

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月19日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22760532

研究課題名（和文） 酸化物イオン伝導体を用いた二酸化炭素分離膜の創製

研究課題名（英文） Fabrication of CO<sub>2</sub> separation membranes with ionic conductors

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

研究成果の概要（和文）：

中温域で CO<sub>2</sub> を吸収・分離するセラミックス複合体を作製した。具体的には、CO<sub>2</sub> と化学反応する LiFeO<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> 分離速度を高めるための CeO<sub>2</sub> ナノ粒子を LiFeO<sub>2</sub> 粒子表面に複合化した。作製した複合体の CO<sub>2</sub> 分離能は、室温から 500℃ の範囲で温度上昇とともに向上した。管状炉型電気炉とガスクロマトグラフによって CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガス中からの CO<sub>2</sub> 分離能を評価した。その結果、作製した複合体は、中温域の 400℃ において、混合ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度を約 10% 低下できることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

Ceramic composites for CO<sub>2</sub> absorption in the middle temperature range were fabricated. The ceramic composite composed of LiFeO<sub>2</sub> particles chemically absorbing CO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> nanoparticles enhancing the CO<sub>2</sub> separation rate of LiFeO<sub>2</sub>. The CO<sub>2</sub> absorption ability increased as the temperature increased in the temperature range of RT. to 500°C. The CO<sub>2</sub> absorption rate of the composite was also examined in a gas mixture of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> using a gas chromatograph attached to an electric furnace with a ceramic tube. As a result, a concentration of CO<sub>2</sub> at 400°C decreased by 10%.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・複合材料

キーワード：二酸化炭素排出削減

## 1. 研究開始当初の背景

$\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> は Li 含有化合物である Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> や Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、及び CaO 等の高温での CO<sub>2</sub> 吸収物質に対し、中温での CO<sub>2</sub> 吸収・脱離に適した物質である。特に 400℃ 付近で高い CO<sub>2</sub> 吸収能を示すが、その温度領域では

$\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> 結晶構造中の Li<sup>+</sup> と Fe<sup>3+</sup> が再配列し、低温安定相の  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub> 相へ構造相転移する。当研究室では ①  $\alpha \rightarrow \beta'$ -LiFeO<sub>2</sub> への構造相転移が CO<sub>2</sub> 吸収時に促進されること、② 生成される  $\beta'$ -LiFeO<sub>2</sub> の CO<sub>2</sub> 吸収能が  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> に比べ低いいため、 $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> の

CO<sub>2</sub> 吸収能が低下すること、③ α→β'-LiFeO<sub>2</sub>への構造相転移が α-LiFeO<sub>2</sub>中の Li<sup>+</sup>格子欠陥により促進されることを見出すとともに、さらに Li 組成制御によって Li 格子欠陥を少なくすることで構造相転移を抑制し、α-LiFeO<sub>2</sub>の CO<sub>2</sub> 吸収能の向上に成功した。

## 2. 研究の目的

本研究では、α-LiFeO<sub>2</sub>と酸化セリウムを複合化することによって CO<sub>2</sub> 吸収・拡散の速度を向上させ、CO<sub>2</sub> 吸収分離技術において効果的な回収法が見出されていない中温域 (200~500°C) において CO<sub>2</sub> を効率よく吸収・分離できる CO<sub>2</sub> 分離膜を創製するための基礎的研究を行った。

## 3. 研究の方法

α-LiFeO<sub>2</sub> 粉末及び β'-LiFeO<sub>2</sub> 粉末の合成  
Li 欠陥型 α-LiFeO<sub>2</sub> 粉末は、市販の γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末と LiNO<sub>3</sub> 粉末を Fe:Li=1:1.15 (モル比) となるよう秤量し、エタノール中で湿式ボールミル混合を 20 h 行った後、エバポレーターでエタノール除去後、十分にすりつぶして大気中で 500°C、5 h 熱処理して合成した。

CeO<sub>2</sub> 微粒子の合成 ホットスターラー上で攪拌しながら Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液中に Ce : NH<sub>3</sub> = 1 : 4.5 (モル比) となるよう NH<sub>3</sub> 水を滴下した後、75°C、2 h 熟成し、得られた Ce(OH)<sub>3</sub> 沈殿粉末を大気中 300°C で 2 h 熱処理することで CeO<sub>2</sub> 微粒子を合成した。

CeO<sub>2</sub> 被覆 α-LiFeO<sub>2</sub> 粉末の調製及び CO<sub>2</sub> 吸収  
α-LiFeO<sub>2</sub> 粉末を分散させた水溶液中に合成した CeO<sub>2</sub> 微粒子を LiFeO<sub>2</sub> : CeO<sub>2</sub> = 1 : 1 となるように添加し、スターラーで 2 h 攪拌した。その混合粉末を吸引ろ過、乾燥し、大気中 500°C で 2 h 熱処理することで調製した。

