解説

熱重量測定による Li_4SiO_4 の CO_2 吸収特性の解析

神庭 伸吾^a, 丹羽 栄貴^b, 橋本 拓也^a

^a日本大学 文理学部 物理学科 ^b東京工業大学 理学院 化学系エネルギーコース

(受取日:2018年1月22日,受理日:2018年3月22日)

Analysis of CO₂ Absorption Property of Li₄SiO₄ by Thermogravimetry

Shingo Kaniwa^a, Eiki Niwa^b, and Takuya Hashimoto^a

^a Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University ^b Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology

(Received Jan. 22, 2018; Accepted Mar. 22, 2018)

 CO_2 absorption property of Li₄SiO₄ was investigated by thermogravimetry under controlled $P(CO_2)$ between 1.0 bar and $2x10^{-2}$ bar. By using scanning type TG, equilibrium temperature of chemical reaction described as Li₄SiO₄+CO₂ \leftrightarrow Li₂CO₃+Li₂SiO₃ at fixed $P(CO_2)$ could be evaluated. The obtained equilibrium temperature and $P(CO_2)$ by using particle with small diameter showed fair agreement with thermodynamically calculated ones. CO₂ absorption rate increased with increasing temperature or $P(CO_2)$ and decreasing particle size. Under $P(CO_2)$ larger than 0.3 bar, reaction kinetics could be explained with Jander model assuming Li⁺ diffusion as rate determining step. With decreasing $P(CO_2)$ as small as 0.03 bar, it was suggested that reaction model varied to one with surface reaction as rate determining step.

Keywords: Li₄SiO₄, CO₂ absorbent, Thermogravimetry, Ellingham diagram, CO₂ absorption kinetics

1. はじめに

地球温暖化は人類の将来の懸案となっている。この原因 としては化石エネルギーの大量消費に伴う温室効果ガスの 増大が挙げられる。二酸化炭素, CO₂ は最もよく知られた 温室効果ガスであり,その削減は急務とされている。太陽 電池,風力発電などのガス排出フリーのエネルギーソース の利用などが試みられているが,現在のところ火力発電や ガソリン車を凌駕するには程遠い。また CO₂排出のない大 量発電システムである原子力発電は深刻な事故を起こした 例もある。従って,化石エネルギー燃焼をエネルギーソー スとして使用するのは不可避と言わざるを得ない。

CO₂を大気中に放出することなく化石エネルギー燃焼現 場から回収・貯蔵でき,植物帯などCO₂が必要かつ変換可 能な場所で放出できれば,地球温暖化防止に多大な寄与が できる。CO₂の吸収方法としては(A)固体表面への吸着 を利用する方法,(B)CO₂分離膜の使用,(C)材料とCO₂ との化学反応を利用する方法が挙げられる。各々開発は進 められてきているが,(A)は吸着量が低いこと,(B)は CO₂のみを分離する膜の合成が困難あるいは高コストであ ることが克服すべき問題とされている。(C)の実用化には, 化石エネルギー燃焼現場の温度・ガス雰囲気でCO₂を大 量・高速・可逆的に吸収できる材料の開発が必要である。

筆者のグループではローコストのCO2吸収材料として酸 素欠損が規則的に配列した Ba2Fe2O5を検討,¹⁻³⁾ ~600 ℃以



Fig.1 Ellingham diagram of chemical equilibrium described as (1) $Li_4SiO_4(s)+CO_2(g)\leftrightarrow Li_2SiO_3(s)+Li_2CO_3(s)$ and (2) $Ba_2Fe_2O_5(s)+CO_2(g)\leftrightarrow BaFe_2O_4(s)+BaCO_3(s)$.

