

令和 5 年 6 月 30 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K04733

研究課題名(和文) 極薄大面積自己発熱型CO₂吸収シートの作製と最適化研究課題名(英文) Fabrication and optimization of CO₂ absorption Sheet with very thin thickness and large-area, and self-heating function.

研究代表者

大石 克嘉 (Oh-ishi, Katsuyoshi)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：20276695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究プロジェクトにより、1)安価なSi粉末に適量のホウ素を添加して焼結させる事によりSiセラミックス板の製造に成功した。2)得られたSiセラミックス板をベースにした自己発熱型CO₂吸収コンポジットの試作に成功した。3)炭酸カリウムを添加する事により、Li₄SiO₄のCO₂吸収能を向上させる事に成功した。さらに最終的には、本CO₂吸収コンポジットのSiベースの部分には太陽光発電装置使用され廃材となるSi材料の使用が最も望ましい事が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究プロジェクトは、当初、近年重大な環境問題に直結した多量のCO₂の吸収に対応するための研究の一つとしてはじまったものであるが、研究・調査を進めていくに従い、その排出量に対応出来ない事が明らかとなっていた。その後、他の応用分野として、炭化水素の水蒸気改質反応による水素製造工程中のCO₂吸収工程に使用するという方針が変わっていった。本研究で取り扱うCO₂吸収コンポジット(シート)は、Siから成るベース部分とその上に積層されているSiO₂層及びLi₄SiO₄層から成り立っているが、そのSiベース部分に太陽光発電装置に使用されているSi材料の廃材を使用する事が最も有用という結論の1が得られた。

研究成果の概要(英文)：By this project, we obtained following results, 1) fabrication of conductive Si ceramics from Si powder with small amount of B powder, 2) fabrication of CO₂ absorption composite with self-heating function, 3) improvement on CO₂ absorption ability of Li₄SiO₄ by addition of K₂CO₃.

研究分野：材料科学

キーワード：CO₂吸収材 自己発熱型CO₂吸収コンポジット リチウムシリケート シリコン材料 太陽光発電装置

1. 研究開始当初の背景

我々はこれまで、銅線もしくは単結晶ケイ素板の表面上に CO_2 吸収物質である Li_4SiO_4 ¹⁾ もしくは、 Li_2CuO_2 ²⁾ を形成させ、これまでに無い通電による自己発熱型線状 CO_2 吸収材の作製に成功した^{3,4)}。図 1 は CO_2 吸収層に Li_4SiO_4 を使用した、通電による発熱部分に Si 板を使用した自己発熱型 CO_2 吸収コンポジットのイメージ図である。これまでは、高価な半導体用の Si ウェファーを板状に切り出して、Si ベース部分に使用していた。この場合、 Li_4SiO_4 を CO_2 吸収材として使ったきれいな自己発熱型 CO_2 吸収コンポジットを作製出来るものの、大きな面積を持つ Si ベースを作製する事が出来なかった。このため、コンポジットが吸収出来る CO_2 吸収量はかなり低い値に留まっていた。この状況を打破するためには、 CO_2 を吸収する Li_4SiO_4 層が積層されている Si ベース部分を拡大する必要性が生じた。このため今回、限られた面積を持つ Si ウェファーの使用を止めて、別の形態の Si を使って Si ベース部分を構築しなければならなかったが、その構築のための方法の 1 つが、Si ベースを Si セラミックスで代用する事であった。その際、Si セラミックスは、安価な Si 粉末を出発原料として圧粉体を作製後、焼結する(セラミックス化)する事により得る事が出来ると予想した。さらには、この Si セラミックスは、電流を流す事で発熱する必要があるので導電性を持っていなければならない。このため、適量の B(ホウ素)を添加する必要もあった。本研究では、この導電性 Si セラミックスの製造方法について調査したものである。



図 1 Si 板をベース部分にした自己発熱型 CO_2 吸収コンポジットと半導体用 Si ウェファーから短冊状に切り出したベース部分に使用される Si 板のイメージ図

