

解 説

Li₃NaSiO₄高純度粉末の合成と CO₂吸収/放出機構・サイクル特性

岩崎 俊平, 平井 麻菜美, 志藤 広典, 橋本 拓也*

日本大学 文理学部 物理学科

(受取日: 2024年7月4日, 受理日: 2024年7月29日)

Preparation of Li₃NaSiO₄ Powder with High Purity and Its CO₂ Absorption/Desorption Mechanism and Cyclic Property

Shumpei Iwasaki, Manami Hirai, Kosuke Shido, and Takuya Hashimoto*

Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University

(Received July 4, 2024; Accepted July 29, 2024)

The potential of Li₃NaSiO₄ as CO₂ absorption/desorption material was investigated. Preparation mechanism of Li₃NaSiO₄ by solid state reaction method was analyzed by thermal analyses. Li₃NaSiO₄ powder with high purity was successfully obtained by solid state reaction of Li₄SiO₄, Li₂SiO₃ and Na₂CO₃ without generation of liquid phase of LiNaCO₃ during heat-treatment. It was proposed that Li₃NaSiO₄ layer with thickness of ~1 μm formed at interface between liquid LiNaCO₃ and solid Li₂SiO₃ prevented CO₂ desorption reaction; however, stable cyclic property of CO₂ absorption/desorption with 20 times by alternate changing of CO₂ and N₂ gas at high temperature was successfully observed in Li₃NaSiO₄ because form of Li₂SiO₃ generated at CO₂ absorption reaction by Li₃NaSiO₄ was needle-like with short edge of ~2 μm, which was small enough to complete CO₂ desorption reaction. The cyclic property by alternate changing of 10% CO₂/N₂ and N₂ was also obtained at 650 °C, which was optimized using the pseudo van't-Hoff plot prepared from TG curves of Li₂SiO₃ and LiNaCO₃ mixture under various CO₂ partial pressures, indicating high potential of Li₃NaSiO₄ for practical application.

Keywords: Li₃NaSiO₄, preparation mechanism, CO₂ absorption/desorption, cyclic property

1. はじめに

地球温暖化は人類の将来のため緊急の課題となっている。近代生活に必要なエネルギーを得るために石油・石炭・天然ガスなど化石燃料の大量燃焼による温室効果ガス、特にCO₂の大量発生が温暖化の主な原因である。温室効果ガスを発生しないエネルギー源の開発は急ピッチで進められてはいるものの、生活レベルの維持のために現状では化石燃料に頼らざるを得ない。従って発生したCO₂を吸収し、これを原料とする工場や植物生育など必要な場所・時期で放出できる材料・技術の開発は重要なものとなってきた。特に酸化物セラミックス材料を用いたCO₂吸収技術は発電所やボイラーなど高温でCO₂が発生している「その場」での使用が可能であるため、有望視されている。

代表的な酸化物セラミックス材料であるLi₄SiO₄は(1)式に従ってCO₂吸収を示す。



本材料はLiおよびSiなど軽元素から構成されているため1 gあたりのCO₂吸収量が0.36 gと高いこと、温度やCO₂分圧の切り替えにより吸収/放出のサイクル特性を示すことが利点とされている。しかしながら実用上重要となる

CO₂分圧0.05~0.3 atm下では吸収速度が低いことが問題となっている。¹⁻³⁾

我々はLi₄SiO₄へのNa添加が吸収速度促進に効果があるという報告⁴⁾、およびLi₃NaSiO₄の1気圧でのCO₂吸収特性が優れているとの報告⁵⁾を元に、Li₃NaSiO₄が実用条件下で優れたCO₂吸収特性を示すことを予測、CO₂吸収反応が(2)式で表現できることを明らかにするとともに、吸収速度をヤンダーモデルを用いて評価した。⁶⁾

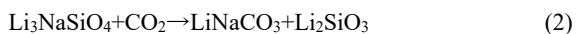


Fig.1にLi₄SiO₄およびLi₃NaSiO₄の反応速度定数の温度依存性を示す。本測定に用いたLi₃NaSiO₄には相当量のLi₂SiO₃が不純物として含有されていたものの、Li₄SiO₄よりも一桁高い反応速度定数がCO₂分圧0.1 barにおいて観測された。またCO₂分圧1.0 barで450 °C以上では反応速度定数が高い値で飽和するように観測された。これは吸収反応が速すぎるため反応速度定数が過小評価されたものと考えられる。しかしながら以下の問題点が残されていた。

1) 試料はLi₂CO₃、Na₂CO₃、SiO₂粉末を原料とする固相反応法で作製した。混合粉末の熱処理での合成に関わらず、得られた試料は粉末状ではなく**Fig.2**に示す通り塊状であり、ガス吸収に向く粉末化には粉碎が必要であった。⁷⁾また相

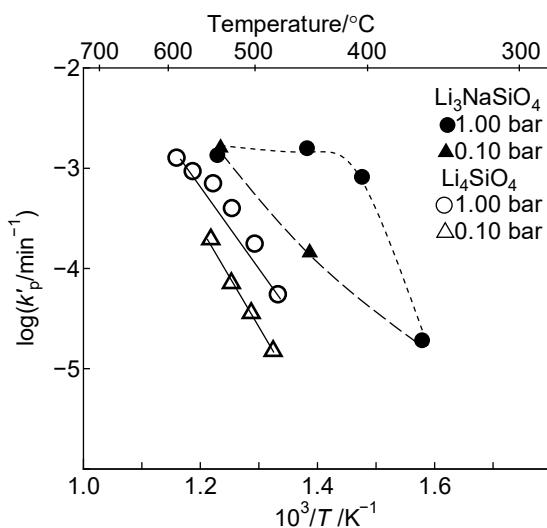


Fig.1 Arrhenius plots of reaction kinetic constants of CO_2 absorption of Li_4SiO_4 and $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ under $P(\text{CO}_2)$ of 1.00 or 0.01 bar using Jander model.⁶⁾

