

# 自己発熱機能を有する 固体型炭酸ガス吸収材料

中央大学 工学部 応用化学科  
教授 大石 克嘉

# 研究背景

近年、リチウム複合酸化物( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ )は、発電所、製鉄所から排出される炭酸ガス( $\text{CO}_2$ )の回収・隔離用の高温型セラミックス(固体型)吸収材として期待され、これまで重点的に研究がなされて来た。

しかしながら、高温型での $\text{CO}_2$ 吸収を目的に研究が行なわれて来た関係上、

それらリチウム複合酸化物の $\text{CO}_2$ 吸収能に関する研究は、 $500^\circ\text{C}$ 以上の高温に限られていた。

このため、低温領域(常温近傍を含む)での $\text{CO}_2$ 吸収能については、ほとんど知られていない。

# 研究背景

低温でのCO<sub>2</sub>吸収能の減少は、1) 既存のリチウム複合酸化物のCO<sub>2</sub>吸収能が小さい、2) リチウム複合酸化物の表面が活性ではない事に依存していると予想した。

本研究では、より低温でのCO<sub>2</sub>吸収能の向上を実現するために、リチウム複合酸化物をCO<sub>2</sub>吸収材として応用する場合において、従来の顆粒(粒子)状態ではない形状で、CO<sub>2</sub>吸収能を維持することが出来、かつ酸化物表面とCO<sub>2</sub>間の接触面積も増大するような構造を提案する。

# 新技術の基となる研究成果・技術

近年知られているリチウム系複合酸化物には、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ がある。  
これら酸化物の $\text{CO}_2$ 特性吸収特性を示す。

