

令和 3 年 6 月 29 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05269

研究課題名（和文）層状構造セラミックスによる高速・高容量二酸化炭素吸着材料の開発

研究課題名（英文）Development of high-speed and high-capacity CO₂ absorption materials of layered structure ceramics

研究代表者

柳瀬 郁夫（Yanase, Ikuo）

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：10334153

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：2050年までに温室効果ガスの排出量を実質ゼロにする目標を我が国が掲げる中、空気中の低濃度CO₂を室温において直接回収する（Direct air capture, DAC）材料開発の重要性が増している。しかしながら、有機系アミン液体類とは対照的に、無機固体による低温回収は固相-気相反応のためにCO₂吸収効率が低く、適切な材料は見出されていない。研究代表者は、このような背景のもと、アミン類と比べて安全で化学的に安定な無機固体のナトリウムフェライトNaFeO₂が水蒸気存在下、空気中のCO₂を室温で高速吸収できること及びその特性が結晶構造と関連することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

安全・安価かつ低容積化が可能な無機固体に室温～100 程度の低温で二酸化炭素を吸着する性能を付与できれば、様々な屋内での二酸化炭素濃度を制御できる無機固体材料として、病院、工場、居住空間を始めとして様々な分野での応用が期待される。

また、一般的に固体と気体の反応速度は遅いことが知られているが、得られた研究成果は、無機固体が二酸化炭素を高速で吸収するために必要な要素を提案した点において学術的意義がある。

研究成果の概要（英文）：While Japan has set a goal of reducing greenhouse gas emissions to virtually zero by 2050, the importance of developing materials that directly capture low-concentration CO₂ in the air at room temperature (Direct air capture, DAC) is increasing. However, in contrast to organic amine liquids, low-temperature capture by inorganic solids has low CO₂ absorption efficiency due to the solid-phase-gas phase reaction, and no suitable material has been found.

Against this background, it was found that sodium ferrite NaFeO₂, an inorganic solid that is safer and chemically more stable than amines, can absorb CO₂ in the air at high speed at room temperature in the presence of water vapor and its characteristics is related to the crystal structure.

研究分野：無機材料化学

キーワード：二酸化炭素 セラミックス

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開発当初の背景

CO₂ 分離回収のために種々の方法を用いた研究開発が盛んに行われているが、化学吸収・吸着法は、物理吸着法や膜分離法等と比べてガス選択性に優れる利点を有する。特にアルカリ金属含有無機固体は CO₂ との化学的親和性が高く、Li 含有無機固体の研究開発が近年盛んに進められてきた。これらの無機固体には 600°C 以上の高温域を対象とした Li₄SiO₄ 等、400~500°C 程度の中温域を対象とした LiFeO₂ 等があるが、どれも中~高温域に限定されており、低温・低濃度のための無機固体材料の開発はほとんど進んでいない。このような背景のもと当研究室では、安価で無害な元素からなる層状 NaFeO₂ が 100°C 付近の低温でも CO₂ 固定化材料に利用できることを見出した。この性質を室温で高めることができれば、屋内環境での CO₂ 濃度を NaFeO₂ が効率良く制御できることを示唆している。

2. 研究の目的

無機固体への CO₂ 吸着現象は固体表面で起こるため、「吸着容量」を高めることが困難である。また、液体の CO₂ 吸収剤と比べて反応速度も遅くなる問題がある。そこで本研究では、結晶構造の異なる 2 種類の NaFeO₂ (Fig.1) の低温 (主に室温) における CO₂ 吸収能力 (吸収速度や吸収容量) を高めるため、低温・低濃度 CO₂ の吸収に及ぼす水蒸気の影響を調査することを目的とした。

3. 研究の方法

α-NaFeO₂ および β-NaFeO₂ の合成 : α 型では γ-Fe₂O₃ と NaNO₃, β 型では α-Fe₂O₃ と NaNO₃ をそれぞれモル比で 1:1, 1:1.05 となるように秤量し, 100mL のイオン交換水中で超音波攪拌, エバポレーターで脱溶媒したのち一晚乾燥させ, さらに 30 分粉碎して原料混合粉末とした。この粉末を α 型では 550°C で 15h, さらに 650°C で 15h の二段階で, β 型では 800°C で 15h の一段階で, それぞれ空气中で焼成し NaFeO₂ 粉末を合成した。

