


 解説
Li系複合酸化物のCO₂吸収特性

大石克嘉, 富樫伸明, 奥村 健, 松倉祐介, 小林亮太

(受取日: 2009年7月10日, 受理日: 2009年8月10日)

CO₂ Absorption Property of Li-Metal Oxides

Katsuyoshi Oh-ishi, Nobuaki Togashi, Takeshi Okumura, Yusuke Matsukura, and Ryota Kobayashi

(Received July 10, 2009; Accepted August 10, 2009)

Recently, technique of CO₂ separation from exhaust mixture gases is desired as one of countermeasures against the environmental problems. Material used for the separation technique must be compact and can absorb CO₂ quickly. Moreover it must be used repeatedly. From these requirements, Li-Metal oxides (typical example Li₄SiO₄) are regarded as a novel solid CO₂ absorbent. Previously, we have investigated temperature dependence of CO₂ absorption behavior of Li₄SiO₄, and studied on a method to measure reaction rate of CO₂ absorption reaction of Li₄SiO₄ by means of a TG and DTA apparatus with an IR Gold image furnace. Furthermore, we have successfully synthesized new Li-Metal oxides Li₄TiO₄ and Li₂CuO₂, and measured their CO₂ absorption behavior by means of the apparatus and the method. For three kinds of powdered samples (Li₄SiO₄, Li₄TiO₄, and Li₂CuO₂), CO₂ absorption defined by "mass increase per sample gram" were measured by the apparatus when the samples were heated with the heating rate of 5 °C min⁻¹. up to 1000 °C in 100 vol% CO₂ atmosphere. It was found that the maximum CO₂ absorption was measured 36.7 mass%, 42.1 mass%, and 40.2 mass%, respectively for Li₄SiO₄, Li₄TiO₄, and Li₂CuO₂. The maximum CO₂ absorption of the Li₄TiO₄ sample was larger than those of Li₄SiO₄ and Li₂CuO₂. In order to measure rate constant *k* of CO₂ absorption reaction for three samples, mass increase of the samples was measured with time at a measurement temperature in 100 vol% CO₂ atmosphere. From the results, it was found that, in temperature region of 680 °C~700 °C, the rate constant *k* of the CO₂ absorption for Li₂CuO₂ were almost three times larger than that of Li₄SiO₄ sample.

Keywords: CO₂ separation technique; CO₂ absorbent; Li-Metal oxides; CO₂ Absorption Rate

1. はじめに

近年, 環境問題の1つとして二酸化炭素 (CO₂) の生成・排出量の増加が挙げられている。このCO₂問題に対して, 我々がまず対処すべき事は, CO₂の生成量の削減だと考えられる。しかし, CO₂の生成の原因が発電所, 製鉄所や自動車の稼働にあるという事実を考慮すると, その生成量を今すぐに劇的に減少させる事は困難であると考えられる。このような状況において, CO₂問題に対処する方法の1つ

として, 発電所, 製鉄所や自動車の排出ガスからCO₂のみを分離・回収する技術が望まれており, 現在までに種々の技術が提案されている。¹⁻¹¹⁾

これらの技術は, おおまかに分類すると, ① 膜分離法, ② 吸着法, ③ 化学吸収法に分類される。①の方法はCO₂分離膜の両側のCO₂の化学ポテンシャルの差を利用してCO₂を分離する方法であり, 膜材料としては高分子膜, 無機膜, 促進輸送膜などがある。高分子膜は, 気体の透過速度の差を利用してCO₂を分離するもので, 高压のCO₂含有

ガスやCO₂濃度が高い場合に適しており、膜への加工が容易で、かつCO₂移動速度が高いため多く用いられている。³⁾

これに対して、無機膜は、多孔質中における気体の分子流、表面拡散流、毛管凝縮作用、分子ふるい作用等を利用してCO₂を分離する膜で、耐熱性と耐薬品性を有し、研究室レベルでの開発が行われている。しかし、無機膜はガス選択性や生産性が低いという課題がある。これら高分子膜および無機膜は室温から50℃程度の温度範囲で使用され、100℃を超える温度では気体選択性が低下する。さらに、昇圧ポンプを必要とし、回収率が低いことや膜コストが高いため通常の火力発電所への適用は困難であるという問題点がある。

次に、②の方法は、気体の吸着力の違いを利用して、排ガスからCO₂を分離する方法である。CO₂を吸着しやすい多孔質の固体吸着剤（ゼオライトや活性炭）に、CO₂含有ガスを接触させて、選択的に吸着させることによってCO₂の分離を行うことができる。吸着が終了し、吸着剤の空隙中に吸着されたCO₂は、減圧または加熱することにより、放出され、これを集めてCO₂ガスを回収する。CO₂の吸着剤への吸着量は温度、圧力によって増減する。一般的には常温、常圧下で吸着させ、減圧（10 kPa以下）してCO₂を回収するPSA法、吸着剤を加熱してCO₂を回収するTSA法、および減圧、加熱の両者を組み合わせるPTSA法がある。これらの特徴として比較的装置が簡単であり、乾式操作でメンテナンスが容易であることがあげられる。このため、中小規模のプラントでは吸収法よりも低コストでCO₂の分離・回収が可能である。しかし、吸着剤の再生時の所用動力が大きく、吸着工程と脱着工程の切り替え時にバルブの切り替えを頻繁に行うため、耐久性に問題があり、また、水分を含有し、CO₂濃度が低い火力発電所排ガスへの適用は容易ではないという問題点がある。これに対して、③の化学吸着法は、吸着（吸収）材質とCO₂間の化学反応を利用した方法であるため、CO₂選択性が非常に高く、またCO₂吸収後の安定性も高く、さらに繰り返し利用が容易であると考えられている。

