

Na₂CO₃を添加した Li₄SiO₄ の CO₂ 吸収特性と自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジット Li₄SiO₄/SiO_x/Si への適用

CO₂ absorption properties of Li₄SiO₄ with Na₂CO₃ and its application to CO₂ absorbent layered composite Li₄SiO₄/SiO_x/Si with self-heating function.

応用化学専攻 石寄 友己

ISHIZAKI yuki

1. 緒言

近年、リチウム複合酸化物である Li₄SiO₄ は以下の反応式に従って CO₂ と可逆的に反応することで繰り返し利用できる固体型 CO₂ 吸収材として注目されている¹。



しかし、Li₄SiO₄ が CO₂ を吸収するには 600°C~700°C、さらに CO₂ を放出して Li₄SiO₄ が再生するには 700°C以上の高温が必要なことから利用には外部加熱装置が必要であった。そこで我々は、固体型 CO₂ 吸収材に通電による自己発熱機能を持たせた複合材料を考案し、Fig.1 に示す三層構造を有する自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジット Li₄SiO₄/SiO_x/Si の作製に成功している²。基板部分(Si)に通電し、電流・電圧を調整することで抵抗熱による温度制御が可能となる。ただし、このコンポジットの実用化に向け、CO₂ 吸収性能をさらに向上させる必要がある。

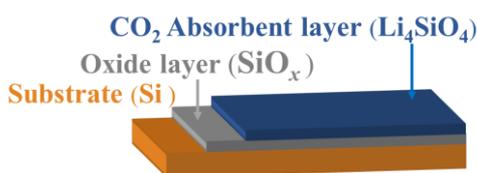


Fig.1 Li₄SiO₄/SiO_x/Si の構造模式図

反応温度の上昇に伴い Li₄SiO₄ が CO₂ を吸収すると、式(1)の反応により Li₂SiO₃(s) と Li₂CO₃(s) が生成するが、そのときこれら反応生成物が Li₄SiO₄ 粒子の周りを覆ってしまうことで CO₂ 吸収反応が止まってしまう。しかし、700°C付近まで温度を上げると Li₂CO₃(s) が融点に達し溶け始めることで反応生成物によって覆われていた Li₄SiO₄ 粒子の周りに隙間ができる。それによって CO₂ の拡散経路が生まれ、CO₂ 吸収反応が非常によく進行すると考えられて

いる³。したがって、CO₂ 吸収反応を効率的に進行させるためには、Li₂CO₃ の融点を下げることが有効である。

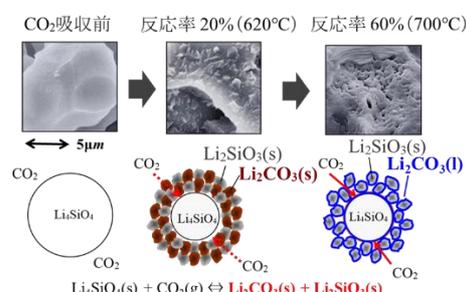


Fig.2 Li₄SiO₄ の CO₂ 吸収過程

そこで本研究では共晶効果によって Li₂CO₃ の融点を下げることによって、より低温で CO₂ 吸収反応ができないかと考えた。Li₂CO₃ と共晶を起こす物質として Na₂CO₃ や K₂CO₃ が知られている。Li₄SiO₄ に Na₂CO₃ を添加することで CO₂ 吸収温度が低下する先行報告はあるが、最適な添加濃度等の詳細な CO₂ 吸収特性については調べられていない⁴。本研究では、Na₂CO₃ を添加した Li₄SiO₄ について様々な条件下での CO₂ 吸収特性を調べることを目的とし、Na₂CO₃ を添加した Li₄SiO₄ は自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジットに適用可能か検討した。

2. 実験方法

次の手順で固相反応法により Li₄SiO₄ の作製を行った。SiO₂ と Li₂CO₃ をモル比 1:2 で秤量し、メノウ乳鉢を用いて 1h 混合粉碎後、82MPa での一軸加圧により圧粉体を作製した。得られた圧粉体を大気中 700°C で 18 時間熱処理を行った。合成した Li₄SiO₄ に Na₂CO₃ を任意量添加して 5min 混合することで、Na₂CO₃ 含有の Li₄SiO₄ 試料の作製を行った。その後、XRD による相同定、熱

重量分析装置(TG-DTA)による CO₂ 吸収特性の評価を行った。

3. 結果及び考察

固相反応法で作製した試料は XRD による相同定の結果、Li₄SiO₄ 単一相であることを確認した。次に、作製した Li₄SiO₄ に Na₂CO₃ を任意量添加 (0~15wt%) し、100vol%CO₂ 雰囲気、室温から 1000°C までの温度範囲、10°C/min 加熱速度で質量変化を調べた。その結果を Fig.3 に示す。質量増加は CO₂ の吸収、そしてそれに続く質量減少は CO₂ の放出に対応する。