# ☆ リチウム複合酸化物とCO<sub>2</sub>間の反応

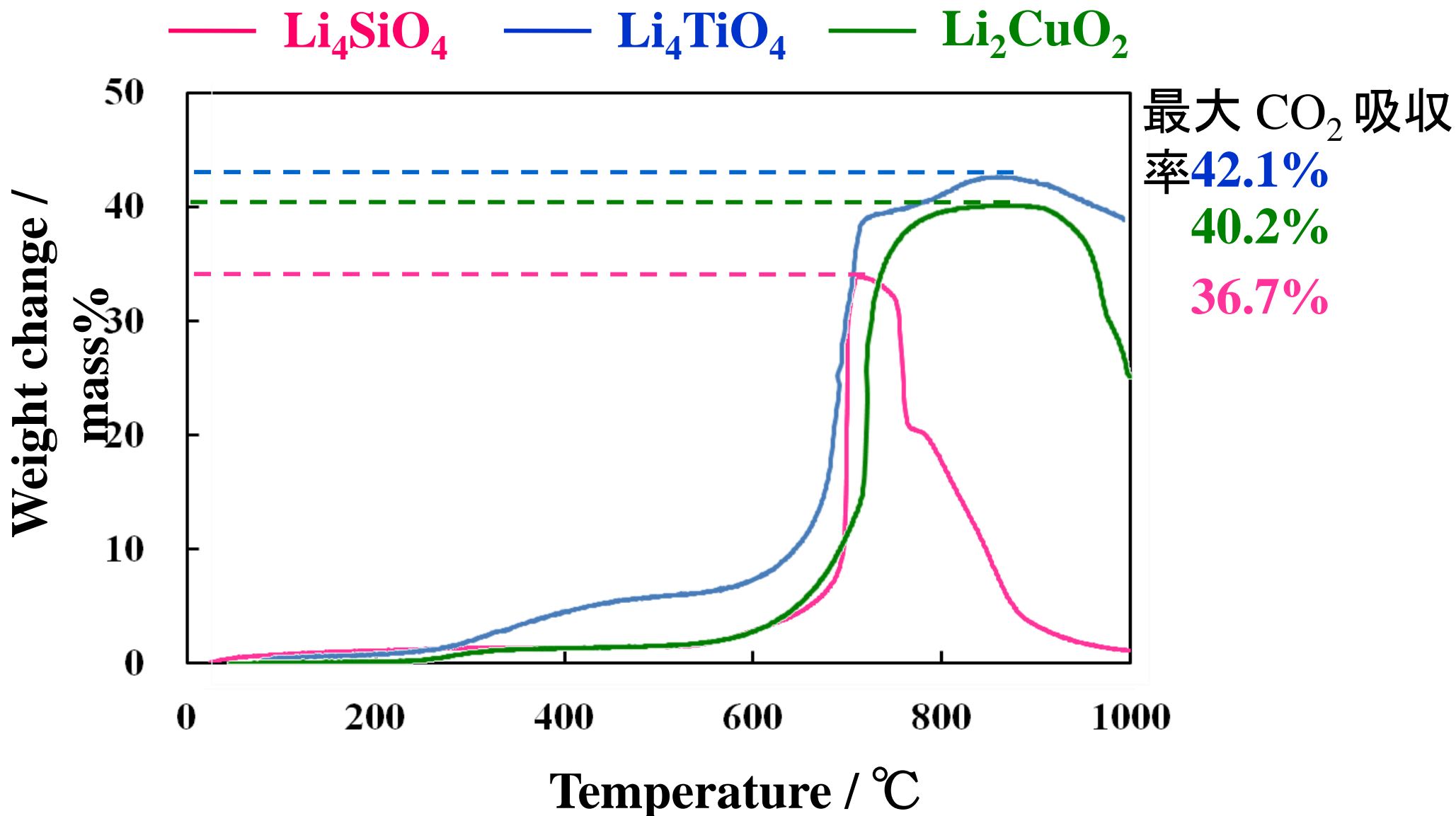


M. Kato and N. Nakagawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109** [11] (2001) 911-914.

N. Togashi, T. Okumura and K. Oh-ishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115** [5] (2007) 324-328.

Y. Matsukura, T. Okumura, R. Kobayashi, K. Oh-ishi, *Chem. Lett.* **39**[9] (2010) 966-967.

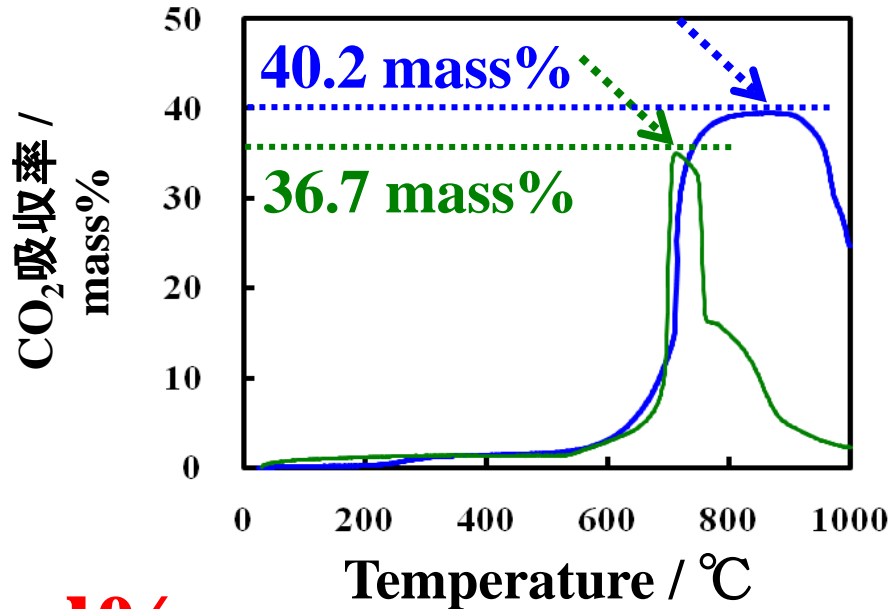
# 熱重量分析装置でのCO<sub>2</sub>吸収測定結果



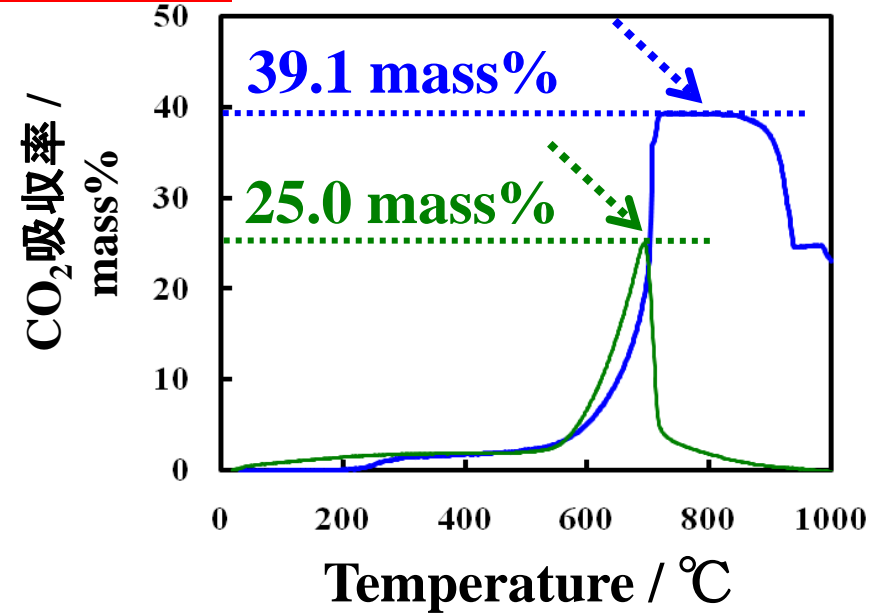
これまで報告されていたLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>に対して、  
Li<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>ともに高い最大CO<sub>2</sub>吸収率を示した。

