

京都大学	博士 (工学)	氏名	鎮 目 邦 彦
論文題目	化学蓄熱材への応用を見据えた希土類硫酸塩の気固反応に関する包括的研究		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、希土類硫酸塩の気固反応に関して包括的な研究を実施し、種々の反応系の化学蓄熱への利用を検討したものであって、6章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、エネルギー需給および産業排熱の実態を示し、250 °C以下の低温排熱の有効利用の必要性を述べた。そして、熱利用技術である蓄熱技術について、顕熱・潜熱・化学蓄熱に分けてそれぞれの動作原理や代表的な蓄熱材及び利用例等をまとめ、低温排熱利用に応用する上での課題を示した。特に化学蓄熱については、原理的には他の蓄熱技術よりも優れた性能が期待できるものの、未だ適した反応系が見出されていないために広い普及に至っていない現状を述べた。その中で、本論文の第2章と第3章で調査対象とする<math>\beta</math>-<math>\text{La}_2(\text{SO}_4)_3</math>は、<math>\text{H}_2\text{O}</math>の脱挿入によって進行する脱水・水和反応が250 °C以下の低温域でも速い反応速度を示すことを先行研究に基づいて述べた。<math>\beta</math>-<math>\text{La}_2(\text{SO}_4)_3</math>は水和・脱水反応の温度域と速度の面で有望な候補材料であるが、実用へ向けては更なる蓄熱密度の向上が必要であることを指摘した。</p> <p>第2章では、従来は未解明であった<math>\beta</math>-<math>\text{La}_2(\text{SO}_4)_3</math>の速い水和反応速度を説明し得る反応メカニズムに関して調査し、妥当なメカニズムを解明した結果をまとめたものである。過去の研究から、<math>\beta</math>-<math>\text{La}_2(\text{SO}_4)_3</math>は粒子内部に反応速度向上に寄与する微細構造を持っていると予想されていた。本章では、<math>\beta</math>-<math>\text{La}_2(\text{SO}_4)_3</math>が脱水生成する過程で微細構造が形成されると予想し、脱水反応過程における材料組織の変化を調査した。窒素ガス吸着測定と透過型電子顕微鏡による微細構造評価の結果、<math>\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}</math>単結晶粒子から270 °Cで脱水生成した<math>\beta</math>-<math>\text{La}_2(\text{SO}_4)_3</math>粒子は元の外形状を保ったまま粒子内部が多結晶化し、厚さ数百ナノメートルの平板状結晶粒の積層体となることが結論づけられた。さらに、<math>\beta</math>-<math>\text{La}_2(\text{SO}_4)_3</math>の水和反応速度を熱重量測定によって定量的評価し、見かけ粒径が大きく異なる<math>\beta</math>-<math>\text{La}_2(\text{SO}_4)_3</math>の粉末試料(柱状粒子の幅: 0.5–20 <math>\mu\text{m}</math>)と粗大粒試料(柱状粒子の幅の平均値: 0.67 mm)の反応速度が同程度であることを確認した。水和反応速度が粒子の見かけ粒径に依存しないことは、<math>\text{H}_2\text{O}</math>分子が結晶粒内ではなく粒界を優先的に通って長距離拡散することを示している。以上のことから、固相中の<math>\text{H}_2\text{O}</math>の拡散経路としては、数<math>\mu\text{m}</math>程度の長距離拡散を速い粒界拡散が担い、粒内拡散の距離は平板状結晶粒の厚さ相当である数百 nm程度と短距離で済んでいると考えられ、微細構造が速い水和反応の起源であることが分かった。</p> <p>第3章では、<math>\text{H}_2\text{O}</math>以外の種々のガス種に関して<math>\beta</math>-<math>\text{La}_2(\text{SO}_4)_3</math>の結晶内細孔への挿入可能性を実験的に調査し、<math>\text{H}_2\text{O}</math>の脱挿入反応よりも高い蓄熱密度が期待できる反応ガス種を探索した。ここでは<math>\text{H}_2\text{O}</math>以外の2種の水素化合物<math>\text{NH}_3</math>、<math>\text{CH}_4</math>及び化学蓄熱の作動媒体として実用上重要な<math>\text{CO}_2</math>について、<math>\beta</math>-<math>\text{La}_2(\text{SO}_4)_3</math>との反応挙動を熱重量測定およびX線回折で調査した。その結果、<math>\text{NH}_3</math>のみが<math>\beta</math>-<math>\text{La}_2(\text{SO}_4)_3</math>のホスト格子への挿入が可能な新たな反応ガス種として見出された。化学蓄熱の作動媒体として<math>\text{NH}_3</math>と<math>\text{H}_2\text{O}</math>を比べた場合、1モルの<math>\beta</math>-<math>\text{La}_2(\text{SO}_4)_3</math>に対して挿入できる物質量は、<math>\text{H}_2\text{O}</math>が1モル(水蒸気分圧が0.02気圧のとき)であるのに対して<math>\text{NH}_3</math>は0.4モル(アンモニア分圧が1気圧のとき)と小さい。従って、<math>\text{NH}_3</math>の挿入反応は、<math>\text{H}_2\text{O}</math>の挿入反応よりも高い蓄熱密度は期</p>			

待できず、化学蓄熱利用には不適であると考えられた。一方で  $\text{NH}_3$  の脱挿入反応は昇降温に伴って可逆的に進行するため、この脱挿入現象を利用して  $\text{NH}_3$  分子の吸着・分離等の分野へ応用できる可能性が示された。

