

# 熱測定を用いた CO2 吸収材料の開発および評価

藤代 史

東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻

(受取日:2012年11月9日,受理日:2012年12月6日)

# Evaluation and Development of CO<sub>2</sub> Absorbents by Thermal Analysis

Fumito Fujishiro Department of Quantum Science and Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University

(Received Nov. 9, 2012; Accepted Dec. 6, 2012)

Single phase specimen of polycrystalline  $Ba_2Fe_2O_5$ , which has been a candidate for  $CO_2$  absorbents, was prepared by solid state reaction method under  $N_2$  flow.  $Ba_2Fe_2O_5$  showed weight increase above 450 °C under  $CO_2$ flow, which was originated from  $CO_2$  absorption. The weight decrease due to  $CO_2$  desorption was observed above 1100 °C under  $CO_2$  flow. Thermogravimetry (TG) and X-ray diffraction measurements have revealed that  $Ba_2Fe_2O_5$ can reversibly react with  $CO_2$ , which is represented as  $Ba_2Fe_2O_5 + CO_2 \rightleftharpoons BaCO_3 + BaFe_2O_4$ . Thermodynamic calculation of this reaction was carried out, showing agreement with the results obtained by TG measurements. The reaction kinetics of  $CO_2$  absorption by  $Ba_2Fe_2O_5$  was investigated by TG under various  $P(CO_2)$ 's. The calculated Ellingham diagram of the reaction was found to show agreement with the variation in the equilibrium temperature of the reaction with  $P(CO_2)$ . The results of the morphology observation, specific surface area analysis and TG measurement suggested that  $CO_2$  absorption mechanism was described by a superficial reaction, a diffusion-controlled process, and a sintering reaction as the reaction proceeds. The kinetics of  $CO_2$  absorption for the diffusion-controlled process has been analyzed with the Jander function.

Keywords: CO2 absorbent, Ba2Fe2O5, thermogravimetry, Ellingham diagram, reaction kinetics



藤代 史 Fumito Fujishiro E-mail: fumito.fujishiro@qse.tohoku.ac.jp

# 1. はじめに

温室効果ガスの排出量削減は地球環境保全における緊急 課題であり、国内外多くの研究者が様々な角度から解決に 取り組んでいる。温室効果ガスの一つである CO<sub>2</sub>は化石燃 料を燃焼することで生成されるため、工場や発電所、自動 車などの排出ガス中に多く存在する。従って、その生成量 の急速な削減は困難であると予想されるため、排ガス中の CO<sub>2</sub>を効率良く分離・回収する技術が望まれている。

混合ガスから CO<sub>2</sub>のみを分離・回収する技術は大きく分 けて、① 物理吸着を利用したもの、② 化学反応を利用し たもの、③ 多孔質高分子膜による膜分離技術を利用したも の、に分類される。これらの中でも化学反応を利用する方 法は、CO<sub>2</sub>に対する選択性が高いことやその反応が可逆反 応であれば分離物質が再利用可能であるなどの利点がある ため、これまでに様々な物質がその候補として検討されて いる。

 $Li_2ZrO_3$ ,<sup>1)</sup>  $Li_4SiO_4$ <sup>2-4)</sup> や  $Li_2CuO_2$ <sup>5.6)</sup> などのリチウム系複 合酸化物, Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub><sup>7)</sup> や CaO<sup>8)</sup> など様々な物質が高温下・ CO<sub>2</sub>気流中で CO<sub>2</sub>と可逆的な反応を示すため, CO<sub>2</sub>吸収材 料として検討されている。いずれの場合でも、これらの反 応では気相中の CO<sub>2</sub> と反応して炭酸塩を生成することが 「CO<sub>2</sub> の吸収」に、より高温での加熱による元の化合物の 再生成が「CO<sub>2</sub>の放出」に対応している。例えば、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> の場合、

$$\operatorname{Li}_{2}\operatorname{Zr}O_{3} + \operatorname{C}O_{2} \rightleftharpoons \operatorname{Li}_{2}\operatorname{C}O_{3} + \operatorname{Zr}O_{2} \tag{1}$$

の反応において、 左から右への反応が CO2 吸収、 右から左 への反応が CO2 放出に対応する。Li を含む複合酸化物は式 量が比較的小さいため単位重量当たりのCO2吸収量が大き いという利点があるが、Li 二次電池の主材料としての需要 の高さや産出国の偏在性による供給の不安定さ等の問題が ある。2006年に Miyoshi ら<sup>9</sup> により, バリウムフェライト (含む Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaFeO<sub>3-6</sub>, etc) 廃材が CO<sub>2</sub> と可逆的に反 応するため、CO2 吸収材料の候補物質になり得ることが示 された。Ba, Feともに比較的豊富に存在する元素であるた め本系は材料として魅力的である。しかしながら, Miyoshi らの報告では用いた試料が Ba, Fe を含む複合酸化物の混 合相であるため、定量的な熱重量(Thermogravimetry: TG) 測定は行われておらず、反応生成物の同定や反応速度の見 積もり等も実施されていない。CO2 吸収材料として Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の物性を正確に評価するには、単相 Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用 いた反応の定量測定及び反応生成物の同定、反応モデルの 提案や反応速度の見積もりが必要不可欠である。本解説で は筆者がこれまでに報告してきた Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の CO<sub>2</sub> 吸収・放 出反応に対する平衡論的<sup>10)</sup>・反応速度論的評価<sup>11)</sup>につい て紹介する。