# CO<sub>2</sub>吸収特性のCO<sub>2</sub>濃度依存性

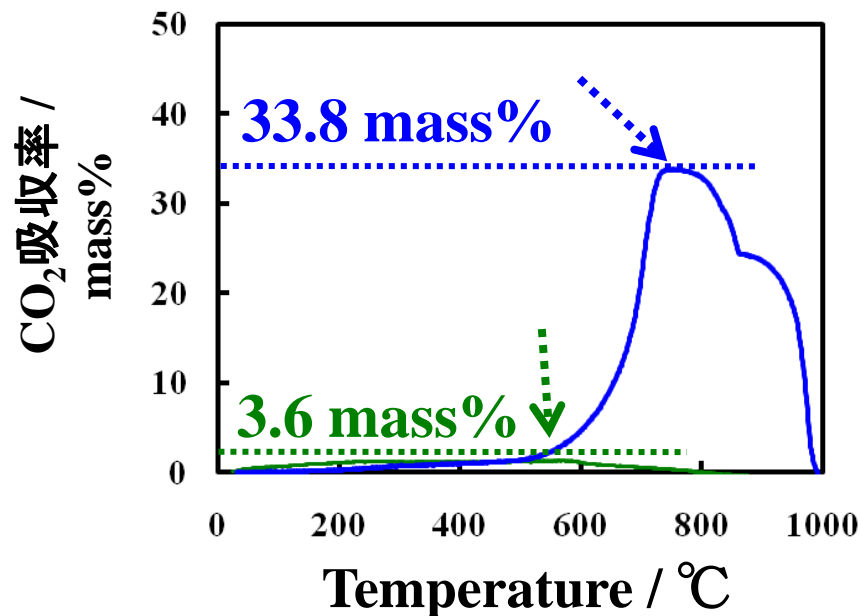
**100 vol%**



**50 vol%**



**5 vol%**



— Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>

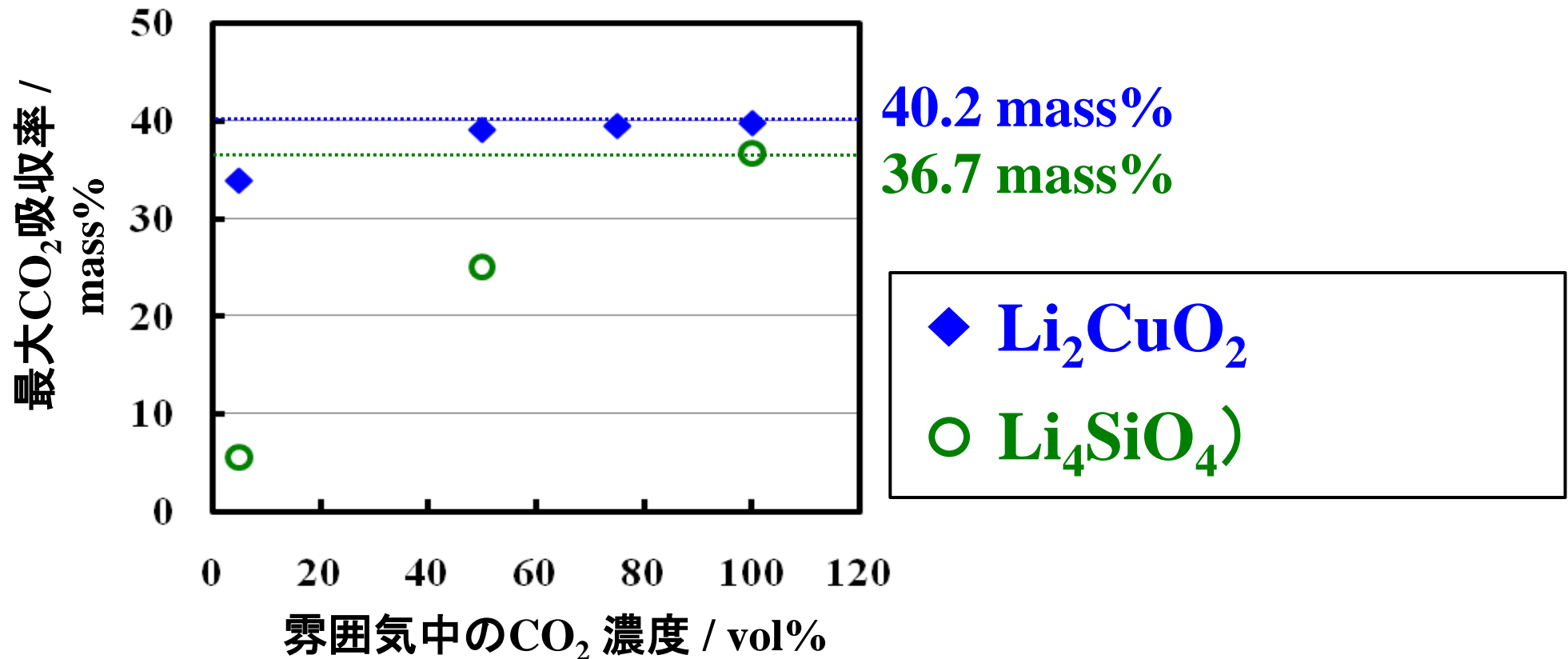
— Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

