

平成 30 年 6 月 29 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13753

研究課題名(和文)低温・低濃度二酸化炭素吸収用ナトリウムフェライト複合体の創製

研究課題名(英文) Fabrication of NaFeO₂ composite for absorption of low-temperature and low-concentration CO₂

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、安価でかつ無害な元素からなる、結晶構造の異なる2種類のナトリウムフェライトNaFeO₂に着目して、低温・低濃度二酸化炭素の吸収に及ぼす水の影響を調査することを目的とした。その結果、NaFeO₂は湿度80%の湿潤な空気及びCO₂雰囲気下で、CO₂と反応し炭酸塩を生成することがわかった。さらに湿度が高いほどCO₂吸収反応が進行した。NaFeO₂は、湿度を制御することで室温でも空気中のCO₂濃度(0.04%)から高濃度の純CO₂までの幅広い濃度のCO₂を吸収できたことから、本研究の目的が達成されたと判断した。

研究成果の概要(英文)：In this study, CO₂ absorption property of NaFeO₂ at room temperature (RT) in the presence of water vapor was investigated. As a result, NaFeO₂ showed the CO₂ absorption property at RT at relative humidity (RH) under both air and CO₂ flows. The CO₂ absorption property of NaFeO₂ increased with increasing CO₂ and water vapor.

研究分野：無機材料科学

キーワード：二酸化炭素吸収

1. 研究開始当初の背景

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以上の高温域を対象としたLi₄SiO₄等、400~500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

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。

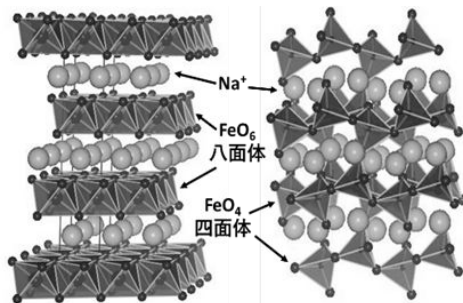


Fig.1 各NaFeO₂の結晶構造
左: α-NaFeO₂, 右: β-NaFeO₂

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で15h, さらに650で15hの二段階で, β型では800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。

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。

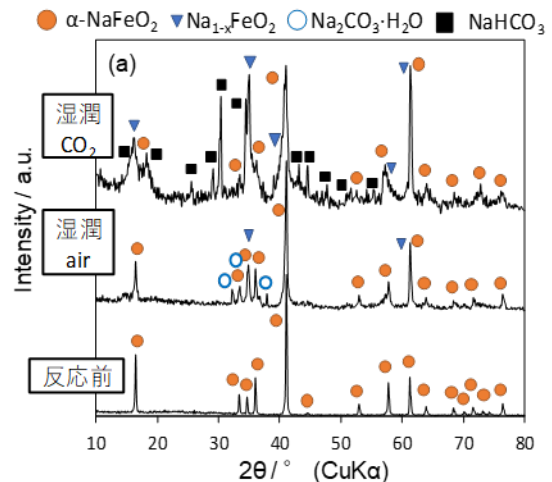


Fig.2 α-NaFeO₂及びその湿潤空気, 湿潤CO₂反応後粉末のXRDパターン

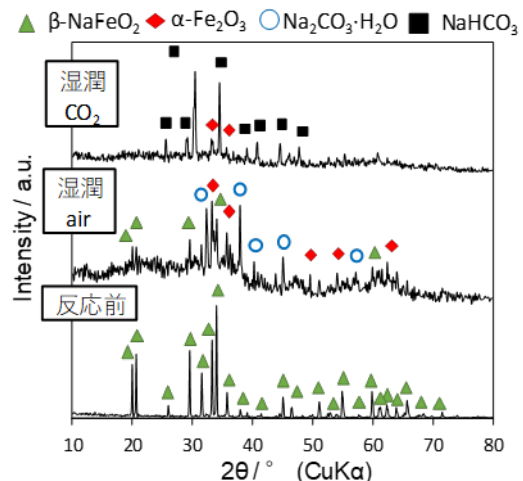


Fig.3 β-NaFeO₂及びその湿潤空気, 湿潤CO₂反応後粉末のXRDパターン

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 CO_2 濃度が高い雰囲気下では、生成した $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が CO_2 をさらに吸収して NaHCO_3 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 CO_2 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、 CO_2 吸収の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。

