

論文の内容の要旨

論文題目

金属酸化物の酸化還元反応を利用した
エネルギー変換・貯蔵技術における
高活性酸素キャリア複合粒子の開発と反応解析

氏 名 高坂 文彦

第1章 緒言

酸化鉄などの金属酸化物の酸化還元反応はケミカルループ法^[1]や蓄電技術^[2]などへの利用が可能であることから注目されている。ケミカルループ法は金属酸化物中の格子酸素を炭化水素などの燃料の酸化反応に用いる技術である。主に酸化塔と還元塔の2塔からなり、還元塔においては燃料による金属酸化物の還元反応が進行し、酸化塔においては還元された金属酸化物の酸化反応が進行する。このように、金属酸化物中の格子酸素が燃料の燃焼反応に使用されることから、用いられる金属酸化物は酸素キャリアとも呼ばれる。酸化塔において生成した熱を発電に使用し、還元塔では、燃料の酸化反応によって生成する二酸化炭素を二酸化炭素回収貯留に用いる。還元塔での生成物が理想的には水と二酸化炭素のみであることから高純度の二酸化炭素の獲得にエネルギーを必要としない。加えて、水蒸気による酸化反応等を加えて3塔とすることで、水素を製造することが可能となることから注目されている。一方、水素および水蒸気による酸化還元反応を繰り返すことによっては水素貯蔵や電力貯蔵が可能となる。これらシステムでは金属酸化物の酸化還元反応を繰り返し進行させ、繰り返しの間の酸化還元反応速度が、出力、反応器コストや材料コストと関連する。このため、高い反応活性およびその維持が重要であり、以上の点を満たす粒子開発が求められている。高活性酸素キャリア粒子の開発に向けて、本論文では高酸素輸送性担体材料の利用に着目した^[3]。酸素輸送特性や電子輸送特性が異なる様々な輸送物性を持つ担体材料が反応速度に与える影響について、実験的検討お

よびモデルの作成と解析を行うことで、高活性粒子開発に向けた指針の獲得を目指した。加えて、異なる反応種を用いた際の反応促進機構および初期繰り返し特性についても検討を行った。

第2章 実験方法

酸化鉄-担体複合体試料の作製は固相反応法により行った。30wt%の酸化鉄(α - Fe_2O_3)および70wt%の担体材料(Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 CaTiO_3 、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)、鉄ドーブチタン酸カルシウム (CTFO))をボールミルを用いて混合し、 3 t cm^{-2} でペレット化した後、 950°C から 1100°C で焼成を行うことで酸素キャリア複合粒子を合成した。担体材料に用いた CaTiO_3 および CTFO は固相合成法により作製し、その他の試料は市販のものを用いた。反応速度解析は熱重量分析(TG)を用いて酸化鉄中の格子酸素の脱挿入を観測することで行った。反応生成物分析は固定床反応装置を用いてガスクロマトグラフィーにより行った。キャラクタリゼーションには X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)および比表面積測定装置を用いた。水素および水蒸気による酸化鉄の酸化還元反応はそれぞれ2% H_2 、5% H_2O を用いて行った。メタンによる還元反応および二酸化炭素による酸化反応は3% CH_4 /6% H_2O および 5% CO_2 で行った。測定は550から1000 $^\circ\text{C}$ の温度域で行った。酸化還元の繰り返し反応は700 $^\circ\text{C}$ 、または1000 $^\circ\text{C}$ で、還元反応には2% H_2 を用い、酸化反応は5% H_2O または14% O_2 を用いた。

第3章 水素および水蒸気による酸化鉄の酸化還元反応における高活性酸素キャリア複合粒子の合成と反応解析

酸素輸送性担体材料が反応促進に与える影響について評価を行うことを目的として、酸化物イオン伝導度や電子伝導度などの輸送特性が異なる材料を用いた際の酸化鉄の酸化還元反応の反応速度評価を行った。反応系としては比較的単純な反応系である水素による酸化鉄の還元反応および水蒸気による金属鉄の酸化反応を選択した。水蒸気による金属鉄の酸化反応は水素生成反応であることから着目している。

測定は550 $^\circ\text{C}$ から800 $^\circ\text{C}$ の温度域で行い、各種担体材料を用いた際の反応速度を評価した。600 $^\circ\text{C}$ での水素による酸化鉄の還元反応測定結果を Fig. 1 に示す。Avrami-Erofe'ev 式を用いて実験結果へのフィッティングを行った結果についても同時に示している。得られた各反応ステップにおける速度定数の担体種依存性を Fig. 2 に示す。反応初期($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$)において YSZ、GDC、CTFO などの酸化物イオン伝導体による顕著な反応速度定数の増大を観測した。一方、反応後期にはこれら材料による顕著な反応促進は観測されなかった。反応初期の速度定数