熱重量分析装置：昇温速度 5°C/min  
で常温から1000°Cまで連続的に昇温

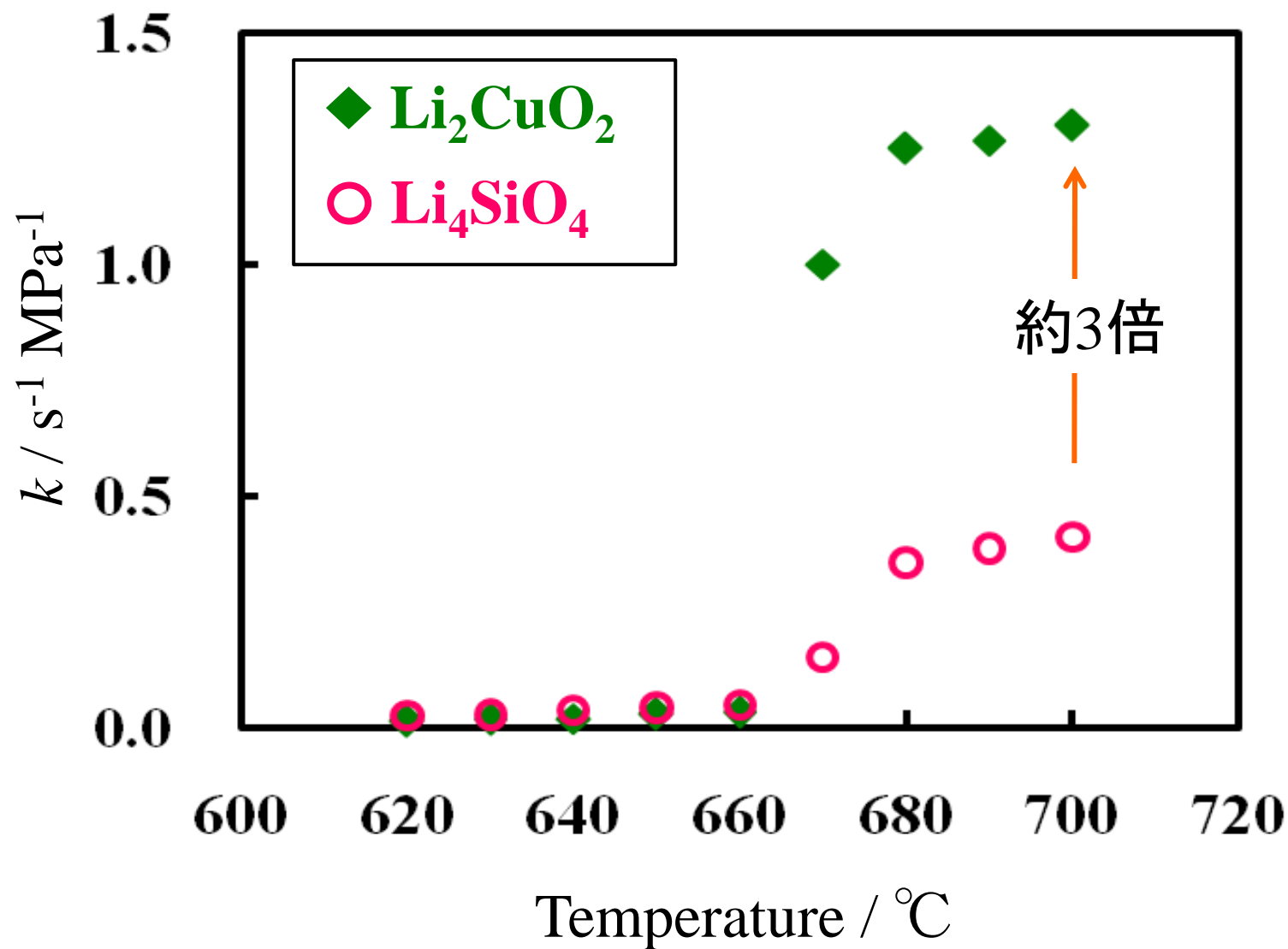
# CO<sub>2</sub>吸収特性のCO<sub>2</sub>濃度依存性