同時に Si セラミックスの作製とは別に、 Li_4SiO_4 の CO_2 吸収能そのものを高める点についても本研究で行った調査項目である。具体的には、 Li_4SiO_4 は低い CO_2 分圧中ではその CO_2 吸収能が著しく低下してしまうという問題を持っている。この問題点は、 Li_4SiO_4 が CO_2 吸収すると反応生成物(Li_2CO_3 と Li_2SiO_3)が Li_4SiO_4 表面を覆うため、さらなる CO_2 の吸収が阻害されるという事実がその理由である。この問題に対して先行の文献では、アルカリ炭酸塩である Na_2CO_3 を添加する事により Na_2CO_3 と Li_2CO_3 の共晶効果を使い、 Li_4SiO_4 粒子の表面に存在する反応生成物の 1 つである Li_2CO_3 の融点を下げてより低温で融解させて Li_4SiO_4 粒子の表面を改質させる事により、低 CO_2 分圧中においても CO_2 吸収量の低下を抑える事に成功している^{5,6)}。

2. 研究の目的

本研究課題では、従来からの課題であった「自己発熱型 CO_2 吸収コンポジットの CO_2 吸収量を増やすため」に、Si ベース部分を大面積の Si セラミックス(焼結体)に変えた CO_2 吸収コンポジットの作製を目指した。ここでは、自己発熱型 CO_2 吸収材の内、Si/SiO_x/Li₄SiO₄ を選択し、安価な Si 粉末からドクターブレード法などにより製される電気抵抗率が制御された極薄大面積の Si セラミックスをベースとした自己発熱型シート状 CO_2 吸収材板を作製し、製造コストの低下も目指した。これまで、Si 粉末から Si セラミックスを得る熱処理方法として、熱処理雰囲気中の酸素を遮断するために、カーボンヒーターを発熱体として使用しかつそのヒーターが試料

の近傍側に存在する高気密性の電気試験炉を使用してきたが、この場合 **Si** が炭化され **SiC**（炭化ケイ素）が生成するため、セラミックス化(焼結性)が著しく減少した。このため、今回の実験では、高気密性は同等であるが、発熱体が炉心管の外側に存在する電気炉を使用しかつ炉心管内を純アルゴンガスもしくは高真空に保ったまま粉末 **Si** の熱処理を行うことにより **Si** セラミックスを作製し、得られたセラミックスの結晶構造、密度、電気伝導特性及び、セラミックスの微構造とそれら構造上に元素分析を行った。その後、そのセラミックスの表面上に、**CO₂** 吸収物質である **Li₄SiO₄** 層を形成させる事により、自己発熱型 **CO₂** 吸収コンポジットの作製を試みた。

同時に本研究では、**CO₂** 吸収材料である **Li₄SiO₄** の **CO₂** 吸収能を改善するために、先行の文献^{5,6)}を参考にしつつも独自の結果を得るために、アルカリ金属炭酸塩の1つである炭酸カリウム(**K₂CO₃**)を任意の量で添加した **Li₄SiO₄** を作製し、その **CO₂** 吸収特性を熱分析装置(アルバック理工 **TGD9600**)を使用して測定・調査し、さらに **K₂CO₃** を含む **Li₄SiO₄** をコンポジット用 **Si** ベース(板)上に形成させた試料を作製し、その表面を **X** 線回折装置及び電子顕微鏡(**HITACHI, Regulus8230**)を用いて表面を観察すると共に、その元素分析を行った。

3. 研究の方法と研究結果

Si 粉末から **Si** セラミックスの作製を試みた。出発原料には、レアメタリック社製 **Si** 粉末を用いた。また単結晶 **Si** と同等な電気抵抗率(**10⁻²~10⁻³Ω・cm**)を持たせるために、**0.26mol%**濃度のホウ素(**B**)を添加した後、縦 **4mm**×横 **20mm** で厚さ **2mm** の圧粉体を作製した。得られた圧粉体を次の条件で熱処理した。今回の熱処理で使用した電気炉では、試料がその内部に置かれる炉心管が高気密性でかつヒーターが炉心管の外側に配置された構造であった。この炉心管内に上記工程で得た圧粉体を置き、**G1** グレードの純アルゴンガスを **500mL/min.**の流量で流しながら加熱した。焼結温度は **Si** の融点(約 **1400**)よりも低い **1350**，焼結時間は **2** 時間とした。因みに **1400** の熱処理条件の場合、熱処理後の圧粉体試料の一部が融解した。

得られた **Si** セラミックスの密度をアルキメデス法で測定後、**X** 線による相同定と電子顕微鏡による微構造の観察を行った。今回得られた **Si** 焼結体の密度は、理論密度の **95%**以上であった。**X** 線回折実験から炭化ケイ素相も全く見られず単一相である事も確認された。これに対して、以前に使用したカーボンヒーター加熱式電気炉内で同温度・同時間熱処理をした時の **Si** 焼結体の密度は、理論密度の **75%**程であった。また、今回の熱処理方式で得られた **Si** セラミックスの電気抵抗率はこれまで使用していた **Si** ウェファーとほぼ同等の **5×10⁻³Ω・cm** であった。