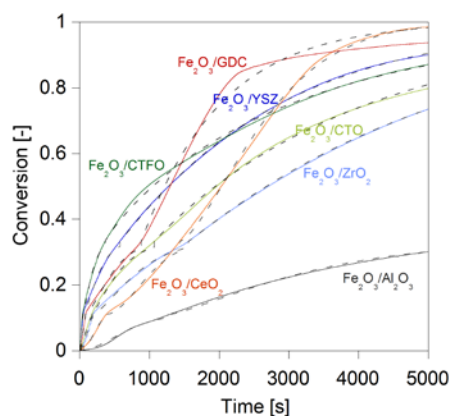


Fig. 1 Time profiles of Fe_2O_3 /support reduction by H_2 at 600°C . Solid lines: experimental values; dashed lines: estimated values.

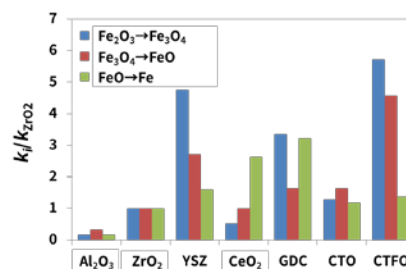


Fig. 2 Rate constant for Fe_2O_3 /support reduction by H_2 at 600°C .

の温度依存性を検討した結果からは活性化エネルギーの減少が確認された。これら結果は反応初期においては担体材料中の酸素空孔を介した酸化鉄中の酸素の引き抜きおよび酸素輸送が進行による反応促進を示唆している。

Fig. 3 には 600°Cにおける水蒸気による金属鉄の酸化反応測定結果を示す。Al₂O₃ および ZrO₂ を用いた際と比較して、その他の担体材料による大きな反応速度を観測した。特にCTFO を用いた際に約 10 倍の速度定数が観測され、また、水素による還元反応においては反応促進が観測されなかった CeO₂ を用いた際に大きな反応速度を観測したことから、担体材料表面における酸素空孔を介した反応促進が示唆された。

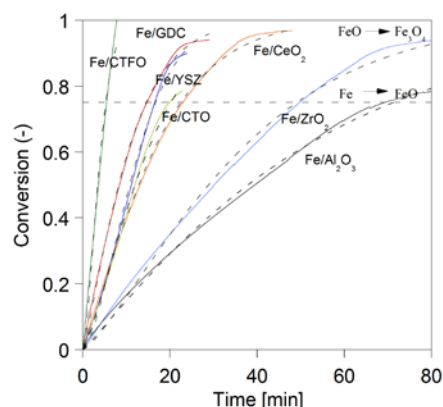


Fig. 3 Time profiles of Fe/support oxidation by H₂O at 600 °C. Solid lines: experimental values; dashed lines: estimated values.

第 4 章 炭素含有反応における反応解析

本章では、より複雑な反応系であり、且つ、ケミカルループ法において有用な反応系である炭素含有反応における反応速度評価を行った。具体的にはメタンによる酸化鉄の還元反応および二酸化炭素による金属鉄の酸化反応における反応速度評価および反応生成物分析を行った。

メタンによる還元反応においては反応生成物分析から、水蒸気改質反応およびシフト反応が酸化鉄の直接還元反応と同時に進行し、これら反応により生成した水素が酸化鉄の還元反応に寄与していることが示された。また、これら反応への CeO₂ および GDC の高い反応活性を観測したことから、担体材料の持つ表面反応活性が反応促進に寄与することを示した。二酸化炭素による金属鉄の酸化反応においても、ドーブに伴う酸化物イオン伝導性による反応速度の増大を観測した。加えて、特に顕著な反応促進として CeO₂ および GDC を用いた際の反応速度の向上が観測され、Al₂O₃ や ZrO₂ を用いた際と比較して約 20 倍の速度定数を観測した。

第 5 章 担体物性と反応促進との相関および酸素輸送モデル解析

担体材料の有する輸送特性による反応促進効果の整理、微小領域における酸素輸送モデルの作成と解析を行った。水素による酸化鉄の還元反応における反応速度定数と酸化物イオン伝導度との間には正の相関が観測された(**Fig. 4**)。一方、電子伝導度との顕著な相関は観測されなかった(**Fig. 5**)ことから、反応促進における支配的な因子は酸化物イオン伝導度である可能性が示された。以上の結果に関して、粒子内酸素ポテンシャル分布に基づいた酸素輸送モデルを作成し、解析を行った。粒子表面に水素を導入することで粒子表面からの酸素引き抜き反応が進行する。モデルでは、表面からの酸素の脱離に伴い粒

