

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550140

研究課題名(和文) 金属鉄による二酸化炭素の吸収と有用物質への変換

研究課題名(英文) Absorption of Carbon Dioxide by Metallic Iron and Its Conversion to Useful Substances

研究代表者

江場 宏美 (EBA HIROMI)

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号：90354175

研究成果の概要(和文)：各種鉄鋼やくず鉄と水を用いて、二酸化炭素を炭酸鉄として回収し、同時に水素を生成できることが確認された。効率的なプロセスとするための反応条件を検討するとともに、生成する炭酸鉄の熱分解挙動を調査し、一酸化炭素および酸化鉄への変換を確認した。また、メタンなどの有機分子の生成も確認され、二酸化炭素を炭素資源へ変換する方法として利用できる可能性が示唆された。生成した水素は燃料電池の燃料として利用可能であった。

研究成果の概要(英文)：Carbon dioxide was absorbed to form iron carbonate and replaced by hydrogen gas by the reaction with water and steel or scrap iron. The reaction conditions for an efficient process was studied. Pyrolysis behavior of the formed carbonate was examined, and the conversion of it to carbon monoxide and iron oxide was observed. An accompanying formation of organic molecules such as methane in the carbonation reaction indicates that the reaction can be used as a conversion process of carbon dioxide to carbon resource. A fuel cell could be powered by the hydrogen produced by the reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：無機物質科学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：化学反応プロセス、水素製造、二酸化炭素排出削減、廃棄物再資源化、炭素資源、鉄系材料

1. 研究開始当初の背景

温室効果ガスである二酸化炭素を削減するためには、排出される二酸化炭素を固定化したり、炭化水素など有用な炭素資源に変換したりする必要がある。研究代表者は、二酸化炭素を鉄などの金属と水とともに反応させ、二酸化炭素を水に不溶の金属炭酸塩とし

て吸収・固定化する反応に着目した。反応式は $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2 \uparrow$ である。したがってこの反応では、同時に水分解反応による水素生成が可能である。大量に生産されている鉄を用いることで、容易かつ安価に二酸化炭素吸収と水素製造の両者が実現できる。ただ、鉄は元来、鉄鉱石から製造されるものである

ため、実用上は「くず鉄」(金属廃棄物)の利用が現実的であると考え、反応性の評価や反応効率化の検討を進めることとした。また、生成する炭酸鉄が新たな廃棄物となるため、有効活用法を見出すことが望ましいと考えた。炭酸鉄経由で二酸化炭素を有用物質へ変換するとともに、くず鉄資源を酸化鉄材料へリサイクルするプロセスの開発を期待した。

2. 研究の目的

(1) 二酸化炭素を鉄と反応させることで回収・固定し、同時に水素ガスを得る反応について、反応条件と反応速度の関係を調べ、反応の詳細を調べ、反応効率の向上を図ることを目的とする。また実用上想定される鉄の原料として各種鉄鋼やくず鉄を使った場合の反応性も調べる。

(2) 生成物として得られる炭酸鉄(菱鉄鉱)の処理について検討する。遷移金属は複数の酸化数をとることができるために、炭酸鉄などは、炭酸カルシウムのようなアルカリ土類金属・アルカリ金属の炭酸塩とは異なり、熱分解挙動やそれによって生じる酸化物も複雑である。一酸化炭素のほか、各種炭化水素生成の報告もある。磁性材料などとして重要な酸化鉄材料や、有用な炭素資源への変換を進めるため、分解反応の実際と生成物について分析し、活用法を検討する。

(3) 本反応で生成した水素を、固体高分子型燃料電池の運転に利用することを想定し、発電特性を評価する。また、水素生成時に副生する気体が発電特性に影響を与え得るため、その定性・定量分析を行う。

3. 研究の方法

(1) 化学反応データの収集と反応条件の検討
各種パラメータや諸条件への依存性を調べ、反応速度を向上させて高い効率を実現する条件についての基礎的な検討を進める。

① 反応速度のパラメータ依存性の整理

一般に反応速度は温度上昇とともに増加するが、二酸化炭素の水への溶解度は減少する。また、水素イオン濃度 pH に対しても水素生成反応と二酸化炭素吸収反応は逆の傾向を示すと予想され、律速段階および反応速度のパラメータ依存性は単純ではない。したがって、反応諸条件に対する反応速度データの収集を行い、整理することで、反応の詳細を知るとともに、有利な反応条件を決定する。反応の観察や反応速度の測定は、気相のガスクロマトグラフ分析や固相の X 線回折測定により行う。