次に、今回使用した高気密性の高い電気炉を使用して得られた **Si** セラミックスの表面上に **CO₂** 吸収能を持つ **Li₄SiO₄** 層の形成を試み、自己発熱型 **CO₂** 吸収コンポジットを作製した。得られたコンポジットについて、電子顕微鏡でその形状や元素分析を行った。結果を図 **2** に示す。**CO₂** 吸収層である **Li₄SiO₄** 層は層厚数 μm で均一の見え良好と考えられるが、そのベースを成す **Si** セラミックスについて見てみると、その破断面内に気孔が見られ、構造的に問題がある

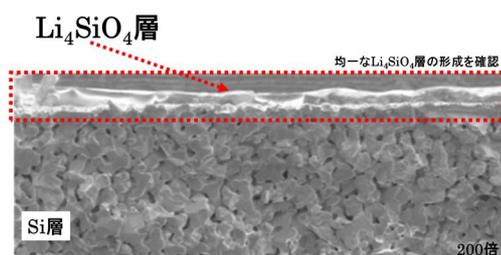


図 2 **Si** セラミックスと最上層に存在する **Li₄SiO₄** 層の確認

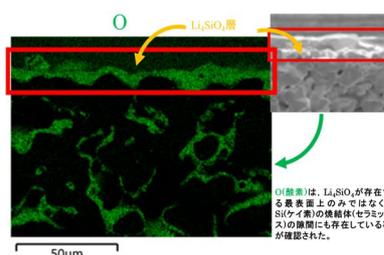


図 3 **Li₄SiO₄** 層が形成された **Si** セラミックス試料の破断面内の元素(酸素:O)分析結果

可能性が示唆される。 Li_4SiO_4 層を形成する際、**Si** セラミックスの表面に Li_2CO_3 (炭酸リチウム)を塗布後、高温で融解させて **Si** 及び大気中の酸素: O_2 と反応させて Li_4SiO_4 を生成させているが、この工程において、融解した Li_2CO_3 が **Si** セラミックス内部に浸透していく可能性が示唆される。このため、本試料(Li_4SiO_4 層が形成された **Si** セラミックス)の破断面について元素分析を行った。得られた結果の中の試料破断面内の酸素(**O**)元素の分析結果を図 3 に示す。まず図 3 中、酸素は緑色で示されているが、緑色が濃い箇所に酸素が多く存在している事と対応している。すでに、**X**線の結果と電子顕微鏡観察結果から、図中赤枠で囲った部分には Li_4SiO_4 が存在している事がわかっているが、今回の元素分析結果からも、(写真上部分の)表面に酸素元素が多く存在する事が確認された。同時に、**Si** セラミックスの内部(本来であれば、**Si**のみが存在)の元素分析結果を見てみると、それら内部にも酸素元素が存在する事が示される。この酸素は、融解後 **Si** セラミックス内部に浸透した Li_2CO_3 が内部の **Si**と反応したため **Si** セラミックス内部に Li_4SiO_4 が存在していると予想される点、もしくは、未反応の Li_2CO_3 が内部にそのまま残存している可能性も示唆される。これら結果は、電子顕微鏡を使用してはじめて確認された結果であり重要である。これら結果から、今後は **Si** セラミックスの緻密度を上げて行き、単結晶 **Si**に近い緻密度を持つ **Si** セラミックスを得た後、その **Si** セラミックスを使用して自己発熱型 CO_2 コンポジットの作製を目指して行きたいと思う。

これ以後では、 Li_4SiO_4 の CO_2 吸収能の向上に関する研究成果を記述する。固相反応法により作製した Li_4SiO_4 に K_2CO_3 を 1, 3, 5, 10,

15, 20wt%添加して 30 分間混合し、 K_2CO_3 添加 Li_4SiO_4 試料を作製した。その後、熱重量分析装置による CO_2 吸収特性を評価した。実験条件は、 K_2CO_3 を添加した Li_4SiO_4 試料を 100% CO_2 中、昇温速度 10 /min で 1000 まで昇温させる条件であった。この実験条件で熱分析装置稼働させて各試料の CO_2 吸収実験を行い、得られた結果を図 4 にまとめた。最初に同図の見方について説明する。図 4 の横

