

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420713

研究課題名(和文) 自己の温度を自在に制御可能な固体型CO<sub>2</sub>吸収材の開発と最適化研究課題名(英文) Development and optimization of solid CO<sub>2</sub> absorbents having full command of self-temperature

研究代表者

大石 克嘉(OH-ISHI, Katsuyoshi)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：20276695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題により、我々は、自己の温度を自在に制御可能な2種類の固体型CO<sub>2</sub>吸収材コンポジットを考案し、実際に開発した。2種類のCO<sub>2</sub>吸収材コンポジットは、金属銅ベースのCu/Cu<sub>2</sub>O/CuO/Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>とケイ素ベースのSi/SiO<sub>x</sub>/Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>である。電流を使用する事により、これらコンポジットの温度及びCO<sub>2</sub>吸収能を自在に制御する事が可能である。酸素を含む雰囲気中で、銅もしくはケイ素に電流を流して発熱させるだけで、表面に銅酸化物もしくはシリコン酸化物を形成させる事が、また作製された酸化物に炭酸リチウムを反応させるだけで、Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>もしくはLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>を生成させる事が出来る。

研究成果の概要(英文)：In this research program, we have devised and actually developed two kinds of solid CO<sub>2</sub> absorbents having full command of self-temperature. The solid CO<sub>2</sub> absorbents are copper based Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO/Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> composite and silicon based Si/SiO<sub>x</sub>/Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> composite. We can control the temperatures and CO<sub>2</sub> ability of these composites using electricity. For both the composites, metal oxides layers can easily be formed on their surfaces of the copper and silicon by heat-treatment using electricity under atmosphere containing oxygen gas. Both formations of Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> and Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> can easily be done by reaction between metal oxides and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

研究分野：無機材料科学

キーワード：CO<sub>2</sub>吸収材 固体型CO<sub>2</sub>吸収材 リチウム複合酸化物 自己発熱機能

## 1. 研究開始当初の背景

近年、リチウム複合酸化物と呼ばれる  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ <sup>1,2)</sup> や  $\text{LiFeO}_2$ <sup>3)</sup>,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ <sup>4,11)</sup> 及び、 $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ <sup>12)</sup> が高い  $\text{CO}_2$  吸収能を持つことが示されている。その中で  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  と  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の  $\text{CO}_2$  吸収能は高く、固体型  $\text{CO}_2$  吸収材として期待されている。これら酸化物の  $\text{CO}_2$  吸収能の特徴は、 $600^\circ\text{C}$  以上の高温領域で  $\text{CO}_2$  と高速に反応すること、またそれら酸化物 ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) 1g あたり、それぞれ  $0.367\text{g}$  (36.7%) 及び  $0.402\text{g}$  (40.2%) の  $\text{CO}_2$  を吸収する能力があることである。このため、当初より、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  と  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  は、発電所や製鉄所の排出口などの高温の場所で使用可能な、高性能でコンパクト無機固体系の  $\text{CO}_2$  吸収材として期待されている。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  と  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  は下記の反応式(1), (2)に従って  $\text{CO}_2$  と反応することが分かっている<sup>4-12)</sup>。



しかしながら、室温において粒子形状で  $\text{CO}_2$  と反応させた場合、 $\text{CO}_2$  との反応が進行するに従い、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  もしくは  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の粒子表面が反応生成物である  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  で覆われてしまうため、その  $\text{CO}_2$  吸収能力は急激に低下してしまう<sup>10)</sup>。このような理由から、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  と  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  を含む Li 系  $\text{CO}_2$  吸収材は高温で優れた  $\text{CO}_2$  吸収能力を示すものの、逆に常温では  $\text{CO}_2$  吸収能力が



図1(a) 3層から成る  $\text{CO}_2$  吸収材の構造



図1(b) スパイラル形状にした3層から成る  $\text{CO}_2$  吸収材

小さく常温での応用には向かないという問題が挙げられている。

さらには、繰り返し利用のためには、一旦吸収させた  $\text{CO}_2$  を放出させる過程が必要となるが、この過程では吸収材である  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  もしくは  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  を電気炉内に移動させて  $700^\circ\text{C}$  以上にするか、もしくは吸収材と電気炉を合体させた大型の吸収材にする必要があり、コンパクト性が失われてしまうという大きな問題が生ずる。

