

博士論文（要約）

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

高坂 文彦

# 目次

|  |    |
|--|----|
| 1 緒言.....  | 1  |
| 1.1 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.....   | 1  |
| 1.1.1 ケミカルループ法.....  | 1  |
| 1.1.1.1 ケミカルループ法概要.....  | 1  |
| 1.1.1.2 材料開発.....  | 3  |
| 1.1.1.3 燃料種と進行する反応.....  | 5  |
| 1.1.1.4 反応器およびシステム設計.....  | 6  |
| 1.1.1.5 酸化還元サイクルにおける劣化と安定性.....  | 7  |
| 1.1.1 エネルギー貯蔵への応用.....   | 8  |
| 1.1.2 その他のエネルギー変換技術における金属酸化物の酸化還元反応.....   | 9  |
| 1.2 金属酸化物の酸化還元反応と反応解析.....   | 9  |
| 1.2.1 金属酸化物の酸化還元反応.....  | 10 |
| 1.2.2 反応モデル.....   | 12 |
| 1.2.2.1 核生成モデル.....  | 12 |
| 1.2.2.2 未反応核モデル.....   | 14 |
| 1.2.2.3 反応モデルを用いた解析.....   | 17 |
| 1.3 酸化物イオン伝導体と金属酸化物の酸化還元反応.....  | 18 |
| 1.3.1 酸化物イオン伝導体.....   | 18 |
| 1.3.2 酸化物イオン伝導性担体と金属酸化物の酸化還元反応.....  | 19 |
| 1.4 研究目的と方針.....   | 20 |
| 2 実験方法.....  | 34 |
| 2.1 試薬.....  | 34 |
| 2.2 試料作製方法.....  | 35 |
| 2.2.1 担体材料の合成 ( $\text{CaTiO}_3$ , $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ )..... | 35 |
| 2.2.2 酸化鉄-担体複合体の合成.....  | 35 |
| 2.2.3 薄膜状酸化鉄-担体複合体の合成.....   | 35 |
| 2.3 分析方法.....  | 36 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 2.3.1 | 示差熱重量測定(TG-DTA) .....                       | 36  |
| 2.3.2 | 粉末 X 線回折(XRD) .....                         | 36  |
| 2.3.3 | 走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型 X 線分析(SEM-EDX) .....      | 38  |
| 2.3.4 | 透過型電子顕微鏡(TEM) .....                         | 39  |
| 2.3.5 | 比表面積測定 .....                                | 39  |
| 2.4   | 測定装置 .....                                  | 40  |
| 2.4.1 | 反応速度分析 .....                                | 40  |
| 2.4.2 | 反応生成物分析 .....                               | 41  |
| 2.4.3 | 薄膜試料を用いた反応観察 .....                          | 42  |
| 3     | 酸化鉄の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<br>反応解析 ..... | 44  |
| 3.1   | 概要 .....                                    | 44  |
| 3.2   | キャラクタリゼーション .....                           | 45  |
| 3.3   | 水素による酸化鉄の還元反応 .....                         | 46  |
| 3.3.1 | 水素による還元反応の担体種依存性 .....                      | 46  |
| 3.3.2 | 各種モデルを用いた反応解析 .....                         | 48  |
| 3.3.3 | 濃度依存性の検討 .....                              | 52  |
| 3.3.4 | 温度依存性と活性化エネルギー .....                        | 52  |
| 3.4   | メタンによる還元反応 .....                            | 54  |
| 3.4.1 | 反応観察 .....                                  | 56  |
| 3.4.2 | 生成物分析と反応経路 .....                            | 56  |
| 3.4.3 | 反応速度解析 .....                                | 58  |
| 3.5   | まとめ .....                                   | 59  |
| 4     | 雑誌掲載の形で刊行される予定のため非公表 .....                  | 101 |
| 5     | 特許申請に関わるため非公表 .....                         | 102 |
| 6     | 酸化還元繰り返し反応における反応挙動の観察 .....                 | 103 |
| 6.1   | 概要 .....                                    | 103 |
| 6.2   | 担体種依存性 .....                                | 103 |
| 6.3   | 温度依存性と反応種依存性 .....                          | 105 |

|     |                     |     |
|-----|---------------------|-----|
| 6.4 | まとめ .....           | 108 |
| 7   | 特許申請に関わるため非公表 ..... | 117 |
|     | 参考文献 .....          | 118 |
|     | 業績 .....            | 130 |
|     | 謝辞 .....            | 134 |

# 1 緒言

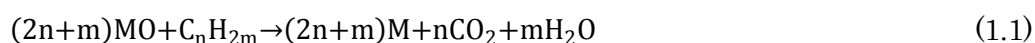
金属酸化物の酸化還元反応はケミカルループ法や水素生成・貯蔵技術、蓄電技術への応用が可能である。本章ではこれらエネルギー変換・貯蔵システムの概要を説明するとともに、実用化に向けた課題を述べる。

## 1.1 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

### 1.1.1 ケミカルループ法

#### 1.1.1.1 ケミカルループ法概要

ケミカルループ法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システムとして注目されている<sup>[1-4]</sup>。システムは主に酸化塔と還元塔の2塔からなる。ケミカルループシステムの模式図を **Figure 1-1** に示す。還元塔では炭化水素類などのガス燃料や石炭、バイオマス等の固体燃料を用いて金属酸化物を還元する。投入した燃料の最も望ましい形態は二酸化炭素および水へと変換されることである。この反応は以下の反応式で表すことができる。



固体燃料を用いた際には灰分が生じるためその除去が必要である。一方、酸化塔においては還元され生成した金属が空気により酸化されることで元の金属酸化物へと戻る。



この際、酸素による金属の酸化反応は発熱反応であり、1000℃前後の熱エネルギーの回収が可能となる。生じた熱エネルギーの利用法としては主に蒸気タービンを用いた発電が考えられている<sup>[5]</sup>。このように、燃料の燃焼反応を気体の酸素によって行うのではなく金属

酸化物中の格子酸素を用いて行う、つまり、酸化反応によるエネルギーの獲得と燃料の燃焼を異なる反応器で行うことで選択的なガス生成を行うことが特徴である。このため、酸化還元反応と共に酸素の脱挿入の進行する金属酸化物は酸素キャリアとも呼ばれる。全体での反応は以下の様な通常の酸素による燃料の燃焼反応で表すことができる。



ケミカルループ法は二酸化炭素回収貯留技術（Carbon capture and storage: CCS）を念頭に置いたシステムである。理想的には還元塔で発生する気相成分が二酸化炭素のみであり、水蒸気は冷却により分離可能であることから CO<sub>2</sub> 分離回収のためのエネルギーを必要としない。

ケミカルループ法では、進行する反応の種類によっていくつかのシステムに分類される。**Table1-1** にはケミカルループ法における代表的なシステムを示した。最も単純なシステムである Chemical looping combustion (CLC) では主に酸化塔と還元塔の2塔からなり、燃料には天然ガスなどの気体燃料や、石炭やバイオマスなどの固体燃料を用いる。石炭やバイオマスを直接還元塔で用いるものは、Coal (biomass) direct chemical looping (CDCL(BDCL)) と呼ばれる<sup>[6, 7]</sup>。Chemical looping steam reforming (CLSR) は通常の水蒸気改質器とともに CLC を行うシステムであり、CLC において生成した熱を、吸熱反応である水蒸気改質反応器に用いる<sup>[8]</sup>。Three reactor chemical looping steam reforming (3RCLSR) は、通常の CLC に以下の反応式に示す反応が進行する水蒸気塔を加えることで水素生成を行うシステムである<sup>[9-14]</sup>。



水蒸気塔を加えたシステムの概念図を **Figure 1-1(b)** に示す。酸化鉄を用いた際には還元塔において Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Fe への還元反応が進行する。次に水蒸気塔において水蒸気雰囲気下での熱力学的安定相である Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> への酸化反応が進行するとともに水素が生成する。最後に、

酸化塔において酸素による酸化反応が進行し  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  となる。酸化塔では空気を用いることで、生成物として高純度の窒素を得ることができる。



以上のサイクルを繰り返すことで  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  ガスの選択的なガス生成が可能となると共に酸化塔において生じる熱エネルギーを用いた発電が可能となる。

酸化銅は  $800^\circ\text{C}$  以上の高温において以下の反応式に従い酸素を放出するため、放出された酸素と燃料とを反応させる Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) として注目されている<sup>[15-17]</sup>。



特に、固体燃料を用いたケミカルループ法では、固体燃料の酸化反応が律速となることから、その反応速度の向上が求められており、放出した酸素と気体燃料の気固反応による迅速な反応が進行するために期待されている。

#### 1.1.1.2 材料開発

ケミカルループ法で用いられる金属酸化物、つまり酸素キャリア粒子には、天然鉱物、または、人工物が用いられる。天然鉱物としてはチタン酸鉄( $\text{FeTiO}_3$ )を主成分とするイルメナイト<sup>[18-22]</sup>や酸化鉄を主成分とする鉄鉱石<sup>[23-27]</sup><sup>[28]</sup>が用いられる。これらは安価な材料として注目され使用されており、現在、パイロットプラントレベルでの検討も行われている

[20, 21]。これら材料は安価である一方で、一般的に表面積が小さく、反応性が低い。しかし、イルメナイトは初期の反応速度は遅いが、酸化還元を繰り返すうちに徐々に活性が向上する傾向が報告されている[29]。これら天然鉱物は産出する地域によってその組成や微構造が異なることから、異なる産地からの鉱物についての活性の比較が行われてもいる[30]。

人工物系材料としては、酸化鉄[12, 13, 31-33]、酸化ニッケル[34-38]、酸化銅[39-41]などが一般的である。

酸化ニッケルを使用した際には、還元反応によって生成する Ni が C-H 結合の乖離に高い活性を持っており、また、水蒸気改質反応への活性も有していることから一般的に高い活性を有する。一方で、毒性やコスト面ではアドバンテージを持たない。

酸化鉄は安価であり、毒性も低いことから注目されている。また、**Table1-2** に示したように金属鉄の水蒸気による酸化反応のギブス自由エネルギー変化が負であることから、**Figure 1-1(b)** に示した 3 塔立てのケミカルループ法による水素生成が可能である。しかし、酸化鉄は反応性が比較的低く、特にメタンなどの炭化水素類による還元反応が遅い反応である[3]。このため、反応促進に向けた試みがなされており、メタンに高い活性を持つ NiO を添加することによって、反応速度を向上させる試みが報告されている[42]。

酸化銅は前節で述べたように高温において放出される酸素を利用する CLOU としての利用が注目されている。一方で、融点が低いために凝集が進行しやすく、繰り返し反応中の反応速度の低下が進行しやすい特徴を持つ[43]。

これら酸化物材料に加えて、 $\text{LaFeO}_3$  などのペロブスカイト型材料[9, 44, 45]が提案されている。この材料は反応性が高く、また、酸素輸送性も高い材料であることから大きな反応速度での反応進行が期待できる一方で、希少金属を含むことが難点として挙げられる[44, 45]。

金属酸化物粒子には格子酸素の脱挿入が進行する酸素キャリアのみでなく、担体材料を加えて酸素キャリア複合粒子とすることが一般的である。担体自体には構造変化が起こらず、構造を一定に保ち、機械的強度を確保することが求められ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  [46-50] が用いられることが多い。担体材料は 40~80 wt% 程度添加され、気相拡散のための数十%の多孔度を有する複合粒子が使用される[46, 49]。

一方で、担体材料が反応速度の向上に寄与する例が報告されている[51, 52]。ガドリニアドーパセリア (Gadolinia-doped ceria: GDC) やイットリア安定化ジルコニア (Yttria-stabilized zirconia: YSZ) など、固体中の高い酸素輸送特性を有する材料を用い



た際に、NiO や  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の還元反応が促進されることが報告されている<sup>[51, 52]</sup>。これについては 1.3.2 節において詳述する。

反応活性には、材料の種類だけでなく、粒子構造が大きく影響を及ぼす。特に、粒子径や表面積は反応速度に直接関係する。粒子径が小さく表面積が大きいほど総括の反応速度は大きくなるが、ケミカルループ法では高温で体積変化を伴う酸化還元反応を繰り返すために粒子構造の変化が生じやすく、通常の触媒材料のような数 nm から数十 nm の微粒子を維持することは困難である。加えて、流動層で粒子を循環させて用いるために、酸素キャリア粒子には高い機械的強度も求められる。このため、粒子径がサブミクロンから数  $\mu\text{m}$  程度からなる酸化物を用い、ガス拡散のための適度な気孔を有する 2 次粒径が数十  $\mu\text{m}$  から数百  $\mu\text{m}$  程度の材料が用いられることが多い<sup>[3]</sup>。人工粒子の合成法としては、固相法<sup>[51]</sup>、噴霧造粒法<sup>[53]</sup>、含浸法<sup>[52]</sup>、ゾルゲル法<sup>[54]</sup>が挙げられる。固相法では適量の酸素キャリアおよび担体材料を物理的に混合させ、その後、焼成を行うことで適度な細孔と粒子径を有する構造を作製する。噴霧造粒法では、酸素キャリアおよび担体材料を構成するカチオン種を含む原料を含む液滴を高温中に噴霧することで、数十から数百  $\mu\text{m}$  程度の粒子を合成する。含浸法では、硝酸塩などを担体材料とともに加熱することで、担体上に酸素キャリア粒子が担持された構造を持つ粒子を合成することができる。一方、酸素キャリアの初期粒子径は比較的小さなものとなるが、酸化還元反応を繰り返すうちに構造変化が起こりやすい。

以上のように酸素キャリア粒子には、高活性であること、長時間の酸化還元反応の繰り返しにおいて高い活性が維持されること、材料が安価であることが求められているが、高い活性を有する材料は毒性やコストの観点に難点があり、安価な材料は活性が低いといった特徴があり、安価かつ高活性な材料開発が期待される。特に、鉄系材料は地中に多量に存在し、安価であることから、この活性を向上させることは、システムにおける材料コストの低減や反応器サイズの縮小化へと繋がる。

#### 1.1.1.3 燃料種と進行する反応

ケミカルループ法における燃料としてはメタンなどの炭化水素類<sup>[55-57]</sup>、石炭<sup>[21, 27, 34, 37, 58, 59]</sup>や木材などのバイオマス<sup>[23, 24, 26, 60-64]</sup>が使用され、これら燃料と金属酸化物の迅速な反応

の進行が求められる。メタンなどの炭化水素類では気体燃料と酸素キャリアとの気固反応が進行する。還元塔においては炭素析出の抑制を目的として水蒸気添加を行う場合がある。水蒸気添加によっては水蒸気改質反応や水性ガスシフト反応が進行する。また、金属酸化物の還元反応の反応速度は低下し、反応はより複雑になる。前節で述べたように  $\text{NiO}$  を酸素キャリアとして用いた際には、還元反応により生成する  $\text{Ni}$  が高い反応性を持つことから、一般的に反応速度が大きい、 $\text{Fe}$  系材料を用いた際の還元反応速度は小さく、その向上が求められている。

一方、石炭やバイオマスなどの固体燃料は酸素キャリアとの固固反応および生じた気体成分との気固反応で進行する。これら固体燃料を使用した際には灰分が生成するためその除去が必要である。反応器の構成は気体燃料を用いた際よりも複雑になり、固体燃料に水蒸気または酸素を加えて燃料のガス化を行う反応器と、生成したガス種と酸素キャリアとの反応が進行する反応器が用いられる<sup>[7]</sup>。固体燃料を用いた際にはその燃焼が遅い反応であるために、その促進が求められている<sup>[3]</sup>。

#### 1.1.1.4 反応器およびシステム設計

ケミカルループ法では、各反応塔での金属酸化物の酸化還元反応の繰り返しを、流動層を用いて粒子を循環させることで持続させる。上述した反応速度向上のための粒子開発や実験室レベルでの流動層を用いた繰り返し実験だけではなく、近年では、 $10 \text{ kW}_{\text{th}}$  から大きいものでは数  $\text{MW}_{\text{th}}$  規模のパイロットプラントが報告されており、種々の燃料を用いた運転実績が報告されている<sup>[20-22, 65-68]</sup>。Adanez らは  $10 \text{ kW}_{\text{th}}$  のプラントでの実験を行い、100 時間以上の長時間運転を報告している<sup>[65, 68]</sup>。Andrus らは  $3 \text{ MW}_{\text{th}}$  のプラントでの運転を報告している<sup>[69]</sup>。さらには、粒子循環および反応性に関する実験的検討のみでなく、反応器内粒子分布およびガス分布のシミュレーションも行われ<sup>[70-73]</sup>、実用化に向けた取り組みが積極的に行われている。

各反応器における酸化還元反応は  $600^{\circ}\text{C}$  から  $1000^{\circ}\text{C}$  程度の温度域において行われる<sup>[3]</sup>。一般的に還元塔の反応温度は酸化塔と比較して低く設定されるが、各塔での大きな温度差は熱損失へとつながるので望ましくない。

システムの選択には酸素キャリアの持つ反応活性と熱力学的観点からの考察が行われる。反応速度は主に反応活性によって決定され、平衡組成は主に材料と反応種によって決定さ

れる。このため、どのような酸素キャリア種を用いた際にもすべてのシステムの運転が可能になる訳ではなく、システムの決定に際しては熱力学的考察と反応シミュレーションが重要である。例えば、還元塔における生成物としては、 $\text{CO}_2$ および $\text{H}_2\text{O}$ の高い選択率が望まれる。酸化鉄を用いた際には、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}$ へのいずれまで還元反応を進行させるかによって、生成物中の $\text{CO}_2$ および $\text{H}_2\text{O}$ 選択率が異なる。つまり、 $\text{FeO}$ や $\text{Fe}$ など、還元反応を強く進行させた際には、平衡組成における $\text{H}_2$ および $\text{CO}$ 濃度が上昇してしまい、生成物中の $\text{CO}_2$ 選択率が低くなるため望ましくない<sup>[74]</sup>。一方でFanらは酸化鉄を深くまで還元させる手法として、向流反応器を用いることで、この問題の解決に取り組んでいる。酸化鉄の深い還元は水蒸気による水素生成へと繋がるメリットがあることからこのような取り組みが行われている。

#### 1.1.1.5 酸化還元サイクルにおける劣化と安定性

ケミカルループ法では酸化還元反応の繰り返しは数十時間以上行われ、数千回以上の酸化還元繰り返し特性が求められている<sup>[3]</sup>。作動条件下における劣化としては、凝集の進行による酸化還元の繰り返し反応における反応速度の低下と、摩耗により粒子構造が破壊されることで流動層のための適切な粒子径が維持できない状態が挙げられる。

摩耗による粒子構造の破壊は、ケミカルループ法が流動層を用いて粒子を循環させるシステムであるために生じやすい。このため、用いる粒子には高い機械的強度が求められる。加えて、酸化還元反応によっては体積変化も同時に進行することから、反応前の粒子の機械的強度の試験のみでなく、実際に酸化還元を繰り返した際の構造変化の観察も重要である。細くなりすぎた粒子は反応器における滞留時間が短くなる。これらは粒子寿命が短くなることへと繋がり、粒子コストの増大へと繋がる。

これまでに、 $\text{NiO}$ を用いた際の実際の反応器において、高い耐摩耗性が報告されており、噴霧造粒により合成した粒子で高い安定性が報告されている<sup>[75]</sup>。一方で、含浸法により合成された銅およびニッケル系粒子において、短い粒子寿命が報告されている<sup>[76]</sup>。

ケミカルループ法では炭素析出も進行する。析出した炭素は酸化塔において酸素により酸化されるが、還元塔における $\text{CO}_2$ 収率の低下や、酸化塔における高純度窒素の獲得の妨げとなることから望ましくない。炭素析出は酸素キャリア種や水蒸気濃度に依存することがこれまでわかっている<sup>[77-79]</sup>。炭素析出の主要な原因はメタンなどの炭化水素類の熱分解

や CO からの生成である。特に、Ni を用いた際に高い触媒能により進行し、また、酸素キャリアの還元度が大きい条件において進行しやすい<sup>[77, 79]</sup>。

凝集に伴う粒子径の増大による反応速度の低下は、酸素キャリア種および作動温度や還元深度などの条件に依存する。また、担体の種類や粒子構造によっても異なる。NiO を用いた際には凝集は進行しにくいことが報告されており<sup>[79]</sup>、Kuusik らによつては NiO および  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  をそれぞれ酸素キャリアおよび担体として用いた際に、1200℃付近の高温条件で繰り返し反応を行っても、粒子の凝集は観測されなかったことが報告されている<sup>[80]</sup>。一方、CuO を用いた際には、Cu の融点が 1085℃と低いために (Fe: 1538℃、Ni: 1455℃、Mn: 1246℃) 凝集が進行しやすい結果が得られている<sup>[43]</sup>。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた際には還元を Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> で停止させるか FeO や Fe まで進行させるかによって異なる結果が報告されている<sup>[81]</sup>。特に Fe や FeO の酸化反応において凝集が進行しやすい様子が報告されている<sup>[81]</sup>。このように、反応速度の低下へと繋がる粒子の凝集は、材料によって進行のしやすさが大きく異なり、また、温度などの作動条件や粒子構造、さらには、どの程度まで還元反応を深く進めて酸化還元反応を繰り返すかにも依存することが報告されている。

#### 1.1.1 エネルギー貯蔵への応用

前節では、金属酸化物の酸化還元反応を利用したエネルギー変換システムとして、ケミカルループ法に関して記述した。前節で記したように酸化鉄などの金属酸化物は水素によって還元され、水蒸気によって酸化される。このため、この反応を利用した水素の貯蔵や製造が可能となる。Xu および Inoishi らはこの現象を利用して燃料電池との複合装置を製作することで酸化還元反応を利用した蓄電システムを作成した<sup>[82, 83]</sup>。模式図を **Figure 1-2** に示す。充電時には燃料電池の燃料極において水電解反応により水素が生成する。生成した水素が金属酸化物を還元し水蒸気が生じる。生成した水蒸気が再度還元されることで水素が生成するというサイクルを繰り返す。一方、放電時には水蒸気が金属を酸化することで水素が生成する。生成した水素が燃料電池の燃料極で消費されることで発電が可能となり、この反応で生成した水蒸気が再度酸化反応を進行させる。このように、水素および水蒸気を媒体として酸化還元反応を繰り返すことで、充放電が可能となる。

**Figure 1-3** には、以下の反応式を仮定して、生成する水素の燃焼熱から算出した金属酸化物のエネルギー密度を示す。



金属酸化物がリチウムイオン電池や圧縮水素と比較しても大きなエネルギー密度を有することがわかる。

### 1.1.2 その他のエネルギー変換技術における金属酸化物の酸化還元反応

金属酸化物の酸化還元反応は燃料電池における燃料極においても進行する。燃料電池は燃料の酸化反応が進行する燃料極、イオンが移動する電解質および酸素の還元反応が進行する空気極からなる。固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)では燃料極として主に Ni が用いられており、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) などの電解質材料と Ni からなるサーメット構造を有している。この Ni/YSZ サーメットの合成法として一般的なのが、NiO と YSZ の複合体材料を合成して、その後 NiO の Ni への還元処理を行う方法である。この際、NiO 中の酸素の脱離に伴いサーメットの構造変化が起こる。燃料極における反応活性点は気相と Ni および YSZ からなる 3 相界面であり、構造変化は 3 相界面長に影響を与えるため、この制御が重要である。

加えて、燃料電池の作動中および停止・起動時に Ni の酸化反応が進行することがある。作動中においては燃料極内部に酸素ポテンシャル分布が生じ、高酸素ポテンシャル領域において Ni の酸化反応が進行する可能性がある<sup>[84]</sup>。また、シールの漏れによる空気のリークによっても酸化反応は進行する<sup>[85]</sup>。停止時や起動時にも高酸素ポテンシャルとなることがあり、この際に温度が高い状態であれば酸化反応が進行することとなる。酸化された NiO は次回動作時に燃料により還元されることで Ni に戻り燃料極として機能するが、酸化還元反応の繰り返しによって構造変化が生じ、性能に影響を与える。また、燃料極は密な電解質と接しており、燃料極の構造変化によって機械的な力が生じて接触部材の亀裂を引き起こす要因ともなる<sup>[86]</sup>。このため、YSZ との界面付近での酸化還元挙動や微構造変化に関する知見を得ることは、劣化の要因となる構造変化を防ぎ、高い反応活性を維持するために重要である。

## 1.2 金属酸化物の酸化還元反応と反応解析

### 1.2.1 金属酸化物の酸化還元反応

金属酸化物は温度および酸素分圧に応じて異なる結晶相を示す。例えば酸化鉄は酸素分圧に応じて安定相として  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematite, trigonal, corundum type),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetite, cubic, inverse spinel type),  $\text{FeO}$  (wustite, cubic, sodium chloride type),  $\text{Fe}$  (iron, bcc) の結晶構造をとる。 $\text{FeO}$  は不定比化合物であり、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  と表記されることもあり  $x$  は 0.1 前後である。熱力学的に安定な結晶相の温度および分圧依存性について、熱力学計算ソフト HSC(ver. 4.1) <sup>[87]</sup> を用いて算出した結果を **Figure 1-4** に示す。 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  比により異なる結晶相をとることで、水素による還元反応と水蒸気による酸化反応が可能となることがわかる。結晶相の変化によっては自由エネルギーも大きく変化する。**Figure 1-5** には各酸化鉄のエリングラム図を示す。このように、酸素分圧に依存した安定な結晶相の変化に伴って有する自由エネルギーが変化することから、その制御によりエネルギー変換システムに用いることが可能となる。

一方で、その反応メカニズムは複雑である。金属酸化物の酸化還元反応は、表面反応、表面再構成、元素拡散、結晶構造変化、体積変化、粒子構造変化が同時に進行する反応系であり、酸化還元挙動の完全な理解およびモデル化には至っていない。表面付近では酸化還元性ガス種の吸着、解離、会合、脱離が進行する。それに伴い表面付近の酸素原子が脱離、または、供給されることで酸化還元反応が進行する。表面付近への酸素原子の供給、または脱離に伴い、表面再構成が進行して安定な量論表面から酸素空孔を含む不安定な表面構造となる。還元反応においては、表面付近の酸素原子が引き抜かれるに伴って、内部から酸素原子が拡散して、供給される。再び表面での酸素引き抜きが進行し、酸素原子が拡散するといったサイクルが進行することで、還元反応は進行する。より巨視的な視点では、酸素の引き抜きに伴い、結晶構造の変化とともに体積変化が生じる。このため、還元反応では粒子内に細孔ができる可能性が報告されている<sup>[88]</sup>。

反応が進行する金属酸化物によって、上記プロセス、つまり、表面反応速度や元素拡散速度、体積変化の割合は異なり、これらの値によって律速段階が異なってくると考えられる。例えば  $\text{NiO}$  の還元反応では、 $\text{Ni}$  の高い触媒能により以下に示すように自触媒的に反

応が進行することが報告されており<sup>[89]</sup>、表面反応はメタンなどを用いた際にも比較的速やかに進行する。



一方、鉄系酸化物の際には、元々メタン解離に高い活性を有する材料ではないために、表面反応が比較的遅く、その促進が重要であると考えられている。

結晶構造内および表面に欠陥を含んだ過渡的状态に関する検討としては第一原理計算を用いた検討が行われている。Maimaiti らは密度汎関数法 (Density functional theory: DFT) を用いて CuO(111)面からの水素による酸素引き抜きに関して、表面付近での酸素空孔率を変化させた際の酸素引き抜きにおけるエネルギー状態の計算を行っている<sup>[90]</sup>。その結果、初期においては最表面下の酸素欠陥が安定であり、その後、表面および表面下での欠陥の生成がどちらかの完全な還元状態よりも安定であることを報告している。Carballel らは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の酸化還元反応における安定な表面状態に関して DFT 計算を行った<sup>[91]</sup>。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面では(001)面および(111)面が安定であり、還元反応は(001)面において酸素空孔付近の表面再構成が進行しやすいために(111)面と比較して進行が容易となる結果を報告している。

Furustenu らは NiO(100)単結晶における 150°C から 350°C での水素による還元反応の実験的検討としてオージェ電子分光 (Auger electron spectroscopy: AES)、X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)、低速電子線回折 (Low energy electron diffraction: LEED) を用いた解析を行い、還元反応は表面酸素の引き抜きと表面下からの酸素拡散が律速であり、還元開始にかかる誘導期は表面欠陥濃度に依存することを報告している<sup>[92]</sup>。

ケミカルループ法における計算化学的検討についてもいくつかの報告例がある。Dong らは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の(0001)面および(1102)面での CO による還元反応において、CO の  $\text{CO}_2$  への酸化反応は(1102)面で進行しやすい結果を得ている<sup>[93]</sup>。一方、Qin らは担体としての  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面、 $\text{ZrO}_2$  表面や  $\text{MgO}$  表面上に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  クラスターを作成し、その電子状態及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  からの CO による酸素引き抜き反応に関する検討を行った<sup>[94-96]</sup>。その結果、担体材料からの電子供与により酸化鉄の電子状態が変化し、CO の  $\text{CO}_2$  への酸化反応においては担体により反応が活性化することを、一方、酸素による  $\text{Fe}_2\text{O}_2$  の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  への酸化反応においては障壁が増大することを報告している。

## 1.2.2 反応モデル

これまでに、金属酸化物の酸化還元反応は **Table 1-3** に示すようないくつかのモデルにより解析が行われてきた<sup>[97, 98]</sup>。**Table 1-3** において、 $X$ 、 $k$  および  $t$  はそれぞれ転化率、速度定数および時間であり、各モデルにおいて、 $kt$  は転化率  $X$  の関数で表すことができる。代表的なものとして、**Figure 1-6** に示す核生成モデル(Random nucleation model: RNM) と未反応核モデル(Shrinking core model: SCM)が挙げられる<sup>[98] [99] [100]</sup>。以下、それぞれのモデルについて記述する。

### 1.2.2.1 核生成モデル

Avrami の式は核生成・成長などの相変化を扱うモデル式である<sup>[98] [99] [100]</sup>。**Eq.(1.14)** で表され、結晶成長などのドメインの成長を表現する式として広く用いられてきた。

$$X = 1 - \exp(-(kt)^m) \quad (1.14)$$

( $k$ : rate constant、 $m$ : Avrami exponent)

結晶粒子が球であり、半径方向に結晶成長が進行すると仮定した際の Avrami の式と核生成・成長の関係について記述する。結晶核の成長速度を  $G$  とすると、結晶核の粒子径  $r$  は **Eq.(1.15)** で表される。



$$r = Gt \quad (1.15)$$

( $r$ : particle radius、 $G$ : growth rate)

1 つの粒子の体積は結晶成長速度  $G$  を用いて表される。

$$v(t) = \frac{4\pi}{3} G^3 t^3 \quad (1.16)$$

( $v$ : particle volume)

生成する結晶粒子同士の重なりを考慮しないときの全ドメインに対する生成結晶粒子の体積分率である拡張体積率  $V_{ex}$  は以下のようになり、結晶成長速度および結晶核生成速度  $N$  が時間によらず一定であるとする **Eq.(1.17)** および **Eq.(1.18)** が得られる。

$$V_{ex}(t) = \int_0^t \frac{4\pi}{3} G^3 t^3 N dt \quad (1.17)$$

( $V_{ex}$ : extended volume、 $N$ : nucleation rate)

$$V_{ex}(t) = \frac{\pi}{3} N G^3 t^4 \quad (1.18)$$

拡張体積率は重なり部分も含めた生成結晶粒子の体積分率の総和である。

$$V_{ex} = \sum_i V_i \quad (1.19)$$

一方、重なり部分を考慮した結晶相の体積分率  $U$  は各生成粒子に含まれない確率の総乗である。

$$U = \prod_i (1 - V_i) \quad (1.20)$$

$V_i \ll 1$  のとき、 $\ln(1 - V_i) \approx -V_i$  であり、 $U = 1 - V$  であるため、 $V$  と  $V_{ex}$  の関係は **Eq.(1.22)** となる。

$$\ln U = \sum_i \ln(1 - V_i) = -V_{ex} \quad (1.21)$$

$$V = 1 - U = 1 - \exp(-V_{ex}) \quad (1.22)$$

**Eq.(1.16)** および **Eq.(1.22)** より、

$$V = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N G^3 t^4\right) \quad (1.23)$$

となり、Avrami 式の表記と一致する。ドメインの成長が 3 次元的に進行し、成長とともに核生成が同時に進行する系では  $m$  が 4 となる。このように Avrami exponent は核生成と結晶成長（相変化）に関する情報を含む値であり、その値は核生成・成長機構に従い 1 から 4 の間の値をとる。金属酸化物の酸化還元反応は、単純な結晶成長とは異なるが表面反応と拡散によって粒子表面から相変化が進行する反応であり、これまでに Avrami 式による実験結果への良い一致が得られることが報告されている<sup>[97, 98]</sup>。

#### 1.2.2.2 未反応核モデル

金属酸化物の水素、メタンや酸素による酸化還元反応は気固反応である。気固反応に用いられるモデルに未反応核モデル (Shrinking core model: SCM) がある<sup>[101]</sup>。

**Eq. (1.24)** で表される気体 A と固体 B から気体 C と固体 D が生成する反応を考える。



固体 B は半径  $R$  の球であると仮定すると、粒子表面における物質移動速度はガス境膜内拡散過程から以下のように表される。

$$r_1 = 4\pi R^2 k_c (C_b - C_s) \quad (1.25)$$

( $R$ : particle radius,  $k_c$ : mass transfer coefficient in boundary film,  $C_b$ : concentration of gas phase,  $C_s$ : concentration at the surface)

半径  $r$  の位置における生成物層内の物質移動速度は拡散係数および濃度を用いて表される。

$$r_2 = 4\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (1.26)$$

( $D_e$ : diffusion constant)

擬定常状態では物質移動速度は半径方向に依らず一定となるため、境界条件  $r=R$  のとき  $C_A=C_s$ 、 $r=r_c$  のとき  $C_A=C_c$  を用いて、以下のように解ける。

$$r_2 = 4\pi r^2 D_e \frac{C_s - C_c}{\frac{1}{r_c} - 1/R} \quad (1.27)$$

( $r_c$ : radius of unreacted core)

一方、表面反応速度は表面反応速度定数および濃度を用いて以下のように表される。

$$r_3 = 4\pi r_c^2 k_s C_c \quad (1.28)$$

( $k_s$ : surface reaction constant,  $C_c$ : concentration on the unreacted core)

擬定常状態では  $r_1=r_2=r_3$  が成り立ち、これを  $-r_{pA}$  として整理すると、反応速度は気体濃度  $C_b$ 、境膜物質移動係数  $k_c$ 、拡散定数  $D_e$  および表面反応速度定数  $k_s$  を用いて、以下の式で表される。

$$-r_{pA} = \frac{4\pi C_b}{\left(\frac{1}{k_c R^2}\right) + \left(\frac{1}{D_e}\right)\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) + \left(\frac{1}{k_s r_c^2}\right)} \quad (1.29)$$

固体の転化率の時間依存性を求めるために、反応速度と未反応核の半径に関する関係式を導入する。

$$-r_{pA} = \frac{1}{b}(-r_{pB}) = \frac{1}{b}\left(\frac{d}{dt}\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3 \rho_B\right)\right) \quad (1.30)$$

( $\rho_B$ : density)

**Eq.(1.30)**を **Eq.(1.29)**に代入し、初期条件  $t=0$  のとき  $r_c=R$  を用いて積分を解くと、未反応核の半径  $r_c$  と時刻  $t$  との関係が得られる。

$$t = \frac{\rho_B R}{b C_b} \left[ \left( \frac{1}{3k_c} + \frac{R}{6D_e} + \frac{1}{k_s} \right) - \left\{ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{k_c} - \frac{R}{D_e} \right) \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 + \frac{R}{2D_e} \left( \frac{r_c}{R} \right)^2 + \frac{1}{k_s} \left( \frac{r_c}{R} \right) \right\} \right] \quad (1.31)$$

ここで、反応完結時間を  $t^*$  とすると、以下のようになる。

$$t^* = \frac{\rho_B R}{b C_b} \left( \frac{1}{3k_c} + \frac{R}{6D_e} + \frac{1}{k_s} \right) \quad (1.32)$$

未反応核の半径  $r_c$  と転化率  $x_B$  には  $1-x_B=(r/R)^3$  の関係が成り立つことから、無次元反応時間  $t/t^*$  と転化率  $x_B$  の関係は以下の式で表される。

$$\frac{t}{t^*} = 1 - \frac{\left\{ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{k_c} - \frac{R}{D_e} \right) (1-x_B) + \frac{R}{2D_e} (1-x_B)^{2/3} + \frac{1}{k_s} (1-x_B)^{1/3} \right\}}{\left( \frac{1}{3k_c} + \frac{R}{6D_e} + \frac{1}{k_s} \right)} \quad (1.33)$$

**Eq.(1.33)**に示されるように、境膜内拡散、生成物層内拡散、表面反応速度の時定数の違いに応じて、律速段階が変化する。表面反応が律速である場合、つまり **Eq.(1.34)**が成り立つときには、転化率と反応時間の関係は **Eq.(1.35)**、 **Eq.(1.36)**のようになることがわかる。

$$\frac{1}{k_s} \gg \frac{1}{3k_c}, \frac{R}{6D_e} \quad (1.34)$$

$$t/t^* = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (1.35)$$

$$t^* = \rho R / b C_A k_s \quad (1.36)$$

このように、律速段階が異なると時間に対する転化率の曲線形状が異なるため、実験値に対して良いフィットが得られる仮定を検討することで、律速過程に関する知見を得る一助となる。

