

令和元年6月3日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05886

研究課題名(和文) セラミックス合成プロセスの最適化による二酸化炭素吸収・貯蔵材料の開発

研究課題名(英文) Development of CO<sub>2</sub> absorption and storage materials by optimization of ceramic synthesis process

研究代表者

橋本 拓也 (HASHIMOTO, Takuya)

日本大学・文理学部・教授

研究者番号：20212136

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)：CO<sub>2</sub>吸収・脱離材料としてLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>に注目し、吸収のおこる温度およびCO<sub>2</sub>分圧領域を走査型熱重量分析により明らかにした。固相反応法で合成した試料に関して、粉碎方法の最適化により粒径の小さい試料の合成に成功、粒径の低下により見かけのCO<sub>2</sub>吸収速度が速くなることを明らかにした。また溶液を経由する合成法でLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>の合成に成功し、本物質の粒径は固相反応法で合成した試料と変わらないが、高いCO<sub>2</sub>吸収速度を示すことを明らかにした。本速度増加は溶液中のNaによりLi<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>が微量に合成されるためであること、Li<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>が高いCO<sub>2</sub>吸収速度を示す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

二酸化炭素吸収材料は地球温暖化防止・環境保全のために高機能化が望まれている。これまで様々な物質が提案されてきたが、実用にあたって必要となる二酸化炭素を吸収する温度・二酸化炭素分圧条件や二酸化炭素との反応速度の情報はほとんどなかった。本研究ではガス雰囲気制御した熱重量分析を用いて、上記の不足していた情報が得られることを明らかにした。

またこれまでに提案されていた物質について、粉碎条件の最適化による微小粒子化により二酸化炭素吸収速度が改善できること、液相法の採用により吸収速度が改善できることを発見、さらに液相法で合成された物質の微量不純物に注目することによって、より高機能な新材料が発見できた。

研究成果の概要(英文)：Temperature and CO<sub>2</sub> partial pressure region where CO<sub>2</sub> absorption of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> occurs has been clarified by thermodynamic calculation and scanning-type thermogravimetry. Kinetics of CO<sub>2</sub> absorption of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> were also investigated by thermogravimetry at constant temperature. With optimization of pulverization method of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> prepared by solid state reaction method, the particles with small size, showing high CO<sub>2</sub> absorption kinetics, were prepared. Preparation of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> particles with one of the solution method (Pechini method) was also examined, resulting in preparation of particles with higher CO<sub>2</sub> absorption rate despite of similar particle size with those prepared by solid state reaction method. In the specimen, small amount of Li<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub> was detected. We prepared Li<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub> by solid state reaction method and clarified its high CO<sub>2</sub> absorption rate, suggesting that high CO<sub>2</sub> absorption rate of the specimen prepared by Pechini method could be ascribed to the residual Li<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>.

研究分野：固体エネルギー化学

キーワード：二酸化炭素吸収材料 熱重量分析 熱力学 反応速度 セラミックス合成プロセス

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素、CO<sub>2</sub>の削減は地球温暖化防止・環境浄化のために必要不可欠な技術となっている。CO<sub>2</sub>の発生源としては化石燃料の燃焼による発電、ガソリンエンジンの作動が挙げられる。これらを直ちにゼロにするため、太陽電池や風力発電など再生エネルギーに置換することは根本的な解決法であり理想的ではある。しかしながら現在の再生エネルギーの状況を定量的に考えると、現実的には不可能と言わざるを得ない。現時点ではCO<sub>2</sub>を発生源近くで分離・吸収、貯蔵ができ、必要な場所で放出する材料の開発が望まれている。

CO<sub>2</sub>の分離・吸収の方式としては(1)ゼオライトや活性炭のガス吸着能を利用する物理吸着法(2)多孔質膜のガス種による通過特性の差を利用する膜分離法(3)物質とガス種との化学反応を利用する化学反応法が挙げられる。この内、化学反応法はCO<sub>2</sub>に対する高い選択性、吸収反応が可逆ならば再利用可能である、一般に高温で作動する物質が多いため発電所やガソリンエンジン等CO<sub>2</sub>発生源の傍で使用可能との利点がある。

