

令和 3 年 7 月 7 日現在

機関番号：32641

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23653

研究課題名（和文）リチウムケイ酸塩のCO<sub>2</sub>吸収能と表面欠陥の関係解明にむけた蛍光による評価法の確立研究課題名（英文）Study of luminescent method for assessing between carbon dioxide absorption ability and surface defect of lithium silicate<sub>2</sub>

研究代表者

渡邊 美寿貴（Watanabe, Mizuki）

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：60847987

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：二酸化炭素吸収材として知られるリチウムケイ酸塩について、その蛍光強度が表面欠陥量の増加にともない増加することを明らかにした。その表面欠陥に起因する蛍光特性と二酸化炭素吸収能を利用し、二酸化炭素吸着に伴う蛍光特性の変化を観察した。独自に作製した光学測定用セルを用いて雰囲気制御し、水や空気などの影響を取り除いたうえで、リチウムケイ酸塩の二酸化炭素吸着及び吸収に伴う蛍光特性の変化を正確に測定した初めての例である。リチウムケイ酸塩の発光特性は表面欠陥量や欠陥種により変化し、さらに、二酸化炭素吸着および吸収にともない発光特性が変化することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、リチウムケイ酸塩の二酸化炭素吸着に伴う蛍光特性の変化を観察することで表面欠陥と二酸化炭素吸着の関係性を定量的・定性的に評価しようとする今までにない試みである。最終的には二酸化炭素吸着による表面欠陥の変化を二酸化炭素吸収反応進行度毎に(in-situ)観察可能にする。本研究による新評価法の確立は、リチウムケイ酸塩の二酸化炭素吸収素材としての機能性を高める材料設計指針の提示に向けた大きな一歩である。

研究成果の概要（英文）：We aim to develop luminescence method for assessing relationship between the carbon dioxide absorption ability of lithium silicates and the surface defect leading to luminescence. The luminescence properties were successfully characterized under only carbon dioxide atmosphere by the usage of a unique closed cell. This study revealed that the surface defects on the lithium silicates effected on the luminescence properties and the luminescence properties changed with the carbon dioxide absorption.

研究分野：無機材料化学

キーワード：リチウムケイ酸塩 表面欠陥 発光特性 二酸化炭素吸収

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

CO<sub>2</sub> 排出量削減のため、工場や発電所等の高温ガスから CO<sub>2</sub> を選択的に分離・回収可能な CO<sub>2</sub> 吸収材料として結晶性リチウムケイ酸塩(LSO)が注目されている。中でも Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> は室温から 700°C までの広い温度範囲で CO<sub>2</sub> を吸収可能な高い反応性を持ち、図 1 に示す化学反応にしたがい CO<sub>2</sub> を吸収・放出する。

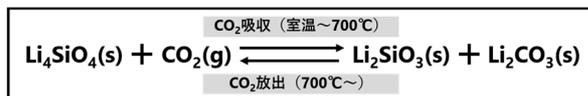


図 1 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> の CO<sub>2</sub> 吸収反応

CO<sub>2</sub> との高い反応性を持つ LSO の表面構造と CO<sub>2</sub> 吸着の関係性、CO<sub>2</sub> 吸着に伴う表面構造の変化、さらには CO<sub>2</sub> 吸収量や吸収速度、吸収温度といった CO<sub>2</sub> 吸収能への影響はいまだ未解明である。同様に CO<sub>2</sub> 吸収材料として知られている酸化カルシウム (CaO) では、物質表面における原子欠損や付加原子などの構造欠陥 (表面欠陥) 密度を上げるボールミル処理により CO<sub>2</sub> 吸収後の試料からの CO<sub>2</sub> 脱離温度が低下し、再利用時の CO<sub>2</sub> 吸収能減衰が緩和されるという報告がある【J.M. Valverde *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 9882 (2014).】。このように、CO<sub>2</sub> 吸収材料においてはその表面状態が大きく性能に関係しており、例えばナノ粒子化による表面積増大等、CO<sub>2</sub> 吸収能を向上させるためには、物質の表面状態と CO<sub>2</sub> 吸収能の関係性を明らかにしたうえで材料設計をする必要がある。

