

平成30年 6月10日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14465

研究課題名(和文)非平衡型水素製造用ナノファイバー状二酸化炭素吸着剤の創製

研究課題名(英文)Development of nanofibrous CO₂ sorbents for sorption-enhanced production of hydrogen

研究代表者

向井 紳 (Mukai, Shin)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：70243045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Mg/Al系層状複水酸化物から得られるナノシート材料をもとに、水素製造プロセスへの利用を想定した、高温向けCO₂吸着剤の創出を目指した。また、フィルターなどへの成型が容易なファイバー状物質の開発も行った。その結果、イセチオン酸含有Mg/Al系複水酸化物ナノシートから数百nm径のナノファイバー状物質の調製に成功した。さらに、複水酸化物の熱処理を窒素気流下で行うことにより、空気気流下で行う場合に比べ、得られる複合酸化物のCO₂吸着量が最大8倍増加することを見出した。本研究を実施することにより、Mg/Al系複合酸化物の課題であるCO₂性能を向上させる因子を見出すことができた。

研究成果の概要(英文)：In this work, we aimed at the synthesis of high-temperature CO₂ adsorbents from nanosheets derived from Mg/Al double layered hydroxides, which will be potentially used to intensify the existing hydrogen production processes. In addition, we aimed at the synthesis of fibrous CO₂ sorbents that can be readily molded into filters. As a result, we succeeded in preparing nanofibrous materials a few hundreds nm in diameter. In addition, through CO₂ sorption experiments conducted in both batch and flow systems, we found that Mg/Al mixed oxides obtained by heat treatment in flowing nitrogen adsorbed CO₂ up to 8-times higher than those obtained by heat treatment in flowing air. This research has brought important insights into how to improve the performance of Mg/Al mixed oxides as high-temperature adsorbents.

研究分野：化学工学

キーワード：化学工学 反応・分離工学 エネルギー 環境技術 環境材料 セラミックス

1. 研究開始当初の背景

水素製造は、主に炭化水素の水蒸気改質によって行われているが、このプロセスはエネルギー多消費かつ多段階のプロセスである。プロセス改善策の一つとして、高温で機能するCO₂分離材を用いた sorption-enhanced reaction による水素製造が検討されてきた。この方法は、炭化水素の水蒸気改質とそれに付随して進行する水性ガスシフト反応で生成するCO₂を分離材を用いて系内で分離除去するものである。これにより、化学平衡をH₂生成側にシフトできるため、400 程度の比較的低い温度で純度の高い水素を製造することができるものと期待されている。高温で作用する分離材としてCaOやMg/Al系複合酸化物などが検討されている。CaOは収着量が多くまた低コストであるという利点があるが、再生に非常に高い温度(>700)を必要とするという課題がある。一方、Mg-Al系複合酸化物は再生が400 で可能という利点があるが、収着量が低いという課題を抱えている。

2. 研究の目的

本研究では、Mg/Al系複水酸化物のナノシートから、高い比表面積とCO₂吸着容量を有する分離材の創出を目指した。また、ナノシートからフィルターへの成型が容易なナノファイバー形状を有する分離材の合成も行った。

3. 研究の方法

(1) Mg/Al系複水酸化物ナノシートの調製

既報に従い、市販ハイドロタルサイト(Mg/Al-CO₃)の層間に存在する炭酸イオンをイセチオン酸(Ise)で交換した。実験では、ハイドロタルサイト粉末を2当量のイセチオン酸アンモニウムを含有するエタノールに投入し、窒素気流下70 で2時間加熱撹拌した。冷却後、ろ過そして真空乾燥を行い粉末状物質(Mg/Al-Ise)を得た。こうして得られた物質の一部は、脱炭酸した蒸留水中で層剥離し、ナノシート分散液を得た。

(2) Mg/Al系複水酸化物ナノファイバーの調製

(1)で調製したナノシート分散液を希釈し、固体分の濃度が0.1 wt.%もしくは0.01 wt.%になるようにした。これをポリプロピレン(PP)チューブに入れ、冷媒で凍結させた。その後、-10 で凍結乾燥し、ナノファイバー状物質(Mg/Al-Ise-NF)を得た。

