HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | Study on Ca2AlMnO5+δ as an Oxygen Storage Material for Oxygen Separation Process [an abstract of entire text] |
| Author(s) | 棚橋, 慧太 |
| Description | この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。<br>https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/ |
| 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/2115/94253 |
| Type | doctoral thesis |
| File Information | TANAHASHI_Keita_summary.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 学 位 論 文 内 容 の 要 約

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　　氏名　棚　橋　　慧　太

## 学 位 論 文 題 名

Study on $Ca_2AlMnO_{5+\delta}$ 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 $Ca_2AlMnO_{5+\delta}$ の研究)

本論文では、次世代の酸素分離法である圧力スイング吸蔵プロセスに向けた酸素貯蔵材料としての $Ca_2AlMnO_{5+\delta}$ の特性調査と性能向上に焦点を当てた。

第 1 章は本研究の背景である。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℃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)のアプローチがあり、純酸素の利用はいずれにおいても重要な役割を果たす。火力発電や高炉おける酸素富化操業は、プロセス効率の向上につながり、二酸化炭素の排出減が期待できる。また、排ガスを循環利用する Oxy-fuel 燃焼では、排ガス中の二酸化炭素濃度を高め分離過程無しの二酸化炭素回収が実現できる。

需要の増加が見込まれる酸素であるが、現在の主要な製造法である深冷分離では、酸素分離における理論最小値の 4〜8 倍のエネルギーを消費する。そのため省エネルギー酸素製造法の確立が切望されている。そこで、酸素貯蔵材料(Oxygen storage material: OSM)を用いた圧力スイング吸蔵(Pressure swing adsorption: PSA)プロセスが期待されている。安価で大容量の酸素貯蔵・放出が可能な $Ca_2AlMnO_{5+\delta}$ (CAMO)は OSM として有望な候補だが、性能の評価や性能改善が求められる。

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 の酸素分離性能調査と OSM としての課題を検討した。結果として、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った。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℃を超えた。

第 3 章では CAMO の酸素貯蔵・放出速度論解析である。CAMO では $\delta = 0$ の酸素放出相と $\delta = 0.5$ の酸素貯蔵相が知られており、酸素貯蔵反応の *in situ* X 線回折(X-ray diffraction: XRD)測定では二相のパターンのみ出現した。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曲線から、酸素放出反応速度は高温ほど上昇した。酸素貯蔵反応速度は 520℃以下で高温ほど上昇した一方、520℃以上では高温ほど低下した。Hancock と Sharp の解析法に基づいて酸素貯蔵反応律速を調査すると、520℃以下では相境界移動律速である一方、520℃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 をドープした、$Ca_{2-x}Sr_xAlMnO_{5+\delta}$ を合成し、その酸素貯蔵・放出特性を評価した。$x = 0.4$ 以下では、Sr ドープ量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、$x = 0.4$ 以上では Sr ドープ量増加に伴い酸素貯蔵・放出温度が上昇した。構造解析から、$x = 0.4$ 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 ドープ試料では酸素貯蔵相が別の構造へと変化した。Sr ドープ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。また、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 ドープ量は $x = 0.8$ 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とされる力学的エネルギーを最も節約する。さらに、PCT 曲線の van't Hoff プロットは、Sr ドープによる反応熱低減を示した。

第 5 章では CAMO に対する Y ドープの効果について調査した。過去に CAMO の Al サイトへの Y ドープの効果が計算され、構造の不安定性が報告された。本章では $Al^{3+}$ よりも $Y^{3+}$ とイオン半径が近い $Ca^{2+}$ サイトへのドープ効果を計算で予測し、さらに Y ドープ CAMO を合成し実際に Y がドープされる位置と Y ドープの酸素貯蔵・放出特性への影響を調査した。計算では、Ca サイトへの Y ドープによって酸素貯蔵・放出温度の増大が予想された。Ca と Al の各サイトへのドープを想定した実際の合成では、Al ではなく Ca 側に容易にドープされることが XRD 測定から判断された。高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡像とエネルギー分散型 X 線分光マッピングの主成分分析結果から、Y は Ca 原子が並ぶ層に存在するが、Ca と異なる原子配列を取っていることが判明した。酸素貯蔵と放出温度は Y ドープにより高温側へシフトした。酸素貯蔵と放出速度が

CAMO と Y ドープ CAMO で比較され、より高温での酸素貯蔵と放出を可能とする $Ca_{1.9}Y_{0.1}AlMnO_{5+\delta}$ が、等温条件で最も時間効率の良い酸素貯蔵と放出のサイクルを可能とした。

第 6 章では本論文の結論を述べた。