管状炉や TG-DTA での CO₂ 吸収実験 : 合成した NaFeO₂ 粉末を管状炉内に静置し, 空気及び任意の濃度の CO₂ ガスをそれぞれイオン交換水が適量入った三角フラスコに通すことで, ガス中の湿度を制御して流通させ, 室温で 5h 反応させた。なお, CO₂ 濃度の調整には N₂ 及び Ar ガスを用いた。

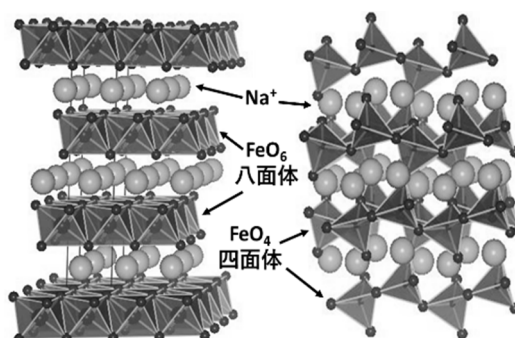


Fig. 1 各 NaFeO₂ の結晶構造
左 : α-NaFeO₂, 右 : β-NaFeO₂

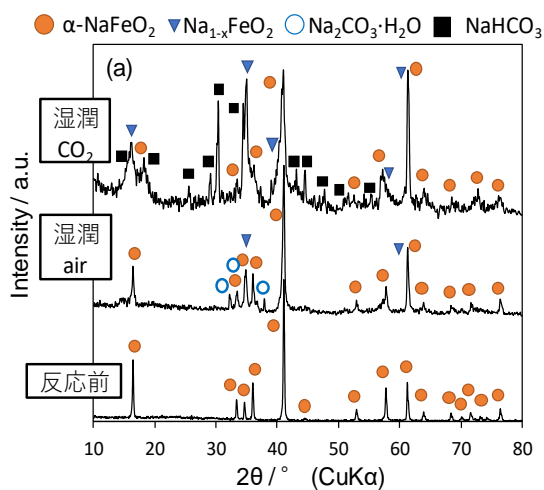


Fig. 2 α-NaFeO₂ 及びその湿潤空気, 湿潤 CO₂ 反応後粉末の XRD パターン

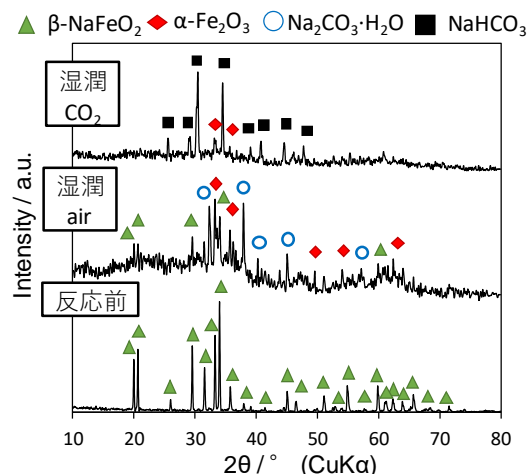


Fig. 3 β-NaFeO₂ 及びその湿潤空気, 湿潤 CO₂ 反応後粉末の XRD パターン

Na イオンメーターを用いた NaFeO₂ の溶解挙動調査：合成した各 NaFeO₂ 粉末を 50mL のイオン交換水に 0.07g 加えたときの懸濁液の Na イオン濃度と pH の経時変化を測定し、水に対する溶解挙動の調査を行った。

各 NaFeO₂ 粉末の CO₂ 吸収反応繰り返し特性評価：合成した各 NaFeO₂ 粉末を湿潤空気下(約 80%RH)で 5h 反応させ、α 型は 450℃、β 型は 600℃でそれぞれ Ar 雰囲気下、5h 焼成することで再生粉末とした。この再生粉末を同条件で再び反応・再生させるサイクルを 5 回行い、繰り返し特性の調査を行った。

評価方法：合成後及び CO₂ 反応後の結晶相の調査に粉末 XRD, CO₂ 反応挙動に TG-DTA, 及び FT-IR を用いた。溶解挙動の調査に Na イオンメーターと pH 計を用いた。