研究代表者は、LSO の表面欠陥が CO<sub>2</sub> 吸着点となりうるにもかかわらず、表面欠陥と CO<sub>2</sub> 吸着との関係、CO<sub>2</sub> 吸着反応に伴う表面欠陥の変化の CO<sub>2</sub> 吸収能への影響という問いが未解明である点に着目した。しかし、LSO はもちろん CaO ですら表面欠陥と CO<sub>2</sub> 吸着の関係を評価可能な定量的・定性的手法が無いため、新たな評価方法が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究の最終的な目的は、LSO の CO<sub>2</sub> 吸収素材としての機能性を高める材料設計指針の提示に向け、LSO の CO<sub>2</sub> 吸収能向上の鍵となる要素の一つ、表面欠陥と CO<sub>2</sub> 吸収能の関係性を評価する手法を確立することである。Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> や Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> などの LSO は、光を照射した際に表面欠陥サイトのエネルギー準位を反映した蛍光を示す【E.H. Eladgham *et al.*, *CrysEngComm*, 21, 1974 (2019).ほか】。すなわちその蛍光特性は表面欠陥の状態に大きく依存すると考えられる。その特性を利用し、CO<sub>2</sub> 吸着に伴う蛍光特性の変化を観察することで表面欠陥と CO<sub>2</sub> の吸着の関係性を定量的・定性的に評価することを目指した。

### 3. 研究の方法

本申請では、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Li<sub>6</sub>SiO<sub>6</sub> に対して以下の実験を行った。

#### 【LSO 粒子の合成と基本的評価】

固相法や液相等の各種合成法によって各種試料を合成した。試料の構造決定は X 線回折装置を、試料の粒子径や表面状態は走査型電子顕微鏡を用いて行った。各試料の CO<sub>2</sub> 吸収能 (CO<sub>2</sub> 吸収量・速度・温度) は熱分析装置 (TG-DTA) によって確認した。

#### 【CO<sub>2</sub> 吸着状態毎の蛍光特性観測】

CO<sub>2</sub> 平衡圧を変えることで CO<sub>2</sub> 吸着量を変化させ、CO<sub>2</sub> 吸着量毎の蛍光 (PL) スペクトルを分光蛍光光度計によって測定した。CO<sub>2</sub> のみを吸着させた状態で測定するためには、試料を真空加熱により前処理することで表面吸着物質を除去した後、大気中に暴露することなく CO<sub>2</sub> を吸着させた状態で密閉する必要があるため、図 2 左部のような PL スペクトル測定用特注ガラスセルユニットを作製した。を開けて を閉めて真空加熱処理した後、 を閉めて を開けて CO<sub>2</sub> を吸着させた。密閉した後にセルを装置の測定部に設置し、遮光用の箱と暗幕を被せ室温条件下で測定した (図 2 右部)。CO<sub>2</sub> 吸着前後の試料に対して PL スペクトルを測定し、励起・発光波長や強度などの蛍光特性の変化を観察した。

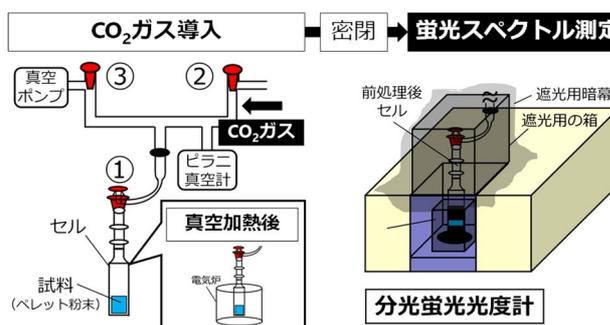


図 2 蛍光スペクトル測定の流れと装置図

### 4. 研究成果

各種 LSO 粉末を評価した結果、特に顕著な CO<sub>2</sub> 吸収能を示した Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 粉末に対し詳細な測定を行った。

Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> の発光特性は、他の LSO や SiO<sub>2</sub> などのケイ酸化合物との比較により、それらと同様に、表面欠陥サイトのエネルギー準位を反映した発光特性を示すことがわかった。また、固相法

によって 700°C から 900°C で合成した  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  は合成時の温度が上昇するにつれて粒子径が大きくなることがわかった。合成温度の上昇にともない 450nm 付近の青色発光の強度が減少したが、これは、合成温度が上昇するにつれて  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  の粒子成長が進み、粒子径が大きくなり、表面積が減少したため、表面欠陥が減少したこと起因すると考えられる。この結果より、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  粉末の発光強度は表面欠陥の増大にともない増大していることが示唆された。また、その他の LSO 粉末に関しても同様の傾向が見られた。

100%  $\text{CO}_2$  ガス流通下における  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  粉末と  $\text{CO}_2$  の反応について、100°C から 1000°C までの温度で反応させた結果、反応温度が上昇するにつれて  $\text{CO}_2$  吸着量が増加し、その  $\text{CO}_2$  吸収量の変化に伴い、発光スペクトルが大きく変化することが明らかとなった。図 3(a) に 100%  $\text{CO}_2$  ガス流通下における 800°C までの  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  の熱重量分析の結果を示す。700°C 付近までの質量の増大は  $\text{CO}_2$  吸収を、それ以降の高温領域での質量減少は  $\text{CO}_2$  放出を示している。700°C 付近で質量変化率が最大であったこと、また、反応後の試料の  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  の割合が 8% 程度以下であったことから、700°C 付近で最も効率よく  $\text{CO}_2$  を吸収していることが確認された。図 3(b) に示すように、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  と  $\text{CO}_2$  を 400°C まで反応させた場合、520 nm 付近における発光強度の増大が観測された。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  粉末の  $\text{CO}_2$  の吸収量は 700°C で最大となることが知られているが、700°C 以下のこの大きな発光特性の変化は、 $\text{CO}_2$  の吸収以外に、表面への  $\text{CO}_2$  吸着がその表面欠陥などの表面状態を大きく変化させていることを反映しているのではないかと考えられる。700°C まで反応させた場合、発光強度は再度  $\text{CO}_2$  吸収前と同程度になったが、図 3(c) に示すように 450 nm 付近と 520 nm 付近の発光強度比が変化した。これは、 $\text{CO}_2$  吸収後に生成する  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  と  $\text{CO}_2$  と未反応の  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  のどちらの発光特性も反映されているため、 $\text{CO}_2$  吸収によって表面欠陥状態が変化したためであると考えられる。空気および 100% Ar 流通下における同様の加熱処理においては同様の変化は見られなかったことから、これらの発光特性の変化は  $\text{CO}_2$  吸着もしくは吸収によるものであると考えられる。

真空中で加熱処理を行い、粒子表面に吸着している水などを除去し、大気暴露することなく  $\text{CO}_2$  を吸着させた状態で密閉した状態で励起発光スペクトルを測定するため、図 2 左部のような励起発光スペクトル測定用特注ガラスセルユニットを作製した。 $\text{CO}_2$  吸着前後の試料に対して測定し、励起・発光波長や強度などの蛍光特性の変化を観察した。図 4 に真空処理前の試料、真空処理後の試料、真空処理後に  $\text{CO}_2$  を 400°C 及び 700°C まで反応させた  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  の発光スペクトルを示す。熱重量分析装置を用いて  $\text{CO}_2$  吸収させた後の結果と異なり、400°C まで  $\text{CO}_2$  と反応させた  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  における 520 nm 付近の発光強度の増大は見られず、700°C まで反応させた場合の発光強度は  $\text{CO}_2$  との反応前より 33% 程度減少した。セル中では雰囲気制御されているが、熱重量分析装置での  $\text{CO}_2$  吸収においては制御されていないため、このような違いが観測されたのだと考えられる。このことから、 $\text{CO}_2$  以外の物質が発光特性の変化に寄与している可能性が示唆されたが、より詳細な調査が必要である。