© 2018 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis 85

上の高温, CO_2 分圧($P(CO_2)$)が 0.02~1.0 bar で優れた吸収特 性を示すことを明らかにした。しかしながら本物質は原子 量の高い Ba を含むこともあり、単位質量あたりの CO_2 吸 収量が低いこと、吸収された CO_2 の脱離を示す温度が 800 ℃以上と高いことが問題である。

他の CO₂吸収材料としては, Li を含む複合酸化物が多く 検討されてきている。本物質系は原子量の低い Li を含むた め、単位質量あたりの CO₂吸収量が高い。特に Li₄SiO₄ は 原材料が安価,空気中常温で安定であり保管しやすいこと もあり、多く研究されている。⁴⁻²⁵⁾本物質の CO₂吸収反応 は以下の化学平衡式で表される。

$Li_4SiO_4(s)+CO_2(g)\leftrightarrow Li_2SiO_3(s)+Li_2CO_3(s)$ (1)

従って Li₄SiO₄は1g あたり 0.367gの CO₂を吸収すること が可能である。これは以下に示す Ba₂Fe₂O₅の化学平衡式か ら計算される,1gの Ba₂Fe₂O₅が吸収可能な CO₂の量 0.094 g より大きい。

$Ba_{2}Fe_{2}O_{5}(s)+CO_{2}(g) \leftrightarrow BaFe_{2}O_{4}(s)+BaCO_{3}(s)$ (2)

また(1)式および(2)式を構成する化合物の標準生成エンタ ルピーおよび標準エントロピー²⁶⁻²⁸⁾を用いて描画した,両 平衡式のエリンガム図を Fig.1 に示す。標準状態 P° は 1.0 bar としている。ラインが平衡条件, ラインより低温・高 $P(CO_2)$ で CO_2 吸収,高温・低 $P(CO_2)$ で CO_2 放出が熱力学的に安定 となっており, Li₄SiO₄ は Ba₂Fe₂O₅ より 200~300 ℃程度低 温で CO_2 の吸収・脱離をすることが示されている。

また Li₄SiO₄ については CO₂ を吸収する条件下での吸収 反応速度も評価されている。現在までにダブルエクスポネ ンシャルモデル,^{10-12,14,15,17-21)} アブラミモデル,^{15,10)} 一次 反応モデル^{22,23)}での速度論解析が報告されている。しかし ながら本物質の CO₂吸収特性の解析は $P(CO_2)$ が 1.0 bar, 0.5 bar あるいは 0.2 bar と固定された研究がほとんどであり, 幅広い $P(CO_2)$ 下で(1)式に示す平衡条件を検討し, Fig.1 に 示したエリンガム図の妥当性を実験的に検証した例はない。 また実用にあたって重要となる,反応速度や活性化エネル ギーの $P(CO_2)$ 依存性や粒径依存性なども信頼できるもの は得られていなかった。

筆者のグループではガス雰囲気を制御・モニターしなが ら走査型熱測定を実施することにより,固一気相反応条件 の熱力学的な検討や反応速度の評価を実施してきた。²⁹⁾本 解説では Li₄SiO₄の CO₂吸収反応について, *P*(CO₂)を制御・ モニターしながら熱重量測定(TG)を実施,(1)式の平衡条件 を実験的に明らかにするとともに反応速度の *P*(CO₂)依存 性や粒径依存性を明らかにした例を紹介する。^{24,25)}

2. 実験方法

Li₄SiO₄粉末は Li₂CO₃粉末と SiO₂粉末の固相反応法によ り合成した。化学両論比での混合の後,20 mmφ にプレス 成型し,Auでコートしたアルミナボート上にセット,空気 中700 ℃,12 h 加熱の後,アルミナ乳鉢またはイットリア 安定化ジルコニア製の遊星型ボールミルで粉砕した。これ は平均粒径および比表面積の異なる試料を合成するためで ある。遊星型ボールミルで粉砕したものは白金坩堝を用い て600 ℃,12 h 空気中で加熱し,粉砕による副生成物を除 去した。X線回折測定の結果,両者とも若干の Li₂CO₃およ び Li₂SiO₃が観測されるものの,主成分は Li₄SiO₄であった。 SEM およびガス吸着表面積計で両者の平均粒径および表 面積を評価したところ,アルミナ乳鉢で粉砕したものは平 均粒径 5.1 µm,比表面積 0.96 m² g⁻¹であった一方,遊星型 ボールミルを用いると平均粒径が 1.8 µm と減少,比表面積 は 3.27 m² g⁻¹ と増大した。