従来、化学吸着法に使用されるCO₂吸収材としては、有機系ではモノエタノールアミン（HOC₂H₄NH₂）が有力視されており、この物質は発電所などでは応用が近いと言われているが、液体であるためコンパクト性に欠けるという欠点を持つ。対して、無機固体系のCO₂吸収材料としては、ソーダライム（Ca(OH)₂と少量のNaOHの混合物）が挙げられる。しかしながら、この材料はCO₂吸収能では良好な特性をもつが、アルカリ性が高い点、またCO₂吸収時に水の発生を伴う点やCO₂吸収後の再利用時における脱炭酸（CO₂）温度が高いという問題がある。

このような状況において、東芝の研究グループは、

Li₂ZrO₃¹²⁻¹⁸⁾やLiFeO₂¹⁹⁾、Li₄SiO₄^{20,21)}が高いCO₂吸収能力を持つ事を示した。特に、Li₄SiO₄は優れたCO₂吸収能力をもち、CO₂放出温度もソーダライムの場合よりも低く、繰り返し利用にも耐えうる物質であるという事が示唆された。このような理由から、現在、Li₄SiO₄は高性能で実用性が高いCO₂吸収材として期待されている。

このLi₄SiO₄に関する先行の報告²²⁻²⁴⁾によれば、Li₄SiO₄とCO₂間の反応は(1)で示される反応である事が示された。



また、(i)各温度における正確なCO₂吸収量を測定した研究から、Li₄SiO₄が高温でCO₂を有効に吸収すること、(ii)Li₄SiO₄のCO₂吸収反応（反応式(1)の標準反応ギブズエネルギーの温度依存性の計算から、本反応が可逆反応であること、(iii)このCO₂吸収反応の可逆性を利用して、Li₄SiO₄が実際に何回のCO₂吸収・放出過程に耐えうるかななどの結果が明らかにされている。

その一方で、Li₄SiO₄を実際にCO₂吸収材として利用するためには、平衡論をもとにした研究結果と平行して、反応速度論的な実験結果の取得も必要であると考えられる。反応速度論的なデータがあれば、「Li₄SiO₄が一定量のCO₂ガスをいったい何分・何時間で吸収できるのか」といった見積もりを行える可能性が出てくるからである。

反応速度論的な研究といっても、いくつかのタイプの測定がある。例えば、数十mgレベルの試料を用いて、反応速度を測定すると言った実験室レベルでの結果から、²⁵⁻²⁷⁾実際にkg単位のLi₄SiO₄試料をCO₂排出管（煙突など）に充填し、一定時間CO₂を吸収させた後、吸収量の時間依存を調べると言ったスケールの大きなものまでと考えられる。これらの測定データは、試料の量やCO₂流量および、雰囲気の大さきさといったスケールに違いがあるものの、どちらのデータも重要であることには変わりがない。

本解説では、数十mgレベルの試料を用いて、Li₄SiO₄のCO₂吸収反応の温度依存性について述べた後、そのCO₂吸収反応の反応速度定数 k の測定法や得られた結果について述べる。次に、我々が良質な試料の合成に成功したLi₄TiO₄²⁸⁾とLi₂CuO₂²⁹⁾について、そのCO₂吸収反応の温度依存性と反応速度定数 k について述べた後、上記3種の酸化物のCO₂吸収反応とその速度定数について比較・検討する。

2. CO₂吸収率測定に用いた熱分析装置

Li₄SiO₄、Li₄TiO₄とLi₂CuO₂のCO₂吸収特性を測定するために用いた熱分析装置（TGD-9600、アルバック理工）について述べる。本測定装置の試料付近の概略図をFig.1に示す。本装置には試料加熱用に赤外線イメージ炉が付随している。抵抗炉加熱とは異なり、赤外線加熱方式では、赤外線

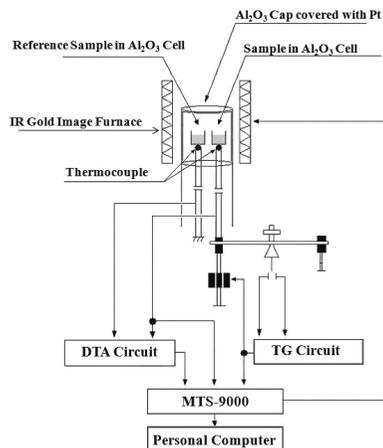


Fig.1 Schematic diagram of the TG-DTA apparatus used for measurement of CO₂ absorption property of the Li-Metal oxides.

