

1 緒言

α -LiFeO₂はLi含有化合物であるLi₂ZrO₃、Li₄SiO₄及びCaO等の高温でのCO₂吸収物質に対し、中温でのCO₂吸収・脱離に適した物質である。特に400℃付近で高いCO₂吸収能を示すが、その温度領域では α -LiFeO₂結晶構造中のLi⁺とFe³⁺が再配列し、低温安定相の β '-LiFeO₂相へ構造相転移する。

本研究では、 α -LiFeO₂と酸化セリウムを複合化することによってCO₂吸収・拡散の速度を向上させ、CO₂吸収分離技術において効果的な回収法が見出されていない中温域（200～500℃）においてCO₂を効率よく吸収・分離できるCO₂分離膜を創製するための基礎的研究を行った。

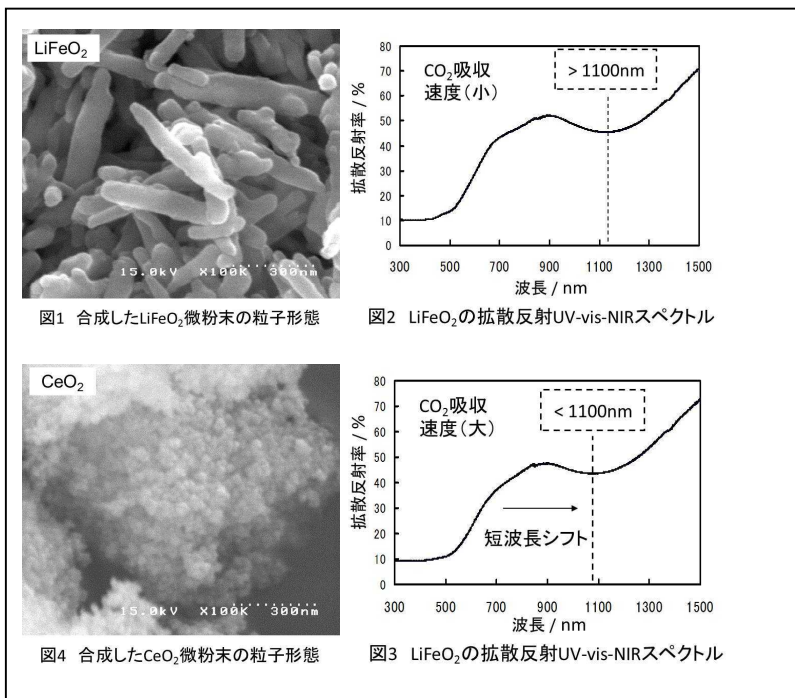
2 実験方法

CeO₂被覆 α -LiFeO₂ 粉末の調製及び CO₂ 吸収 原料粉末を 500℃で仮焼して合成した α -LiFeO₂ 粉末を分散させた水溶液中に、液相法を経て 300℃で仮焼して合成した CeO₂ 微粒子を LiFeO₂ : CeO₂ = 1 : 1 あるいは 1 : 2 (質量比) となるように添加し、スターラーで 2 h 攪拌した。その混合粉末を吸引ろ過、乾燥し、大気中で 500℃, 2 h 熱処理することで調製した。

評価法 CO₂ 吸収は管状炉中 Ar 流通下で目的温度まで 10 °C/min で昇温し、目的温度で流速 200 ml/min、ガス圧 0.01 MPa の CO₂ ガスに切り替え 5 h 保持することで行った。各試料の結晶相の同定には粉末法 XRD、粉末の形態観察には FE-SEM、各試料の CO₂ 吸収能の調査には TG-DTA、LiFeO₂ の UV-vis-NIR スペクトルの調査には拡散反射型 UV-vis-NIR、粒子表面をゼータ電位で評価した。また、ガスクロマトグラフと管状炉に連結させて、N₂/CO₂ 混合ガスからの、LiFeO₂/CeO₂ 複合体による CO₂ ガス分離能を室温から 400℃の範囲で調査した。各試料の CO₂ 吸収能は、CO₂ 吸収後の試料を 100 ml/min の Ar 流通下で室温から 700℃まで 10 °C/min で昇温させ、CO₂ 脱離に伴う重量減少を調査して評価した。なお、理論重量減少率は下式に示す左向き反応により 18.8 %と算出され、この値と重量減少率を比較して CO₂ 吸収反応率を算出した。 $\text{LiFeO}_2 + \text{CO}_2 \leftarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$

3 結果と考察

図1に合成したLiFeO₂粉末の粒子形態を示す。このように柱状粒子からなるLiFeO₂が得られたことがわかった。また、このようなLiFeO₂にはCO₂吸収速度の高い試料と低い試料が存在することを見出した。これら2種類のLiFeO₂の相違点を拡散反射型紫外可視近赤外分光法(UV-vis-NIR)で調査した。その結果、図2及び3に示すような、1100 cm⁻¹付近のd-d遷移(Fe³⁺; FeO₆八面体)に起因する吸収ピークの位置に相違点が



あることを見出した。本研究では、この分析法を用いて、CO₂吸収速度の高いLiFeO₂を選別して、CO₂吸収体に用いる手順を選択した。図4には、液相法で合成した、CeO₂粉末の粒子形態を示す。ナノレベルの粒子径を有しており、先に合成した柱状粒子のLiFeO₂よりもかなり小さい粒子であることがわかった。

