

環境材料としての炭酸ガス吸収材開発を目指した酸化物のガス吸着-脱離 特性に関する基礎的研究

研究代表者 鳥取大学工学部 教授 江坂享男

概要

局所的に炭酸ガス濃度を減らすことができる CO₂ 吸収材の開発をめざして、希土類酸化物を添加された酸化ビスマス系粉末試料が、遊星型ボールミル機を使ったメカニカルアロイング法で合成され、それらの試料の炭酸ガス吸収・放出特性は TG-DTA 法で検討された。その結果、いくつかの試料が 400 から 500 の間で炭酸ガスを吸収することが分かった。しかし、吸収・放出特性は添加する酸化物の種類によって変化した。Y₂O₃ を添加したものはほとんど吸収・放出の繰り返しを示さなかったが、La₂O₃ を含み -Bi₂O₃ 系固溶体を形成する系では、良い吸収・放出特性を示した。ただし吸収/放出される炭酸ガス量は、メカニカルアロイングする時間や La₂O₃ の添加量にも依存した。今回の実験では 72 時間メカニカルアロイングした(Bi₂O₃)_{0.70}(La₂O₃)_{0.30} が最も高い性能を示した。

1 緒言

近年、局所的な炭酸ガス排気を考えた省エネルギー材料としての観点から、CO₂ 吸収材料についての研究が行なわれている。これまでに、Li₂ZrO₃ や Li₄SiO₄ は吸収率が高く、繰り返し吸収・放出できることが報告されている¹⁻³⁾。しかし、それらは吸収した炭酸ガスを放出する際に 700 以上の高温が必要であった。トータルの消費エネルギー削減を考えれば、より低温での吸収・放出が望ましい。そこで、低温において吸収率が高く、繰り返し使用できる材料の開発が必要となる。

当研究室では、Bi₂O₃ を母体とした酸化物をメカニカルアロイング(MA)法により調製すると、得られた試料が炭酸ガスを吸収していることを見出した⁴⁾。その結果から、これらの試料が低温における吸収材料としての可能性をもつものと考えられた。本研究では Bi₂O₃ を母体とした酸化物材料を MA 法によって合成し、それらの炭酸ガス吸収性能を熱分析によって検討した。また MA 処理時間、組成比、添加物の種類などの異なる試料を合成して、それらの吸収性能を比較した。

2 実験方法

Bi₂O₃ (99.9%, Wako pure chemicals)と La₂O₃ (99.99%, Wako pure chemicals)あるいは Y₂O₃ (99.9%, KIshida chemicals)を所定のモル比で混合したのち、エタノール約 3 ml とともにジルコニア製のポットに入れた。更に、ポットにはジルコニアボール(φ15) 5 個を入れ、遊星型ボールミル装置(Fritsch Pulversette5)を用いて回転数 260 rpm で自公転させて粉碎混合と同時に、試料を合成した。試料粉末のジルコニアボールに対する重量比は 1:10 とした。

合成した試料の結晶相や以下で述べる熱分析後の試料の相変化を調べるためには CuK 線を使った粉末 X 線回折装置(Shimadzu XRD-6000)を用いた。合成した試料の炭酸ガス吸収・放出特性は、アル

ゴンおよび炭酸ガスあるいは窒素-酸素混合ガス中で熱分析(TG-DTA)を行うことにより検討し、観測された重量変化から試料の吸収性能を見積もった。いずれの場合も、加熱-冷却速度は 10 min^{-1} とした。更に、粉末試料の形態や粒度分布、比表面積については、それぞれ走査型電子顕微鏡(SEM)、レーザー回折式粒度分布測定装置法 (Shimadzu, SALD-2100)、ガス吸着型表面積測定装置(Coulter SA3100)を用いて検討した。