により試料を直接加熱するため、すばやく試料の温度を目的温度まで昇温させる事が可能となる。例えば、最高の昇温速度 ϕ を用いると、試料の温度を 1000 °C まで、約 30 秒で昇温させる事が可能である。この時の昇温速度 ϕ は、約 2000 °C min⁻¹ と見積られる。装置内の試料周りの構造を見てみると (Fig.1) と、アルミナ製の試料セルが直接、熱電対に刺さっている (乗っている) ため、試料と熱電対は試料セルを介して接触している事になる。本装置では、この試料下の熱電対の温度を「試料の温度」としている。また、試料の外側には、白金箔が貼りつけられたアルミナ製のキャップがある。このため、試料が実際に加熱される場合、イメージ炉から放出された赤外線は、直接試料に吸収されると同時に、外側の白金箔やアルミナ製セルにも吸収されて熱となるため、アルミナ製キャップの内側は、小さな電気炉のようになる。さらに、昇温速度の制御は、上述の「試料の温度」そのもので行われているため、「試料の温度」は、正確な昇温速度を保ちながら、高速に昇温されると考えられる。同時に本装置では、試料周りの雰囲気、大気、酸素、窒素、二酸化炭素、アルゴンなど種々変えて、試料の質量変化率 (TG) と示差熱 (DTA) を測定する事が出来る。

3. Li₄SiO₄ の CO₂ 吸収特性の温度依存性

Li₄SiO₄ は、容易に単一相の焼結体試料を得る事が可能な物質であり、またその単一相合成温度領域は 700 °C ~ 1000 °C と広い。このため、合成温度を変化させる事により、単一相試料の粒径をおおよそ 20 μm ~ 80 μm の範囲で制御する事が出来る。²⁶⁻²⁷⁾ 典型的な例として、約 20 μm の粒径をもつ Li₄SiO₄ 粉末試料を、100 vol% の CO₂ 中、5 °C min⁻¹ の昇温速度で 1000 °C まで昇温させた時の Li₄SiO₄ 試料の質量変

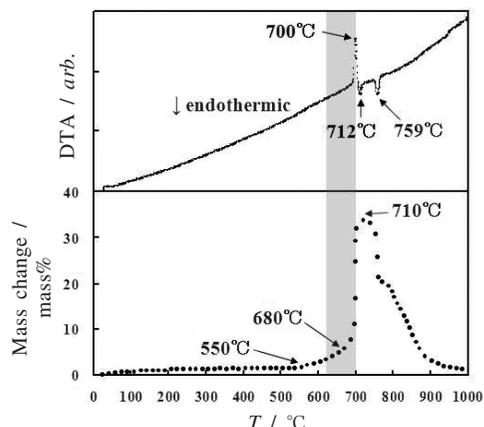


Fig.2 Temperature dependence of mass change and DTA of the powdered Li₄SiO₄ sample with the particle size of 20 μm. The sample was heated with 5 °C min⁻¹ up to 1000 °C in CO₂ atmosphere.

化率と DTA の温度依存性を Fig.2 に示す。²⁶⁻²⁷⁾ 同図を見ると、試料の質量変化率 (Fig.2 の下部) は、温度の上昇に伴って約 550 °C から徐々に上昇し始め、さらに 680 °C 付近から急激に上昇し、710 °C で 36.7 mass% の最大値を取った後、710 °C 以上の温度領域では、逆に減少していき、約 1000 °C ではほぼ 0 mass% に戻る傾向を示している。既報の結果²¹⁾ によれば、この質量増加は試料が CO₂ を吸収 (反応) するためであり、逆に、質量減少は試料が CO₂ を放出するためである事が明らかとなっている。また、710 °C での 36.7 mass% の最大質量増加率は、前述反応式 (1) からの理論的な推定値に一致する。次に、この質量変化に付随した DTA の変化について述べてみると (Fig.2 の上部)、700 °C に大きな吸熱ピークが、また 712 °C と 759 °C には、2 つの吸熱ピークが見られる。これらピークについて説明する。700 °C の発熱ピークは、Li₄SiO₄ の CO₂ 吸収反応が発熱反応である事を示しており、この発熱ピークの発生と同時に、試料の質量が増加している事がわかる。また、712 °C の吸熱ピークは、試料中の Li₂CO₃ が融解した事を示していると考えられる。しかし、雰囲気中の CO₂ 濃度が 100 vol% であるため、Li₂CO₃ の融解と同時に脱 CO₂ 反応が起こりにくい。このため試料の質量減少は、Li₂CO₃ の融解と同時に始まらないと思われる。しかし、試料の温度が更に上昇すると、759 °C に吸熱ピークが見られる。このピークは、Li₂CO₃ の脱 CO₂ 反応が、雰囲気中の CO₂ に抗して起こっている事を示していると考えられる。

4. Li₄SiO₄ の CO₂ 吸収反応の反応速度

Li₄SiO₄ の CO₂ 吸収反応の反応速度について述べる。²⁶⁻²⁷⁾ 約 20 μm の粒径をもつ Li₄SiO₄ 粉末試料を用いて CO₂ 吸収

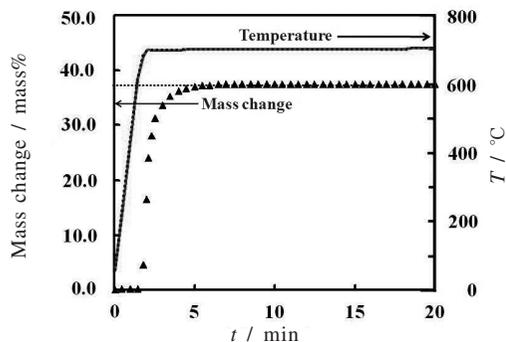


Fig.3 Time dependences of temperature and mass increase of the powdered Li_4SiO_4 sample with the particle size of $20\ \mu\text{m}$. The sample was heated with $400\ \text{°C min}^{-1}$ up to $700\ \text{°C}$ in CO_2 atmosphere.