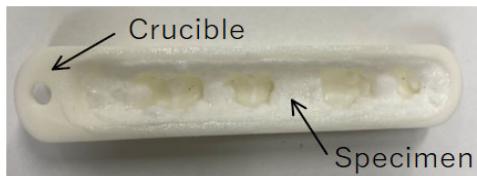


Fig.2 Appearance of $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ specimen that was prepared by heating a mixture of Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , and SiO_2 powders at 700 °C for 12 h in air. A bulk specimen was obtained instead of powder.⁷⁾

当量の Li_2SiO_3 を含んでいたために十分な CO_2 吸収量が得られなかった。塊状になる原因の解明、および高純度粉末試料の合成プロセスの確立が実用化には必須であった。2) 実用化には CO_2 吸収速度が速いばかりでなく、吸収後に(2)式の逆反応による CO_2 放出速度も高いこと、温度や CO_2 分圧などの切り替えによる可逆的および十分に速い吸収・放出の繰り返し特性、いわゆるサイクル特性を示すことも要求される。これは Li の用途が広範であり貴重・高コストであるためである。しかしながら本物質のサイクル特性の有無については不明であった。

本解説では熱分析を用いて $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ の合成機構を解析し、高純度の粉末試料の合成方法を確立したこと、(2)式の逆反応の速度・機構を解析しサイクル特性を実用的な CO_2 分圧条件で発見した結果を報告する。

2. 高純度 $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ 粉末の合成⁷⁾

Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , SiO_2 混合粉末からの固相反応法による合成では塊状になる理由を明確にするため、反応機構の熱分析による解析を試みた。Fig.3 に原料混合粉末の TG-DTA 曲線を示す。反応に伴う CO_2 放出による質量減が 420 °C から観測されたのに加えて、500 °C で吸熱ピークが観測された。これは Li_2CO_3 と Na_2CO_3 の混合粉から 500 °C の熱処理で LiNaCO_3 が合成されること、⁸⁾ Li_2CO_3 - Na_2CO_3 の相図⁸⁾ では LiNaCO_3 の融点が 500 °C と報告されていること、および Fig.4 に示す LiNaCO_3 の試料観察装置付き TG-DTA の結果⁹⁾ から反応中間で生成した LiNaCO_3 の融解と同定できる。従って本合成プロセスでは 500 °C 以下で中間生成した LiNaCO_3 が液相化、 Li_2CO_3 および SiO_2 と反応して $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ を生成、合成された試料は粉末状ではなく塊状となつたものと考えられる。また単相とならなかつた原因として液相

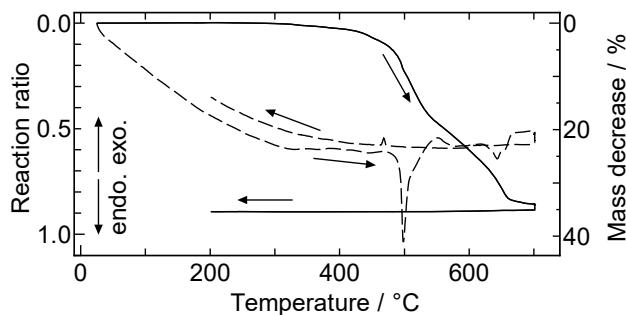


Fig.3 TG-DTA curves of $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ powder mixtures. The TG and DTA curves are represented by solid and dashed curves, respectively. The mass variation determined by TG is shown on the right vertical axis. The left vertical axis represents reaction ratio that was calculated from the mass variation assuming that the synthesis reaction is represented as $3/2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1/2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{NaSiO}_4 + 2\text{CO}_2$.⁷⁾

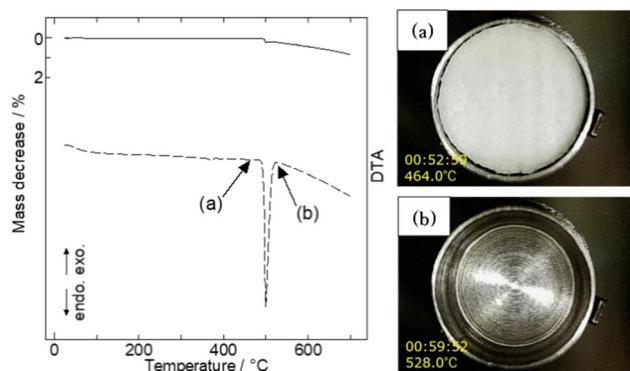


Fig.4 The result of microscopy-coupled TG-DTA of LiNaCO_3 powder. The TG and DTA curves are represented by solid and dashed curves, respectively. The endothermic peak at ~500 °C is clearly identified as melting point of LiNaCO_3 .⁹⁾

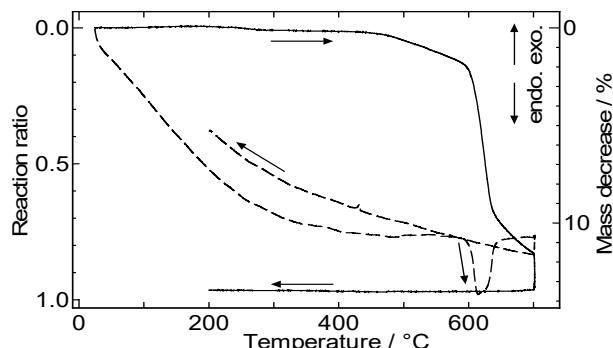


Fig.5 TG-DTA curves of the powder mixture of Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , and Na_2CO_3 . The TG and DTA curves are represented by solid and dashed curves, respectively. The vertical axes on the right and left represent the decrease in mass and the reaction ratio calculated from the mass variation assuming that Eqn. (3) represents the preparation of $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$, respectively.⁷⁾

化した LiNaCO_3 の高い蒸気圧による組成ずれが考えられる。

高純度粉末を作製するためには反応途中での LiNaCO_3 の生成を防ぐ必要があると考えられたため、 Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , および Na_2CO_3 を原料とし(3)の反応を用いる方法を試みた。

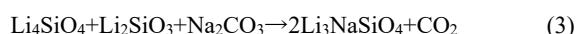


Fig.5 に Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , Na_2CO_3 混合粉の TG-DTA 曲線を示す。(3)式の進行に伴う質量減が 450 °C で観測された一