4. 研究成果

管状炉や TG-DTA を用いた CO₂ 吸収能調査

Fig.2 及び Fig.3 に α 及び β 型 NaFeO₂ 粉末を湿潤空気(約 85%RH)と湿潤 CO₂(約 80%RH, 濃度 100%)流通下で反応させた粉末の XRD パターンをそれぞれ示す。α 型、β 型どちらも湿潤空気と湿潤 CO₂ で生成する炭酸塩が異なることがわかった。これは CO₂ 濃度が高い雰囲気下では、生成した Na₂CO₃・H₂O が CO₂ をさらに吸収して NaHCO₃ となったためと考えられた。また、α 型と β 型を比べるといずれの条件でも β 型の反応がより促進されていることがわかった。Fig.4 及び Fig.5 に湿度の異なる空気を流通させた際の α 型及び β 型の CO₂ 反応後粉末の FT-IR スペクトルを示す。どちらも空気中の湿度が高くなるにつれて炭酸塩由来のピークが増大し、特に β 型ではこのピークが α 型に比べて相対的に大きくなり、CO₂ 吸収が促進されたことがわかった。低湿度条件では α 型の方が、炭酸塩の生成が進行していることが示唆された。

TG-DTA を用いて約 40%RH と約 60%RH の空気を流通させたときの経時重量変化を調査した。その結果を Fig.6 に示す。FT-IR の傾向と同様に、α 型、β 型ともに空気中の湿度が高いと CO₂ 吸収による重量増加が促進されたことがわかった。Fig.2 及び Fig.3 の XRD パターンより湿潤空気流通下では、 $2\text{NaFeO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の反応式に従って CO₂ を吸収したと考えられた。

この反応式の理論重量増加率が 27.98%であるのに対して、β 型は 24h で約 35%の増加率となり、理論重量増加

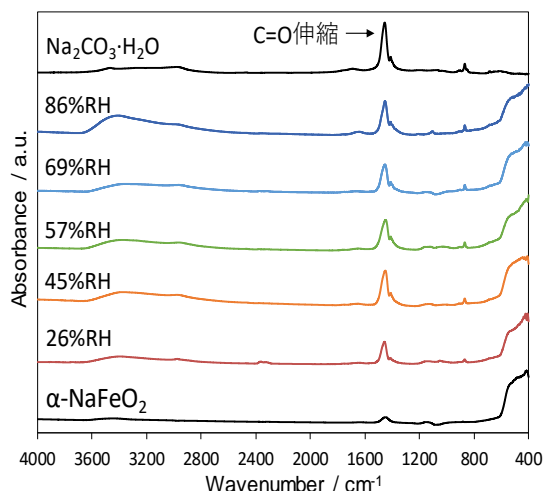


Fig. 4 湿度制御した空気流通下、室温での α-NaFeO₂ の CO₂ 反応後粉末の FT-IR スペクトル

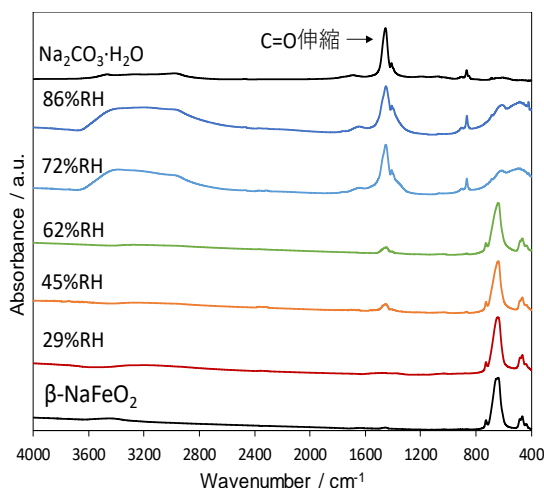


Fig. 5 湿度制御した空気流通下、室温での β-NaFeO₂ の CO₂ 反応後粉末の FT-IR スペクトル

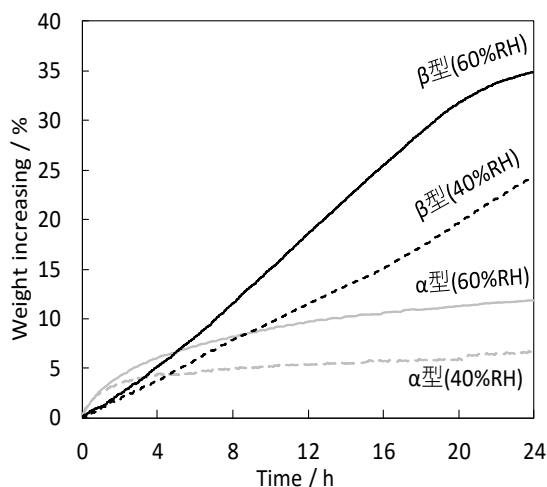


Fig. 6 各湿度の空気流通下での NaFeO₂ 粉末の重量増加率の経時変化

率を上回ったことから結晶水に加えてさらに多量の水分の吸着が示唆された。一方、反応初期では α 型で CO_2 反応が促進されやすく、約 15% の増加率でほぼ一定の値を保っており、理論値に到達しないことがわかった。以上のことから、 α 型と β 型の水を介した CO_2 反応メカニズムには違いがあることが示唆された。