## 2. 研究の目的

上記の問題点を解決するために、我々は新たに図1(a)のような構造を持つ「自己発熱機能をもつ  $\text{CO}_2$  吸収材」を考案した。この新規構造をもつ  $\text{CO}_2$  吸収材は、その中心部分にベースとなる金属(Cu もしくは Si)の表面上にそれら金属の酸化物層( $\text{Cu}_2\text{O}$  と  $\text{CuO}$  もしくは、 $\text{SiO}_2$ )が形成され、さらにその上層に  $\text{CO}_2$  吸収材層( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  もしくは  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ )が形成された構造を持っている。ここで中心にある金属部分に注目する。半導体産業の発展により、金属 Si はホウ素(B)やリン(P)などの不純物がドーピングされることにより、様々な電気抵抗率  $\rho$  値をもつ不純物 Si として販売されている。このため、それら不純物 Si に通電することにより発熱させることが可能となる、適度な電気抵抗率  $\rho$  をもつ Si が選択可能である。一方、良電気伝導体である金属銅線についても、通電加熱により自身の温度が上昇する事がわかっている。さらに、使用する中心金属の直径( $S$ )や長さ( $l$ )を自在に決定できるので、吸収材の単位面積あたりの  $\text{CO}_2$  吸収面積を自在に変えることが出来ると予想される。形状の1つとして例えば、図1(b)のスパイラル状にも製造することが可能となる。このスパイラル状の形状をした固体型  $\text{CO}_2$  吸収材の利点は、直線上形状とは異なり、加熱される銅線表面が互いに接近しているため、加熱時に銅線から外界への放出される熱を

極力押させる事が可能であり、その結果、加熱効率が増すなどが挙げられる。

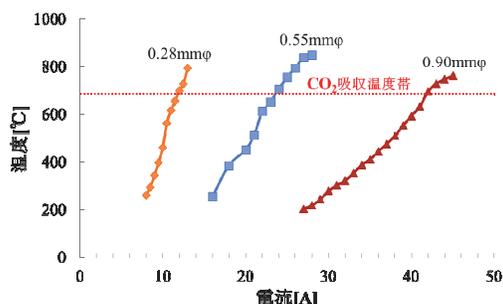


図 2(a) 銅線の表面温度と通電電流値の関係

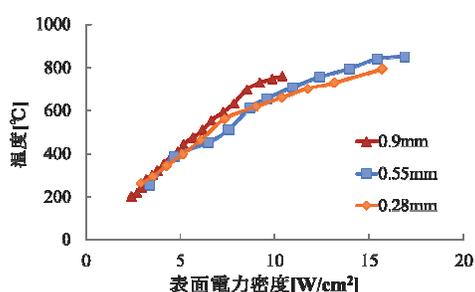


図 2(b) 銅線の表面電力密度と通電電流値の関係

### 3. 研究の方法

#### 3.1 純銅線もしくはケイ素線への電流通電による発熱と表面温度の測定

純銅線もしくはケイ素線の通電加熱実験とその表面温度の測定例について述べる。種々の直径をもつ銅線もしくはケイ素線を、市販の定電流装置(高砂製作所製 ZX-800LA)を用いて通電加熱し、発熱した銅線の表面温度を放射温度計(放射温度計: LEC 製 L-1000 及び、センサーヘッド: LEC 製 SH-7C-60)で非接触測定した。

#### 3.2 純銅線もしくはケイ素線の表面酸化工程

上記で用いた純銅線もしくはケイ素線を電気炉内、酸素雰囲気中で加熱する事により、表面酸化を行った後、X線回折装置(リガク製, Miniflex)を用いて酸化第一銅や酸化第二銅の生成の有無を調べた。

#### 3.3 純銅線もしくはケイ素線上の酸化銅上もしくは酸化ケイ素への CO<sub>2</sub> 吸収物質である Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> もしくは Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 層の作製

上記で作製した銅線及びケイ素線の表面上の酸化銅もしくは酸化ケイ素に炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)を反応させて CO<sub>2</sub> 吸収物質である Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> もしくは Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> を生成させた。生成させた Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> もしくは Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> の CO<sub>2</sub> 吸収挙動を熱重量分析装置(アルバック理工製, TGD9600)により調べた。