### 1.2.2.3 反応モデルを用いた解析

Emden らは酸化銅の水素による還元、酸化ニッケルのメタンによる還元、ニッケルや銅の酸素による酸化反応などの、ケミカルループ法で用いられる酸素キャリアの酸化還元反応の報告値に対して、未反応核モデルや Avrami-Erofe'ev モデルを用いたフィッティングを行い妥当なモデルの検討を行っている<sup>[97]</sup>。しかし、いずれの式を用いた場合にも反応終盤において計算値が実験結果と乖離する結果が得られており、これらのモデルに替わる経験的モデルの提案を行っている<sup>[97]</sup>。Zhou らは NiO の水素による還元反応について、未反応核モデルや Avrami-Erofe'ev 式を含む複数のモデルによるフィッティングを行い統計的な検討を行った結果、Avrami-Erofe'ev 式が最も実験結果を再現可能であると報告している<sup>[98]</sup>。Piotrowski らは 700℃から 900℃における Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の水素および CO による還元反応について上記のモデルを用いたフィッティングを行い、反応初期においては表面反応が律速であるが、その後表面での Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> や FeO 層の生成により拡散が律速段階になると言及している<sup>[31]</sup>。

微視的には、反応初期は量論酸化物表面からの酸素原子の引き抜き反応であり、反応が進行するにつれて表面に酸素空孔が生じ、さらには表面構造が変化する。巨視的な視点からは、酸素原子の脱離および結晶構造の変化に伴う体積変化が生じながら、構造変化と粒子内元素拡散が進行することで反応が進行するため、ランダム核生成モデルや未反応核モデルで完全に現象を説明することは難しいのが現状であるが、速度定数の評価や律速段階を考察する目的には適しているため、これらの式は頻繁に用いられている<sup>[97, 98]</sup>。

### 1.3 酸化物イオン伝導体と金属酸化物の酸化還元反応

前節の酸素キャリア材料開発動向において述べたように、反応促進に向けた手法として、酸化物イオン伝導性材料を担体に用いることが提案されている。酸化物イオン伝導体に関しては燃料電池の電解質および電極材料としての利用が可能であることから、数十年にわたって活発に研究が進められ、その結晶構造やイオン輸送メカニズムに関する実験的および理論的検討が固体イオニクスという分野のもとになされてきており、現在でも新規材料の開発が進められている。本節では、酸化物イオン伝導体について簡潔に記すとともに、これまでに報告された担体材料としての反応促進について記述する。

#### 1.3.1 酸化物イオン伝導体

一部の酸化物はその結晶構造中に酸化物イオンが高速で移動する性質を有する<sup>[102]</sup>。代表的な材料として  $\text{ZrO}_2$  に Y をドープしたイットリア安定化ジルコニア(Yttria-stabilized zirconia: YSZ)がある<sup>[103]</sup>。YSZ では Zr サイト( $\text{Zr}^{4+}$ )に価数の異なる Y( $\text{Y}^{3+}$ )がドープされ、下記の反応式で表されるように酸素空孔が生じる。



反応式は Kröger-Vink の表記法に従って記述した。 $\text{Y}_{\text{Zr}}^{\cdot}$ 、 $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ および $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ はそれぞれ Zr サイトに存在する Y、O サイトに存在する O および酸素空孔であり、( $\cdot$ )、( $\times$ ) および( $\bullet\bullet$ )は正、中性および負の有効荷電数を示している。 $\text{ZrO}_2$ は常温で単斜晶が安定相であるが、Y や Ca

などの異なる価数元素のドーピングにより高温相である立方晶が安定化されるため、安定化ジルコニアと呼ばれ、固体電解質として広く用いられている。

代表的な酸化物イオン伝導体として、蛍石型である YSZ やガドリニアドーブセリア (Gadolinia-doped ceria: GDC)、ペロブスカイト型であるランタン系材料 ( $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{GaO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) やカルシウム系材料 ( $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ )<sup>[104, 105]</sup>、その他に 567°C で相転移をおこし高い酸化物イオン伝導度を示す  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ <sup>[106]</sup> や、アパタイト構造を有しイオン拡散に異方性を有する  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ <sup>[107]</sup> が挙げられる。代表的材料の導電率の温度依存性<sup>[108-111]</sup>を **Figure 1-7** に示す。加えて、一部の酸化物イオン伝導体は電子 (ホール) 導電性を示す。 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  は  $10^1\sim 10^2 \text{ S cm}^{-1}$  程度の電子伝導度を示し、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  は  $10^3 \text{ S cm}^{-1}$  程度の電子伝導度を示すことから、酸化物イオン伝導性および電気導電性が要求される燃料電池空気極材料として用いられている<sup>[112]</sup>。La 系ペロブスカイト材料はその触媒特性からも注目され<sup>[113]</sup>、CO<sup>[114]</sup> や CH<sub>4</sub> 酸化反応<sup>[115]</sup> やアルコール酸化反応<sup>[116]</sup> が報告されている。その他には、同じペロブスカイト型構造を有する鉄ドーブチタン酸カルシウム ( $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ) が大きな酸化物イオン伝導度および電子伝導度を示す混合伝導体 (Mixed ionic electronic conductor: MIEC) であり、酸素分圧に依存して高い電子 (またはホール) 伝導度を示す<sup>[104, 105]</sup>。GDC は酸素分圧に依存して酸素を容易に放出・貯蔵することから、酸素貯蔵能 (Oxygen storage capacity: OSC) を持つ材料として注目されており、自動車の排気ガス処理のための 3 元触媒として使用されている<sup>[117]</sup>。還元雰囲気下では酸素の脱離が進行することで酸素不定比性を示し、Ce の価数が一部 Ce<sup>4+</sup> から Ce<sup>3+</sup> となり電子伝導性を示す<sup>[118, 119]</sup>。YSZ も同様に酸素分圧に依存して電子伝導度が増加するが、その値は酸化物イオン伝導度と比較して数桁低い<sup>[120]</sup>。このため、高い酸化物イオン伝導の輸率が求められる燃料電池の電解質として用いられている。

### 1.3.2 酸化物イオン伝導性担体と金属酸化物の酸化還元反応

前節で述べた酸化物イオン伝導性担体が酸化鉄や酸化ニッケル等の金属酸化物の還元反応促進に寄与することが近年報告されている。古本らは NiO の加湿メタン雰囲気での還元反応において、ガドリニアドーブセリア (Gadolinia-doped ceria: GDC) を用いた際に、ZrO<sub>2</sub> 担体を用いた際と比較して反応開始時間が短縮されることを示した<sup>[52]</sup>。磯貝らは担体材料として鉄ドーブチタン酸カルシウム (Iron-doped calcium titanate: CTFO) を用いた際

に酸化鉄の加湿メタンによる還元反応速度が担体に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた際と比較して向上することを報告した<sup>[51]</sup>。他の報告例として、Hedayati らは酸化鉄および酸化銅のメタンによる還元反応において GDC を用いた際に高いメタンの転化率を報告している<sup>[121]</sup>。また、Chen らは CTFO やストロンチウムドープランタンフェライト (Sr-doped lanthanum ferrite)、鉄ドープバリウムセレート (Fe-doped barium cerate: BCF) 等のペロブスカイト構造を有する混合伝導体 (Mixed ionic and electronic conductor: MIEC) を用いた際の大きな還元反応速度を報告している<sup>[122]</sup>。

金属酸化物-酸化物イオン伝導体間の酸素の引き抜きについて、*in situ* TEM 観察技術を用いた観測が報告されている<sup>[56, 123]</sup>。Jeangros らは、TEM 内の試料室に水素を導入し、300°C から 600°C の比較的低温域において NiO から酸素が引き抜かれる様子の直接観察に成功している。

このように、酸化物イオン伝導担体を用いた際の反応促進に関しては、数本の報告例があり、担体材料が持つ高い酸素輸送特性によって、酸化鉄などの金属酸化物からの酸素引き抜きが加速された可能性が示されている。

しかし、どのような酸素キャリアを用いた際に反応が促進されるのか、どのような反応ガス種を用いた際に反応は促進されるのか、更なる反応促進に向けては担体材料にどのような特性を持たせることが有効であるのか、などの疑問に回答するには、反応促進機構の理解が不十分である。反応性や輸送特性に異なる特徴を持つ、様々な反応種や担体種における反応速度解析や、定量的に議論を行うための反応促進モデルを作成・解析することは、今後の材料開発動向に向けた有意義な知見となる。

## 1.4 研究目的と方針

本章で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・貯蔵技術について、システム、反応、材料の観点から概説した。酸素キャリア粒子には、システムにおける材料コストの低減や反応器サイズの縮小化を目指して、高い反応活性、長時間の酸化還元反応の繰り返しにおいて高い活性が維持されること、材料が安価であることが求められている。一方で、これまでの粒子開発では、高い活性を有する材料は毒性やコストが高い傾向にあり、安価な材料は活性が低いといった特徴があることから、安価かつ高活性な材料開発が期待されている。



本論文では、酸化還元反応において高い活性および高い安定性を有する酸素キャリア-担体複合粒子の開発を目指し、酸化物イオン輸送に注目した材料開発および反応解析を行った。これまで、還元反応において酸化物イオン伝導性担体を用いた際の反応促進が報告されてきたが、担体材料中のどのような物性が反応促進において支配的であるのかの検討はなされておらず、高活性粒子の開発に向けた材料設計にはその理解が重要である。本論文では、担体材料が有する酸化物イオン伝導度や電子伝導度などの輸送特性や、酸素欠陥の関与する表面反応活性に注目し、これらが反応促進に与える影響について、実験的検討および酸素輸送モデルの作成と解析を行うことで明らかにすることを目指した。反応促進に強く影響を与える因子の抽出は、さらなる反応促進に向けた有効な指針になると考えている。加えて酸化還元反応の繰り返しに担体材料が与える影響および反応の種類が与える影響について検討を行うことで、合成した複合粒子が持つ活性の安定性についても議論した。

本論文の構成を **Figure 1-8** に示す。

2 章では、材料合成方法、使用試薬、分析手法および測定装置などの実験方法について記した。

3 章では酸化鉄の還元反応における酸化物イオン伝導性担体効果の検討を行った。単純な反応系である水素による還元反応およびケミカルループ法において実際に用いられる反応であるメタンによる還元反応を選択し、異なる物性を有する担体材料を用いた際の反応解析を行うことで、反応促進に有効な担体材料中物性の検討を行った。加えて、薄膜試料を作成し、界面付近での反応観察を行った。

4 章では前章にて行った実験的検討における反応促進効果について、担体材料の有する輸送特性や表面反応活性に注目し整理した。加えて、微小領域における酸素輸送に関して、酸素ポテンシャル分布に基づいたモデル計算を行うことで解析を行った。これら実験的および計算による解析により、反応促進に対して支配的である担体中の物性因子の抽出を行った。

5 章では、これまでに報告例のない金属酸化物の酸化反応における酸化物イオン伝導担体の効果について、水素生成反応である水蒸気による酸化反応および  $\text{CO}_2$  による酸化反応に着目し検討を行った結果について記す。

6 章では合成した試料の酸化還元サイクルにおける安定性に関して、反応速度の変化及び構造変化の観点から検討を行った結果について記す。異なる温度域や担体種、反応種における安定性や構造変化について議論した。

7 章では本論文の総括と今後の展望について記す。

**Table 1-1.** Chemical looping systems

| Main features   |  |
|---|--|
| Chemical looping combustion (CLC)                           | Combustion of gaseous fuels with oxygen carrier                |
| Chemical looping oxygen uncoupling (CLOU)                   | Use of released oxygen from oxygen carrier                     |
| Steam reforming – Chemical looping combustion (SR-CLC)      | Thermal energy is supplied to steam reformer from CLC          |
| Three reactor chemical looping steam reforming (3RCLSR)     | Hydrogen is produced by oxidation of oxygen carrier with steam |
| Coal (Biomass) direct chemical looping (CDCL (BDCL))        | Coal or biomass is fed to the reducer reactor                  |
| Integrated gasification chemical looping combustion (IGCLC) | Gasification is performed inside the fuel-reactor              |

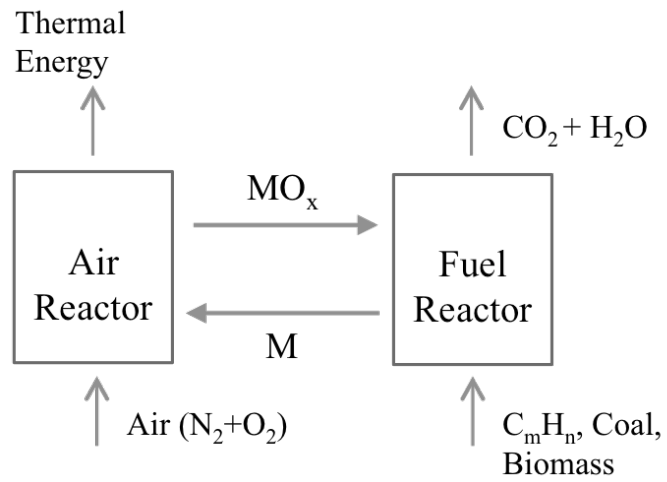
**Table 1-2.** Gibbs free energy for hydrogen production reaction<sup>[11]</sup>

| Reactions   | $\Delta G$ at 600°C(kJ/mol) |
|---|-----------------------------|
| $\text{Ni} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{NiO} + \text{H}_2(\text{g})$                  | 40                          |
| $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CuO} + \text{H}_2(\text{g})$                  | 123                         |
| $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2(\text{g})$        | 95                          |
| $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2(\text{g})$     | -8                          |
| $3/4\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2(\text{g})$ | -8                          |
| $\text{Mn} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{MnO} + \text{H}_2(\text{g})$                  | -121                        |
| $3\text{MnO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2(\text{g})$     | 78                          |

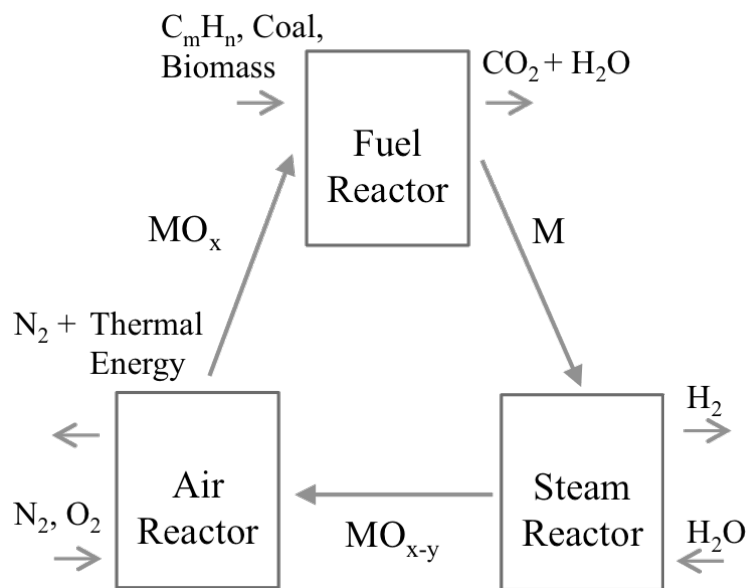
Table 1-3 Integral expressions for different solid state kinetic models<sup>[97, 98]</sup>

| Model                       | $g(X)=kt$           |
|-----------------------------|---------------------|
| Nucleation Model            |                     |
| Power law (P2)              | $X^{1/2}$           |
| Power law (P3)              | $X^{1/3}$           |
| Power law (P4)              | $X^{1/4}$           |
| Avrami-Erofeev (A2)         | $[-\ln(1-X)]^{1/2}$ |
| Avrami-Erofeev (A3)         | $[-\ln(1-X)]^{1/3}$ |
| Avrami-Erofeev (A4)         | $[-\ln(1-X)]^{1/4}$ |
| Avrami-Erofeev (AN)         | $[-\ln(1-X)]^{1/N}$ |
| Decreasing geometry model   |                     |
| Contracting area            | $[1-(1-X)^{1/2}]$   |
| Contracting volume          | $[1-(1-X)^{1/3}]$   |
| Diffusion mechanisms models |                     |
| 1-D diffusion               | $X^2$               |
| Reaction order model        |                     |
| Zero order                  | $X$                 |
| First order                 | $-\ln(1-X)$         |
| Second order                | $(1-X)^{-1-1}$      |
| Third order                 | $1/2[(1-X)^{-2}-1]$ |

(a)

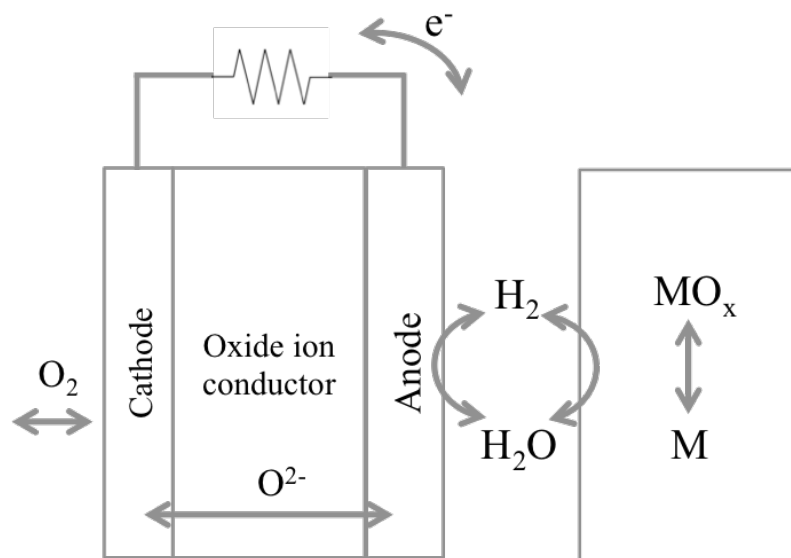


(b)

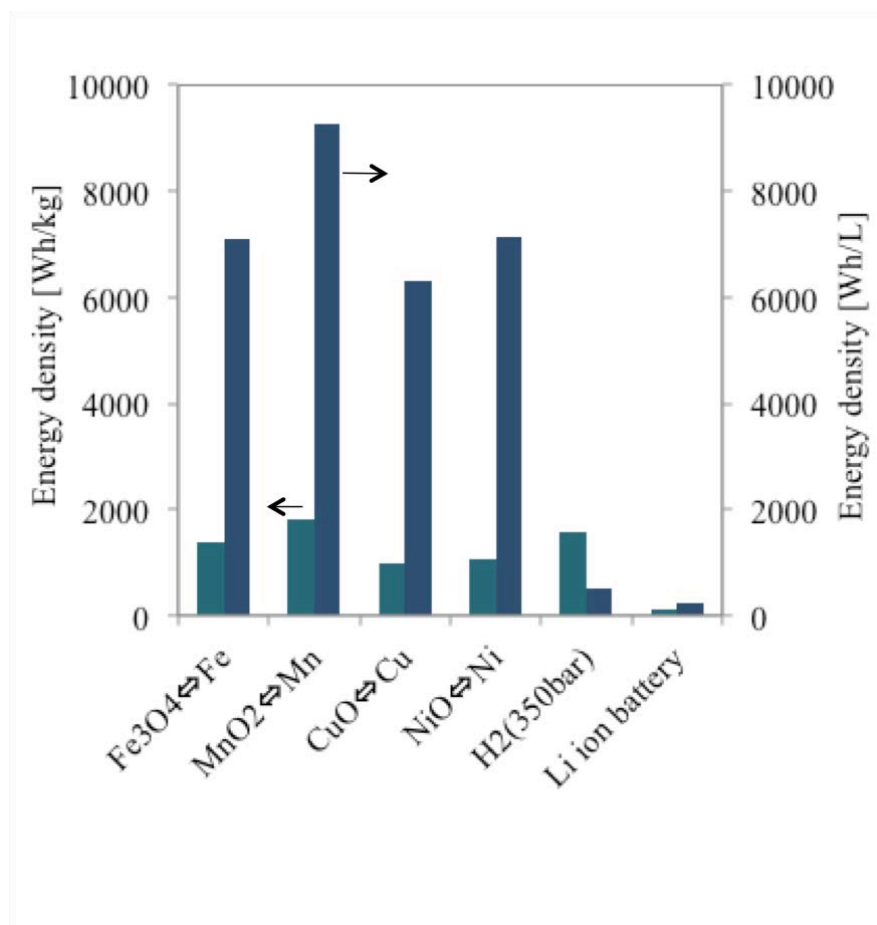


**Figure 1-1.** Schematic representation of chemical looping systems.

(a) two reactors system and (b) three reactors system.

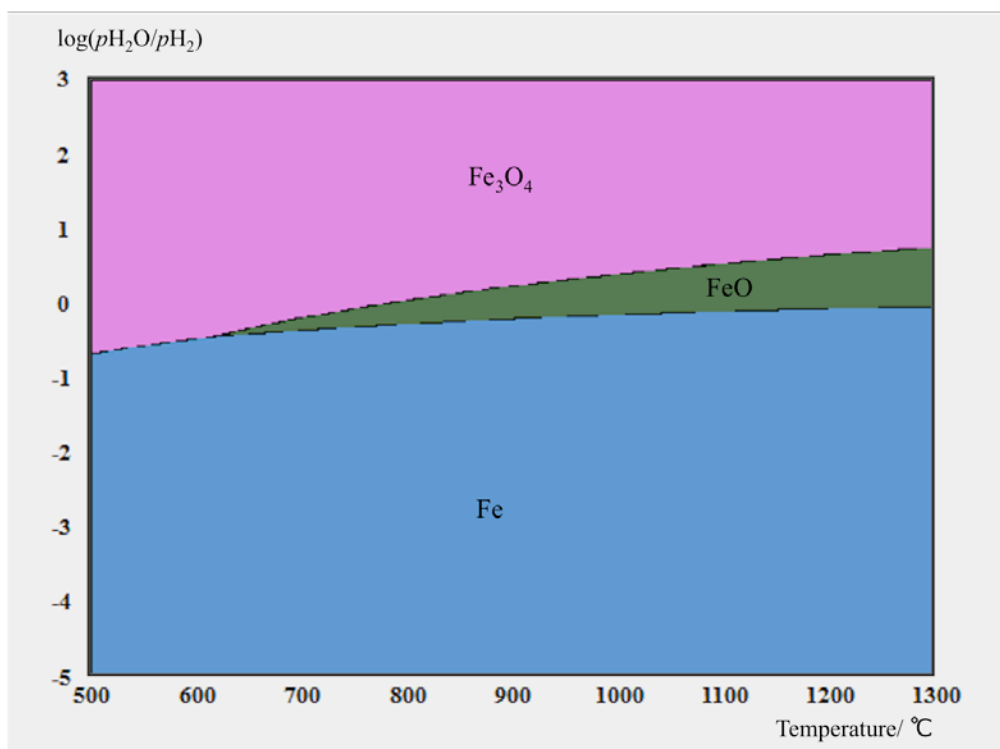


**Figure 1-2.** Schematic representation of an electric storage system (SOFC combined with metal oxide redox reactions).

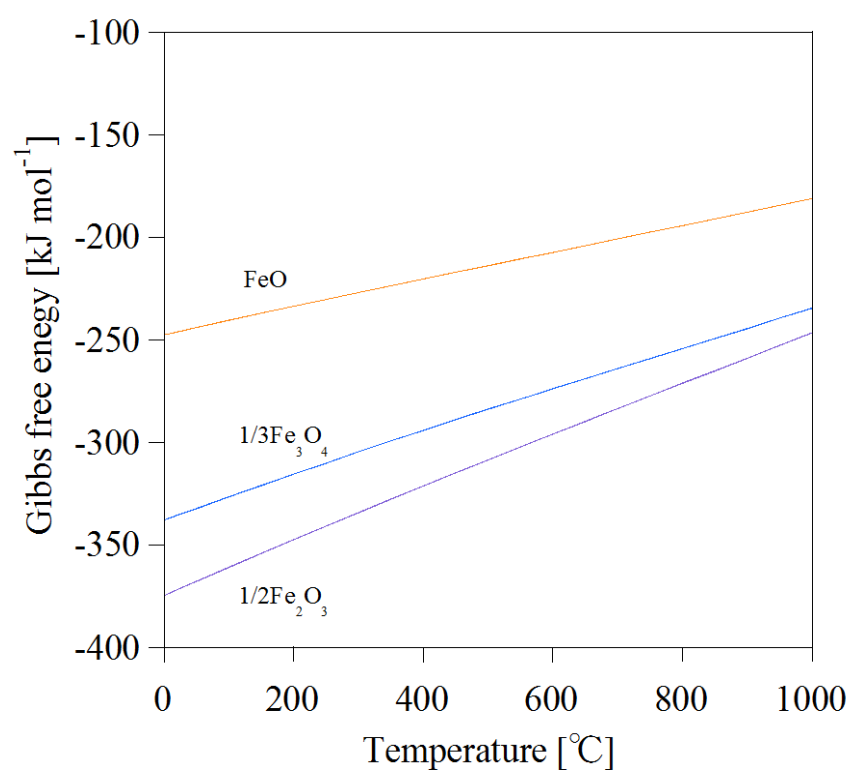


**Figure 1-3.** Energy density of various metal oxides.



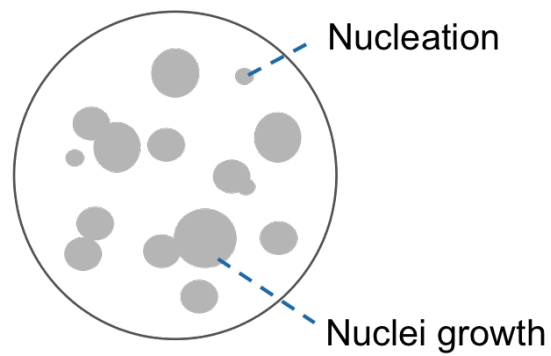


**Figure 1-4.** Iron oxide phase diagram.

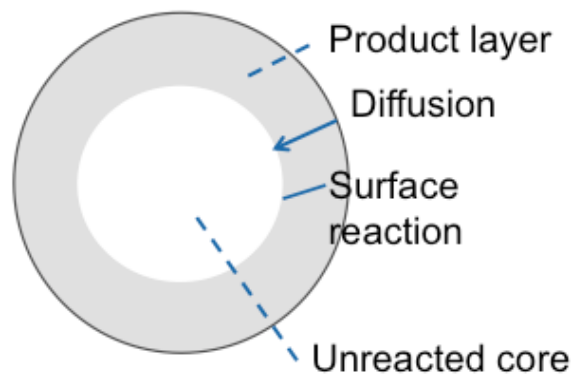


**Figure 1-5.** Ellingham diagram of iron oxide.

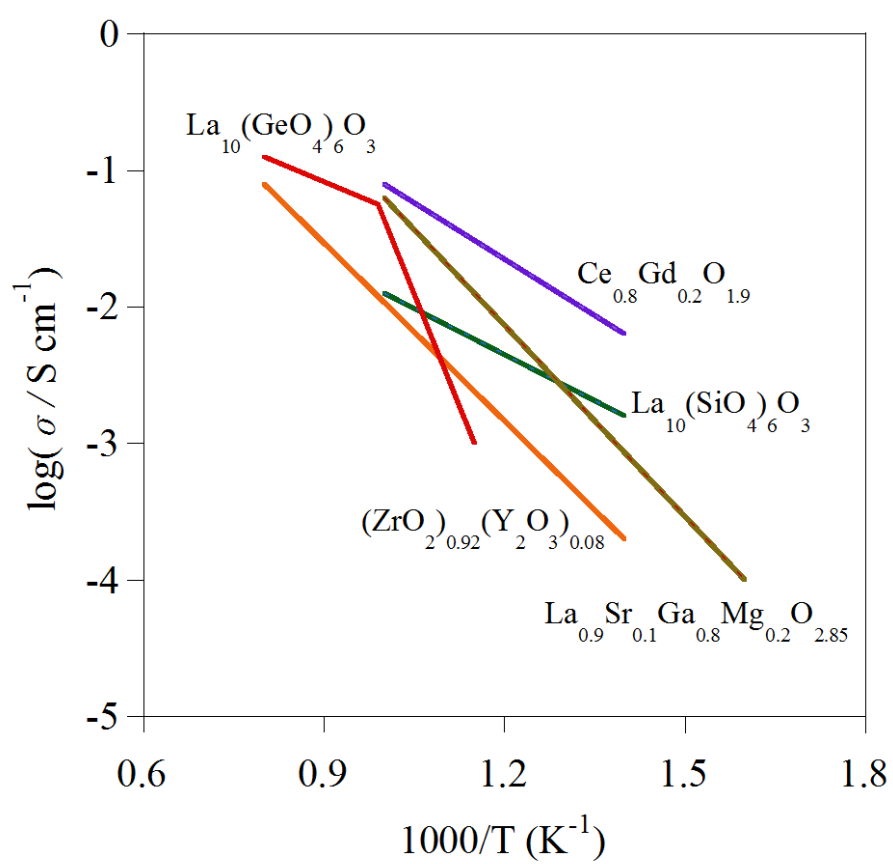
### Random nucleation model (RNM)



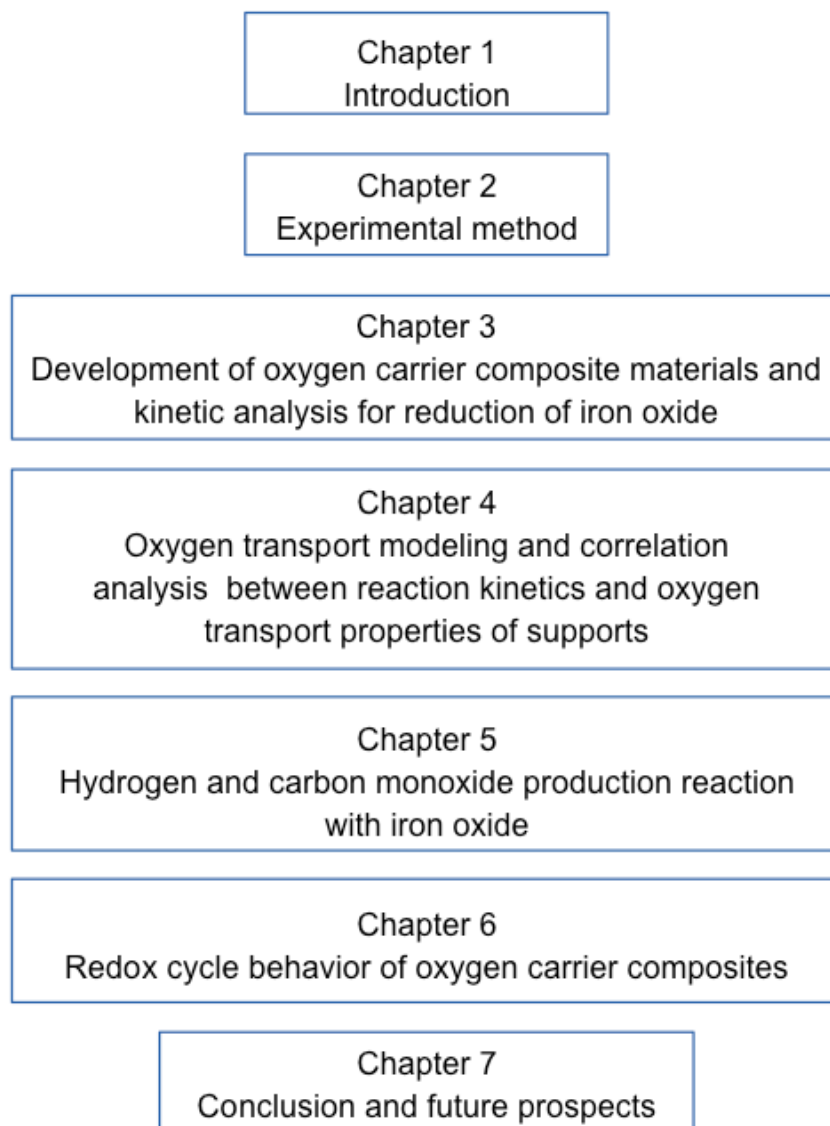
### Shrinking core model (SCM)



**Figure 1-6.** Scheme of different reaction models in the particle.



**Figure 1-7.** Oxide ionic conductivity of various fluorite oxides<sup>[108-111]</sup>.



**Figure 1-8.** Structure of this thesis.

## 2 実験方法

本章では、実験に用いた試薬、試料作製法、分析手法および反応装置について記述する。

### 2.1 試薬

本研究で合成、反応および分析に用いた試薬およびガスを以下に記述する。

|   |         |          |
|---|---------|----------|
| 酸化アルミニウム $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 関東化学製   | 純度 99.0% |
| 水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$       | 和光純薬工業製 | 純度 99.9% |
| 酸化ジルコニウム $\text{ZrO}_2$                 | 和光純薬工業製 | 純度 99.0% |
| 酸化セリウム $\text{CeO}_2$                   | 和光純薬工業製 | 純度 99.5% |
| 酸化チタン $\text{TiO}_2$ (Anatase)          | 和光純薬工業製 | 純度 99.9% |
| 酸化鉄 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$      | 和光純薬工業製 | 純度 99.9% |

|  |               |
|--|---------------|
| イットリア安定化ジルコニア ( $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ : YSZ)          | 東ソー製          |
| ガドリニアドーパセリア ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ : GDC)           | 第一稀元素工業製      |
| ストロンチウムドープラントコバルタイト ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ : LSC) | AGC セイメイケミカル製 |

|                                       |       |
|---------------------------------------|-------|
| エタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 関東化学製 |
| エチルセルロース                              | 関東化学製 |

グラファイト (トーカブラック #3845) 東海カーボン製

|   |                |
|---|----------------|
| 二酸化炭素 $\text{CO}_2$ (純度>99.995%)  | ジャパンファインプロダクツ製 |
| 標準混合ガス ( $\text{H}_2$ 1%; Ar 99%)   | エアリキード製        |
| 標準混合ガス ( $\text{CH}_4$ 10.4%; Ar balance)   | ジャパンファインプロダクツ製 |
| 標準混合ガス ( $\text{CO}$ 4.01%; $\text{CO}_2$ 4.01%; $\text{CH}_4$ 4.01%, He balance) | 住友精化製          |

## 2.2 試料作製方法

### 2.2.1 担体材料の合成 ( $\text{CaTiO}_3$ , $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ )

1.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を空気雰囲気下  $1000^\circ\text{C}$ 、5 h の条件で脱水処理をすることで  $\text{CaO}$  を得た。
2. 組成式が  $\text{CaTiO}_3$  および  $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.6}$  となるよう  $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を秤量し、スクリー管瓶中にジルコニアボール、エタノールと共に封入し、ボールミリングにより 20 h 粉碎混合した。以降、 $\text{CaTiO}_3$  および  $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.6}$  はそれぞれ CTO および CTFO と表記した。
3. 混合試料スラリーを攪拌子を用いてビーカー中で十分に攪拌させるとともに加熱を行うことで溶媒を除去した。
4. 得られた乾燥試料を  $1050^\circ\text{C}$ 、10 h の条件で焼成した。
5. メノウ乳鉢を用いて粉碎した。

### 2.2.2 酸化鉄-担体複合体の合成

1. 酸素キャリア (酸化鉄) 重量が 30wt% となるよう  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および担体材料 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、YSZ、 $\text{CeO}_2$ 、GDC、CTO、CTFO、LSC) を秤量し、スクリー管瓶中にジルコニアボール、エタノール、造孔材としてカーボン、エチルセルロースと共に封入し、ボールミリングにより 20 h 粉碎混合した。
2. 混合試料スラリーを攪拌子を用いてビーカー中で十分に攪拌させるとともに加熱を行うことで溶媒を除去した。
3. 得られた乾燥試料をメノウ乳鉢で粉碎した。
4. 錠剤成型機を用いてプレス圧  $3 \text{ ton cm}^{-2}$  で直径 10 mm  $\phi$  または 20 mm  $\phi$  のペレットを作成した。
5. ペレット状試料を  $950^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ 、3 h の条件で焼成した。
6. 得られたペレット状試料の厚み、直径、重量から相対密度 (多孔度) の算出を行った。
7. ペレット状試料を分級し、熱重量分析測定および固定床反応装置に用いる試料とした。

### 2.2.3 薄膜状酸化鉄-担体複合体の合成

1. 約 1 g の GDC を錠剤成型機を用いてプレス圧  $3 \text{ ton cm}^{-2}$  で直径 20 mm  $\phi$  のペレットを作製した。

2. 電気炉で 1500°C、5 h の条件で焼成することで緻密なペレット状試料を得た。
3. 片面を粗さの異なる紙やすり(#600, #1200, #2000, #4000)を用いて研磨した。
4. 研磨面に真空蒸着器 (JEE-420, 日本電子製) を用いて数百  $\mu\text{m}$  程度の Fe を蒸着させた。その際、TEM グリッド(EM ファイングリッド(銅)F-400, 日本電子製)をマスク材として用いることで GDC 上に数十  $\mu\text{m}$  程度のパターンを作成した。蒸着源としては Fe 線 (0.3 mm  $\phi$ , ニラコ製) を用いた。作製された薄膜状 Fe/GDC 試料を酸化反応における微小領域での反応観察試料として用いた。
5. Fe/GDC 薄膜試料を示差熱重量測定装置 (TG) 内で Air 雰囲気中で酸化させた試料 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$ ) を還元反応における反応観察試料として用いた。

## 2.3 分析方法

### 2.3.1 示差熱重量測定(TG-DTA)

熱重量測定 (Thermogravimetric measurement; TG) は雰囲気温度の制御下において試料の重量変化を測定する手法である。示差熱分析 (Differential thermal analysis; DTA) は測定試料と参照試料間の温度差を測定して試料の発熱や吸熱を検知する手法である。TG および DTA 曲線の温度依存性や時間依存性を観測することで、重量変化を伴う反応の解析、融解や結晶化などの相転移、熱分解、各種吸発熱反応の解析が可能である。

本研究では、酸化鉄の酸化還元反応に伴う酸素の脱挿入による重量変化を TG-DTA を用いて観測することで、反応速度評価を行った。使用した装置詳細を以下に示す。

#### 装置詳細と測定条件

|        |   |
|--------|---|
| 型式:    | Thermo plus EVO II TG8120 (リガク製)<br>TGA-50 (島津製作所製) |
| 測定温度:  | 常温～1000°C   |
| 昇温速度:  | 3～30 K min <sup>-1</sup>                            |
| 雰囲気流量: | 300 ml min <sup>-1</sup>                            |

