

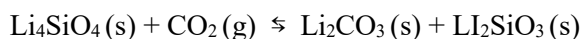
自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジット
 Li₄SiO₄/SiO_x/Si の実用化に向けた改良と CO₂ 吸収・放出挙動の評価
 Improvement of CO₂ absorbent layered composite
 Li₄SiO₄/SiO_x/Si for practical use and
 evaluation CO₂ absorption/desorption behaviors

応用化学専攻 森崎 兼斗

MORISAKI kent

1. 緒言

リチウム複合酸化物である Li₄SiO₄ は、以下に示す化学反応式に従い CO₂ と可逆的に反応する固体型 CO₂ 吸収材として期待されている⁽¹⁾。



上記の化学反応式には温度依存性があり、CO₂ 吸収反応(右向きの反応)は 600°C、CO₂ 放出反応(左向きの反応)は 700°C 以上と高温が必要となり、従来では電気炉など外部加熱装置が必須であった。そこで当研究室では、吸収材自身が発熱できないかと考え、以下に示すような自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジットを考案した⁽²⁾。この固体型吸収材は Li₄SiO₄/SiO_x/Si の三層構造になっており、基板に通電を行い基板が抵抗熱によって発熱することができる仕組みになっている。したがって基板に流す電流・電圧値を制御することによって、吸収材の温度をコントロールすることが可能になり、CO₂ の吸収・放出反応を選択的に行うことができる。

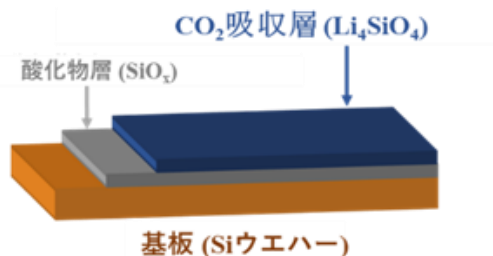


図 1. 自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジット
 Li₄SiO₄/SiO_x/Si の概略図

しかし Li₄SiO₄ には低 CO₂ 分圧中では CO₂ 吸

収性能が大きく低下するという欠点がある。これは Li₄SiO₄ が CO₂ を吸収すると上記の化学反応式に従い Li₂SiO₃ と Li₂CO₃ が生成し、これらの反応生成物が Li₄SiO₄ の表面層を覆うことにより CO₂ の拡散経路が狭まってしまうことが原因である。

この解決策として、アルカリ炭酸塩である K₂CO₃ を添加する方法がある⁽³⁾。この方法は K₂CO₃ と Li₂CO₃ の共晶効果を利用し、Li₂CO₃ の融点を低下させ Li₂CO₃ をより低い温度で融解させることで表面層を破壊し、CO₂ の拡散を促進させ CO₂ 低分圧中においても吸収量を低下させない方法である。

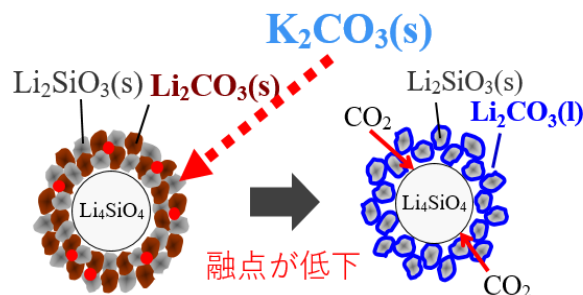


図 2. K₂CO₃ 添加による表面層(生成物層)の破壊

本研究は、自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジット Li₄SiO₄/SiO_x/Si の CO₂ 吸収層に適量の K₂CO₃ を添加した Li₄SiO₄ を用いて、自作した評価装置により CO₂ 吸収・放出挙動を調査することを目的とした。

2. 実験

Li₂CO₃ 粉末(レアメタリック社製、99.999%)をエタノールに分散させた Li₂CO₃ ペーストを

作製し、0.5mm×20mm×70mm にカットした Si ウェハー(ニラコ社製、p 型、 $<0.02 \Omega \cdot \text{cm}$)にスプレーを用いて塗布し、通電加熱することで自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジット Li₄SiO₄/SiO_x/Si を作製した。このコンポジットに K₂CO₃ 粉末(レアメタリック社製、99.99%)をエタノールに分散させた K₂CO₃ ペーストを作製しスプレーを用いて塗布した。このコンポジットを CO₂、CO₂/N₂ 混合ガス、N₂ 中で通電加熱を行い、非接触温度計でコンポジット表面の温度を測定しながら反応装置出口の CO₂ 濃度をモニターすることにより、温度に対する CO₂ 吸収・放出挙動を、CO₂ 濃度変化から評価した。