雰囲気中のCO<sub>2</sub>濃度：100, 75, 50, 5 vol% の4種類  
(CO<sub>2</sub>とArの混合ガス気流：全圧0.1 MPa)

熱重量分析装置：各CO<sub>2</sub>濃度の雰囲気中，昇温速度 5°C/minで  
常温から1000°Cまで連続的に昇温



# CO<sub>2</sub> 吸収速度定数 $k$ の比較



# 従来技術とその問題点

前述のリチウム複合酸化物は、CO<sub>2</sub>吸収速度が速く、物質によっては低いCO<sub>2</sub>濃度雰囲気でもCO<sub>2</sub>吸収能があまり低下しないという特徴をもつ。

しかしながら、下記の問題点もある。

リチウム複合系酸化物では、CO<sub>2</sub>吸収に伴う**活性表面の減少**により、常温での吸収速度が極端に小さいという問題がある。

# Li<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>は以下に示す問題点をもつ

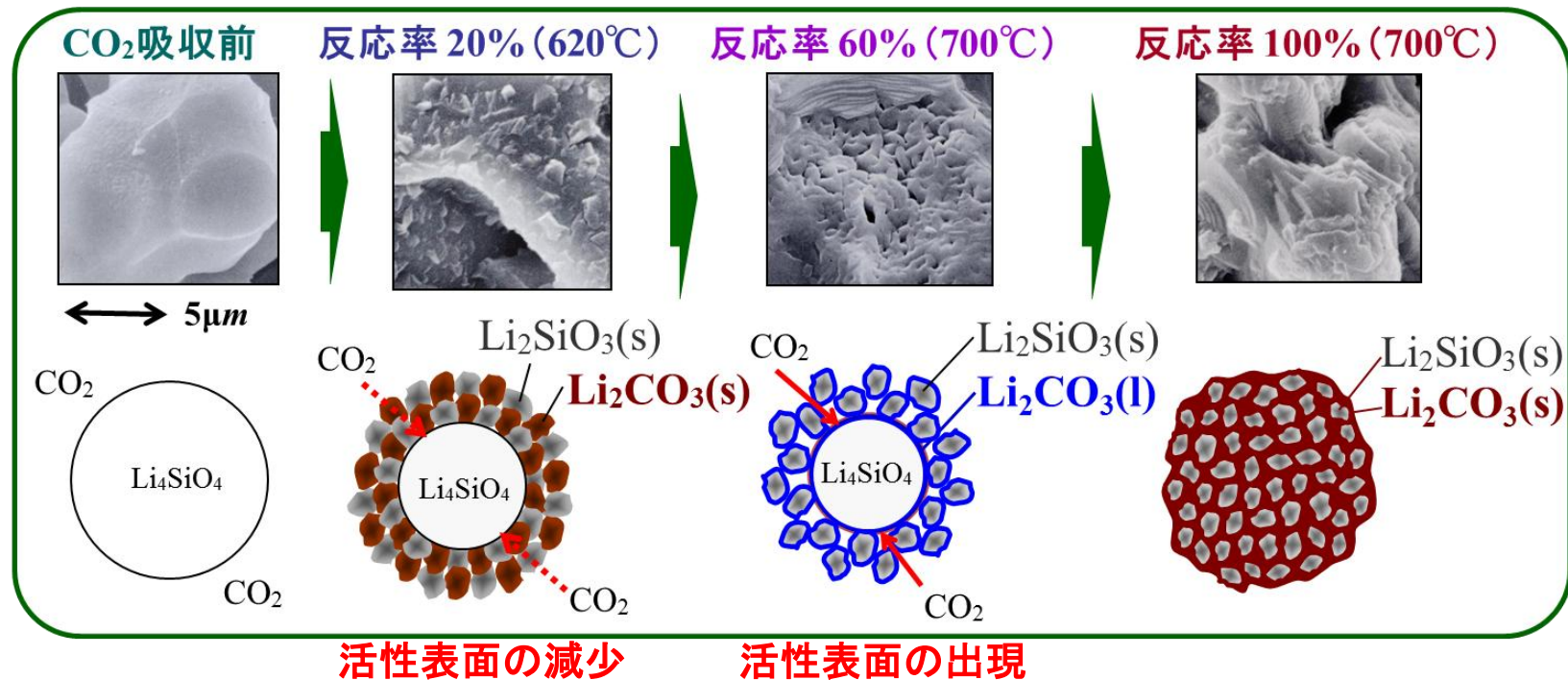
- 単一相のLi<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>の合成が困難.
  - ✓ 水素-アルゴン雰囲気の利用.
  - ✓ 少量での合成実験のみ.
- CO<sub>2</sub>の放出(脱炭酸)反応が起こりにくいいため、  
繰り返し利用には不適.
  - ✓ 1000°Cで2~3%程度の脱炭酸

