

ケミカルループ法における酸化物イオン伝導体を用いた 酸素キャリア材料の構造評価と劣化要因の解明

環境システム学専攻 大友研究室 47-136674 菊池 典晃

指導教員：大友 順一郎 准教授

Keywords : chemical looping, oxide ion conductor, redox kinetics

1. 緒言

炭化水素類から水素回収や熱回収を行うエネルギーシステムとして、ケミカルループ法が提案されており、燃焼過程で NO_x が発生しないこと、二酸化炭素の分離回収の容易さなどから近年精力的に研究が進められている。ケミカルループ法は、酸素源として金属酸化物中の格子酸素を用いて、酸化塔と還元塔の二つの反応器で酸化還元反応を進行させ、各反応器において選択的ガス生成と熱生成を同時に行うエネルギー変換システムである^[1]。実用化に向けては、還元反応速度が遅いことや酸化還元反応の繰り返しによる酸素キャリアの劣化が課題となっている。

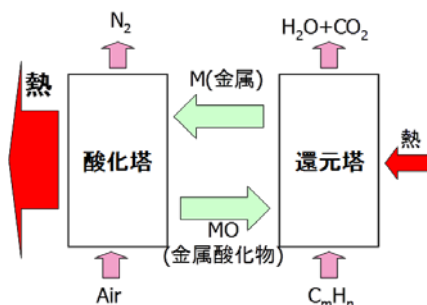


図1. ケミカルループ法概念図

一方、本研究の既往研究において、酸化物イオン伝導体である $\text{GDC}(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95})$ を担体を利用した場合、酸素キャリアである Fe_2O_3 の還元反応速度が上昇することが報告されており界面における高い反応性が示唆されている^[2]。しかし、酸化還元反応の繰り返しにより金属酸化物の担体からの剥離や金属酸化物自身の凝集が生じる可能性があり、界面の経時劣化の観測やそれを防止することが求められている。また、ケミカルループ法の研究において酸化還元反応の経時劣化を詳細に検討した例は少なく、粒子寿命についてはよく分かっていない。

以上を踏まえて本研究では、酸化物イオン伝導体を利用した酸素キャリア材料を用いて、酸化還元の繰り返し実験により劣化現象を速度論的に解析し、材料の微構造変化を評価することによって、粒子の長寿命化への指針を得ることを目的とする。

2. 研究方針

本研究では、種々の条件において酸化還元反応の繰り返し実験を行い、反応速度解析及び実験前後の試料の形態観察をすることで、劣化因子の評価や劣化要因の解明に取り組んだ。また、実験試料断面の反射電子像を解析することで、界面量の定量化を行い、酸化還元サイクルにおける界面構造の安定性を評価した。さらに、これらの解析結果を踏まえて、酸化物イオン伝導体を利用した酸素キャリア材料の劣化モデルを構築し、粒子の寿命や最適な運転条件について検討した。

3. 実験方法

3-1. 実験試料の作製

酸素キャリア材料は、酸化還元反応を行う金属酸化物と酸化還元反応の繰り返しによる凝集などの性能劣化を抑制する担体材料で構成される。本研究では、酸素キャリアに Fe_2O_3 を用い、担体に $\text{YSZ}(\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9})$ あるいは比較担体として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いて、酸素キャリアと担体からなる多孔質サーメット試料を作製した。すなわち、固相反応法により作製したサーメット試料にグラファイト（造孔剤）、エチルセルロース（バインダー）を加えて錠剤成型後、焼成することで多孔なペレット試料を得た。多孔体試料の利用は、酸化還元反応において燃料気体による拡散律速を抑制するためである。さらに、ペレット試料を粉碎し

分級して試料の粒子径を 100~300 μm に揃え、実験試料とした。試料は、酸素キャリアと担体の混合体積比の異なるものを数種類作製した。

3-2. 画像解析による微構造の評価

酸化還元反応実験を行った後の試料をエポキシ樹脂に埋めて研磨し、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて試料断面の反射電子像観察及び EDX マッピングを行うことで組成分布を明らかにした。得られた反射電子像を用いて画像解析を行うことで、界面量や多孔度の定量化を行った。酸化還元実験は熱重量測定装置 (TG) を用いて、実験温度は 800~1000°C で、酸化時には 2.4~33.3% Air/Ar 雰囲気、還元時には 1% H₂/Ar 雰囲気下で、酸化還元の繰り返し実験を行った。