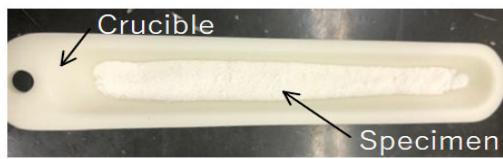


Fig.6 Powdery specimen prepared using a powder mixture of Li₄SiO₄, Li₂SiO₃, and Na₂CO₃ by heat treatment at 700 °C for 12 h in air.⁷⁾

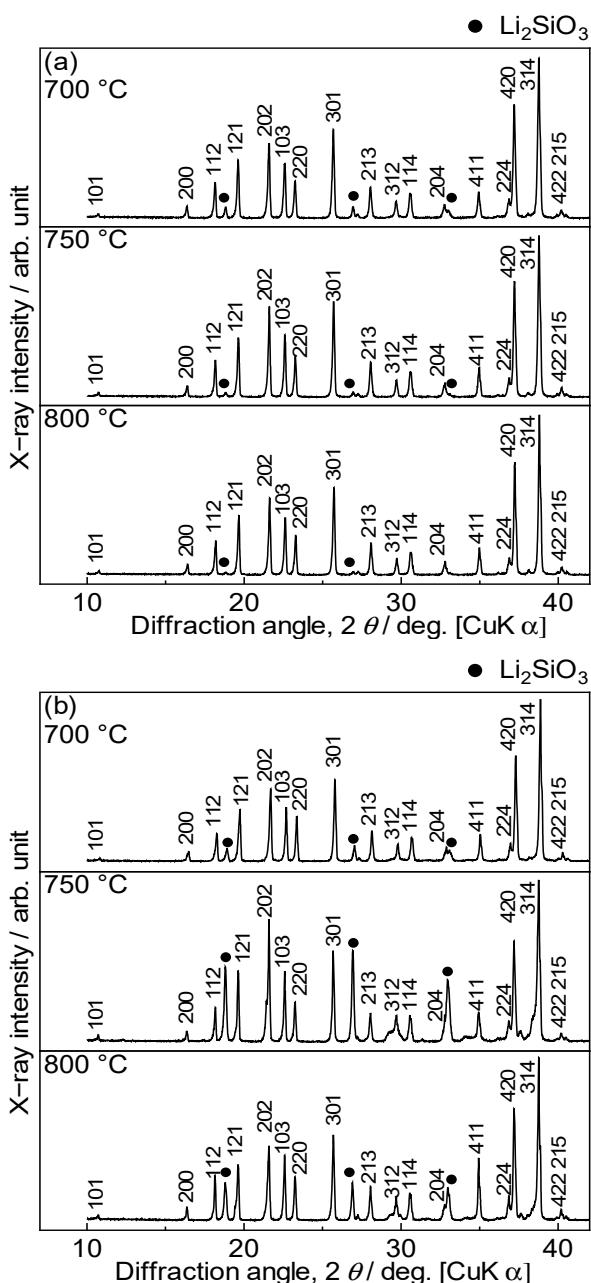


Fig.7 XRD patterns of specimens prepared by heating mixtures of (a) Li₄SiO₄, Li₂SiO₃, and Na₂CO₃ and (b) Li₂CO₃, Na₂CO₃, and SiO₂ at 700, 750, and 800 °C. Peaks denoted by Miller indices correspond to Li₃NaSiO₄, whereas those represented by the closed-circle symbol correspond to Li₂SiO₃.⁷⁾

方、500 °Cでの吸熱ピークは観測されず、得られた試料もFig.6に示す通り粉状のものが得られた。X線回折パターンをFig.7に示す。Li₂CO₃, Na₂CO₃, SiO₂を原料として合成した場合は不純物 Li₂SiO₃のシグナルがクリアに観測された。これに対して Li₄SiO₄, Li₂SiO₃, Na₂CO₃混合粉から合成した試料では 800 °Cの熱処理によって Li₂SiO₃のピーク強度が

低下し、リートベルト解析の結果、純度は 96.9%と評価された。また SEM 観測では Li₂CO₃, Na₂CO₃, SiO₂混合粉末から合成した粒子が針状粒子も含む微細な角状となっているのに対して、均一な平均粒径およそ 10 μm の球状粒子となっており、BET 法で測定した表面積は 3.8 m² g⁻¹と前者の 2.6 m² g⁻¹よりも高くなかった。(2)式による CO₂吸収量も Li₄SiO₄, Li₂SiO₃, Na₂CO₃混合粉から合成した試料の方が、純度が高いことを反映して僅かに高い値を示した。

3. CO₂放出反応機構の解析⁹⁾

本物質の実用化のためには温度やCO₂分圧の切り替えによる吸収・放出のサイクル特性が必要である。そのためには(2)式のCO₂吸収反応のみならず、逆反応であるCO₂放出反応が十分速いことが要求される。反応速度の評価のため、様々な手法で合成した LiNaCO₃ と Li₂SiO₃ の混合粉末を用いて定温 TG 測定を試みた。混合粉末を TG-DTA 装置にセット、CO₂気流下で 700 °C または 750 °C まで昇温、N₂気流に切り替えて(2)の逆反応が開始した直後からの反応率の時間変化を Fig.8 に示す。なお反応率は式(2)の逆反応を仮定、質量変化から算出した。固相反応法で LiNaCO₃ 粉末および Li₂SiO₃ 粉末を各々合成し、アルミナ乳鉢でマニュアル混合して得た粉の結果を赤の実線で示す。N₂気流切り替え後に直ちに逆反応が開始されたが、反応率がおよそ 0.17～0.23 で飽和することが観測された。飽和の原因として 700 ～ 750 °C では LiNaCO₃ は液相、Li₂SiO₃ は固相となっており、固液界面で Li イオンや Na イオンの拡散の遅い Li₃NaSiO₄ 層が生成され、ある厚みに到達すると(2)の逆反応の速度が急激に低下することが推測された。本推測は混合を遊星型ボールミルで実施、混合粉の粒径を小さくしたもの（黒の点線）では反応率の飽和は同様に観測されたが、その値はおよそ 0.50 と改善したことと合致する。また Fig.6 に示す Li₃NaSiO₄ 粉末を TG-DTA 装置中で CO₂ と反応させて合成した LiNaCO₃, Li₂SiO₃ 混合粉の結果を緑の破線で示す。本混合粉では放出反応が速いこと、および飽和値が 0.84～0.90 と放出反応がほぼ可逆的に起こることが示された。なお本混合粉は後に示すサイクル特性試験で得られるものとほぼ同一と考えられる。