Na イオンメーターを用いた NaFeO_2 の溶解挙動調査

水蒸気の効果を考察するため、 NaFeO_2 粉末を水に分散させた懸濁液の Na イオン濃度と pH を調査した。Fig.7 にその結果を示す。 α 型と β 型いずれも NaFeO_2 粉末を水に加えるとすぐに pH と Na イオン濃度の上昇が見られ、Na イオンが容易に溶出したことが示唆された。 α 型ではより急激な Na イオン濃度の上昇が見られたため、 β 型よりも Na イオンの溶出速度が速いと考えられた。これは 2 次元配列をした層状構造(Fig.1)により、Na イオンが拡散しやすいことに起因していると考えられた。一方、 β 型は α 型に比べて Na イオンの溶出は遅いが、約 2 時間で懸濁液中の Na イオン濃度が α 型を上回ることがわかった。このことから Na イオンの最終的な溶出量は β 型の方が多いことがわかった。Fig.6 で反応初期では α 型の反応がより速かったのは、Na イオンを素早く溶出したためと考えられた。

上記の測定後、懸濁液を遠心分離器で固液分離し、泥漿を乾燥して得られた粉末の XRD パターンを Fig.8 に示す。 β 型では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のみが結晶相として生成したのに対し、 α 型では $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2(0 < x < 1)$ と見られる Na 欠損型の化合物が生成した。このことは層状の α 型は Na イオンが溶出しても安定な構造を維持し Na イオンを全て溶出しないことを示している。湿潤空気下で α 型の CO_2 吸収反応が理論重量増加率に達しなかったのは、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 粒子に吸着した水に Na イオンが溶出する際に Na 欠損型構造が粒子表面に生成したためと考えられた。 β 型では、Na イオンを全て溶出するため、 CO_2 吸収容量が増大したと考えられた。Fig.9 にこのような α 型と β 型の反応メカニズムを示す。 NaFeO_2 粉末の表面に吸着した水に Na イオンが溶出して粉末表面に強塩基性の水膜が形成することで酸性ガスである CO_2 の吸収が生じるため、室温でも高速で CO_2 吸収反応が進行したと考えられた。 α 型と β 型では吸着水に Na イオンが溶出した際に現れる結晶相が異なり、Na イオンの溶出速度や溶出容量に相違があるため CO_2 との反応性にも違いが生じたと考えられた。