3-3. 反応速度解析

以下、材料の性能劣化を還元反応速度定数の低下として議論する。Fe₂O₃ の還元反応の転化率 X_{conv} は式(1)のように表すことができ、本研究において転化率は、Fe₃O₄ まで還元が進んだ状態を 1 となるように定義した。還元反応速度定数 k は、Avrami-Erofeev 式 (式(2)) に基づいて実験結果へのフィッティングにより算出した。

$$X' = 1 - \left(\frac{m - m_{red}}{m_{oxi} - m_{red}} \right) \quad (1) \quad X' = 1 - \exp\left(- (kt)^m\right) \quad (2)$$

X' : 転化率 [-] m_{red} : 還元状態での重量 [g] X' : 転化率 [-], m : 反応次数 [-], k : 反応速度定数
 m : 試料の重量 [g] m_{oxi} : 完全酸化状態での重量 [g]

4. 結果と考察

4-1. 試料のキャラクタリゼーション

作製した Fe₂O₃/YSZ 及び Fe₂O₃/Al₂O₃ 試料について XRD 測定を行ったところ、他の反応生成物は観測されず、目的のサーメット試料が合成できていることが確認された。また SEM による形態観察を行ったところ、各試料の一次粒子径はおよそ 1~2 μm 程度であった。さらに BET 測定を行ったところ、各試料の比表面積はおよそ 1~1.5 m²/g であった。

4-2. 劣化加速実験による評価

実機で想定される数千回オーダーの酸化還元の繰り返しによる劣化を評価するために、担体の混合比を減らすこと、Fe までの過度な還元を行うこと、高温域での実験を行うことなどから劣化が加速する条件を作り出し、数回の繰り返しによる評価を行うことを試みた。

4-2-1. 反応過程毎の SEM 観察

合成した試料の劣化が酸化還元サイクルのどの過程で生じるのかを知るために、70vol% Fe₂O₃/YSZ 試料を用いて、1000°C における酸化還元過程の 1 回目について、①実験前 (Fe₂O₃ 状態)、②還元途中、③還元完了 (Fe 状態)、④酸化途中、⑤酸化後 (Fe₂O₃ 状態) の 5 段階に分けて形態観察を行った。そのうち、(a) (b) 大きく形態が変化した段階の SEM 像、すなわち図 2(a) に還元完了時の試料、図 2(b) に酸化途中の試料の SEM 像を示す。これらより、酸化反応過程で粒子の構造が大きく変化していることが分かる。これは、酸化反応時に生じた反応熱により、粒子内の温度が大きく上昇したためだと考えられる。

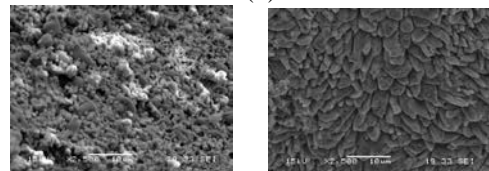


図 2. 反応過程毎の SEM 像

4-2-2. 担体種による構造変化の違い

50vol% Fe₂O₃/YSZ と 50vol% Fe₂O₃/Al₂O₃ 試料を用いて、担体材料ごとの構造変化の違いを観測した。図 3(a) に Fe₂O₃/YSZ 試料、図 3(b) に Fe₂O₃/Al₂O₃ 試料の実験後 (1000°C における Fe までの酸化還元の繰り返しを 7 回) の断面の反射電子像を示す。Fe₂O₃/YSZ 試料は二次粒子の表面を中心に Fe₂O₃ が凝集している一方で、Fe₂O₃/Al₂O₃ 試料は二次粒子の内部で全体的に凝集が生じており、構造変化の様子が異なることを確認した。この理由として、

担体の熱伝導度の違いが寄与している可能性が考えられる。YSZの熱伝導度は $3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 程度であるのに対し Al_2O_3 は $30 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 程度であり、約 10 倍の差がある。Fe 粒子の酸化反応は、試料の二次粒子の表面で始まり、酸化反応熱により酸素キャリア粒子の温度は上昇し、酸素キャリアと担体の間で温度勾配が生じる。YSZ 担体試料の場合、熱伝導度が低いいため酸化反応初期の反応熱が迅速に担体から放出されず、二次粒子の表面が局所的に高温になり顕著な構造変化が起きていると考えられる。一方、 Al_2O_3 担体試料の場合、熱伝導度が高く酸化反応初期の反応熱が担体に散逸するため、表面における局所的な酸化鉄粒子の温度上昇は YSZ と比較して小さく、顕著なシンタリングは生じなかったと考えられる。