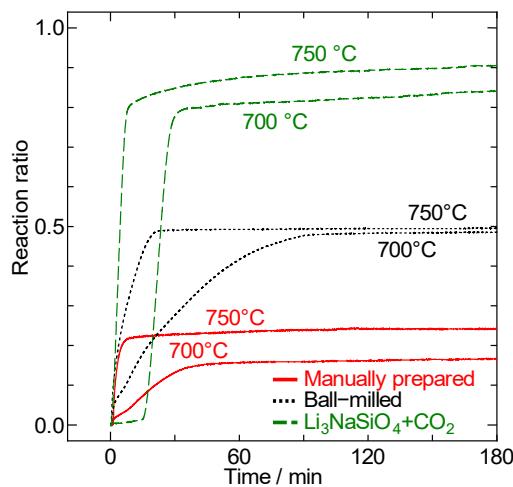


Fig.8 Reaction ratio of the CO₂ desorption reaction under N₂ calculated from the isothermal TG data for the three types of LiNaCO₃/Li₂SiO₃ mixtures assuming the reverse of reaction (2). The mixed powders of Li₂SiO₃ and LiNaCO₃ were prepared by manual pulverization, ball-milled one and via reaction between Li₃NaSiO₄ and CO₂.⁹⁾

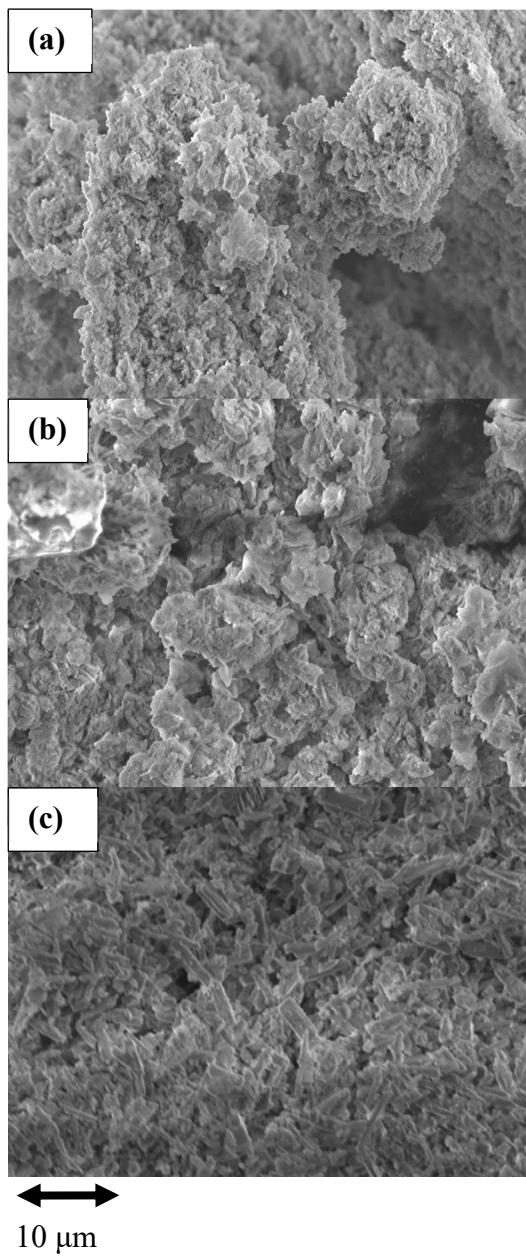


Fig.9 SEM images of mixtures of Li_2SiO_3 and LiNaCO_3 after treatment of dilute HNO_3 . The mixtures were prepared by (a) manual pulverization, (b) ball-milled one and (c) via reaction between $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ and CO_2 .⁹⁾

上に記した反応機構が妥当であるか評価するためには **Fig.8** の実験で用いた混合粉の Li_2SiO_3 の粒径を評価する必要がある。pH = 1.0 の硝酸に対して LiNaCO_3 は溶解し Li_2SiO_3 は不溶であったため、混合粉を硝酸で処理し溶け残った Li_2SiO_3 の形態を SEM で観測した。結果を **Fig.9** に示す。マニュアル混合、遊星型ボールミルで混合した場合は粒径が各々約 20 μm 、約 10 μm の粒状であったが、 $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ に CO_2 を吸収させて合成した混合粉では Li_2SiO_3 は短辺が約 2 μm の針状となっていた。**Fig.10** に(2)式の逆反応に伴う CO_2 放出機構のモデル図を示す。逆反応が起こる 700~750 $^{\circ}\text{C}$ では LiNaCO_3 は液相となっている。従って $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ 層が固相の Li_2SiO_3 と液相の LiNaCO_3 界面で生成される。 $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ 層の厚みが 1 μm に達すると Li イオン、 Na イオンの拡散が起らなくなり反応が停止する、および CO_2 放出による固体粒子の粒径変化はないと仮定すると、最初の Li_2SiO_3 の形態が粒径 d の球形の場合、飽和反応率は以下の