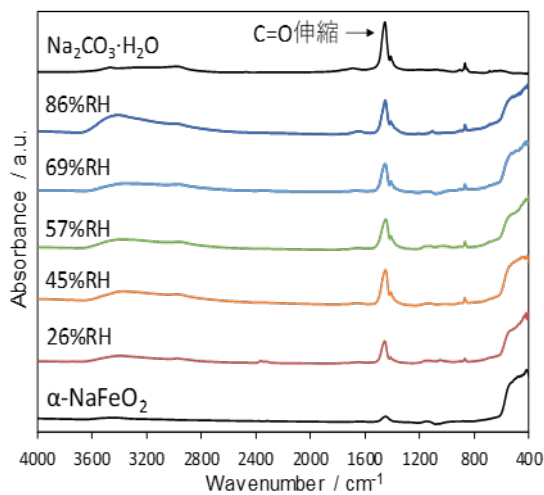


Fig. 4 湿度制御した空気流通下、室温での α - NaFeO_2 の CO_2 反応後粉末の FT-IR スペクトル

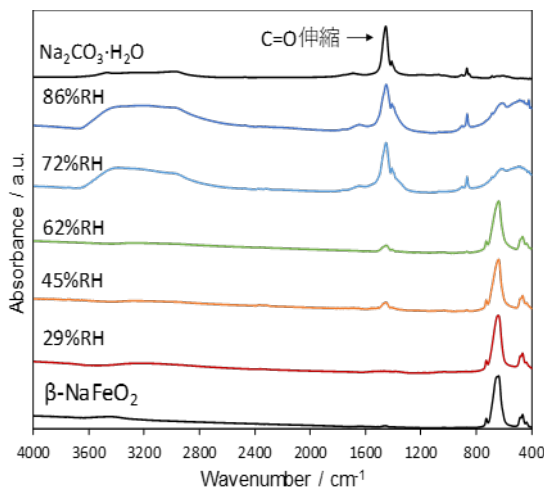


Fig. 5 湿度制御した空気流通下、室温での β - NaFeO_2 の CO_2 反応後粉末の FT-IR スペクトル

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 CO_2 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 CO_2 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子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持しており、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。

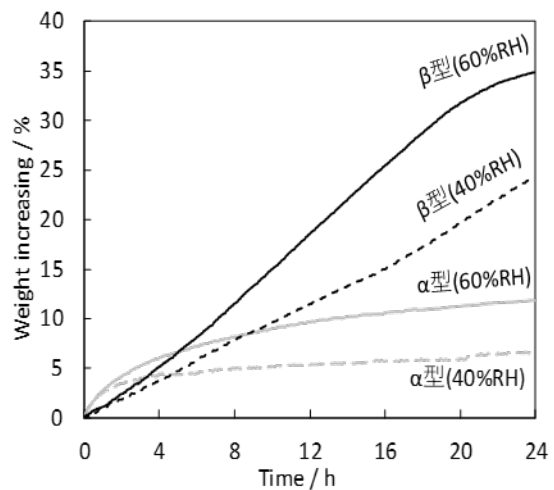


Fig. 6 各湿度の空気流通下での NaFeO_2 粉末の重量増加率の経時変化

Na イオンメーターを用いた NaFeO_2 の溶解挙動調査

水蒸気の効果を検討するため、 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。

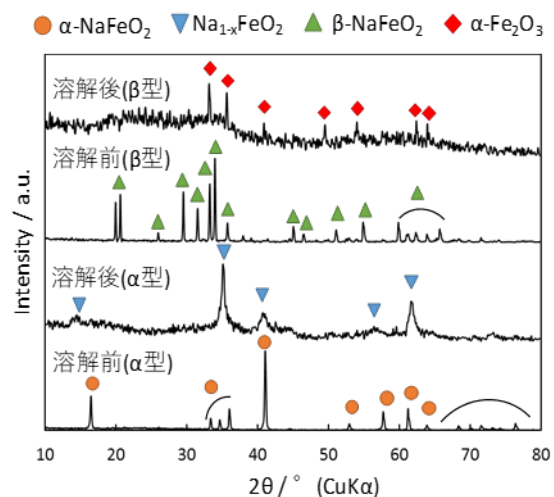


Fig.7 各 NaFeO_2 粉末をイオン交換水添加後の Na イオン濃度及び pH の経時変化

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 α - Fe_2O_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, α - 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。