反応の速度について調べた。実験方法を以下①～③に示す。

- ① 約 $20\ \text{mg}$ の Li_4SiO_4 粉末試料を項目2で述べた熱分析装置にセットする。
- ② $0.1\ \text{MPa}$ - $100\ \text{vol\%}$ の CO_2 を $150\ \text{mL min}^{-1}$ の流量で流しながら、 $400\ \text{°C min}^{-1}$ の昇温速度で一気に目的反応温度まで昇温させる。
- ③ その温度で試料の質量変化 (増加) 率を時間に対して測定する。

上記条件で測定した試料の質量変化 (増加) 率の時間依存性を **Fig.3** に示す。目的反応温度は $700\ \text{°C}$ とした。 **Fig.3** より、試料の温度が目的温度 ($700\ \text{°C}$) に到達するまでに、約 1.8 分 (108 秒) を要している事がわかる。同時に、試料の質量増加率 (CO_2 吸収・反応率に対応) は、時間に対して増加していき、約 5 分後に一定値 (最大 CO_2 吸収率: $36.7\ \text{mass\%}$) になる事がわかる。固体が関与する反応の反応速度解析には種々の解析式があるが、³⁰⁻³³⁾ 今回簡便に反応速度を解析するために、これらデータを1次反応式 (式 (2)) および2次反応式 (反応式 (3)) に適用してみた。得られた結果を **Fig.4** に示す。²⁶⁻²⁷⁾

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = k P_{\text{CO}_2} t \quad (2)$$

$$\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = k P_{\text{CO}_2} t \quad (3)$$

ここで、 a 及び x は、測定に使用した Li_4SiO_4 試料の初期物質量及び反応量である。また、 k 、 P_{CO_2} は反応速度定数と雰囲気中の CO_2 の圧力を示している。 **Fig.4** より、2次反応のプロットでは曲線になっているのに対し、1次反応のプロットの場合には、反応開始直後から 140 秒までは直線とな

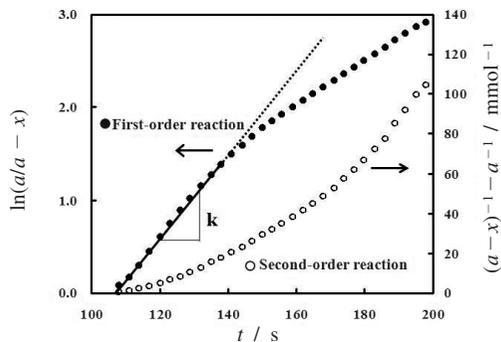


Fig.4 Reaction rate analysis for CO_2 absorption at $700\ \text{°C}$ of the powdered Li_4SiO_4 sample with the particle size of $20\ \mu\text{m}$ in $100\ \text{vol\%}$ CO_2 atmosphere. The symbols \bullet and \circ correspond to the first-order reaction and second-order reaction, respectively. The apparent rate constant k is estimated by the slope in this figure.

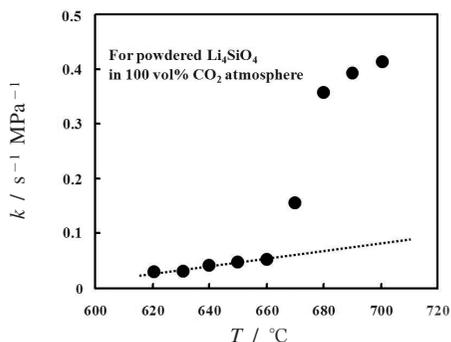


Fig.5 Temperature dependence of apparent reaction rate constant k of the powdered Li_4SiO_4 sample with the particle size of $20\ \mu\text{m}$ in $100\ \text{vol\%}$ CO_2 atmosphere.

り、 140 秒以降ではより小さな傾きをもつ直線となることがわかる。この傾きの変化については、「 CO_2 吸収反応の進行に伴う Li_4SiO_4 粒子表面の変化」がその原因であるという1つの提案が出されている。詳細については、文献 $26, 27$ に述べられている。

ここでは、反応開始から 140 秒までの時間領域で起っている反応について、その反応が擬1次反応であると仮定して、見かけの反応速度定数 k を概算する。さらに、この仮定をもとに、同一試料 (約 $20\ \mu\text{m}$ の粒径をもつ Li_4SiO_4 粉末試料) を用いて、他の反応温度 ($620, 630, 640, 650, 660, 670, 680, 690\ \text{°C}$) で測定を行った場合についても、見かけの反応速度定数 k を概算した。²⁶⁻²⁷⁾ 得られた結果を **Fig.5** に示す。同図から、 $620\ \text{°C}$ ~ $660\ \text{°C}$ の温度領域では、 k

は温度に対してほぼ直線的に増加する傾向が見られるが、その一方で670℃以上の温度領域では、急激に大きくなる傾向が見られる。この結果は、670℃の温度を境に、 Li_4SiO_4 の CO_2 吸収反応の反応機構に何らかの変化が起きている事を示していると考えられる。反応機構の変化を考察するため、Fig.5中のデータをアレニウスの式(2)に従ってプロットした結果をFig.6に示す。

$$\ln k = \ln A - (E_a/RT) \quad (4)$$

Fig.6を見ると、 $\ln k$ と温度の逆数の関係では620~660℃及び670℃以上の2つの直線領域が観測され、両方で反応機構が変化していると考えられる。この結果は、 Li_4SiO_4 の CO_2 吸収反応の反応機構が670℃を境に変化する事を示唆していると考えられる。