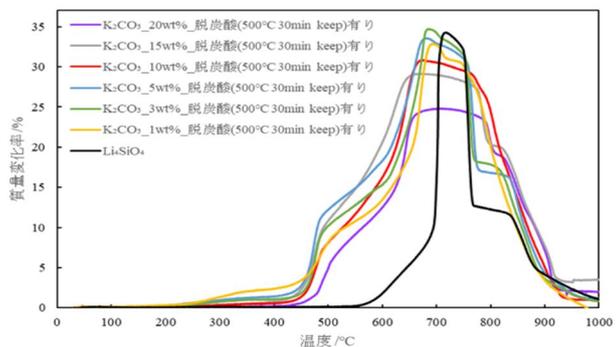


図 4 K_2CO_3 添加量が 1 ~ 20wt%の Li_4SiO_4 の CO_2 吸収実験の結果

軸は温度()に、縦軸は試料が吸収した CO_2 吸収率のデータに対応している。縦軸のデータが大きくなる場合が試料の CO_2 吸収に対応している。この点を理解した上で、第一に図 4 中の黒色線で示されているデータ(K_2CO_3 を添加していない試料)を見てみると、温度が 600 を超えたところで縦軸のデータが大きくなりはじめており、試料が CO_2 を吸収しはじめる事がわかる。この結果に対して、 K_2CO_3 を添加した試料(色の付いたデータ)では、温度が 450 程になった時に縦軸のデータが大きくなりはじめている(試料が CO_2 を吸収しはじめる)事がわかる。これらの結果より、 K_2CO_3 を添加すると、試料が CO_2 を吸収しはじめる温度が 150 程低下する事が確認された。これら結果をもとに、 K_2CO_3 添加量が 3wt%と 10wt%添加した Li_4SiO_4 をケイ素(**Si**)板上に配置した試料を作製し、その試料の表面を **X**線装置で調べた所、主相は Li_4SiO_4 相であり、同時に少量の K_2CO_3 相も確認された。その後、これら試料の表面状態とその元素分析を、走査型電子顕微鏡を使用して行ったところ、カリウム元素が試料表面上ではなく試料の底面にも存在している事が確認された。この結果は、 Li_4SiO_4 に K_2CO_3 を添加して熱処理した後、 Li_4SiO_4 から発生する Li_2CO_3 と添加した K_2CO_3 が共に融解して底面に堆積するという予想と対応していると思われる。今回のこの結果は、試料表面上での K_2CO_3 の不均一分布を示唆する様

にも思えるが、より低い温度で CO_2 を吸収させるためには、これら共晶効果が必要であるので、今回の結果はある意味仕方ない結果と言える。しかしながら、吸収すべき CO_2 が気体であり動きの範囲が非常に広いこと、 K_2CO_3 が表面にあらうが底面にあらうが、高さの違いが数十 μm の違いであるため、 CO_2 吸収挙動にはあまり問題が無いと予想される。同時に CO_2 吸収時には毎回試料表面を部分的に融解させる必要がある事を考慮すると、 CO_2 吸収毎に毎回試料表面の改質が行われると考えれば、今回観察・測定されたカリウム KCO_3 の存在状態(表面にも底面にも存在する)は余り問題がない状況かもしれないとも考えられるが、今後更なる研究が必要である。

4. まとめ

本研究プロジェクトにより、**Si** 系 CO_2 吸収物質である Li_4SiO_4 を使用し、安価な **Si** (ケイ素)から製造した **Si** セラミックスをベースとした自己発熱型 CO_2 吸収コンポジットの作製に成功した。しかしながら、**Si** セラミックスの焼結性が完全ではなく数%の気孔が存在するため、 Li_4SiO_4 生成の原料として使用される Li_2CO_3 (炭酸リチウム)が **Si** セラミックス内部に浸透してしまう事実が明らかとなった。このため今後は、**Si** セラミックスの緻密度を上げて行き、単結晶 **Si** に近い緻密度を持つ **Si** セラミックスを得た後、その **Si** セラミックスを使用しての自己発熱型 CO_2 コンポジットの作製を目指して行く。

同時に、自己発熱型 CO_2 吸収コンポジットの CO_2 吸収能の向上と低温化を念頭に、ケイ素板上に形成させた Li_4SiO_4 層に K_2CO_3 を添加した場合、添加した K_2CO_3 は CO_2 吸収能の向上と低温化に非常に有効に働く反面、 Li_4SiO_4 層の表面上にはあまり多くは存在せず、その多くは表面ではなく底面に存在する事が予想された。ただし、この状態はこの試料の CO_2 吸収能にはあまり影響しない可能性も示唆された。