3 結果と考察

3-1 MA 処理により合成した試料のキャラクタリゼーション

代表的な例として、Fig.1 に $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ を MA 処理し、24 時間ごとに測定した X 線回折(XRD)図を示した。このパターンはほぼ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ の回折パターンと一致し、そのものの固溶体が生成していることを示していた。しかし、48 時間以上 MA を続けると XRD ピークは全体的に弱くなると同時にブロード化した。これは粒子サイズの低下によると考えられたが、実際に粒子分布を測定してみると、どの場合も $0.1 \mu\text{m}$ から $0.4 \mu\text{m}$ を中心とする同じような分布図が得られる結果となった。もう少し複雑な無定型化が起きている可能性があると考えられた。 La_2O_3 を含む他の組成試料および Y_2O_3 を含む試料についても同様の検討を行った。その結果、上記と同様な $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型の固溶体の生成が確認できた。

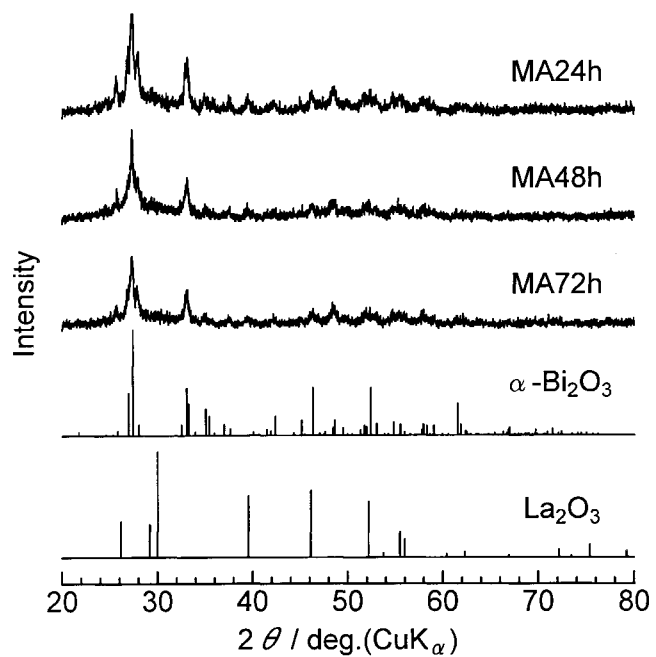


Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ powder measured every 24 h during MA.

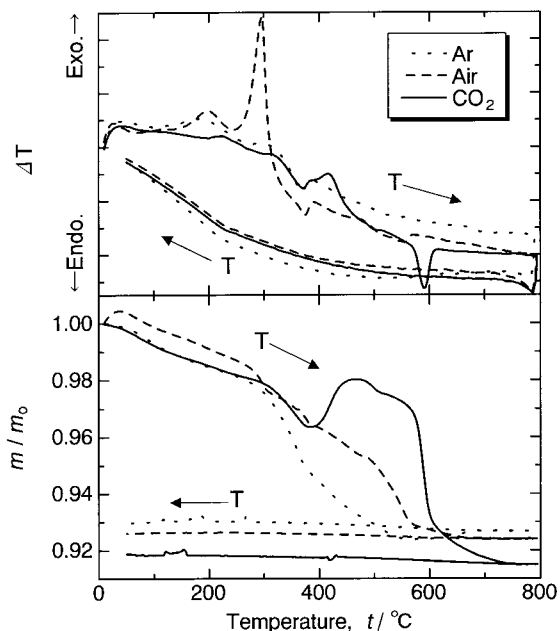


Fig. 2 TG-DTA curves measured in air, Ar and CO_2 for $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ powder samples MAed for 72 h.

3-2 炭酸ガス(CO_2)吸収性能の評価

CO_2 吸収・放出がどのような温度領域で行われるかを調べるために、まず $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 系試料について空気(Air)、アルゴン(Ar)、炭酸ガ