3. 結果及び考察

K₂CO₃ を添加した自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジット Li₄SiO₄/SiO_x/Si の CO₂ 濃度 50 vol%における CO₂ 吸収実験前後の XRD パターンは以下ようになった。

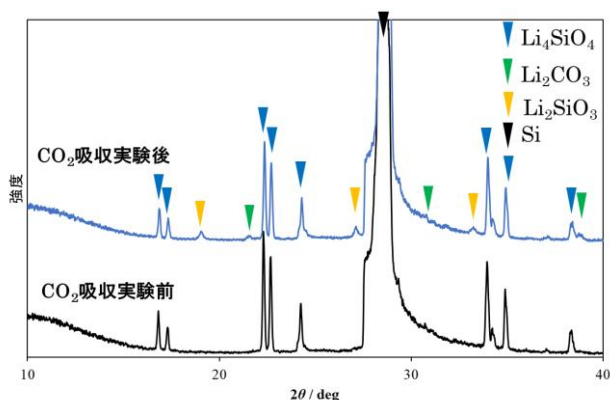


図 3. 自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジット Li₄SiO₄/SiO_x/Si の CO₂ 吸収実験前後の XRD パターンの比較

図 3 からわかるように、CO₂ 吸収実験前の XRD パターンでは Li₄SiO₄ のピークのみが観測されたが、CO₂ 吸収実験後の XRD パターンでは Li₄SiO₄ の他に CO₂ 吸収による反応生成物である Li₂SiO₃ と Li₂CO₃ のピークが観測された。このことからコンポジットが CO₂ を吸収していることが XRD パターンから確認された。

次に K₂CO₃ を添加した自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジット Li₄SiO₄/SiO_x/Si の CO₂ 濃度 19.8 vol%における CO₂ 吸収実験の結果は以下のようになった。

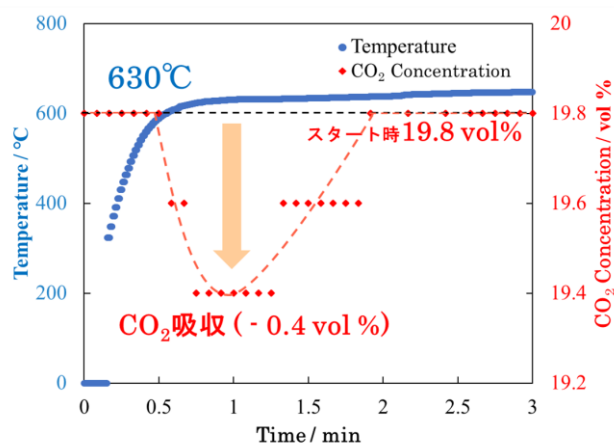


図 4. CO₂ 濃度 19.8 vol%における CO₂ 吸収実験の結果

図 4 からわかるように、通電開始前の CO₂ 濃度は 19.8 vol%であったが、通電加熱によりコンポジットを昇温させ温度が 600°C付近になると、CO₂ 濃度が 19.4 vol%まで下がった。このことから 0.4 vol%(4000 ppm)の CO₂ 濃度が減少し、その後通電開始時の CO₂ 濃度である 19.8 vol%に戻っていく挙動が確認できた。以上のことから K₂CO₃ を添加したことにより CO₂ 吸収反応を CO₂ の濃度変化からその場観測(直接観測)することができた。

今回作製したコンポジットは小さく CO₂ 吸収量が非常に少ないため、CO₂ 吸収量を増やすために今後は、より大きな基板を用いたコンポジットを作製し、CO₂ 吸収・放出実験を行っていく予定である。

4. 結論

K₂CO₃ を添加した自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジット Li₄SiO₄/SiO_x/Si を作製し、自作した評価装置を用いて、CO₂ 吸収反応を CO₂ の濃度変化からその場観測することができた。

引用文献

- (1) Kato, M.; Nakagawa, K. *J Cream. SOC. JPN.* **2001**, *109*, 911
- (2) Oh-ishi, K.; Kobayashi, R. *Chem. Eng.* **2012**, *57*, 27
- (3) Oh-ishi, K.; Matsukura, Y.; Okumura, T.; Matsunaga, Y.; Kobayashi, R. *J Solid State Chem* **2014**, *211*, 162-169.

対外発表

- (1) 森崎兼斗、千葉孝弘、大石克嘉、小林亮太、真島豊：日本電子材料技術協会第 60 回秋季講演大会, 2023, 愛知, 口頭発表