(3) Mg/Al-Ise と-Ise-NFの熱処理条件の検討

複水酸化物を焼成する際の雰囲気、昇温速度、処理温度が酸化物の表面積、CO₂吸着量に与える影響を調べた。

(4) 試料の構造解析

ICPを用いた元素分析、粉末X線回折測定(PXRD)による結晶構造解析、FT-IRによる表面吸着種分析、FE-SEM

測定によるモルフォロジー解析、窒素吸着測定による細孔構造分析を行った。焼成物中の塩基点濃度は、CO₂-TPDを用いて分析した。

(5) **塩基触媒特性評価** 調製したMg/Al複合酸化物の塩基点特性を調べるため、塩基によって進行するKnoevenagel縮合反応による試験反応を行った。反応には回分式反応器を用い、ベンズアルデヒド(24 mmol)とシアノ酢酸エチル(20 mmol)を反応原料とし、触媒(10 mg)を使い25 で反応を行った。

(6) **回分系におけるCO₂吸着評価** ガス吸着装置を用いて25 でCO₂の吸着等温線測定を行った。

(7) **流通系におけるCO₂吸着評価** 流通式装置を用いて、300 でCO₂吸着測定を行った。カラム入口CO₂濃度は10%とし、出口ガス中のCO₂濃度は、TCDを用いて連続的に分析した。比較試料として、市販の活性炭(Sigma-Aldrich社製、20-60 mesh)を用いた。

4. 研究成果

(1) **Mg/Al-Iseの調製** イオン交換処理後の試料(Mg/Al-Ise)は、炭酸イオンからイセチオン酸への交換による層間拡張がPXRDデータで確認され(図1)、FT-IRならびに元素分析の結果から、ほぼすべての炭酸イオンがイセチオン酸によってイオン交換されていることが確認された。

(2) **Mg/Al-Ise-NFの調製** Mg/Al-Iseから得られるナノシート分散液は、0.1 wt.%以下の濃度に希釈すると高分散し、無色透明となり、またチンダール現象を示した(図2)。この0.1 wt.%に調節したナノシート分散液を入れたPPチューブを、異なる温度(-10, -86, -196)に設定した冷媒中で凍結させ、そ

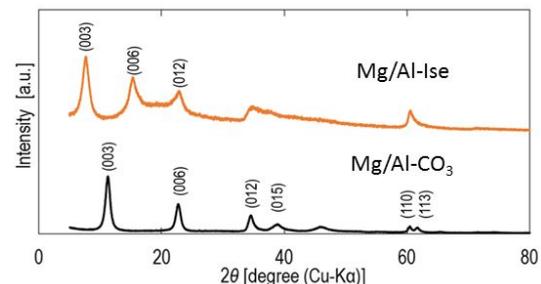


図1. イオン交換前後の試料のPXRDデータ

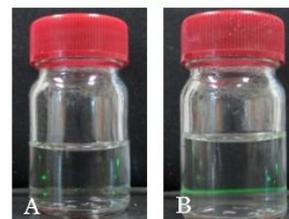


図2. Mg/Al-CO₃(A)とMg/Al-Ise(B)の分散液

の後-10 で凍結乾燥したところ、冷媒の温度が低いものほど、より細い繊維状物質が得られることが分かった(図3)。特に、冷媒温度が-196 の場合には、径数 100 nm のナノファイバー状物質が多数観察され、それぞれの繊維は、ナノシートが一部重なり合い、それらが擦れた構造を有していた(図3D)。このことから、凍結速度が速いほど分散液中に生成する氷晶界面上に凝集するナノシートの重なりが抑制され、それによって生成する薄いシートが擦れやすく、その結果ナノファイバーを生成したものと考えられる。

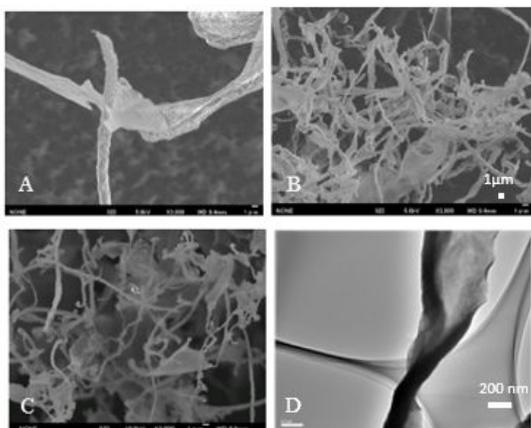


図 3. 冷媒温度を変えて調製した試料の morphology: (A) 冷媒温度-10 ; (B) -86 ; (C) -196 ; (D) (C)の TEM 像