### 2.3.2 粉末 X 線回折(XRD)



粉末 X 線回折(X-Ray Diffraction; XRD)は X 線を試料に照射した際に生じる回折 X 線を検出することで試料の結晶構造に関する情報を得る手法である。回折角の位置および強度は結晶構造により決定されるため、結晶構造の特定や格子定数の算出、結晶子サイズの評価などが可能である。

本研究では合成した酸化鉄担体複合体の反応前後の結晶相の同定に用いた。測定用試料はメノウ乳鉢を用いて十分に粉砕した後に行った。結晶構造の同定は JCPDS PDF カードと比較することで行った。測定装置は東京大学物性研究所 X 線測定室所有の粉末 X 線回折装置を使用した。装置詳細を以下に示す。

#### 装置詳細と測定条件

|                     |                             |
|---------------------|-----------------------------|
| 型式:                 | Smartlab (リガク製)             |
| 線源:                 | CuK $\alpha$ (波長:1.54056 Å) |
| 管電圧:                | 40 kV                       |
| 管電流:                | 20 mA                       |
| 測定範囲 (2 $\theta$ ): | 10~80 degree                |
| サンプリング幅:            | 0.02 degree                 |
| スキャン速度:             | 7 degree min <sup>-1</sup>  |

#### 参照した pdf カード番号と結晶系および空間群

|   |                   |
|---|-------------------|
| $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Trigonal, R-3c(167))                  | JCPDS 01-084-0310 |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Cubic, Fd-3m(227))                              | JCPDS 01-088-0315 |
| FeO (Cubic, Fm-3m(225))   | JCPDS 01-079-1968 |
| Fe (Cubic, Im-3m(229))  | JCPDS 01-071-4650 |
| $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Trigonal, R-3c(167))                  | JCPDS 01-089-7717 |
| ZrO <sub>2</sub> (Monoclinic, P21/a(14))  | JCPDS 00-037-1484 |
| Zr <sub>0.9</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>1.91</sub> (Tetragonal, P42/nmc(137)) | JCPDS 01-070-4433 |
| CeO <sub>2</sub> (Cubic, Fm-3m(225))  | JCPDS 01-089-8436 |
| Gd <sub>20</sub> Ce <sub>0.8</sub> O <sub>1.9</sub> (Cubic Fm-3m(225))          | JCPDS 01-075-0162 |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Cubic, Ia-3(206))                                | JCPDS 01-083-0927 |
| Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Cubic, Ia-3(206))                               | JCPDS 01-076-8040 |

|   |                   |
|---|-------------------|
| CeFeO <sub>3</sub> (Orthorhombic, Pbnm(62))                             | JCPDS 01-022-0166 |
| CaTiO <sub>3</sub> (Orthorhombic, Pbnm(62))                             | JCPDS 01-072-6413 |
| Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Orthorhombic, Pnma(62)) | JCPDS 01-076-8616 |
| CaFeO <sub>3</sub> (Monoclinic, P21/n(14))                              | JCPDS 01-070-6804 |
| CaO (Cubic, Fm-3m(225))   | JCPDS 01-070-5490 |
| FeTiO <sub>3</sub> (Orthorhombic, Cmcm(63))                             | JCPDS 01-078-6438 |

### 2.3.3 走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型 X 線分析(SEM-EDX)

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM)は、試料表面上に電子線を照射させ、発生する二次電子や反射電子を検出することで試料表面の形態や組成に関する情報を得る手法である。

エネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive X-ray spectroscopy; EDX)は試料に電子線を照射した際に発生する特性 X 線を検出することで、試料の構成元素に関する情報を得る手法である。試料から発生する特性 X 線のスペクトルは元素に特有であるため、検出した X 線のスペクトルにおけるピーク位置や強度を解析することで構成元素の定性や定量を行うことが可能となる。また、元素マッピングを行うことで、試料における元素分布に関する知見を得ることもできる。

本研究では合成した粉末状の酸化鉄担体複合体の構造観察および薄膜状の酸化鉄担体複合体の構造観察に用いた。SEM 観察試料は以下の手順で作成した。

1. 試料断面が上面を向くようにカーボン製両面テープを用いてサンプルホルダー上に固定した。
2. 試料表面に導電性を持たせるためにイオンコーター (SANYU ELECTRON, SC-701) を用いて Au コーティングを行った。

測定装置は東京大学物性研究所電子顕微鏡室所有の走査型電子顕微鏡を用いた。装置詳細を以下に示す。

・装置詳細と測定条件

型式(SEM): JSM-5600 (日本電子社製)

型式(EDX): Link ISIS (Oxford Instruments 製)

加速電圧: 15 kV

#### 2.3.4 透過型電子顕微鏡(TEM)

透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; TEM)は、試料に電子線を照射し透過した電子を検出することで、試料の結晶構造や粒子構造に関する情報を得ることが可能となる手法である。透過した電子を検出する手法であるため、試料は十分に薄くなくてはならない。

本研究では熱処理を施し部分的に結晶化が進行したガラスセラミックス内部の結晶微粒子の観察に TEM を使用した。TEM 観察試料は以下の手順で作成した。

1. 適量の試料およびエタノールを試験管に入れ、超音波洗浄機を用いて試料をエタノール中に分散させた。
2. 分散させた試料をマイクロピペットを用いて TEM 用マイクログリッド(Cu 製)上に滴下した。
3. 空気中で自然乾燥させた。

測定装置は東京大学物性研究所電子顕微鏡室所有の透過型電子顕微鏡を使用した。

#### ・装置詳細と測定条件

型式: JEOL-2100 (日本電子社製)

加速電圧: 200 kV

#### 2.3.5 比表面積測定

合成した試料の比表面積の測定は窒素ガスによるガス吸着法により行った。試料を液体窒素で冷却した状態では、窒素の導入に伴い、初期には表面上に単分子層として吸着し、その後、多層での吸着が進行する。吸着平衡圧、吸着量、単分子層吸着量に以下の関係式(BET の式)が成り立つとすると、吸着量に対する相対圧をプロットすることで比表面積の算出を行うことができる。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left( \frac{C - 1}{V_m C} \right) \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (2.1)$$

(V: volume of the amount of adsorbate,  $V_m$ : volume of adsorbate to form a monolayer, C: equilibrium constant, P: pressure,  $P_0$ : saturated vapor pressure)

測定は測定セル内にサンプルを入れ、前処理として 300°C、1 h の真空雰囲気下で保持した後に行った。装置詳細を以下に示す。

#### ・装置詳細

型式: NOVA2200e (Quantachrome Instruments 製)  
 吸着ガス:  $N_2$   
 試料重量: 約 1~3 g  
 相対圧範囲: 0.05~0.3

## 2.4 測定装置

### 2.4.1 反応速度分析

酸化鉄の酸化還元反応速度の測定には TG を用いた。酸化鉄の酸化還元反応においては酸化鉄中の格子酸素が脱挿入することで重量変化が進行する。その重量変化を熱重量分析計を用いて観測を行うことで反応速度の評価を行った。測定に用いた装置の模式図を **Figure 2-1(a)**に示す。

#### 酸化還元反応速度の測定

測定は 10 mg の試料をアルミナパンに入れ、TG 内の温度が所望の温度となったのちに反応ガス種を流すことで観測を行った。メタンや水素などの反応性ガス濃度の調整は Ar ガスを混合させることで行い、測定は  $300 \text{ ml min}^{-1}$  の流量で行った。水蒸気の供給は流量を制御した Ar ガスを超純水の入った三角フラスコの中でバブリングさせることによって行った。水の飽和蒸気圧の温度依存性は以下の Antoine 式に従う。

$$\log(p/\text{mmHg}) = A - \frac{B}{C + (T/^{\circ}\text{C})} \quad (2.2)$$

(A, B and C: Antoine constant)

バブリング温度の制御にはウォーターバスを使用した。所望の水蒸気濃度となるよう、温度および流量を制御した。

酸化反応については水素による酸化鉄の鉄への還元反応が完全に進行した試料を用いて行った。具体的には 800°C, 2% $\text{H}_2$  の条件で還元反応を進行させ、重量変化から完全に鉄への還元反応が進行したことを確認した後、反応管内の  $\text{H}_2$  を Ar ガスにより排気した後に、酸化性ガスに切り替えることにより行った。

### 繰り返し反応

酸化還元反応の繰り返しは水素による還元反応と水蒸気または酸素による酸化反応を繰り返すことで行った。水素による還元を 40 min 行い、反応管内に残った水素を除去するために 3 min の間 Ar を供給した。その後酸化反応のためにガスを水蒸気もしくは酸素に切り替えて 15 min 酸化反応を進行させた。還元反応後と同様に Ar による 3 min のパージを行い、再び還元反応に切り替えるという操作を 5 サイクル繰り返した。5 サイクル後の試料について、SEM による構造分析および XRD による結晶構造解析を行った。

### 2.4.2 反応生成物分析

反応生成物分析に用いた装置の模式図を **Figure 2-1(b)** に示した。反応生成物の分析は熱伝導度型検出器付ガスクロマトグラフィー (GC-TCD) を用いて行った。装置詳細を以下に示す。

#### ・装置詳細と測定条件

型式: Varian 490 GC (GL サイエンス社製)

#### Channel 1

Carrier gas

Ar

|                    |                       |
|--------------------|-----------------------|
| Column             | モレキュラーシーブ (MS5A) 10 m |
| Column Pressure    | 170 kPa               |
| Column Temperature | 100°C                 |

#### Channel 2

|                    |                  |
|--------------------|------------------|
| Carrier gas        | He               |
| Column             | ポラパック (PPQ) 10 m |
| Column Pressure    | 190 kPa          |
| Column Temperature | 80°C             |

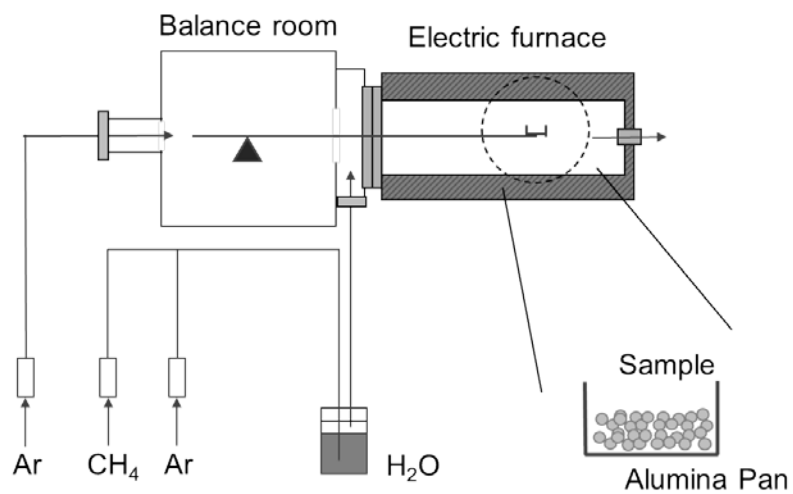
測定は試料 0.5 g を石英製反応管の中央に固定し、温度が所定の温度に到達した後に反応性ガスを供給することで行った。反応温度は反応管内部に入れた熱電対により計測している。

反応生成物分析における時間  $t=0$  はガスを反応性ガスに切り替えた時点としている。水蒸気の供給は反応速度解析と同様にバブリングにより行った。反応生成物分析における生成物濃度は排気ガス中の濃度をプロットした。

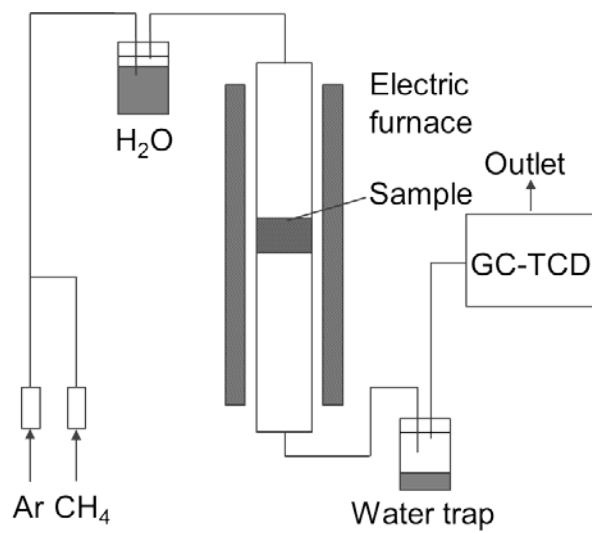
#### 2.4.3 薄膜試料を用いた反応観察

薄膜試料を用いた反応観察は真空蒸着により担体 (GDC) 上に Fe を蒸着させた試料を用いて行った。酸化および還元反応の進行は TG 内で行った。薄膜試料は Fe の量が微量であるために TG での重量変化を観測することができない。そこで、通常の粉末試料をサンプルホルダーに入れ、薄膜試料を TG のアルミナ管内に直接入れることで、反応の進行を粉末試料で観測するとともに薄膜試料の酸化もしくは還元処理を行った。

(a)



(b)



**Figure 2-1.** Schematic diagrams of (a) TG measurement and (b) fixed bed reactor measurements.

### 3 酸化鉄の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

#### 3.1 概要

酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )の還元反応に各種担体材料が与える影響について、 $550^\circ\text{C}$ から  $800^\circ\text{C}$ の温度域で還元反応実験を行うことで検討した。ケミカルループ法における還元塔での実際の反応としてはメタンなどの炭化水素による還元反応や石炭などの固体燃料による還元反応が挙げられる<sup>[55-64]</sup>。一方、これら燃料による還元反応、つまり酸化鉄表面からの酸素原子の引き抜きは、多くの素反応からなる複雑な系である。本章では担体材料中のどのような物性が還元反応へ影響を及ぼすのかについて考察することを目的として、まず、単純な系であり比較的迅速に反応が進行する水素による還元反応において詳細な解析を行い、加えて、メタンを用いた還元反応実験を行うことで反応器において実際に進行する反応での反応速度評価を行った。

3.2 節では、合成した酸化鉄担体複合体に関してキャラクタリゼーションを行い結晶構造や微構造に関する情報をもとにこれらが反応に与える影響に関して議論した結果について記述する。

3.3 節では各種担体材料(蛍石型としての  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , YSZ (Y-doped  $\text{ZrO}_2$ ), GDC (Gd-doped  $\text{CeO}_2$ ), ペロブスカイト型としての CTO ( $\text{CaTiO}_3$ ), CTFO (Fe-doped CTO), LSC ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ), 参照担体としての  $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた際の、酸化物イオン伝導度や電子伝導度などの輸送物性が異なる材料が反応速度に与える影響の評価を実験的に行った結果を記す。用いた担体材料の持つ酸化物イオン伝導度と電子伝導度は材料によって大きく異なる。このため、これら担体材料を用いた際の反応速度への影響を比較することで、担体中輸送特性が反応に与える影響を検討することができると考えられる。各材料を用いた際の温度依存性、濃度依存性、担体種依存性を検討することで、反応促進機構に関する知見の獲得を目指した。加えて、酸化還元反応を表現するいくつかのモデルを用いて反応初期や後期における活性の評価を行い、酸化鉄の状態と反応促進効果の関係についても議論を行った。また、粉末試料を用いた反応速度解析のみでなく、薄膜状試料における反応進行の観察を行った。粉末状試料は実際に使用される粒子構造である一方で、粒子構造が一



定ではなく且つ微細であるために反応促進領域の直接観察は難しい。薄膜状の酸化鉄担体複合体試料を作成し、薄膜内の微小領域での反応進行の観察を行った結果についても記した。

3.4 節ではケミカルループ法において典型的な反応である  $\text{CH}_4$  による酸化鉄の還元反応について各種担体材料を用いた際の還元反応速度および反応生成物分析を行った結果を記す。

## 3.2 キャラクタリゼーション

酸化鉄担体複合体の還元反応に関する予備的検討として、合成した試料のキャラクタリゼーションを行った。金属酸化物の酸化還元反応速度には試料の微構造が大きく影響を及ぼす。特に粒子径や表面積は反応速度と強い相関を有することから、反応速度に与えている因子の特定を行うためには微構造観察が不可欠である。キャラクタリゼーションは XRD、SEM、TEM、比表面積測定装置を用いて行った。

**Figure 3-1** に合成した酸化鉄担体複合試料の XRD パターンを示す。合成した  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTFO}$  からは原料に使用した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および各担体材料に起因する XRD パターンを主なピークとして観測した。

**Figure 3-2** に担体材料に用いた  $\text{ZrO}_2$ , YSZ,  $\text{CeO}_2$  および GDC の TEM 像を示す。1 次粒径は数十 nm から 200 nm 程度であった。**Figure 3-3** には  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{support}$  試料断面の二次電子像を、**Figure 3-4** には反射電子像を示す。粒径数百 nm 程度でガス拡散のための適度な細孔を有する概ね同様の構造を観測した。一方、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  においては数  $\mu\text{m}$  程度の比較的大きな粒子が観測された。Al は Fe と比較して軽い元素であり、反射電子像でのコントラストにおいては  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子が暗色で観察される。このため、数  $\mu\text{m}$  程度の粒子は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であると考えられる。**Table 3-1** に BET 法により算出した比表面積および焼成後の重量と体積から算出した多孔度を示す。多孔度の算出は焼成後のペレット状試料の重量および体積から算出した。各試料の比表面積は  $1.0\text{--}4.3\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  であり、多孔度は 32-55% であった。CTO および CTFO を用いた際には比較的大きな値が観測された。これは焼成温度を  $950^\circ\text{C}$  としたためであると考えられる。反応速度の大きさには粒子径や表面積が大きく影響するため注意が必要であるが、CTFO と比較して CTO が大きな比表面積を有することから、CTFO を用いた際の輸送特性による効果に関しては CTO との比較により検討することが可能であると

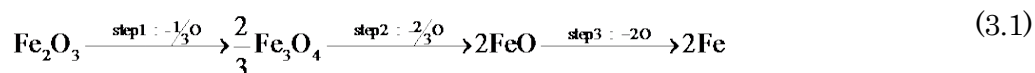
考えられる。また、比表面積は一般的な金属担持触媒と比較して小さいが、ケミカルルーブ法において多くの検討がなされているイルメナイト ( $\text{FeTiO}_3$ ) では  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  程度の比表面積が報告されており<sup>[22, 28]</sup>、既往の報告と比較して微細構造が大きく異ならない試料を合成できたと考えられる。

### 3.3 水素による酸化鉄の還元反応

#### 3.3.1 水素による還元反応の担体種依存性

合成した酸化鉄担体複合体の水素による還元反応速度に関して、熱重量分析装置を用いて測定した。**Figure 3-5** は  $600^\circ\text{C}$  の一定温度で行った還元反応測定の結果を示す。(a)に蛍石型構造を有する  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、YSZ、GDC を担体材料として用いたときの結果を、(b)にペロブスカイト型構造を有する CTO、CTFO、LSC を担体材料として用いたときの結果を示した。一般的な担体材料である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は両グラフに示した。**Figure 3-6** には反応初期について時間軸を拡大した結果を示している。**Figure 3-5** からわかるように、異なる担体材料を用いることにより異なる酸化鉄の還元挙動が観測された。具体的には還元曲線の曲線形状が材料によって異なる挙動を示し、また、反応の進行の途中で還元曲線の傾きが変化する結果が観測されている。以後、まずは反応途中における還元曲線の傾きの変化について考察を行い、その後に担体材料による反応速度の違いについて議論する。

**Figure 3-7** には  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  の還元曲線を示している。酸化鉄の還元反応は、水素ガスを反応器内に導入して水素による酸化鉄表面の酸素原子の引き抜きが進行することで生じる。酸化鉄の常圧雰囲気下での安定相は、1章で述べたように、酸素分圧に応じて  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}$  の4つがあげられる。このため、酸化鉄  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の還元反応は以下の3つの反応段階を含むと考えられる。



**Figure 3-7** に示すように、酸化鉄の還元反応に伴う重量変化は、途中、反応速度の変化を

伴いながら観測された。**Figure 3-7** には、TG 内に入れたサンプル量から算出した、各酸化鉄および金属鉄結晶相、つまり  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}$  への還元反応が逐次的に進行すると仮定した際の理論的な重量変化の値を破線で示した。還元曲線の傾きの変化が破線で示した重量付近で生じていることがわかる。このことは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  の還元反応が **Eq. (3.1)** に示した逐次的な段階で進行、または、各反応段階の反応速度が大きく異なることを示唆している。以上の考察について、結晶構造を直接観察することで検討した。各結晶相への理論的な重量変化値における試料の結晶構造を観察するため、図中に破線で示した領域に達した試料を急冷させ反応の進行を停止させた試料について、XRD 測定を行った。結果を **Figure 3-8** に示す。**Figure 3-8** に破線で示した領域における酸化鉄の主要なピークとしてそれぞれ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}$  が観測されたことから、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  の還元反応は概ね **Eq. (3.1)** の各反応ステップに伴って進行したと考えられる。

一方、GDC 以外の試料を用いた際の還元曲線の傾きの変化については、LSC を用いた場合を除いて、反応ステップ 1 を仮定した際の理論重量値付近での還元曲線の傾きの変化を、担体材料種によってその程度は異なるが観測した。これら結果は、反応ステップ 1 の進行とステップ 2 の進行が、逐次的に進行、または、ステップ 2 の反応速度がステップ 1 の反応段階と比較して遅いことを示唆している。一方、反応ステップ 2 の完結を仮定した際の理論重量値付近では、 $\text{CeO}_2$  および GDC を用いた場合のみ顕著な還元曲線の傾きの変化を観測したことから、各反応段階は逐次的ではなく同時に進行している可能性が考えられる。一方で、 $\text{CeO}_2$  および GDC を用いた際についても、反応速度の低下ではなく遷移域における反応速度の上昇が観測されたことから、 $\text{CeO}_2$  および GDC によるステップ 3 で示す反応の何らかの反応促進が生じたと考えられる。

反応速度については、用いた担体種により異なる結果を得た。Y がドーピングされた  $\text{ZrO}_2$  である YSZ、Gd を  $\text{CeO}_2$  にドーピングした GDC、Fe を CTO にドーピングした CTFO を用いた際に大きな反応速度を、特に、反応初期において観測した。1 章で述べたように、YSZ、GDC、CTFO の酸化物イオン伝導体は、ドーピングにより結晶構造中に酸素欠陥（酸素空孔）が生成し、その酸素欠陥を介した酸化物イオンの輸送が生じることで高いイオン伝導度が発現する。イオン伝導度は、ドーピングによって数桁上昇する。例えば、 $\text{ZrO}_2$  については  $600^\circ\text{C}$  において  $10^{-10} \text{ S/cm}$  程度の酸素輸送性しか持たない材料が、Y のドーピングによって  $10^{-2} \text{ S/cm}$  と約 8 桁の酸化物イオン伝導度の上昇が生じる。このように、反応速度の向上が観測され

た酸化物イオン伝導体は酸素欠陥を有し、高い酸素の輸送特性を持つことから、担体材料中の酸素欠陥を介した酸素輸送が反応を促進した可能性が示唆される。酸化物イオン伝導度と反応促進との関係については、4章において定量的に議論を行う。

反応後期に関しては、 $\text{CeO}_2$  および GDC を用いた際に還元反応が大きく促進される結果となった。一方で、酸化物イオン伝導性担体による反応後期における顕著な反応促進は観測されなかった。この理由としては、反応後期においては Fe が生成することで酸化物イオン輸送が抑制され、担体中酸化物イオン輸送が反応促進に大きく影響を及ぼさない結果となった可能性が考えられる。LSC を用いた試料は大きな反応速度が観測されたが、LSC のみでの水素雰囲気での測定においても大きな重量変化を観測したことから、LSC の分解反応が反応速度に大きく寄与していると考えられる。このため、以降の測定および議論においては LSC 担体は除外した。

**Figure 3-9** には各種担体材料を用いた際の酸化鉄の還元反応について、昇温速度  $5 \text{ K min}^{-1}$ 、 $2\% \text{H}_2$  の条件で常温から  $1000^\circ\text{C}$  の温度域で熱重量測定を行った結果を示す。ここでの担体材料には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および蛍石型担体を用いた。還元反応開始温度は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた際が最も高く、YSZ および GDC を用いた際に最も低くなる結果となった。これは、定温還元測定の結果と同様の傾向であり、担体材料中の酸素空孔を介した反応の進行や三相界面付近が反応開始点となり反応開始温度の低下に寄与した可能性を示していると考えられる。

### 3.3.2 各種モデルを用いた反応解析

反応速度を定量的に評価することで担体材料が反応速度に与える影響を検討することを目的として、反応モデル式を用いた解析を行った。

**Figure 3-10** および **Figure 3-11** には、**Table 1-3** に示した各モデル式を用いて、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  の  $600^\circ\text{C}$ 、 $2\% \text{H}_2$  の条件での還元曲線に対して、フィッティングを行った結果を示す。酸化鉄の還元反応の転化率は以下の式で定義した。

$$X = 1 - \left( \frac{m - m_{\text{Fe}}}{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - m_{\text{Fe}}} \right) \quad (3.2)$$

( $X$ : conversion,  $m$ : sample weight,  $m_{\text{Fe}}$ : theoretical weight of Fe/support,  $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ : theoretical weight of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /support)

**Table 3-2** には、フィッティングを行った各曲線がどの程度実験値と近い一致を示したかの指標となる、決定係数  $R^2$  の値を示す。決定係数  $R^2$  はここでは **Eq(3.3)** で定義し、モデル式と実験結果が著しく乖離している  $R^2$  が 0.5 以下の場合には「-」で示した。

$$R^2 \equiv 1 - \frac{\sum_i (y_i - f_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.3)$$

( $y$ : experimental value,  $\bar{y}$ : average of experimental value  $f$ : values estimated from the models,)

ステップ 2 とステップ 3 の反応速度が大きく異なると考えられる  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  については、速度定数  $k$  のみでなく、Avrami exponent についてもフィッティングパラメータとした Avrami-Erofe'ev 式および 1 次元拡散モデルが実験結果への良い一致を示した。一方、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  については各反応ステップの反応速度の差が顕著であるため、多段階で進行する  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の Fe への還元反応を一つの式で表現することは難しく、実験値との解離が大きくなる結果となった。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の Fe への還元反応について 1 段階の反応モデル式でフィッティングを行うことで得られる速度定数は、ステップ 2 およびステップ 3 の反応速度がステップ 1 と比較して十分に大きく、Fe への還元反応が直接的に進行すると仮定した際の値である。しかし、GDC を用いた際の、XRD 測定から同定した還元反応進行時の結晶相からは逐次的な反応の進行が確認されている。このため、各反応段階における転化率を以下の式で定義し、それぞれの還元反応領域に対して各モデルを用いたフィッティングを行った。

$$X_{\text{red step}_i} = 1 - \left( \frac{m - m_{\text{afterstep}_i}}{m_{\text{beforestep}_i} - m_{\text{afterstep}_i}} \right) \quad (3.4)$$

$m_{\text{beforestep}_i}$  および  $m_{\text{afterstep}_i}$  は **Eq(3.1)** で示す各反応段階を仮定した際の、各反応段階の前後での理論重量値である。各反応領域に対する各モデルを用いた際の決定係数  $R^2$  を **Table 3-3** に示す。 $k$  および  $m$  をパラメータとした Avrami-Erofe'ev 式がいずれの反応段

階においても比較的良い一致を示していることがわかる。その他には、未反応核モデルにおける表面反応律速を仮定した際のモデルである **Contracting Volume** 式およびゼロ次反応式が比較的良い一致を示した。

**Figure 3-12** には  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  の還元反応における初期反応領域について、**Table 3-4** に示したフィッティングパラメータ  $k$  および  $m$  の値について、感度解析を行った結果を示す。**Table 3-3** で行ったフィッティングの結果から、それぞれ 10%, 30%, 100% 値を変化させた際の計算値を **Figure 3-12** に実験値とともに示し、そのときの決定係数  $R^2$  を **Table 3-4** に示した。 $k$  を変化させた際には、曲線形状は変化しないが、モデル曲線の絶対値が大きく変化し、 $R^2$  も大きく変化する結果となった。一方、Avrami exponent  $m$  の値の変化によっては曲線形状が変化するが、実験値との誤差はパラメータ  $k$  を変化させた際と比較して大きくない。このように、フィッティングには  $m$  および  $k$  の値を用いたが、Avrami-Erofe'ev 式ではより感度のあるパラメータは  $k$  であることがわかる。

Avrami-Erofe'ev 式における速度定数  $k$  は核の数や核の成長速度に関する情報を含むパラメータである。一方で、金属酸化物の酸化還元反応は単純な結晶核の生成と成長ではなく、表面反応速度および酸素拡散速度をパラメータとして、さらに、体積変化による微構造変化を伴い進行する反応である。また、表面反応速度は表面状態に敏感であり時間とともに変化する可能性がある。Avrami-Erofe'ev 式は様々な相変化挙動に関して用いることが可能な汎用的な式であるが、酸化還元反応の解析に用いる際には、パラメータ  $k$  は表面反応速度および拡散速度に関する情報を含む値であり、パラメータ  $m$  は反応進行の次元に関する情報を含んでいると考えられる。以降では、反応モデル式として Avrami-Erofe'ev 式を用いて解析を行い、パラメータ  $k$  および  $m$  について議論を行った。

**Figure 3-13** および **Figure 3-14** には、各反応領域について **Eq. (3.5)** で定義した Avrami-Erofe'ev 式を用いてフィッティングを行った結果を実験値と合わせて示す。

$$X_{\text{red step } i} = 1 - \exp(-(k_{\text{red step } i} t)^{m_{\text{red step } i}}) \quad (3.5)$$

反応初期に関して **Figure 3-13** に示し、すべての反応領域については **Figure 3-14** に示した。フィッティングに用いたパラメータの値を **Table 3-5** に示す。速度定数  $k$  の標準誤差は、同じ条件での 5 回の  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  の還元反応を行った結果からは 11% であり、実験誤

差は大きくないと考えられる。Avrami exponent の値は概ね 1 から 2 の値であった。粒子表面から内部に向けて相変化が進行する反応であることから比較的小さな値となったと考えられ、他グループにおける傾向と一致する<sup>[124, 125]</sup>。反応初期から反応後期に移るにつれてパラメータ  $m$  の値は小さくなる傾向を示した。これは、反応初期において還元曲線が S 字曲線を描いたことに起因しているが、この要因としては、反応初期においては反応性の低い量論表面における反応であるために、粒子表面において結晶核が生成しにくく、結晶成長の次元が大きくなった可能性が考えられる。一方で、反応初期であることから還元性ガスである水素濃度が十分でない可能性も要因としてあげられる。TG を反応器として用いているが、流量に対して反応器断面積が大きいためにプラグフローリアクターにはなっておらず、初期の水素濃度が薄いことによって生じた可能性も考えられる。また、反応後期において小さな値となる要因としては、反応の最終段階においてのみ、粒子の最も深い領域の還元反応が求められることから、曲線形状が最終的に緩やかにならざるを得ないことがあげられる。これらに加えて  $m$  がフィッティングにおいて高い感度を持つパラメータでないことを考慮すると、各反応領域や異なる担体種における  $m$  の変化については、反応の機構を反映する十分な精度を有していない可能性が考えられる。このため、以降では、速度定数  $k$  の反応段階および担体種依存性について議論する。

各反応領域に対して算出された速度定数の担体種による差異に注目すると、各反応領域における異なる担体材料の効果が示唆される。反応初期の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  から  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  への還元反応においては結晶構造中に酸素空孔を含む YSZ, GDC, CTFO を用いた際に反応速度は大きな値を示したことから、担体材料中に含まれる酸素空孔を介した酸素輸送が酸化鉄からの酸素引き抜きに寄与した可能性が考えられる。一方、 $\text{FeO}$  から  $\text{Fe}$  への還元反応が支配的であると考えられる反応の最終領域においては酸化物イオン伝導性担体による反応促進は観測されなかった。つまり、酸化物イオン伝導担体と非ドープ担体の速度定数は概ね同様であった。一方  $\text{CeO}_2$  および GDC を用いた際に  $\text{ZrO}_2$  を用いた際と比較して速度定数が 2 ～3 倍程度大きくなる結果となった。 $\text{CeO}_2$  は 1 章において示したように還元雰囲気下において結晶格子中の酸素が脱離する特徴を有し、また、電子伝導性を発現する。加えて  $\text{Fe}$  との反応性を有し  $\text{CeFeO}_3$  を生成する特徴を持つ。これら特徴が反応促進に寄与した可能性が示唆される。

### 3.3.3 濃度依存性の検討

**Figure 3-15** には 800℃で 0.5 から 2 mol%の異なる水素濃度で酸化鉄の還元反応測定を行った結果を示す。代表的な値として  $\text{ZrO}_2$  を用いた際の還元曲線を示している。水素濃度の上昇に伴い反応速度の上昇を観測した。得られた還元曲線に対して **Eq(3.5)** の Avrami-Erofee'v'e 式を用いたフィッティングを行い速度定数  $k$  を算出しその濃度依存性を検討した結果、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  の還元反応では各反応領域において反応次数はそれぞれ 1.03, 1.07, 1.17 となり概ね 1 となった。この結果は、表面反応速度が総括の反応速度に大きく寄与していることを示している。

### 3.3.4 温度依存性と活性化エネルギー

各種担体材料を用いた際の酸化鉄の還元反応について、昇温速度 5～30 K min<sup>-1</sup>、2%H<sub>2</sub> の条件で常温から 1000℃の温度域で測定を行った。代表的な例として **Figure 3-16** には  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  の還元反応曲線を示す。還元曲線は昇温速度の低下に伴い低温側にシフトする。得られた結果を用いて、**Eq. (3.6)** に示した非等温過程に関する式である Ozawa の式<sup>[126]</sup> から各転化率における見かけの活性化エネルギーを算出することで、各転化率領域における反応の温度依存性を検討することが可能となる。

$$\log X = 0.4567 \frac{E_a}{RT} + \text{const.} \quad (3.6)$$

ここで、 $X$  は転化率、 $E_a$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度である。転化率は以下の **Eq. (3.7)** で定義した。

$$X = 1 - \left( \frac{m - m_{\text{Fe}}}{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - m_{\text{Fe}}} \right) \quad (3.7)$$

$m$ ,  $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ , および  $m_{\text{Fe}}$  はそれぞれ試料重量、初期試料重量および Fe への還元反応が完全に進行した際の理論重量である。得られた活性化エネルギーの値を **Figure 3-17** に示す。



還元反応は **Eq. (3.1)** で示した 3 種の反応とともに進行する。これらは、逐次的または同時に進行すると考えられるが、逐次反応を仮定した際の各反応領域の理論値付近において傾きの変化が観測された場合には、各反応領域における支配的な反応は各反応ステップであると考えられる。このため、各反応領域の遷移域においては、活性化エネルギーの値は両域における値を反映していると考えられ、また、初期の反応段階においては転化率変化が小さいために評価が難しい。このため、本解析においては、反応後期における活性化エネルギー変化に注目した。高い転化率領域において  $\text{CeO}_2$  系試料による活性化エネルギーの減少を観測した。これは反応後期における  $\text{CeO}_2$  系材料による反応促進傾向と一致しており、 $\text{CeO}_2$  系材料を用いた際の異なる反応経路が存在する可能性が示唆される。

**Figure 3-18** には  $550^\circ\text{C}$  から  $800^\circ\text{C}$  の異なる温度において還元反応測定を行った結果を示す。反応温度の上昇に伴い全ての反応領域において反応速度の増大を観測した。得られた還元曲線に対して **Eq. (3.5)** の Avrami-Erofe'ev 式を用いたフィッティングを行い各反応温度における速度定数を算出した。なおここでは、酸化物イオン伝導体による顕著な反応速度の向上が見られた反応の初期領域についてフィッティングを行った。結果をアレニウスプロットとして **Figure 3-19** に示す。全ての温度域で、特に低温域において酸化物イオン伝導性担体を用いた際の速度定数の増大を観測した。以下に示す式を用いてアレニウスプロットの傾きから算出した活性化エネルギーを **Table 3-7** に示す。

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3.8)$$

反応速度の向上とともに活性化エネルギーの減少を観測した。通常の酸化鉄表面における水素による酸素原子の引き抜きとは異なる反応経路の存在を示唆する結果である。酸化物イオン伝導体表面における水素による酸素引き抜きの活性化エネルギーは DFT 計算により見積もられており、YSZ および  $\text{CeO}_2$  においてそれぞれ  $116 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $183 \text{ kJ mol}^{-1}$  と比較的大きい<sup>[127, 128]</sup>。一方、これら酸化物イオン伝導体における酸化物イオン伝導の活性化エネルギーは YSZ、GDC および CTFO でそれぞれ  $76 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $71 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $91 \text{ kJ mol}^{-1}$  である<sup>[105, 119, 120]</sup>。速度定数  $k$  の温度依存性から求められた見かけの活性化エネルギーは酸化物イオン伝導の値により近く、担体内の酸化物イオンの輸送を反映した値である可能性が考えられる。

### 3.3.5 構造制御試料における反応観察

前節までの検討では粉末状の複合体試料を用いて担体材料が酸化鉄の酸化還元反応速度に与える影響の評価を行ってきた。粉末状複合体試料は実際のケミカルループ法において用いられる粒子構造であり有用な情報が得られる一方、得られる反応速度は粒子全体での反応進行の速度である。また、粒子構造が一定でなく且つ微細であるために反応進行の直接観察が難しい。そこで本節では、薄膜状の酸化鉄担体複合体試料を作成し、ガスの切り替えおよび急冷により還元反応や酸化反応の進行を途中で停止させた試料を用意した。得られた試料に関して薄膜断面の SEM 観察を行うことで反応進行領域の直接観察を行った。

**Figure 3-20** には合成した薄膜試料の上面の SEM 観察結果(反射電子像, Backscattered Electron Image; BEI) を示す。反射電子は試料を構成する元素の原子番号が大きいほど多く発生するため、原子番号の大きな元素を含む領域が白色のコントラストを示す像になる。**Figure 3-20** では明るい領域が GDC であり、暗色の領域が Fe である。**Figure 3-21** には 600°C、2%H<sub>2</sub> の条件で 1 min 還元反応を進行させた試料を急冷することにより還元反応を途中で停止させた試料の断面 SEM 像を示した。還元反応は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> まで酸化反応を十分に進行させた試料を用いて行った。数百 nm 程度の酸化鉄薄膜が GDC 上に合成されている様子が画像中心付近に観測され、加えて、酸化鉄-GDC 界面付近において部分的にコントラストが明るく観測される領域があることがわかる。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元反応の進行に伴っては酸素原子が脱離することから、反射電子像におけるコントラストは還元反応の進行と共に明るくなる。このためコントラストの明るい領域においては低酸素状態、つまり還元反応が進行した状態であると考えられる。以上の結果は酸化鉄-GDC 界面における反応進行を直接的に支持する結果であると考えられる。