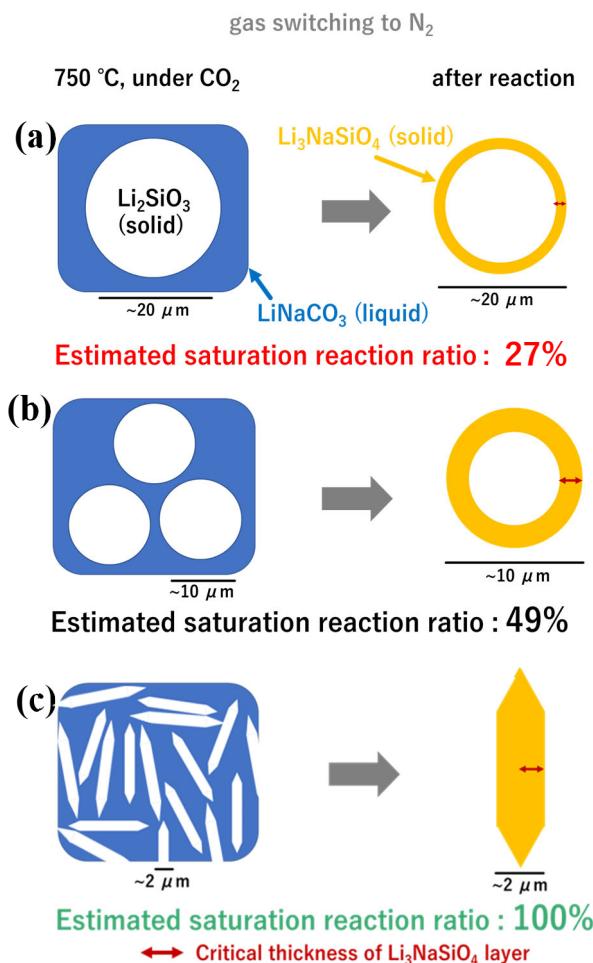


Fig.10 Proposed reaction mechanism of Li_2SiO_3 and LiNaCO_3 prepared via (a) manually, (b) ball-mill and (c) reaction between $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ and CO_2 .⁹⁾ It is assumed that the reaction is interrupted by formation of $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ layer as thick as ~1 μm .⁹⁾

(4)式で近似計算できる。

$$\left\{ \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2} \right)^3 - \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d-2}{2} \right)^3 \right\} / \left\{ \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2} \right)^3 \right\} = 1 - \frac{(d-2)^3}{d^3} \quad (4)$$

ここで左辺の分母は最初の Li_2SiO_3 の体積、分子は反応が飽和した時点で消失した Li_2SiO_3 の体積である。**Fig.9** で観測された粒径を(4)式に代入すると、マニュアル混合、遊星型ボールミル混合の場合、各々 0.27, 0.49 となった。また短辺が約 2 μm の針状粒子の場合、飽和反応率の計算値は 1.0 となつた。これらの値は **Fig.8** で観測された飽和値と良く一致している。

4. 1気圧の CO_2/N_2 ガス切替によるサイクル特性⁹⁾

(2)式に示す $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ の CO_2 吸収反応および(2)式の逆反応である CO_2 放出反応は LiNaCO_3 の融点である 500 $^{\circ}\text{C}$ よりも高温で実施される。このため CO_2 放出反応により $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ 層が生成され、この厚みがある程度に達すると反応が停止する。これは CO_2 吸収・放出サイクルの実現には不利な現象である。しかしながら(2)式の吸収反応では生成する Li_2SiO_3 が短辺およそ 2 μm 程度の針状の形態となるため、逆反応時に $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ 層が出来ても反応は停止せずサイクル特性は観測されるものと予想される。

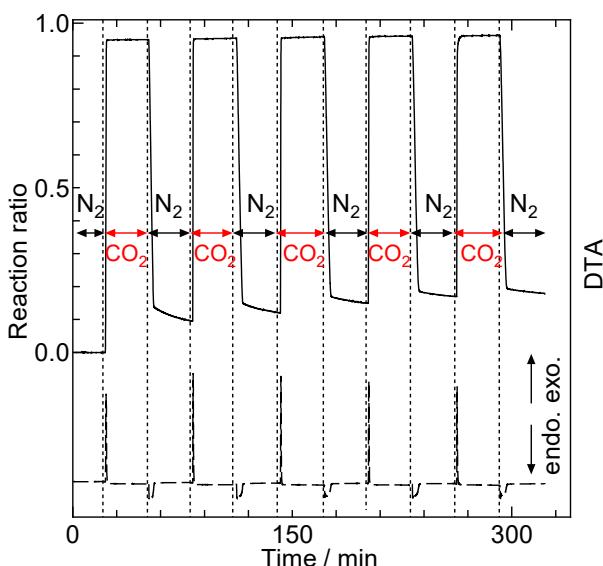


Fig.11 Cyclic property of Li₃NaSiO₄ for CO₂/N₂ gas switching at 750 °C. Solid curves represent reaction ratio converted from mass variation assuming equation (2). DTA curves were represented by dashed curves.⁹⁾

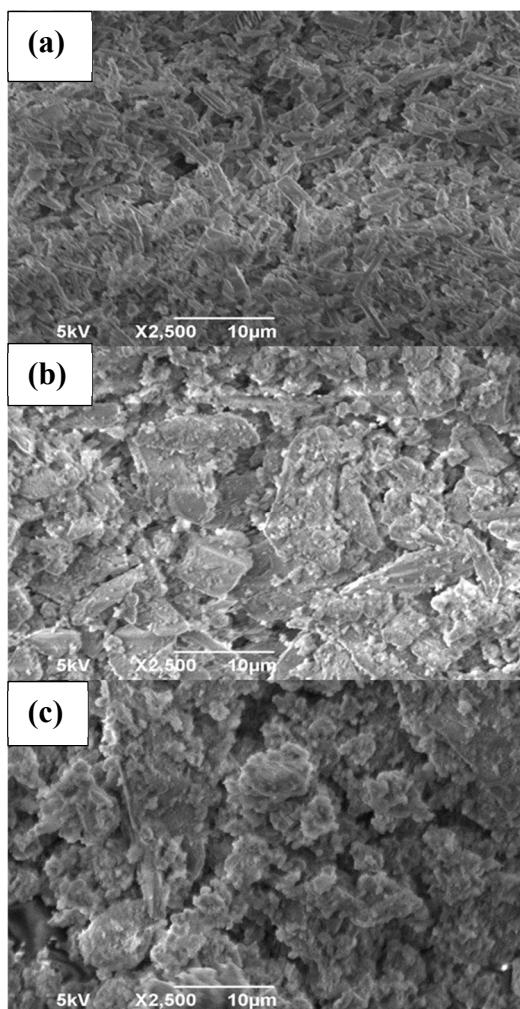


Fig.12 SEM images of Li₂SiO₃ after treatment of dilute HNO₃ of specimens with (a) 1st, (b) 3rd, and (c) 5th CO₂ absorption in Fig.11 and successively cooled in CO₂.