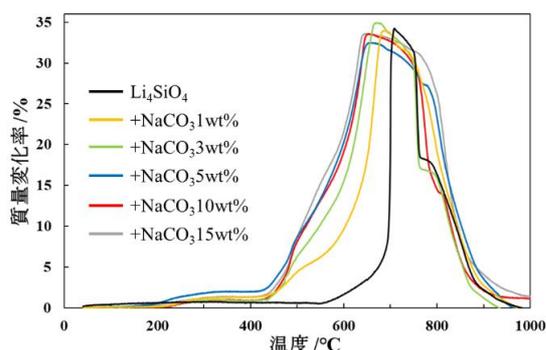


Fig.3 Na₂CO₃ を添加した Li₄SiO₄ の CO₂ 吸収挙動

質量変化の温度依存性の形状(挙動)から、Na₂CO₃ 添加量の増加に伴って 400°C~600°C間の CO₂ 吸収率が増加し、最大吸収温度は低下することが分かった。これは、Na₂CO₃ が増えることで共晶効果によって融解する Li₂CO₃ が増加し、CO₂ の拡散経路が増えたためだと考えられる。添加量が 5wt% を下回ると 400°C~600°C間の CO₂ 吸収率が低下するため、最も良い添加量は 5~10wt% であることが示唆された。

次に、CO₂ 吸収挙動の CO₂ 濃度依存性を調べるため、Na₂CO₃ 添加量 10wt% の試料と純粋な Li₄SiO₄ 試料について、25~100vol%CO₂ 雰囲気、室温から 1000°C までの温度範囲、10°C/min 加熱速度で質量変化を測定した。その結果を Fig.4 に示す。

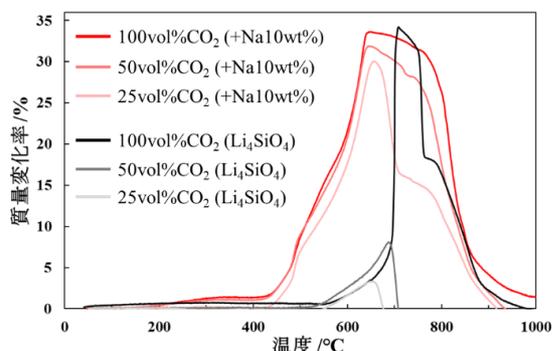


Fig.4 CO₂ 濃度による吸収挙動の変化

純粋な Li₄SiO₄ 試料は、既報の通り³、CO₂ 濃度の低下と共に最大 CO₂ 吸収量が大幅に減少した。対して、Na₂CO₃ 添加量 10wt% の試料は、CO₂ 濃度が減少しても高い CO₂ 吸収量を保持していることが分かった。これは Na₂CO₃ 添加により Li₂CO₃ 相の融点が低下したことで、低温でも CO₂ の拡散経路が増えたためであると考えられる。このような反応温度の低温化は、ギブズエネルギーが負に大きくなる低温での CO₂ 吸収反応を可能とする。したがって、Na₂CO₃ の添加は Li₄SiO₄ の CO₂ 吸収能向上に非常に有効であることが示唆された。

以上のことから、今後、自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジットに適用する際、Na₂CO₃ 添加 Li₄SiO₄ はより低温・低濃度 CO₂ 雰囲気下での CO₂ 吸収反応を行えるため、CO₂ 吸収コンポジットの応用範囲を拡大できることが期待される。

4. 結論

Li₄SiO₄ 粉末に Na₂CO₃ を添加することで、反応温度の低温度化に成功した。低温度化により、低濃度 CO₂ 雰囲気下でも高い CO₂ 吸収量を保持できることが分かった。Na₂CO₃ 添加 Li₄SiO₄ を自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジットに適用することで、コンポジットの応用範囲をより拡大できることが示唆された。

引用文献

- (1) Matsukura, Y.; Okumura, T.; Kobayashi, R.; Ohishi, K. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 966-967.
- (2) Oh-ishi, K.; Kobayashi, R. *Chem.Eng.* **2012**, *57*, 25.
- (3) Oh-ishi, K.; Matsukura, Y.; Okumura, T.; Matsunaga, Y.; Kobayashi, R. *J Solid State Chem* **2014**, *211*, 162-169.
- (4) Yang, Y et al. *Energy & Fuels.* **2018**, *32*, 12758-12765

対外発表

- (1) 石寄友己, 草野大志, 渡邊美寿貴, 大石克嘉, 岡研吾, 小林亮太, 真島豊 : The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, 2019, 沖縄, ポスター発表
- (2) 石寄友己, 草野大志, 渡邊美寿貴, 大石克嘉, 小林亮太, 真島豊 : 日本電子材料技術協会第 56 回秋季講演大会, 2019, 東京, 口頭発表