### 4. 研究成果

0.28mmφ, 0.55mmφ, 0.90mmφ の 3 種類の直径をもつ銅線に電圧を印加して電流を流した時の銅線の表面温度の変化を、流した電流値に対してプロットした結果を図 2(a) に示す。電流値が大きくなると、各銅線の表面温度は 800°C を優に超える事がわかる。すなわち、各々の銅線の温度は、CO<sub>2</sub> 吸収物質である Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> 及び Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> が CO<sub>2</sub> と高い効率で反応する温度領域(650~700°C)や一旦 CO<sub>2</sub> と反応した Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> もしくは Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> が大気中で CO<sub>2</sub> を放出する温度である 700°C~800°C を優に超える事がわかる。よって我々は、3 種類の銅線の温度を自在に変化させる事が可能である事がわかった。ケイ素線の場合も同様な結果が得られた。これらの結果は、CO<sub>2</sub> 吸収物質である Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> 及び Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> の CO<sub>2</sub> 吸収能を自在に制御する事が出来るとわかった。しかしその一方で、直径が異なる 3 種類の銅線の温度がどれも同じ温度になる時の電流値は各々異なっている事がわかる(図 2(a)の点線部分)。ここで、図 2(a)の結果の横軸を通電する電流値ではなく、表面電力密度(W/cm<sup>2</sup>)で書き直して見ると図 2(b)となる。同図から、3 種類の銅線で電力密度と表面温度の関係は、どれも同じような曲線となる事がわかる。この結果を使用すれば、ここでは使用していない直径の銅線を用いる場合でも、この電力密度と表面温度の相関関

係を利用すれば、電流値と表面温度の関係を予測する事が可能となる。ケイ素線の場合も同様な結果が得られた。

研究を始めた当初は、図 1(a)に示す金属銅線上への金属酸化物層( $\text{Cu}_2\text{O}$  と  $\text{CuO}$  もしくは  $\text{SiO}_2$ )及び、それら層上への  $\text{CO}_2$  吸収材層( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  もしくは  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ )層の作製を、i) 銅線もしくはケイ素線を酸素雰囲気にした電気炉中で、 $780^\circ\text{C}$ (銅線)もしくは  $1100^\circ\text{C}$ (ケイ素線)3 時間加熱することにより金属酸化物層を形成させた後、ii) 前工程で得られた金属酸化物層をもつ銅もしくはケイ素線に、融

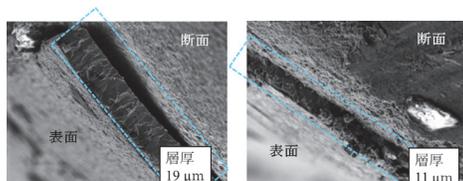


図 3 金属層と金属酸化物層界面の結合状態の通電時間依存性。(a)亀裂が見られる場合、(b)亀裂が見られない場合

解させた  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と作用・反応させる事により  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  層もしくは  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  層を形成させるという 2 工程で行っていた。ここで、 $\text{CO}_2$  吸収物質である  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  もしくは  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  の合成(作製)がことのほか容易であった理由は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  が  $714^\circ\text{C}$  近傍という比較的低い温度で融解し液体状態となり、 $\text{CuO}$  層と濡れて容易に反応するためである。

さらに、本  $\text{CO}_2$  吸収材の製造上の利点を述べる。上記工程では、金属銅線やケイ素線の表面酸化には電気炉が必須であった。しかしながらその後、我々は、**通電による**金属銅線

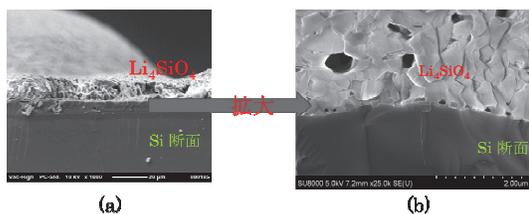


図 4  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Li}_4\text{SiO}_4$  系試料の  $\text{SiO}_x$  と  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  界面付近の SEM 写真、(b)は(a)を局部的に拡大した図