(3) Mg/Al-Ise と Mg/Al-Ise-NF の熱処理条件検討 Mg/Al-CO₃ の炭酸イオンをイセチオン酸にイオン交換すると、複水酸化物層の重なりが乱れが生じ、これを水に分散すると層剥離が起こる。これに伴い、シート表面へのアクセス性が向上することが期待される。しかし、乾燥、焼成を経て Mg/Al 複合酸化物を得る際、イセチオン酸イオンから硫酸イオン(SO₄²⁻)が生成し、これがシート間を架橋するため、得られる複合酸化物の表面積は Mg/Al-CO₃ を焼成したものより小さくなってしまふ。そこで、雰囲気ガスならびに処理温度を種々変えて熱処理を行い、得られた試料の表面積ならびに CO₂ 吸着量測定を行うことで、この問題を解決する条件を調べた。その結果、イセチオン酸含有の Mg/Al 複水酸化物を不活性雰囲気下(窒素中)で熱処理すると Mg/Al-CO₃ を焼成したものよりも表面積が高くなり、CO₂ 吸着量が最大 8 倍多くなることが分かった(図4)。この原因を調べた所、不活性雰囲気下で熱処理するとイセチオン酸由来の S 種が 400 程度の比較的低温で除去できることが判明した(図5)、これによってシートの凝集が抑制されたのだと考えられる。

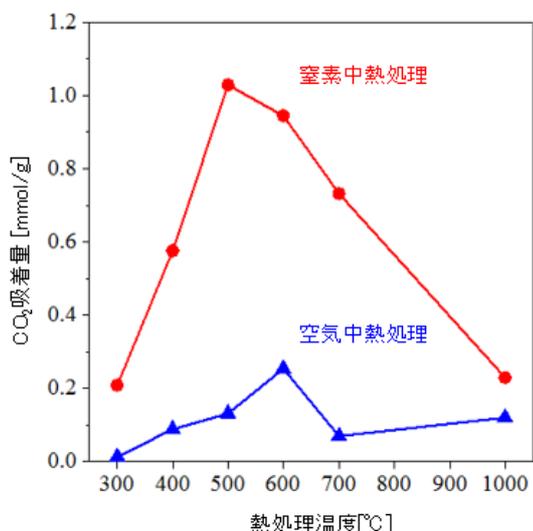


図 4. 熱処理条件の異なる試料の CO₂ 吸着容量

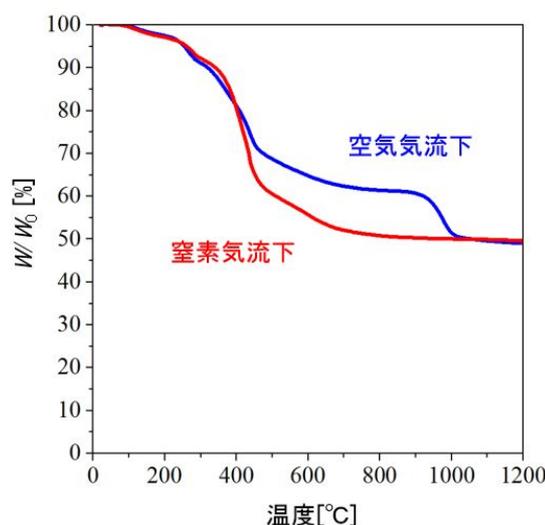


図 5. Mg/Al-Ise の熱重量測定データ

(4) Mg/Al-Ise-NF 焼成物の触媒特性評価 市販のハイドロタルサイト(Mg/Al-CO₃)ならびにナノファイバー(Mg/Al-Ise-NF)の各焼成物は、CO₂がアクセスできる塩基点がほぼ同じ程度存在することが分かった(表1)。しかし、試料重量あたりの Knoevenagel 触媒活性は、Mg/Al-Ise-NF の方が約 2.5 倍高くなった。この結果から、Mg/Al-Ise-NF には反応基質であるベンズアルデヒドやシアノ酢酸エチルがアクセスできる塩基点が多い、もしくはより好ましい塩基点が含まれることが示唆された。