研究開始当初はCO<sub>2</sub>吸収・貯蔵材料として、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>などのLi含有酸化物や酸素欠損を大量に含みCO<sub>2</sub>との反応性に富むBa<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などが研究対象となっていた。しかしながら従来からの研究はこれらの物質がCO<sub>2</sub>吸収を示すことを発見したというデモンストレーション的なものが殆どであった。材料として確立させるために重要な、これらの物質がCO<sub>2</sub>を吸収・放出する温度やCO<sub>2</sub>分圧領域は確立していなかった。またCO<sub>2</sub>吸収速度の定量的な評価など、応用に必要不可欠な情報も揃ってはいなかった。さらに反応速度は材料の粒径など形態に大きく影響されるが、合成方法により形態を制御、吸収特性を改善する試みは殆どなされていなかった。

### 2. 研究の目的

CO<sub>2</sub>吸収材料として注目されているLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>について、熱力学計算および熱分析を駆使してCO<sub>2</sub>を吸収・放出する温度・CO<sub>2</sub>分圧条件を明らかにすると共に、CO<sub>2</sub>吸収速度の定量的な評価を実施し、応用に重要な情報を得る。またLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>材料粉の機械的粉碎や液相法による合成を実施、材料粉の形態制御によるCO<sub>2</sub>吸収速度の改善を目指す。またLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>の液相法での合成に際し、思いがけずに合成されたLi<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>について、優れたCO<sub>2</sub>吸収・貯蔵材料となるか否かの評価も実施、新たなCO<sub>2</sub>吸収・貯蔵材料になり得るかを調査する。

### 3. 研究の方法

#### (1)材料合成

材料は固相反応法または液相法の一つ、ペチーニ法により合成した。Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>については固相反応法ではLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末とSiO<sub>2</sub>粉末を混合、空气中700℃で熱処理した試料を合成した。その後、粉末の形態を制御するために(1)アルミナ乳鉢で手動粉碎したもの、(2)ジルコニア製の遊星型ボールミルで自動粉碎した後600℃で熱処理したものを用意した。X線回折測定の結果、両者とも微量の不純物は観測されたものの、主成分はLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>である粉末が合成された。電子顕微鏡および吸着表面積計で測定したところ、前者の平均粒径は5.1 μm、比表面積0.96 m<sup>2</sup>/gに対して後者は1.8 μm、3.27 m<sup>2</sup>/gであった。またペチーニ法ではLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の希硝酸溶液とNa<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>水溶液から電気泳動によりNaイオンをHイオンに交換させたSi水溶液を混合し、さらにエチレングリコール・クエン酸を添加した溶液を450℃で熱処理して前駆体を得た。これを600℃または700℃で熱処理して主成分がLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>の粉体を得た。各々の平均粒径は2.61 μmおよび4.69 μm、比表面積は2.89 m<sup>2</sup>/gおよび1.95 m<sup>2</sup>/gと固相反応法で合成した試料を遊星型ボールミル処理した粉末より高粒径、低比表面積の試料となった。

またLi<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>はLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末とSiO<sub>2</sub>粉末を原料とする固相反応法により合成した。合成条件はLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>の固相反応法の場合に準拠した。

#### (2)CO<sub>2</sub>吸収特性評価

材料のCO<sub>2</sub>吸収特性は走査型熱重量計(TG)で評価した。30~50 mgの粉末試料をTGにセットした後、CO<sub>2</sub>と窒素ガス流量を制御して混合しTG装置に導入した。CO<sub>2</sub>分圧(P(CO<sub>2</sub>))は市販の起電力型のCO<sub>2</sub>センサーでモニターした。CO<sub>2</sub>吸収温度および放出温度の決定には2~10℃/minの昇温速度での走査型熱重量測定、CO<sub>2</sub>吸収速度の評価には一定温度での重量の経時変化測定を実施した。重量を反応率に換算し、その経時変化よりヤングモデルを仮定、反応速度定数を評価した。またCO<sub>2</sub>との化学反応式を明確にするため、TGでCO<sub>2</sub>吸収を確認した試料について微量X線回折測定を実施した。