やケイ素線の加熱を行う際に、酸素雰囲気中もしくは大気中で通電加熱を行えば銅線やケイ素線の表面が酸化される事、さらにその時生成する酸化物層の厚さが通電時の電流値と通電時間に依存する事に気づいた。この**事実は、銅線やケイ素線の表面酸化(金属酸化物層の生成)に電気炉が不要である事、同時に、如何なる形状をした金属線でもその表面酸化が可能である事を示している**。さらには、前述したように、第二工程で金属酸化物層に作用させる(反応させる) $\text{Li}_2\text{CO}_3$  が  $714^\circ\text{C}$  近傍で容易に、如何なる形状にも対応可能な液体状態になり、 $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の生成が容易でかつ均一に起こるという事実は、本  $\text{CO}_2$  吸収材の作製時の大きな利点であると言える。

ただし、本固体型  $\text{CO}_2$  吸収材について、現時点での問題点や今後解決しなければならない大きな課題も存在する。それは、図 1(a)にイメージ的に示されている 3 層構造の中の 1 層目の金属線の表面と 2 層目の金属酸化物層間の結合強度の脆弱性である。この界面の脆弱性は、金属と金属酸化物の熱膨張係数の違いによるものと予想される。これらを実験的に示した結果を、図 3(a)と(b)に示す。通電時間や通電による到達温度にもよるが、その選択を誤ると図 3(a)に示すように通電時間が長いと(10 分間)、金属表面と金属酸化物層間に断層が生ずる。対して図 3(b)に示すように、通電時間を 2 分にすると断層は見られない。今後は、金属酸化物層作製時の電流値や保持時間の最適化などが重要な課題である。

これに対して、 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Li}_4\text{SiO}_4$  系試料では、酸化ケイ素( $\text{SiO}_x$  もしくは  $\text{SiO}_2$ )層と  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  層間の熱膨張係数が非常に近い値であるため、両層の界面の結合性は非常に良好である事が確認された。実際に作製した  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Li}_4\text{SiO}_4$  系試料の界面の状態を電子顕微鏡で観察した結果を図 4(a)と(b)に示す。この写真で見える限り、界面結合状態は良好であると推察される。

最後に、この Si/SiO<sub>2</sub>/Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 系試料の CO<sub>2</sub> 吸収挙動の温度依存性を調べた結果を図 5(b) に示す。また同図(a)は、従来の粉末状の Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 試料の CO<sub>2</sub> 吸収挙動の温度依存性である。2つの試料の CO<sub>2</sub> 吸収挙動の温度依存性は非常によく似ており、当初の目標であった Si/SiO<sub>2</sub>/Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 系 CO<sub>2</sub> 吸収材試料が良好に作製された事が確認された。

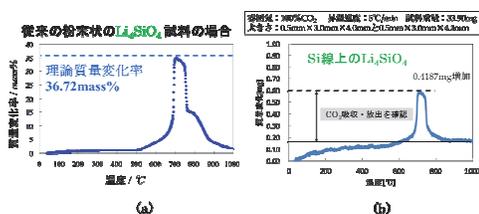


図 5 従来の粉末状 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 試料(a)と今回開発した Si/SiO<sub>2</sub>/Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 系試料(b)の CO<sub>2</sub> 吸収挙動の温度依存性の比較

本研究により、銅線もしくはケイ素線上に金属酸化層を作製後、さらにその上に CO<sub>2</sub> 吸収物質である Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> もしくは Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 層を形成させた新規の CO<sub>2</sub> 吸収材コンポジットの作製に成功した。両コンポジット共に、自己の温度を自在に制御でき、かつ CO<sub>2</sub> 吸収能も有している事が確認された。同時に、銅線を基盤にした CO<sub>2</sub> 吸収コンポジットでは、銅層と酸化銅層界面の結合が脆弱である事もわかった。この脆弱性を解決する事が、これらコンポジットを最終的に商品として世に出す場合の課題だと思われる。

#### 参考文献

- 1) K. Nakagawa and T. Ohashi, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1344 (1998).
- 2) K. Nakagawa and T. Ohashi, *J. Electrochemistry*, **67**, 618 (1999).
- 3) M. Kato, K. Essaki, K. Nakagawa, Y. Suyama and K. Terasaka, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113**, 684 (2005).
- 4) K. Nakagawa and T. Ohashi, "The Sixth Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Abstract"

Brighton, UK, **1**, 193 (1999).