## 3.4 メタンによる還元反応

本節ではメタンによる酸化鉄の還元反応に関して検討を行った結果に関して記述する。

酸化鉄など金属酸化物のメタンによる還元反応はケミカルループ法において用いられる反応である。ケミカルループ法ではバイオマスや石炭などの固形燃料から天然ガスなどのガス燃料まで広く用いることができることが特徴として挙げられる。また、メタンは最も単純な炭化水素であることからモデル物質としても興味深い対象である。固体燃料による反応においても固体から生成した炭化水素ガスが金属酸化物と反応する反応が含まれることから、本系で得られた知見は重要である。メタンによる酸化鉄の還元反応においては以下に挙げる反応が進行する。



炭化水素類のみによる反応によっては **Eq. (3.12)** に表した反応が進行することで炭素析出が生じやすい。炭素析出は反応速度に影響を与えるだけでなく、酸化反応塔に持ち込まれ  $\text{CO}_2$  へと酸化されることで、酸化塔における高純度窒素回収を妨げる要因となる。これらの理由から、炭素析出の抑制を目的として、還元塔においては水蒸気が添加されることがある。一方、水蒸気が添加されることで反応速度は低下し、また、**Eq. (3.13)** および **Eq. (3.14)** の水蒸気改質反応や水性ガスシフト反応が進行し、また、反応生成物における水素分圧が上昇する点は、CCS のための  $\text{CO}_2$  分離回収の観点からは望ましくない。



金属酸化物の  $\text{CH}_4$  による還元反応は C-H 結合の開裂で始まるが、初期の C-H 解離の障壁が大きいと考えられる。本節では、ケミカルループ法において実際に進行し、また、比較

的反応速度の遅い反応であるメタンによる酸化鉄の還元反応に注目し、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、YSZ および GDC が反応速度および生成物に与える影響について検討を行った結果について記述する。

### 3.4.1 反応観察

**Figure 3-22(a)-(d)**には  $750^\circ\text{C}$ から  $900^\circ\text{C}$ で  $3\%\text{CH}_4/6\%\text{H}_2\text{O}$  の条件で  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の還元反応測定を行った結果を示す。初期反応段階、つまり  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  への還元反応ではいずれの反応温度においても  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  が同程度で最も高い反応性を示した。一方、 $\text{CeO}_2$  を用いた際にも  $\text{ZrO}_2$  と比較して大きな反応速度が得られた。これは  $\text{H}_2$  による還元反応においては得られなかった傾向であり、 $\text{CeO}_2$  が有する  $\text{CH}_4$  との反応性が反応促進に寄与したと考えられる<sup>[129]</sup>。**Figure 3-22(a)-(d)**では、反応速度のみでなく酸化鉄の還元深度である格子酸素利用率についても、担体種による変化が見られた。格子酸素利用率は酸化鉄の還元反応がどの程度進行したかの値であり、還元反応においては酸化鉄の転化率と同義である。格子酸素利用率の向上は反応に必要な粒子量の低減へと繋がる。 $800^\circ\text{C}$ および  $850^\circ\text{C}$ における還元反応では GDC を用いた際のみ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  から  $\text{FeO}$  への還元反応が進行した。また、 $900^\circ\text{C}$ における還元反応においては GDC および  $\text{CeO}_2$  を用いた際に大きな格子酸素利用率を観測した。このような格子酸素利用率の向上や反応速度の増大は  $\text{CeO}_2$  系担体において顕著であり、これら材料と反応ガス種との相互作用が示唆される。

### 3.4.2 生成物分析と反応経路

**Figure 3-23** に  $5\%\text{CH}_4/10\%\text{H}_2\text{O}$  (Steam to Carbon ratio;  $\text{S/C}=2$ )、 $750^\circ\text{C}$ の条件で反応生成物分析を行った結果を示す。 $\text{CO}_2$  濃度は反応開始と共に急速に上昇し、その後減少傾向を示した。一方、水素濃度は  $\text{CO}_2$  濃度の減少と共に増大する傾向を示し、 $\text{CO}$  濃度は全時間を通じて低い値であった。これは炭素析出の抑制を目的として水蒸気を添加したためであると考えられ、水蒸気添加により **Eq. (3.13)**に示す改質反応やシフト反応が進行したためである。 $\text{CO}_2$  濃度の減少は酸化鉄の還元反応が反応後期に差し掛かっていることを示している。同時に水素濃度の上昇も観測されたことから、水蒸気添加条件においてはメタンによる  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の直接の還元反応のみでなく、改質反応およびシフト反応により生成した

水素やCOも **Eq. (3.15)**および**Eq. (3.16)**に従い酸化鉄の還元反応に寄与していると考えられる。



実際の運転プロセスでは、還元塔における生成物としては高いCO<sub>2</sub>選択率が望ましい。このため、水蒸気添加により生成する水素が酸化鉄の還元反応に消費される時間領域では望ましい生成物の選択性となるが、酸化鉄の還元反応が反応後期に差し掛かる領域、具体的にはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GDCでは反応時間5 min以降では望ましくない選択性となり、このような反応領域に至る以前に酸素キャリア粒子を次の反応塔に循環させることが求められる。

担体種依存性については、YSZおよびGDCを用いた際にCO<sub>2</sub>の生成ピークをより早い時間に観測した。還元反応速度の増大を示しており、TGを用いた測定と矛盾しない結果である。

**Figure 3-24** には **Figure 3-23** と同様の 5%CH<sub>4</sub>/10%H<sub>2</sub>O (Steam to Carbon ratio; S/C=2)、750℃の条件で担体材料のみを用いた際の反応生成物分析、つまり、担体材料の水蒸気改質活性を検討した結果を示す。CeO<sub>2</sub>およびGDCを用いた際に大きな反応生成物濃度を観測したことからCeO<sub>2</sub>およびGDCの表面反応活性が反応促進に寄与していることがわかる。Niなどの金属触媒と比較すると小さな反応性ではあるが、CeO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>との反応性については実験的およびDFT計算による検討が報告されており<sup>[130-133]</sup>、以下の反応が進行する。



Laosiripojana らは高比表面積の  $\text{CeO}_2$  を合成しそのメタン改質反応における高い活性を報告している<sup>[130]</sup>。Sslazar らは担体に  $\text{CeO}_2$  および GDC を用いた際のメタンの部分酸化反応における炭素析出抑制効果を検討し GDC を用いた際に  $\text{CeO}_2$  と比較して炭素析出が抑制される結果を報告している<sup>[131]</sup>。Cabrera らは  $\text{CeO}_2$  および GDC を用いたメタンからの CO および  $\text{H}_2$  生成反応の活性評価を行い、活性を有するものの Gd ドープは反応速度に大きな影響を与えないことを報告している<sup>[133]</sup>。Knapp らは  $\text{CeO}_2(111)$  表面において  $\text{CH}_4$  の吸着、C-H 結合の解離、酸素引き抜きによる CO 生成、さらには  $\text{CO}_2$  および  $\text{H}_2\text{O}$  生成へと続く経路の障壁計算を報告している<sup>[132]</sup>。その結果、初期の C-H 結合解離の障壁が大きく、 $\text{H}_2$  による還元と CO による還元では CO による還元の方が障壁が小さくなる計算結果を得ている。このように、メタンによる還元反応時には、 $\text{CeO}_2$  と反応ガス種との相互作用が反応を促進したと考えられる。

### 3.4.3 反応速度解析

#### 反応速度定数と活性化エネルギー評価

**Figure 3-25** には Avrami-Erofe'ev 式を用いて **Figure 3-22(d)** の  $900^\circ\text{C}$  における還元曲線にフィッティングを行った結果を示す。なお、フィッティングはすべての温度域で反応が進行した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  への還元反応について行った。このため酸化鉄の酸化反応の転化率は以下の式で定義した。

$$X = 1 - \left( \frac{m - m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \right) \quad (43.20)$$

フィッティングに用いたパラメータの値を **Table 3-8** に示す。Avrami exponent の値は概ね 2 であった。**Figure 3-26** には **Figure 3-22** のすべての測定温度に対してフィッティングを行い各反応温度における速度定数を算出した結果をアレニウスプロットとして示した。全ての反応温度において  $\text{CeO}_2$ , YSZ, GDC による速度定数の増大が観測された。特に低温域において反応促進は顕著であった。**Table 3-9** にアレニウスプロットの傾きから算出した各担体材料を用いた際の活性化エネルギーの値を示す。 $\text{ZrO}_2$  と比較していずれの担体材料の活性化エネルギーも減少する傾向となり、GDC を用いた際に最も小さな値が得られ

た。GDC は  $\text{CeO}_2$  としての特徴および酸化物イオン伝導体としての特徴の双方を併せ持つことから、これらの反応促進への寄与により最も高い活性が得られたと考えられる。

### 3.5 まとめ

本章では、異なる担体材料を用いた際の水素およびメタンによる酸化鉄の還元反応速度の測定及び解析を行った。水素による酸化鉄の還元反応はメタンによる還元反応と比較して比較的迅速に表面反応が進行する系であり、担体材料中の酸化物イオン輸送特性が反応促進に与える影響の評価を行いやすい系であると考えられる。担体としては、担体材料として一般的な  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、酸化物イオン伝導性を有する YSZ、GDC および CTFO、比較担体としての  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、CTO を用いた際の反応速度定数について Avrami-Erofe'ev 式を含むいくつかのモデル式を用いた評価を行った。さらに、ケミカルループ法において実際に進行する反応であり、その反応促進が求められているメタンによる酸化鉄の還元反応についても反応解析を行った。

本章で得られた成果を以下に記述する。

- ・酸化鉄の水素による還元反応において、酸化物イオン伝導性担体を用いた際に大きな反応速度を観測した。特に反応初期において反応促進は顕著であり、YSZ、GDC および CTFO を用いた際に大きな反応速度を観測した。反応後期においては、酸化物イオン伝導性担体による反応促進効果はほとんど観測されなかった一方で、 $\text{CeO}_2$  および GDC による反応促進が観測された。 $\text{CeO}_2$  および GDC は酸素分圧によって酸素空孔濃度が変化する材料であり、反応後期における酸素空孔濃度の増大が反応促進に寄与した可能性が考えられる。
- ・酸化鉄薄膜を GDC 上に作製した試料を用いて、反応促進の直接観察を行った。水素雰囲気下での還元過程を僅かに進行させた試料断面の SEM 観察において、酸化鉄-GDC 界面付近における組成変化由来と考えられる反射電子像のコントラストの変化を観測した。
- ・ $\text{CH}_4$  による  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の還元反応において、GDC、YSZ および  $\text{CeO}_2$  を用いた際に  $\text{ZrO}_2$

を用いた際と比較して大きな反応速度を観測した。 $\text{CeO}_2$ による酸化鉄の還元反応の促進は水素による還元反応においては見られなかった傾向であり、 $\text{CeO}_2$ と $\text{CH}_4$ および $\text{H}_2\text{O}$ の反応性により反応が促進されたと考えられる。異なる温度域での測定により、低温域において顕著な反応促進を観測し、活性化エネルギーが大きく減少する結果を得た。



**Table 3-1.** Specific surface areas and porosity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/supports.

|  | Specific surface area [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | Porosity [%] |
|--|---|--------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.13  | 55           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>               | 2.29  | 50           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YSZ                            | 1.45  | 50           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>               | 1.04  | 32           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GDC                            | 0.98  | 38           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CTO                            | 4.30  | 54           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CTFO                           | 2.66  | 55           |

**Table 3-2** Coefficient of determination,  $R^2$ , for different phase change models

| Model                       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YSZ | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GDC |
|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Nucleation Model            |                                     |                                     |
| Power law (P2)              | —*                                  | 0.580                               |
| Power law (P3)              | —                                   | —                                   |
| Power law (P4)              | —                                   | —                                   |
| Avrami-Erofeev (A2)         | 0.601                               | 0.907                               |
| Avrami-Erofeev (A3)         | —                                   | 0.729                               |
| Avrami-Erofeev (A4)         | —                                   | 0.560                               |
| Avrami-Erofeev (AN)         | 0.986                               | 0.970                               |
| Decreasing geometry model   |                                     |                                     |
| Contracting area            | 0.920                               | 0.979                               |
| Contracting volume          | 0.947                               | 0.969                               |
| Diffusion mechanisms models |                                     |                                     |
| 1-D diffusion               | 0.996                               | 0.881                               |
| Reaction order model        |                                     |                                     |
| Zero order                  | 0.737                               | 0.977                               |
| First order                 | 0.974                               | 0.944                               |
| Second order                | 0.946                               | 0.849                               |
| Third order                 | 0.860                               | 0.753                               |

\*  $R^2$  value is under 0.5

**Table 3-3** Coefficient of determination,  $R^2$ , for the reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GDC with different phase change models

| Model                | Step1 | Step2 | Step3 |
|----------------------|-------|-------|-------|
| Nucleation Model     |       |       |       |
| Power law (P2)       | 0.886 | –     | –     |
| Power law (P3)       | 0.619 | –     | –     |
| Power law (P4)       | –     | –     | –     |
| Avrami-Erofeev (A2)  | 0.985 | 0.807 | 0.577 |
| Avrami-Erofeev (A3)  | 0.940 | –     | –     |
| Avrami-Erofeev (A4)  | 0.865 | –     | –     |
| Avrami-Erofeev (AN)  | 0.985 | 0.939 | 0.996 |
| Decreasing geometry  |       |       |       |
| Contracting area     | 0.932 | 0.957 | 0.967 |
| Contracting volume   | 0.911 | 0.911 | 0.933 |
| Diffusion mechanisms |       |       |       |
| 1-D diffusion        | 0.775 | 0.616 | –     |
| Reaction order model |       |       |       |
| Zero order           | 0.985 | 0.956 | 0.928 |
| First order          | 0.870 | 0.793 | 0.826 |
| Second order         | 0.754 | –     | –     |
| Third order          | 0.656 | –     | –     |

**Table 3-4** Coefficient of determination,  $R^2$ , for the different parameters.

|                     |       |
|---------------------|-------|
| Avrami-Erofeev (AN) | 0.984 |
| $k_{+10\%}$         | 0.961 |
| $k_{+30\%}$         | 0.825 |
| $k_{+100\%}$        | 0.128 |
| $m_{+10\%}$         | 0.984 |
| $m_{+30\%}$         | 0.974 |
| $m_{+100\%}$        | 0.887 |

**Table 3-5.** Fitting parameters for reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  based on **Eq. (3.4)**

|   | $k_{\text{red step1}}$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $m_{\text{red step1}}$ [-] | $k_{\text{red step2}}$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $m_{\text{red step2}}$ [-] | $k_{\text{red step3}}$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $m_{\text{red step3}}$ [-] |
|---|--|----------------------------|--|----------------------------|--|----------------------------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ | $1.3 \times 10^{-3}$                         | 1.7                        | $4.6 \times 10^{-4}$                         | 1.3                        | $4.5 \times 10^{-5}$                         | 1.3                        |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$          | $7.9 \times 10^{-3}$                         | 2.3                        | $1.4 \times 10^{-3}$                         | 1.4                        | $2.7 \times 10^{-4}$                         | 1.0                        |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$            | $3.7 \times 10^{-2}$                         | 1.9                        | $3.8 \times 10^{-3}$                         | 1.4                        | $4.3 \times 10^{-4}$                         | 1.0                        |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$          | $4.1 \times 10^{-3}$                         | 2.2                        | $1.4 \times 10^{-3}$                         | 1.8                        | $7.1 \times 10^{-4}$                         | 1.5                        |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$            | $1.9 \times 10^{-2}$                         | 2.1                        | $2.3 \times 10^{-3}$                         | 1.4                        | $8.7 \times 10^{-4}$                         | 1.3                        |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTO}$            | $1.0 \times 10^{-2}$                         | 1.8                        | $2.3 \times 10^{-3}$                         | 1.3                        | $3.2 \times 10^{-4}$                         | 1.0                        |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTFO}$           | $4.5 \times 10^{-2}$                         | 2.0                        | $6.4 \times 10^{-3}$                         | 1.4                        | $3.7 \times 10^{-4}$                         | 0.9                        |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LSC}$            | $5.4 \times 10^{-2}$                         | 2.0                        | $2.3 \times 10^{-2}$                         | 1.6                        | $5.4 \times 10^{-3}$                         | 1.4                        |

**Table 3-7.** Activation energy for reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by H<sub>2</sub>

|  | $E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ] |
|--|-------------------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 75                            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>               | 74                            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YSZ                            | 43                            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>               | 73                            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GDC                            | 47                            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CTO                            | 92                            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CTFO                           | 42                            |

**Table 3-8.** Fitting parameters for reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  with wet methane based on Eq. (3.4).

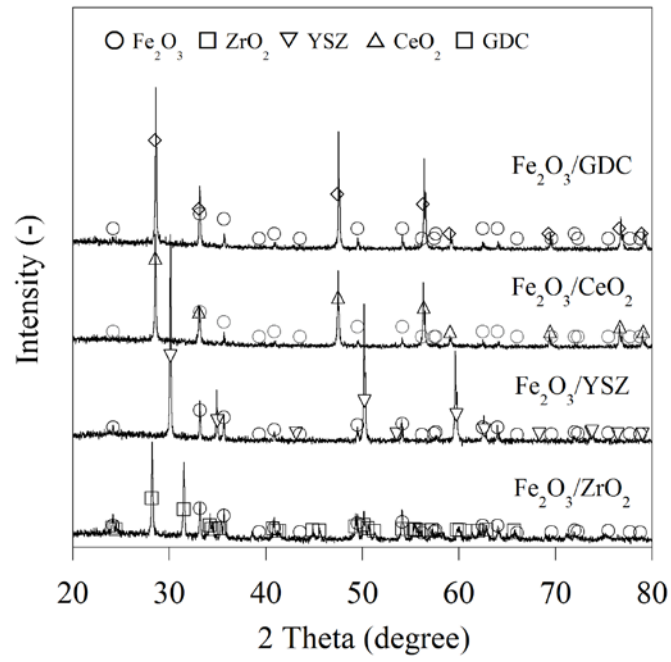
|                                      | $k_{\text{oxi}} [\text{s}^{-1}]$ | $m_{\text{oxi}} [-]$ |
|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ | $2.6 \times 10^{-2}$             | 1.8                  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ | $5.4 \times 10^{-2}$             | 1.9                  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$   | $9.8 \times 10^{-2}$             | 2.0                  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$   | $7.3 \times 10^{-2}$             | 2.2                  |

**Table 3-9.** Activation energy for reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by wet CH<sub>4</sub>.

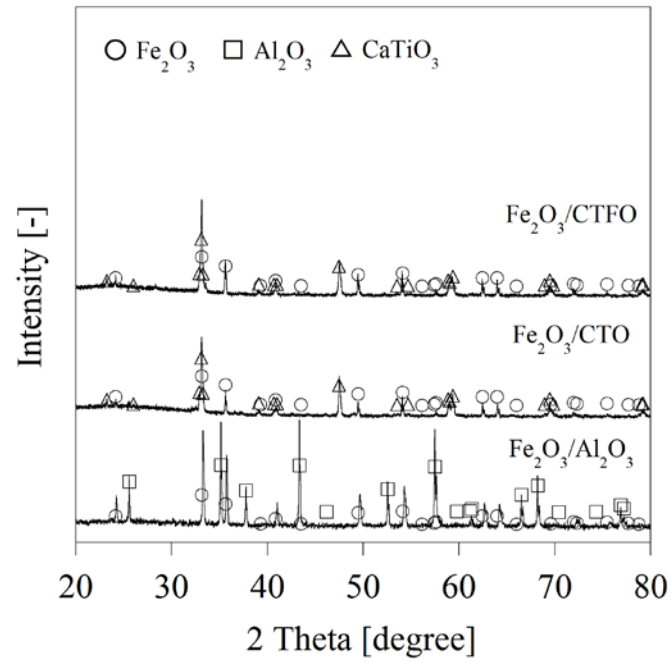
|  | $E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ] |
|--|-------------------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> | 195 ± 51                      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> | 103 ± 2                       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YSZ              | 95 ± 11                       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GDC              | 67 ± 9                        |



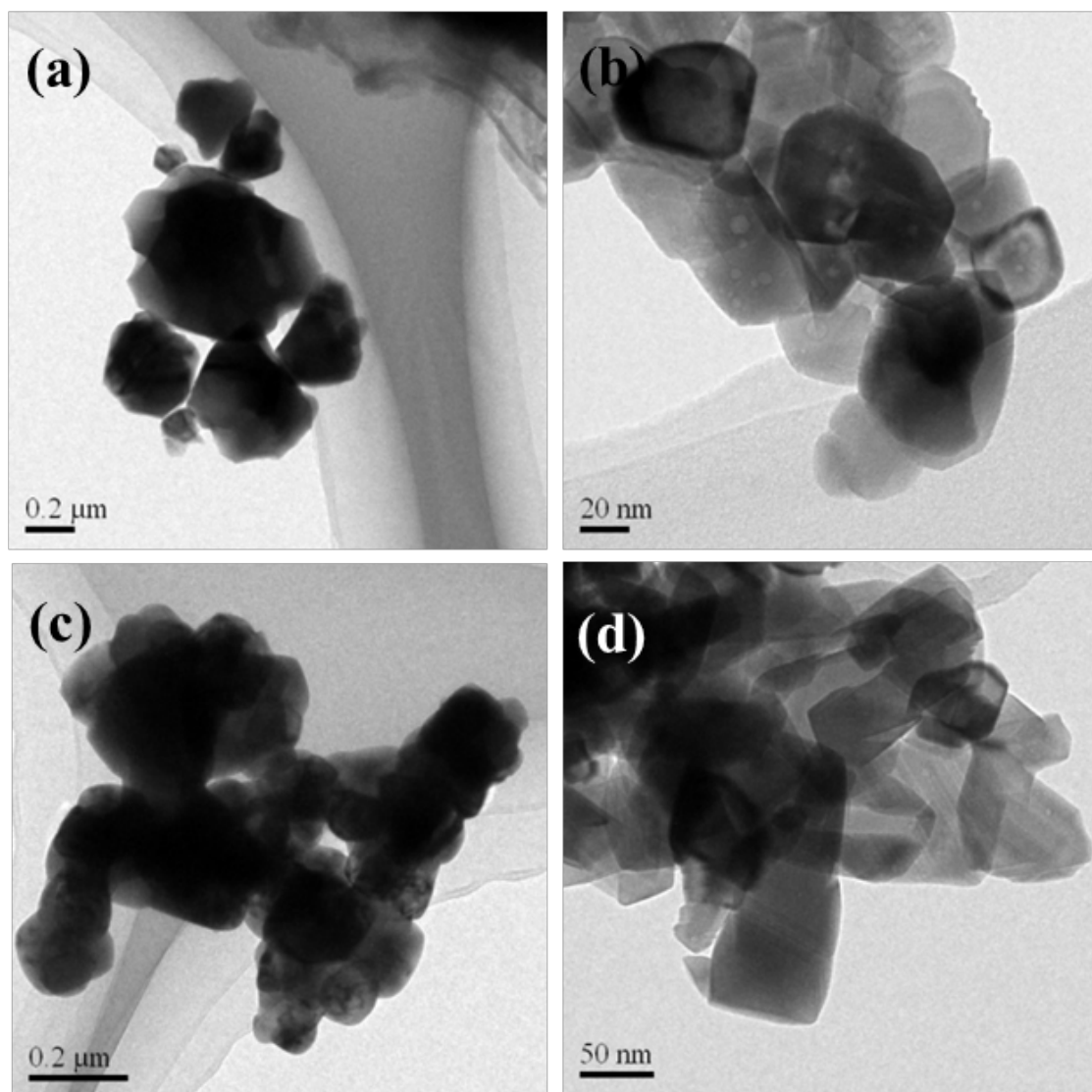
(a)



(b)

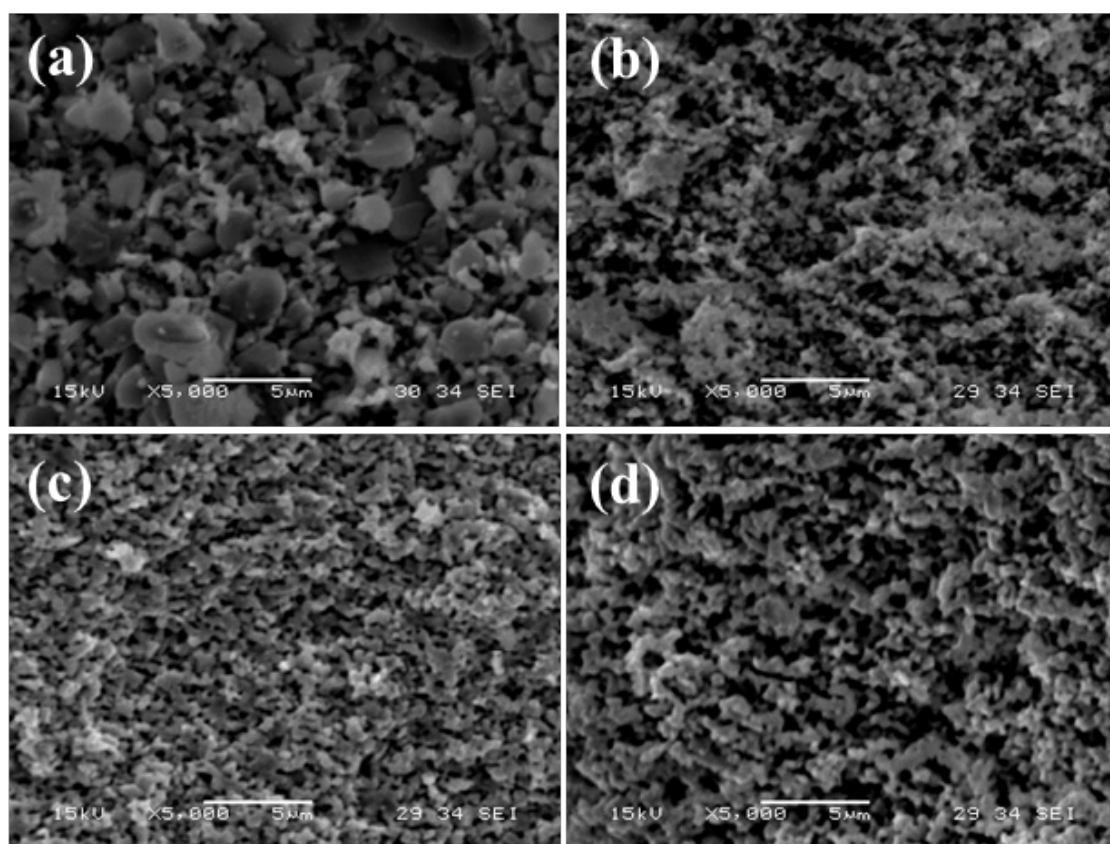


**Figure 3-1** XRD patterns of as prepared  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /supports.

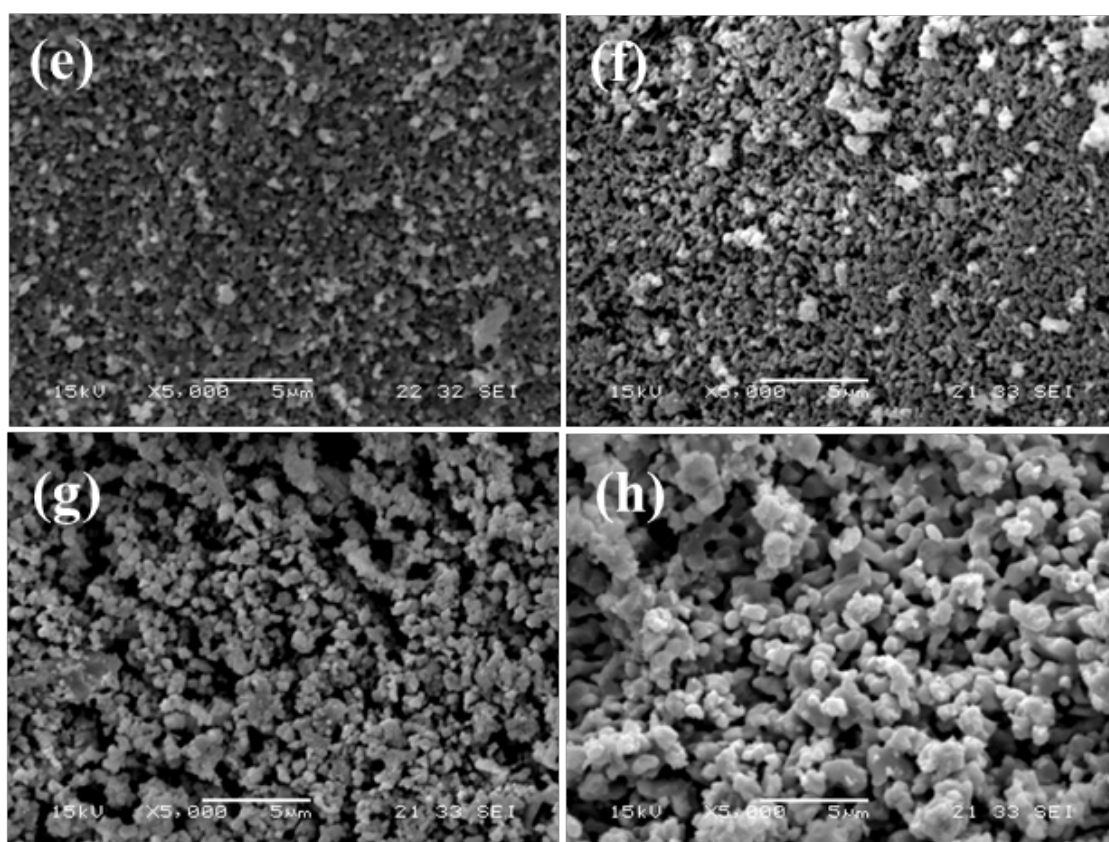


**Figure 3-2.** TEM images of support materials.

(a)  $\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{CeO}_2$ , (c) YSZ, (d) GDC

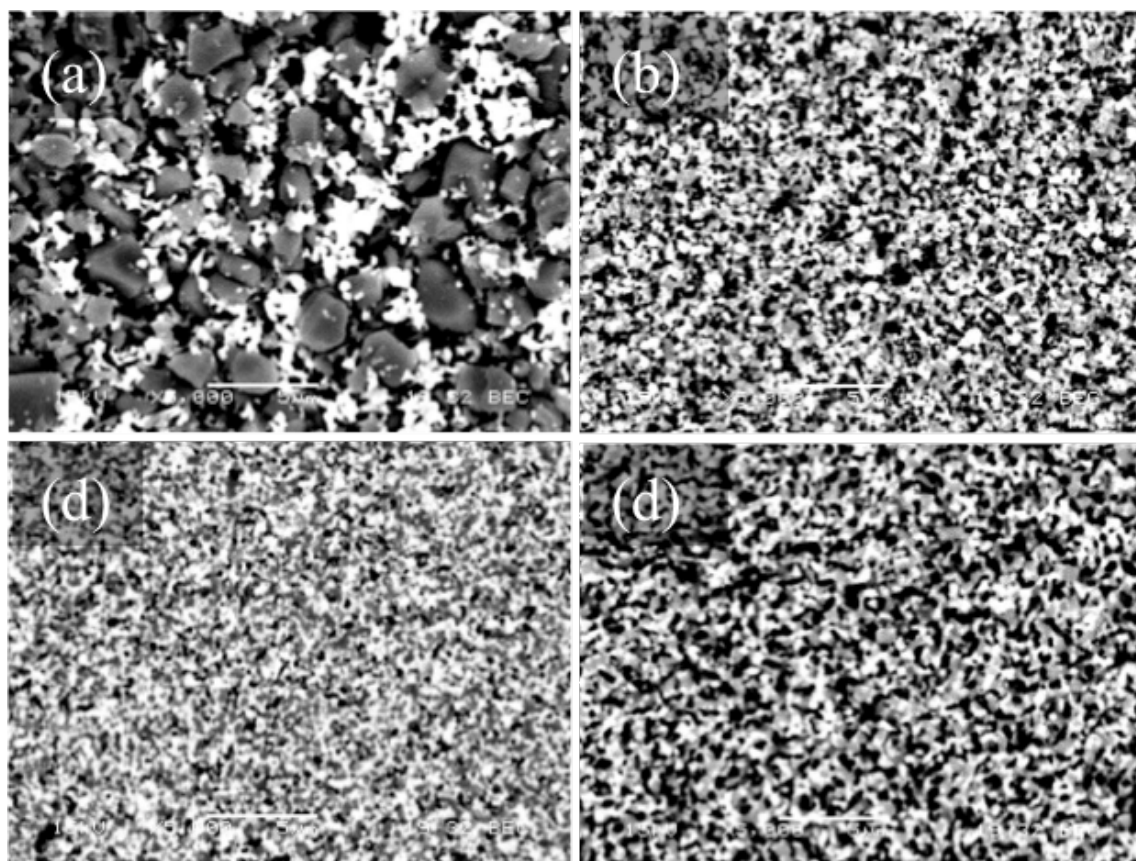


**Figure 3-3.** SEM images of as-prepared Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/supports  
(a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) ZrO<sub>2</sub>, (c) CeO<sub>2</sub>, (d) YSZ.



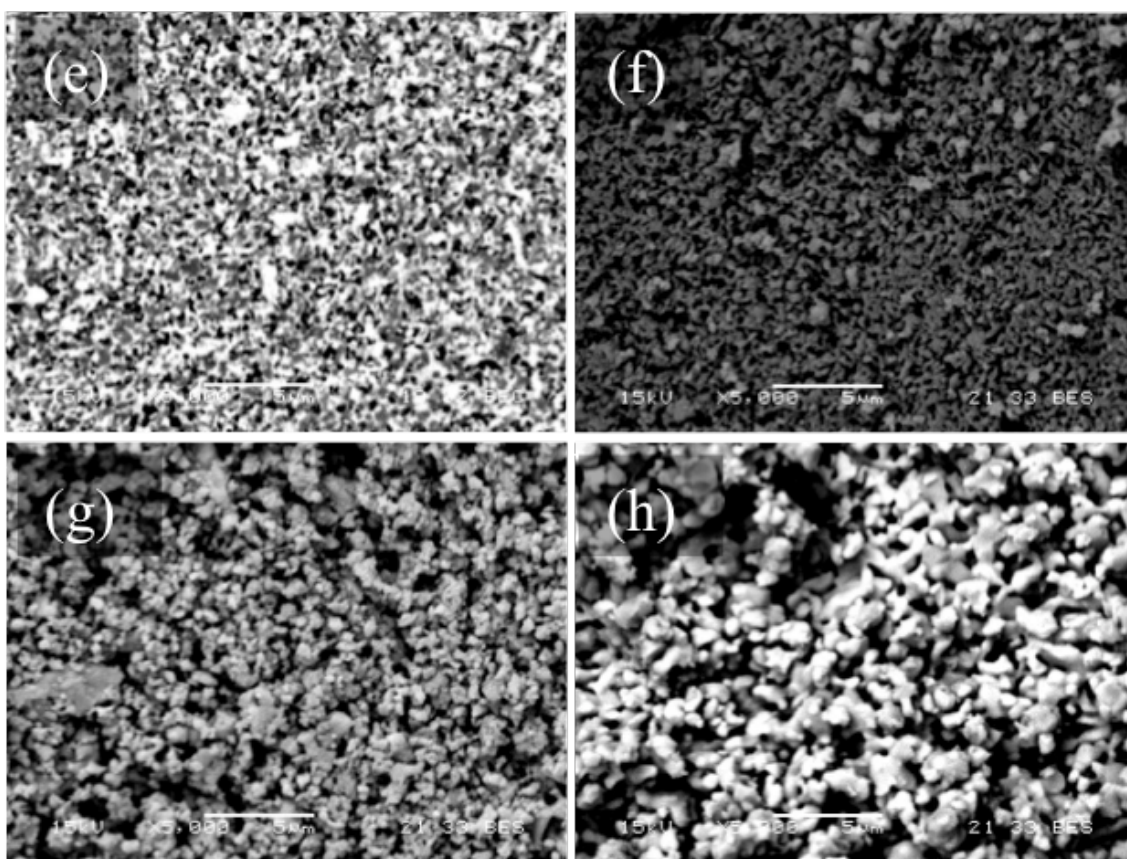
**Figure 3-3.** SEM images of as-prepared Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/supports. (continued)

(e) GDC, (f) CTO, (g) CTFO, (h) LSC.