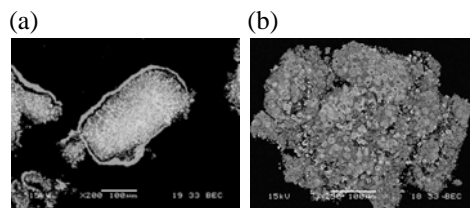


図 3. 実験後の試料の反射電子像

4-3. 長期劣化実験による評価

劣化の加速試験により得られた知見が、どこまで実機での使用に際し有効かを調べるために、実機に近い実験条件において繰り返し回数を 50 回まで増やし検討を行った。

4-3-1. 各種パラメータの劣化依存性の検討

図 4 に劣化の温度依存性の実験結果 (50vol% Fe_2O_3 /YSZ 試料、FeO までの還元) を示す。図 4 より、実験温度が低いほど劣化率が低いことが分かる。これは、酸化過程で到達する温度が実験温度差に依存して低くなり、 Fe_2O_3 の粒成長が抑えられたためと考えられる。また、長期間高活性を維持するには最適な温度条件が存在することが分かる。

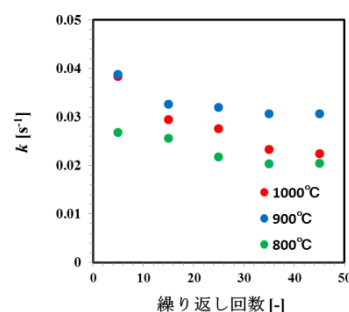


図 4. 劣化の温度依存性

図 5 に 1 回の酸化還元サイクルの還元度合の劣化に対する依存性の結果 (50vol% Fe_2O_3 /YSZ 試料、1000°C) を示す。図 5 より、1 回のサイクルの還元度が低いほど劣化が抑制されることが分かる。この理由として、 Fe_3O_4 までのサイクルの酸化過程で発生する熱量が FeO からの酸化過程と比較して小さいために、粒子の温度上昇が抑制されたためだと考えられる。具体的には、FeO、 Fe_3O_4 から 1 モルの Fe_2O_3 までの酸化による発熱量は、熱力学計算では 1000°C においてそれぞれ 66.2、19.2 kcal であった。

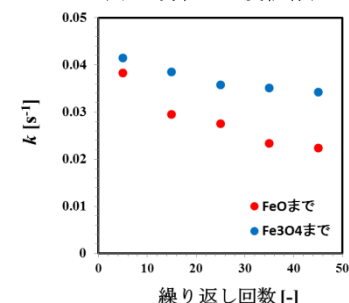


図 5. 劣化の還元度依存性

また酸化ガスに用いた酸素濃度を 7%、1.9%、0.5% に変化させて反応実験を行い、それらの劣化への依存性を検討した結果、酸素濃度の減少に従って、劣化が抑制されることが分かった。この理由は、酸素濃度が薄くなると酸化反応初期における表面付近での Fe_2O_3 粒子の温度上昇が小さくなるためだと考えられる。

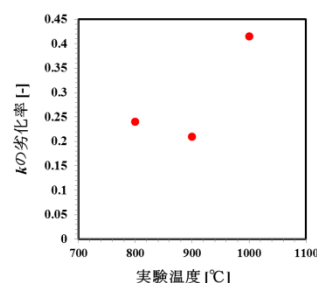


図 6. 温度と劣化率の相関

また、 Fe_2O_3 と YSZ の混合体積比を 7:3、5:5、3:7 に変化させて実験を行い、それらの劣化への依存性を検討した結果、YSZ の割合が多いほど劣化が抑えられることが分かった。この理由として、担体の割合が増えるほど Fe_2O_3 粒子同士の接触割合が減って粒成長が抑えられたということと、担体の割合が増えるほど Fe_2O_3 の酸化熱が担体に散逸しやすくなり、 Fe_2O_3 の温度上昇が抑えられたということが考えられる。

以上のような劣化に寄与があるパラメータについて、50 サイクル時点の初期の速度定数からの低下率をプロットし、劣化率低減に寄与する条件について検討した。図 6 には劣化