以上の実証のため一定温度でのガス切り替えによるサイクル特性の有無の検証を実施した。約 20 mg の Li₃NaSiO₄粉末を TG-DTA 装置にセットし, N₂ 中で 700~750 °C に昇温, 温度が一定になった CO₂ 気流に切り替えた。その後 10 min または 30 min 毎に N₂ ⇄ CO₂ のガス切り替えを実施した。Fig.11 に 750 °C で 30 min 毎にガス切り替えを実施した場合のサイクル特性を示す。いずれのサイクルでも CO₂導入 2 min 以内に飽和反応率 0.95 に到達し, 発熱ピークも観測された。N₂ に切り替えると吸熱ピークが観測され, 2 min 以内で CO₂ 放出反応が飽和に達した。しかしながら CO₂ 放出後の反応率は 0.00 とはならず 0.10~0.20 で飽和し, サイクル回数に従って微増した。この原因を明らかにするため, 1, 3, 5 回目の CO₂ 吸収の後, CO₂ 中で冷却して Li₂SiO₃ と LiNaCO₃ の混合物を取り出し, 硝酸処理して Li₂SiO₃ のみにした粉末の SEM 観察を実施した。結果を Fig.12 に示す。1 回目の CO₂ 吸収では Li₂SiO₃ の形態は短辺約 2 μm の針状であるが, サイクル回数の増大に伴い粒子成長が起こっていることが判った。これは Fig.13 のモデルに示す通り, 1 回目の CO₂ 放出で少々大きかったため完全には反応しないで残存した Li₂SiO₃ が, 次回の CO₂ 吸収では Li₂SiO₃ 粒子成長の核となり粒子が成長, これ以降の CO₂ 放出反応では飽和が見られる原因となるものと考えられる。

サイクル回数の増大による Li₂SiO₃ の粒子成長が飽和しなければ, 本物質の実用化にあたって重大な問題となる。しかしながら Fig.14 に示す通り 10 min 毎のガス切り替えを 20 サイクル試したところ, CO₂ 吸収の反応率の飽和値はいずれのサイクルでも 0.95 程度となり, CO₂ 放出の反応率は最初の 6 回までは徐々に上昇したものの, それ以降は 0.17 程度で飽和した。これは粒子成長が飽和したためと考えられ, 本物質が実用に耐えることを示している。

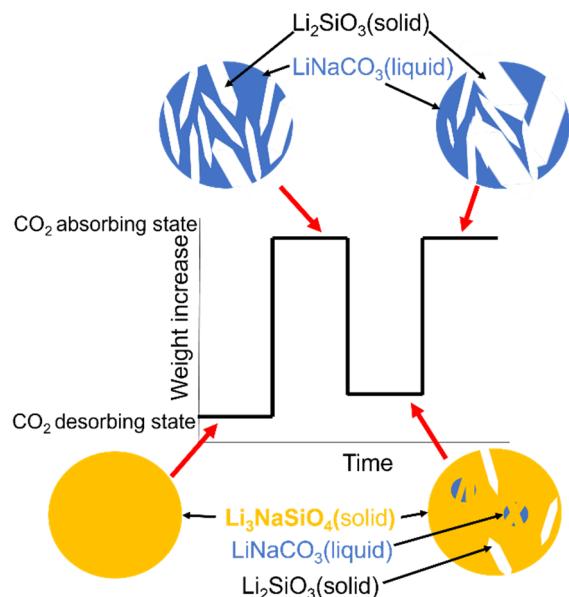


Fig.13 Prospected reaction model of cyclic property of Li₃NaSiO₄. At first CO₂ desorption, some Li₂SiO₃ and LiNaCO₃ are left unreacted due to large particle size. At the second CO₂ absorption, the unreacted Li₂SiO₃ particle works as nucleus of particle growth, resulting in growth of Li₂SiO₃ particle and deterioration of CO₂ desorption reaction upon cycling.

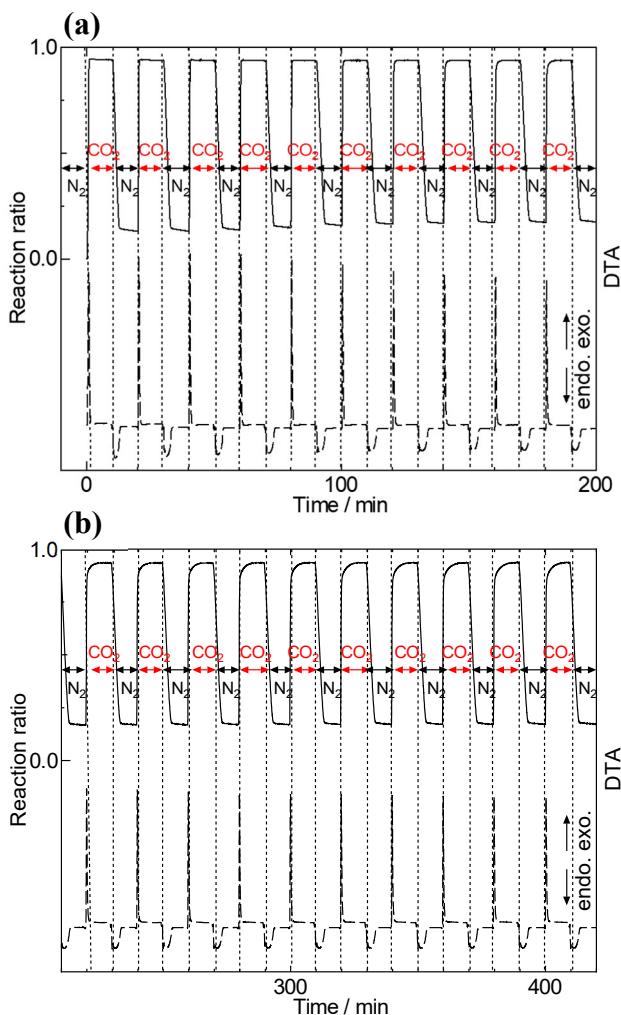


Fig.14 Cyclic property of $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ for CO_2/N_2 gas switching at $750\text{ }^\circ\text{C}$. (a) 1st~10th and (b) 11th~20th cycle.