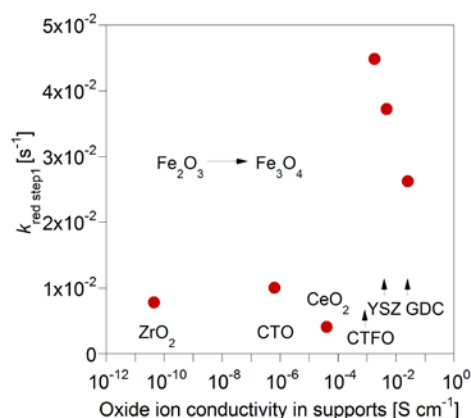


Fig. 4 Reduction rate constants as a function of oxide ion conductivity in supports for reduction by H₂.

子内酸素輸送が進行し、酸素ポテンシャル分布が生じ、更に酸素輸送が進行するとした。酸化鉄相、担体相および界面相を仮定し、各領域における酸素輸送特性および電子伝導性と反応速度との関係を計算した。その結果、界面領域における高酸素輸送相を仮定することで、実験結果の傾向を再現することに成功し、また、担体材料中の酸化物イオン伝導度が反応速度に大きく影響する結果が得られ、酸化物イオン伝導度の更なる上昇による高活性粒子開発の可能性が示された。

第6章 酸化還元繰り返し反応における反応挙動の観察

前章までに高い活性が観測された酸素キャリア複合粒子について、酸化還元の初期繰り返しにおける活性の変化を検討した。測定は $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTFO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ を用いて行った。いずれの繰り返し段階においても GDC および CTFO を用いた際の大きな還元反応速度が観測された。一方、反応速度の繰り返し回数への依存性については、GDC を用いた際に、格子酸素利用率の減少が観測され、還元反応速度が Fe への還元反応が完結する前で急激に減少する傾向が得られた。対照的に、CTFO を用いた際には反応促進が維持され、また、繰り返しに伴う若干の反応速度の増大が観測された。SEM 測定からは焼結の進行が観測されたにもかかわらず反応促進が維持されたことから、反応促進に寄与していると考えられる界面領域が良好に維持されたと考えられる。異なる温度域 (700°C と 1000°C) および異なる反応種 ($5\%\text{H}_2\text{O}$ と $14\%\text{O}_2$) を用いた際の構造変化については、高い温度域および酸化反応種に酸素を用いた際に著しい焼結の進行を観測した。酸化反応は水蒸気および酸素を酸化反応種として用いた際ともに発熱反応であるが、酸素を用いた際にその発熱量は大きい。このため、酸素を用いた酸化反応によっては焼結が進行しやすく、一方、水蒸気塔を加えることによって焼結による劣化を抑制することができる可能性を示した。

第7章 結言

本論文では、金属酸化物の酸化還元反応を利用した、ケミカルループ法や水素貯蔵技術などのエネルギー変換・貯蔵技術を目指し、高活性酸素キャリア複合粒子の合成と反応解析を行った。異なる物性を有する各種担体材料を用いた際の反応速度解析を行うことで、担体材料中の酸化物イオン伝導特性の効果を示した。加えて、酸素輸送モデルを作成し、担体材料の持つ酸素輸送特性の効果を示した。また、水素生成反応や CO 生成反応などの有用な反応系に対して高い活性を有する複合粒子の合成に成功し、酸化還元反応の初期の繰り返しにおける反応挙動についても議論を行った。これらの知見を考慮した更なる高活性粒子の開発が期待される。

参考文献

[1] J. Adanez *et al.*, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 38 (2012) 215. [2] N. Xu *et al.*, *Energy & Environ. Sci.*, 4 (2011) 4942. [3] S. Isogai *et al.*, *Chem. Lett.*, 42 (2013) 1438.

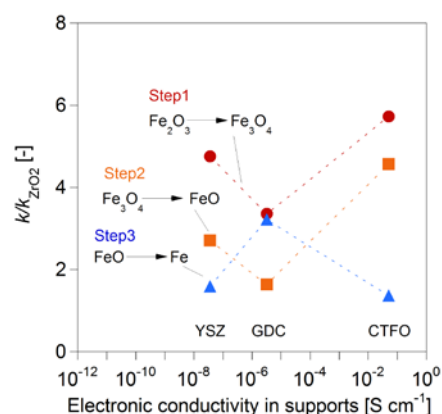


Fig. 5 Reduction rate constants as a function of electronic conductivity in supports for reduction by H_2 .