# 活性表面の減少による吸収速度の低下

$\text{Li}_2\text{CuO}_2$  や  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  などのリチウム複合酸化物  $\text{CO}_2$  吸収材にも以下の**問題点**がある。

「リチウム複合酸化物は  $\text{CO}_2$  を吸収すると、粒子表面に反応生成物の層 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  や  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CuO}$  など) が形成されるため (**活性表面が減少するため**)、**常温を含む低い温度領域では、 $\text{CO}_2$  との反応速度が極端に低下する。**

対して、高温 ( $700^\circ\text{C}$  付近) では、反応生成物層が崩れるため、 $\text{CO}_2$  との反応は速くなる。」リチウム複合酸化物は高温での  $\text{CO}_2$  吸収に向いている。



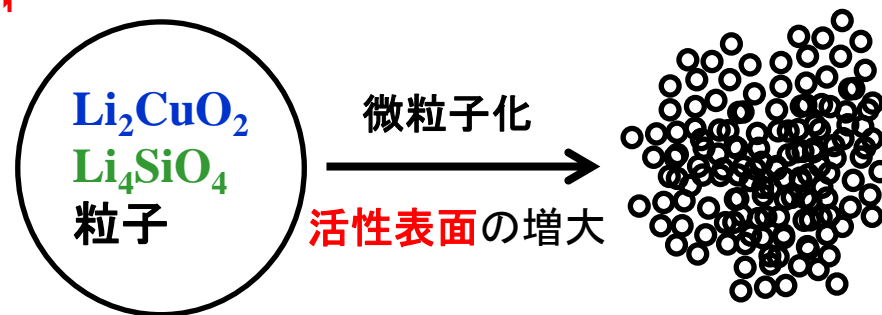
# 新技術の特徴・従来技術との比較

リチウム複合酸化物に関して、  
低温でCO<sub>2</sub>吸収能が著しく減少するという問題点を、  
微粒子化もしくは薄膜化・層状化による表面活性化  
で解決。

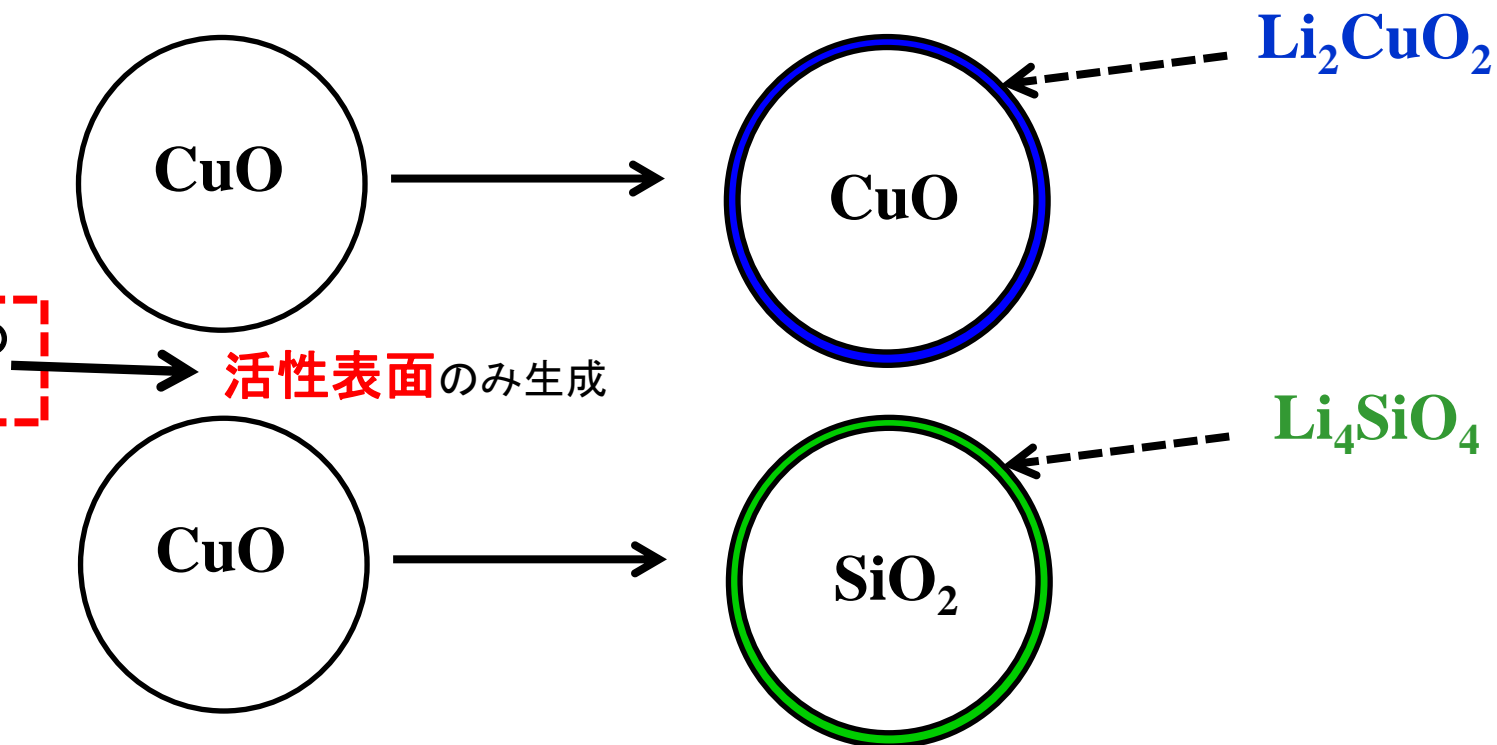
また、一旦吸収したCO<sub>2</sub>を容易に放出可能な形状  
(構造)を探索する。