② 鉄鋼・くず鉄の利用

各種鉄鋼素材を用いた場合について、反応速度を調べて、組成や、結晶性(構造欠陥の存在)との関係を整理する。またくず鉄を入手し、反応性を評価する。

(2) 炭酸鉄の有用物質への変換

炭酸鉄の用途開発として、生成炭酸塩の性状・形態を観察するとともに、炭素変換反応(Ⅱ価の鉄のⅢ価への酸化と二酸化炭素の還元)や、酸化鉄生成反応の観察を行う。熱分析装置を用いて、温度、雰囲気などの条件を変えて炭酸鉄の熱分解挙動を調べるとともに、生成物の分析を行う。ガスクロマトグラフィにより一酸化炭素の生成量を調べるとともに、酸化鉄の組成や形状、結晶性等を、電子顕微鏡、X線回折法などにより評価する。

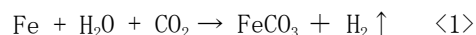
(3) 生成気体の利用

生成水素を固体高分子型燃料電池に導入して出力の評価を行う。また、水素生成時に副生する気体の定性・定量分析を赤外分光法やガスクロマトグラフィーなどを用いて行う。

4. 研究成果

(1) 化学反応データの収集と反応条件検討

本反応は、基本的に<1>式の化学反応式に従って進行することが確認され、二酸化炭素の反応量にほぼ等しい量の水素が生成し、炭酸鉄の固体が回収された。

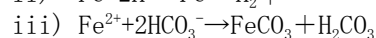
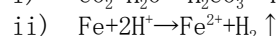
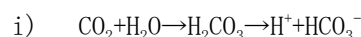


反応途中で回収した固相を走査型電子顕微鏡により観察すると、原料の鉄粒子の表面に析出した、サブ~数ミクロン径の擬立方体(菱面体)状で稜のはっきり出た炭酸鉄結晶粒が観察された。炭酸鉄の水(炭酸水)への溶解度は小さいため、鉄粒子表面から鉄イオンが供給されて炭酸鉄が生成する際に、直ちに鉄表面に析出したと考えられる。

① 反応速度のパラメータ依存性

基本的な傾向として、鉄の粒径が小さいほど、また温度が高いほど、反応速度は大きかった。以下、詳述する。

まず、反応速度の温度依存性についてであるが、二酸化炭素の水への溶解度は温度上昇とともに減少するにも関わらず、本研究で検討した条件下では反応速度は温度とともに上昇した。本反応($\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2 \uparrow$)が次の3段階の素反応から構成されていると仮定すると、i)の二酸化炭素の水への溶解・電離は速やかに進行し、ii)の段階が律速段階になっていると予想された。



鉄の粒径を小さくし、表面積を増加させると反応速度が高くなることから、律速段階は

ii)と考えられた。

つづいて、反応速度式を $r = -dp_{CO_2}/dt = k_{obsd}$ (k_{obsd} : みかけの速度定数) と表し、反応開始直後の k_{obsd} を温度 T に対してアレニウスプロットすると、 $\ln k_{obsd}$ は $1/T$ に対して直線的な変化を示した。また一定温度のもと、反応系に塩酸を加えた時の反応速度は、 $pH=1$ までの範囲で変化がみられなかった。水中の炭酸種濃度は温度に依存するが、 k_{obsd} が線形になるということは、これを考慮する必要のないことを意味し、反応速度は水素イオン濃度 $[H^+]$ および炭酸種濃度に依存しないことがわかった。またアレニウスプロットより活性化エネルギーは 31 kJ/mol と算出され、比較的小さいことから、本反応は拡散律速である可能性が高いと考えられた。液境膜内での鉄の拡散や、または鉄表面に析出した炭酸鉄や水素気泡を介して物質が拡散する過程が律速段階と予想された。

反応速度の鉄の粒径への依存性については、予想どおり、粒径が小さく比表面積が大きいほど、反応速度は高くなる傾向が確認された。ただし、比表面積に対する単純な比例関係にはなかった。X線回折法によって鉄の結晶性を評価すると、結晶の歪が大きいほど反応性が高い傾向のあることが確認された。すなわち結晶構造中の欠陥が多いほど、鉄の拡散や溶出が有利になると理解された。

一方、ボールミル装置を利用し、反応系内に原料の鉄とともに鋼球を入れ、連続的に鉄の粉碎を行いながら反応を進行させると、反応速度は格段に向上した。これは、鉄の粉碎により比表面積が増加するため、また攪拌によって液境膜の厚さが減少するため、さらには鉄表面に生成する水素や炭酸鉄が効率的に除去されるため、加えて、鉄の結晶への歪の付加による活性向上（メカノケミカル効果）のためと考えられる。このとき反応速度は二酸化炭素分圧にほぼ比例することが確認された。したがってこの条件下では、炭酸鉄内の拡散が律速とはならず、鉄の供給が十分高くなって i) の過程が律速段階となっているか、もしくは、水素イオンや炭酸種の拡散が律速となっていると考えられた。

