二酸化炭素吸収材料の開発

埼玉大学　大学院　理工学研究科　准教授　柳瀬郁夫

共同開発分野；CO_2吸収材料・熱膨張制御材料　　専門分野；無機材料化学・無機固体化学

[連絡先]　TEL/FAX 048-858-3720　　yanase@apc.saitama-u.ac.jp

酸化カルシウム（CaO）

CO_2吸収・脱離サイクル

(CO_2 流通下)

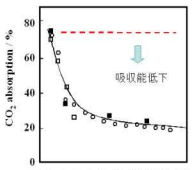
CO_2 600～900℃

CaO ⇄ $CaCO_3$

CO_2 900℃～

繰り返し使用できる資源的に豊富なCO_2吸収体

一般的なCaOのCO_2吸収能の劣化（例）



J.C.Abanades,Chem.Eng.Journal 90 (2002) 303-306

繰り返しによるCaO粒子の表面積の減少

課題

CO_2吸収能力が低下

CaOのCO_2吸収能力の高寿命化と向上

(1) CaO微粒子の合成 (from $CaCO_3$-$Ca(OH)_2$ $Ca(CH_3COO)_2$)

（欠点）(凝集抑制) CO_2の低温脱着

(2) CaO粒子を有する複合体の作製 (+ SiO_2系化合物)

（欠点）CaOの表面積減少 (低反応率)

CaO粒子の凝集・粒成長による表面積の減少抑制

CaO粒子のCO_2吸収能の維持

研究の目的

CaO粒子　高分散性　高表面積

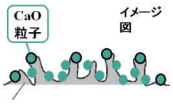
被覆

CO_2脱着などの加熱工程での凝集抑制

CO_2吸収工程での反応率の向上

ケイ酸塩フォーム

イメージ図



$Cs_{0.9}Al_{0.9}Si_{2.1}O_6$ (9CAS):
立方晶系 低熱膨張性ケイ酸塩化合物

⇒ CO_2吸収特性の調査

9CAS非晶質粉末の合成

Al_2O_3 sol　pH 5.4　SiO_2 sol

混合・撹拌(24h)

乾燥

熱処理(600℃,20h)

Al_2O_3・SiO_2混合微粉末

$CsNO_3$粉末

ボールミル混合(24h)

仮焼(600℃,20h)

9CAS非晶質粉末

9CAS-foam の作製

ウレタンフォーム(30mesh)

塗布 ← 9CAS粉末スラリー

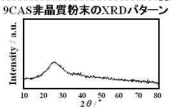
乾燥

熱分解(600℃,2h) ウレタンフォーム除去

焼成(1250℃,5h)

9CASセラミックフォーム(9CAS-foam)

9CAS非晶質粉末のXRDパターン

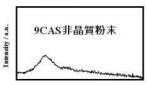


ケイ酸塩フォーム（9CAS-foam）の作製

ウレタンフォーム(30mesh)

塗布 ← 9CASスラリー

乾燥

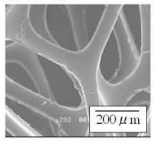


熱分解(600℃,2h) Air流通下(2K/min) ウレタンフォーム除去

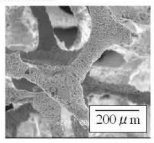
焼成(1250℃,5h)

9CASフォーム(9CAS-foam)

ウレタンフォーム

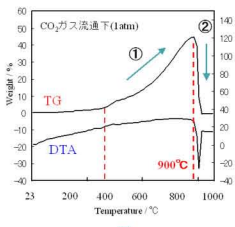


9CAS-foam



TG-DTAによるCaO-foamのCO_2吸収・脱離挙動

CaO-foamの示差熱重量(TG-DTA)曲線

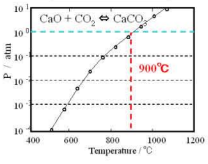


CO_2吸収・脱離挙動(700℃)

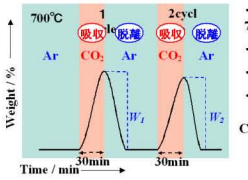
① CO_2 absorption　$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$

② CO_2 desorption　$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

CaOの平衡CO_2分圧曲線



TG-DTAを用いたCO_2繰り返し吸収・脱離特性の評価



・CaOと9CASの反応を防ぐために700℃で保持.

・CO_2ガスを30min流してCO_2吸収.

・Arガスを流してCO_2脱離.

・CO_2脱離量Wnから吸収能を評価.

