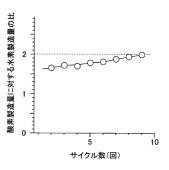
【図5】



【図6A】

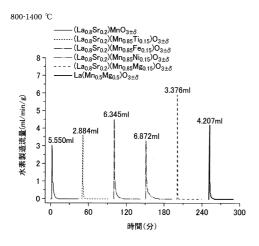


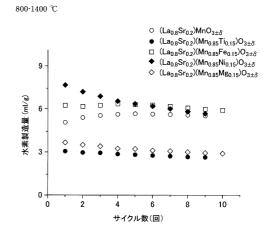
【図6B】



【図7】

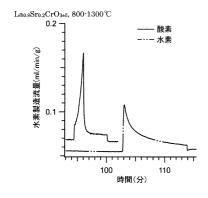
【図8】

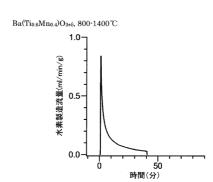




【図9】

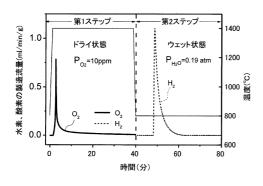
【図11】

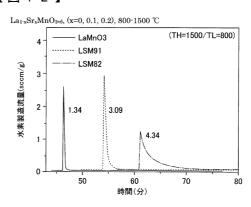




【図10】

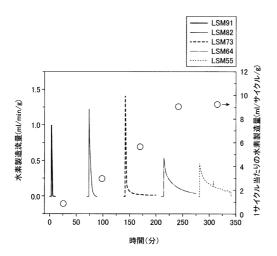
【図12】

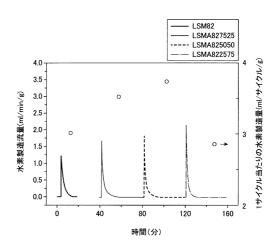




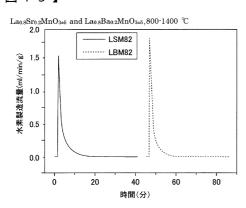
【図13】

【図14】

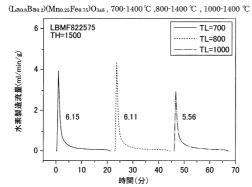




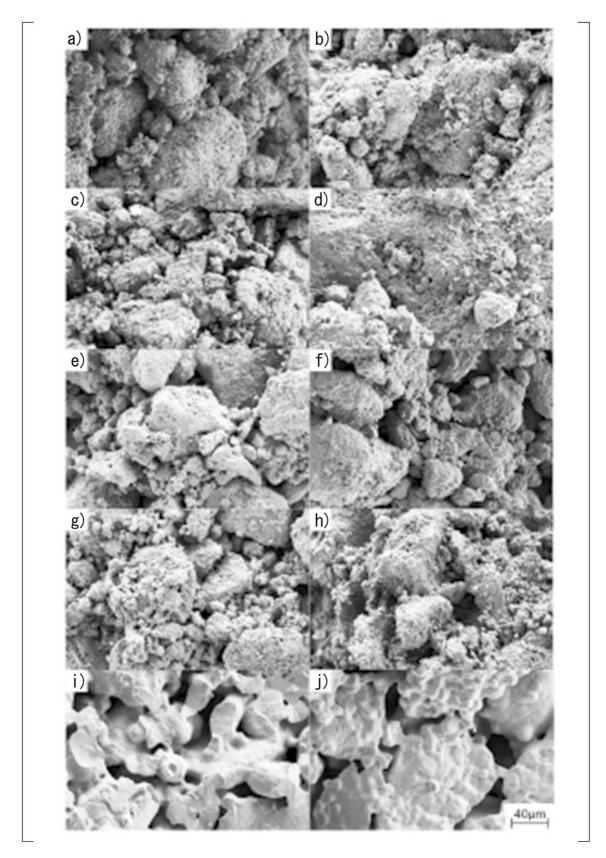
【図15】



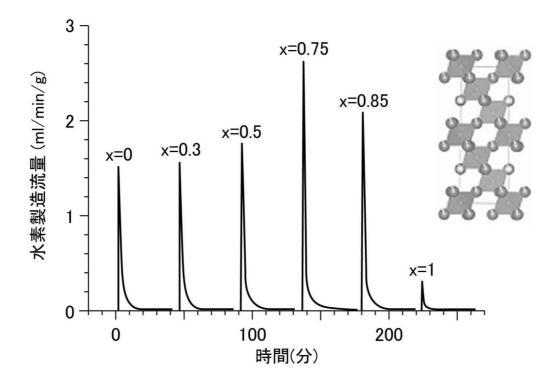
【図16】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

| (51)Int.CI. | | | FΙ | | |
|-------------|--------|-----------|---------|--------|-------|
| B 0 1 J | 23/26 | (2006.01) | B 0 1 J | 23/26 | М |
| C 0 7 C | 1/02 | (2006.01) | C 0 7 C | 1/02 | |
| C 0 7 C | 9/04 | (2006.01) | C 0 7 C | 9/04 | |
| C 0 7 C | 29/153 | (2006.01) | C 0 7 C | 29/153 | |
| C 0 7 C | 31/04 | (2006.01) | C 0 7 C | 31/04 | |
| C 0 7 B | 61/00 | (2006.01) | C 0 7 B | 61/00 | 3 0 0 |

(74)代理人 100147267

弁理士 大槻 真紀子

(72)発明者 山崎 仁丈

埼玉県川口市本町四丁目1番8号 独立行政法人科学技術振興機構内

(72)発明者 ハイレ ソシナ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州、パサディナ、イースト・カリフォルニア・ブールバード12 00番、エムシー309-81 カリフォルニア・インスティテュート・オブ・テクノロジー内

(72)発明者 ヤン チカイ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州、パサディナ、イースト・カリフォルニア・ブールバード 1 2 0 0 番、エムシー 3 0 9 - 8 1 カリフォルニア・インスティテュート・オブ・テクノロジー内

審査官 西山 義之

(56)参考文献 EVDOU, A. et al., La(1 x)SrxMnO3 perovskites as redox materials for the production of high purity hydrogen, Int. J. Hydrogen Energy, 2 0 0 8 年, Vol. 33, p. 5554 5562

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4 J S T P l u s (J D r e a m I I I)