- 5) M. Kato and K. Nakagawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**, 911 (2001).
- 6) M. Kato, Y. Maezawa, S. Takeda, Y. Hagiwara and R. Koga, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113**, 252, (2005).
- 7) K. Essaki, M. Kato and K. Nakagawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **114**, 739 (2006).
- 8) C. Gauer, W. Heschel, *J. Mater. Sci.*, **41**, 2405 (2006).
- 9) K. Essaki, M. Kato and H. Uemoto, *J. Mater. Sci.*, **40**, 5017 (2005).
- 10) T. Okumura, K. Enomoto, N. Togashi, and K. Oh-ishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115**, 324 (2007).
- 11) T. Okumura, Y. Matsukura, K. Gotou, and K. Oh-ishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 1283 (2007).
- 12) Y. Matsukura, T. Okumura, R. Kobayashi, K. Oh-ishi, *Chem. Lett.*, **39**, 966 (2010).

#### 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 3 件)

- 1: "Analysis of CO<sub>2</sub> absorption reaction of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> on the basis of Madelung potential of Li site in crystal structure", Katsuyoshi Oh-ishi\*, Ryota Kobayashi, Kengo Oka, *J. Ceram. Soc. Japan*, 125(5), pp 383-386 (2017). 査読有り。
- 2: "自己発熱機能を持つ固体型 CO<sub>2</sub> 吸収材の実際の作製方法、構造とその CO<sub>2</sub> 吸収挙動", 大石克嘉, 古藤大輝, 小林亮太, ケミカルエンジニアリング, 1月号(60巻), 11-17, 2015. 査読なし。
- 3: "自己発熱機能を持つ固体型 CO<sub>2</sub> 吸収材の構造、作製方法とその応用分野", 大石克嘉, 小林亮太, 古藤大輝, 金川護, 機能材料, 6月号(34巻), 57-64, 2014. 査読なし。

[学会発表] (計 5 件)

- 1: "自己発熱機能を持つ層状体: Si/SiO<sub>2</sub>/Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> の作製と CO<sub>2</sub> 吸収挙動", 渡邊晃平, 岡研吾, 大石克嘉, 小林亮太,

真島豊, 日本セラミックス協会春年会,  
1F09, 2017年3月19日.

2: "自己発熱型 CO<sub>2</sub> 吸収材 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si の  
作製と高温安定性の評価", 渡邊晃平, 古藤  
大輝, 岡研吾, 大石克嘉, 小林亮太, 真島  
豊, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シ  
ンポジウム, 3N-03, 2016年9月9日.

3: "層状構造を持つ CO<sub>2</sub> 吸収物質:  
Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>/CuO-Cu<sub>2</sub>O/Cu および  
Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si の構造, 作製と応用の可能  
性", 大石克嘉, 古藤大輝, 岡研吾, 小林亮  
太, 真島豊, 日本セラミックス協会春年会,  
1G-09, 2016年3月15日.

4: "自己発熱型 CO<sub>2</sub> 吸収材として展開可能な  
Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>/CuO-Cu<sub>2</sub>O/Cu および  
Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 材料の作製", 古藤大輝,  
大石克嘉, 小林亮太, 第 54 回セラミック  
ス基礎科学討論会, 2B-03, 2016年1月7  
日.

5: "自己発熱型 CO<sub>2</sub> 吸収材として展開可能な  
Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>/CuO-Cu<sub>2</sub>O/Cu 複合材料の作製",  
古藤大輝, 大石克嘉, 小林亮太, 日本セラ  
ミックス協会第 27 回秋季シンポジウム,  
2Q-22, 2015年9月9日.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: "CO<sub>2</sub> 吸収部材の製造方法、CO<sub>2</sub> 吸収部  
材および CO<sub>2</sub> 吸収装置"

発明者: 大石克嘉, 小林亮太, 金川護

権利者: 学校法人 中央大学

種類: 製造方法

番号: 特願 2014-125356

出願年月日: 2014年6月18日

国内外の別: 国内

○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

[http://sschems.chem.chuo-u.ac.jp/612www/  
ssc.html](http://sschems.chem.chuo-u.ac.jp/612www/ssc.html).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大石 克嘉 (OH-ISHI, Katsuyoshi)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号: 20276695

### (2) 研究分担者

小林 亮太 (KOBAYASHI, Ryota)

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号: 30548136

### (3) 連携研究者

なし ( )

研究者番号:

### (4) 研究協力者

古藤 大輝 (KOTOU, Daiki)

中央大学・大学院・修士学生

渡邊 晃平 (WATANABE, Kouhei)

中央大学・大学院・修士学生