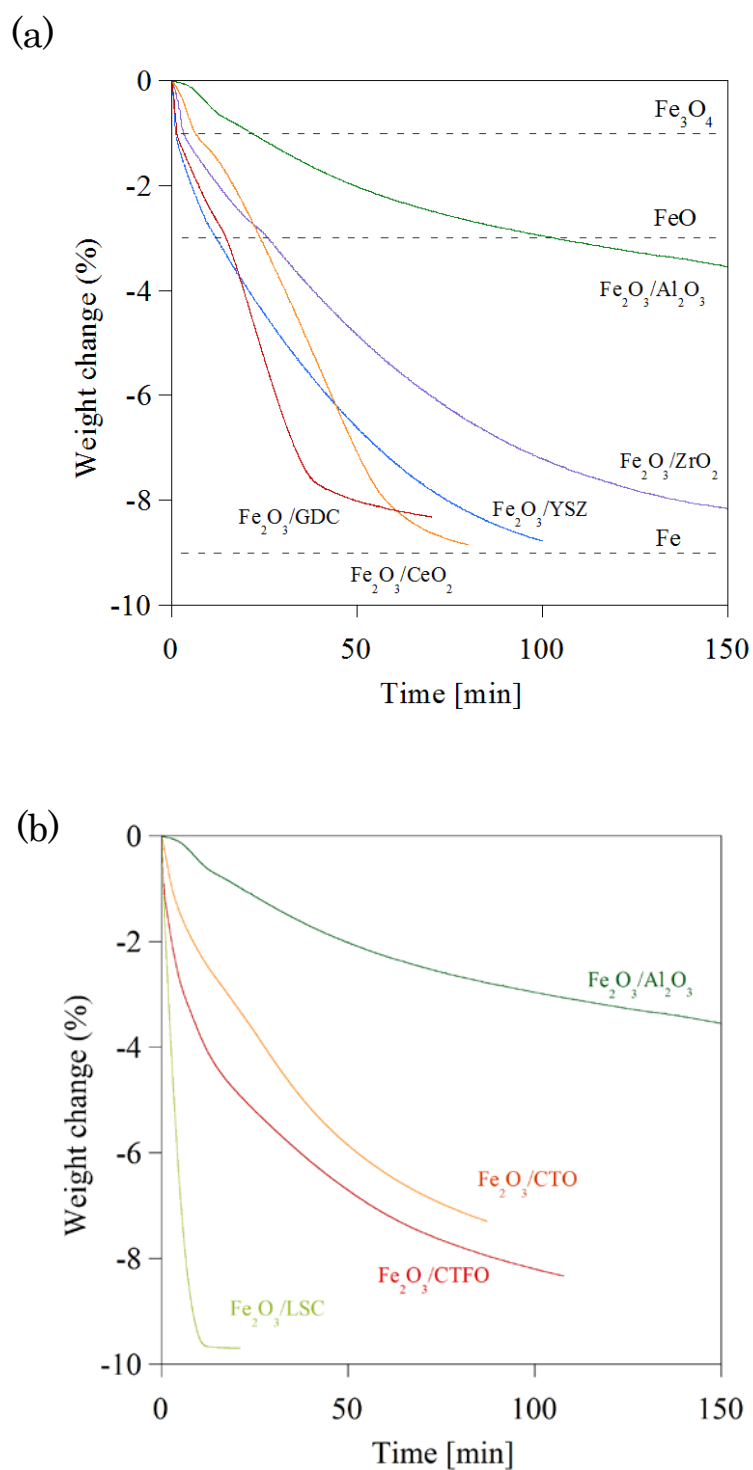


**Figure 3-4** Back scattered electron images of as-prepared Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/supports  
(a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) ZrO<sub>2</sub>, (c) CeO<sub>2</sub>, (d) YSZ.



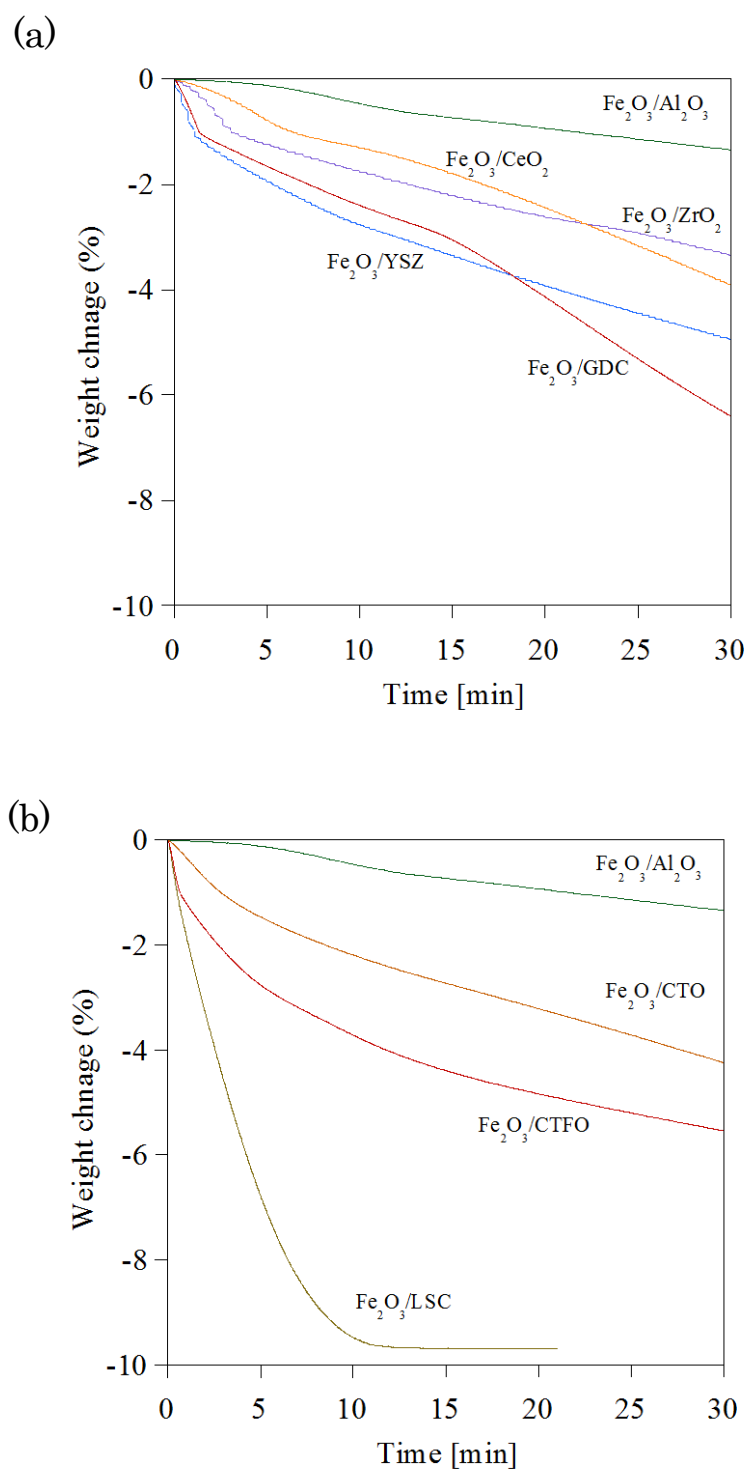


**Figure 3-4** Back scattered electron images of as-prepared  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /supports. (continued)  
(e) GDC, (f) CTO, (g) CTFO, (h) LSC.



**Figure 3-5.** Reduction curve of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/supports with 2% hydrogen at 600°C.

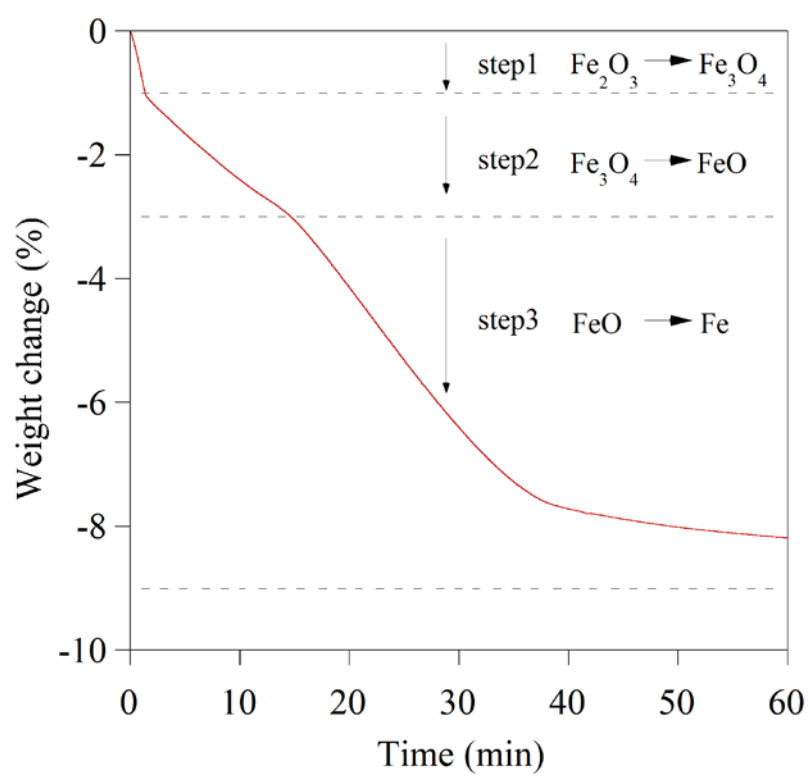
(a) fluorite-type supports, (b) perovskite-type support



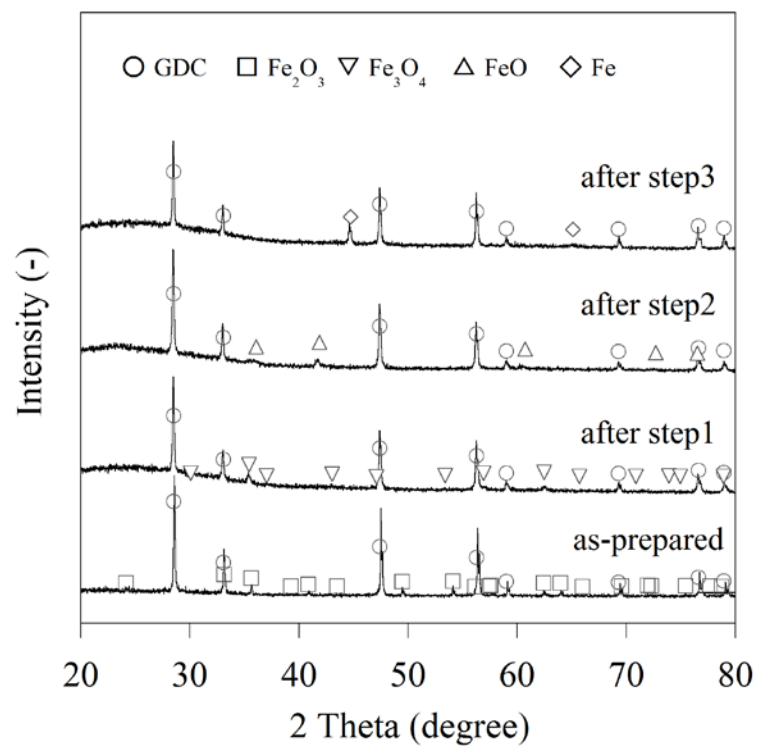
**Figure 3-6.** Replot of reduction curve of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{supports}$  with 2% hydrogen at  $600^\circ\text{C}$ .

(a) fluorite-type supports, (b) perovskite-type support

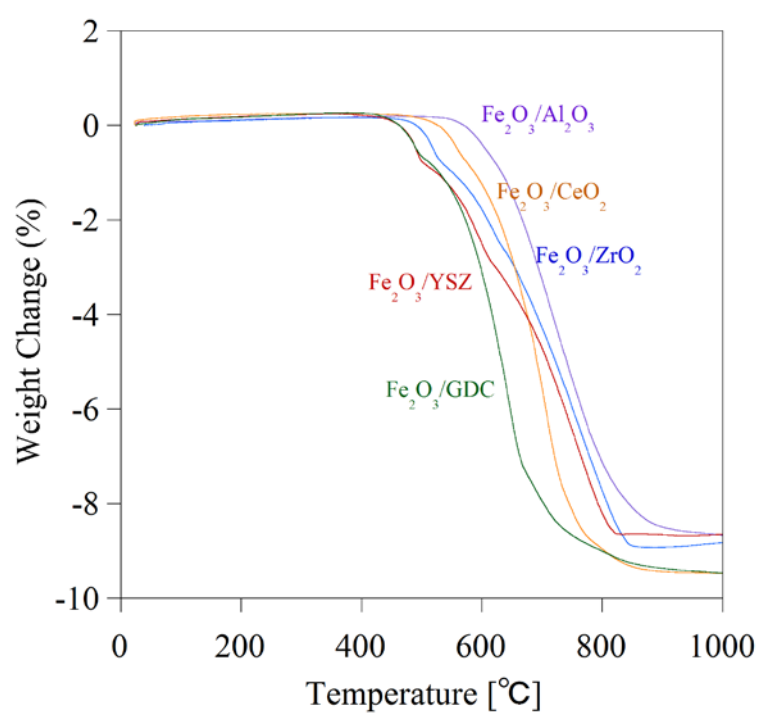




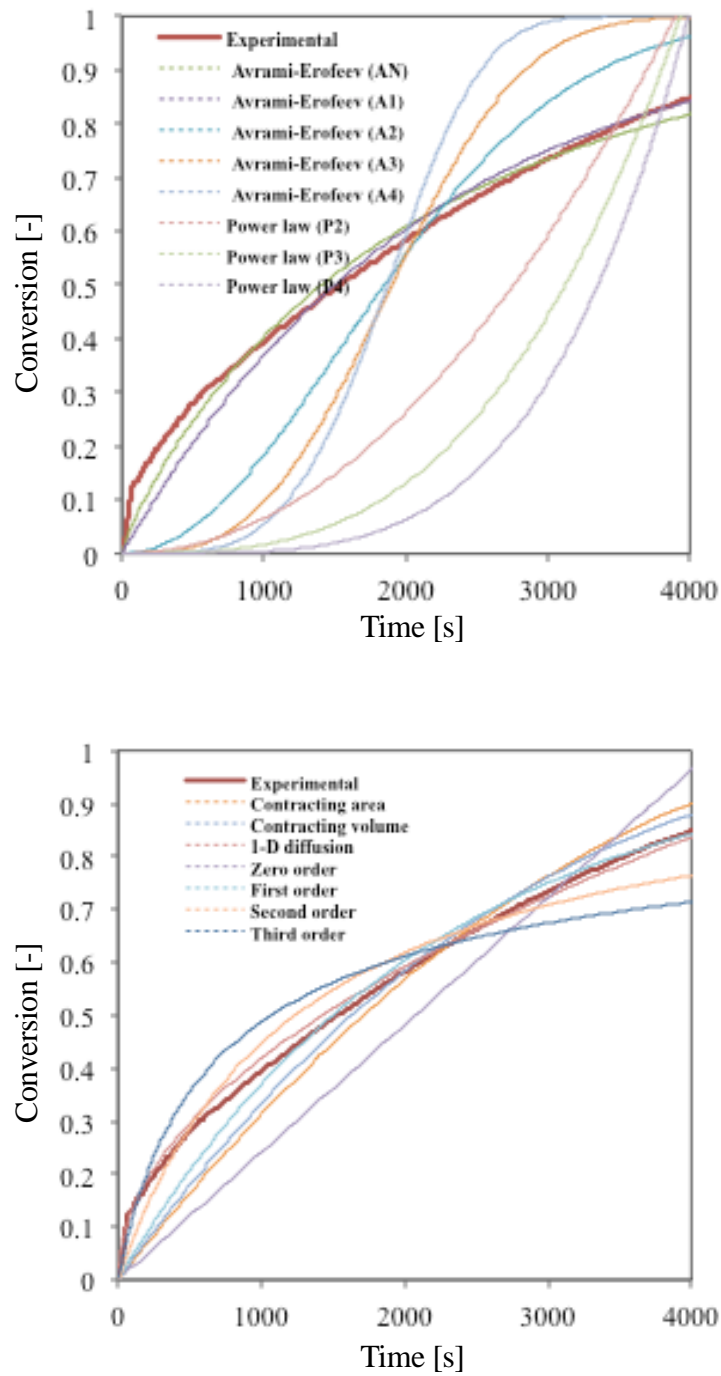
**Figure 3-7.** Typical reduction curve of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GDC with 2% hydrogen at 873 K.



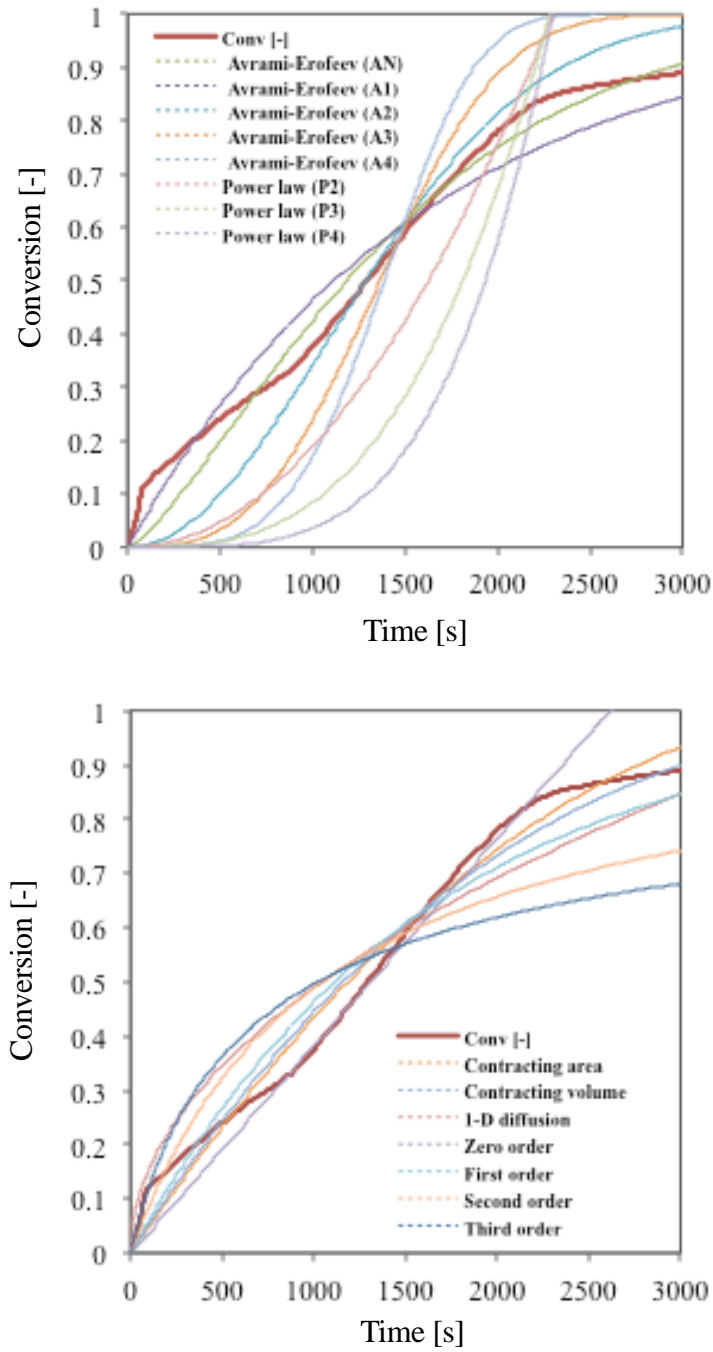
**Figure 3-8.** XRD patterns of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  after each reduction step.



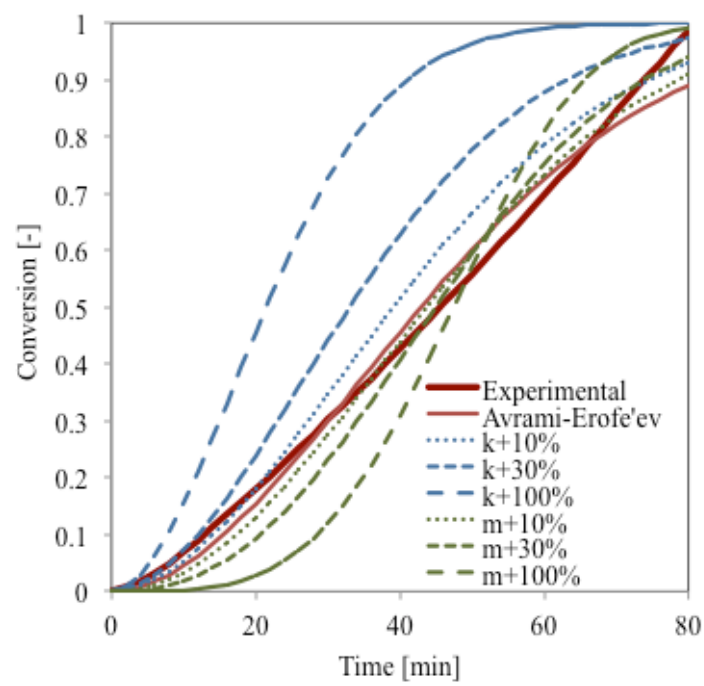
**Figure 3-9.** Reduction curve of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/supports with 2% hydrogen with the heating rate of 5 K min<sup>-1</sup>.



**Figure 3-10.** Comparison between the experimental data and model predictions for the reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ .

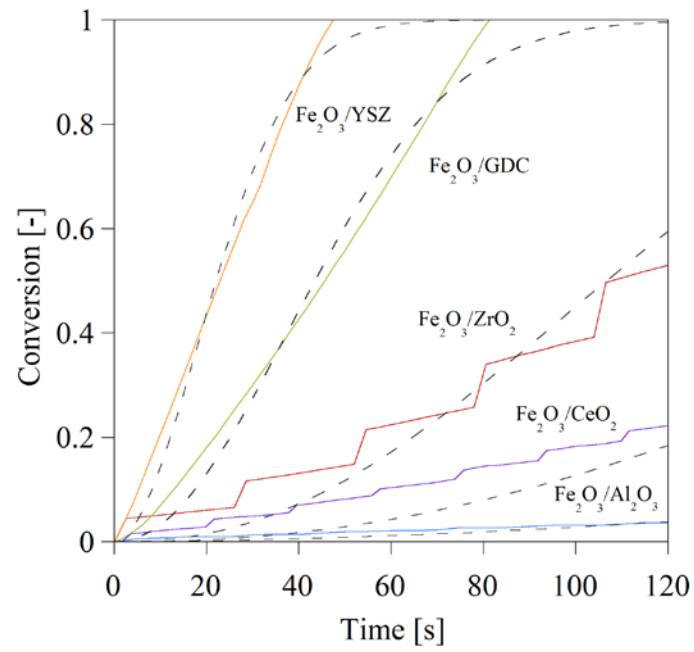


**Figure 3-11.** Comparison between the experimental data and model predictions for the reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$ .

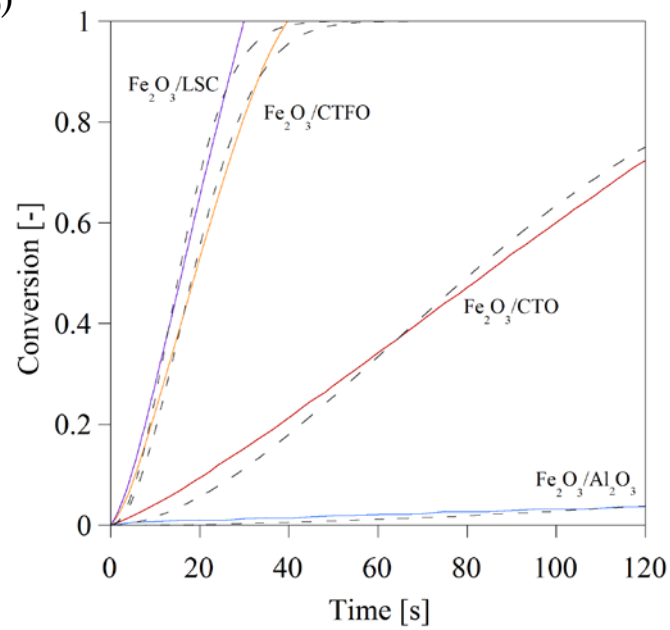


**Figure 3-12.** Sensitivity analysis with the parameters  $k$  and  $m$ .

(a)

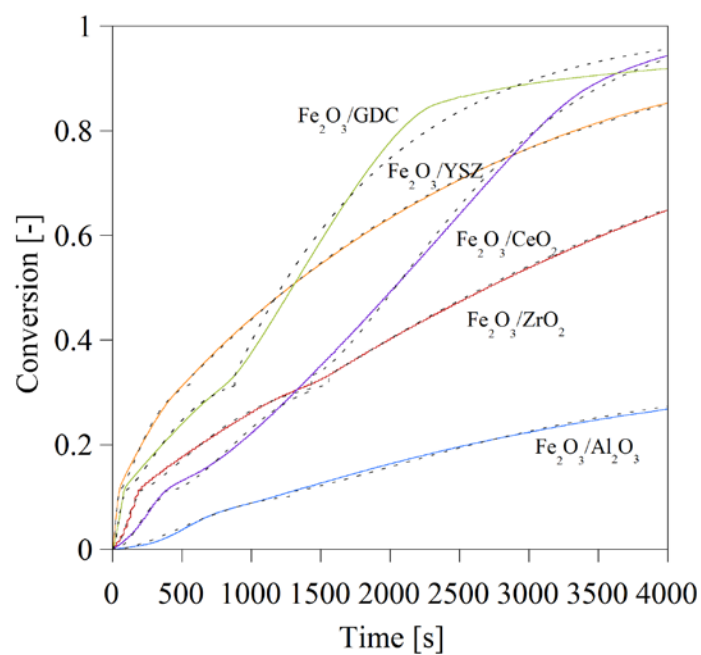


(b)

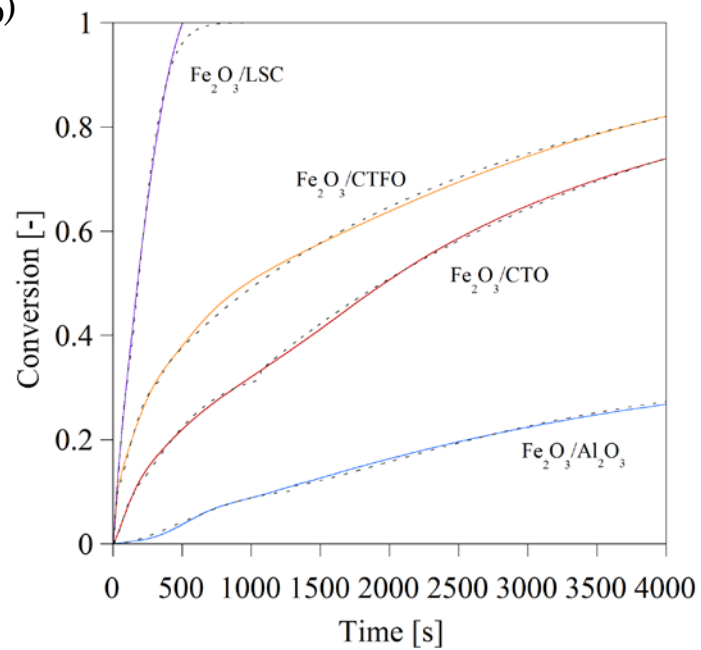


**Figure 3-13.** Time profiles of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /support reduction by  $\text{H}_2$  at  $600^\circ\text{C}$ . (Step1). Solid lines: experimental values; dashed lines: estimated values.

(a)

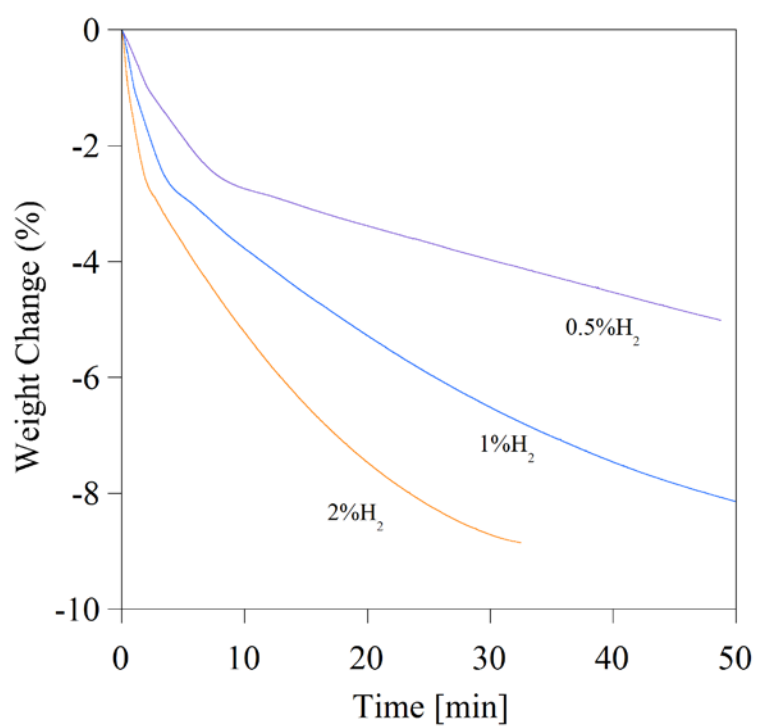


(b)

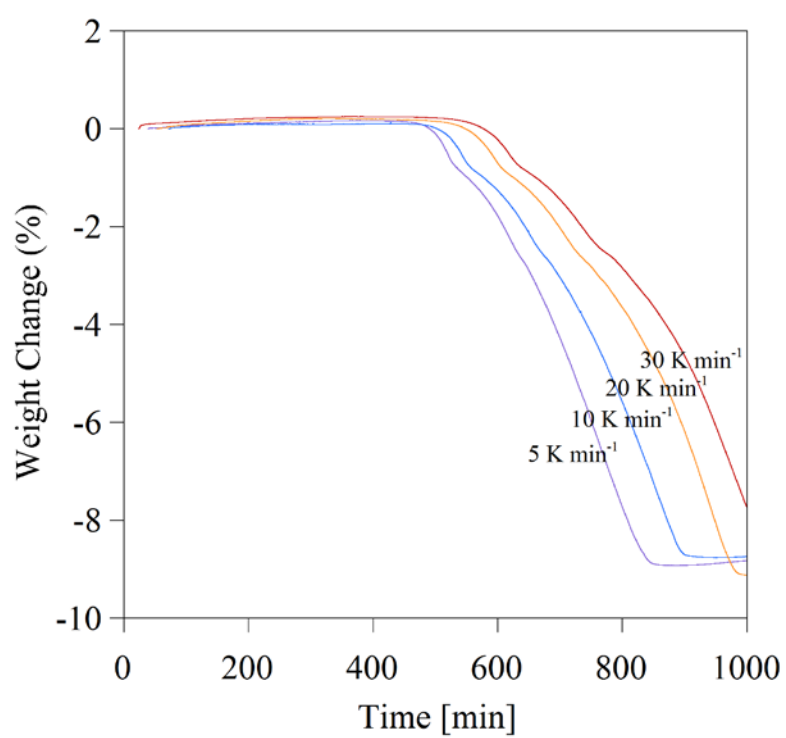


**Figure 3-14.** Time profiles of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /support reduction by  $\text{H}_2$  at 600 °C. Solid lines: experimental values; dashed lines: estimated values.

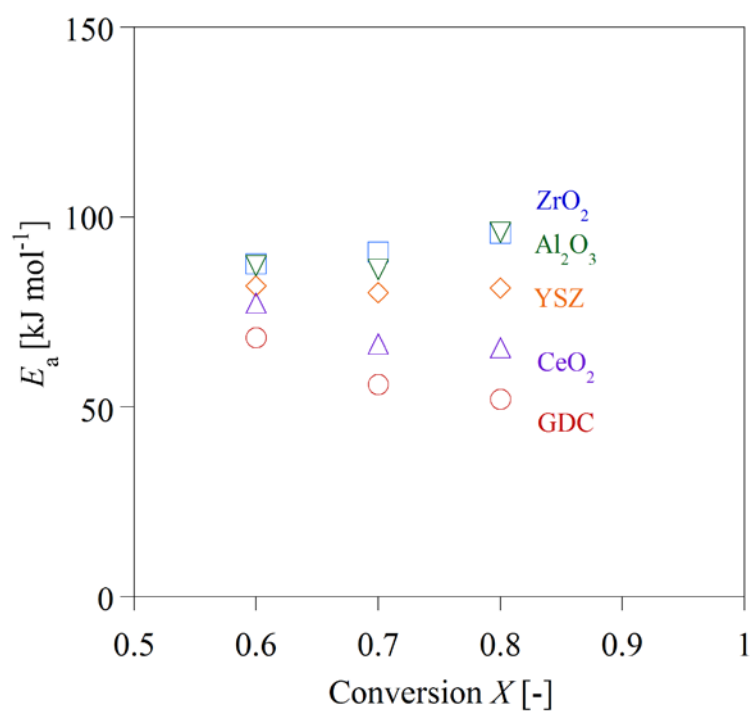




**Figure 3-15.** Reduction curve of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  with different hydrogen concentrations (0.5-2%) at  $800^\circ\text{C}$ .

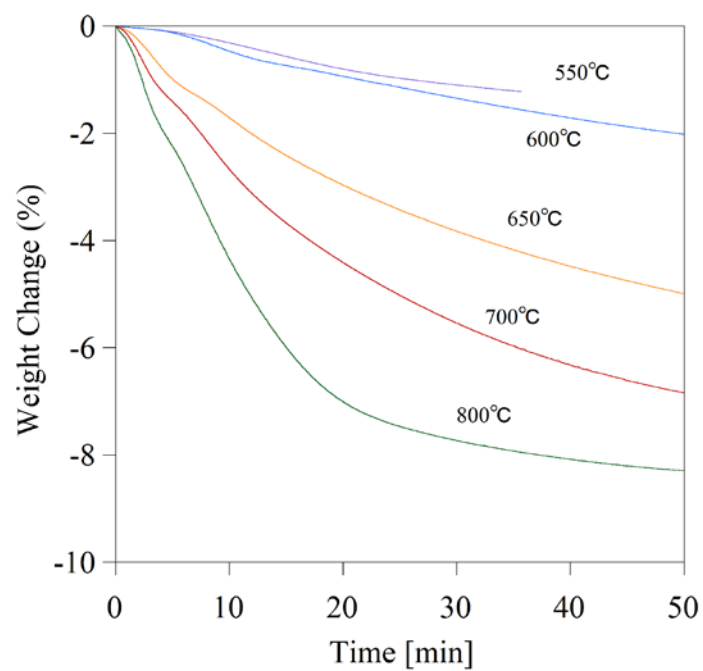


**Figure 3-16.** Reduction curve of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  with 2% hydrogen with the heating rate of 5-30  $\text{K min}^{-1}$ .

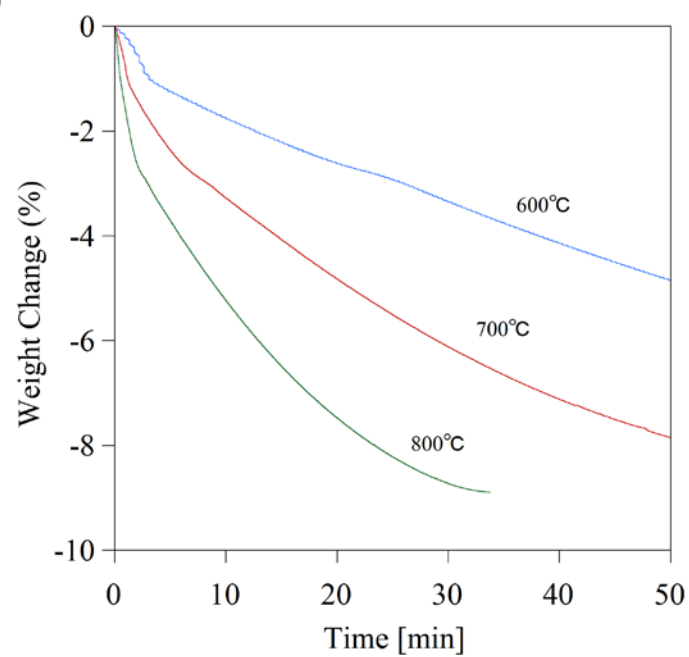


**Figure 3-17.** Plot based on Ozawa equation.

(a)

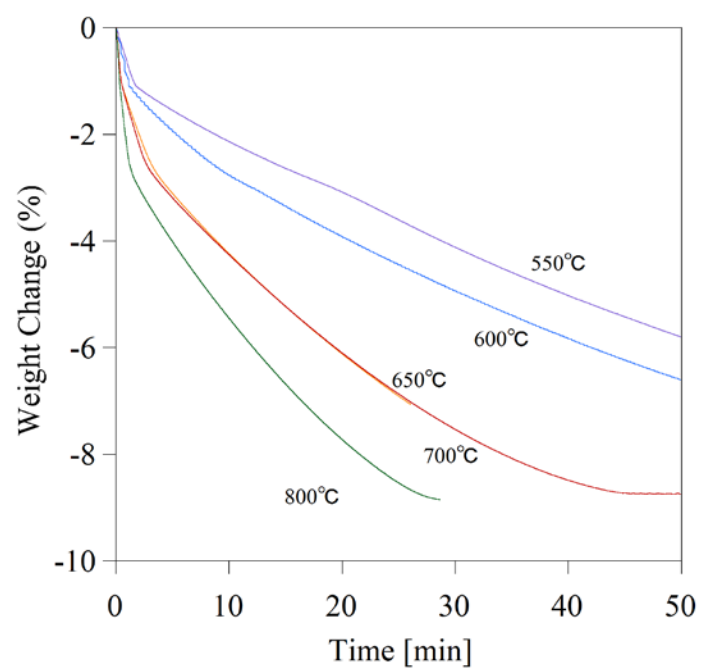


(b)

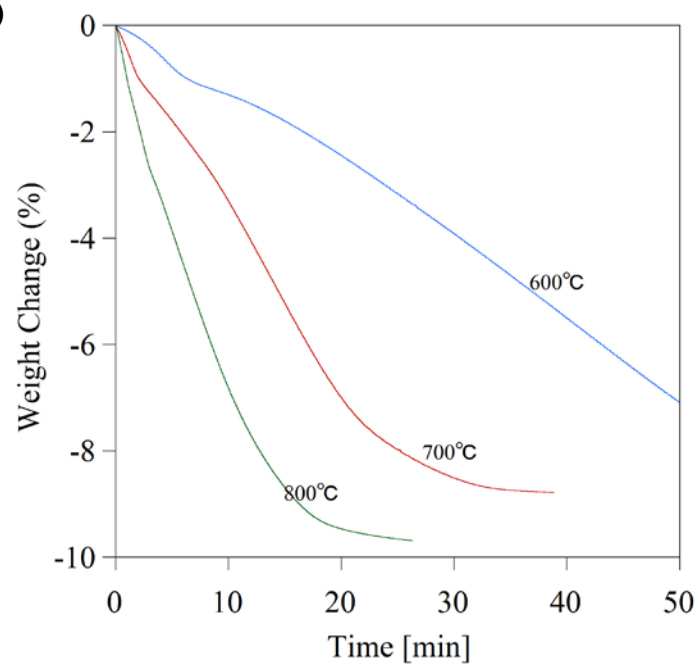


**Figure 3-18.** Reduction time profiles of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{supports}$  with 2% hydrogen at various temperatures between 550-800°C. (a) $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) $\text{ZrO}_2$ .