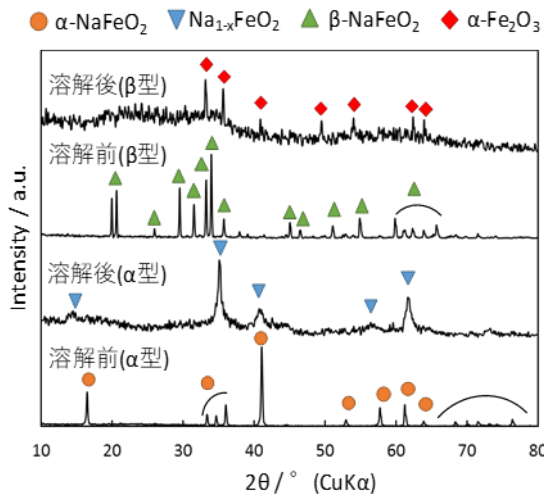


Fig. 8 各 NaFeO_2 粉末のイオン交換水添加前後の XRD パターン

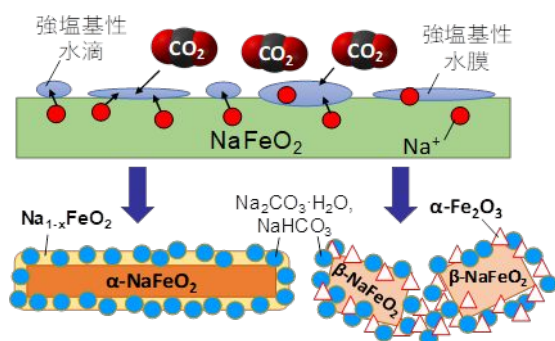


Fig. 9 NaFeO_2 の水蒸気を利用した CO_2 吸収反応機構

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の CO_2 を吸収が生じるため, 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。

各 NaFeO_2 粉末の CO_2 吸収反応繰り返し特性評価

Fig.10 及び Fig.11 に各 NaFeO_2 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 β 型は 600 で 5h 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 型それぞれ炭酸塩として $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 NaFeO_2 の α 型から β 型への相転移温度が約 760 であるため, 600 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。

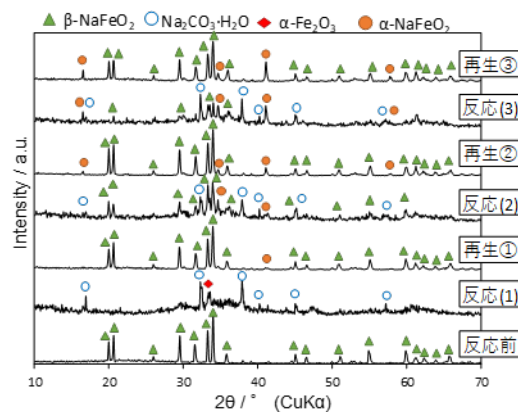


Fig.10 α - NaFeO_2 粉末の反応・再生繰り返し時の XRD パターン (反応: 80%RH 空気中室温 5h, 再生: Ar 雰囲気下 450 5h)

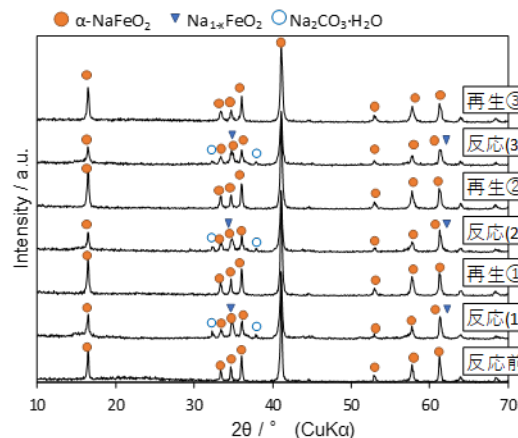


Fig.11 β -NaFeO₂ 粉末の反応・再生繰り返し時の XRD パターン(反応:80%RH 空气中室温 5h,再生: Ar 雰囲気下 600 °C 5h)