その他、希土類イオンを発光中心イオンとして添加したリチウムケイ酸塩蛍光体の合成に成功しており、それら発光特性が  $\text{CO}_2$  吸着および吸収によって変化することを見出した。今後も継続して情報が不足している格子欠陥種や欠陥量に関する調査を進め、装置や条件の最適化を行い、リチウムケイ酸塩における  $\text{CO}_2$  吸収と発光特性の関係を明らかにしていきたい。

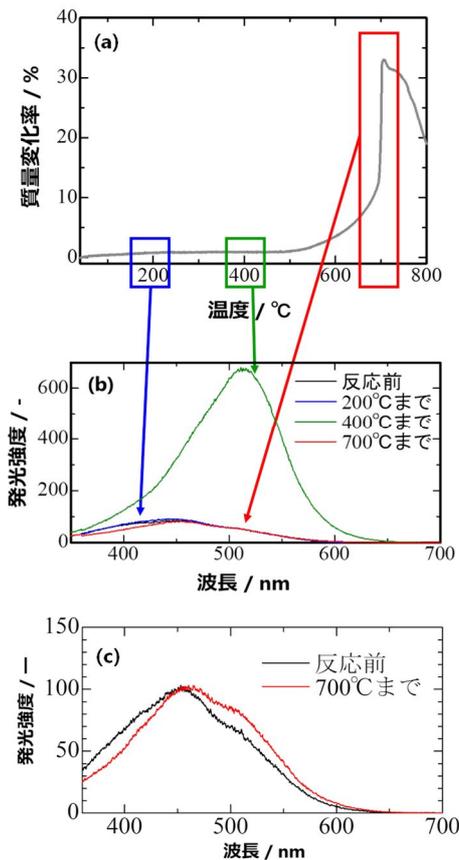


図 3 (a) 100%  $\text{CO}_2$  ガス雰囲気下における  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  の TG-DTA 曲線、(b) 反応前から 200 から 700°C まで、(c) 反応前と 700°C まで  $\text{CO}_2$  と反応させた  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  の発光スペクトル

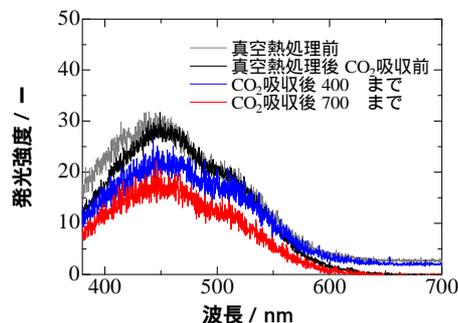


図 4 セル中において真空熱処理後に 400°C および 700°C まで  $\text{CO}_2$  と反応させた  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  の発光スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 渡邊美寿貴・横本夏希・草野大志・大石克嘉
2. 発表標題 希土類添加リチウムケイ酸塩の合成と発光特性の評価
3. 学会等名 第 36 回希土類討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡邊美寿貴・横本夏希・草野大志・大石克嘉
2. 発表標題 希土類添加リチウムケイ酸塩の合成と発光特性の評価
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会 第33 回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mizuki Watanabe, Natsuki Yokomoto, Hiroshi Kusano, Katsuyoshi Oh-ishi
2. 発表標題 Synthesis and characterization of rare-earth doped lithium silicate phosphor via reversible CO2 absorption
3. 学会等名 45th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊美寿貴・横本夏希・草野大志・大石克嘉
2. 発表標題 リチウムケイ酸塩蛍光体の二酸化炭素吸収による発光特性の変化
3. 学会等名 第 37 回希土類討論会
4. 発表年 2021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
---------	---------