#### 2. 実験方法

Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は固相反応法により合成した。原料試薬として BaCO<sub>3</sub>(99.9%,フルウチ化学),Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%,フルウ チ化学)を用い,BaCO<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2:1のモル比になるよう 秤量し,メノウ乳鉢を用いアルコール中で湿式混合した。 乾燥させた混合粉を加圧成形(~0.3 GPa)して,ペレット を作製した。ペレットはアルミナ製の焼結用ボートに入れ, 管状炉で1200°C,12時間加熱した。この際にN<sub>2</sub>気流によ り炉内の酸素分圧を $10^{-4}$  atm 程度にして焼成した。

作製した試料及び CO<sub>2</sub>の吸収・放出反応後の試料は X 線 回折(X-ray diffraction: XRD)装置(RINT2500, リガク) を用いて同定した。また、試料の形態観察には走査型電子 顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM) (JCM-5700,日 本電子)を用いた。種々温度での焼結効果を調べるため、 加熱前後の試料粉の比表面積は自動比表面積/細孔分布測 定装置 (BELSORP-mini II,日本ベル)により、N<sub>2</sub>ガス吸 着法を用いた BET 解析により得られた。Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の CO<sub>2</sub> 吸収・放出能の評価は、TG 測定装置 (TG8120,リガク) を用いて種々の CO<sub>2</sub>分圧  $P(CO_2)$ ・温度下での重量変化を測 定して行った。用いた試料重量は約 100 mg で Pt 製のパン に入れ、参照試料として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた。この際、CO<sub>2</sub> と N<sub>2</sub>の混合ガスフロー (200 mL/min)を装置下流に取り付け た CO<sub>2</sub>モニタ (MA1001-1P, チノー)でモニタリングしな がら装置内の  $P(CO_2)$ を制御した。

## 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 単相 Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の CO<sub>2</sub> 吸収・放出反応の定量測定

 $BaFeO_{3-\delta}$ は酸素量 $\delta i 0 \le \delta \le 0.5$ の間で様々な結晶相とし て存在することが知られている<sup>12-15)</sup>。その中でも組成中の 酸素量が最も少ない  $Ba_2Fe_2O_5$ ( $\delta = 0.5$ )は、酸素不定比性 による混相のコンタミが少ないと考えられるため、  $Ba_2Fe_2O_5$ は本系の $CO_2$ 吸収能の定量測定による物性評価に 適していると考えられる。

**Fig.1**に BaCO<sub>3</sub>と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をモル比 2:1 で混合した混合粉 を空気中と N<sub>2</sub>気流中で 1200 °C, 12 時間加熱した試料の XRD パターンを示す。N<sub>2</sub>気流中で焼結した試料の回折パ ターンは、Zou ら<sup>10</sup>によって Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の結晶構造として同 定された単斜晶系空間群 P2<sub>1</sub>/c (No.14) で, a = 6.977 Å, b =11.745 Å, c = 23.437 Å,  $\beta = 98.71°$ と仮定すると全ての回折 線に指数付けが可能であったため、単相試料が得られたこ とが分かった。他方、空気中で焼結した試料の回折パター ンでは、単斜晶 Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>による回折線に加え、▼で示した ように六方晶 BaFeO<sub>3-8</sub><sup>17)</sup> による回折線が観測されたため、 混相試料であることが分かる。本研究では単相 Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の みを試料として用い、CO<sub>2</sub>吸収能を評価した。



**Fig.1** XRD patterns of Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> specimens sintered under static air and N<sub>2</sub> flow. All peaks shown on the bottom pattern could be indexed as monoclinic phase with space group  $P2_1/c$  (No. 14). Peaks denoted by full triangles are due to BaFeO<sub>3- $\delta$ </sub> with space group  $P6_3/mmc$  (No. 194).

Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が CO<sub>2</sub>と反応し CO<sub>2</sub>吸収材料として利用可能か 定性的に調べるため, CO<sub>2</sub> 気流中 (*P*(CO<sub>2</sub>)=1 atm)で TG 測定を行った。試料粉重量約 100 mg を TG 装置内にセット し, 昇温速度 10 °C/min で室温から 1200 °C の温度範囲で行 った結果を Fig.2 に示す。



Fig.2 Weight variation of  $Ba_2Fe_2O_5$  under  $CO_2$  flow with heating rate of 10 °C/min.