以上のことから、本反応のプロセスを効率化するには、まず第一に鉄の供給を促進することが有効であり、鉄表面に析出する炭酸鉄を取り除く工夫が必要である。この条件が満たされれば、続いて二酸化炭素の水への溶解を促進し、水中の濃度を高めることが効果的であると結論された。

② くず鉄の利用

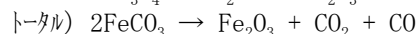
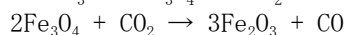
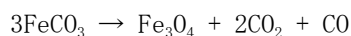
各種鉄鋼粉や、金属加工メーカーから供給されたくず鉄の一種、研削スラッジを利用した場合の反応性を調べたところ、組成やくず鉄の状態によって反応速度が大きく異なることを確認した。一例として、クロム鋼を用

いた場合は反応速度が低下し、この原因はクロムによる不動態被膜形成によって反応が阻害されるためと予想された。反応効率を高めるためには、上記のようなボールミル利用による粉碎・反応が効果的であると予想された。また酸の添加による不動態被膜除去の検討なども有効であろうと考えられた。研削スラッジは、鉄鋼含有量の高いものは反応性に遜色はなく、比較的大きな粒径の割には高い反応速度を示した。ただし、油分や研磨剤などを多く含む鉄鋼成分が微量の場合には、反応速度が必然的に遅くなり、適切な前処理を行うことが好ましいと思われた。いずれにせよ上記の結果から、くず鉄を利用して二酸化炭素の固定化および水素製造が実施できる可能性が示された。さらに、鉄のほか、金属としてマンガンを用いた場合にも、同様の化学反応の起こることが確認された。

(2) 炭酸鉄の有用物質への変換

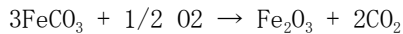
炭酸鉄は湿った空気中では分解しやすいとの報告があるが、本研究では、反応後に空気に晒す前に反応系の水と分離し、乾燥させることで、空気中に安定に取り出すことができた。X線回折測定の結果、未反応の鉄と炭酸鉄が確認された。ただし、メスbauer分光やX線吸収分光によって、この両者以外の微量成分の存在が確認され、若干の酸化鉄が共存していると予想された。

炭酸鉄の活用法検討のため、水熱合成法によって炭酸鉄試料を合成し、熱分解挙動を熱分析によって観察した。鉄に共存する金属元素の種類や、加熱速度や雰囲気（空気/不活性ガス）によって相転移温度範囲や生成物に変化が見られたが、おおむね 200°C 付近～ 500°C までに分解して一酸化炭素や二酸化炭素を放出し、酸化鉄が生成することが確認された。窒素雰囲気中で加熱すると、温度上昇とともに Fe_3O_4 (または $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) が生成し、その後 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への変化が観察された。このときの熱重量変化（昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$) は 460°C 付近で極小を示し、 Fe_3O_4 と微量の FeO の生成に対応し、さらに加熱を続けると重量は微増して最終的に Fe_2O_3 と微量の Fe_3O_4 に変化したと理解された。反応式は次のように書くことができ、この反応のように最終的に Fe_2O_3 が生成するとき一酸化炭素の生成率は最大となる。



一方、空気中で加熱すると 480°C 付近で重量減少が止まったあと、そのまま 1000°C まで重量はほぼ一定であった。すなわち極小は示さず、重量比からは Fe_2O_3 が直接生成してい

ると考えられた。この時の反応式は、次式のように考えられる。



よって、この場合は CO 生成が期待できないため、空気を経って熱分解させる必要のあることが明確となった。

熱分解生成する酸化鉄の形態については、単結晶 X線回折法を用いて結晶構造変化の観点からも詳細な解析を行った。結晶構造としては、 FeCO_3 の O 原子の配列を基本的に維持したまま $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とトポタクティックに脱炭酸することが明らかとなった。炭酸鉄の菱面体状結晶は $\{1012\}$ 面で囲まれており、これが磁鉄鉱に転移するときこの面は、立方晶の $\{100\}$ 面に対応する。磁鉄鉱の自形は $\{111\}$ 面で囲まれた正八面体であるが、炭酸鉄経路では $\{100\}$ 面で囲まれた立方体状の磁鉄鉱が合成できることから、材料としての活用が期待できる。