### 4. 研究成果

#### (1) CO<sub>2</sub>吸収・脱離反応の熱力学的解析

CO<sub>2</sub>分圧1.0~1.6x10<sup>-2</sup> bar下で走査型TGを実施したところ、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>は500℃付近、Li<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>は400℃付近で以下の反応が右に進みCO<sub>2</sub>を吸収することに対応する重量増が観測された。



重量増加率はCO<sub>2</sub>分圧が高くなると増大したが、Li<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>はLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>では重量増が微小であ

った低い CO<sub>2</sub> 分圧においても高い重量増を示した。これは(2)の順方向の反応速度が(1)より大きいためであり、詳細は次節で説明する。さらに昇温すると(1)および(2)式の逆反応、CO<sub>2</sub> 放出による重量減が観測され、その温度は CO<sub>2</sub> 分圧の低下とともに低温側にシフトした。本温度は擬似的には特定の CO<sub>2</sub> 分圧下での(1)および(2)式の平衡温度  $T$  と見なすことができ、熱力学を用いると以下の(3)式の関係が成立する。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(P(\text{CO}_2)/P^\circ) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

ここで  $P^\circ$  は標準圧力 (1.0 bar)、 $\Delta G^\circ$ 、 $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta S^\circ$  は(1)および(2)式で表される平衡反応の標準ギブスエネルギー変化、標準エンタルピー変化、標準エントロピー変化であり、(1)式のように各化学種の標準生成ギブスエネルギーなど熱力学量が判っている場合は計算可能である。また  $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta S^\circ$  の温度変化が無視できるとすると、温度と  $-RT \ln(P(\text{CO}_2)/P^\circ)$  の間には傾きが  $-\Delta S^\circ$  の直線関係が成立、いわゆるエリンガム図の描画が可能となり、直線より下が CO<sub>2</sub> 吸収領域、上が CO<sub>2</sub> 放出領域となり CO<sub>2</sub> 吸収がおこる温度、二酸化炭素分圧領域が確定できる。

熱力学データベース MALT-2 を用いて計算した(1)式のエリンガム図、および走査型 TG で重量減が観測された温度と CO<sub>2</sub> 分圧から決定した(1)式のエリンガム図を図 1 に示す。 $\Delta G^\circ = 0$  つまり  $P(\text{CO}_2)$  が 1.0 bar では実測値と計算値は良く一致した。これは MALT-2 に格納されている(1)式の化学種の熱力学データが信頼できること、および  $P(\text{CO}_2) = 1.0$  bar では(1)式の反応が十分に速く、走査型 TG でも平衡温度が観測できることを示す。また  $P(\text{CO}_2)$  を下げると重量減開始温度が平衡計算値よりも高温側にシフトし、シフト幅は粒径の増加に伴い大きくなった。これは低い  $P(\text{CO}_2)$  では平衡温度が低温化し、平衡に到達する速度が低下するため、昇温測定では高温側にシフトしたものと考えられる。また粒径が小さいと反応速度が高くなるため、シフト幅は小さくなったものと解釈できる。

(2)式の平衡反応については Li<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub> および LiNaCO<sub>3</sub> の熱力学データが欠落しているため、熱力学計算でのエリンガム図描画は不可能である。そこで走査型 TG により擬似的なエリンガム図を作成したところ、図 1 に示す Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> の場合とほとんど変わらない図が得られ、CO<sub>2</sub> 吸収・放出の起こる温度および CO<sub>2</sub> 分圧範囲を確定することができた。

## (2) CO<sub>2</sub> 吸収速度の評価

Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> について、定温 TG により様々な CO<sub>2</sub> 分圧下での CO<sub>2</sub> 吸収反応の評価を実施した。図 2 に  $P(\text{CO}_2) = 0.1$  bar での、重量増から換算した反応率の経時変化を示す。(a)および(b)に示す固相反応法で合成した試料では粒径が小さくなると、見かけの反応速度が向上することが解った。これは図 1 から予測されたことと一致する。ヤングプロットを用いて、見かけの反応速度定数および粒径を考慮・補正した(1)式そのものの反応速度定数を算出したところ、本反応速度の向上は、反応そのものの速度には変化がないが、粒径の低下により見かけの反応速度が上昇したためと結論された。(c)および(d)にはペチー二法で合成した Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 粉末の反応率の掲示変化を