CO₂ 吸収特性は以下の 2 種類のモードの TG(TG8120, Rigaku Co., Ltd.)より評価した。(A) 昇温速度を 2 °C min⁻¹ または 10 °C min⁻¹ としての走査型測定。本方法では反応速 度が十分に高ければ,(1)式の化学平衡が成立する温度およ び $P(CO_2)を測定可能であり,反応の標準エンタルピー変化$ (ΔH°)と標準エントロピー変化(ΔS°)も実験的に評価可能で ある。また実験値と MALT-2 で計算した平衡温度, $P(CO_2)$, ΔH° , ΔS° との比較も実施できる。(B) 測定温度まで 100 °C min⁻¹ で高速昇温の後,温度を一定に保ち,重量の経時 変化を観測, CO₂ との反応速度を評価した。両測定とも CO₂ と Ar ガスの流量比で $P(CO_2)$ を調節し,装置下流に Li イオ ン導電体を用いた CO₂ センサー³⁰⁾でモニターしながら実施 した。

3. CO₂吸収・脱離反応の熱力学的解析²⁴⁾

Fig.2 に各種 P(CO₂) 下での走査型 TG の結果を示す。A が平均粒径の大きい試料, B が小さい試料の結果である。 P(CO₂)が 1.0 bar では両者ともに 500 °C 付近から重量増が 観測された。これは(1)式の右方向への進行に伴う CO2吸収 と同定できる。また 700 °C 付近で急激な重量減少が観測さ れた。これは(1)式の逆反応に伴う CO2 脱離によるものと考 えられる。本挙動はこれまでに報告されている CO2 中の Li₄SiO₄の TG の結果と一致した。^{6,8-10,12-15,18-21)} また粒径の 違いにより 500~700 °C の重量増加挙動が異なることが観 測された。これは CO2 吸収速度が異なるためと考えられる が, 次章で詳述する。P(CO₂)が 8.6×10⁻² bar では両者とも に 500 ℃ から CO2 吸収が観測されたが, 重量増の最大値は P(CO₂) = 1.0 bar の場合より下回った。これは P(CO₂)の低下 に伴って反応速度が減少したためと考えられる。また図中 の矢印で示すように急激な重量減少が観測されたが、その 温度は P(CO₂) = 1.0 bar の場合より低下した。P(CO₂)が 2.4 ×10⁻² bar 以下では反応速度の低下を反映して CO₂吸収は 観測されなかった。しかしながら,残存していた Li₂CO₃



Fig.2 TG curves of (A) manually pulverized and (B) ball-milled Li₄SiO₄ powder under $P(CO_2)$ of (a)1.0 bar, (b) 8.6 $\times 10^{-2}$ bar, (c) 2.4×10^{-2} bar, A(d) 6.8×10^{-3} bar and B(d) 1.1×10^{-2} bar.

と Li₂SiO₃ が(1)式の逆反応を起こすためと同定できる重量 減少が,図中の矢印に示す温度で観測され,その温度は *P*(CO₂)低下に伴い低下した。

(1)式の逆反応のギブスエネルギー変化 ΔG は理想溶体 モデルを適用,固体の活量を1とすると気体定数 R と温度 Tを用いて(3)式のように表される。

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \{ P(CO_2) / P^{\circ} \}$$
(3)

ここで Δ*G*[•] は(1)式の逆反応の標準ギブスエネルギー変化 である。平衡状態では Δ*G*=0 であるので,以下の式が成立 する。

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \{P(CO_2) / P^{\circ}\} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$
⁽⁴⁾



Fig.3 Relationship between ΔG° and temperature of equilibrium of reaction (1). Solid line: calculated one using MALT-2. Circle and square represent obtained data by TG using large particle and small one, respectively. Open and closed symbols represent data obtained with 10 °C min⁻¹ and 2 °C min⁻¹, respectively.