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 ~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に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。

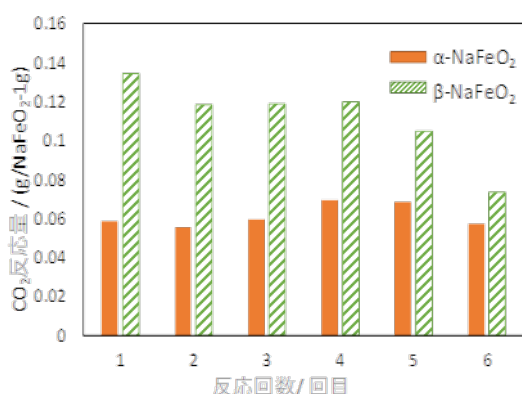


Fig.12 各 NaFeO₂ 粉末の反応・再生繰り返し回数における CO₂ 反応量

【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、空气中の低濃度 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。

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6件)

I. Yanase, J. Miura, H. Kobayashi, Carbonation and phase transformations of LiMO₂ (M = Fe, Co, Ni) under CO₂ atmosphere, Materials Chem. Phys., 査読有, 199, 18-22 (2017).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.06.024>

I. Yanase, T. Sasaki, H. Kobayashi, Effect of orientation of CaO plate-like

particles on CO₂ adsorption property, Powder Technology, 査読有, 315, 15-21 (2017).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2017.02.059>

I. Yanase, K. Someya, H. Kobayashi, CO₂ absorption and desorption property of porous SiO₂ with Co-MEA complex, J. CO₂ Utilization, 査読有, 21,139-144 (2017).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2017.06.009>

I. Yanase, T. Maeda, H. Kobayashi, The effect of addition of a large amount of CeO₂ on the CO₂ adsorption properties of CaO powder, Chemical Engineering J., 査読有, 327, 548-554 (2017).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.140>

I. Yanase, S. Onozawa, H. Kobayashi, A novel application of α- and β-sodium ferrite as a CO₂-capturing solid in air with water vapor, J. CO₂ Utilization, 査読有, 24, 200-209 (2018).
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2017.11.016>

I. Yanase, S. Konno, H. Kobayashi, Reversible CO₂ capture by ZnO slurry leading to formation of fine ZnO particles, Advanced Powder Technology, 査読有, 29, 1239-1245 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.02.016>

[学会発表](計6件)

鈴木健介、柳瀬郁夫、小林秀彦、W 置換型 CeO₂ の合成と CO₂ 吸着特性、日本セラミックス協会第 33 回関東支部研究発表会 2017 年

竹内大雪、柳瀬郁夫、小林秀彦、キレート錯体を用いたナトリウム鉄酸化物の低温合成、日本セラミックス協会第 33 回関東支部研究発表会 2017 年

小野澤修平、柳瀬郁夫、小林秀彦、NaFeO₂ の低温・低濃度 CO₂ 吸収特性に及ぼす水蒸気効果日本セラミックス協会第 33 回関東支部研究発表会 2017 年

佐藤拳人、柳瀬郁夫、小林秀彦、水蒸気
を利用した Li_4SiO_4 の室温 CO_2 吸収、日
本セラミックス協会第 33 回関東支部研
究発表会 2017 年

紺野哲、柳瀬郁夫、小林秀彦、水を添加
した酸化亜鉛の CO_2 吸収脱離と微粒子化、
日本セラミックス協会第 31 回秋季シン
ポジウム 2017 年

小野澤修平、柳瀬郁夫、小林秀彦、水蒸
気下におけるナトリウムフェライトの室
温・低濃度 CO_2 吸収、日本セラミックス
協会第 31 回秋季シンポジウム 2017 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳瀬 郁夫 (YANASE, Ikuo)
埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：10334153

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()