Fig.6で見られる反応速度定数 k の急激な上昇を Li_4SiO_4 粒子の表面状態と関連づけるために、(a) CO_2 吸収反応前の試料表面、(b) CO_2 吸収反応が620℃で20%進行後の試料表面、(c) CO_2 吸収反応が700℃で60%進行後の試料表面、(d) CO_2 吸収反応が700℃で完了した後の試料表面を、電子

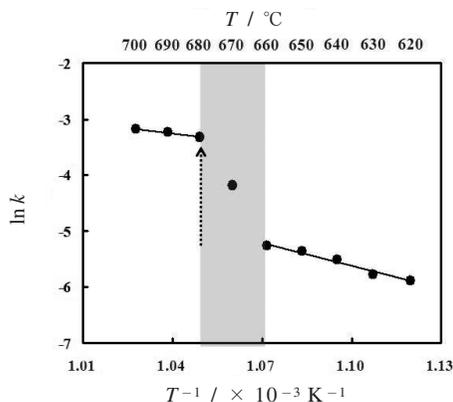


Fig.6 Arrhenius plot for the apparent rate constant k and temperature T of the powdered Li_4SiO_4 sample with the particle size of $20\ \mu\text{m}$ in 100 vol% CO_2 atmosphere.

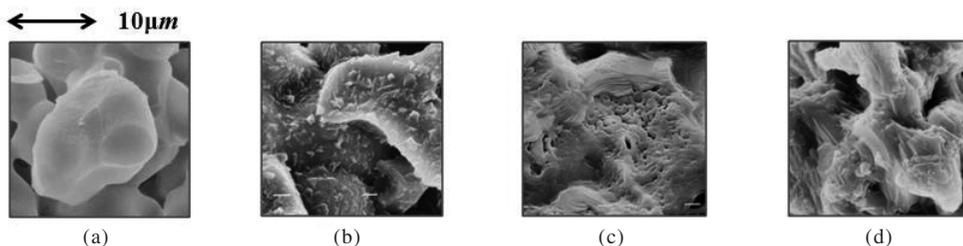


Fig.7 SEM photographs of Li_4SiO_4 particles in CO_2 absorption reaction at various temperatures. (a) before the reaction, (b) after the reaction proceeded until 20% at $620\ \text{C}$, (c) after the reaction proceeded until 60% at $700\ \text{C}$, (d) after the reaction completed at $700\ \text{C}$.

顕微鏡(SEM)を用いて観察した。結果をFig.7の(a)~(d)に示す。同図(a)より、 CO_2 吸収前の Li_4SiO_4 試料表面は非常になめらかであるとわかるが、同図(b)より、 CO_2 吸収反応が進行すると、 Li_4SiO_4 粒子の表面形状に変化が見られ、その粒子表面上に別の相が形成される事が推定される。X線回折実験結果と反応式(1)を考慮すると、形成された相は Li_2CO_3 と Li_2SiO_3 相であると思われる。Fig.4において、反応開始から140秒後に、速度定数 k に対応する傾きに変化が見られるという結果が得られているが、このFig.7中の結果より、その傾きが変化するのは、 Li_4SiO_4 粒子表面上に形成された Li_2CO_3 と Li_2SiO_3 相が、次に起こるはずの Li_4SiO_4 と CO_2 間の反応の進行を阻害するためであると考えられる。

またその一方で、Fig.7の(b)と(c)の写真を見比べると、(c)では試料粒子表面に穴が観察されている事がわかる。ここで、(b)が620℃で CO_2 を吸収させた後の試料表面(反応率は20%)であるのに対し、(c)が700℃で CO_2 を吸収させた後の試料表面(反応率は60%)である事を考え合わせると、Fig.5およびFig.6の結果に見られる670℃を境に k の値が急激に上昇する結果とこの試料表面上の穴の出現が関連を持つ可能性が示唆される。すなわち、670℃以上の温度領域では、試料粒子表面に穴が出現するため、この穴を介して CO_2 が未反応の Li_4SiO_4 と反応し、その結果として反応速度定数 k が急激に大きくなるように見えるのではないかと推定される。さらに、最近の結果によると、 Li_4SiO_4 の CO_2 吸収反応は、 Li_4SiO_4 試料の粒径が小さな場合には「表面反応」が律速であるが、粒径が大きな試料の場合には、「 Li_4SiO_4 粒子内部への CO_2 の拡散」が律速になるのではないかとこのモデルが出されている。²⁷⁾

5. その他のLi複合酸化物の CO_2 吸収率の温度依存性と反応速度

項目4までは、これまで先行して研究が行われてきた Li_4SiO_4 の CO_2 吸収反応について述べた。²¹⁻²⁷⁾ 項目5では、 Li_4SiO_4 以後に見出されたLi系複合酸化物の CO_2 吸収率の温度依存性や反応速度定数 k について述べ、 Li_4SiO_4 の場合と比較・検

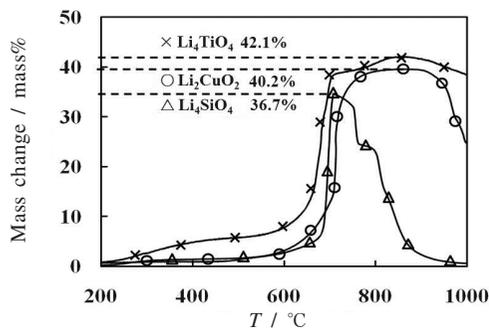
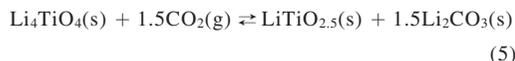


Fig. 8 Mass change of Li_4SiO_4 , Li_4TiO_4 , and Li_2CuO_2 heated up to 1000 °C with 5 °C min⁻¹ in CO_2 atmosphere.