Fig.4 Relationship between $\Delta G^{\circ}/T$ and reciprocal of temperature of equilibrium of reaction (1). Solid line: calculated one using MALT-2. Circle and square represent obtained data by TG using large particle and small one, respectively. Open and closed symbols represent data obtained with 10 °C min⁻¹ and 2 °C min⁻¹, respectively.



Fig.5 Reaction ratio by time of CO_2 absorption of Li₄SiO₄ at various temperatures under $P(CO_2)$ of (a)1.0, (b) 0.1 and (c) 0.03 bar. A: large particle B: small particle.

$$\Delta G^{\circ}/T = -R \ln \{P(\mathrm{CO}_2)/P^{\circ}\} = \Delta H^{\circ}/T - \Delta S^{\circ}$$
(5)

ここで ΔH^{α} および ΔS^{α} は(1)式の逆反応の標準エンタルピー 変化および標準エントロピー変化であり、MALT-2²⁶⁾等の 熱力学データベースに格納されている各成分の標準生成エ ンタルピーおよび標準エントロピーから算出可能である。 横軸を T,縦軸 $\Delta G^{\alpha} = -RT \ln \{P(CO_2)/P^{\alpha}\}$ とし、(1)式の平衡 が成立する条件を MALT-2 を用いて算出した結果を Fig.3 の実線に示す。同様に MALT-2 で算出した(1)式の平衡が成 立 す る 条件を 横軸が 温度の 逆数,縦軸が $\Delta G^{\alpha}/T = -R \ln \{P(CO_2)/P^{\alpha}\}$ の実線であ

る。Fig.3 および Fig.4 の傾きが各々ΔS, ΔH[®] に対応し,実 線より下の高い P(CO2)下,あるいは低温で CO2 吸収が起こ り, 上の低い P(CO₂)下・高温で CO₂ 脱離がおこる。Fig.3 および Fig.4 には Fig.2 で急激な重量減少が観測された温 度・ $P(CO_2)$ を重ねて示す。 $P(CO_2)$ が 1.0 bar, つまり $\Delta G^\circ = 0$ では重量減少が観測された温度,および MALT-2 で計算さ れた P(CO₂) = 1.0 bar での (1)式の平衡温度が一致した。こ れは急激な重量減少が観測される温度が(1)式の反応の平 衡温度と一致するほど CO2 脱離反応が速いこと、および MALT-2 に格納されている(1)式の構成成分の標準生成エン タルピーおよび標準エントロピーが妥当な値であることを 示している。P(CO₂)の低下に伴い CO₂放出温度は低下する ことが観測されたが、放出温度は MALT-2 による計算値よ り高温側にシフト,実験的に観測された ΔS , ΔH は計算 値よりも高くなった。この計算値と実験値のズレは、粒径 の小さい試料ほど小さいことより、P(CO₂)の低下に伴って 平衡温度が低下、反応速度が低下したためと考えられる。

4. CO₂吸収速度の評価²⁵⁾

本物質の CO₂ 吸収・貯蔵材料としての実用化には,前章 で明らかにした CO₂ 吸収・放出条件の熱力学的な検討のみ ならず,反応速度も重要な情報となる。反応速度の評価の ためには,(1)式に示す CO₂ 吸収に伴う重量の経時変化挙動 を一定の $P(CO_2)$ ・温度下で観測すればよろしい。Fig.5 に $P(CO_2) = 1.0$ bar, 0.1 bar, 0.03 bar,各種温度での(1)式の反応 率 a の経時変化を示す。a は重量増を(1)式の CO₂ 吸収反応 が完全に終了した場合の重量増で割った値である。A が平 均粒径 5.1 μ m, B が 1.8 μ m の試料を用いた場合である。温 度または $P(CO_2)$ を高くするほど吸収速度の高速化が観測 された。また温度・ $P(CO_2)$ がほぼ同じ場合には、粒径を小 さくするほど吸収反応が速くなることがわかった。

これまで Fig.5 に示す α の経時変化から反応速度を解析 するのに様々なモデルが用いられているが,我々は Ba₂Fe₂O₅の CO₂吸収速度を解析する場合に上手く適用でき た Jander モデルを用いた。^{1-3,31)} まず粒の形状が球であり, 粒子内部とガス界面の活量の差による Li⁺の拡散を律速と 仮定した Jander モデルでは反応初期段階において以下の式 が成立する。

$$F_p(\alpha) = \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = k_p^2 t$$
(6)

