

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05222

研究課題名(和文) 層状構造等をもつセラミックスを用いた空气中二酸化炭素の室温高速吸収無機固体の創成

研究課題名(英文) Development of inorganic solids for carbon dioxide capture in the air at room temperature using ceramics with layered structures

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ナトリウムチタネートを合成して、室温での空气中の水蒸気吸着と二酸化炭素吸収の特性を調べた。その結果、ナトリウムチタネートは、他のナトリウムチタン酸化物には見られない非常に高い水蒸気および二酸化炭素吸収特性を有していることを見出した。また、ナトリウムチタネートが、吸収した二酸化炭素を放出して、それ自身が再生されることが確認できた。このように、ナトリウムチタネートが、繰り返し、空气中の二酸化炭素を吸収し、脱離できるDAC材料になり得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

カーボンニュートラルの実現に必要な技術の一つである、大気中の希薄な二酸化炭素の回収材料を見出すことに成功し、今後の無機固体による二酸化炭素回収材料の設計指針に貢献できると期待される。無機固体である本材料は、大気中の水蒸気を活用することで、希薄な二酸化炭素の回収に優れており、種々の詳細な基礎データの蓄積にも成功しており、学術的意義も高い。

研究成果の概要(英文)：Sodium titanate was synthesized to investigate the properties of water vapor adsorption and carbon dioxide absorption in the air at room temperature. As a result, it was found that sodium titanate has very high water vapor and carbon dioxide absorption properties not found in other sodium titanium oxides. In addition, it was confirmed that sodium titanate releases absorbed carbon dioxide and regenerates itself. Thus, it was clarified that sodium titanate can be a DAC material that can repeatedly absorb and desorb carbon dioxide in the air.

研究分野：無機材料化学

キーワード：脱炭素 カarbonニュートラル DAC 二酸化炭素回収 無機固体 水蒸気

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

カーボンニュートラル実現に向けて、空気中の CO₂ を直接回収する DAC(Direct air capture)のための材料開発が急速に進められている。DAC に用いる材料には空気中の希薄な CO₂ (0.04%)を室温で効率良く吸収することが求められる。DAC を可能とする材料には、CO₂ 吸収材として広く知られているアミン系有機液体があるが、これらは腐食性や揮発性が高く、設備が大掛かりになることや人体に有害であることから使用環境が制限される。一方、無機固体材料は、取り扱いが容易な化合物が多く、簡便に空気中の CO₂ を吸収できる材料として期待されている。

当研究室で見出した層状構造を有するナトリウムフェライト NaFeO₂ は、空気中の水蒸気を利用することで、従来の無機固体材料にはない高速で空気中の CO₂ を吸収できる無機固体材料であるため、DAC 材料として有望であり、現在、社会実装に向けた開発が進んでいる。しかしながら、NaFeO₂ は CO₂ 吸収によって生じる最密充填構造をもつ Fe₂O₃ と Na₂CO₃ の反応性が低い。そのため、完全再生には高温が必要となることから、再生温度のさらなる低温化が可能な吸収材料が望ましい。

そのような背景のもと、当研究室では、ナトリウムマンガネート Na_{0.66}MnO₂ が空気中の CO₂ 吸収後も層状構造を維持できるため、150 °C程度の低温で CO₂ を回収かつ再生できることを見出した。しかしながら、Na_{0.66}MnO₂ は、吸収反応に寄与できる Na 量が少なく、CO₂ 吸収容量が小さいことが課題となっていた。

2. 研究の目的

本研究では、空隙率の大きい多様な結晶構造が多く知られている Na-Ti 系酸化に着目し、空気中からの優れた CO₂ 吸収特性と低温再生の両方を兼ね備えた DAC 材料の開発を目指すこととした。

3. 研究の方法

合成: 固相法によるナトリウムチタネートの合成を行った。出発原料からなる混合粉末を空気流通下 700 °C ~ 900 °C で焼成し、種々のナトリウムチタネートを合成した。合成したナトリウムチタネートを、25 °C ~ 100 °C の各温度にて、TG-DTA または管状炉にて、相対湿度 RH を調整した空気流通下で反応させ、空気中 CO₂ 吸収実験を行った。合成したナトリウムチタネートを TG-DTA または管状炉で空気流通下 25 °C で保持し CO₂ を吸収、続けて 250 °C で保持して材料再生を繰り返し行った。

評価: 粉末中の結晶相の同定には粉末 XRD、材料表面付近の生成相の調査には拡散反射型 FT-IR を用いた。CO₂ 吸収・脱離特性の調査には TG-DTA 及び高温 XRD を用いた。粒子形態の調査に SEM を用いた。比表面積の調査には N₂ 吸着法(BET 法)、水蒸気吸着特性の調査には水蒸気吸着法を用いた。また、吸収した CO₂ 及び H₂O の脱離特性や定量分析には TG-MASS を用いた。