討する。**Fig. 8**は、約20 μmの粒径をもつ Li_4SiO_4 、 Li_4TiO_4 および Li_2CuO_2 の粉末試料を、100 vol%の CO_2 雰囲気中で、5 °C min⁻¹の昇温速度で1000 °Cまで加熱した時の試料の質量変化率を示したものである。同図から、3種類の試料の質量変化率は、温度が上昇するに従い620 °Cあたりから増加してゆき、最大値をとった後、減少するという傾向があるとわかる。質量増加率の最大値は、 Li_4SiO_4 、 Li_4TiO_4 および Li_2CuO_2 でそれぞれ、36.7%、42.1%、40.2%であり、その時の温度は710、860、880 °Cと見られる。次に、測定中に温度が710、860、880 °Cになったところで測定を終了させ、装置から試料を取り出し、X線回折により試料中の構成相を調べた。その結果、 Li_4SiO_4 は Li_2SiO_3 と Li_2CO_3 に、 Li_4TiO_4 は $\text{LiTiO}_{2.5}$ と Li_2CO_3 に、 Li_2CuO_2 はCuOと Li_2CO_3 に変化した事が明らかとなった。²⁶⁻²⁹⁾ この結果から、試料の質量増加は、試料が CO_2 と反応し Li_2CO_3 が生成するためであると考えられる。また、これらX線回折の結果と質量増加率の結果を考え合わせると、²⁶⁻²⁸⁾ それぞれの試料は、前述の反応(1)と次の2つの反応(2)と(3)に従いながら CO_2 と反応すると推定される。3つの反応を比べると、試料1モルに対して、 Li_4TiO_4 のみが1.5倍の CO_2 と反応する可能性があることとわかる。このため、 Li_4TiO_4 の場合、試料1グラム当たりの CO_2 吸収率が最も大きな値になると推定される。



ここで、3種類の試料の特徴について整理してみる。 CO_2 を吸収するという面だけを考えると、 Li_4TiO_4 が最も低温から CO_2 を吸収可能でかつ、42.1%の最大 CO_2 吸収率を持つとわかる。その一方で、100 vol%の CO_2 雰囲気中で CO_2 を吸収し、かつ CO_2 を放出することも可能という「繰り返し」の利便性が大きいのは Li_4SiO_4 であるとわかる。また、

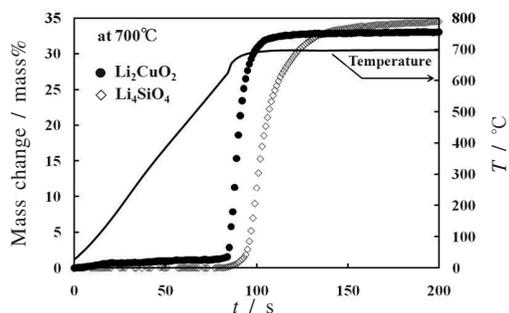


Fig. 9 Time dependence of temperature and mass increase of the powdered Li_4SiO_4 and Li_2CuO_2 sample. The samples were heated with 400 °C min⁻¹ up to 700 °C in CO_2 atmosphere.

Li_2CuO_2 は、最大 CO_2 吸収率も40.2%と高く、同時に雰囲気中の CO_2 濃度が低い場合には、680 °C付近の温度で CO_2 を完全に放出する事も確認されているため、上記2つの試料の良い点を合わせ持っている物質だと考えられている。²⁹⁾

項目4で述べた方法を用いて、0.1 MPa-100 vol%の CO_2 雰囲気中400 °C min⁻¹の昇温速度で700 °Cまで昇温させた時の Li_4TiO_4 と Li_2CuO_2 の見かけの速度定数 k の測定を試みた。その際、 Li_4SiO_4 の見かけの速度定数 k と比較するために、同等の粒径をもつ Li_4TiO_4 と Li_2CuO_2 粉末試料を用いて、擬1次反応式を適用した。

特筆すべき事項は、 Li_4TiO_4 粉末試料の場合に上記条件で測定を行うと、 Li_4TiO_4 試料の温度が700 °Cに到達する前に反応が約80%進行してしまうという結果が得られた点である。この結果は、粉末状の Li_4TiO_4 試料の CO_2 吸収速度が非常に速い事を示唆しているが、同時にこの粉末状の Li_4TiO_4 試料の CO_2 吸収率を、一定温度下で時間に対して測定する事は難しい事も示している。このため、粉末ではなくバルク状の Li_4TiO_4 試料を用いて、同様の方法で見かけの速度定数 k の測定を試みた。その結果、700 °Cにおけるバルク状の Li_4TiO_4 試料の見かけの速度定数 k は、約20 μmの粒径をもつ粉末状の Li_4SiO_4 試料の700 °Cにおける k の値とほぼ同等である事がわかった。