ここで $F_p(\alpha)$ は拡散過程が律速の Jander 関数, t は反応時間, k_p は Li⁺拡散の「見かけ」の反応速度定数である。「見かけ」 である理由は, k_p は粒径に依存するため,真の(1)式の反応 速度定数ではないためである。本モデルが成立するならば $F_p(\alpha)$ は t と比例関係にあるはずである。**Fig.6** に **Fig.5** のデ ータより計算した $F_p(\alpha)$ とtの関係, Jander プロットを示す。 $P(CO_2)$ が 1.0 bar および 0.1 bar ではどの測定温度において も反応の初期に原点を通る直線関係が点線のように観測さ れ,拡散過程が律速の Jander モデルで反応速度が説明可能 であることが示された。 $P(CO_2)$ が 0.03 bar では直線関係が 観測されたものの,原点を通っておらず律速過程が変わっ ていることが示唆された。

Fig.7に**Fig.6**の点線の傾きから計算した $k_p \epsilon r \nu = p$ スプロットの形で示す。同じ $P(CO_2)$ および粒径では温度が 高くなるほど log k_p がほぼ直線的に増大することが判った。 また $P(CO_2)$ の増大に伴い log k_p が向上すること, $P(CO_2)$ が 0.1 bar 以上では粒径の増大に伴い log k_p が増大するが, 0.03 bar では log k_p に粒径依存性はほとんどないことが観 測された。

Li⁺の拡散を律速段階とする Jander モデルでは, 球状粒子



Fig.6 Jander plot assuming diffusion process as rate determining step calculated from **Fig.5**.

を仮定すると(1)式の粒径によらない真の反応速度定数 k_p は平均粒径 r と見かけの反応速度定数 k'_p を用いて(7)式の ように表される。

$$0.5r^2k'_p = k_p \tag{7}$$

Jander モデルが適用可能ならば,同じ温度・ $P(CO_2)$ ならば 粒径が異なっても同一の k_p が観測されるはずである。Fig.8 に(7)式を用いて $k'_p \in k_p$ に変換したアレニウスプロットを 示す。 $P(CO_2) = 1.0$ および 0.1 bar では 540 °C 以上でズレは 見られるものの,540 °C 以下では得られた log k_p に粒径に よる差は観測されなかった。これは Li⁺拡散を律速段階とす



Fig.7 Arrhenius plot of k'_p evaluated from straight line presented in **Fig.6**.



Fig.8 Arrehenius plot of k_p evaluated from k'_p and particle size.

る Jander モデルが適用可能であることを裏付けている。ま たアレニウスプロットもほぼ直線であり,活性化エネルギーは $P(CO_2)=1$ bar では小さい粒径の試料で 301 kJ mol⁻¹,大 きいもので 209 kJ mol⁻¹と差はあるが, $P(CO_2)=0.1$ bar では 各々201 kJ mol⁻¹と 197 kJ mol⁻¹と粒径によらず一定の値を 示した。これは活性化エネルギーは固体内の Li⁺の拡散のエ ネルギー障壁に相当し,粒径に依らないという本モデルと 対応した結果となった。しかしながら $P(CO_2) = 0.03$ bar で は(7)式で計算した k_p の粒径による差が大きく,反応機構が 拡散を律速とする Jander モデルではないことが示された。

P(CO₂)が低下した場合,ガス相と固体表面の反応速度が 低下し律速段階となることが考えられる。表面反応が律速 段階であった場合の Jander の式は以下のように表される。

$$F_{l}(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k'_{l} t$$
(8)



Fig.9 Jander plot of CO_2 absorption of Li_4SiO_4 with (a) large particle and (b) small one under $P(CO_2)$ of 0.03 bar assuming surface reaction as rate determining step.



