

# ケミカルループ法におけるイルメナイト系酸素キャリアの 反応速度向上と構造安定化

環境システム学専攻 大友研究室 47156687 味谷 和之

指導教員：大友 順一郎 准教授

2017年3月修了

Chemical looping, Ilmenite, Oxide ion conductor, Morphological change, Ion transport

## 1. 緒言

化石燃料から熱回収や H<sub>2</sub> 生成を行うエネルギー変換技術として注目されているケミカルループ法 (CL 法) は、CO<sub>2</sub> の分離回収が容易であり、燃焼過程で NO<sub>x</sub> を排出しない利点を有する。CL 法では、金属酸化物が酸化塔と還元塔の 2 つの反応器を循環し、酸化還元反応に伴う格子酸素の利用により燃料の燃焼を行う。これにより熱生成と選択的ガス生成が可能となる。水蒸気酸化塔を加え、H<sub>2</sub> 生成を行うことも提案されている。

酸素キャリアとして安価な天然鉱物のイルメナイト (FeTiO<sub>3</sub>) の利用が検討されている<sup>[1]</sup>が、酸化還元反応速度向上による反応器の小型化と、凝集・粉化等の粒子構造変化抑制による長寿命化が課題とされている。CL 法において、酸素キャリアは酸化還元反応に伴う体積の膨張・収縮を繰り返すため、最終的な粒子の崩壊は避けられない。しかし、粒子構造変化は CL システムの性能・コストを決める反応速度と粒子寿命に大きく影響することから、その抑制は非常に重要である。

本研究室では担体に酸化物イオン伝導体の CaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>(CTFO) を用いることで、酸素キャリアの還元反応速度が向上したと報告している<sup>[2]</sup>が、これまで酸化物イオン伝導体によるイルメナイトの反応促進は検討されていない。酸化還元反応に伴う粒子構造変化に関しても、その現象を報告した研究<sup>[3]</sup>はあるが、その抑制に成功した例は今まで報告されておらず、抑制方法の指針は明らかになっていない。

そこで本研究では、酸化物イオン伝導体によるイルメナイトの改質を行い、酸化還元反応における速度論的解析や粒子の組成・構造評価、反応機構の検討を通して、粒子の高活性化と長寿命化の指針を得る。

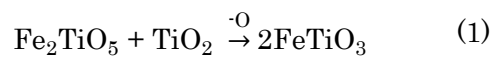
## 2. 実験方法

### 2.1. 試料調製

イルメナイトを 950°C で空气中 24 h 焼成 ( $4\text{FeTiO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{TiO}_5 + 2\text{TiO}_2$ ) することで完全に酸化させた。酸化させたイルメナイトに、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液を含浸法で、Ca(OH)<sub>2</sub> を固相法で担持させた。Ca 担持量は、加えた Ca がすべて CaO に変化したと仮定した場合の CaO 重量比が 10、20、30wt% となるようにした。調製した試料を所定の温度 (1100, 1200, 1300°C) で空气中 5 h 焼成しイルメナイト表面と内部に CTFO を形成させた後、分級することで 150~300 μm の粒子径を持つ試料を得た。試料は XRD や SEM-EDX によりキャラクターゼーションを行った。以降、試料は (Ca 担持量 (wt%))-(焼成温度 (°C)) と表記する。

### 2.2. 還元反応実験

調製した試料を用いて、熱重量分析装置にて 2% H<sub>2</sub> または 3% CH<sub>4</sub> (S/C = 2) による改質イルメナイトの還元反応実験を行った。反応温度は 750°C から 950°C である。イルメナイトは以下の式(1)に従って反応すると考えられる。式(1)の完結を転化率 1 と定義し、各試料の重量変化より式(2)を用いて転化率を算出した。Avrami-Erofe'ev 式(3)でフィッティングし、還元反応速度を算出した。



$$X = \frac{m_{\text{oxi}} - m}{m_{\text{oxi}} - m_{\text{red}}} \quad (2)$$

$$X = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (3)$$

X: 転化率[-]                      k: 反応速度[s<sup>-1</sup>]  
m<sub>oxi</sub>: 酸化状態の重量[mg]        n: 反応次数[-]  
m<sub>red</sub>: 還元状態の重量[mg]  
m: 試料の重量[mg]

### 2.3. 水素生成実験

水素生成実験として改質イルメナイトの水蒸気酸化を行った。6% $H_2O$  雰囲気下で、反応温度は  $900^{\circ}C$  とした。2.2 と同様にして転化率と水素生成反応速度を算出した。

### 2.4. 酸化還元反応実験

還元反応実験と同様に還元ガスに 2% $H_2$ 、酸化ガスに 14% $O_2$  を用いて改質イルメナイトの酸化還元反応実験を行った。なお、反応温度は  $900^{\circ}C$  である。還元ガスの流通時間は  $H_2$  還元反応において式(1)の完結に要する時間を基に決定した。酸化還元サイクルを 50 回行い、各サイクルでの転化率と還元反応速度を上記の方法で算出した。