昇温とともに 450 ℃ 付近より重量増加が観測された。700 ~ 800 ℃ で重量の増加傾向に変化が現れたものの昇温とともに重量は増え続け、1100 ℃ 付近で急激な重量減が観測された。 $Ba_2Fe_2O_5$  が重量増加を伴って  $CO_2$  と反応し炭酸塩  $BaCO_3$ を生成するならば、以下の 2 つの化学反応が考えられる。

 $Ba_2Fe_2O_5 + 2CO_2 \rightleftharpoons 2BaCO_3 + Fe_2O_3$ (2)

 $Ba_2Fe_2O_5 + CO_2 \rightleftharpoons BaCO_3 + BaFe_2O_4$ (3)

ここで,(2)式の右から左への反応は固相反応法による Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の生成反応式である。いずれの反応でも右から左 へ反応が進めば重量減が予想される。そこでこの反応を確 認するため,重量変化の定量測定及び XRD による化合物 の同定を試みた。



**Fig.3** Weight variation of  $Ba_2Fe_2O_5$  under CO<sub>2</sub> flow, which was measured at 1000 °C. X-ray diffraction pattern of the specimen obtained after this measurement is shown in the inset. Diffraction peaks denoted by closed circles can be indexed as  $BaCO_3$  and those represented by open squares can be indexed as  $BaFe_2O_4$ .

TG 装置に Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末を入れ, 100 °C/min で 1000 °C まで N<sub>2</sub>気流中(200 mL/min)で昇温した。その後,温度一 定のまま装置内の雰囲気ガスを N<sub>2</sub> から CO<sub>2</sub> 気流(200 mL/min) に交換し, その後の重量の経時変化を記録した。 また, 1000 ℃ で約 25 時間保持し, CO<sub>2</sub>気流中で室温まで 徐冷した後の試料粉末の XRD 実験を行った。Fig.3 に重量 変化及び挿入図に測定後の試料粉末の XRD パターンを示 す。横軸の時間は雰囲気ガスを交換した時刻を 0 h として いる。N<sub>2</sub>気流中 1000 ℃ までの昇温中に重量増加は観測さ れなかったが, 雰囲気ガスを CO<sub>2</sub>に交換した後に重量が増 加し,約 25 時間後には増加率が 9.4 %を示して飽和した。 (2),(3)式の反応による重量増加率をそれぞれ計算すると, (2)式の場合,

$$\frac{2M(CO_2)}{M(Ba_2Fe_2O_5)} \times 100 = 18.8\%$$
(4)

(3)式の場合,

$$\frac{M(CO_2)}{M(Ba_2Fe_2O_5)} \times 100 = 9.4\%$$
(5)

となる。ここで  $M(CO_2)$ ,  $M(Ba_2Fe_2O_5)$ は  $CO_2$  及び  $Ba_2Fe_2O_5$ の 1 mol 当たりの重量を表す。さらに、挿入図の XRD パタ ーンは●が斜方晶 BaCO<sub>3</sub> (*Pmcn*, No.62) で、□が斜方晶 BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*Cmc2*<sub>1</sub>, No. 36) でそれぞれ指数付けが可能であり、 その他の相による回折線が観測されなかった。従って、本 系では CO<sub>2</sub> 吸収の際は(3)式の左から右への反応が生じて いることが分かった。

次に、(3)式の反応が可逆であるかを調べるため、実験後の試料粉末を TG 装置にセットし、100 °C/min で 1000 °C まで CO<sub>2</sub> 気流中で昇温した後、雰囲気ガスを CO<sub>2</sub> から N<sub>2</sub> 気流に交換して重量の経時変化を測定した。Fig.4 にその結果を示す。横軸の時間は Fig.3 と同様に、雰囲気ガスを N<sub>2</sub> に交換した時刻を 0 h としている。



**Fig.4** Weight variation of the  $Ba_2Fe_2O_5$ , which reacted with  $CO_2$  as shown in Fig. 3, under  $N_2$  flow at 1000 °C. In the inset, X-ray diffraction patterns of as-prepared  $Ba_2Fe_2O_5$  and the specimen obtained after this measurement are shown.