互いに異なる粒子形態および粒子径を有するLiFeO₂およびCeO₂を複合化させるにあたり、粒子表面のゼータ電位を適切なpH値のもとで制御した。その結果を図5に示す。LiFeO₂の平均的なゼータ電位を約-30mV、CeO₂のゼータ電位を約+21mVに制御することができた。

このように互いの粒子表面の電位が正負で大きく離れている性質を利用して、溶液中でLiFeO₂粒子表面にCeO₂ナノ粒子を被覆した。得られた試料の形態を図6に示す。

図に見られるように、LiFeO₂柱状粒子の表面にCeO₂ナノ粒子が被覆された多孔質の複合体を作製することができた。

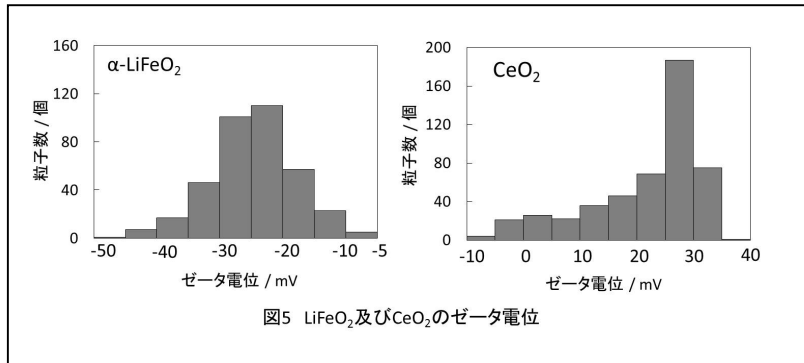


図5 LiFeO₂及びCeO₂のゼータ電位

作製したCeO₂/LiFeO₂複合体のCO₂吸収特性を評価した。図7は、CO₂ガス流通下（濃度100%）での各温度における、複合体のCO₂反応率である。図より、CeO₂を被覆した複合体は、各温度において、LiFeO₂のみと比べて大きいCO₂吸収率を有しており、CO₂反応速度が向上したことがわかった。ただし、このようなCO₂吸収特性は500℃以上では著しく低下した。これは吸収されたCO₂が複合体成分の分解によって放出されたためであり、CO₂分離は500℃以下で行う必要があった。ここで、CO₂反応率はCO₂吸収体であるLiFeO₂がすべて反応した場合を100%としている。また、CeO₂自身には有意なCO₂反応は認められなかった。

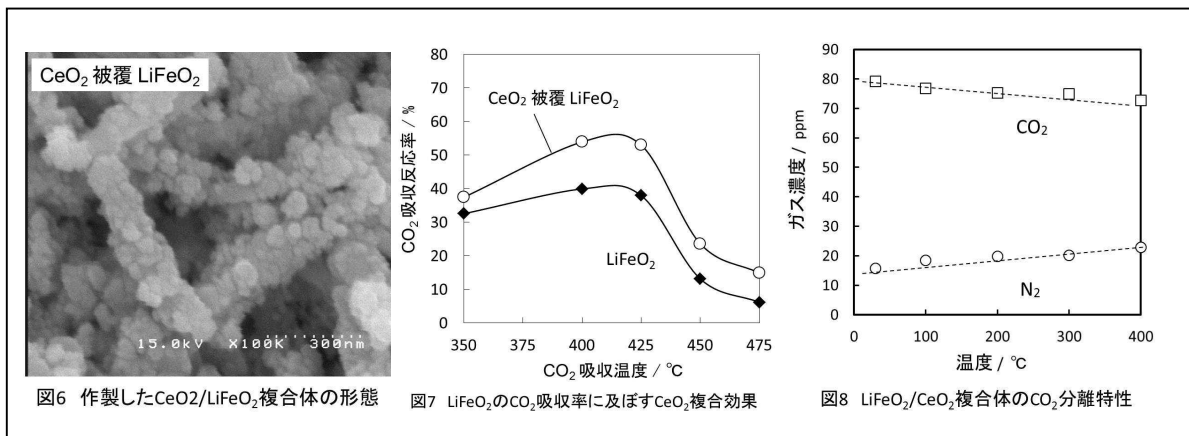


図6 作製したCeO₂/LiFeO₂複合体の形態

図7 LiFeO₂のCO₂吸収率に及ぼすCeO₂複合効果

図8 LiFeO₂/CeO₂複合体のCO₂分離特性

このように、CO₂吸収速度を高くしたCeO₂/LiFeO₂複合体の試料を加熱電気炉の反応管内に装着して、CO₂/N₂混合ガス（CO₂濃度：約80%）中からのCO₂分離能（30~400℃）を評価した。なお、試料を通過したガス成分の各濃度は、ガスクロマトグラフに連結させて、その場評価した。その結果を図8に示す。温度上昇に伴って、ガスクロで検出されたCO₂濃度は低下し、400℃では10%以上の低下が認められた。これは、図7に見られるように、400℃付近で、試料のCO₂吸収速度がかなり高くなっているためであり、CO₂反応速度を高めることでさらにCO₂分離能を向上させることができると期待される。

4. 謝辞

本研究は、平成24年度総合研究機構プロジェクト若手展開研究（カテゴリB）によって行われたものである。厚く御礼申し上げます。