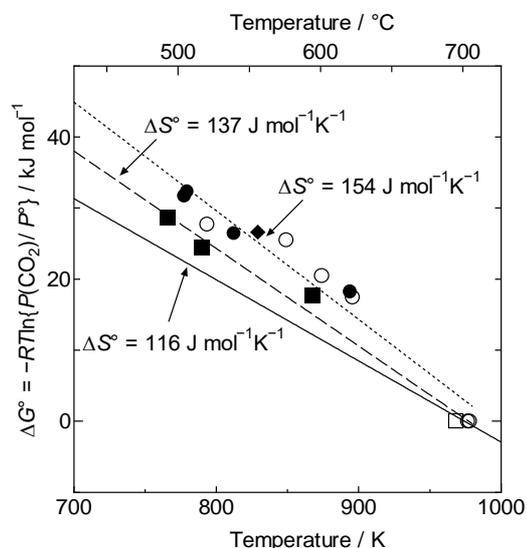


図 1 (1)式のエリンガム図。実線：計算値。○：手動粉砕した粉を使用。□：ボールミル粉砕した粉を使用。白抜き：10 °C/min、黒：2 °C/min

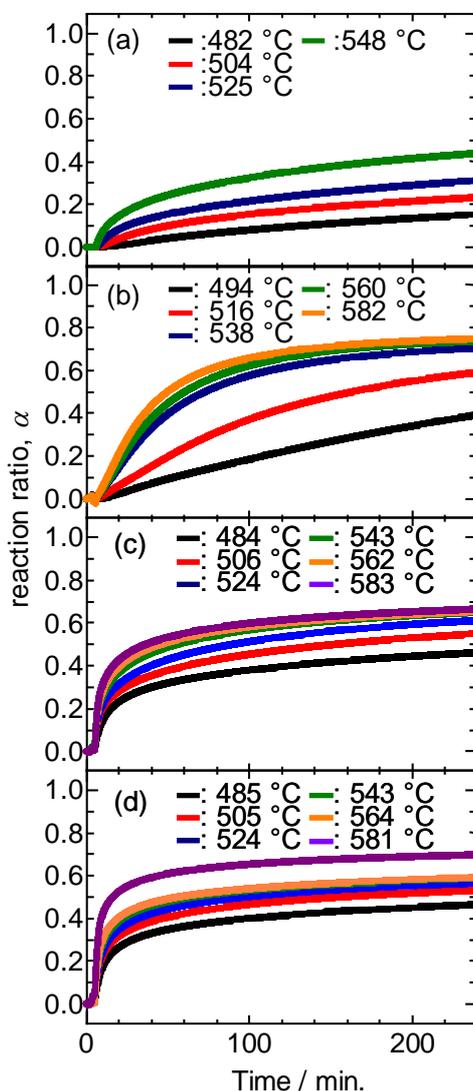


図 2 (1)式の順方向の反応率の経時変化。(a) 固相反応法で合成、手動粉砕。(b) 固相反応法で合成、ボールミル粉砕。(c) ペチー二法、700 °C (d) ペチー二法、600 °C で合成。  $P(\text{CO}_2) = 0.1$  bar

示す。両者の粒径は(b)の固相反応法で合成、ボールミルで粉砕した試料よりも大きいのに係らず、反応速度は(b)よりも高い値を示した。粒径を考慮・補正した(1)式の反応そのものの速度定数を算出したところ、固相反応法で合成した粉末よりも高い反応速度定数および低い活性化エネルギーを示し、何らかの原因でCO<sub>2</sub>吸収反応が促進されていることが明らかとなった。