N<sub>2</sub> 気流に切り替えると CO<sub>2</sub> の放出に伴うと考えられる重 量減少が生じ,約3時間後に飽和値8.6%を示した。(3)式 の反応が右から左へ進行した場合の重量減は,

$$\frac{M(Ba_2Fe_2O_5)}{[M(BaCO_3) + M(BaFe_2O_4)]} \times 100 = 8.6\%$$
(6)

となり,測定結果と一致する。ここで $M(BaCO_3), M(BaFe_2O_4)$ は BaCO<sub>3</sub> 及び BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の1 mol 当たりの重量を表す。この 測定後の試料粉末の XRD パターンを挿入図に示す。比較 のために焼成直後の Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のパターンも示すが、これら 2 つのパターンに差異は観測されず、CO<sub>2</sub>の吸収・放出反 応後に Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が再生成されていることが分かった。従っ て, TG 測定及び X 線構造解析により, Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と CO<sub>2</sub> と が(3)式で表される可逆的な反応を示すことが定性的かつ 定量的に解明された。

ある条件の下で生じる化学反応を考察する場合,平衡論 的な安定条件を知ることはその反応の妥当性を評価できる ばかりではなく,他の条件下での反応の進行方向の予測を 可能にする。そこで(3)式について以下のようにして熱力学 的安定性及び本反応の妥当性の評価を試みた。(3)式の反応 の Gibbs エネルギー変化 $\Delta G_r(T)$ は以下の式であらわされる。

$$\Delta G_{\rm r}(T) = \Delta G^{\circ}_{\rm r}(T) + RT \ln \frac{a_{\rm BaCO_3} a_{\rm BaFe_2O_4}}{a_{\rm Ba_2Fe_2O_5} P({\rm CO_2})}$$
(7)

ここで、 $\Delta G^{\circ}_{r}(T)$ はこの反応の標準 Gibbs エネルギー変化, Rは気体定数、そして、 $a_{BaCO_3}$ 、 $a_{BaFe_2O_4}$ 、 $a_{Ba_2Fe_2O_5}$ はそれ ぞれ BaCO<sub>3</sub>、BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の固相での活量を表す。 また、 $P(CO_2)$ は CO<sub>2</sub>分圧、Tは温度である。(3)式が平衡状 態にあるならば、 $\Delta G_{r}(T) = 0$ であり、固相の活量は 1 と見 なせることを用いれば(7)式は、

$$\ln P(CO_2) = 2.303 \log P(CO_2) = \frac{\Delta G^{\circ}_{r}(T)}{RT}$$
(8)

と書き直せる。 $\Delta G^{\circ}_{r}(T)$ は(3)の反応にあずかる各化合物の 標準生成 Gibbs エネルギー $\Delta G^{\circ}_{f}(T)$ がわかっていれば計算可 能であり、 $Ba_{2}Fe_{2}O_{5}$ と  $BaFe_{2}O_{4}$ については Rakshit らの文献 <sup>18)</sup>から、 $BaCO_{3}$ と  $CO_{2}$ については熱力学データベース MALT-2<sup>19)</sup>から $\Delta G^{\circ}_{f}(T)$ をそれぞれ引用した。



**Fig.5** Calculated Ellingham diagram of reaction (3)  $Ba_2Fe_2O_5 + CO_2 \rightleftharpoons BaCO_3 + BaFe_2O_4$ . For the calculation, standard formation Gibbs free energies reported by Rakshit *et al.*<sup>18)</sup> and listed in program MALT-2<sup>19)</sup> were employed.

(8) 式と引用した $\Delta G^{\circ}_{f}(T)$ を用いて計算された(3)式の Ellingham 図を **Fig.5** に示す。実線は平衡状態を満足すると きの *P*(CO<sub>2</sub>)と *T* を表す共存線で、この線より上は BaCO<sub>3</sub> と BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が、下は Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が平衡論的に安定な領域を表 している。大気中の CO<sub>2</sub>濃度は約 3.8×10<sup>-4</sup> atm (log*P*(CO<sub>2</sub>) = -3.4) なので、この図より Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は大気中室温では安 定相でないことがわかる。しかしながら、室温付近での CO<sub>2</sub> との反応速度が遅く反応速度論的に安定であるため、その 条件下でも Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は存在できると考えられる。Fig.2 に 示した CO<sub>2</sub>気流中での TG 測定は,  $P(CO_2)=1$ 即ち log $P(CO_2)$ = 0 に対応し、室温から加熱すると Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と CO<sub>2</sub> との反 応が進み本来安定な相である BaCO<sub>3</sub> と BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>になったと 考えられる。さらに温度が上昇し約 1000 °C 以上になると 共存線を越え Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が安定な領域になったため、 Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の再生成とともに CO<sub>2</sub>放出による重量減少が生じ たと考えられ、Fig.2 の結果と一致する。また、 $P(CO_2)$ が 1 atm より低下すると平衡温度が低温側へシフトすること が分かる。CO<sub>2</sub>吸収材料として利用する場合,実際の $P(CO_2)$ は数%程度であると予想されるため、そのような低 $P(CO_2)$ 下でも可逆的な吸収・放出反応を示すのか、反応が実用可 能な時間内に完了するのか等を検証する必要があり、上述 の定量測定による平衡論的な評価に加え反応速度論を考慮 した実験・検証も必要不可欠になる。