評価法 CO<sub>2</sub> 吸収は管状炉中 Ar 流通下で目的温度まで 10 °C/min で昇温し、目的温度で流速 200 ml/min、ガス圧 0.01 MPa の CO<sub>2</sub> ガスに切り替え 5 h 保持することで行った。

各試料の結晶相の同定には粉末法 XRD、粉末の形態観察には FE-SEM、各試料の CO<sub>2</sub> 吸収能の調査には TG-DTA、LiFeO<sub>2</sub> の UV-vis-NIR スペクトルの調査には拡散反射型 UV-vis-NIR、粒子表面をゼータ電位で評価した。また、ガスクロマトグラフと管状炉に連結させて、N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 混合ガスからの、LiFeO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 複合体による CO<sub>2</sub> ガス分離能を室温から 400°C の範囲で調査した。各試料の CO<sub>2</sub> 吸収能は、CO<sub>2</sub> 吸収後の試料を 100 ml/min の Ar 流通下で室温から 700°C まで 10 °C/min で昇温させ、CO<sub>2</sub> 脱離に伴う重量減少を調査して評価した。

## 4. 研究成果

柱状粒子からなる LiFeO<sub>2</sub> には CO<sub>2</sub> 吸収速度の高い試料と低い試料が存在することを見出した。これら 2 種類の LiFeO<sub>2</sub> の相違点を拡散反射型 UV-vis-NIR で調査したところ、1100 cm<sup>-1</sup> 付近の d-d 遷移 (Fe<sup>3+</sup>; FeO<sub>6</sub> 八面体) に起因する吸収ピークの位置に相違点があることを見出した。本研究では、この分析法を用いて、CO<sub>2</sub> 吸収速度の高い LiFeO<sub>2</sub> を選別して、CO<sub>2</sub> 吸収体に用いる手順を選択した。液相法で合成した CeO<sub>2</sub> 粉末はナノレベルの粒子径を有しており、先に合成した柱状粒子の LiFeO<sub>2</sub> よりもかなり小さい粒子であることがわかった。

互いに異なる粒子形態および粒子径を有する LiFeO<sub>2</sub> および CeO<sub>2</sub> を複合化させるにあたり、粒子表面のゼータ電位を適切な pH 値のもとで、LiFeO<sub>2</sub> の平均的なゼータ電位を約 -30mV、CeO<sub>2</sub> のゼータ電位を約 +21mV に制御することができた。このように互いの粒子表面の電位が正負で大きく離れている性質を利用して、溶液中で LiFeO<sub>2</sub> 粒子表面に CeO<sub>2</sub> ナノ粒子を被覆した。得られた試料の形態を図 6 に示す。図に見られるように、LiFeO<sub>2</sub> 柱状粒子の表面に CeO<sub>2</sub> ナノ粒子が被覆された多孔質の複合体を作製することができた。

作製した CeO<sub>2</sub>/LiFeO<sub>2</sub> 複合体の CO<sub>2</sub> 吸収特性を評価した。図 7 は、CO<sub>2</sub> ガス流通下 (濃度 100%) での各温度における、複合体の CO<sub>2</sub> 反応率である。図より、CeO<sub>2</sub> を被覆した複合体は、各温度において、LiFeO<sub>2</sub> のみと比べて大きい CO<sub>2</sub> 吸収率を有しており、CO<sub>2</sub> 反応速度が向上したことがわかった。ただし、このような CO<sub>2</sub> 吸収特性は 500°C 以上では著しく低下した。これは吸収された CO<sub>2</sub> が複合体成分の分解によって放出されたためであり、CO<sub>2</sub> 分離は 500°C 以下で行う必要があった。ここで、CO<sub>2</sub> 反応率は CO<sub>2</sub> 吸収体である LiFeO<sub>2</sub> がすべて反応した場合を 100% としている。また、CeO<sub>2</sub> 自身には有意な CO<sub>2</sub> 反応は認められなかった。

このように、CO<sub>2</sub> 吸収速度を高くした CeO<sub>2</sub>/LiFeO<sub>2</sub> 複合体の試料を加熱電気炉の反応管内に装着して、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガス (CO<sub>2</sub> 濃度 : 約 80%) 中からの 30~400°C の範囲における CO<sub>2</sub> 分離能を評価した。なお、試料を通過したガス成分の各濃度は、ガスクロマトグラフに連結させて、その場評価した。その結果を図 8 に示す。温度上昇に伴って、ガスクロで検出された CO<sub>2</sub> 濃度は低下し、400°C では 10% 以上の低下が認められた。これは、図 7 に見られるように、400°C 付近で、試料の CO<sub>2</sub> 吸収速度がかなり高くなっているためであり、CO<sub>2</sub> 反応速度を高