酸化還元 10 サイクル後の粒子 10 個に対して線分析を行い、各元素強度の面積比より粒子内部の  $Fe / (Fe + Ti)$  値を算出した。測定する粒子数は  $Fe / (Fe + Ti)$  値に対する標準誤差の変化を基に判断した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. $H_2$ , $CH_4$ 還元反応速度の検討

焼成温度と調製法の異なる試料を用い、 $H_2$  と  $CH_4$  で還元した際の還元反応速度を Fig. 1 に示す。改質イルメナイトでは  $H_2$  と  $CH_4$  でともに還元反応速度の向上が確認された。

還元反応が促進された要因の一つとして、 $O_2$ -伝導性を持つ CTFO の形成が挙げられる。イルメナイト・CTFO 界面で酸素の高速輸送が進行した結果、高い還元反応速度を示したと考えられる。

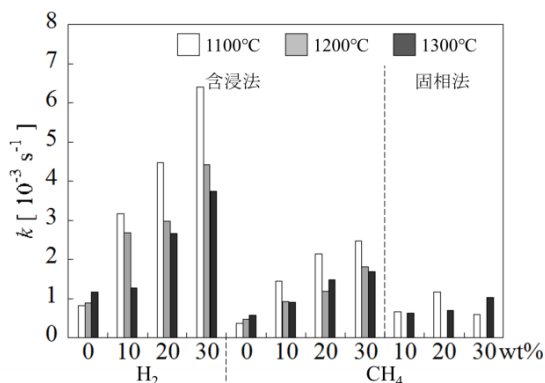


Fig. 1 各試料の還元反応速度

調製法で反応速度を比較すると、含浸法のほうが固相法よりも反応促進効果が大きくなった。その理由として粒子構造の影響

がある。Fig. 2 に各試料の SEM 像を示す。含浸法の試料は CTFO が粒子周囲や内部に担持された一方、固相法の試料は CTFO の担持が不十分であった。イルメナイト・CTFO 界面量の差が反応速度に影響したと考えられる。したがって粒子構造の反応性に対する重要性が明らかになった。

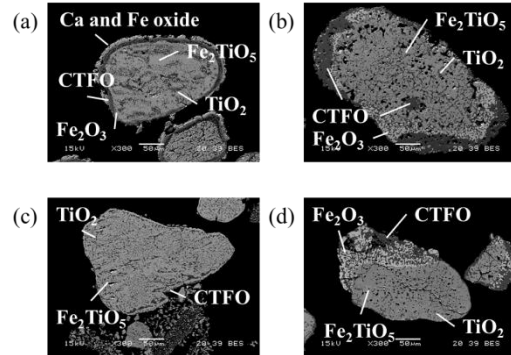


Fig. 2 反応前の各試料の SEM 像  
含浸法(a)30wt%-1100, (b)30wt%-1300  
固相法(c)30wt%-1100, (d)30wt%-1300

### 3.2. 水素生成速度の検討

水蒸気酸化反応実験の転化率を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より改質イルメナイトは反応初期の 10 分程度のみ反応促進効果を示したが、その後は大きな差が確認されなかった。反応促進は、反応初期におけるイルメナイト・CTFO 界面近傍での酸化が大きく寄与していると考えられる。したがって十分な反応促進効果を得るためには、広いイルメナイト・CTFO 界面積を持つような粒子構造を検討する必要がある。

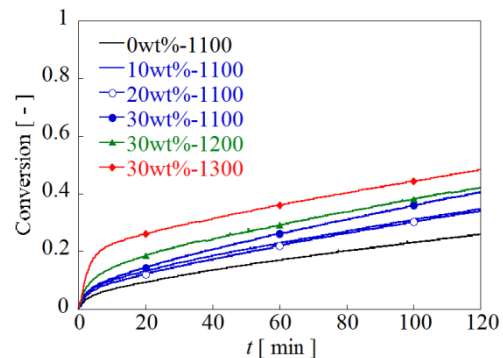


Fig. 3 水素生成反応の転化率

### 3.3. 酸化還元反応での検討

酸化還元サイクルにおける還元反応速度の変化を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より改質イルメナイトは未改質のイルメナイトに比べ高い還元反応速度を示した。初期の 10 サ

イクル程度では粒子構造の急激な変化に伴い反応速度も大きく変化した。その後は粒子構造変化が収まることで、反応速度は安定した値を示した。反応促進はイルメナイト-CTFO 界面での酸素輸送の活性化に加え酸化還元反応に伴う粒子構造変化が原因だと考えられる。以上の結果より改質イルメナイトは酸化還元サイクル中も高い還元反応速度を示すことが明らかになった。