5. 実用条件下でのサイクル特性¹⁰⁾

ガスバービン、ボイラなど高温で CO_2 が発生する機関において、 CO_2 濃度は 5-30 % と言われている。¹¹⁾ 従って実用化には CO_2 分圧 0.1 bar 程度での CO_2 吸収温度条件およびサイクル特性の有無を明らかにすることが重要となる。(2)の反応成分の熱力学関数（標準生成エンタルピー、標準エンントロピー、比熱）が判明していれば熱力学計算により様々な CO_2 分圧、 $P(\text{CO}_2)$ 、下での CO_2 吸収・放出温度を計算することが可能である。しかしながら LiNaCO_3 の熱力学関数は報告されていない。そこで $P(\text{CO}_2)$ 制御下で LiNaCO_3 と Li_2SiO_3 混合粉の TG を実施、擬ファントホッププロットを作成して CO_2 吸収・放出条件を算出した。

Fig.15 に様々な $P(\text{CO}_2)$ 下で測定した LiNaCO_3 、 Li_2SiO_3 混合粉の昇温 TG-DTG 曲線を示す。なお $P(\text{CO}_2)$ は Li イオン導電体を使用した CO_2 センサーでモニターした。 $P(\text{CO}_2)$ が 1.00 bar では $800\text{ }^\circ\text{C}$ で(2)の逆反応に伴う質量減が観測された。0.087 bar 以下では $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以下で(2)の逆反応の開始による質量減が起った後に反応が一旦停止し、およそ $800\text{ }^\circ\text{C}$ に到達すると反応が再開することが観測された。反応停止および再開の原因としては固液界面での $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ 層によるイオン拡散の停止、およそ $800\text{ }^\circ\text{C}$ でのイオン拡散の再開が考えられる。(2)の反応では(5)式が成立する。

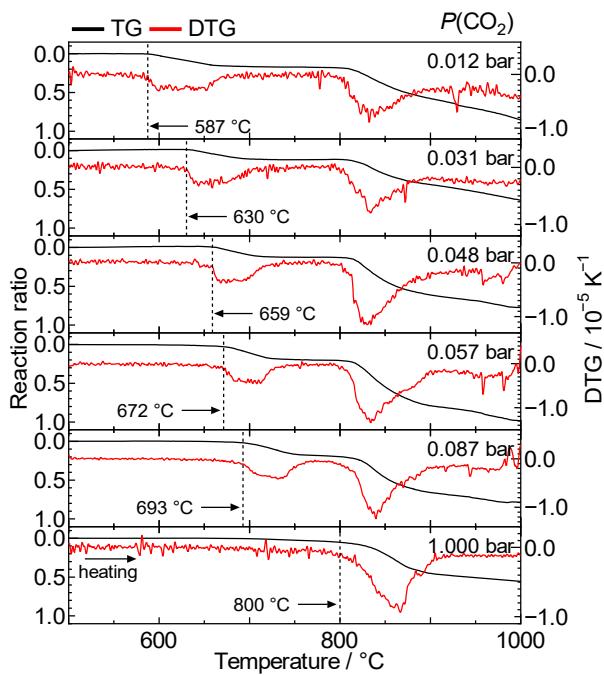


Fig.15 The dependence of the reaction ratio on temperature at various $P(\text{CO}_2)$ values of $\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{LiNaCO}_3$ mixture. (Black curves) Red curves represent the differential of the black curves. The temperatures where the CO_2 desorption reaction starts are represented by arrows.¹⁰⁾

$$\Delta G = \Delta G^\circ - 2.303RT\log P(\text{CO}_2) \quad (5)$$

ここで ΔG 、 ΔG° 、 R および T は(2)式のギブス自由エネルギー変化、標準ギブスエネルギー変化、気体定数、絶対温度である。ここで Fig.15 で観測された反応開始温度を(2)式の平衡温度と仮定すると、平衡状態では $\Delta G = 0$ であるので(6)式が成立する。ここで ΔH° と ΔS° は(2)式の標準エンタルピー変化、標準エンントロピー変化である。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 2.303RT\log P(\text{CO}_2) \quad (6)$$

よって

$$\log P(\text{CO}_2) = \Delta H^\circ / 2.303RT - \Delta S^\circ / 2.303R \quad (7)$$

となり、 ΔH° と ΔS° の温度変化が無視できるとすると、平衡状態での $P(\text{CO}_2)$ の対数と温度の逆数の関係、いわゆるファンントホッププロットは直線となるはずである。

Fig.16 に Fig.15 で観測された(2)の逆反応開始温度を平衡温度と仮定して作成した擬ファンントホッププロットを示す。直線関係が観測され、その傾きと切片から ΔH° と ΔS° は各々 -161 kJ mol^{-1} 、 $-149\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ と算出された。また $P(\text{CO}_2) = 0.1\text{ bar}$ では(2)式の平衡温度は $688\text{ }^\circ\text{C}$ と算出されたため、本 CO_2 分圧でのサイクル特性の検証は $650\text{ }^\circ\text{C}$ で実施した。

Fig.17 に $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 CO_2/N_2 混合ガスと N_2 ガスの切替により観測した $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ のサイクル特性を示す。1回目の CO_2 吸収では CO_2/N_2 ガス導入から飽和値まで到達するのに 24 min かかっているが、これは $P(\text{CO}_2) = 0.084\text{ bar}$ と設定より低くなつたためである。 N_2 ガスに切り替えると直ちに CO_2 放出が観測され、30 min 以内で反応率 0.11 まで到達した。2回目から 5回目のサイクル特性では $P(\text{CO}_2) = 0.10\text{ bar}$ のガス導入により 12 min 程度で反応率 0.93 に到達し、 N_2 導入による CO_2 放出挙動は1回目の放出と同様であった。また 2回目以降のサイクル特性は速度・飽和値とも変化がなく安定であった。これは $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ が CO_2 吸収・放出材料として実用に向くことを示している。