めることでさらにCO<sub>2</sub>分離能を向上させることができる」と期待される。

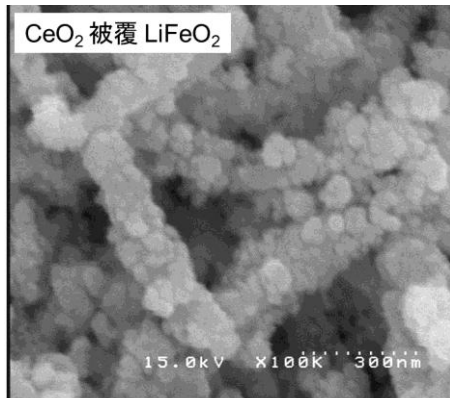


図6 作製したCeO<sub>2</sub>/LiFeO<sub>2</sub>複合体の形態

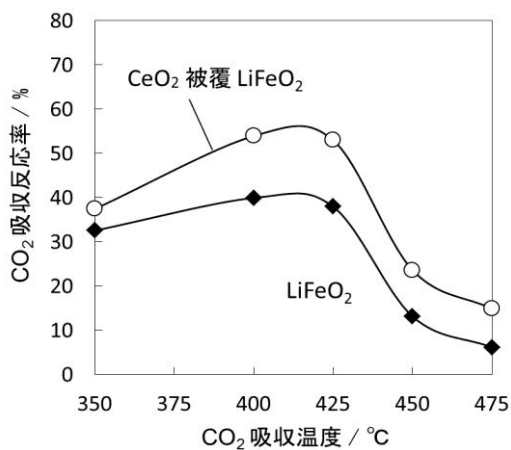


図7 LiFeO<sub>2</sub>のCO<sub>2</sub>吸収率に及ぼすCeO<sub>2</sub>複合効果

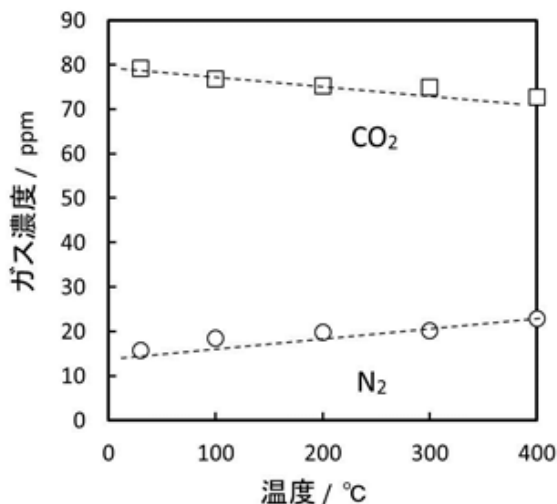


図8 LiFeO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>複合体のCO<sub>2</sub>分離特性

## 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1件)

①柳瀬郁夫、大塚紘史、小林秀彦、CO<sub>2</sub> absorption of CeO<sub>2</sub>-coated α-LiFeO<sub>2</sub>、Journal of the Ceramics Society of Japan、査読有、119、2011、933-38

〔学会発表〕(計5件)

①三浦隼、柳瀬郁夫、小林秀彦、Na 置換型 α-LiFeO<sub>2</sub> の構造相転移と CO<sub>2</sub> 吸収能、日本セラミックス協会 2013 年年会、2013 年 3 月 17 日、東京 (東京工業大学)

②前田智美、柳瀬郁夫、小林秀彦、CeO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 複合粉末の合成と CO<sub>2</sub> 吸収、第 28 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、2012 年 8 月 8 日、浜松 (静岡大学)

③三浦隼、柳瀬郁夫、小林秀彦、α-LiFeO<sub>2</sub> の CO<sub>2</sub> 吸収特性に及ぼす Na 置換効果、第 28 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、2012 年 8 月 8 日、浜松 (静岡大学)

④前田智美、柳瀬郁夫、小林秀彦、CeO<sub>2</sub>/CaO 複合粉末の合成と CO<sub>2</sub> 吸収能、第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム、2011 年 12 月 19 日、横浜 (横浜情報文化センター)

⑤大塚紘史、柳瀬郁夫、小林秀彦、LiFeO<sub>2</sub> の CO<sub>2</sub> 吸収能に及ぼす CeO<sub>2</sub> 添加効果、第 27 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、2011 年 9 月 29 日、千葉 (千葉大学)

〔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：