Fig. 5 より反応後には 0wt%-1100 で Fe の偏析と内部の空洞化を確認した。Fig. 6 より反応前後で  $Fe / (Fe + Ti)$  値が大きく減少したことから、Fe の粒子外部への拡散が進行したと分かる。その結果、ガス拡散性が向上するとともに反応場が増加し、反応速度が増加したと考えられる。しかし、偏析した Fe の剥離による反応速度低下と空洞化による粒子の粉化が懸念されるため、粒子寿命の短縮につながる可能性がある。

一方、30wt%-1300 では Fig. 4 と Fig. 5 より SEM 像と  $Fe / (Fe + Ti)$  値に大きな変化がないことから Fe の偏析や空洞化といった粒子構造変化が抑制された。他の改質イルメナイトでも同様に構造変化が抑制された。30wt%-1300 が最も高い還元反応速度を示した理由に、粒子内部への CTFO の形成とガス拡散性の向上が挙げられる。反応初期の構造変化により粒子に亀裂が生じガス拡散性が向上した結果、粒子内部のイルメナイト・CTFO 界面でも反応促進効果が得られ、より高い還元反応速度を示したと考えられる。したがって CTFO の形成により反応速度向上とともに、粒子の長寿命化も期待される。

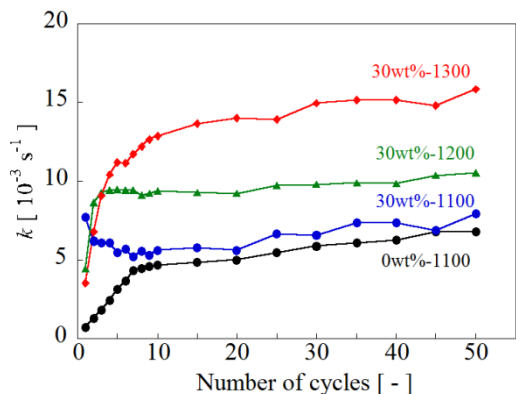


Fig. 4 酸化還元サイクルと還元反応速度

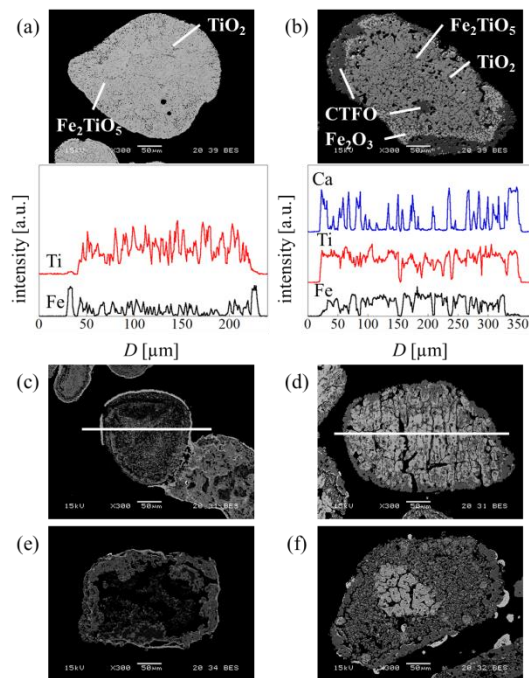


Fig. 5 酸化還元反応後の SEM 像  
 サイクル前(a)0wt%-1100, (b)30wt%-1300  
 10 サイクル後(c)30wt%-1100, (d)30wt%-1300  
 50 サイクル後(e)30wt%-1100, (f)30wt%-1300  
 ※白線上で線分析

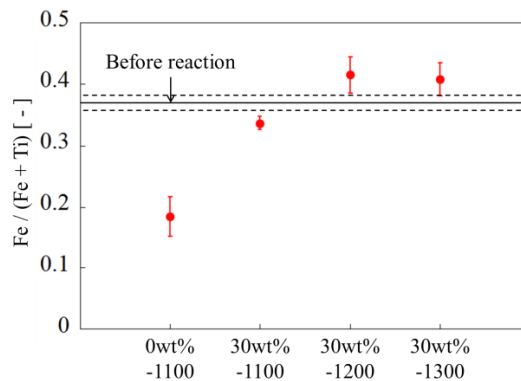


Fig. 6 粒子内部の  $Fe / (Fe + Ti)$  値

### 3.4. イオン輸送に基づく反応機構の検討

既往の研究では、金属酸化物・酸化物イオン伝導体界面での酸素輸送の活性化により、還元反応速度が向上されることが報告されている[4]。改質イルメナイトでは、酸化物イオン伝導体の CTFO を担持させることで、従来報告されていた還元反応速度の向上に加え、新たに粒子構造の変化を抑制する効果も明らかになった。その理由として、イルメナイト・CTFO 界面での酸素輸送の活性化が考えられる。そこでイオン輸送に基づく構造変化抑制機構を検討した。