次に、 Li_4SiO_4 とほぼ同等の粒径をもつ粉末状の Li_2CuO_2 試料に対して見かけの速度定数 k の測定を試みた。700 °Cにおける粉末状の Li_2CuO_2 試料の質量変化率(増加率)の温度依存性を、 Li_4SiO_4 試料の結果と比較して**Fig. 9**に示す。同図より、 Li_2CuO_2 試料の質量増加率は、 Li_4SiO_4 試料の場合より短時間で増加する事、またその傾きも大きい事がわかる。また、 Li_4TiO_4 の場合に似て、 Li_2CuO_2 試料の場合も、試料の質量増加率は、測定温度が700 °Cに到達する前に上昇してしまう事がわかるが、 Li_4TiO_4 の場合ほど急激ではなかった。この結果から、 Li_2CuO_2 試料の見かけの反応速度

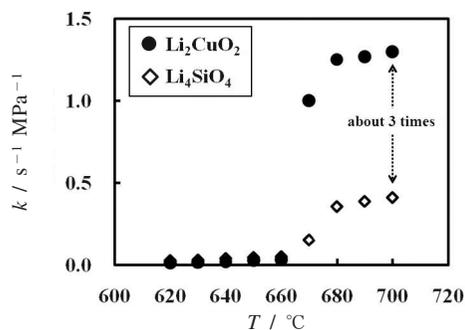


Fig.10 Temperature dependence of apparent rate constant k of the powdered Li_4SiO_4 and Li_2CuO_2 samples.

定数 k は、 Li_4SiO_4 の場合よりも大きい可能性が示唆される。他の温度でも同様な測定を行い、得られたデータを擬1次反応式で解析した。得られた速度定数 k の温度依存性を Fig.10 に示す。同図より、両試料ともに、見かけの速度定数 k は、670 °C 以上の温度領域で急激に上昇するという同様な傾向をもつとわかる。また、620 °C ~ 660 °C の温度領域では、2つの試料で、 k の値に大きな違いは見られない。しかしながら、670 °C 以上の温度領域では、 Li_2CuO_2 試料の k は Li_4SiO_4 試料の k の約3倍である事がわかる。現在、この違いが生ずる原因について検討中である。

6. まとめ

本解説では、赤外線イメージ炉が付随した熱分析装置 (TG-DTA) により測定したLi系複合酸化物 (Li_4SiO_4 , Li_4TiO_4 , Li_2CuO_2) の CO_2 吸収特性について紹介した。最初に、粉末状の Li_4SiO_4 試料について、赤外線イメージ炉を用いた急速加熱法により、100 vol% の CO_2 中で試料の質量変化率の時間依存性を測定し、擬1次反応式を用いた Li_4SiO_4 の CO_2 吸収反応に関する見かけの反応速度定数 k の算出について述べた。この方法を用いて、比較的新しいLi系複合酸化物である Li_4TiO_4 , Li_2CuO_2 の CO_2 吸収反応の見かけの速度定数 k の測定を試み、3種類の酸化物間の CO_2 吸収速度について比較・検討した結果、680 °C 以上の温度領域で、 Li_2CuO_2 の k は、 Li_4SiO_4 の k の約3倍である事が示された。

ここで紹介した見かけの速度定数 k の概算と3種類の酸化物間での k の比較は、これら酸化物を実際に CO_2 吸収材として応用する際に有用であると考えられる。このように熱分析法は、新材料開発や応用を進める上で、重要な測定法の1つであると考えられる。

謝 辞

本研究を行うに当たり、有益な助言をいただいた (株)

東芝研究開発センターの加藤雅礼博士には、この場をかりて、深く感謝いたします。また、後藤公佳氏、北原由美恵氏には、 CO_2 吸収測定とSEM観察で協力いただいた。これらの人たちにもお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 環境省地球温暖化影響・適応研究委員会, 委員会報告書 "気候変動への賢い適応" (2008).
- 2) M. Kurushima, *Shigen-to-Sozai* **120**, 667 (2004).
- 3) K. Yamada, *Netsu Sokutei* **32**, 195 (2005).
- 4) N. Matsumiya, *Energy · Shigen* **24**, 255 (2003).
- 5) DOE 炭素隔離ロードマップに於ける二酸化炭素分離回収技術に関する調査研究, 地球環境産業技術研究機構 (2003).
- 6) T. Kawai, "Tansangasukyushugijutsu. NTS Inc" 333 (1991).
- 7) K. Ogawa, *J. Japan Powder Association* **241**, 8 (1997).
- 8) U. Desideri and A. Paolucci, *Energy Conversion & Management* **40**, 1899 (1993).
- 9) P. Riemer, *Energy Conversion & Management* **37**, 665 (1996)
- 10) J. Wang and E. Anthony, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 672 (2005).
- 11) T. Filburn, J. J. Helble, and R. A. Weiss, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 1542 (2005).
- 12) K. Nakagawa and T. Ohashi, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1344 (1998).
- 13) K. Nakagawa and T. Ohashi, *J. Electrochemistry* **67**, 618 (1999).
- 14) K. Nakagawa, *Fine Ceramics Report* **17**, 256 (1999).
- 15) J. Ida and Y. S. Lin, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 1999 (2003).
- 16) R. Xiong, J. Ida, and Y.S.Lin, *Chem. Eng. Sci.* **58**, 4377 (2003).
- 17) K. Essaki, K. Nakagawa, and M. Kato, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **109**, 829 (2001).
- 18) K. Essaki, K. Nakagawa, M. Kato, and H. Uemoto, *J. Chem. Eng. Jpn.* **37**, 772 (2004).
- 19) M. Kato, K. Essaki, K. Nakagawa, Y. Suyama, and K. Terasaka, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **113**, 684 (2005).
- 20) K. Nakagawa and T. Ohashi, "The Sixth Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Abstract" Brighton, UK, **1**, 193 (1999).
- 21) M. Kato and K. Nakagawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **109**, 911 (2001).
- 22) M. Kato, Y. Maezawa, S. Takeda, Y. Hagiwara, and R. Koga, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **113**, 252, (2005).
- 23) K. Essaki, M. Kato, and K. Nakagawa, *J. Ceram.*