表 1. 各焼成物の Knoevenagel 反応活性

試料名	塩基点量 (mmol/g)	初期活性 (mmol/(min·g))
Mg/Al-CO ₃	0.62	4.5
Mg/Al-Ise-NF	0.73	12

(5) CO₂ 吸着評価 市販の活性炭ならびに Mg/Al-Ise-NF を窒素気流下で 500 °C 熱処理しその後同じ温度で空気気流中焼成した試料の CO₂ 吸着測定を行った。吸着温度はいずれも室温ならびに 300 °C とし、回分系では CO₂ の気相分圧が 0.1 atm での吸着量を求めた。一方、流通系では、入口 CO₂ 分圧が 0.1 atm (全圧 1 atm) で吸着層が破過するまでの CO₂ 吸着量を求めた。その結果、いずれの試料においても回分系と流通系では同程度の吸着量が観察された。活性炭は室温での吸着量が多いが 300 °C ではその 10 分の 1 に減少することが分かった (図 6)。一方、Mg/Al-Ise-NF 焼成物の方は、300 °C においても比較的高い吸着量を維持することが分かった。また、Mg/Al-Ise-NF 焼成物のデータでは活性炭のデータに比べ非常にシャープな破過曲線の立ち上がりが見られた。このことから、この試料では速やかな CO₂ の物質移動が起きていることが示唆された。

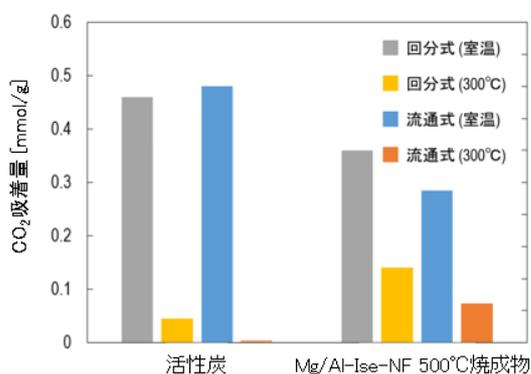


図 6. CO₂ 分離実験結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

I. Ogino, R. Tanaka, S. Kudo, S. R. Mukai, "The impact of thermal activation conditions on physicochemical properties of nanosheet-derived Mg-Al mixed oxides," *Microporous Mesoporous Mater.*, **263**, 181-189 (2018)(査読有)

S. Yoshida, K. Takahashi, S. Kudo, S. Iwamura, I. Ogino, S. R. Mukai, "CO₂ separation in a flow system by silica microhoneycomb loaded with an ionic liquid prepared by the ice-templating method," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 2834-2839 (2017)(査読有)

T. Mori, S. Iwamura, I. Ogino, S. R. Mukai, "Cost-effective synthesis of activated carbons with high surface areas for electrodes of non-aqueous electric double layer capacitors," *Sepr. Purif. Technol.*, (2017)(査読有) (印刷中)

T. Mori, S. Iwamura, I. Ogino, S. R. Mukai, "Optimization of practical activation depth for effective CO₂ activation using PMMA-templated carbons with a tailorable pore system of meso- and macropores," *J. Porous Mater.*, **24**, 1497-1506 (2017)(査読有)

S. Yoshida, S. Iwamura, I. Ogino, S. R. Mukai, "Adsorption of phenol in flow systems by a monolithic carbon cryogel with a microhoneycomb structure," *Adsorption*, **22**, 1051-1058 (2016)(査読有)

〔学会発表〕(計 3 件)

R. Tanaka, I. Ogino, S. R. Mukai, "Effects of thermal activation conditions on physicochemical properties of nanosheet-derived Mg-Al mixed oxides," *International Zeolites and Microporous Crystals (Yokohama, Japan)*, (2018 年 8 月 5-9 日) (発表確定)

R. Tanaka, I. Ogino, S. R. Mukai, "Impact of thermal activation conditions on physicochemical properties of nanosheet-derived Mg-Al mixed oxides," *The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (Yokohama, Japan)*, (2018 年 8 月 5-10 日) (発表確定)

R. Tanaka, I. Ogino, S. Iwamura, S. R. Mukai, "CO₂ adsorption characteristics of nano-fiberized Mg/Al mixed metal oxides for sorption-enhanced water gas shift reaction," *Hokkaido University-Chulalongkorn University Learning Satellite Program (Bangkok, Thailand)*, (2017 年 9 月 9 日)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

向井 紳 (MUKAI, Shin)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：70243045

(2)研究分担者

荻野 勲 (OGINO, Isao)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：60625581

岩村 振一郎 (IWAMURA, Shinichiroh)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：10706873