酸化還元反応中に拡散するイオンとして Fe と O が挙げられる。イオンの拡散は以下の式によって記述することができる。各イオンの拡散は粒子内外の酸素化学ポテンシャルの勾配を駆動力として生じる。金属酸化物中の各イオン濃度の経時変化は酸素化学ポテンシャルの勾配で記述されるため、それに基づき考察を行った。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla J_i \quad (4)$$

$$J_O = -\frac{\sigma t_O(t_h + t_e)}{z_O^2 F^2} \nabla \mu_O \quad (5)$$

$$J_M = -\frac{\sigma t_M(t_h + t_e)}{z_M z_O F^2} \nabla \mu_O \quad (6)$$

M: カチオン, O: 酸素イオン種

$C_i$ : イオン種  $i$  の濃度,  $J_i$ : イオン種  $i$  の流束

$\sigma$ : 導電率,  $t_i$ : イオン種  $i$  の輸率

$z_i$ : イオン種  $i$  の価数,  $F$ : ファラデー定数

$\mu_O$ : 酸素化学ポテンシャル

改質の有無によるイオン輸送の変化とそれに伴う構造変化抑制機構を示した模式図を Fig. 7 に示す。

未改質のイルメナイトでは酸化還元反応後の粒子で Fe の偏析が生じた。イルメナイトは、O の拡散が遅いことで酸化時に粒子内外での酸素化学ポテンシャルの勾配が大きくなり、Fe の拡散が優位になったと考えられる。その結果、Fe の偏析と空洞化が進行したといえる。

一方、改質イルメナイトでは CTFO による酸素輸送の活性化に伴い O の拡散速度が増加した結果、粒子内外での酸素化学ポテンシャルの勾配が緩やかになったと考えられる。それにより Fe の偏析が生じるより前に酸化反応が完結したため、粒子構造変化が抑制されたといえる。

既往の研究では酸素輸送の活性化により還元反応速度が向上することが報告されていた。今回の検討では新たな知見として、酸素輸送が活性化されるとカチオンの拡散が進行する前に酸化が完結することが示唆された。そこで、酸素キャリアを開発する際に課題とされていた構造変化の抑制方法に関して、酸化物イオン伝導体を金属酸化物近傍に担持させることが提案できる。こ

の粒子設計指針に基づいて粒子開発を行うことにより、酸素キャリアの長寿命化が可能となると期待される。

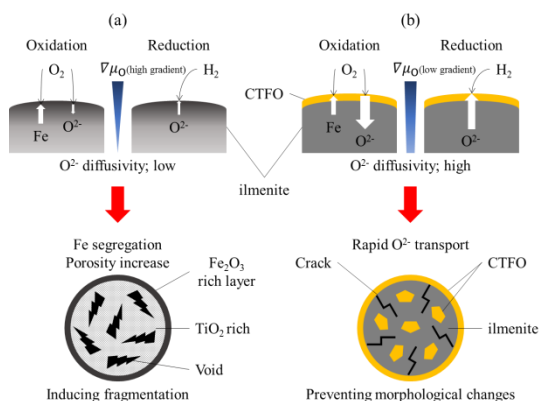


Fig. 7 イオン輸送と構造変化抑制機構

#### 4. 結言

イルメナイトを表面改質し酸化物イオン伝導体の CTFO を形成させることで、酸化還元反応速度の向上と粒子構造変化の抑制を行った。酸化還元反応サイクルにおいて、未改質のイルメナイトでは Fe の偏析と空洞化が生じたため、粒子の凝集・粉化による粒子寿命の短縮が懸念される。一方、改質イルメナイトは高い還元反応速度を維持し、粒子の構造変化が抑制された。粒子構造変化は Fe と O のイオン輸送が関係しており、酸化物イオン伝導体による酸素輸送の活性化が構造変化抑制に寄与していることが示唆された。これにより今まで知見の得られていなかった粒子構造変化の抑制に関して、酸化物イオン伝導体による酸素輸送の活性化という新たな粒子設計指針を示すことができた。

今後、金属酸化物・酸化物イオン伝導体界面でのイオン輸送について詳細を解明していくとともに、粒子内部へ酸化物イオン伝導体を担持させた広い界面積を持つ粒子構造を検討していくことで、高活性かつ長寿命を有する酸素キャリア粒子の開発が可能となると期待される。

#### 【参考文献】

- [1] H. Leion, et al. *Chem. Eng. Res. Des.* 86 (2008) 1017-1026.
- [2] S. Isogai, et al. *Chem. Lett.* 42 (2013) 1438-1440.
- [3] J. Adánez, et al. *Energy Fuels* 24 (2010) 1402-1413.
- [4] F. Kosaka, et al. *J. Chem. Eng. Jpn* 49 (2016) 242-249.