

論文審査の結果の要旨

氏名 高坂 文彦

本論文は、ケミカルループ法等の金属酸化物の酸化還元反応を利用したエネルギー変換・貯蔵技術において、高い反応活性と安定性を有する酸素キャリア粒子の開発に向けた指針の獲得を目的としている。担体材料として酸化物イオン伝導体を用いた複合粒子の初期反応活性や安定性に関する評価を行うとともに、速度論的解析や数値解析を基に反応機構について議論している。

本論文は7章からなる。第1章は緒言であり、研究背景と目的について述べている。システムの構成や各プロセスの要素技術を論じ、高活性酸素キャリア粒子に関する材料開発動向と課題について述べている。固体内で高い酸化物イオン拡散性を有する酸化物イオン伝導体を担体材料として利用した酸素キャリア複合粒子に注目し、酸素キャリアとの相互作用や反応機構の解明の重要性と高活性粒子開発への展開を述べ、本研究の新規性や目的について論じている。

第2章では、実験方法を述べている。本研究で用いた複合粒子の合成方法、実験装置と操作手順、分析手法について詳細に記述している。

第3章では、酸化鉄の還元反応について検討を行い、担体としてイットリア安定化ジルコニア (YSZ)、ガドリニアドーブセリア (GDC) および鉄ドーブチタン酸カルシウム (CTFO) 等の酸化物イオン伝導体を用いた複合粒子が示す初期の反応活性について評価している。水素による還元反応について、速度論解析により得られた反応速度定数と担体材料の酸化物イオン伝導度や電子伝導度との相関を検討することで、主に酸化物イオン伝導度の向上による反応促進効果について論じている。また、ケミカルループ法における主要な反応の一つであるメタンによる還元反応について、反応速度解析と反応生成物分析を行うことで CeO_2 担体のメタンへの反応活性が反応促進に関与することを示している。

第4章では、高い酸化物イオン拡散性を有する酸化物イオン伝導体を介した反応促進モデルを提案し、有限要素法を用いた数値解析を行っている。粒子表面における水素による還元反応と粒子内における酸素ポテンシャル分布から求められる酸化物イオン拡散に基づき、酸化鉄の還元反応の進行に伴う粒子内酸素濃度の時間依存性を評価している。担体の酸化物イオン伝導度や電子伝導度が酸化鉄の還元反応速度に与える影響について解析を行うことで、本モデルにより酸化物イオン伝導体を担体に用いた際に酸化鉄の還元反応速度が向上する傾向を明らかにし、担体として用いた酸化物イオン伝導体の酸化鉄との界面付近における反応促進の空間的な分布について論じている。

第5章では、水素生成反応である金属鉄の水蒸気による酸化反応において、酸化物イ

オン伝導体による反応加速効果を実験的に示している。一酸化炭素の生成反応である二酸化炭素による金属鉄の酸化反応においては、酸化物イオン伝導体に加えて、 CeO_2 およびGDCによる大きな反応加速効果を明らかにし、水蒸気及び二酸化炭素と担体材料の反応性を検討することで、酸化物イオン伝導度のみでなく、担体材料が有する表面反応活性が反応促進に大きく寄与することを論じている。

第6章では、前章までに還元反応及び酸化反応に対して共に高い活性が観測されているGDCおよびCTFOを用いた複合粒子について、酸化還元反応の繰り返しにおける反応速度の挙動および構造変化について検討している。界面付近で高い反応活性を示す一方で、酸化還元反応に伴う界面構造の変化が懸念される複合粒子において、少なくとも酸化還元反応の繰り返しの初期段階では、高い活性が維持されることを明らかにしている。

第7章では、以上の結果を総括し、今後の展望を述べている。

なお、第3章および第5章の一部の成果については、磯貝俊介、菊池典晃、瀧本勲、幡野博之、大島義人および大友順一郎との共同研究であるが、論文提出者が主体となつて実験及び反応解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上要するに、本論文は、金属酸化物の酸化還元反応を利用したエネルギー変換・貯蔵システムにおける高活性酸素キャリア粒子開発に向けた指針を示すものであり、本論文で得られた各反応系における高い反応活性は、ケミカルループ法における還元塔や水素生成塔の各反応塔における反応促進へ繋がる成果であり、本システムの高効率化や低コスト化に貢献するものである。また、数値モデルの解析結果を酸素キャリア材料設計に反映させることで更なる高活性粒子の開発が期待される。このように、本論文は高効率なエネルギーシステムの構築に大きく貢献するものであり、博士論文としての質を十分に備えているものと評価する。

よって本論文は博士（環境学）の学位請求論文として合格と認められる。

以上 1946 字