(c)

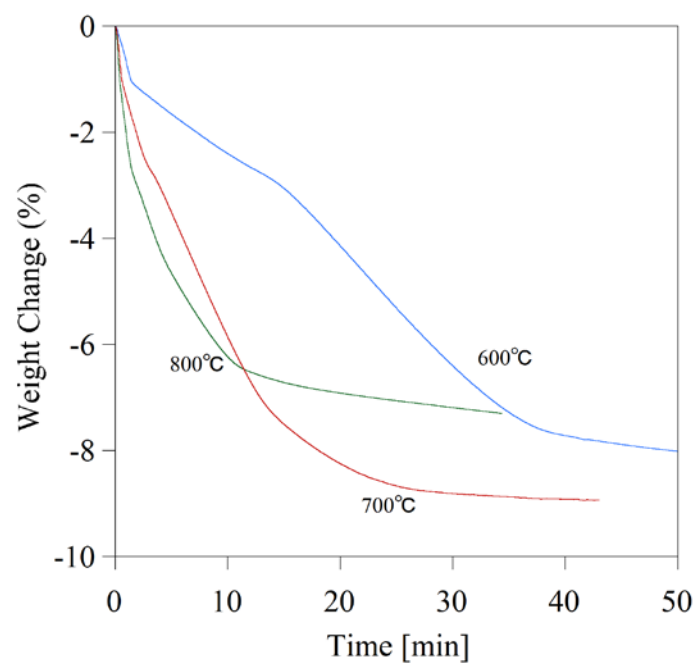


(d)

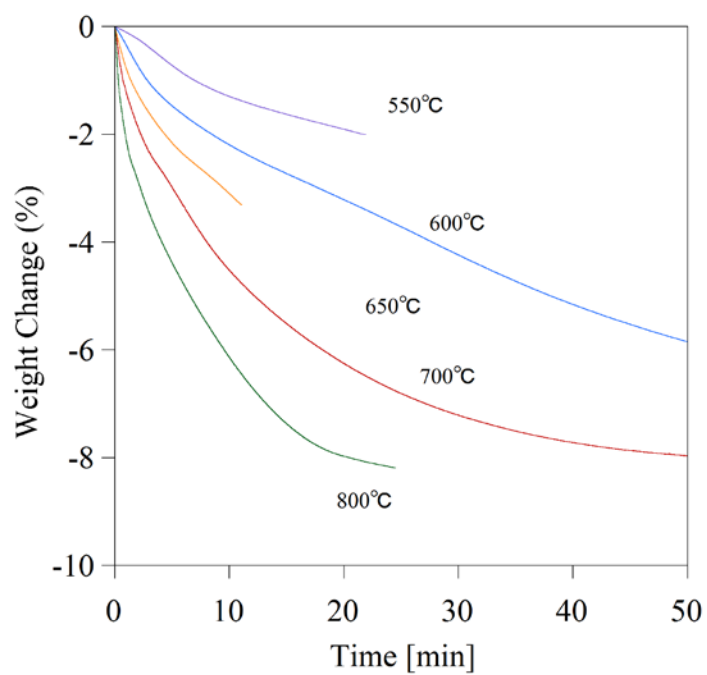


**Figure 3-18.** Reduction time profiles of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/supports with 2% hydrogen at various temperatures between 550-800°C. (Continued) (c)YSZ, (d)CeO<sub>2</sub>.

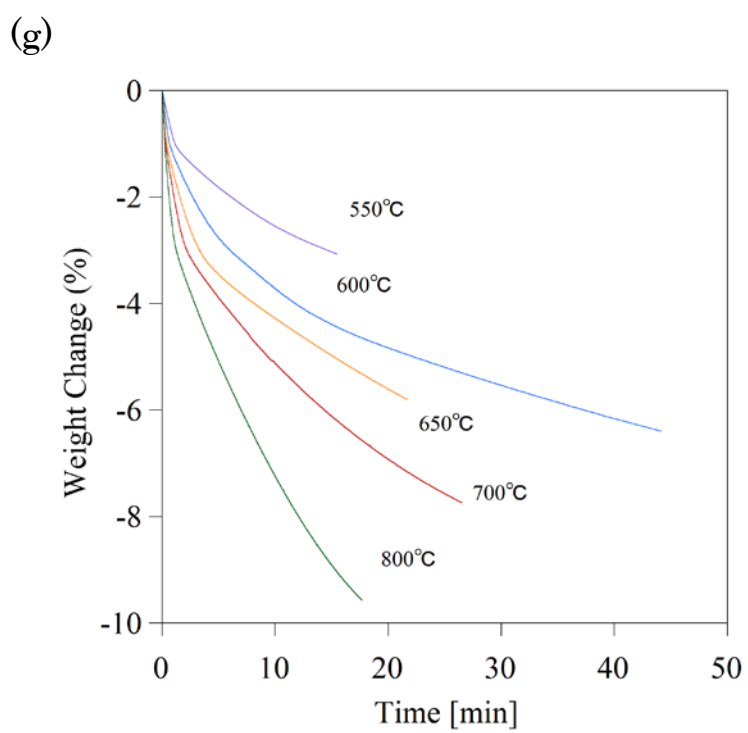
(e)



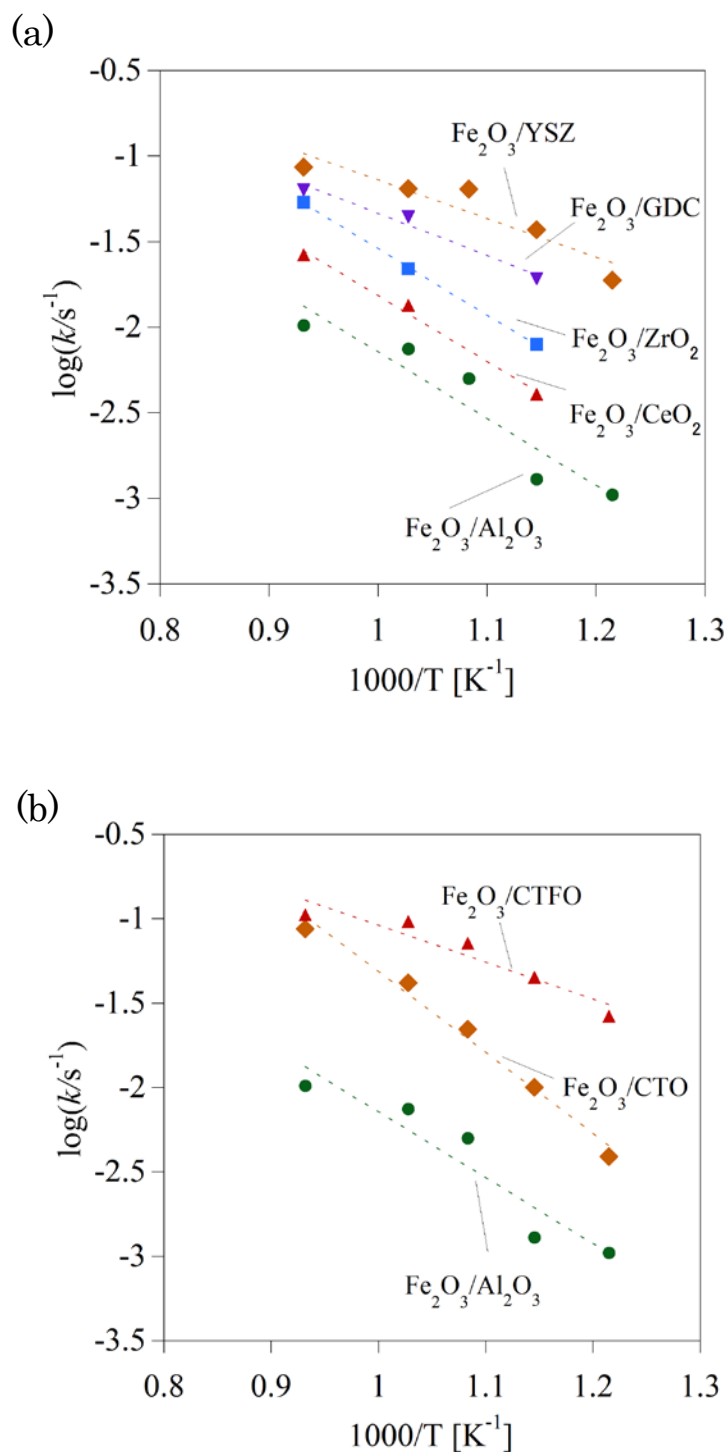
(f)



**Figure 3-18.** Reduction time profiles of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{supports}$  with 2% hydrogen at various temperatures between 550-800°C. (Continued) (e)GDC, (f)CTO.

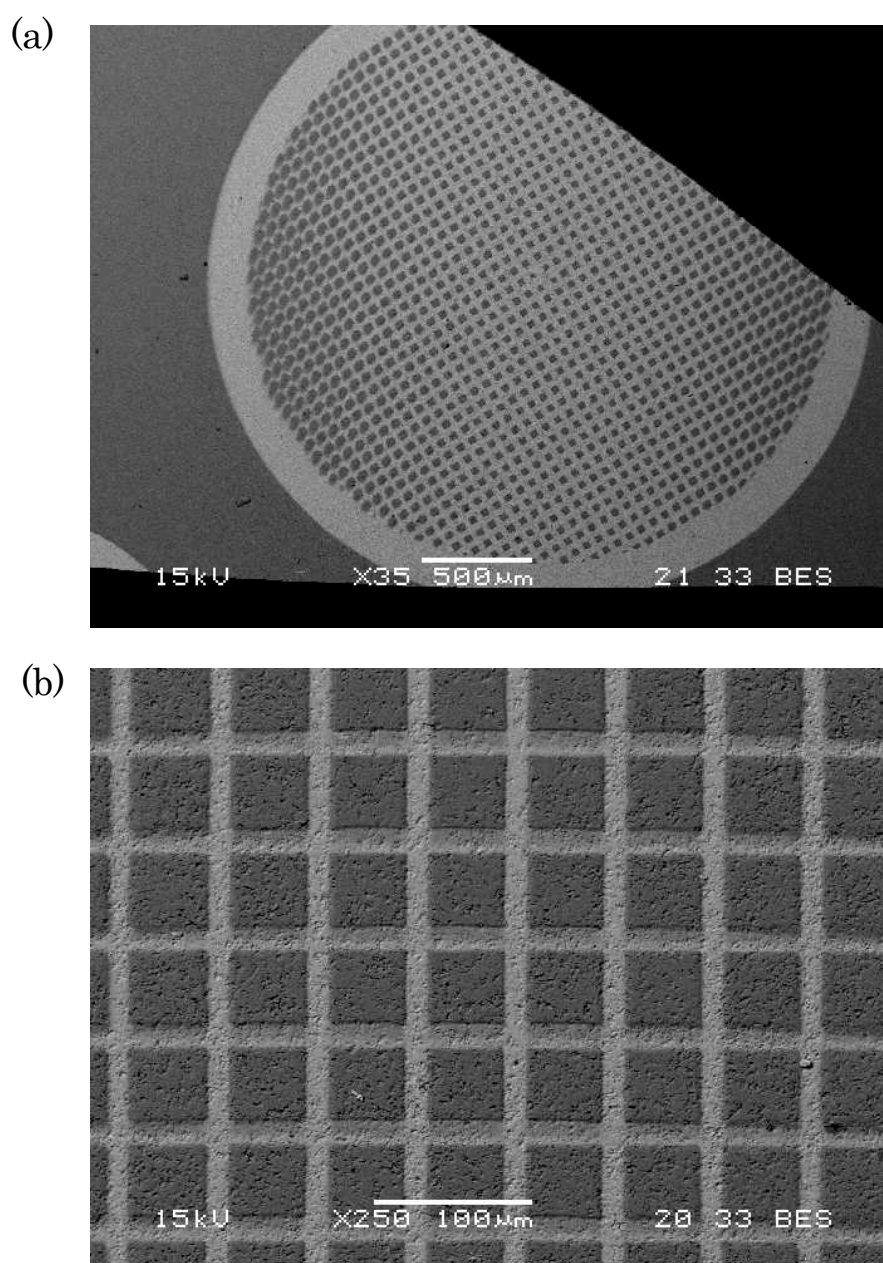


**Figure 3-18.** Reduction time profiles of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{supports}$  with 2% hydrogen at various temperatures between 550-800°C. (g)CTFO.



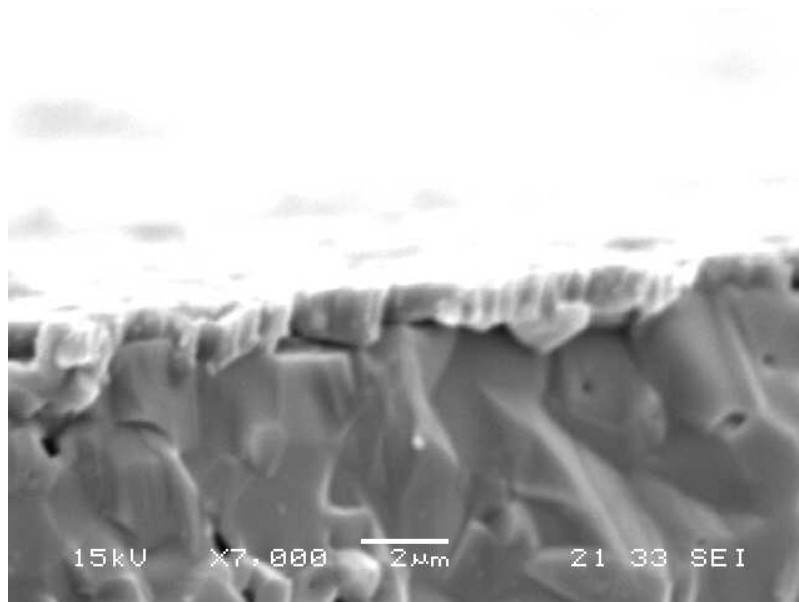
**Figure 3-19.** Arrhenius plots for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /supports reduction rate constants by 2%  $\text{H}_2$  in the reduction step from  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . (a) fluorite-type supports, (b) perovskite-type support.



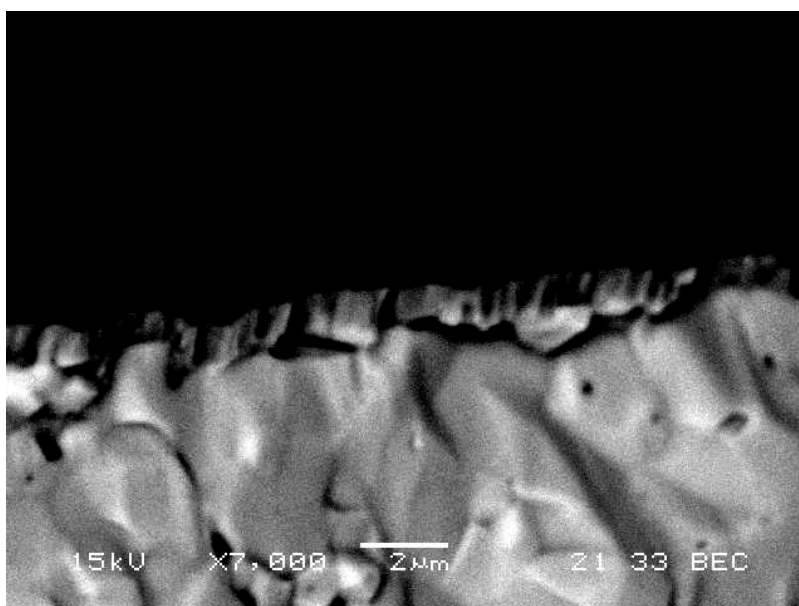


**Figure 3-20.** SEM images of Fe/GDC thin film. (Top view)

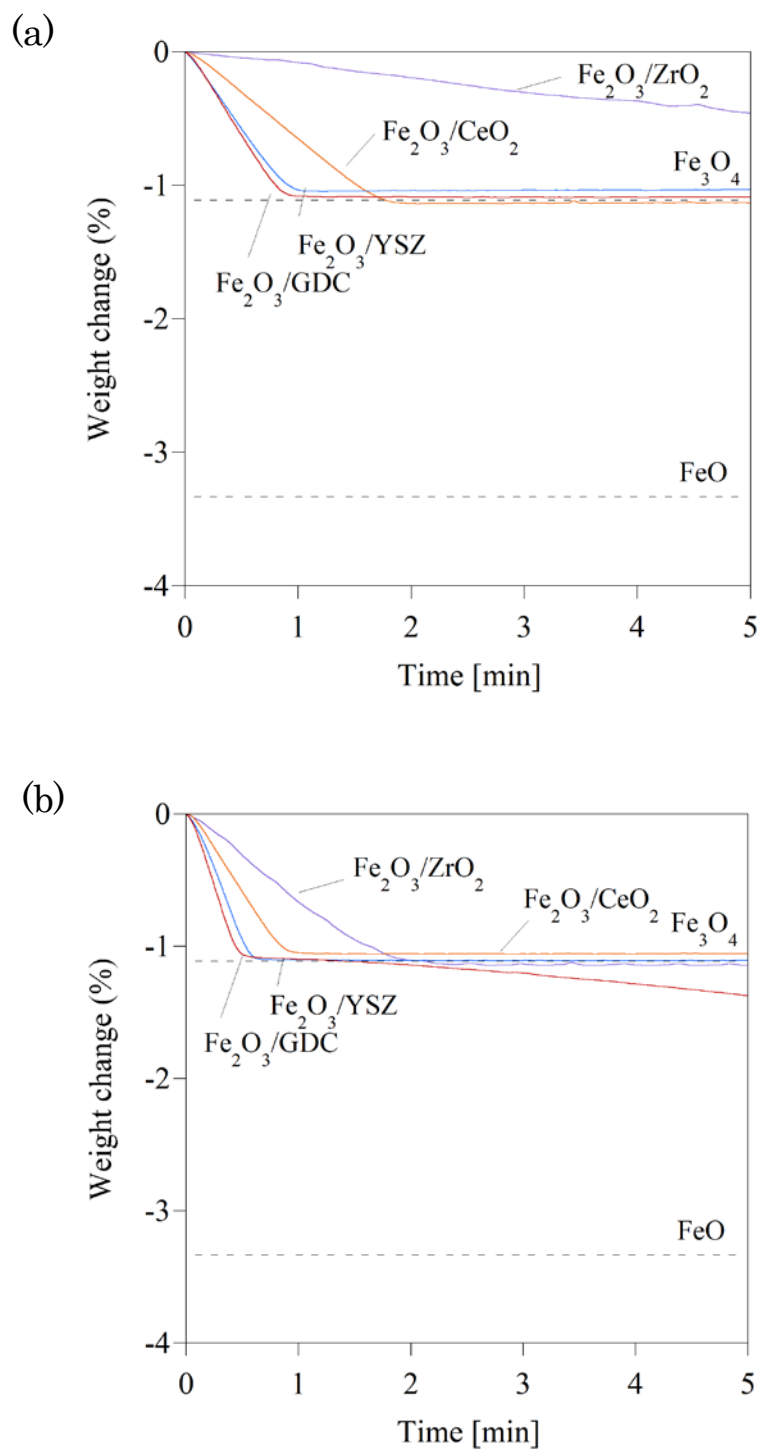
(a)



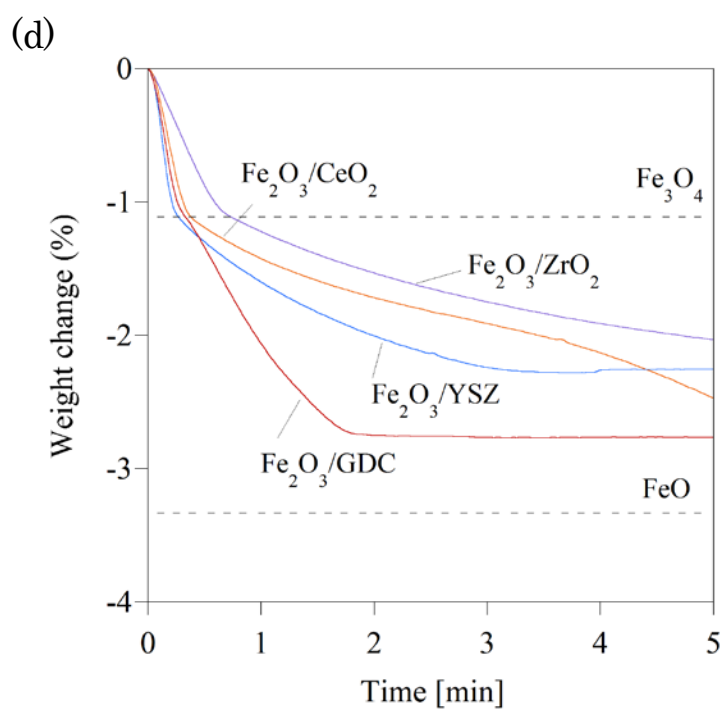
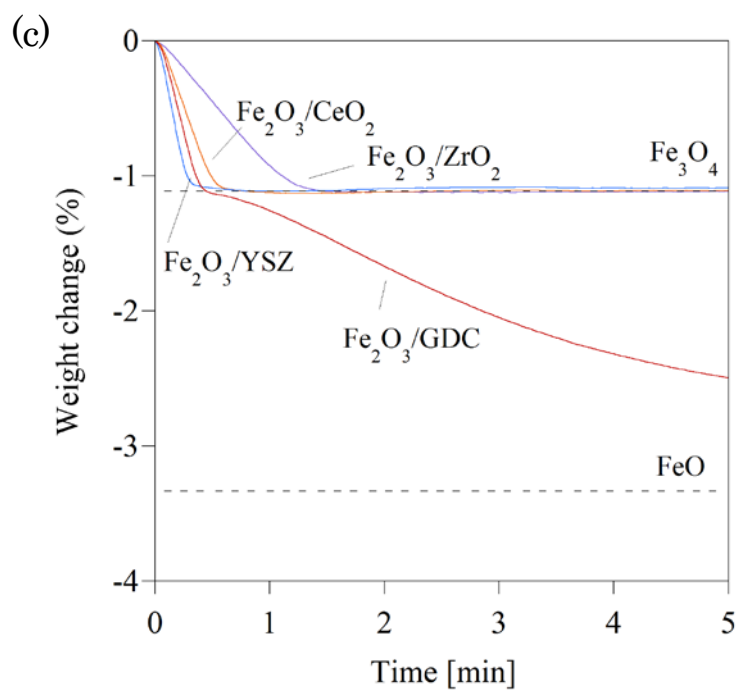
(b)



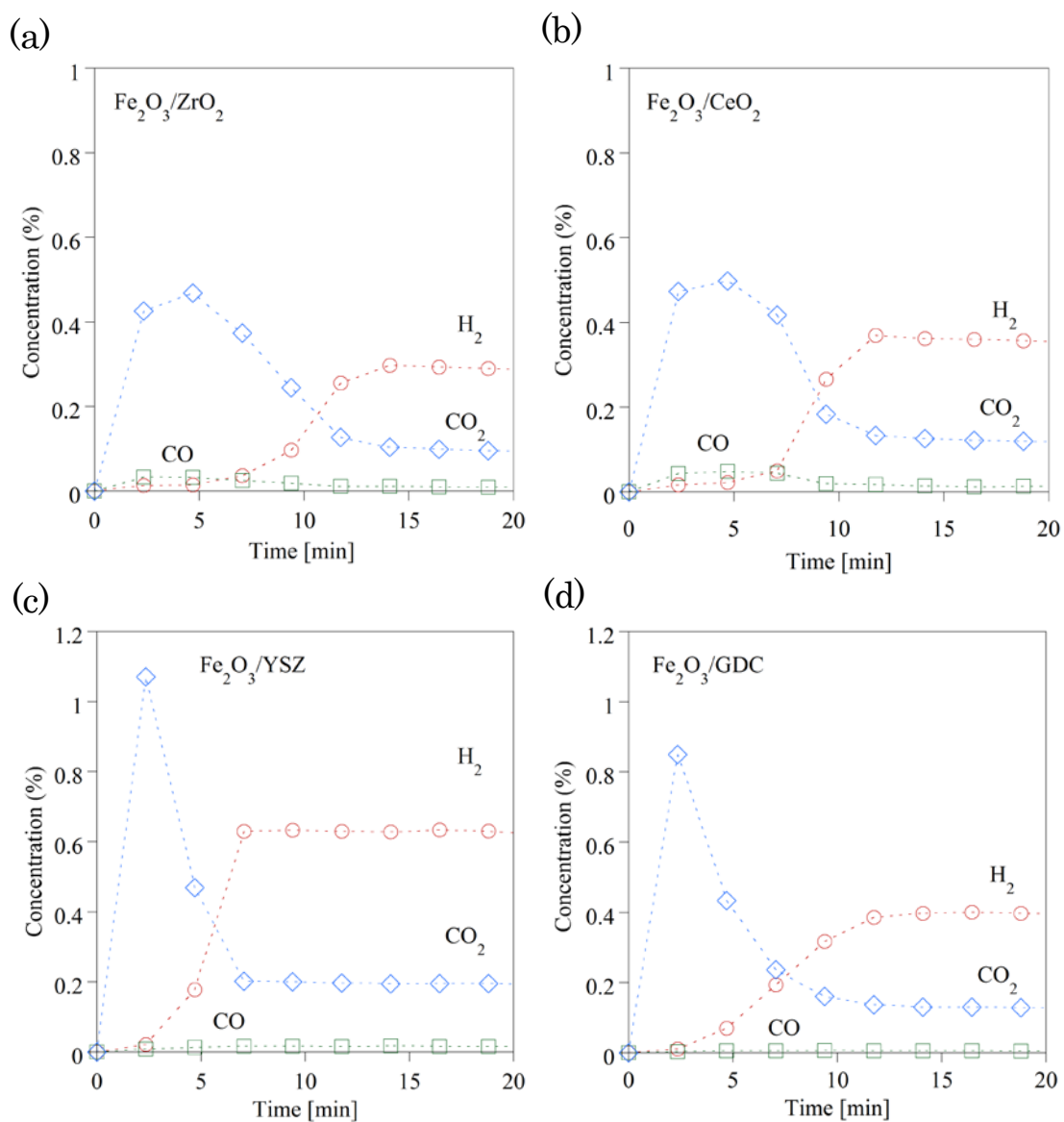
**Figure 3-21.** Cross sectional SEM images of thin film  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  after reduction with 2% $\text{H}_2$  for 1 min. (a) Secondary electron image, (b) Backscattered electron image.



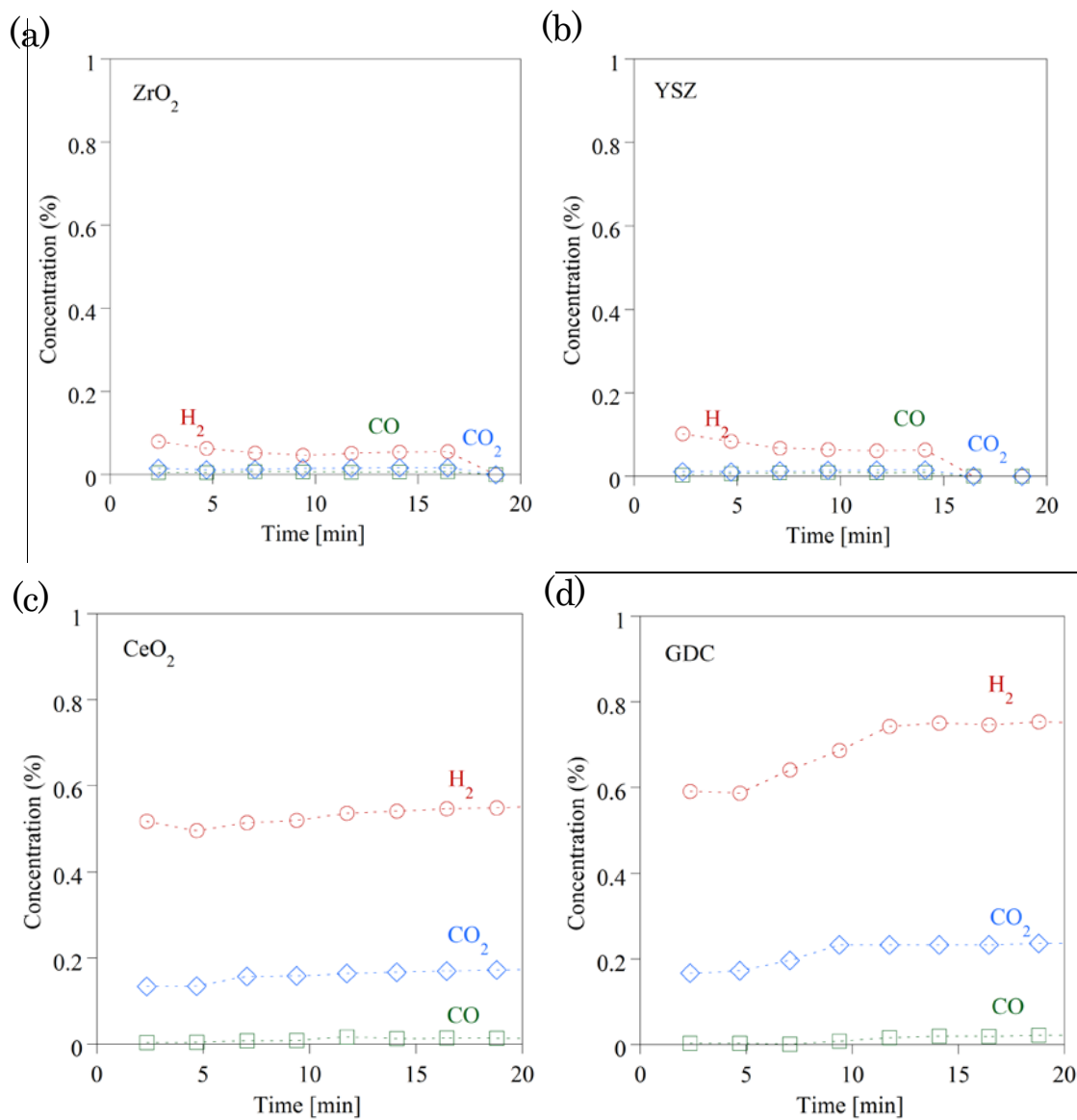
**Figure 3-22.** Reduction time profiles of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{supports}$  with 3% $\text{CH}_4$ /6% $\text{H}_2\text{O}$  at various temperatures between 750-900°C. (a) 750°C, (b) 800°C.



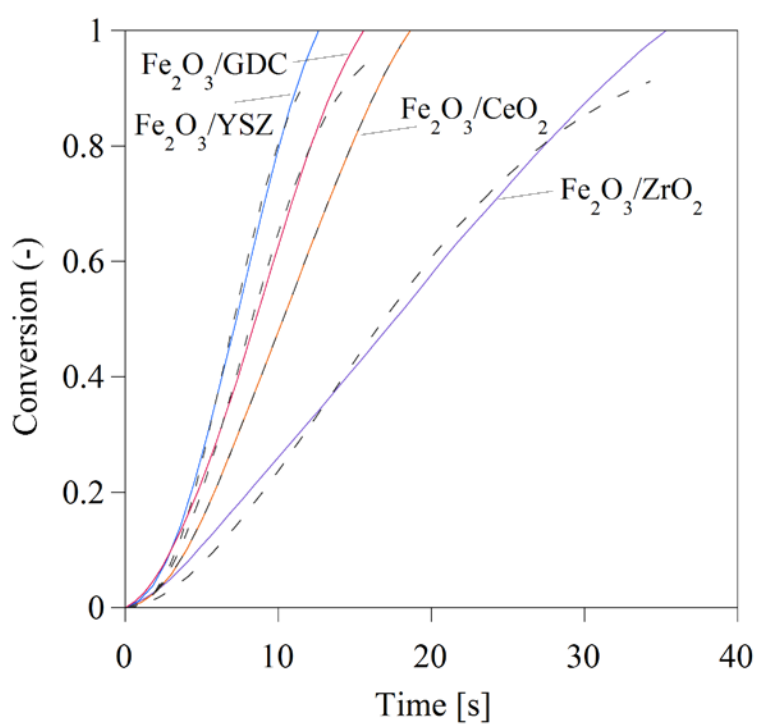
**Figure 3-22.** Reduction time profiles of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /supports with 3% $\text{CH}_4$ /6% $\text{H}_2\text{O}$  at various temperatures between 750-900°C. (continued) (c) 850°C, (d) 900°C.



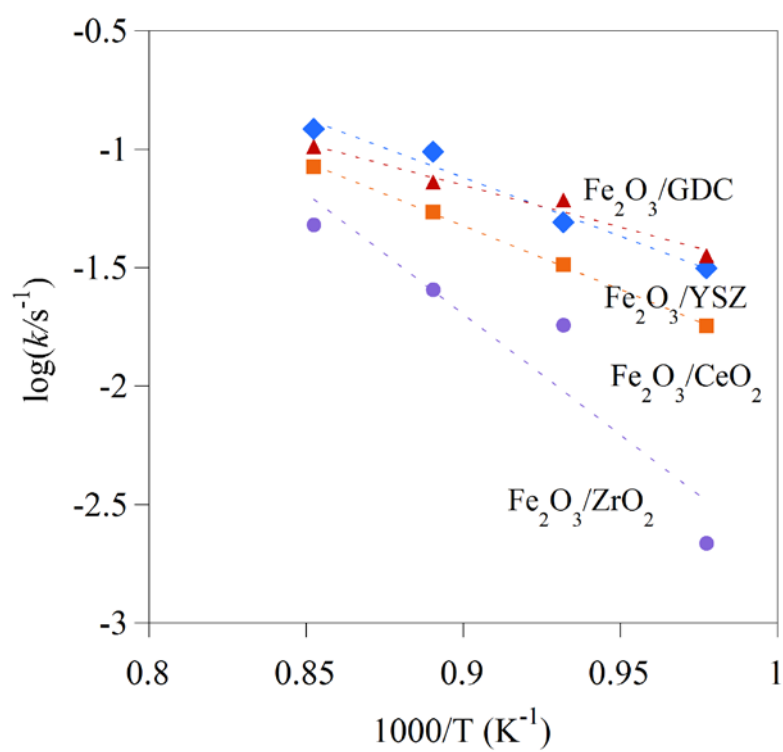
**Figure 3-23.** Reaction products for the reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/supports with 5%CH<sub>4</sub>/10%H<sub>2</sub>O at 1023 K. (a)ZrO<sub>2</sub>, (b) CeO<sub>2</sub>, (c)YSZ, (d)GDC



**Figure 3-24.** Reaction products for the steam reforming with support materials with 5% $\text{CH}_4$ /10% $\text{H}_2\text{O}$  at 1023 K. (a) $\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{CeO}_2$ , (c)YSZ, (d)GDC



**Figure 3-25.** Time profiles of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{support}$  reduction with 3% $\text{CH}_4$ /6% $\text{H}_2\text{O}$  at 900°C. Solid lines: experimental values; dashed lines: estimated values.