最後に、本末転倒な最終的な結論を述べるが、今回の研究で得た最も重要な結果は、自己発熱型 CO_2 コンポジットの **Si** ベース部分(図 1)に使用する固体 **Si** の形態としては、これまで研究してきた”単結晶 **Si** 板”もしくは、”**Si** セラミックス板”でも無く、法的に対応年数が 17 年と定まっている”太陽光発電装置内に設置されている単結晶 **Si** もしくは、多結晶 **Si** の廃材”を使用する事が最も環境に優しく、良い方針であると結論できる。

参考文献

- 1) M. Kato and K. Nakagawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, (2001) 911-914.
- 2) Y. Matsukura, T. Okumura, R. Kobayashi, K. Oh-ishi, *Chem. Lett.*, **39**, (2010) 966-967.
- 3) K. Oh-ishi, R. Kobayashi, *Chem. Eng.* **57** (2012) 25.
- 4) 渡邊晃平・古藤大輝・岡研吾・大石克嘉・小林亮太・真島豊, セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム予稿集, **3N03**, 2016.
- 5) Ohashi, T; Nakagawa, K. *Materials Research Society Symposium 1998*, **547**, 249-254.
- 6) FactSageTM, 2007. *FACT salt database*. (<http://www.factsage.cn/fact/documentation>).
- 7) 大貫圭将・石寄友己・渡邊美寿貴・大石克嘉・岡研吾・小林亮太・真島豊, セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム予稿集, **2S21**, 2020.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 (中央大学) ○大貫圭将・石寄友己・渡邊美寿貴・大石克嘉*, (近畿大学) 岡研吾, (東京都市大学) 小林亮太, (東京工業大学) 真島豊
2. 発表標題 自己発熱型CO ₂ 吸収コンポジットLi ₂ CuO ₂ /CuO-Cu ₂ O/Cuおよび Li ₄ SiO ₄ /SiO _x /Siの作製とCO ₂ 吸収・放出挙動の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33会秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 (中央大学) 大貫 圭将、石寄 友己、草野 大志、渡邊 美寿貴、大石 克嘉
2. 発表標題 自己発熱型CO ₂ 吸収コンポジットLi ₂ CuO ₂ /CuO-Cu ₂ O/CuおよびLi ₄ SiO ₄ /SiO _x /Siの作製と コンポジットの基板となるCu/Cu ₂ Oセラミックスの作製
3. 学会等名 第57回秋期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石寄友己1、草野大志1、渡邊美寿貴1、大石克嘉1、岡研吾2、 小林亮太3、真島豊4 1 中央大学、2 近畿大学、3 東京都市大学、4 東京工業大学
2. 発表標題 自己発熱型CO ₂ 吸収コンポジットLi ₂ CuO ₂ / CuO-Cu ₂ O/Cu および Li ₄ SiO ₄ /SiO _x /Si の作製とCO ₂ 吸収・放出挙動の評価
3. 学会等名 日本電子材料技術協会 第56 回秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ISHIZAKI, Yuki*1; KUSANO, Hiroshi1; WATANABE, Mizuki1; OH-ISHI, Katsuyoshi1; OKA, Kengo2; KOBAYASHI, Ryota3; MAJIMA, Yutaka4
2. 発表標題 Fabrication and CO ₂ absorption behavior of CO ₂ absorbent layered composite Li ₄ SiO ₄ /SiO _x /Si with self-heating function
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 (中央大学) 大石 克嘉・ 草野 大志・石寄 友巳・岡 研吾・(東京都市大学) 小林 亮太・(東京工業大学) 真島 豊
2. 発表標題 Siセラミックスを用いての自己発熱型CO2吸収コンポジットSi/SiOx/Li4SiO4作製の試み
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 (中央大学) 大石 克嘉・ 草野 大志・石寄 友巳・岡 研吾・(東京都市大学) 小林 亮太・(東京工業大学) 真島 豊
2. 発表標題 自己発熱型CO2吸収コンポジットSi/SiOx/Li4SiO4の作製およびCO2吸収・放出挙動の評価
3. 学会等名 日本電子材料技術協会第55回秋期講演大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	小林 亮太 (Kobayashi Ryota) (30548136)	東京都市大学・理工学部・准教授 (32678)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------