第4章では、 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$  よりも高い蓄熱密度をもつ新規化学蓄熱材候補として  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$  の水和・脱水反応に着目し、反応挙動と相変化を調査した。 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$  は  $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$  と同じ3価の希土類硫酸塩であるが両者の結晶構造は異なり、菱面体晶系に属する結晶構造を持つ(以降、**rhombohedral  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$**  と表す)。熱重量測定によって、**rhombohedral  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$**  の水和・脱水反応は、 $130^\circ\text{C}$  以下で可逆的かつ比較的小さい熱ヒステリシス( $50^\circ\text{C}$  未満)で進行することが明らかとなった。この脱水・水和反応に伴う質量変化率は  $10\text{ mass}\%$  以上であり、 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$  の水和・脱水反応( $3\text{ mass}\%$ )よりも大きい。従って、**rhombohedral  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$**  は  $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$  と比べてより低温での蓄熱動作が可能で、かつより高い蓄熱密度が期待される有望な材料であると見出された。また、**rhombohedral  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$**  の水和反応が多段階で進行することが示唆されたため、水和生成相の調査を行った。その結果、水和物相としてはホスト格子への  $\text{H}_2\text{O}$  の挿入反応によって生成する **rhombohedral  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$**  ( $1 \leq x$ )及びホスト構造の変化を伴って生成する  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (単斜晶系)と  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (斜方晶系)の3相が水和反応過程で安定に存在することが確認された。これらの化学蓄熱への利用可能性を検討した結果、**rhombohedral  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$**  および  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  が生成する水和反応は反応速度が比較的速く、熱出力時に少なくとも数十 $^\circ\text{C}$ の昇温が期待されるため、化学蓄熱利用が可能だと考えられた。従って、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  生成に加えて  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  生成の水和反応を利用できれば、より高い蓄熱密度を発現できることが示唆された。一方、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  が生成する水和反応は速度が遅く、熱出力時の昇温幅が小さいため不適であると考えられた。

第5章では、新たな化学蓄熱材候補として、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$  と同じ結晶構造を持つ種々の3価希土類および非希土類金属の硫酸塩 **rhombohedral  $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$**  ( $\text{M} = \text{Sc, Yb, Er, Gd, Dy, Al, Ga, Fe, In}$ )の水和・脱水反応に着目し、反応挙動について調査を行った。その結果、いずれの硫酸塩も  $150^\circ\text{C}$  以下で可逆的な脱水・水和反応が進行可能であることが明らかとなった。しかし、質量変化率は **rhombohedral  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$**  よりも小さく、より高い蓄熱密度が期待できる材料を見出すことはできなかった。これまでに調査した種々の希土類硫酸塩  $\beta\text{-RE}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{RE} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Eu, Sm}$ )と **rhombohedral  $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$**  ( $\text{M} = \text{Yb, Er, Y, Gd, Dy}$ )の水和・脱水反応挙動の比較から、希土類元素のイオン半径が大きくなるほど反応温度域が高くなるという経験的な知見が得られた。この起源は未解明だが、希土類化合物の水和・脱水反応温度域を制御する上で役立つ知見だと考えている。

第6章は総括であり、本論文で得られた成果について要約している。

氏名	鎮目邦彦
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、希土類硫酸塩の気固反応について包括的な調査を実施し、250 °C 以下で動作可能な化学蓄熱に適した反応系の探索および材料開発指針を得ることを目標とした研究であり、主な成果は以下の通りである。

第2章では、 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$  の水和反応の速度論について、根源となる反応メカニズムを検討している。 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$  粒子内部の材料組織に着目して、微細構造の大きさと形状及びそれらの反応速度への寄与を評価した結果、 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$  の脱水生成時に形成される平板状結晶粒の積層体が、水和反応が速やかに進行する上で理想的な構造となっていることを明らかにしている。

第3章では、 $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$  ホスト格子へ脱挿入可能なガス種を検討している。 $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  について挿入可否を調査した結果、 $\text{NH}_3$  が脱挿入可能であることを明らかとしている。 $\text{NH}_3$  の脱挿入反応は、挿入可能量が  $\text{H}_2\text{O}$  よりも小さいために化学蓄熱用途には不適であるが、これを利用して  $\beta\text{-La}_2(\text{SO}_4)_3$  の新たな用途開拓ができる可能性を指摘している。

第4章と第5章では、150 °C 以下で動作可能でかつ高い蓄熱密度を併せ持つ新規化学蓄熱材料を見出すことを目的に、結晶構造に着目した材料探索を行っている。その結果、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$  及びそれと類似した結晶構造をもつ  $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}$ ) は、ホストへの  $\text{H}_2\text{O}$  の脱挿入により 150 °C 以下で可逆的に脱水・水和することを見出している。中でも  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$  は反応に伴う質量変化率が大きく、高い蓄熱密度が期待される有望な材料であることを明らかにしている。また、 $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{RE} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) については、 $\text{RE}^{3+}$  のイオン半径が大きいほど脱水反応温度が高くなる傾向を確認し、反応温度を制御する上で有用な経験的知見が得られている。

上述の通り、本論文は、種々の硫酸塩の気固反応機構の解析を通じて、水和・脱水反応を含む気固反応速度の向上に寄与する材料組織、結晶構造上の特徴、及び反応ガス種や金属元素の物性に依存した反応性の変化を明らかとした。従来、低い反応温度と十分な水和反応速度を併せ持つ無機材料が少ないことが化学蓄熱材開発を困難にしてきた中、本研究は材料組織、結晶構造、反応ガス種、金属元素種に立脚した材料探索指針を提案するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年2月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、無期限に当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 年 月 日以降