# 新技術の特徴：微粒子化

微粉化して活性表面を増やす



膜状のリチウム複合酸化物の  
作製により



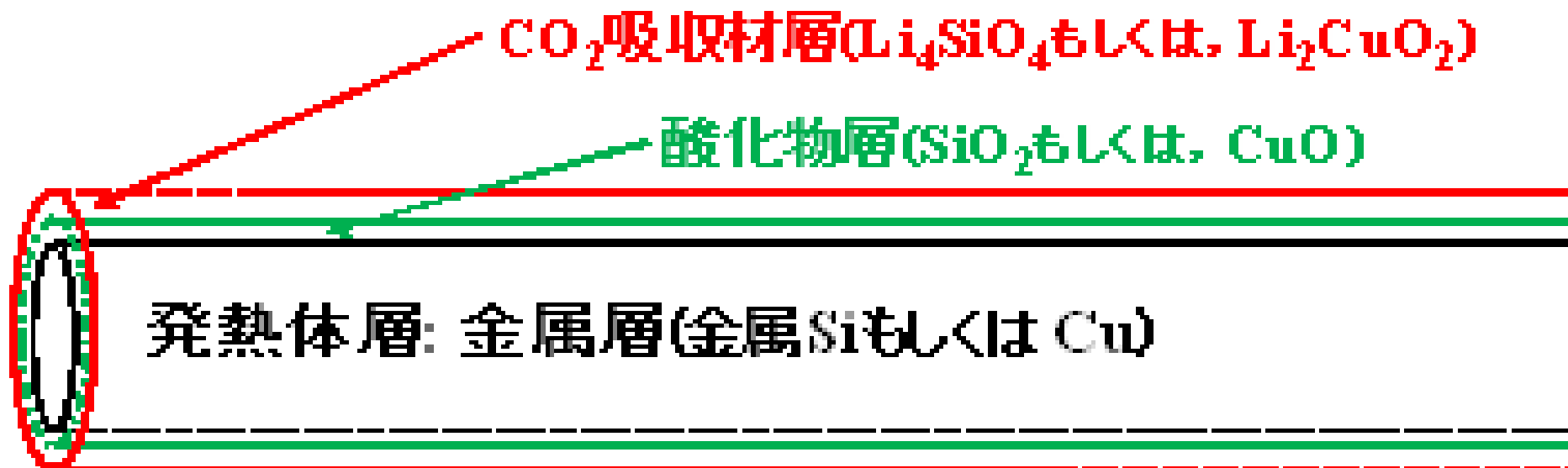
新技術の特徴: $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ もしくは $\text{Li}_2\text{CuO}_2$   
を薄膜化するもしくは層状に形成するとい  
うコンセプトの上に,

中心金属表面の上に, CuもしくはSi  
の層を形成させ, その上に $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ も  
しくは $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 層を形成させる