#### 3.2 様々な P(CO<sub>2</sub>)下での CO<sub>2</sub>吸収の反応速度論的評価

前項で述べたように,実用的な低 P(CO<sub>2</sub>)下での CO<sub>2</sub>吸収 反応の評価は応用上非常に重要である。この項では種々の P(CO<sub>2</sub>)下で行った TG 測定の結果を主に紹介し,本系の反 応モデルを提案する。



**Fig.6** Reaction ratios of  $CO_2$  absorption of  $Ba_2Fe_2O_5$  under various  $P(CO_2)$ 's calculated from TG curves.  $CO_2$  desorption temperatures are shown by solid arrows. In the inset, the calculated Ellingham diagram of Eq. (3) is shown. The equilibrium temperatures and  $P(CO_2)$ 's measured from TG curves are plotted using closed circles.

Fig.6 に様々な P(CO<sub>2</sub>)下での TG 測定の結果を示す。昇温 速度は 10 °C/min, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスを装置下流の CO<sub>2</sub>モニ タで監視しながら測定時の P(CO2)を調整した。縦軸には得 られた重量増加率を(3)式の反応の飽和値 9.4%で割った反 応率αが示してある。いずれの分圧下でも CO,の吸収によ る重量増加が観測された。 $P(CO_2) = 1$  atm のデータでは 700 ℃付近でいったん重量増加が飽和傾向になり,800 ℃ 以上で再びαの増加が観測された。これと同様な現象は Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>でも報告されており<sup>7)</sup>, それによるとこの結果は以 下のように解釈できる。反応の初期段階では CO<sub>2</sub> が Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子表面で反応して BaCO<sub>3</sub>層を形成する。その反 応が完了すると $\alpha$ は飽和傾向を示し、その後、Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粒 子内での Ba<sup>2+</sup>の拡散が活性化し律速段階となり、さらなる CO<sub>2</sub>吸収が生じる。このために P(CO<sub>2</sub>)=1 atm の結果のよう な曲線になる。低 P(CO2)下での実験では表面での BaCO3 層の生成速度が遅いため, αが飽和傾向を示す前に一部 Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子内にできた Ba<sup>2+</sup>の濃度勾配による Ba<sup>2+</sup>の拡散 が律速段階となり CO<sub>2</sub> 吸収に寄与するため, P(CO<sub>2</sub>)=1 atm の結果で見られたようなαの飽和傾向は観測されなかった

と考えられる。下矢印は重量減少がはじまる点を示してお り、この温度以上では $CO_2$ の放出と $Ba_2Fe_2O_5$ の再生成が生 じていると考えられるので、 $Ba_2Fe_2O_5$ が平衡論的に安定な 領域になったと考えられる。そこでこの温度とその測定雰 囲気中の $P(CO_2)$ をEllingham図にプロットしたものをFig.6 の挿入図として示す。計算値と実測値が概ね一致している ことから、Fig.5 に示したEllingham図により様々な $P(CO_2)$ 下での $CO_2$ 放出温度の見積もりが可能であることが判明し た。

次に、本反応のモデルを考察するため様々な反応段階に ある試料の作製を試みた。 $Ba_2Fe_2O_5$ 粉末を TG 装置に入れ  $CO_2$  気流中で所望の温度で数時間加熱し、その後、室温ま で徐冷した。この際に、加熱処理終了時までの重量変化を 測定し、終了後の値から $\alpha$ を算出した。加熱温度等を制御 して異なる $\alpha$ を持つ試料を作製し、形態観察を行った。



**Fig.7** SEM images of  $Ba_2Fe_2O_5$  with reaction ratios of (a) 0 (as-prepared  $Ba_2Fe_2O_5$ ), (b) 0.3, (c) 0.5 and (d) 0.9. These specimens were prepared in TG apparatus by heating at (b) 544 °C, (c) 637 °C and (d) 1034 °C, under CO<sub>2</sub> flow for several hours followed by cooling.