CaOによるCO_2吸収率 α_nの算出

$$\alpha_n = \frac{Wn\ /\ CO_2\text{分子量}}{C\ /\ CaO\text{分子量}} \times 100\ (\%)$$

Carbonation time /cycle	30min
Calcination time /cycle	-
Carbonation temp. (℃)	700
Calcination temp. (℃)	700
Carbonation atmosphere	CO_2 flow 200 (ml/min)
Calcination atmosphere	Ar frow 200 (ml/min)

Wn:CO_2脱離量(mg)
n:繰り返し回数
C:CaO導入量(mg)
=(CaO-foam)と(9CAS-foam)の質量差

CaO-foam の作製

9CAS-foam

CaO＋水

CaOスラリー水溶液含浸(1h)

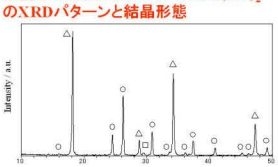
50wt% vs. 9CAS-foam

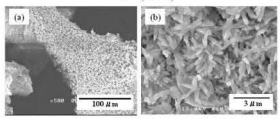
乾燥

熱処理(800℃,2h)

CaO-foam

被覆された水酸化カルシウム$Ca(OH)_2$のXRDパターンと結晶形態





CaO被覆ケイ酸塩フォームの作製

・CaO-foam の作製

9CAS-foam

CaO＋水

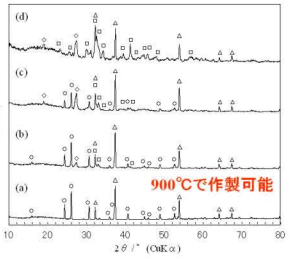
CaOスラリー水溶液含浸(1h)

50wt% vs. 9CAS-foam

乾燥

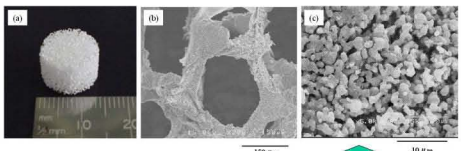
熱処理

CaO-foam



XRD patterns of the CaO-foam heated at each temperatures; (a)1173 K, (b)1223 K, (c) 1273 K, (d) 1373 K.
○$Cs_{0.9}Al_{0.9}Si_{2.1}O_6$, △CaO, □$Ca_2SiO_4$, ◇$CsAlSiO_4$

CaO被覆ケイ酸塩フォームの外観および表面形態



多孔質CaO被覆層

Appearance (a), SEM photographs of the frame (b) and the porous structure of CaO coated on the frame (c) of the CaO-foam after sintering at 1173 K under Ar gas flow.

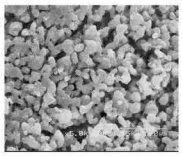
CaOスラリーから析出した結晶形態

CaOスラリーから水分が蒸発して析出した結晶（セラミックスフォーム上）

$Ca(OH)_2$結晶

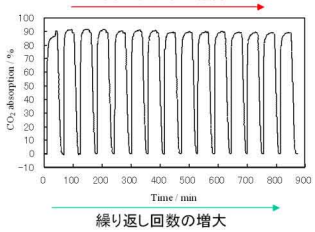
CaO多孔質構造が被覆（基体：セラミックフォーム）

CO_2 吸収・脱離



作製したCaO被覆ケイ酸塩フォームの吸収特性

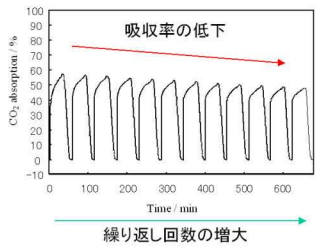
高い吸収率の維持



繰り返し回数の増大

CO_2 absorption-desorption property at 973 K of the fabricated CaO-foam under CO_2 (absorption) or Ar (desorption) gases with a flowing rate of 200 ml / min.

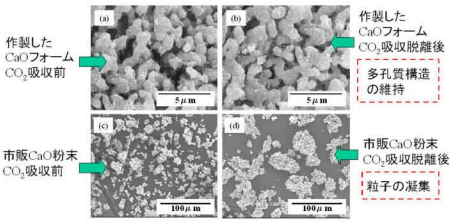
市販CaO粉末の吸収特性



繰り返し回数の増大

CO_2 absorption-desorption property at 973 K of the commercial CaO powder under CO_2 (absorption) or Ar (desorption) gases with a flowing rate of 200 ml / min.

CO_2吸収脱離の前後での各試料の表面形態



SEM photographs of porous structures of CaO coated on the 9CAS-foam before (a) and after (b) 15 cycles of CO_2 absorption-desorption, and the CaO particles not coated on the foam before (c) and after (d) 12 cycles of CO_2 absorption-desorption.

結　論

①ウレタンフォームを利用して作製した9CAS-foam上に様々な条件で CaO粒子を被覆することで，CaO被覆型ケイ酸塩フォーム(CaO-foam)を作製できた.

②フォームに被覆されたCaO粒子は多孔質構造を維持するため，繰り返しCO_2吸収率の低下が抑制され，高寿命CO_2吸収体に成り得ることが示された.

③CaOスラリーを用いることで，9CAS基体との反応が抑制され，高いCO_2吸収率を有するCO_2吸収体(CaO-foam)が作製できた.