(3) 生成気体の利用

本反応で生成した水素を、固体高分子型燃料電池に導入して運転テストを行った。その結果、基本的には期待されたとおりの電圧が得られたが、時間とともに出力の低下が確認された。この原因として、水素以外の副生物（低分子量の有機物）が生成し、これが燃料電池の触媒を被毒したと予想された。気相の赤外吸収スペクトル測定やガスクロマトグラフィにより気体の同定を進めた結果、気体の 1 つはメタンであることが突き止められた。このメタンは、二酸化炭素と水素が鉄の触媒作用により反応し生成した可能性が考えられた。一方で、メタンの濃度は水素濃度と比例関係にあり、二酸化炭素濃度が減少してもメタン濃度は増加したため、炭酸鉄から生成している可能性も高いと思われた。またホルムアルデヒドの生成も予想され、これが被毒現象として白金電極触媒等の特性を悪化させると考えられた。よって、本反応で生成した水素を固体高分子型燃料電池に供給する際には、ホルムアルデヒド等の生成量を抑える工夫が必要となることがわかった。一方、メタンやホルムアルデヒド等は C1 化学や高分子合成のための重要な原料である。生成したメタンの濃度は気相全体の 1% 弱と微量ではあったが、収量を増大できれば、二酸化炭素を活用した有機合成につながる可能性がある。

(4) まとめ

本反応の速度を向上させ、プロセスとして効率化するための条件を検討し、鉄の拡散や供給の促進が重要であることが確認された。このためには攪拌や粉碎などによる液境膜厚

さの減少や鉄の比表面積の増加、表面に析出する生成物の除去が効果的であることがわかった。また、くず鉄を利用して二酸化炭素を回収し、水素製造を実施できる可能性が示された。生成した水素は燃料電池に供給して利用できることが確認された。

二酸化炭素は炭酸鉄として固定化され、これを熱分解することで、一酸化炭素を供給できることや、メタンなどの有機分子に変換できることが確認された。原料の鉄は、特徴的な外形や結晶面をもつ酸化鉄材料に変換することができた。

本研究の基本的な化学反応は簡単な原理に基づくものであるが、国内外において二酸化炭素の回収・固定・変換や、水素製造法としての実験的な検討は進められておらず、本研究によって、その基本的な有効性が確認された。燃料電池等に水素を供給できるとともに、二酸化炭素は炭素資源として変換され、くず鉄は酸化鉄材料に変換できることから、新エネルギー供給および資源リサイクルの技術として今後の発展が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① J. Wang, T. Sakakura, N. Ishizawa and H. Eba, Structural evolution of FeCO_3 through decarbonation at elevated temperatures, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 査読有, 2011, in press.

[学会発表] (計 8 件)

- ① Hiromi Eba, Hirokazu Saito, Kazushige Suzuki and Kazumasa Fukase, Hydrogen generation from scrap iron and feed to a fuel cell, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), December 17 2010, Honolulu, Hawaii
- ② J. Wang, T. Sakakura, N. Ishizawa, and H. Eba, In-situ observation of the decarbonation of FeCO_3 at high temperatures by the single-crystal X-ray diffraction, 4th International Workshop on Advanced Ceramics, December 11, 2010, Nagoya, Japan
- ③ J. Wang 1, T. Sakakura 1, N. Ishizawa 1 and H. Eba, Structural Evolution of FeCO_3 through Decarbonation at

- Elevated Temperatures, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), November 16, 2010, Osaka
- ④ J. Wang, T. Sakakura, N. Ishizawa and H. Eba, High-temperature single-crystal X-ray diffraction study on the decarbonation of FeCO₃, 10th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2010), November 1, 2010, Busan, Korea
 - ⑤ 鈴木一成, 喜多村まどか, 山本卓也, 江場宏美, くず鉄を活用する水素製造と二酸化炭素の還元、日本化学会第4回関東支部大会、2010年8月30日、筑波大学(茨城)
 - ⑥ 王俊, 石澤伸夫, 江場宏美, FeCO₃の高温における脱炭酸挙動、日本セラミックス協会2010年年会、2010年3月23日、東京農工大(東京)
 - ⑦ 江場宏美・齋藤裕和・鈴木一成・深瀬和政、鉄からの水素発生条件と燃料電池への利用の検討、本化学会第3回関東支部大会、2009年9月4日、早稲田大学(東京)
 - ⑧ 江場宏美、二酸化炭素を固定しながら水素を製造するプロセス、第1回川上・川下ネットワーク構築事業 In さがみはら(株式会社さがみはら産業創造センター(SIC)主催)、2008年10月28日、神奈川県相模原市

[図書] (計1件)

- ① 江場宏美、他、サイエンス&テクノロジー、二酸化炭素の有効利用技術、2010、319-326

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江場 宏美 (EBA HIROMI)

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号：90354175