Fig.7 に様々なαになるよう加熱処理した試料の SEM 画 像を示す。加熱温度を 544 ℃, 637 ℃, 1034 ℃ と調整して, それぞれα=0.3, 0.5, 0.9の試料を得た。また、比較のため (a)には焼成直後の Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (as-prepared Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の SEM 画像を示した。As-prepared Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は粒径が数十µm 程度 であることが分かる。また,BET 解析により求めた比表面 積は 0.24 m<sup>2</sup>/g であった。反応が進むにつれて数μm 程度の 粒子が Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子上に観測されたが、これは CO<sub>2</sub> との反 応によって生成された BaCO<sub>3</sub>と BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>より成る二次粒子 であると考えられる。(d)に示すように、さらに反応が進む と二次粒子同士が焼結し粒成長しているのが分かる。この ことは反応後期では焼結効果も考慮する必要があることを 示唆している。そこで異なる温度で CO2 吸収・放出反応さ せ、その後の粒子の比表面積の比較から焼結の効果を調べ た。比表面積比較のために、750 ℃ と 1000 ℃ でそれぞれ 2回ずつ加熱処理を行い、処理温度の異なる2種類の試料 を作製した。加熱処理は 10 °C/min で目的の温度まで加熱 し、その温度で3時間保持した後に室温まで徐冷して行っ た。1回目の処理はCO2気流中(200 mL/min)で行い、徐 冷後の試料の XRD の結果, 750 ℃ で加熱した試料は Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とBaCO<sub>3</sub>, BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で, 1000 °C で加熱処理を行っ た試料はBaCO3とBaFe2O4で同定可能であることが判明し た。このときの各試料のαは 750 ℃ 処理が 0.5 程度, 1000 ℃ 処理が1程度と見積もられた。次にこれら試料を、CO2気 流から N<sub>2</sub>気流(200mL/min)に切り替えて同じ加熱条件で 処理した。処理後の試料は XRD により,いずれの試料も Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相のみであることが分かった。これによって,異 なる 2 種類の温度で CO<sub>2</sub>吸収・放出反応を示した試料が得 られたことになる。これら試料の BET 解析による比表面積 測定の結果,750 °C で加熱処理を行った試料の比表面積は 0.67 m<sup>2</sup>/g,1000 °C で処理を行った試料のそれは 0.22 m<sup>2</sup>/g であった。従って,750 °C で処理した試料の粒子サイズは as-prepared Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>よりも小さく,焼結があまり進んでい ないことが分かった。このことは Fig.7(b),(c)の SEM 画像 とも一致する。しかしながら,750 °C の加熱でも長時間処 理すると $\alpha$ =1 に近づくため焼結効果は無視できなくなると 考えられるが,数時間程度の加熱,かつ $\alpha$ = 0.5~0.6 程度ま では焼結効果を無視できると考えられる。そこでこれらの 結果と既往の報告<sup>5,7,20</sup>より,Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の CO<sub>2</sub>吸収反応モデ ルを以下のように仮定した。

反応の初期段階では気相中の $CO_2$ が $Ba_2Fe_2O_5$ 粒子表面で 反応し $BaCO_3$ 層を形成するとともに、一部が $BaFe_2O_4$ とと もに数µm オーダーの二次粒子として $Ba_2Fe_2O_5$ 粒子上に現 れる。反応が進み $Ba_2Fe_2O_5$ 粒子全体を $BaCO_3$ 層が覆うよう になると表面での $CO_2$ 反応は飽和する。この段階まではこ の表面での反応が律速段階である。さらに反応が進むある いは温度が上昇すると、 $Ba_2Fe_2O_5$ 粒子内部から外部への  $Ba^{2+}$ の拡散が活性化して、これが律速段階となる。反応の 中期から後期にかけては、 $Ba_2Fe_2O_5$ 粒子周りにできる生成 物の層の焼結が進み反応速度に何らかの影響を与えると考 えられる。このような複数の過程が複合して生じている反 応では、これまでに種々の解析方法<sup>21-23)</sup>が提案されている が全ての効果を考慮した解析は難しいため、今回は簡便に 解析できる Jander の式による解析を試みた。

種々 $P(CO_2)$ 下での反応速度の測定は TG 装置に百 mg 程 度の試料をセットし,所望の $P(CO_2)$ に調整した混合ガスを 流しながら目的の温度まで100 °C/min で昇温,その後の重 量経時変化を記録して行った。ただし, $P(CO_2) = 1$  atm で の測定は目的温度達成後に N<sub>2</sub>気流から CO<sub>2</sub>気流へと雰囲 気の交換を行った。また,いずれのデータも CO<sub>2</sub>吸収によ る重量増加が観測され始めた時間をt=0とした。



**Fig.8** Reaction ratios of  $CO_2$  absorption at various temperatures with time under  $P(CO_2)$ 's of (a) 1 atm, (b) 0.09 atm, (c) 0.05 atm and (d) 0.02 atm.

Fig.8に種々のP(CO<sub>2</sub>)下で行ったTG測定より得られた重 量増加をもとに算出したαの時間変化を示す。いずれの分 圧下でも温度の増加とともに反応速度が大きくなることが 分かる。また、いずれの曲線でも反応が進むにつれて、傾 きが小さくなることから反応の後期過程で重要と思われる 焼結効果は反応速度に対し負の働きをすると予想される。 反応中期で生じていると予想される Ba<sup>2+</sup>の拡散に着目し、 物質内での拡散律速モデルを簡便に解析できる Jander の式 を用いてこの結果の解析を試みる。Jander の式は、

$$F(\alpha) = \left\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right\}^2 = k't$$
(9)