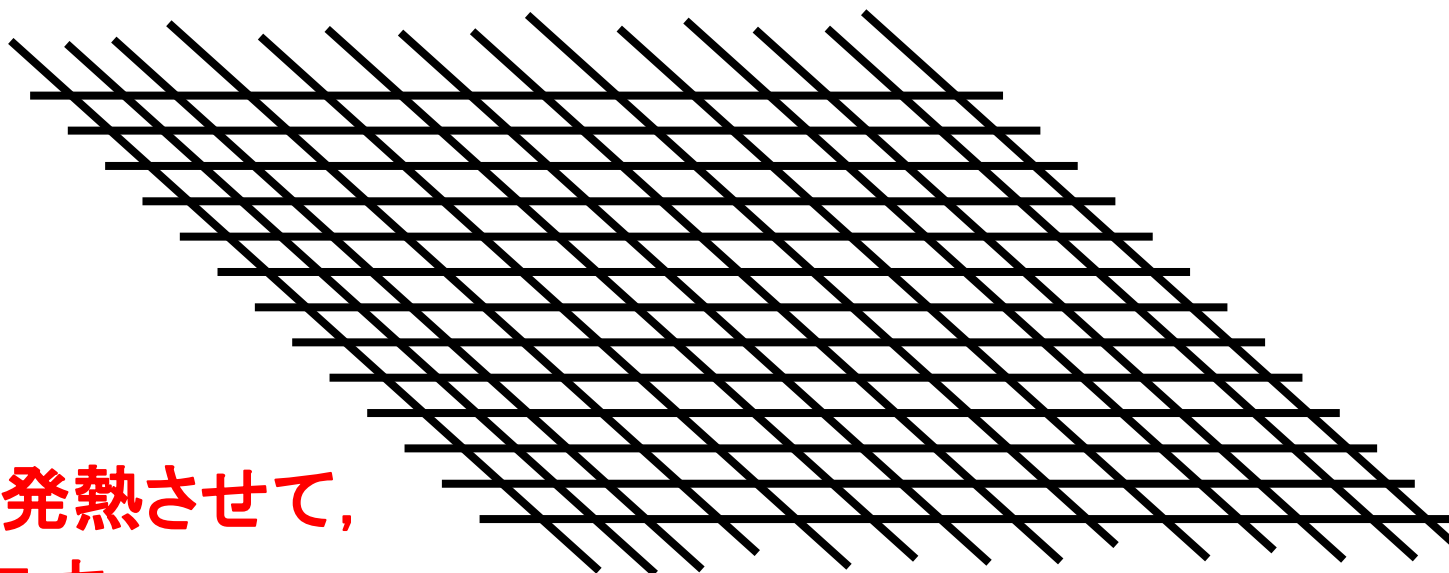
$\text{CO}_2$ 吸収材層( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ もしくは,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ )

酸化物層( $\text{SiO}_2$ もしくは,  $\text{CuO}$ )

発熱体層: 金属層(金属SiもしくはCu)



電流を流し, 発熱させて,  
脱CO<sub>2</sub>を起こす



用途の1つとして

電気自動車用バッテリーとして期待される金属  
-空気二次電池用に、  
本形状をもつCO<sub>2</sub>吸収セラミックスを使用する

# 想定される業界

- ・ 自動車用バッテリー製造メーカー
- ・ 高速度で通過する低濃度のCO<sub>2</sub>含む排気ガスから、CO<sub>2</sub>を分離・回収が必要な分野

# 実用化に向けた課題

- 現在，中心金属上にその金属の酸化物を形成させるところまで開発済みであるが，銅の場合には， $\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{CuO}$ という2つの酸化物が形成されてしまうため今後，酸化条件を詰めていく必要がある。
- 今後さらに，金属酸化物上にリチウム複合酸化物を薄膜状もしくは層状に形成する技術開発を進めていく。

# 企業への期待

- 膜・層状リチウム複合酸化物の作製については、薄膜生成・層形成技術により克服できると考えている。
- セラミックスの微粒子化や表面形成・処理の技術を持つ、企業との共同研究を希望。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称: 炭酸ガス吸収材、炭酸ガスの吸収放出方法及び吸収放出装置
- 出願番号 : 特願2008-150961 (特開2009-291770)
- 出願人 : 学校法人中央大学
- 発明者 : 大石 克嘉、奥村 健、松倉 佑介
  
- 発明の名称: 炭酸ガス吸収材、炭酸ガス吸収材の製造方法、炭酸ガス吸収方法、  
および炭酸ガス吸収装置
- 出願番号 : PCT/JP2006/318423 (WO2007/032494)
- 出願人 : 学校法人中央大学
- 発明者 : 大石 克嘉、富樫 伸明

# お問い合わせ先

**中央大学**

**研究支援室 渡部、加藤**

**TEL 03-3817-1603**

**FAX 03-3817-1677**

**e-mail [k-shien@tamajs.chuo-u.ac.jp](mailto:k-shien@tamajs.chuo-u.ac.jp)**