反応速度向上の原因を明らかにするため、ペッチーニ法で合成した粉末の高感度X線回折測定および原料に用いたSi水溶液のICP発光分光分析を実施した。本試料には微量ながらLi<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>が含まれていること、およびNaの起源は10,000ppmのSi水溶液中に3 mol%程度含まれているNaイオンであることが明らかになった。しかしながらLi<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>のCO<sub>2</sub>吸収能の有無については論争があり、明確になっていなかった。そこで本研究ではLi<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>を固相反応法で合成しCO<sub>2</sub>吸収特性を評価した。

Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>の場合と同様にCO<sub>2</sub>分圧を制御して定温TGを実施、重量の経時変化を解析して反応速度を評価した。反応速度定数評価にはヤングプロットを用いた。図3はP(CO<sub>2</sub>)=1.0 barにおける、粒径を考慮・補正した(1)式および(2)式の反応そのものの速度定数を示す。両者ともに固相反応法・手動粉砕で合成した粉末であり、粒径はLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>は5.10 μm、Li<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>は4.51 μmとほぼ近い値となっている。Li<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>は450 °CというLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>よりも低温でCO<sub>2</sub>を吸収することが明らかとなった。また450 °Cにおいて反応速度定数は2桁以上Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>より高く、本物質が新たなCO<sub>2</sub>吸収材料として有望であることが示された。

また低い二酸化炭素分圧での反応速度の評価のためには、厳密には定温TGを実施して反応速度定数を評価する必要がある。しかしながら走査型TGでCO<sub>2</sub>吸収量の最大値を評価しても半定量的な評価が可能である。図4に様々なP(CO<sub>2</sub>)下で走査型TGを実施、平衡温度に到達し、最大となった反応率を示す。P(CO<sub>2</sub>)が1.0 barでは両者に差はないが、P(CO<sub>2</sub>)が10<sup>-2</sup> bar ~ 10<sup>-1</sup> barではLi<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>がLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>よりも最大反応率が高い値となった。これは本二酸化炭素分圧領域において、CO<sub>2</sub>との反応速度がLi<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>の方がLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>よりも高いことを示唆している。

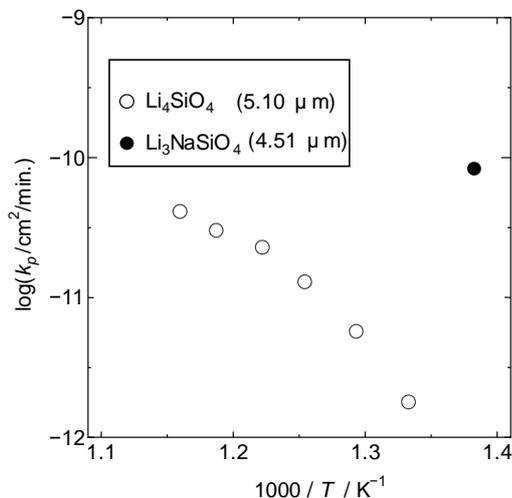


図3 固相反応法で合成したLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>およびLi<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>の粒径を考慮・補正したCO<sub>2</sub>吸収反応速度定数。P(CO<sub>2</sub>)=1.0 bar

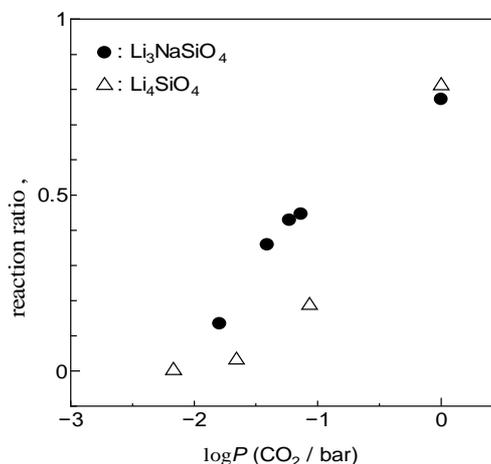


図4 走査型TGで観測されたLi<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>およびLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>との最大反応率のP(CO<sub>2</sub>)依存性。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

神庭 伸吾、丹羽 栄貴、橋本 拓也、熱重量測定によるLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>のCO<sub>2</sub>吸収特性の解析、熱測定、査読有、45巻、2018、85-90。

Shingo Kaniwa, Masatoshi Yoshino, Eiki Niwa, Takuya Hashimoto, Evaluation of reaction kinetics of CO<sub>2</sub> and Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> by thermogravimetry under various CO<sub>2</sub> partial pressures, Materials Research Bulletin, 査読有, vol. 97, 2018, 56-60.