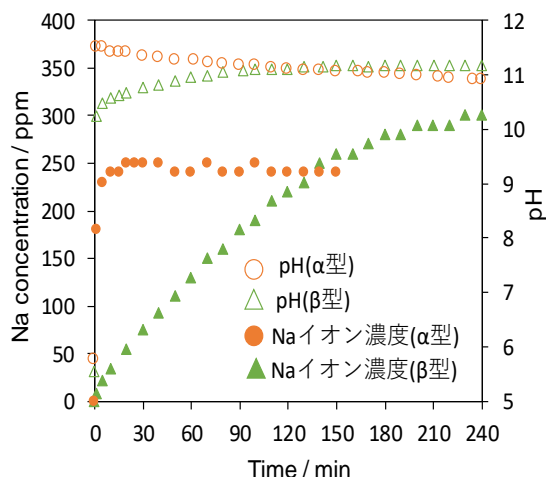


Fig.7 各 NaFeO_2 粉末のイオン交換水添加後の Na イオン濃度及び pH の経時変化

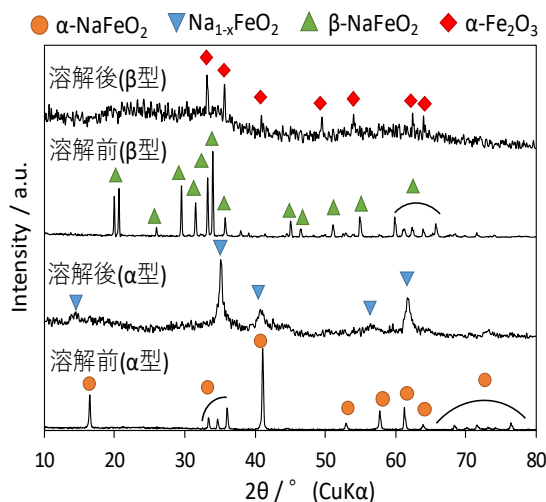


Fig.8 各 NaFeO_2 粉末のイオン交換水添加前後の XRD パターン

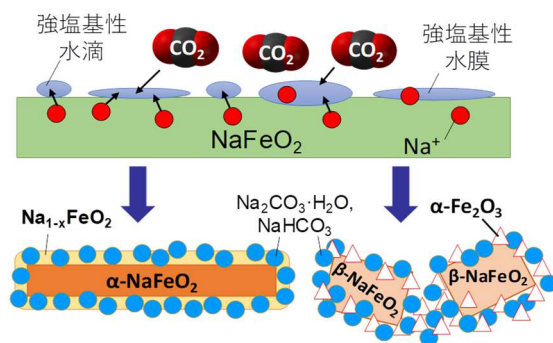


Fig.9 NaFeO_2 の水蒸気を利用した CO_2 吸収反応機構

各 NaFeO₂ 粉末の CO₂ 吸収反応繰り返し特性評価

Fig.10 及び Fig.11 に各 NaFeO₂ 粉末を湿潤空気流通下、室温で 5h 反応させ、反応後粉末を Ar 雰囲気下で α 型は 450°C、β 型は 600°C で 5 時間焼成し再生させるサイクルを 3 回繰り返した際の XRD パターンを示す。α 型、β 型どちらも炭酸塩として Na₂CO₃·H₂O が生成していることが確認できた。Fig.10 より α 型は反応・再生を 3 回繰り返しても、完全に単一相に再生できることがわかった。しかし Fig.11 の β 型では、再生 1 回目から α 型と見られるピークが現れており、再生 3 回目では明らかに α 型のピークが確認できるほどに分相したことがわかった。これは NaFeO₂ の α 型から β 型への相転移温度が約 760°C であるため、600°C 焼成での再生では α 相が生成しやすく分相が生じたためと考えられた。

繰り返し反応後粉末を TG-DTA を用いて Ar 雰囲気下で分解させ、そのときの炭酸塩の分解温度域(400°C~800°C)の重量減少率から CO₂ 反応量を算出した。α 型と β 型それぞれの繰り返し回数における CO₂ 反応量を Fig.12 に示す。α 型の CO₂ 吸収容量は β 型に比べて劣るが、繰り返し使用しても容量は大きく変化しないことがわかった。β 型の CO₂ 吸収容量は α 型より大きいが、繰り返し使用すると容量が低下していくことがわかった。これは Fig.10 より反応・再生を繰り返す度に α 相の分相が進行したため、CO₂ 吸収容量が低下したためと考えられた。

【結論】

α 型及び β 型 NaFeO₂ はそれぞれ湿潤雰囲気下 (60%RH~80%RH) で、空気中の低濃度 CO₂ を吸収できることを見出した。水蒸気吸着による粒子表面での強塩基性の水膜が、低濃度の CO₂ 吸収を促進したと考えられた。α 型では、Na 不足型フェライトが生成するため CO₂ 吸収容量は β 型と比べて小さいが、CO₂ 反応・再生を繰り返しても CO₂ 吸収容量は比較的安定していることがわかった。

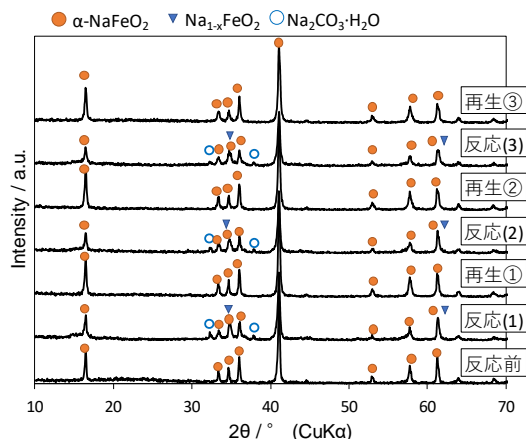


Fig. 10 α-NaFeO₂ 粉末の反応・再生繰り返し時の XRD パターン(反応：80%RH 空気中室温 5h, 再生：Ar 雰囲気下 450°C5h)

