



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5 + \delta$ as an oxygen storage material for oxygen separation process [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	棚橋, 慧太
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15840号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92141
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Keita_Tanahashi_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 棚橋 慧太

審査担当者 主 査 准教授 能村 貴宏
副 査 教 授 渡辺 精一
副 査 教 授 柴山 環樹
副 査 准教授 坂口 紀史

学位論文題名

Study on $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ as an oxygen storage material for oxygen separation process

(酸素分離プロセス用酸素貯蔵材料としての $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ の研究)

地球温暖化への対応として、工業化以前の水準から地球平均気温の上昇を 1.5°C 以下に保つ努力目標が定められた。この実現には今世紀半ばのカーボンニュートラル達成が不可欠である。カーボンニュートラル実現へのアプローチとして、徹底的な省エネルギーによる二酸化炭素排出量の削減と、二酸化炭素の回収と有効利用・貯留 (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage: CCUS) がある。大規模火力発電や高炉における酸素富化操業、排ガスを再循環する Oxy-fuel 燃焼など、いずれのアプローチにおいても純酸素の利用は重要な役割を果たす。本論文では、次世代の省エネルギー酸素分離技術と目されている圧力スイング吸着法 (Pressure Swing Adsorption: PSA) で利用可能な酸素貯蔵材料 (Oxygen storage material: OSM) としての $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ の特性調査と、性能向上に向けた指針を得ることを目的とした。

第1章は本研究の背景である。カーボンニュートラルの実現に向けた純酸素利用技術の有効性を述べ、現在の主要な製造法である深冷分離法にかわる次世代の省エネルギー酸素製造法である PSA プロセス確立の必要性を論じた。さらに、大容量の酸素貯蔵・放出が可能な $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ (CAMO) は PSA 用 OSM として有望な候補だが、性能の評価や性能改善が必要であることを説明し本研究の目的を明らかにした。

第2章ではペレットタイプの CAMO を合成し、ラボスケールの PSA プロセス試験装置にて CAMO の酸素分離性能を明らかにし、OSM としての課題を材料とプロセスの観点から抽出した。PSA プロセスにて CAMO から酸素濃度 80% を超えるガスが取り出せた一方、プロセス中の CAMO の酸素貯蔵・放出量は想定量に達しなかった。これは酸素貯蔵・放出反応の遅さと反応熱による CAMO ペレットの温度変化による平衡のシフトが原因であることを明らかにした。また、貯蔵反応による発熱のほとんどが CAMO ペレットの温度上昇に使用され、その変化は最大で 30°C を超えることがわかった。

第3章は、CAMO の酸素貯蔵・放出反応の速度論解析である。酸素貯蔵反応の *in situ* X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) 測定では $\delta = 0$ の酸素放出相と $\delta = 0.5$ の酸素貯蔵相のパターンのみが出現した。また、反応中のピークの変化は不連続で、貯蔵反応が1次相転移的であることが示唆された。等温反応中の熱重量測定結果より、酸素放出反応速度は高温ほど上昇し、酸素貯蔵反応速度は 520°C 以下で高温ほど上昇した一方 520°C 以上では高温ほど低下することがわかった。Hancock と Sharp の解析法に基づいて酸素貯蔵反応の律速過程を調査したところ、 520°C 以下では相境界移動

律速である一方、520 °C以上では核生成と成長律速の可能性が示唆された。

第4章ではCaサイトにSrをドーピングした、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{AlMnO}_{5+\delta}$ を合成し、その酸素貯蔵・放出特性を評価した。 $x = 0.5$ 以下では、Srドーピング量の増加に伴い酸素貯蔵・放出温度が低下した。これはCaよりイオン半径の大きいSrによって格子が膨張し、酸素貯蔵相が不安定化したためである。一方、 $x = 0.5$ 以上ではSrドーピング量の増加に伴い酸素貯蔵・放出温度が上昇した。構造解析から、 $x = 0.5$ 以下の酸素貯蔵相がCAMOの酸素貯蔵相と同等の構造を持つ一方、より多くのSrドーピング試料では酸素貯蔵相が別の構造へと変化することがわかった。よって、Srドーピング量で異なる酸素貯蔵相・放出温度変化の傾向は、この構造の違いに起因するものと結論づけることができた。さらに、本章では圧力-組成-温度 (PCT) 曲線を用い、より狭い範囲の圧力変化でより多くの酸素貯蔵・放出を可能とするOSMおよび動作温度、圧力変化の範囲の選択手法を提案した。当手法で最適化されたSrドーピング量は $x = 0.8$ であり、反応が理想的に平衡状態に達する場合に酸素貯蔵と放出に必要なエネルギーを最も節約できることを示した。さらに、PCT曲線のvan't Hoffプロットの結果、Srドーピングは反応エンタルピーの低減に寄与することがわかった。

第5章ではCAMOに対するYドーピングの効果について調査した。具体的には、 Al^{3+} よりも Y^{3+} とイオン半径に近い Ca^{2+} サイトへのドーピング効果を計算で予測し、さらにYドーピングCAMOを合成し実際にYがドーピングされる位置とYドーピングの酸素貯蔵・放出特性への影響を調査した。計算結果より、CaサイトへのYドーピングによって酸素貯蔵・放出温度の高温化が予想された。実際の材料合成では、YはAlではなくCaサイトに容易にドーピングされることがXRD測定結果から判明した。また、高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡像およびエネルギー分散型X線分光マッピングでは、YがCaと同じ層に存在することが観察された。酸素貯蔵と放出温度はYドーピングにより計算結果同様、高温側へシフトした。酸素貯蔵と放出速度をCAMOとYドーピングCAMOで比較した結果、より高温での酸素貯蔵と放出が可能となる $\text{Ca}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{AlMnO}_{5+\delta}$ が、等温条件で最も優れた酸素貯蔵放出性能を示すことがわかった。

第6章は本論文の総括である。

これを要するに、著者は省エネルギー酸素分離プロセス用酸素貯蔵材料としての $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ の平衡論的および速度論的特性、さらにはその性能向上に向けた指針を材料とプロセスの観点から明らかにした。本成果は、材料科学および分離工学の分野における工学的および学術的進歩に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。