4. 研究成果

結晶構造が互いに異なる種々のナトリウムチタネートの水蒸気吸着等温線を調査した。その結果、25 °Cでの飽和水蒸気圧 P₀ に対する相対圧 P/P₀ = 0.6 付近から水蒸気吸着量が急激に増大するナトリウムチタネートを見出した。そこで、相対圧 0.6 に相当する相対湿度 RH60%における、各ナトリウムチタネートの CO₂ 吸収特性を調査するため、25°Cでの RH60%の空気流通下におけるナトリウムチタネートの重量増加率の時間変化を調査した。その結果、当該化合物の重量増加率は、他のナトリウムチタネートと比べて顕著に大きい特性をもつことがわかった。

また、CO₂ 吸収後にはチタネート及び Na₂CO₃・H₂O が生成したことがわかった。一方、RH40%では、Na₂CO₃・H₂O に加えて、無水の Na₂CO₃ が生成しており、RH が CO₂ 吸収後の生成相にも影響を与えたことが分かった。CO₂ 吸収前後の粉末の SEM 観察より、CO₂ 吸収前では、粒子表面に凹凸のない粒子

が観察されたが、CO₂ 吸収後の粒子表面には、炭酸塩と思われる微粒子が観察され、当該ナトリウムチタネートの CO₂ 吸収反応はナトリウムフェライト NaFeO₂と同様に、材料表面で進行していると考えられた。

RH60%の空気流通下で反応させた試料の結晶相の温度変化を調査した。50～100℃では、Na₂CO₃・H₂Oが消失しNa₂CO₃が生じたことから、Na₂CO₃・H₂Oの脱水反応が起こったことがわかった。さらに、200℃でほぼ再生したことがわかった。この温度は、Na_{0.66}MnO₂(150℃)には及ばないが、NaFeO₂(450℃)よりはかなり低い温度であった。

以上のように、当該ナトリウムチタネートは水蒸気を利用してCO₂を吸収する特性を有しており、CO₂吸収容量は先行研究のNaFeO₂及びNa_{0.66}MnO₂を大きく上回る優れたDAC材料であることがわかった。また、CO₂吸収により生じた化合物の反応性が高いことから250℃の低温で材料の再生が可能であり、繰り返してCO₂吸収が可能であることを見出すことに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ikuo Yanase, Hiroaki Nagashima, Teppei Okada, Shohei Kodama, Hiroaki Takeda	4. 巻 187
2. 論文標題 Capture of CO2 from ambient air by sodium manganate and CO2 recovery at low temperatures	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Physics and Chemistry of Solids	6. 最初と最後の頁 111866
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpccs.2024.111866	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tezuka Tatsuya, Kuribara Kouki, Kodama Shohei, Takeda Hiroaki, Yanase Ikuo	4. 巻 590
2. 論文標題 Synthesis and ionic conductivity of NASICON-type Li1.4Al0.4Ti1.6(P04)3 fine powder by a novel multi-step glass crystallization method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 121675 ~ 121675
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121675	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yanase Ikuo, Kuwada Naoki, Kuribara Kouki, Kodama Shohei, Takeda Hiroaki	4. 巻 134
2. 論文標題 Na-ion conductivity of -NaFeO2 synthesized from an EDTA chelate complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Communications	6. 最初と最後の頁 108913 ~ 108913
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.inoche.2021.108913	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tezuka Tatsuya, Kuribara Kouki, Kodama Shohei, Takeda Hiroaki, Yanase Ikuo	4. 巻 590
2. 論文標題 Synthesis and ionic conductivity of NASICON-type Li1.4Al0.4Ti1.6(P04)3 fine powder by a novel multi-step glass crystallization method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 121675 ~ 121675
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121675	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 加藤文大, 柳瀬郁夫, 小玉翔平, 武田博明
2. 発表標題 AI 置換型ナトリウムフェライトの CO ₂ 吸収・脱離特性
3. 学会等名 第 39 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 芋川貴皓, 柳瀬郁夫, 小玉翔平, 武田博明
2. 発表標題 高分子分散剤を添加したナトリウムフェライト粉末の合成
3. 学会等名 第 39 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長島 大晃, 柳瀬 郁夫, 小玉 翔平, 武田 博明
2. 発表標題 ナトリウムチタネートの合成と CO ₂ 吸収特性
3. 学会等名 第 62 回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Ikuo Yanase
2. 発表標題 Development of Novel Ceramics for Direct Air Capture
3. 学会等名 Advanced materials world congress 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ikuo Yanase
2. 発表標題 Direct Air Capture at Room Temperature of Sodium Manganates
3. 学会等名 3th International conference on Materials Science and Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長島大晃, 柳瀬郁夫, 小玉翔平, 武田博明
2. 発表標題 ナトリウムマンガネートの空気中からの室温 CO2 吸収特性
3. 学会等名 第38回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ikuo Yanase
2. 発表標題 Reversible CO2 capture/release of sodium manganates
3. 学会等名 European Advanced Materials Congress EAMC2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 西尾、大竹、北川、柳瀬ら	4. 発行年 2022年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 370
3. 書名 CO2の分離・回収・貯留の最新技術	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 二酸化炭素吸収チタン系酸化物材料	発明者 柳瀬郁夫	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2023-075983	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究分担者	武田 博明 (TAKEDA Hiroaki) (00324971)	埼玉大学・理工学研究科・教授 (12401)	
研究分担者	小玉 翔平 (KODAMA Shohei) (30910096)	埼玉大学・理工学研究科・助教 (12401)	

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
---------	---------