Shingo Kaniwa, Masatoshi Yoshino, Eiki Niwa, Masatomo Yashima, Takuya Hashimoto, Analysis of chemical reaction between Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> by thermogravimetry under various CO<sub>2</sub> partial pressures- Clarification of CO<sub>2</sub> partial pressure and temperature region of CO<sub>2</sub> absorption and desorption, Materials Research Bulletin, 査読有, vol. 94, 2017, 134-139.

[学会発表](計9件)

Manami Hirai, Shingo Kaniwa, Takuya Hashimoto, Trial of partial Na substitution for Li site in Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> absorption/desorption property of Li<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub> at various CO<sub>2</sub> partial pressures, The 2<sup>nd</sup> Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference, 20 June, 2019, Budapest Hungary.

平井 麻菜美、神庭 伸吾、橋本 拓也、 $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$  の結晶構造と  $\text{CO}_2$  吸収特性の Na 量依存性、電気化学会第 86 回大会、2019 年 3 月 28 日、京都大学

平井 麻菜美、神庭 伸吾、橋本 拓也、 $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$  の結晶構造と  $\text{CO}_2$  吸収特性の評価、第 57 回セラミックス基礎科学討論会、2019 年 1 月 16 日、仙台国際センター

丹羽 栄貴、神庭 伸吾、藤井 孝太郎、橋本 拓也、八島 正知、 $\text{CO}_2$  吸収材料  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  の熱力学および速度論的解析、学振 172 状態図委員会第 33 回委員会・研究会、2018 年 10 月 20 日、箱根

神庭 伸吾、平野 皓太、橋本 拓也、丹羽 栄貴、露木 尚光、Pechini 法で合成した  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  粉末の  $\text{CO}_2$  吸収速度の解析、日本セラミックス協会 2018 年年会、2018 年 3 月 17 日、東北大学

神庭 伸吾、平野 皓太、丹羽 栄貴、露木 尚光、橋本 拓也、溶液法による  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  微細粉末の合成  $\text{CO}_2$  吸収の高速化、電気化学会第 85 回大会、2018 年 3 月 9 日、東京理科大学葛飾キャンパス

Shingo Kaniwa, Masatoshi Yoshino, Kota Hirano, Eiki Niwa, Sachiko Matsushita, Takuya Hashimoto, Evaluation of  $\text{CO}_2$  absorption rate of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  by thermogravimetric analysis –dependence of particle size -, 8<sup>th</sup> International and 10<sup>th</sup> Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, 4 November 2017, Fukuoka University, Japan

神庭 伸吾、吉野 雅俊、橋本 拓也、丹羽 栄貴、八島 正知、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  の  $\text{CO}_2$  吸収特性の熱力学・速度論的解析 粒径依存性、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016 年 9 月 8 日、広島大学

Shingo Kaniwa, Masatoshi Yoshino, Eiki Niwa, Masatomo Yashima, Takuya Hashimoto, Thermodynamic and kinetic analysis of  $\text{CO}_2$  absorption reaction of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , The 71<sup>st</sup> Calorimetry Conference, 1 August 2016, Hawaii, USA

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：丹羽 栄貴

ローマ字氏名：NIWA eiki

所属研究機関名：東京工業大学

部局名：理学院

職名：特任助教

研究者番号(8桁)：10707962

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：神庭 伸吾

ローマ字氏名：KANIWA shingo

研究協力者氏名：平井 麻菜美

ローマ字氏名：HIRAI manami

研究協力者氏名：佐々木 一哉

ローマ字氏名：SASAKI kazuya

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。