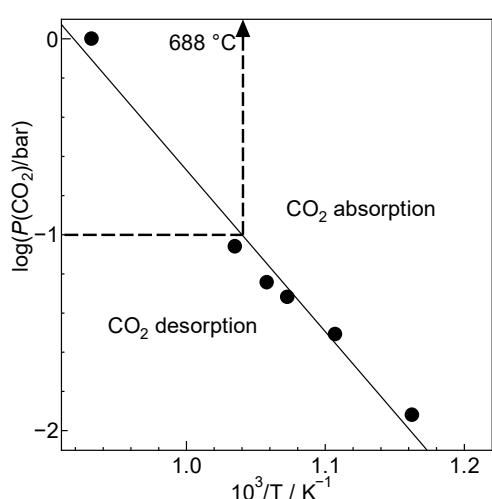


Fig.16 Pseudo van't Hoff plots of reaction (2) prepared using the approximate equilibrium temperature and $P(\text{CO}_2)$ shown in Fig.15. The approximate equilibrium temperatures at $P(\text{CO}_2)$ of 0.10 bar are represented by dashed lines and arrows.¹⁰⁾

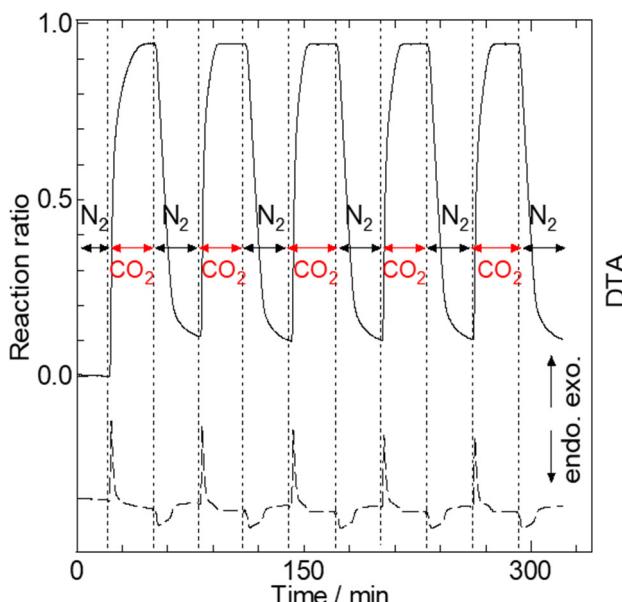


Fig.17 CO₂ absorption/desorption cyclic property of Li₃NaSiO₄ by switching CO₂/N₂ mixed gas and N₂ at 650 °C. The $P(\text{CO}_2)$ of the CO₂/N₂ at the 1st switching and the 2nd–5th switching were 0.087 and 0.10 bar, respectively. DTA curves detected simultaneously are shown by dashed curves.¹⁰⁾

6. おわりに

地球温暖化の防止のためCO₂吸収・放出材料の開発は高く望まれている技術である。本研究では有望とされているLi₃NaSiO₄について、合成機構を熱分析により明らかにし、高純度粉末の合成手法の開発に成功した。またCO₂放出反応機構を熱分析により解析、液相のLiNaCO₃および固相のLi₂SiO₃の界面に生成されるLi₃NaSiO₄層が放出反応を阻害するものの、Li₃NaSiO₄のCO₂吸収で発生するLi₂SiO₃は微細な針状であるため、吸収・放出のサイクル特性は得られることを明らかにした。さらにCO₂分圧を制御した熱分析から擬ファントホッププロットを作成、CO₂吸収・放出の起こる温度・CO₂分圧領域を明らかにし、実用的なCO₂分圧条件でLi₃NaSiO₄がサイクル特性を示すことを明らかに

した。また本研究で得られた擬ファントホッププロットは特定のCO₂分圧下でのサイクル特性を得るための温度最適化に役立つと考えられる。

以上のように熱分析・熱力学は環境問題解決のための新材料の探索・評価に十分に役に立つものであり、今後の材料科学への貢献が大いに期待できる。

謝 詞

試料観察装置付き TG-DTA 測定を実施していただいた(株)リガク・益田 泰明 氏、佐藤 博明 氏に感謝する。また弘前大・丹羽 栄貴 先生には反応速度解析、高知大・藤代 史 先生にはCO₂分圧制御下での熱分析での議論・実験、日大文理・吉野 太造、三橋 万緒氏には実験のサポートを感謝する。本研究は文部科学省科学研究費補助金一般研究(C)(JP16K05886)の補助を受けた。

文 献

- 1) 神庭伸吾、丹羽栄貴、橋本拓也、熱測定 45, 85–90 (2018).
- 2) S. Kaniwa, M. Yoshino, E. Niwa, M. Yashima, and T. Hashimoto, *Mater. Res. Bull.* **94**, 134–139 (2017).
- 3) S. Kaniwa, M. Yoshino, E. Niwa, and T. Hashimoto, *Mater. Res. Bull.* **97**, 56–60 (2018).
- 4) V. L. Mejia-Trejo, E. Fregoso-Israel, and H. Pfeiffer, *Chem. Mater.* **20**, 7171–7176 (2008).
- 5) Y. M. Kwon, S. C. Le, H. J. Chae, M. S. Cho, Y. K. Park, H. M. Seo, and J. C. Kim, *Renew. Energ.* **144**, 180–187 (2019).
- 6) M. Hirai, E. Niwa, and T. Hashimoto, *Dalton Trans.* **50**, 5301–5310 (2021).
- 7) S. Iwasaki, K. Shido, and T. Hashimoto, *Dalton Trans.* **51**, 15121–15127 (2022).
- 8) W. Eitel and W. Skaliks, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **183**, 263–286 (1929).
- 9) S. Iwasaki, T. Yoshino, M. Mitsuhashi, K. Shido, and T. Hashimoto, *J. Therm. Anal. Calorim.* <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13191-8> (2024).
- 10) S. Iwasaki, K. Shido, F. Fujishiro, and T. Hashimoto, *Dalton Trans.* **53**, 6865–6869 (2024).
- 11) A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar, and R. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 1438–1463 (2012).



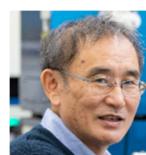
岩崎 俊平 (現 弘前大学理工学研究科)
Shumpei Iwasaki
E-mail: h24ds101@hirosaki-u.ac.jp



平井 麻菜美
Manami Hirai



志藤 広典
(現 弘前大学リチウム資源総合研究機構)
Kosuke Shido
E-mail: k.shido@hirosaki-u.ac.jp



*責任著者
橋本 拓也
Takuya Hashimoto
E-mail: hashimoto.takuya@nihon-u.ac.jp