Fig.10 Arrhenius plot of k_l evaluated from k'_l and particle size.

$$k_l = k_l$$
 (9)

ここで $F_I(\alpha)$ は表面反応過程を律速段階とする場合のJander 関数, K_I は粒径に依存する「見かけの」反応速度定数, k_I は表面反応が律速段階の(1)式の真の反応速度定数である。 **Fig.9** に $P(CO_2)=0.03$ bar での $F_i(\alpha)$ の経時変化を示す。**Fig.6** のプロットと異なり,反応の初期段階で粒径の大小に関わ らず,原点を通る直線関係が観測された。これは $P(CO_2)$ の低下に伴い,律速段階が Li⁺の拡散から表面反応に変化し ていることを示唆している。また **Fig.10** に k_I のアレニウス プロットを示す。粒径による差は観測されたものの,その 差は **Fig.7** での差より小さい。また,表面反応の活性化エ ネルギーは大きい粒径と小さい粒径の各々の場合,190 kJ mol⁻¹ と 180 kJ mol⁻¹ とほぼ等しい値であった。これは $P(CO_2) = 0.03$ bar では律速段階が拡散機構から表面反応に変化していることと対応している。

5. 本研究の意義とこれからの展開

Li₄SiO₄の CO₂吸収について,熱力学を用いて吸収条件を 解析した研究例はほとんどない。これは熱力学を用いた解 析をするためには,厳密には平衡状態を実現する必要があ り,走査型熱測定では不適とされていたからと思われる。 しかしながら本物質系の CO₂吸収反応では速度が十分な, 高い P(CO₂)では走査型測定でも熱力学的解析と一致する データが出ること,低い P(CO₂)でも粒径を小さくして反応 速度を促進すると,熱力学的解析に近いデータが得られる ことが示された。

また反応速度の解析については多くの報告があるものの, 定まった解析モデルがない上に,一部のモデルではアレニ ウスプロットの直線性が悪く,本当に解析出来ているのか 疑問が残っていた。また粒径の反応速度への影響を定量的 に解析した例はなかった。本研究はJander モデルというプ リミナルなモデルではあるが,反応の初期段階を上手く解 析でき,粒径の影響のみならず活性化エネルギーまで算出 できた。また反応モデルの提案および P(CO₂)によって最適 な反応モデルが変化することまで提案可能となったという 点で,実用面ばかりでなく学術的にも意義があると考えら れる。

今後はより優れた CO2吸収特性を持つ試料の合成を目指 して、本研究で確立した評価法を他の化合物に適用するこ とのみならず、合成方法の工夫による微粒子化が有力な研 究方向として挙げられる。

謝 辞

試料合成にあたって有益なアドバイスをいただいた中央 大学の大石克嘉教授, 弘前大学の佐々木一哉教授, 試料合 成および TG 測定にご協力いただいた日本大学文理学部・ 吉野雅俊氏に感謝する。また本研究は文部科学省科学研究 費補助金一般研究(C) (JP16K05886)の補助を受けた。

文 献

- 1) F. Fujishiro, K. Fukasawa, and T. Hashimoto, J. Amer. Ceram. Soc. 94, 3675-3678 (2011).
- 2) F. Fujishiro, Y. Kojima, and T. Hashimoto, *J. Amer. Ceram. Soc.* **95**, 3634-3637 (2012).
- 3) 藤代史, 熱測定 40, 10-16 (2013).
- K. Essaki, M. Kato, and K. Nakagawa, J. Ceram. Soc. Jpn. 114, 739-742 (2006).
- M. Kato, S. Yoshimura, and K. Nakagawa, J. Mater. Sci. Lett. 21, 485-487 (2002).
- M. Kato and K. Nakagawa, J. Ceram. Soc. Jpn. 109, 911-914 (2001).
- M. Kato, K. Nakagawa, K. Essaki, Y. Maezawa, S. Takeda, R. Kogo, and Y. Hagiwara, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2, 467-475 (2005).
- T. Yamaguchi, T. Niitsuma, B. N. Nair, and K. Nakagawa, J. Memb. Sci. 294, 16-21 (2007).
- B. N. Nair, R. P. Burwood, V. J. Goh, K. Nakagawa, and T. Yamaguchi, *Prog. Mater. Sci.* 54, 511-541 (2009).
- 10) P. V. Subha, B. N. Nair, P. Hareesh, A. P. Mohamed, and T. Yamaguchi, K. G. K. Warrier, U. S. Hareesh, *J. Mater. Chem. A* 2, 12792-12798 (2014).
- 11) S. Y. Shan, Q. M. Jia, L. H. Jiang, Q. C. Li, Y. M. Wang, and J. H. Peng, *Chi. Sci. Bull.* **57**, 2475-2479 (2012).
- 12) S. Y. Shan, S. M. Li, Q. M. Jia, L. H. Jiang, Y. M. Wang, and J. H. Peng, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 6941-6945 (2013).