と, 表される。ここで t は時間, k'は見かけの反応速度定 数である。F(α)と時間 t のグラフに直線近似が成り立てば, その傾きから k'が算出できる。(9)式を用いて Fig.8 のデー タを解析したものを Fig.9 に示す。図中の点線は各曲線に 対し最も長い時間フィッティングできた直線である。いず れの直線も反応開始 (0 min) からしばらく経った後に F(α) と一致し、さらに反応が進むと再び F(α)から外れるように なる。例として, Fig.9(c)の 637 ℃ の曲線について考察す る。反応開始後約50分までは直線近似できないが、その後 約200分まではよくフィッティングできている。さらに時 間が経過すると、直線は再び F(α)から外れる。測定温度や P(CO<sub>2</sub>)によりフィッティング可能な時間帯は異なるが、 F(α)に関しては約0.002から0.007の範囲内で一致する傾向 にある。そこで、フィッティング可能な時間帯とその前後 とで反応過程を3つに分け、それぞれを反応の初期、中期、 後期段階として、これら反応過程を前述の反応モデルと合 わせて以下のように考察する。反応の初期段階では、表面 での反応が律速段階であると考えられるためF(α)は直線と 一致せず、反応中期で良いフィッティングが得られたのは Ba<sup>2+</sup>による拡散が律速段階となったためと考えられる。反 応が進むと焼結効果が表れはじめるため、反応後期では拡 散モデルを反映した Jander の式から外れたと考えられる。



**Fig.9** Jander representation of reaction ratios obtained at various temperatures with time under  $P(CO_2)$ 's of (a) 1 atm, (b) 0.09 atm, (c) 0.05 atm and (d) 0.02 atm. Dotted lines denote well-fitted tangent lines.

Jander 式によりフィッティングできた反応領域では律速 段階が拡散であるので、これら点線の傾きは $Ba_2Fe_2O_5$ 粒子 中の $Ba^{2+}$ 拡散のk'を反映していると考えられる。この拡散 反応は固体中の $Ba^{2+}$ によるものであるが、その駆動力を生 むのは気相と固相との間での反応に起因するものである。 このような気相-固相での熱活性反応の解析には Eyring の 式が有効である。Eyring の式は以下のように表される。

$$\ln\frac{kr}{T} = -\frac{\Delta H_{act}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{act}}{R} + const.$$
 (10)

ここで、 $\Delta H_{act}$ は活性化エンタルピー、 $\Delta S_{act}$ は活性化エント ロピーを表す。また、k'は見かけの反応速度定数、Tは温 度、Rは気体定数を表す。 $\Delta S_{act}$ の温度依存性は $\Delta H_{act}$ のそれ に比べ小さいので、縦軸に $\ln \frac{k'}{T}$ を横軸に1/Tをプロットして 直線関係が得られれば、その傾きより $\Delta H_{act}$ が算出できる。 そこで **Fig.9**の点線の傾きから分圧・温度ごとに k'を算出 し、(10)式に従ってプロットしたものを **Fig.10** に示す。



**Fig.10** Eyring plot of apparent rate constant calculated from the slope of the tangent lines shown in Fig. 9. Broken lines represent the slope used to calculate activation enthalpy.

いずれの *P*(CO<sub>2</sub>)下でも直線近似できることが分かる。従っ て、この直線の傾きよりΔ*H*<sub>act</sub>の算出が可能であり、その結 果を **Table 1** に示す。

**Table 1** Activation enthalpies ( $\Delta H_{act}$ ) estimated from Fig. 10.

P (CO <sub>2</sub> )/atm	$\Delta H_{\rm act}$ /kJmol <sup>-1</sup>
1	$(1.4\pm0.3)$ x10 <sup>2</sup>
0.09	$(1.7\pm0.1)$ x10 <sup>2</sup>
0.05	$(1.4 \pm 0.1) \text{ x} 10^2$
0.02	$(1.7\pm0.1)$ x10 <sup>2</sup>

多少のバラツキはあるものの、測定した全ての  $P(CO_2)$ 下で求めた $\Delta H_{act}$ の値にあまり差がないことが分かる。このことは  $Ba_2Fe_2O_5$ 粒子内での  $Ba^{2+}$ 拡散は  $P(CO_2)$ には依存しないことに対応していると考えられる。一方、Fig.10 に示すように、 $P(CO_2)$ の低下とともに反応速度を反映した k'が減少しているため、反応速度は  $P(CO_2)$ に依存すると考えられる。

# 4. まとめ

本解説では、 $Ba_2Fe_2O_5$ が  $CO_2$ 吸収材料として有望である ことを、熱重量装置を用いた反応の定量測定・反応速度測 定及び熱力学計算による平衡論的知見から紹介した。はじ めに $Ba_2Fe_2O_5$ が  $CO_2$ と、

$$Ba_2Fe_2O_5 + CO_2 \rightleftharpoons BaCO_3 + BaFe_2O_4$$
(11)