**Figure 3-26.** Arrhenius plots for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/supports reduction rate constants with wet methane for the reduction step from Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



第4章は雑誌掲載の形で刊行される予定であるため、公表可能日まで非公表とする。

第 5 章は特許申請に関わるため、公表可能日まで非公表とする。

## 6 酸化還元繰り返し反応における反応挙動の観察

### 6.1 概要

本章では酸化還元の繰り返し反応における反応速度の変化に関して評価を行うとともに、繰り返し反応後の構造変化に関して観測を行った。ケミカルループ法においては金属酸化物の酸化還元反応を繰り返し進行させる。金属酸化物の酸化還元反応は格子酸素の脱挿入反応であるため、繰り返し反応において体積変化を伴い構造変化が容易に進行する。このため、粒子構造が変化しやすい反応系であり、繰り返し反応中の安定性、反応速度変化と構造変化との関係性を評価することが重要である。また、反応を高温雰囲気下で進行させるため粒子のシンタリングが進行しやすく、その抑制に関する指針を得ることが重要である。本章では、これまで初期反応活性に関して議論してきた材料に関して、酸化還元の初期の繰り返し反応における反応挙動、つまり、反応速度および粒子構造に対して担体の種類、反応温度および反応ガス種が与える影響の評価を行った。

6.2 節では酸化還元の初期の繰り返し反応における安定性、つまり、反応速度および粒子構造に対して、担体の種類が与える影響の評価を行った。具体的には担体種として 3、5 章において高い活性を示した GDC および CTFO を選択し、参照試料として  $\text{ZrO}_2$  担体を用いて比較を行った。

6.3 節では、異なる温度域および反応ガス種が反応速度変化および粒子構造変化に与える影響について検討した。700℃および 1000℃の反応雰囲気で酸化ガスとして水蒸気および酸素を選択した際の差異について検討を行った結果について記す。加えて、酸化反応における反応ガス種、つまり、水蒸気および酸素による酸化反応が安定性及び粒子構造変化に与える影響について、反応熱からの考察を行った。

### 6.2 担体種依存性

本研究で合成した酸素キャリア複合粒子について、担体の種類、反応温度および反応ガス種が酸化還元反応の繰り返し特性に与える影響について評価することを目的として、異なる担体材料、反応温度、反応ガス種を用いた測定を行った。測定に際して用いた試料および条件について以下にまとめる。

試料:  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTFO}$

温度:  $700^\circ\text{C}$  または  $1000^\circ\text{C}$

反応ガス種: 還元反応:  $2\%\text{H}_2$ ; 酸化反応:  $5\%\text{H}_2\text{O}$  または  $14\%\text{O}_2$

## 反応速度解析

**Figure 6-1** には担体材料に  $\text{ZrO}_2$ , GDC, CTFO を用いて  $700^\circ\text{C}$  の反応温度で酸化反応に  $5\%\text{H}_2\text{O}$  を用いて 5 サイクルの酸化還元反応を行った結果を示す。各酸化還元サイクルにおける酸化反応後の試料重量は、初期重量である 0 へと戻らない結果となった。これは、水蒸気による酸化反応は、水蒸気雰囲気下での熱力学的安定相である  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  で反応が停止し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  までは酸化されないためである。実際のケミカルループ法においては、水蒸気塔において生成した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を酸化塔に移動させ、酸素による酸化反応を進行させることで  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  への酸化反応を進行させる。一方、本検討では、水蒸気による酸化反応と酸素による酸化反応の差異を観察するために、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  で停止した酸化反応を酸素でさらに進めることなく水素による還元反応に移行した。還元反応速度については、3 章において記述した 1 サイクル目における反応促進と同様に、いずれのサイクルの還元反応においても GDC および CTFO を用いた際に  $\text{ZrO}_2$  担体と比較して大きな反応速度を観測した。酸化還元反応の繰り返しにおける反応速度の変化については、 $\text{ZrO}_2$  担体を用いた際には 5 サイクルの間において顕著な活性の変化は観測されなかった。一方、GDC 担体を用いた際には反応速度について顕著な変化は観測されなかったものの、格子酸素利用率、つまり、酸化鉄の最終的な転化率が徐々に減少する傾向が観測された。対照的に、CTFO を用いた際には格子酸素利用率の減少は観測されないとともに、繰り返し中の反応速度の増大が観測された。

## 結晶構造の変化

5 サイクルの酸化還元後の試料について、繰り返し反応前後での結晶構造を XRD を用いて評価した。**Figure 6-2** には  $700^\circ\text{C}$ ,  $2\%\text{H}_2$ ,  $5\%\text{H}_2\text{O}$  の条件で 5 回の酸化還元反応を行った  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTFO}$  の反応前後の XRD パターンを示す。いずれの試料においても担体材料のピークのシフトが進行していることから、界面付近において Fe の担体材料中への拡散が生じていると考えられる。加えて、GDC を担体材料として用いた際には  $32^\circ$  付近に  $\text{CeFeO}_3$  由来と見られるピークが観測された。 $\text{CeFeO}_3$  の生成は量論

比で **Eq. (6.1)** で表現することができ、Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> の混合ペレットを真空雰囲気下で 800℃ から 850℃ で 48 h 焼成することで合成できることが報告されていることから<sup>[140]</sup>、今回の測定条件下においても十分に生成する可能性があると考えられる。



CeFeO<sub>3</sub> は、ペロブスカイト型構造ではあることは報告されているが、酸化物イオン伝導度や表面反応活性に関する情報は報告されていないことから、生成した CeFeO<sub>3</sub> 相が酸化還元反応速度に対して与える影響についての考察は難しいが、格子酸素利用率の低下からは、徐々に CeFeO<sub>3</sub> が生成することにより、FeO から Fe への還元反応に使用できる FeO の割合が減少していると考えられる。このため、GDC を用いた際の格子酸素利用率の減少は CeFeO<sub>3</sub> の生成が原因である可能性が考えられる。

### 6.3 温度依存性と反応種依存性

**Figure 6-3** から **Figure 6-6** には **Figure 6-1** と同様の検討について、700℃ と 1000℃ の異なる反応温度および H<sub>2</sub>O と O<sub>2</sub> の異なる反応種を用いた際の、5 サイクルの繰り返しにおける還元反応曲線を示した。還元反応速度は温度の上昇とともに増大する傾向を示している。

ZrO<sub>2</sub> を担体として用いた際には 700℃、14%O<sub>2</sub> の条件での繰り返し反応において、2nd サイクルでの還元速度の上昇が観測されたが、その後反応速度が減少する傾向が観測された。これは、初期サイクルにおいて還元反応による体積減少のために表面積が増加することで反応速度が向上した可能性が考えられる。ZrO<sub>2</sub> 担体は反応促進効果が大きくないために反応速度には酸化鉄の表面積が大きく影響を及ぼすために初期に反応速度の増大が観測されたと考えられる。一方、その後の反応速度に変化は観測されず、初回に向上した還元反応速度が維持される結果となった。

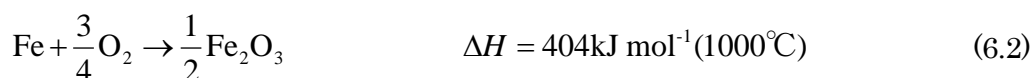
1000℃での酸化還元繰り返し特性においては、ZrO<sub>2</sub> と CTFO を用いたときで、還元反応速度は同程度であった。この要因としては、1000℃という高温では表面反応速度は十分に大きいために拡散律速となり、担体種による差が観測されなかった可能性が考えられる。

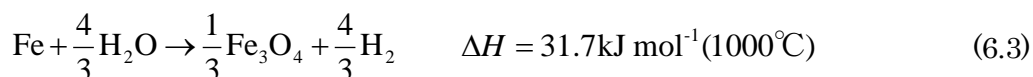
一方、GDC を担体として用いた際には 700℃、14%O<sub>2</sub> の反応条件においても格子酸素

利用率の減少が観測された。また、1000℃での反応では FeO の Fe への還元反応において著しい還元反応速度の低下が観測された。

CTFO を用いた際には 700℃の反応条件では繰り返しと共に反応速度が向上する傾向が得られた。一方、1000℃における繰り返し反応では反応速度は一定で維持される結果であった。反応速度の向上に関しては、繰り返しに伴う界面量の増加や、酸化鉄中の Fe 元素の CTFO 中への拡散に伴う CTFO 酸化物イオン伝導度の向上などの可能性が考えられるが、活性の維持や向上がどの程度持続されるかについては、今後、より多くの酸化還元サイクルでの観察が必要である。

5 サイクルの酸化還元後の試料について、繰り返し反応前後での粒子構造を SEM を用いて評価した。Figure 6-7 には Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CTFO における異なる反応温度および反応ガス種を用いた際の酸化還元サイクル前後の試料についての試料断面の SEM 像を示す。繰り返し反応後のいずれの SEM 像からも粒子径の増大が観測された。特に顕著であったのは 1000℃、14%O<sub>2</sub> の条件で酸化還元の繰り返しを行った試料であり、粒子が凝集し数 μm 程度にまで成長している様子や、観察場所によっては焼結が著しく進行し細孔が消失している様子が観測された。酸素キャリアの酸化還元反応では、結晶相の変化に伴い体積変化が進行するため、粒子構造の変化が進行しやすい。また、粒子焼結における焼結速度は温度に大きく依存する。このため、反応温度が 700℃と 1000℃で異なる際に、焼結の進行度の違いが観測されたと考えられる。一方、焼結の進行度の違いは酸化反応における反応種の違いによっても観察された。測定には酸化反応における酸化性ガス種として H<sub>2</sub>O および O<sub>2</sub> を用いたが、特に反応温度が 1000℃であった際に、O<sub>2</sub> を用いた際の構造変化が顕著であった。金属鉄の酸化反応は水蒸気による反応と酸素による反応ともに発熱反応であるが、酸素による酸化反応においてその発熱量は大きい。このため、酸素雰囲気での酸化反応を進行させた際には試料内部の温度が上昇し、焼結が大きく進行した可能性がある。金属鉄の酸素および水蒸気による酸化反応は Eq. (6.2) および Eq. (6.3) で表され、1000℃におけるエンタルピー変化はそれぞれ 404 kJ mol<sup>-1</sup> および 31.7 kJ mol<sup>-1</sup> である。





このように両反応共に発熱反応であるが、その発熱量は大きく異なる。加えて、酸素による酸化反応は反応速度が非常に大きく、数十秒で酸化反応が完結する。このため、粒子内での酸化反応に伴う発熱により、粒子内部の温度が急速に上昇することで粒子の焼結が進行した可能性が示唆される。以上の結果は、酸化反応の制御による劣化抑制の可能性を示唆する結果である。システムの設計において酸化反応塔における酸化反応速度の制御、または、水蒸気塔における水素生成を加えることで、繰り返し挙動の向上の可能性が期待できる。

反応速度と粒子構造の関係については、SEM 像からは粒子径の増大や更には細孔の減少・消失などの著しい粒子構造の変化が観測されたが、初期の5サイクルではあるが繰り返し中の還元反応速度の低下は観測されなかった。1章で述べたように、ケミカルループ法では数十時間、数千回程度の酸化還元反応の繰り返しにおける高い反応活性の維持が求められている。劣化には、粒子構造の破壊と凝集や不純物相の生成による反応速度の低下があるが、粒子の凝集による粒子径の上昇に関しては、反応初期において進行しやすい。SEM 像からは実際に凝集の進行が観測されているが、一方で、今回の測定条件においては CTFO 担体を用いた際には反応速度の低下は観測されなかったことから、今回合成した試料は凝集による劣化に対して高い耐性を持つ試料である可能性が示唆される。これは、CTFO の有する高い酸化物イオン伝導度により、凝集粒子内における CTFO を通した酸化物イオン輸送が生じたためである可能性が考えられる。

一般的に粒子径の増大や細孔の減少などの粒子構造の変化は、反応進行のためのガス拡散相の減少、表面積の減少による総括の表面反応速度の低下や、粒子内部の還元反応の進行に必要な酸素拡散距離が長くなるなど、反応速度の観点からは望ましくない。一方で、焼結性が悪いために、小さな粒子径や高表面積である材料は、初期の大きな反応速度は期待されるが、その後の粒子径の増大や、低い機械的強度により流動層中での粒子構造の破壊が進行しやすいと考えられる。それに対して、今回合成された  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTFO}$  粒子は初期繰り返しサイクルにおいて、大きな粒子構造の変化を観測したにもかかわらず、還元反応

速度の変化は観測されなかった。測定温度が高いために、単純に還元反応における高活性が維持できたとすることはできないが、担体材料中の高い酸素輸送特性は、高焼結性試料における高い反応活性に繋がる可能性を示している。

一方で、CTFO は焼結温度の低い材料であるために、比較的低温においても焼結が進行し、また Fe のドーピングが容易に進行する系である。酸化物イオン伝導度の極大値は 20% ドーピングによって実現され、それ以上のドーピングによっては電子伝導度は向上する一方で酸化物イオン伝導度は低下するため<sup>[105]</sup>、高い酸素輸送性の維持の観点からは望ましくない。より長時間での繰り返しによってはこのような要因により反応速度の低下が観測される可能性があることから、今後、より長期の酸化還元サイクルにおける反応挙動を観察するとともに、材料の構造および組成変化について、丁寧に観察を行う必要がある。

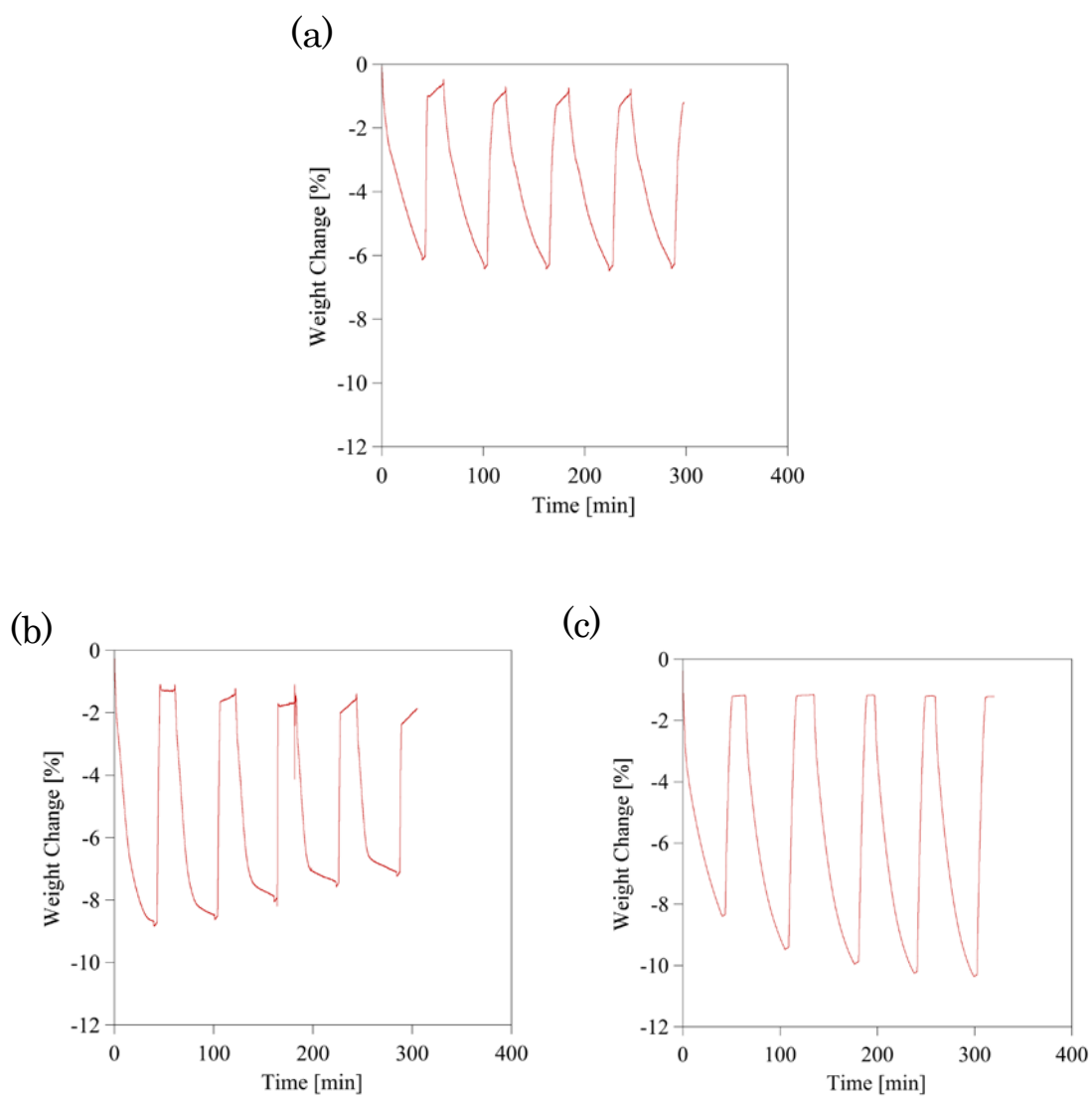
## 6.4 まとめ

本章では、本論文で合成した酸素キャリア複合粒子について、酸化還元反応の繰り返しにおける反応挙動や構造変化の観察を行った。特に、反応速度や粒子構造に、担体種、反応温度や反応種の違いが与える影響に関して評価を行った。本章で得られた成果を以下に記す。

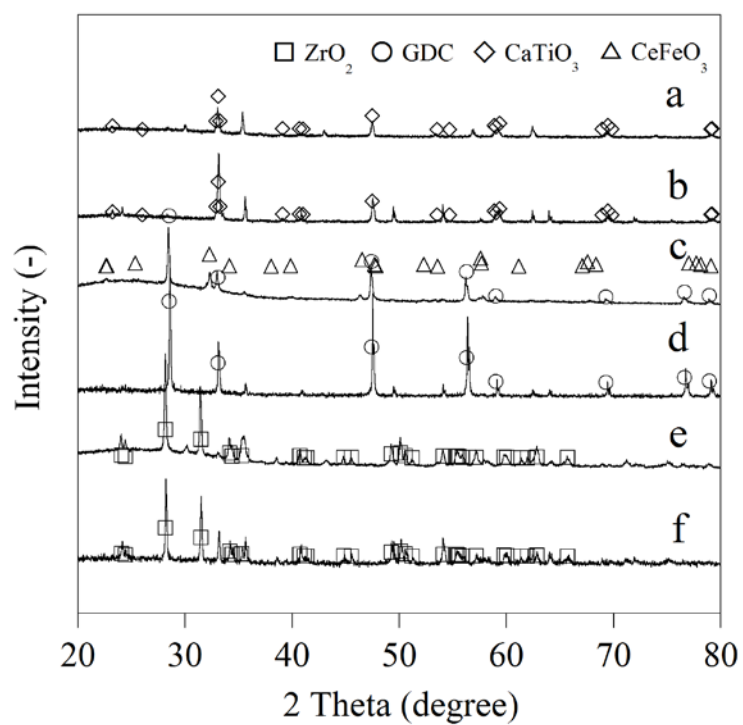
- ・ GDC および CTFO を用いた際には前章までの結果と同様に  $\text{ZrO}_2$  担体と比較して大きな反応速度を観測した。この傾向は初期の繰り返しサイクル、5 サイクルの繰り返し反応の間では維持される結果が得られた。GDC 担体を用いた際には格子酸素利用率の減少が観測された。一方、CTFO 担体を用いた際には反応速度は維持、または若干ではあるが繰り返しと共に反応速度が増大する傾向が得られた。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  の繰り返し後には XRD パターンにおいて  $\text{CeFeO}_3$  とみられるピークが観測されたことから、酸素キャリア - 担体間における不純物相の生成が反応抑制に寄与した可能性が考えられる。



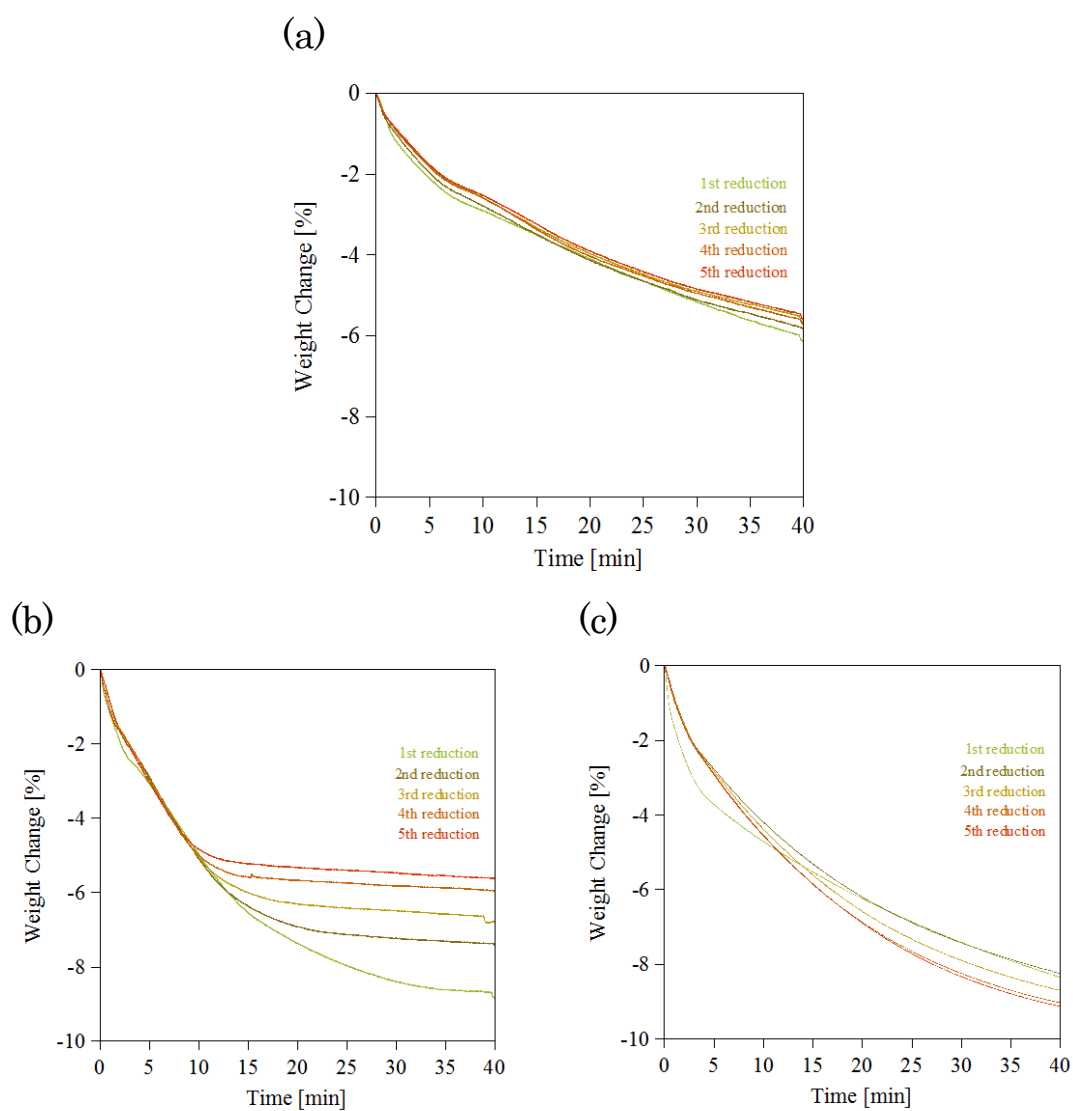
- ・酸化反応ガス種を水蒸気および酸素を用いて比較した際には、酸素を用いた際より顕著な粒子径の増大を観測した。酸化反応に酸素を用いた際の発熱は水蒸気と比較して非常に大きいことから、粒子内部において局所的な温度上昇が進行することで焼結が進行したと考えられる。これは、反応ガス種の選択が安定性や劣化挙動に影響を与えることを示している。酸化反応においては空気中の酸素を用いることが一般的であるが、シンタリング抑制の観点では水蒸気による水素生成塔を反応塔に加えることに利点があることが示された。



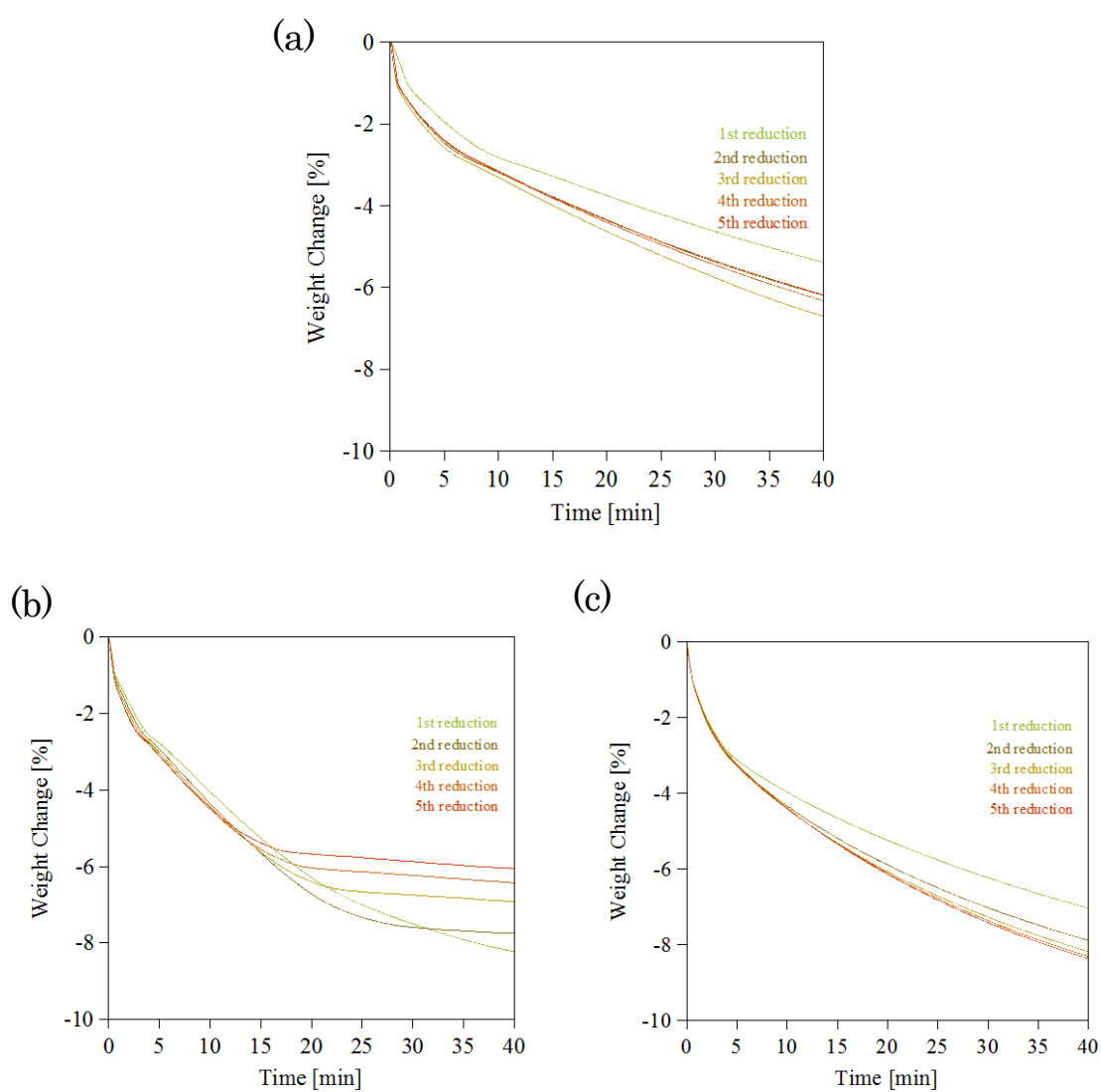
**Figure 6-1.** Time profiles of redox reaction of (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  and (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTFO}$  with 2% $\text{H}_2$  and 5% $\text{H}_2\text{O}$  at 700°C.



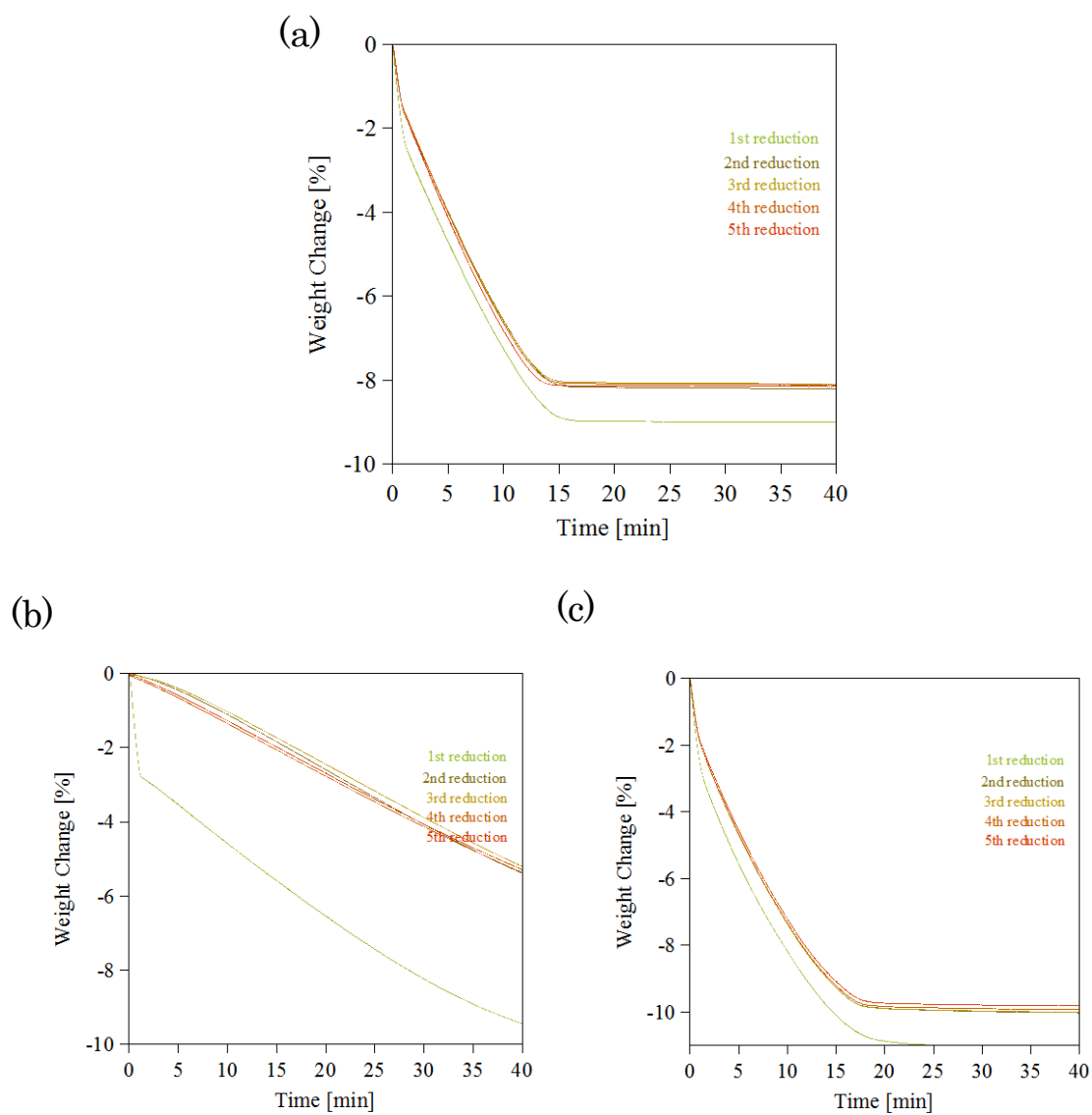
**Figure 6-2.** XRD patterns of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{support}$  before and after redox cycles. (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTFO}$  after 5 redox cycles, (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTFO}$  as-prepared, (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  after 5 redox cycles, (d)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  as-prepared, (e)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  after 5 redox cycles, (f)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  as-prepared



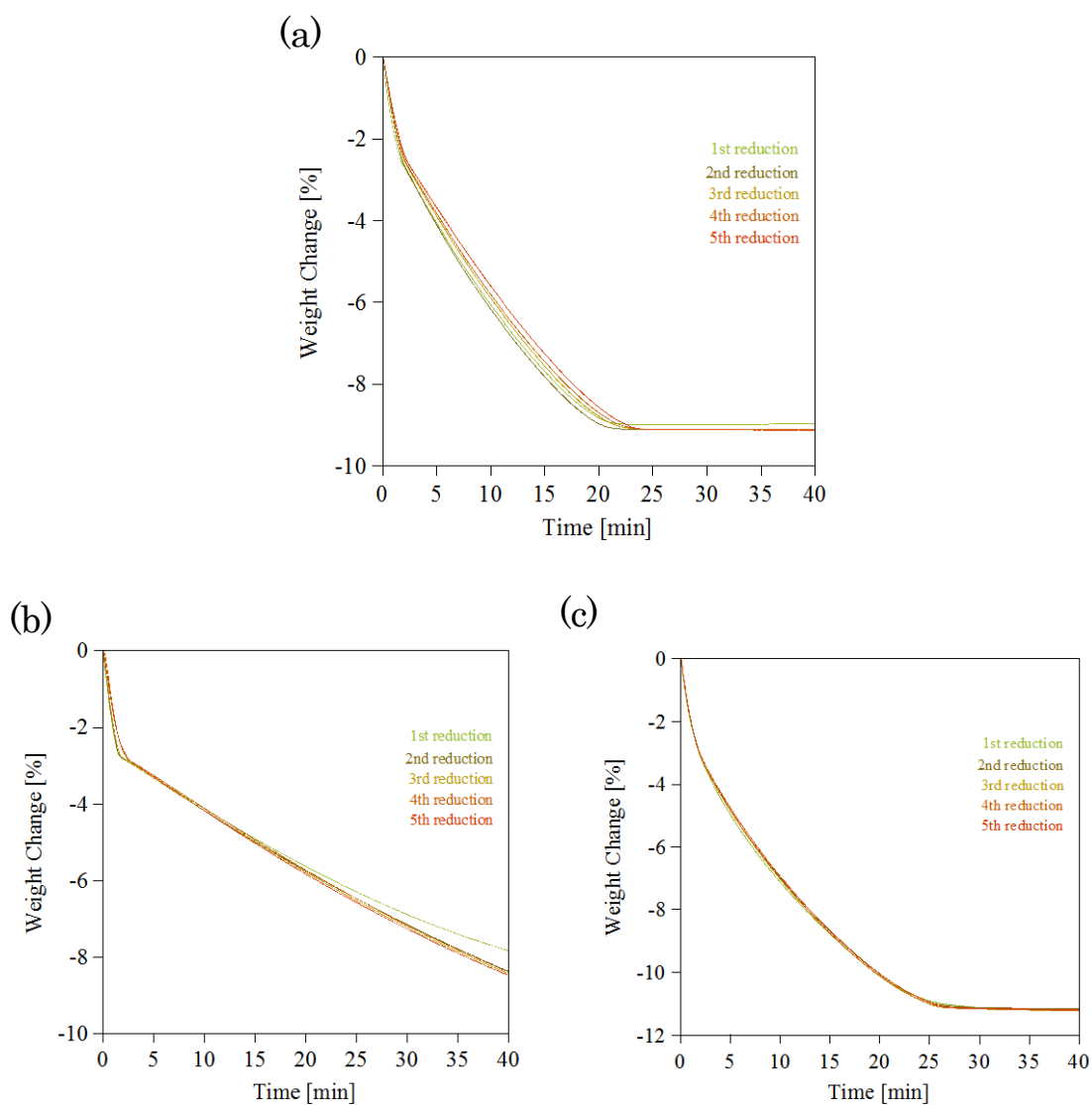
**Figure 6-3.** Reduction curves of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /supports with 2%  $\text{H}_2$  during 5 redox cycles at  $700^\circ\text{C}$ . Oxidation step was conducted with 5%  $\text{H}_2\text{O}$ . (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  and (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTFO}$



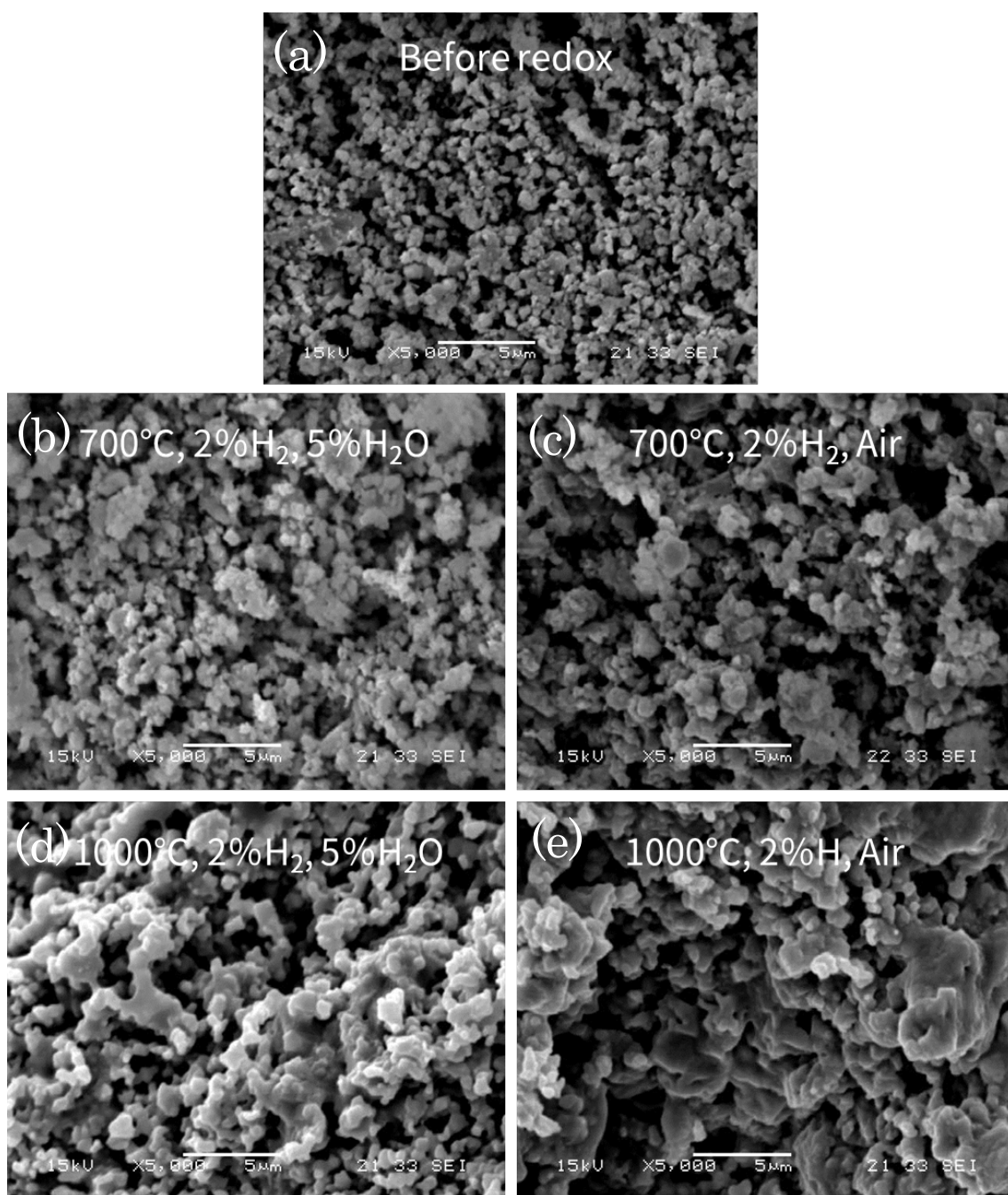
**Figure 6-4.** Reduction curves of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /supports with 2%  $\text{H}_2$  during 5 redox cycles at 700°C. Oxidation step was conducted with 14%  $\text{O}_2$ . (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  and (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTFO}$



**Figure 6-5.** Reduction curves of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /supports with 2%  $\text{H}_2$  during 5 redox cycles at  $1000^\circ\text{C}$ . Oxidation step was conducted with 5%  $\text{H}_2\text{O}$ . (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  and (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTFO}$



**Figure 6-6.** Reduction curves of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /supports with 2%  $\text{H}_2$  during 5 redox cycles at 1000°C. Oxidation step was conducted with 14%  $\text{O}_2$ . (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GDC}$  and (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CTFO}$



**Figure 6-7.** SEM images after 5 redox cycles. (a) as prepared. Oxidation step with (b) 5%H<sub>2</sub>O at 700°C, (c) air at 700°C, (d) 5%H<sub>2</sub>O at 1000°C, (e) air at 1000°C



第7章は特許申請に関わるため、公表可能日まで非公表とする。

## 参考文献

- [1] L.-S. Fan, L. Zeng, W. Wang, and S. Luo, "Chemical looping processes for CO<sub>2</sub> capture and carbonaceous fuel conversion – prospect and opportunity," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, p. 7254, 2012.
- [2] M. M. Hossain and H. I. de Lasa, "Chemical-looping combustion (CLC) for inherent separations—a review," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, p. 4433, 2008.
- [3] J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, and L. F. de Diego, "Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 38, p. 215, 2012.
- [4] B. Moghtaderi, "Review of the Recent Chemical Looping Process Developments for Novel Energy and Fuel Applications," *Energy & Fuels*, vol. 26, p. 15, 2012.
- [5] S. Consonni, G. Lozza, G. Pelliccia, S. Rossini, and F. Saviano, "Chemical-Looping Combustion for Combined Cycles With CO<sub>2</sub> Capture," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol. 128, p. 525, 2006.
- [6] N. Kobayashi and L.-S. Fan, "Biomass direct chemical looping process: A perspective," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, p. 1252, 2011.
- [7] L. Fan, F. Li, and S. Ramkumar, "Utilization of chemical looping strategy in coal gasification processes," *Particuology*, vol. 6, p. 131, 2008.
- [8] W. G. Xiang and Y. Y. Chen, "Hydrogen and electricity from coal with carbon dioxide separation using chemical looping reactors," *Energy & Fuels*, vol. 21, p. 2272, 2007.
- [9] A. Murugan, A. Thursfield, and I. S. Metcalfe, "A chemical looping process for hydrogen production using iron-containing perovskites," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, p. 4639, 2011.
- [10] E. Lorente, Q. Cai, J. A. Peña, J. Herguido, and N. P. Brandon, "Conceptual design and modelling of the Steam-Iron process and fuel cell integrated system," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, p. 5554, 2009.
- [11] K.-S. Kang, C.-H. Kim, K.-K. Bae, W.-C. Cho, S.-H. Kim, and C.-S. Park, "Oxygen-carrier selection and thermal analysis of the chemical-looping process for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, p. 12246, 2010.