- 13) H. Xu, W. Cheng, X. Jin, G. Wang, H. Lu, H. Wang, D. Chen, B. Fan, T. Hou, R. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 1886 -1891(2013).
- 14) K. Wang, X. Wang, P. Zhao, and X. Guo, *Chem. Eng. Technol.* 37, 1552-1558 (2014).
- 15) Q. Zhang, D. Han, Y. Liu, Q. Ye, and Z. Zhu, AIChE J. 59, 901-911 (2013).
- 16) S. Zhang, Q. Zhang, H. Wang, Y. Ni, and Z. Zhu, Int. J. Hydrogen Energy 39, 17913-17920 (2014).
- 17) H. Kim, H. D. Jang, and M. Choi, *Chem. Eng. J.* **280**, 132-137 (2015).
- M. J. Venegas, E. Fregoso-Israel, R. Escamilla, and H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2407-2412 (2007).
- 19) R. Rodríguez-Mosqueda, and H. Pfeiffer, J. Phys. Chem. A 114, 4535-4541 (2010).
- 20) V. L. Mejía-Trejo, E. Fregoso-Israel, and H. Pfeiffer, *Chem. Mater.* 20, 7171-7176 (2008).
- 21) I. C. Romero-Ibarra, J. Ortiz-Landeros, and H. Pfeiffer, *Thermochimi. Acta* 567, 118-124 (2013).
- 22) T. Okumura, Y. Matsukura, K. Gotou, and K. Oh-ishi, J. Ceram. Soc. Jpn. 116, 1283-1288 (2008).
- 23) A. L. Ortiz, M. A. E. Bretado, V. G. Velderrain, M. M. Zaragoza, J. S. Gutiérrez, D. L. Gutiérrez, and V. Collins-Martínez, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 16656-16666 (2014).
- 24) S. Kaniwa, M. Yoshino, E. Niwa, M. Yashima, and T. Hashimoto, *Mater. Res. Bull.* 94, 134-139 (2017).
- 25) S. Kaniwa, M. Yoshino, E. Niwa, and T. Hashimoto, *Mater. Res. Bull.* 97, 56-60 (2018).
- 26) H. Yokokawa, S. Yamauchi, and T. Matsumoto, *Calphad* 26, 155 -166 (2002).
- 27) S. K. Rakshit, S. C. Parida, Z. Singh, R. Prasad, and V. Venugopal, J. Solid State Chem. 177, 1146-1156 (2004).
- 28) S. K. Rakshit, S. C. Parida, S. Dash, Z. Singh, B. K. Sen, and V. Venugopal, *J. Alloys Compd.* **438**, 279-284 (2007).
- 29) 丹羽栄貴, 橋本拓也, 熱測定 44, 14-19 (2017).
- 30) Y. C. Zhang, M. Kaneko, K. Uchida, J. Mizusaki, and H. Tagawa, J. Electrochem. Soc. 148, H81-H84 (2001).
- 31) W. Jander, Z. Anorg. Allg. Chem. 163, 1-30 (1927).



神庭 伸吾 Shingo Kaniwa



丹羽 栄貴 Eiki Niwa E-mail: niwa.e.aa@m.titech.ac.jp



橋本 拓也 Takuya Hashimoto E-mail: takuya@chs.nihon-u.ac.jp