で表される可逆的な反応を示すことを、熱重量測定及び X 線構造解析により解明した。また、各化合物の標準生成 Gibbs エネルギーよりこの反応の Ellingham 図を作成し、 (11)式の反応が熱力学的に妥当であることを示した。さら に、その Ellingham 図より実用的な CO<sub>2</sub>分圧下での CO<sub>2</sub>放 出温度の予測が可能で、それが実測値と一致することも確 かめられた。反応段階の異なる試料の SEM 画像から反応 モデルを提案し、熱重量測定及び Jander 理論により反応中 期の律速段階が Ba<sup>2+</sup>の拡散反応であることを示した。

本解説で示した Ellingham 図の作成や雰囲気ガス分圧制 御下での反応速度論的な解析は, CO<sub>2</sub> 吸収材料のような熱 をエネルギー限とした材料の物性評価に非常に有用である と考えられる。このように熱分析は材料開発の手段として 重要な測定方法である。

### 謝 辞

本研究は筆者が日本大学文理学部助教在職時の成果であ り、研究遂行にあたり有益な助言をいただいた同学部物理 生命システム科学科の橋本拓也教授には、この場を借りて、 深く感謝いたします。また、同学科卒業生の深澤一晃氏、 小島由葵氏には、試料合成及び CO2 吸収測定で、日本ベル

(株)の中野宗治氏には比表面積測定でご協力いただいた。 これらの方々にもお礼を申し上げます。なお、本研究の一 部は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「構 造制御および電子制御に基づく新物質の開発」(S0901022) の支援のもと行われた。

# 文 献

- K. Nakagawa and T. Ohashi, J. Electrochem. Soc. 145, 1344-1346 (1998).
- M. Kato and K. Nakagawa, J. Ceram. Soc. Jpn. 109, 911-914 (2001).
- T. Okumura, K. Enomoto, N. Togashi, and K. Oh-ishi, J. Ceram. Soc. Jpn. 115, 491-497 (2007).
- 4) T. Okumura, Y. Matsukura, K. Gotou, and K. Oh-ishi, J. Ceram. Soc. Jpn. 116, 1283-1288 (2008).
- 5) L. M. P.-Romero and H. Pfeiffer, *Chem. Lett.* **37**, 862-863 (2008).
- Y. Matsukura, T. Okumura, R. Kobayashi, and K. Oh-ishi, *Chem. Lett.* 39, 966-967 (2010).
- I. A. Corte, E. F. Israel, and H. Pfeiffer, J. Phys. Chem. C 112, 6520-6525 (2008).
- I. Yanase, Y. Yamakawa, and H. Kobayashi, J. Ceram. Soc. Jpn. 116, 176-180 (2008).

- 9) T. Miyoshi, Y. Sato, and Y. Fujino, *Japan Patent Kokai* P2007-296422A (November 15, 2007).
- 10) F. Fujishiro, K. Fukasawa, and T. Hashimoto, J. Am. Ceram. Soc. 94, 3675-3678 (2011).
- 11) F. Fujishiro, Y. Kojima, and T. Hashimoto, J. Am. Ceram. Soc. 95, 3634-3637 (2012).
- 12) S. Mori, J. Am. Ceram. Soc. 49, 600-605 (1966).
- 13) N. Hayashi, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Nishi, Y. Watanabe, T. Kawakami, Y. Matsushita, A. Fujimori, and M. Takano, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 12547-12550 (2011).
- 14) J. L. Delattre, A. M. Stacy, and T. Siegrist, J. Solid State Chem. 177, 928-935 (2004).
- 15) I. G. Muro, M. Insausti, L. Lezama, and T. Rojo, J. Solid State Chem. 178, 1712–1719 (2005).
- 16) X. D. Zou, S. Hovmöller, M. Parras, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regi, and J. C. Grenier, *Acta Cryst.* A49, 27-35 (1993).
- 17) A. J. Jacobson, Acta Cryst. B32, 1087-1090 (1976).
- 18) S. K. Rakshit, S. C. Parida, Z. Singh, R. Prasad, and V. Venugopal, J. Solid State Chem. 177, 1146-1156 (2004).
- 19) H. Yokokawa, S. Yamauchi, and T. Matsumoto, *Calphad* 26, 155-166 (2002).
- 20) K. Oh-ishi, N. Togashi, T. Okumura, Y. Matsukura, and R. Kobayashi, *Netsu Sokutei* 36, 224-231 (2009).
- 21) J. D. Hancock and J. H. Sharp, J. Am. Ceram. Soc. 55, 74-77 (1972).
- 22) H. Tanaka, J. Thermal Anal. 29, 1115-1122 (1984).
- 23) X. Hou and K. C. Chou, J. Am. Ceram. Soc. 92, 585-594 (2009).