- Soc. Jpn.* **114**, 739 (2006).
- 24) C. Gauer and W. Heschel, *J. Mater. Sci.* **41**, 2405 (2006).
- 25) K. Essaki, M. Kato, and H. Uemoto, *J. Mater. Sci.* **40**, 5017 (2005).
- 26) T. Okumura, K. Enomoto, N. Togashi, and K. Oh-ishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **115**, 324 (2007).
- 27) T. Okumura, Y. Matsukura, K. Gotou, and K. Oh-ishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **116**, 1283 (2007).
- 28) N. Togashi, T. Okumura, and K. Oh-ishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **115**, 324 (2007).
- 29) Y. Matsukura, T. Okumura, and K. Oh-ishi, 日本セラミックス協会2009年春年会予稿集, 214 (2009).
- 30) J. H. Sharp, et al, *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, 379 (1962).
- 31) S. F. Hullbert, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **69**, 391 (1968).
- 32) W. D. Kingery, "Introduction to Ceramics", 2nd Ed., Am. Ceram. Soc., 321 (1975).
- 33) I. Yanase, Y. Yamakawa, and H. Kobayashi, *J. Ceram. Soc. Japan* **116**, 176 (2008).

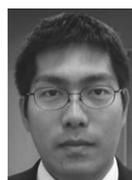
要 旨

近年の環境問題の1つであるCO₂問題に対する改善策の1つとして、CO₂を含む排出混合ガスからCO₂のみを分離・回収する技術が望まれている。この分離・回収技術に使用される材料は、コンパクトであり、二酸化炭素をすばやく吸収可能で、さらに繰り返し利用できるものでなくてはならない。これら要請を考慮した高性能な固体二酸化炭素吸収材として、Li系複合酸化物(代表的な例として、Li₄SiO₄)が注目されている。これまで、我々は赤外線イメージ炉が付随した熱分析(TG-DTA)装置により、Li₄SiO₄のCO₂吸収挙動の温度依存性について研究を行い、またその反応速度定数 k の測定方法について検討してきた。さらに、我々は、新しいCO₂吸収材として期待されるLi₄TiO₄とLi₂CuO₂の単一相の合成に成功し、Li₄TiO₄およびLi₂CuO₂のCO₂吸収挙動についても、同様な方法で調べた。その結果、以下のことがわかった。これら酸化物を100 vol%のCO₂中で5 °C min⁻¹の昇温速度で加熱した場合のCO₂吸収率(試料1グラム当たりの質量増加率)を測定すると、Li₄SiO₄、Li₄TiO₄及びLi₂CuO₂試料の最大CO₂吸収率は、各々36.7 mass%、42.1 mass%及び、40.2 mass%であり、Li₄TiO₄試料の最大CO₂吸収率は、他の2つの試料の吸収率よりも大きな値を示す事がわかった。さらに、各試料のCO₂吸収反応の見かけの速度定数 k を測定するために、100 vol%のCO₂中で試料の質量増加率を、一定の測定温度下で時間に対して測定した。得られた結果より、680 °C~700 °Cの温度

領域で、Li₂CuO₂試料のCO₂吸収反応の見かけの速度定数 k は、Li₄SiO₄試料の約3倍である事が示唆された。



大石克嘉 Katsuyoshi Oh-ishi
中央大学理工学部, Faculty of Science and engineering, Chuo Univ., TEL. 03-3718-1903, FAX. 03-3817-1895, e-mail:oh-ishi@kc.chuo-u.ac.jp
研究テーマ: 固体材料化学
趣味: テニス



富樫伸明 Nobuaki Togashi
中央大学高等学校, Chuo University High School, TEL. 03-3814-5277, FAX. 03-3814-5278, e-mail: togashi@cu-hs.chuo-u.ac.jp
研究テーマ: 新規CO₂吸収セラミックスLi₄TiO₄の合成とそのCO₂吸収挙動に関する研究(中央大大学院在学中)
趣味: 柔道, 現在は女子バスケットボール部顧問



奥村 健 Takeshi Okumura
中央大学理工学部, Faculty of Science and engineering, Chuo Univ., TEL. 03-3718-1903, FAX. 03-3817-1895, e-mail: Takeshi.Okumura@tn-sanso.co.jp
研究テーマ: 固体材料化学
趣味: テニス



松倉祐介 Yusuke Matsukura
中央大学理工学部, Faculty of Science and engineering, Chuo Univ., TEL. 03-3718-1903, FAX. 03-3817-1895, e-mail:oh-ishi@oh-ishilab.chem.chuo-u.ac.jp
研究テーマ: 固体材料化学
趣味: 詩吟



小林亮太 Ryota Kobayashi
中央大学理工学部, Faculty of Science and engineering, Chuo Univ., TEL. 03-3718-1903, FAX. 03-3817-1895, e-mail: r-koba@kc.chuo-u.ac.jp
研究テーマ: 固体材料化学
趣味: 旅行