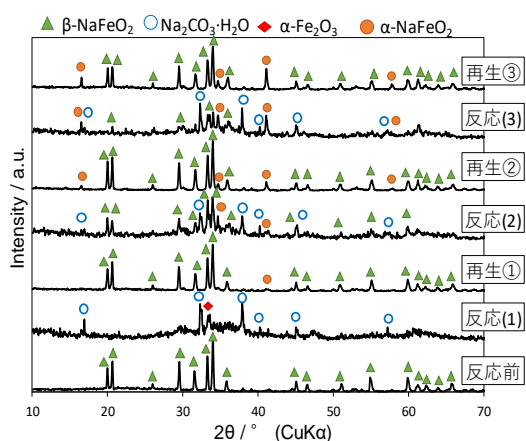


Fig. 11 β-NaFeO₂ 粉末の反応・再生繰り返し時の XRD パターン(反応：80%RH 空気中室温 5h, 再生：Ar 雰囲気下 600°C5h)

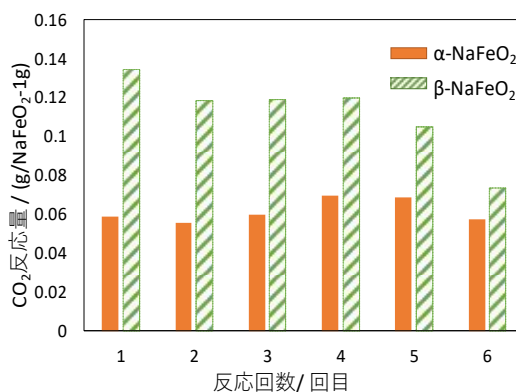


Fig. 12 各 NaFeO₂ 粉末の反応・再生繰り返し回数における CO₂ 反応量

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yanase Ikuo, Horiuchi Yuta, Kobayashi Hidehiko	4. 巻 110
2. 論文標題 Photoluminescence changes of Tb-substituted layered double hydroxides caused by capturing carbonate ions in water	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Research Bulletin	6. 最初と最後の頁 207 ~ 213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.materresbull.2018.10.021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 I. Yanase, T. Takano	4. 巻 104
2. 論文標題 CO2 capture and release of Na0.7Mn0.05 under water vapor at 25-150	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Communications	6. 最初と最後の頁 212-218
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.inoche.2019.01.029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 I. Yanase, S. Onozawa, Y. Ohashi, T. Takeuchi	4. 巻 348
2. 論文標題 CO2 capture from ambient air by $-NaFeO_2$ in the presence of water vapor at 25-100	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Powder Technology	6. 最初と最後の頁 43-50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.powtec.2019.02.028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 I. Yanase, K. Sato, Y. Midorikawa, H. Kobayashi, T. Doe, T. Naka	4. 巻 238
2. 論文標題 CO2 absorption properties of lithium sodium orthosilicate in the presence of water vapor at room temperature	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 93-97
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2018.09.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 I. Yanase, S. Konno	4. 巻 213
2. 論文標題 Photoluminescence of Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆ nanoparticles synthesized by utilizing CO ₂ and ZnO water slurry	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Luminescence	6. 最初と最後の頁 326-333
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jlumin.2019.05.030	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 I. Yanase, K. Hayashizaki ¹ , M. Kakiage, H. Takeda	4. 巻 125
2. 論文標題 Novel application of Tb-substituted layered double hydroxides to capturing and photoluminescence detecting CO ₂ gas at ambient temperature	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Communications	6. 最初と最後の頁 108394
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.inoche.2020.108394	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 I. Yanase, T. Takano	4. 巻 104
2. 論文標題 CO ₂ capture and release of Na _{0.7} MnO ₂ O ₅ under water vapor at 25-150	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Communications	6. 最初と最後の頁 212-218
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.inoche.2019.01.029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 林崎康平、柳瀬郁夫
2. 発表標題 Tb置換型層状複水酸化物の発光特性を用いたCO ₂ 検出
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回関東支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田鉄平、柳瀬郁夫
2. 発表標題 ナトリウムマンガネートのCO ₂ 吸収と再生挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回関東支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀内佑太、柳瀬郁夫、小林秀彦
2. 発表標題 炭酸イオン交換したTb置換型層状複水酸化物の発光特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回関東支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 紺野哲、柳瀬郁夫、小林秀彦
2. 発表標題 水を利用した酸化亜鉛のCO ₂ 吸収と微粒子化
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回関東支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡田鉄平、柳瀬郁夫、武田博明
2. 発表標題 層状ナトリウム化合物による大気中からのCO ₂ 吸収
3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回関東支部研究発表会
4. 発表年 2020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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------