- [12] A. Singh, F. Al-Raqom, J. Klausner, and J. Petrasch, "Production of hydrogen via an Iron/Iron oxide looping cycle: Thermodynamic modeling and experimental validation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, p. 7442, 2012.
- [13] W. C. Cho, M. W. Seo, S. D. Kim, K. S. Kang, K. K. Bae, C. H. Kim, *et al.*, "Reactivity of iron oxide as an oxygen carrier for chemical-looping hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, p. 16852, 2012.
- [14] P. Chiesa, G. Lozza, A. Malandrino, M. Romano, and V. Piccolo, "Three-reactors chemical looping process for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, p. 2233, 2008.
- [15] T. Mattisson, A. Lyngfelt, and H. Leion, "Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 3, p. 11, 2009.
- [16] N. Mohammad Pour, H. Leion, M. Rydén, and T. Mattisson, "Combined Cu/Mn Oxides as an Oxygen Carrier in Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU)," *Energy & Fuels*, vol. 27, p. 6031, 2013.
- [17] T. Mattisson, A. Jardnas, and A. Lyngfelt, "Reactivity of Some Metal Oxides Supported on Alumina with Alternating Methane and Oxygen Application for Chemical-Looping Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 17, p. 643, 2003.
- [18] A. Edrisi, Z. Mansoori, B. Dabir, and A. Shahnazari, "Hydrogen, nitrogen and carbon dioxide production through chemical looping using iron-based oxygen carrier – A Green plant for H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, p. 10380, 2014.
- [19] A. Abad, J. Adánez, A. Cuadrat, F. García-Labiano, P. Gayán, and L. F. de Diego, "Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion," *Chemical Engineering Science*, vol. 6, pp. 689, 2011.
- [20] C. Linderholm, P. Knutsson, M. Schmitz, P. Markström, and A. Lyngfelt, "Material balances of carbon, sulfur, nitrogen and ilmenite in a 100kW CLC reactor system," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 27, p. 188, 2014.
- [21] A. Cuadrat, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, L. F. de Diego, and J. Adánez, "The use of ilmenite as oxygen-carrier in a 500Wth Chemical-Looping Coal Combustion unit," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5, p. 1630, 2011.

- [22] C. Linderholm, M. Schmitz, P. Knutsson, M. Källén, and A. Lyngfelt, "Use of Low-Volatile Solid Fuels in a 100 kW Chemical-Looping Combustor," *Energy & Fuels*, vol. 28, p. 5942, 2014.
- [23] Z. Huang, F. He, Y. Feng, K. Zhao, A. Zheng, S. Chang, *et al.*, "Biomass Char Direct Chemical Looping Gasification Using NiO-Modified Iron Ore as an Oxygen Carrier," *Energy & Fuels*, vol. 28, p. 183, 2014.
- [24] Z. Huang, F. He, Y. Feng, R. Liu, K. Zhao, A. Zheng, *et al.*, "Characteristics of biomass gasification using chemical looping with iron ore as an oxygen carrier," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, p. 14568, 2013.
- [25] E. Lorente, J. A. Peña, and J. Herguido, "Cycle behaviour of iron ores in the steam-iron process," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, p. 7043, 2011.
- [26] Z. Huang, F. He, K. Zhao, Y. Feng, A. Zheng, S. Chang, *et al.*, "Natural iron ore as an oxygen carrier for biomass chemical looping gasification in a fluidized bed reactor," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 116, p. 1315, 2014.
- [27] H. Gu, L. Shen, Z. Zhong, X. Niu, H. Ge, Y. Zhou, *et al.*, "Potassium-Modified Iron Ore as Oxygen Carrier for Coal Chemical Looping Combustion: Continuous Test in 1 kW Reactor," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, p. 13006, 2014.
- [28] T. Mendiara, A. Abad, L. F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, and J. Adánez, "Biomass combustion in a CLC system using an iron ore as an oxygen carrier," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 19, p. 322, 2013.
- [29] J. Adánez, A. Cuadrat, A. Abad, P. Gayán, L. F. de Diego, and F. García-Labiano, "Ilmenite Activation during Consecutive Redox Cycles in Chemical-Looping Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 24, p. 1402, 2010.
- [30] M. M. Azis, E. Jerndal, H. Leion, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, "On the evaluation of synthetic and natural ilmenite using syngas as fuel in chemical-looping combustion (CLC)," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 88, p. 1505, 2010.
- [31] K. Piotrowski, K. Mondal, H. Lorethova, L. Stonawski, T. Szymanski, and T. Wiltowski, "Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, p. 1543, 2005.
- [32] H. Wang, X. Liu, and F. Wen, "Hydrogen production by the redox of iron oxide prepared by

- hydrothermal synthesis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, p. 977, 2012.
- [33] P. Gayán, M. A. Pans, M. Ortiz, A. Abad, L. F. de Diego, F. García-Labiano, *et al.*, "Testing of a highly reactive impregnated  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carrier for a SR-CLC system in a continuous CLC unit," *Fuel Processing Technology*, vol. 96, p. 37, 2012.
- [34] L. Shen, J. Wu, Z. Gao, and J. Xiao, "Characterization of chemical looping combustion of coal in a 1kWth reactor with a nickel-based oxygen carrier," *Combustion and Flame*, vol. 157, p. 934, 2010.
- [35] M. Ryden, A. Lyngfelt, and T. Mattisson, "Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen carriers," *Energy & Fuels*, vol. 22, p. 2585, 2008.
- [36] J. Adanez, C. Dueso, L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, and A. Abad, "Effect of Fuel Gas Composition in Chemical-Looping Combustion with Ni-Based Oxygen Carriers. 2. Fate of Light Hydrocarbons," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, p. 2509, 2009.
- [37] L. Shen, J. Wu, Z. Gao, and J. Xiao, "Reactivity deterioration of  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carrier for chemical looping combustion of coal in a 10kWth reactor," *Combustion and Flame*, vol. 156, pp. 1377, 2009.
- [38] N. Berguerand, F. Lind, M. Israelsson, M. Seemann, S. Biollaz, and H. Thunman, "Use of Nickel Oxide as a Catalyst for Tar Elimination in a Chemical-Looping Reforming Reactor Operated with Biomass Producer Gas," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, p. 16610, 2012.
- [39] W. Yang, H. Zhao, J. Ma, D. Mei, and C. Zheng, "Copper-Decorated Hematite as an Oxygen Carrier for in Situ Gasification Chemical Looping Combustion of Coal," *Energy & Fuels*, vol. 28, p. 3970, 2014.
- [40] P. Gayán, C. R. Forero, A. Abad, L. F. de Diego, F. García-Labiano, and J. Adánez, "Effect of Support on the Behavior of Cu-Based Oxygen Carriers during Long-Term CLC Operation at Temperatures above 1073 K," *Energy & Fuels*, vol. 25, p. 1316, 2011.
- [41] C. R. Forero, P. Gayán, L. F. de Diego, A. Abad, F. García-Labiano, and J. Adánez, "Syngas combustion in a 500 Wth Chemical-Looping Combustion system using an impregnated Cu-based oxygen carrier," *Fuel Processing Technology*, vol. 90, p. 1471, 2009.

- [42] M. Johansson, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, "Creating a synergy effect by using mixed oxides of iron- and nickel oxides in the combustion of methane in a chemical-looping combustion reactor," *Energy & Fuels*, vol. 20, p. 2399, 2006.
- [43] P. Cho, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, "Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion," *Fuel*, vol. 83, p. 1215, 2004.
- [44] O. Mihai, D. Chen, and A. Holmen, "Catalytic Consequence of Oxygen of Lanthanum Ferrite Perovskite in Chemical Looping Reforming of Methane," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, p. 2613, 2011.
- [45] Z. Sarshar and S. Kaliaguine, "Reduction Kinetics of Perovskite-Based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, p. 6946, 2013.
- [46] I. Iliuta, R. Tahoces, G. S. Patience, S. Riffart, and F. Luck, "Chemical-looping combustion process: Kinetics and mathematical modeling," *AIChE Journal*, 2010.
- [47] A. Abad, J. Adánez, F. García-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayán, and J. Celaya, "Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion," *Chemical Engineering Science*, vol. 62, p. 533, 2007.
- [48] F. Garcia-Labiano, L. F. de Diego, J. Adanez, A. Abad, and P. Gayan, "Reduction and oxidation kinetics of a copper-based oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, p. 8168, 2004.
- [49] K. E. Sedor, M. M. Hossain, and H. I. de Lasa, "Reduction kinetics of a fluidizable nickel–alumina oxygen carrier for chemical-looping combustion," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 86, p. 323, 2008.
- [50] B. Moghtaderi and H. Song, "Reduction Properties of Physically Mixed Metallic Oxide Oxygen Carriers in Chemical Looping Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 24, p. 5359, 2010.
- [51] S. Isogai, F. Kosaka, I. Takimoto, H. Hatano, Y. Oshima, and J. Otomo, "Acceleration of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Reduction Kinetics by Wet Methane with Calcium Titanate as Support," *Chemistry Letters*, vol. 42, p. 1438, 2013.
- [52] J. Otomo, Y. Furumoto, H. Hatano, T. Hatanaka, and Y. Oshima, "Nickel oxide redox

processes with oxide ion conductor-supported nickel oxide in dry and humidified methane: Effect of oxide ion conductors on induction period in nickel oxide reduction and subsequent hydrogen production," *Fuel*, vol. 104, p. 691, 2013.

- [53] G. Azimi, H. Leion, T. Mattisson, M. Rydén, F. Snijkers, and A. Lyngfelt, "Mn–Fe Oxides with Support of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  for Chemical-Looping Combustion and Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, p. 10358, 2014.
- [54] A. M. Kierzkowska, C. D. Bohn, S. A. Scott, J. P. Cleeton, J. S. Dennis, and C. R. Muller, "Development of Iron Oxide Carriers for Chemical Looping Combustion Using Sol–Gel," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, p. 5383, 2010.
- [55] X. Zhu, Y. Wei, H. Wang, and K. Li, "Ce–Fe oxygen carriers for chemical-looping steam methane reforming," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, p. 4492, 2013.
- [56] D. D. Miller and R. Siriwardane, "Mechanism of Methane Chemical Looping Combustion with Hematite Promoted with  $\text{CeO}_2$ ," *Energy & Fuels*, vol. 27, p. 4087, 2013.
- [57] A. Abad, J. Adánez, F. García-Labiano, L. F. de Diego, and P. Gayán, "Modeling of the chemical-looping combustion of methane using a Cu-based oxygen carrier," *Energy Procedia*, vol. 1, pp. 391, 2009.
- [58] Q. Guo, Y. Cheng, Y. Liu, W. Jia, and H.-J. Ryu, "Coal Chemical Looping Gasification for Syngas Generation Using an Iron-Based Oxygen Carrier," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, p. 78, 2014.
- [59] H. Sun, L. Xu, Z. Li, and N. Cai, "Investigation of a Coupled Fuel Reactor for Coal-Fueled Chemical Looping Combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, p. 15157, 2014.
- [60] S. Luo, A. Majumder, E. Chung, D. Xu, S. Bayham, Z. Sun, *et al.*, "Conversion of Woody Biomass Materials by Chemical Looping Process—Kinetics, Light Tar Cracking, and Moving Bed Reactor Behavior," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, p. 14116, 2013.
- [61] L. Yan, B. He, X. Pei, C. Wang, Z. Duan, J. Song, *et al.*, "Design and comparisons of three biomass based hydrogen generation systems with chemical looping process," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, p. 17540, 2014.

- [62] B.-S. Huang, H.-Y. Chen, K.-H. Chuang, R.-X. Yang, and M.-Y. Wey, "Hydrogen production by biomass gasification in a fluidized-bed reactor promoted by an Fe/CaO catalyst," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, p. 6511, 2012.
- [63] D. C. Ozcan, M. Alonso, H. Ahn, J. C. Abanades, and S. Brandani, "Process and Cost Analysis of a Biomass Power Plant with in Situ Calcium Looping CO<sub>2</sub> Capture Process," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, p. 10721, 2014.
- [64] J. Udomsirichakorn and P. A. Salam, "Review of hydrogen-enriched gas production from steam gasification of biomass: The prospect of CaO-based chemical looping gasification," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30, p. 565, 2014.
- [65] J. Adanez, P. Gayan, J. Celaya, L. F. d. Diego, F. García-Labiano, and A. Abad, "Chemical Looping Combustion in a 10 kWth Prototype Using a CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxygen Carrier Effect of Operating Conditions on Methane Combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, p. 6075, 2006.
- [66] P. Moldenhauer, M. Rydén, T. Mattisson, A. Hoteit, A. Jamal, and A. Lyngfelt, "Chemical-Looping Combustion with Fuel Oil in a 10 kW Pilot Plant," *Energy & Fuels*, vol. 28, p. 5978, 2014.
- [67] J. Ströhle, M. Orth, and B. Eppele, "Design and operation of a 1MWth chemical looping plant," *Applied Energy*, vol. 113, p. 1490, 2014.
- [68] L. F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, J. Celaya, J. M. Palacios, and J. Adánez, "Operation of a 10kWth chemical-looping combustor during 200h with a CuO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier," *Fuel*, vol. 86, p. 1036, 2007.
- [69] A. HE, C. JH, and T. PR, "Alstom's chemical looping combustion coal power technology development prototype," *Proc. 1st Int Conf Chem. Looping*, 2010.
- [70] J. M. Parker, "CFD model for the simulation of chemical looping combustion," *Powder Technology*, vol. 265, p. 47, 2014.
- [71] K. Mahalatkar, J. Kuhlman, E. D. Huckaby, and T. O'Brien, "CFD simulation of a chemical-looping fuel reactor utilizing solid fuel," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, p. 3617, 2011.
- [72] S. Wang, L. Yan, F. Zhao, H. Lu, L. Sun, and Q. Zhang, "Numerical Simulation of Hydrogen Production via Chemical Looping Reforming in Interconnected Fluidized Bed Reactor,"



*Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, p. 4182, 2014.

- [73] S. Wang, H. Lu, D. Li, and Y. Tang, "Simulation of the Chemical Looping Reforming Process in the Fuel Reactor with a Bubble-Based Energy Minimization Multiscale Model," *Energy & Fuels*, vol. 27, p. 5008, 2013.
- [74] E. Jerndal, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, "Thermal Analysis of Chemical-Looping Combustion," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 84, p. 795, 2006.
- [75] A. L. T. M. C. Linderholm, C. Béal, A. Trikkel, R. Kuusink, E. Jerndal, "Chemical-looping combustion with natural gas using spray-dried NiO-based oxygen carriers," *L.I. Eide (Ed.), Carbon dioxide capture storage Deep Geol. Form. results from CO<sub>2</sub> capture Proj.*, vol. Chapter 6, 2009.
- [76] G.-T. J. H.-J. Ryu, D.-H. Bae, C.-K. Yi, "Continuous operation of a 50 kWth chemical-looping combustor: long-term operation with Ni- and Co-based oxygen carrier particles," *Proc 5th China-Korea Jt. Work. Clean Energy Technol*, p. 221, 2004.
- [77] P. Cho, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, "Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, p. 668, 2005.
- [78] P. Gayán, C. Dueso, A. Abad, J. Adanez, L. F. de Diego, and F. García-Labiano, "NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition–precipitation methods," *Fuel*, vol. 88, p. 1016, 2009.
- [79] T. Mattisson, M. Johansson, and A. Lyngfelt, "The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion," *Fuel*, vol. 85, p. 736, 2006.
- [80] R. Kuusik, A. Trikkel, A. Lyngfelt, and T. Mattisson, "High temperature behavior of NiO-based oxygen carriers for Chemical Looping Combustion," *Energy Procedia*, vol. 1, p. 3885, 2009.
- [81] P. Cho, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, "Defluidization conditions for a fluidized bed of iron oxide-, nickel oxide-, and manganese oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, p. 968, 2006.
- [82] A. Inoishi, S. Ida, S. Uratani, T. Okano, and T. Ishihara, "High capacity of an Fe-air rechargeable battery using LaGaO<sub>3</sub>-based oxide ion conductor as an electrolyte," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, p. 12818, 2012.

- [83] N. Xu, X. Li, X. Zhao, J. B. Goodenough, and K. Huang, "A novel solid oxide redox flow battery for grid energy storage," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, p. 4942, 2011.
- [84] J. Van herle, D. Larrain, N. Autissier, Z. Wuillemin, M. Molinelli, and D. Favrat, "Modeling and experimental validation of solid oxide fuel cell materials and stacks," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, p. 2627, 2005.
- [85] Z. Wuillemin, N. Autissier, A. Nakajo, M. Luong, J. Van herle, and D. Favrat, "Modeling and Study of the Influence of Sealing on a Solid Oxide Fuel Cell," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 5, p. 11016, 2008.
- [86] B. Iwanschitz, J. Sfeir, A. Mai, and M. Schütze, "Degradation of SOFC Anodes upon Redox Cycling: A Comparison Between Ni/YSZ and Ni/CGO," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, p. B269, 2010.
- [87] HSC Chemistry 4.1, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Outokumpu Research Oy: Pori, Finland.
- [88] S. Lübke and H. Wiemhöfer, "Electronic conductivity of gadolinia doped ceria," *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 102, p. 642, 1998.
- [89] P. Azadi, J. Otomo, H. Hatano, Y. Oshima, and R. Farnood, "Interactions of supported nickel and nickel oxide catalysts with methane and steam at high temperatures," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, p. 4196, 2011.
- [90] Y. Maimaiti, M. Nolan, and S. D. Elliott, "Reduction mechanisms of the CuO(111) surface through surface oxygen vacancy formation and hydrogen adsorption," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, p. 3036, 2014.
- [91] D. Santos-Carballal, A. Roldan, R. Grau-Crespo, and N. H. de Leeuw, "A DFT study of the structures, stabilities and redox behaviour of the major surfaces of magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ " *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, p. 21082, 2014.
- [92] R. P. Furstenau, G. Mcdougall, and M. A. Langell, "Initial-Stages of Hydrogen Reduction of NiO(100)," *Surface Science*, vol. 150, p. 55, 1985.
- [93] C. Dong, S. Sheng, W. Qin, Q. Lu, Y. Zhao, X. Wang, *et al.*, "Density functional theory study on activity of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in chemical-looping combustion system," *Applied Surface Science*, vol. 257, p. 8647, 2011.
- [94] W. Qin, Y. Wang, C. Dong, J. Zhang, Q. Chen, and Y. Yang, "The synergetic effect of metal

- oxide support on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for chemical looping combustion: A theoretical study," *Applied Surface Science*, vol. 282, p. 718, 2013.
- [95] Q. Tan, W. Qin, Q. Chen, C. Dong, W. Li, and Y. Yang, "Synergetic effect of ZrO<sub>2</sub> on the oxidation–reduction reaction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during chemical looping combustion," *Applied Surface Science*, vol. 258, p. 10022, 2012.
- [96] W. Qin, Q. Chen, Y. Wang, C. Dong, J. Zhang, W. Li, *et al.*, "Theoretical study of oxidation–reduction reaction of FeO<sub>3</sub> supported on MgO during chemical looping combustion," *Applied Surface Science*, vol. 266, p. 350, 2013.
- [97] H. Kruggel-Emden, F. Stepanek, and A. Munjiza, "A comparative study of reaction models applied for chemical looping combustion," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89, p. 2714, 2011.
- [98] Z. Zhou, L. Han, and G. M. Bollas, "Kinetics of NiO reduction by H<sub>2</sub> and Ni oxidation at conditions relevant to chemical-looping combustion and reforming," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, p. 8535, 2014.
- [99] M. Avrami, "Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, p. 177, 1941.
- [100] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, p. 1103, 1939.
- [101] 矢木栄 and 国井大蔵, *工業化学雑誌*, vol. 56, p. 131, 1953.
- [102] L. Malavasi, C. A. Fisher, and M. S. Islam, "Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, p. 4370, 2010.
- [103] S. Ikeda, O. Sakurai, K. Uematsu, N. Mizutani, and M. Kato, "Electrical-Conductivity of Ytria-Stabilized Zirconia Single-Crystals," *Journal of Materials Science*, vol. 20, p. 4593, 1985.
- [104] S. Marion, A. I. Becerro, and T. Norby, "Ionic and electronic conductivity in CaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x=0.1-0.3)," *Ionics*, vol. 5, p. 385, 1999.
- [105] H. Iwahara, T. Esaka, and T. Mangahara, "Mixed Conduction and Oxygen Permeation in the Substituted Oxides for Catio<sub>3</sub>," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 18, p. 173, 1988.
- [106] I. Abrahams and F. Krok, "Defect chemistry of the BIMEVOXes," *Journal of Materials*

*Chemistry*, vol. 12, p. 3351, 2002.

- [107] S. Nakayama, H. Aono, and Y. Sadaoka, "Ionic conductivity of  $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd and Dy)," *Chemistry Letters*, p. 431, 1995.
- [108] O. Kwon and G. Choi, "Electrical conductivity of thick film YSZ," *Solid State Ionics*, vol. 177, p. 3057, 2006.
- [109] D. Pérez-Coll and G. C. Mather, "Electrical transport at low temperatures in dense nanocrystalline Gd-doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 181, p. 20, 2010.
- [110] S. Nakayama, H. Aono, and Y. Sadaoka, "Ionic Conductivity of  $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd and Dy)," *Chemistry Letters*, vol. 24, p. 431, 1995.
- [111] K. Huang, R. Tichy, and J. B. Goodenough, "Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped  $\text{LaGaO}_3$ - III, Performance Tests of Single Ceramic Fuel Cells," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, p. 2581, 1998.
- [112] S. P. Jiang, "Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review," *Journal of Materials Science*, vol. 43, p. 6799, 2008.
- [113] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, *et al.*, "Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality," *Chemical Reviews*, vol. 114, p. 10292, 2014.
- [114] S. Royer and D. Duprez, "Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides," *ChemCatChem*, vol. 3, p. 24, 2011.
- [115] T. V. Choudhary, S. Banerjee, and V. R. Choudhary, "Catalysts for combustion of methane and lower alkanes," *Applied Catalysis a-General*, vol. 234, p. 1, 2002.
- [116] B. Levasseur and S. Kaliaguine, "Methanol oxidation on  $\text{LaBO}_3$  (B=Co, Mn, Fe) perovskite-type catalysts prepared by reactive grinding," *Applied Catalysis A: General*, vol. 343, p. 29, 2008.
- [117] S. Matsumoto, "Recent advances in automobile exhaust catalysts," *Catalysis Today*, vol. 90, p. 183, 2004.
- [118] S. Lubke and H.-D. Wiemhofer, "Electronic conductivity of gadolinia doped ceria," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 102, p. 642, 1998.
- [119] M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 129, p. 63, 2000.

- [120] J. H. Park and R. N. Blumenthal, "Electronic Transport in 8 Mole Percent  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 136, p. 2867, 1989.
- [121] A. Hedayati, A.-M. Azad, M. Rydén, H. Leion, and T. Mattisson, "Evaluation of Novel Ceria-Supported Metal Oxides As Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, p. 12796, 2012.
- [122] Y. Chen, N. Galinsky, Z. Wang, and F. Li, "Investigation of perovskite supported composite oxides for chemical looping conversion of syngas," *Fuel*, vol. 134, p. 521, 2014.
- [123] J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, J. Y. Kim, and M. Perez, "Experimental and Theoretical Studies on the Reaction of  $\text{H}_2$  with NiO Role of O Vacancies and Mechanism for Oxide Reduction," *Journal of The American Chemical Society*, vol. 124, p. 346, 2002.
- [124] M. M. Hossain and H. I. d. Lasa, "Reduction and oxidation kinetics of Co–Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carrier involved in a chemical-looping combustion cycles," *Chemical Engineering Science*, vol. 65, p. 98, 2010.
- [125] K. E. Sedor, M. M. Hossain, and H. I. d. Lasa, "Reduction Kinetics of a Fluidizable Nickel–Alumina Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 86, p. 323, 2007.
- [126] T. Ozawa, "Kinetics of non-isothermal crystallization," *Polymer*, vol. 12, p. 150, 1971.
- [127] Y.-G. Wang, D. Mei, J. Li, and R. Rousseau, "DFT+U Study on the Localized Electronic States and Their Potential Role During  $\text{H}_2\text{O}$  Dissociation and CO Oxidation Processes on  $\text{CeO}_2(111)$  Surface," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, p. 23082, 2013.
- [128] A. Gorski, V. Yurkiv, D. Starukhin, and H.-R. Volpp, " $\text{H}_2\text{O}$  chemisorption and  $\text{H}_2$  oxidation on yttria-stabilized zirconia: Density functional theory and temperature-programmed desorption studies," *Journal of Power Sources*, vol. 196, p. 7188, 2011.
- [129] K. Otsuka, T. Ushiyama, and I. Yamanaka, "Partial Oxidation of Methane Using the Redox of Cerium Oxide," *Chemistry Letters*, p. 1517, 1993.
- [130] N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, "Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 60, p. 107, 2005.
- [131] M. Salazar, D. Berry, T. Gardner, D. Shekhawat, and D. Floyd, "Catalytic partial oxidation of methane over Pt/ceria-doped catalysts: Effect of ionic conductivity," *Applied Catalysis A: General*, vol. 310, p. 54, 2006.

- [132] D. Knapp and T. Ziegler, "Methane Dissociation on the Ceria (111) Surface," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, p. 17311, 2008.
- [133] E. Ramirez-Cabrera, A. Atkinson, and D. Chadwick, "Reactivity of ceria, Gd- and Nb-doped ceria to methane," *Applied Catalysis B-Environmental*, vol. 36, p. 193, 2002.
- [134] V. Kharton, *Solid State Electrochemistry I*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [135] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, and H. Arai, "Electrical-Properties of Ceria-Based Oxides and Their Application to Solid Oxide Fuel-Cells," *Solid State Ionics*, vol. 52, pp. 165, 1992.
- [136] COMSOL Multiphysics. <http://www.comsol.com/>
- [137] B. Amami, M. Addou, F. Millot, A. Sabioni, and C. Monty, "Self-diffusion in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> natural single crystals," *Ionics*, vol. 5, p. 358, 1999.
- [138] D. S. Tannhauser, "Conductivity in iron oxide," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 23, p. 25, 1962.
- [139] J. R. Hensler and E. C. Henry, "Electrical Resistance of Some Refractory Oxides and Their Mixtures in the Temperature Range 600° to 1500°C," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 36, p. 76, 1953.
- [140] K. Otsuka, T. Kaburagi, C. Yamada, and S. Takenaka, "Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides," *Journal of Power Sources*, vol. 122, p. 111, 2003.
- [141] K. Otsuka, C. Yamada, T. Kaburagi, and S. Takenaka, "Hydrogen storage and production by redox of iron oxide for polymer electrolyte fuel cell vehicles," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, p. 335, 2003.
- [142] X. Liu and H. Wang, "Hydrogen production from water decomposition by redox of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with single- or double-metal additives," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, p. 1075, 2010.
- [143] K. Otsuka, M. Hatano, and A. Morikawa, "Hydrogen from Water by Reduced Cerium Oxide," *Journal of Catalysis*, vol. 79, p. 493, 1983.
- [144] V. M. Shinde and G. Madras, "Water gas shift reaction over multi-component ceria catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 123-124, p. 367, 2012.
- [145] R. J. Gorte and S. Zhao, "Studies of the water-gas-shift reaction with ceria-supported precious metals," *Catalysis Today*, vol. 104, p. 18, 2005.

- [146] M. B. Watkins, A. S. Foster, and A. L. Shluger, "Hydrogen Cycle on CeO<sub>2</sub> (111) Surfaces Density Functional Theory Calculations," *Journal of Physycal Chemistry C*, vol. 111, p. 15337, 2007.
- [147] H. T. Chen, Y. M. Choi, M. Liu, and M. C. Lin, "A theoretical study of surface reduction mechanisms of CeO<sub>2</sub>(111) and (110) by H<sub>2</sub>," *Chemphyschem*, vol. 8, p. 849, 2007.
- [148] M. Robbins, G. K. Wertheim, A. Menth, and R. C. Sherwood, "Preparation and Properties of Polycrystalline Cerium Orthoferrite (CeFeO<sub>3</sub>)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 30, p. 1823, 1969.
- [149] C.-C. Wang, J.-Y. Wu, T. L. M. Pham, and J.-C. Jiang, "Microkinetic Simulation of Ammonia Oxidation on the RuO<sub>2</sub>(110) Surface," *ACS Catalysis*, vol. 4, p. 639, 2014.
- [150] R. A. van Santen, M. Ghouri, and E. M. Hensen, "Microkinetics of oxygenate formation in the Fischer-Tropsch reaction," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, p. 10041, 2014.

## 業績

### 原著論文

1. Fumihiko Kosaka, Yoshito Oshima, Junichiro Otomo,  
"Electrochemical performance for the electro-oxidation of ethylene glycol on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperature" *Electrochimica Acta*, 56(27), 10093-10100 (2011)
2. Junichiro Otomo, Iori Shimada, Fumihiko Kosaka, Keisuke Ishiyama and Yoshito Oshima,  
"Reaction Analysis of Alcohol Electro-oxidation at Intermediate Temperatures", *ECS Transactions*, Volume 50, Issue 2, 2009-2017 (2012).
3. Keisuke Ishiyama, Fumihiko Kosaka, Iori shimada, Yoshito Oshima and Junichiro Otomo,  
"Glycerol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures" *Journl of Power Sources*, 225, 141-149 (2013)
4. Syunsuke Isogai, Fumihiko Kosaka, Isao Takimoto, Hiroyuki Hatano, Yoshito Oshima, and Junichiro Otomo,

- "Acceleration of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Reduction Kinetics by Wet Methane with Calcium Titanate as Support" *Chemistry Letters*, 42, 1438-1440 (2013)
5. Fumihiko Kosaka, Noriaki Kikuchi, Hiroyuki Hatano, Yoshito Oshima, Junichiro Otomo,  
 "Effect of Gadolinia-Doped Ceria as Support Material on Redox of Iron Oxide for Energy Conversion System" International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013, 582-586 (2013)
  6. Fumihiko Kosaka, Hiroyuki Hatano, Yoshito Oshima, Junichiro Otomo,  
 "Effect of Oxygen and Electron Transport Properties in Oxide Ion Conducting Supports on Iron Oxide Redox Reaction for Hydrogen Storage and Production Systems" *Chemical Engineering Science*, 123, 380-387 (2015).

#### 国際学会

1. ○ Junichiro Otomo, Iori Shimada, Fumihiko Kosaka, Yoshito Oshima,  
 "Electrooxidation of alcohol fuels at intermediate temperatures" the 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, s04-P-101, Nice, France (September 2010)
2. ○ Fumihiko Kosaka, Yoshito Oshima, Junichiro Otomo, "Crystallization Kinetics and Ionic Conductivity in Lithium Ion Conducting Glass Ceramics" the 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Prague, CZECH, (August 2012)
3. ○ Junichiro Otomo, Iori Shimada, Fumihiko Kosaka, Keisuke Ishiyama, Yoshito Oshima, "Reaction Analysis of Alcohol Electro-oxidation at Intermediate Temperatures" 222nd Meeting of ECS, Honolulu, Hawaii, (October 2012)
4. ○ Fumihiko Kosaka, Noriaki Kikuchi, Hiroyuki Hatano, Yoshito Oshima, Junichiro Otomo, "Effect of Gadolinia-Doped Ceria as Support Material on Redox of Iron Oxide for Energy Conversion System" International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013, Fukuoka, Japan, (September 2013)
5. ○ Fumihiko Kosaka, Noriaki Kikuchi, Hiroyuki Hatano, Yoshito Oshima, Junichiro



Otomo, "Kinetic Analysis and Cycle Behavior of Metal Oxide Redox Reaction using Ionic Conductors as Supports in Chemical Looping Systems" 20th World Hydrogen Energy Conference 2014, Korea, (June 2014)

6. ○Junichiro Otomo, Syunsuke Isogai, Fumihiko Kosaka, Yoshito Oshima and Hiroyuki Hatano "Effect of Oxide Ion and Mixed Conductors as Supports on Metal Oxide Redox Kinetics in Chemical Looping Systems" 3<sup>rd</sup> International Conference on Chemical Looping, (September 2014)

#### 国内学会

1. ○大友 順一郎, 嶋田 五百里, 高坂 文彦, 大島 義人, 「種々のアルコール燃料を用いた中温作動直接アルコール形燃料電池のアノード反応特性」、『電気化学会第 77 回大会』、3G04、富山、2010 年 3 月
2. ○高坂 文彦, 大友 順一郎, 大島 義人, 「燃料多様化を指向した中温域における多価アルコールの電極酸化反応特性」、『化学工学会第 42 回秋季大会』、H119、京都、2010 年 9 月
3. ○高坂 文彦, 大友 順一郎, 大島 義人, 「リン酸リチウムガラスの微構造制御とリチウムイオン伝導特性」、『電気化学会秋季大会』、2F02、新潟、2011 年 9 月
4. ○大友 順一郎, 嶋田 五百里, 高坂 文彦, 大島 義人, 「中温作動燃料電池におけるアルコール燃料の反応特性」、『INCHEM TOKYO 2011 産学官マッチングフォーラム』、東京、2011 年 11 月
5. ○大友 順一郎, 石山 啓介, 高坂 文彦, 大島 義人, 「中温域における白金電極上の多価アルコールの酸化反応特性」、『電気化学会第 79 回大会』、3P26、浜松、2012 年 3 月]
6. ○高坂 文彦, 幡野 博之, 大島 義人, 大友 順一郎, 「酸化鉄の酸化還元反応を利用した水素貯蔵技術における担体効果の検討」、化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 16-18 日, 岡山
7. ○高坂 文彦, 幡野 博之, 大島 義人, 大友 順一郎, 「高速水素生成を目指したケミカルループ法における酸化鉄複合粒子の開発と反応解析」、化学工学会第 79 年会, 2014 年 3 月 18-20 日, 岐阜
8. ○高坂 文彦, 幡野 博之, 大島 義人, 大友 順一郎, 「金属酸化物の酸化還元反応を

利用した水素貯蔵技術における反応解析」、化学工学会第 46 回秋季大会，2014 年 9 月 17-19 日，福岡

## 謝辞

本論文は、東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻の博士課程において、大友順一郎准教授のご指導の下に行った研究をまとめたものです。本研究を行うにあたり、多くの方々のご助言、ご協力をいただきました。

主査である大友順一郎先生には研究を進めるにあたり素晴らしい研究環境を整えていただくとともに、頻繁にディスカッションをしていただき、研究の方向性から細部に至るまで様々なご意見、ご指導をいただきました。深く感謝しております。本専攻の大島義人先生、徳永朋祥先生、布浦鉄兵先生、中央大学理工学部の幡野博之先生には本論文審査に当たり、研究全体の構成や議論の詳細に至る部分まで、貴重なご助言を頂きました。特に大島義人先生には研究室のゼミ発表などを通じて多くのご指摘をいただきました。ここに厚く謝意を示します。

物性研究所 X 線測定室の矢島健助教ならびに電子顕微鏡室の浜根大輔技術職員には、それぞれ XRD および SEM・TEM の測定に当たりご指導・ご協力をいただきました。大友研究室の卒業生である信州大学繊維学部 of 嶋田五百里先生には研究室に入った時から現在に至るまで、大変お世話になりました。本学環境安全本部の林瑠美子先生、本専攻布浦研究室の澤井理先生、本専攻大島研究室の秋月信先生には、研究室の先輩として、また、普段の生活でも大変お世話になりました。大友研究室の阿南貴子秘書、大島研究室の長尾玲圭秘書には、研究室生活が円滑に進み、また、充実したものとなるよう様々なご支援をいただきました。皆様に心より御礼申し上げます。

大島・大友研究室の皆様には懇意にして頂き、大変有意義な研究生活をともに過ごさせていただきました。本研究は多くの人に支えられており、関わった全ての方々に改めて厚く御礼申し上げます。

高坂 文彦