率の温度依存性を示す。900℃付近で劣化率が急激に増加する傾向（閾値）が観測された。また劣化率は酸素濃度に大きな依存性が観測されたが、酸素濃度の増加に伴い劣化率が飽和する傾向が得られた。

4-4. 画像解析による界面量評価

酸化還元の繰り返し回数を振った試料の Fe₂O₃/YSZ 試料断面の反射電子像を解析することで、三相界面長の定量化を行った。その解析結果と速度定数の関係を図 7 に示す。酸化還元サイクルの回数が増えるにつれて、還元活性は低下すると同時に三相界面長も減少する結果が得られ、両者の相関が得られた。

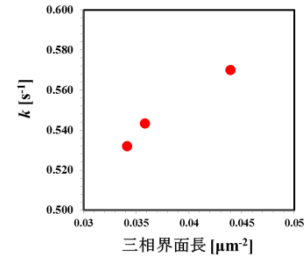


図 7. 画像解析から得られた三相界面長と還元反応速度定数の関係

5. 界面量変化のモデル化

まず、三相界面長の定量化モデルとして、Fe₂O₃/YSZ 試料の基本的な物性パラメータ (Fe₂O₃ と YSZ の一次粒子径、混合体積比、多孔度など) から界面量を出すモデル (式(3)) を用いた^[3]。

$$vL_{tpb} = \frac{(1-\phi)Z_{1-2}2\pi a}{(4/3)\pi(r_1^3 + Mr_2^3) - Z_{1-2}V_{loss1-2}} \quad (3)$$

vL_{tpb} : 単位体積あたりの三相界面長 [m²] Z_{1-2} : 粒子 1 に対する 2 の配位数 a : 粒子 1 と 2 の接触断面の円の半径 [m]
 ϕ : 多孔度 [-] r : 一次粒子径 [m] M : 粒子 1 に対する 2 の粒子数の比 [-] $V_{loss1-2}$: 粒子 1 と 2 の重なり の体積 [m³]

続いて、Fe₂O₃ の粒径の時間変化のモデルとして、異種粒径粒子の表面自由エネルギー差を駆動力とするオストワルド成長を仮定したモデル (式(4)) を用いた^[4]。以下の $r_m(c)$ を上の r_1 に代入することで、繰り返し回数を増やした際の三相界面長の変化を表現した。

$$r_m(c) = \left(\frac{A}{B}(1 - e^{-Bc}) + r_{m_0}^5 \right)^{\frac{1}{5}} \quad (4) \quad \begin{array}{l} c: \text{繰り返し回数} [-] \quad r_{m_0}: \text{粒子 1 の初期の粒子径} [m] \\ A, B: \text{フィッティングパラメータ} \end{array}$$

これらの式に基づいて、画像解析より求めた三相界面長についてフィッティングを行い、繰り返し回数に対する劣化率の傾向を再現することができた。すなわち、繰り返し回数と反応速度に対する劣化率を、このモデル式から予測できることが示唆された。

6. 劣化要因のまとめと改善策の提案

本研究により、劣化要因として反応温度・酸化反応時の酸素濃度・担体材料の体積分率・還元度の 4 つが考えられ、その劣化率について定量的に検討を行った。その結果、本研究で検討した粒子においては実プラントの運転温度である 900℃において、還元度が 0.11 程度 (Fe₂O₃ ⇌ Fe₃O₄)、及び Fe₂O₃ の体積分率が 0.3 程度で、界面効果を保持しつつ利用できることが示された。一方、空气中で酸化反応を進行させる場合には、構成粒子の粒径を大きくするなどの改善を施す必要がある。

7. 結言

本研究では、酸化物イオン伝導体を用いた酸素キャリア材料に着目し、その劣化要因の解明に取り組んだ。その結果、酸化熱による構造変化が劣化の要因であることが分かり、酸素キャリアに対する担体の混合比の増加や酸素濃度の低減などにより劣化が抑制可能であることを示した。また、画像解析により、活性の低下に伴い三相界面長が減少していることが示唆され、界面量の劣化モデルの構築を試みた。

参考文献

- [1] M. Ryden *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **31** (2006) 1271. [2] F. Kosaka *et al.*, *Impress series3*, (2013) 582.
 [3] V.M.Janardhanan *et al.*, *J. Power Sources*, **178** (2008) 368. [4] S.GaO *et al.*, *J. Power Sources*, **255** (2014) 144.