ス(CO₂)雰囲気において TG-DTA 測定を行った。Fig.2 に、MA 処理を 72 時間行った後、乾燥させた (Bi₂O₃)_{0.70}(La₂O₃)_{0.30} についての TG-DTA 測定結果を示した。200 付近までに見られる重量減少は、水分や混合時に用いられたエタノールなどの揮発成分の蒸発によるものと考えられる。200~300 の範囲において、空气中で大きな発熱ピークが観測された。このピークはエタノールの燃焼によるものと考えられる。CO₂ 雰囲気では、400 付近から小さな発熱反応を伴う重量増加と、600 で鋭い吸熱ピークを伴う重量減少が見られた。他の雰囲気(Air, Ar)では見られなかったことから、これらは CO₂ の吸収・放出によるものと考えられた。

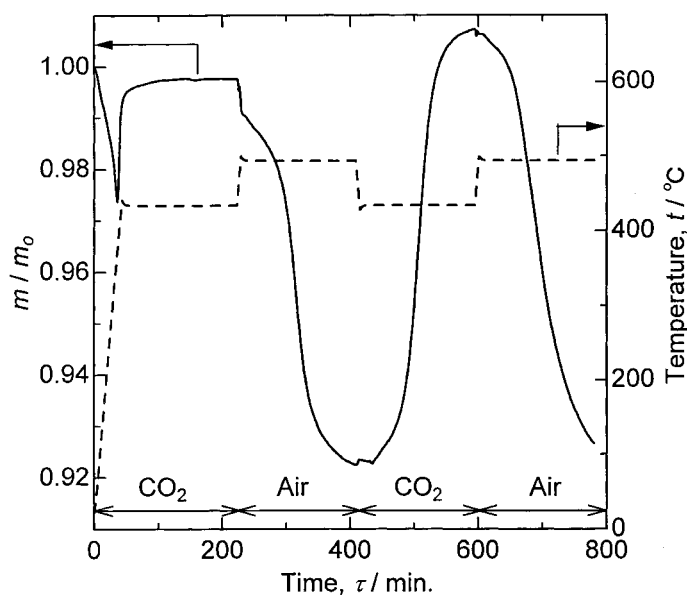


Fig. 3 Weight change curve for (Bi₂O₃)_{0.70}(La₂O₃)_{0.30} MAed for 72 h. Dashed line shows the temperature variation.

次に同じ試料(Bi₂O₃)_{0.70}(La₂O₃)_{0.30} について 400 付近で観測された CO₂ の吸収と 600 付近での CO₂ 放出について、それらが繰り返し行われるかどうかを検討した。Fig.3 は 440

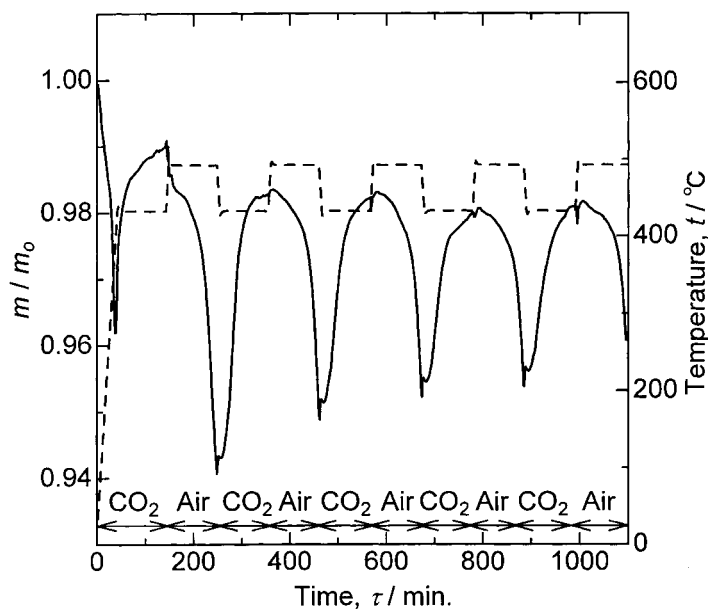


Fig. 4 Cyclic weight change curve for (Bi₂O₃)_{0.70}(La₂O₃)_{0.30} MAed for 72 h. Dashed line shows the temperature variation.

した後、500 で空気雰囲気となるように条件を制御し、これを 2 度繰り返したときの重量変化を示している。初期に見られる小さな重量減少は、先に述べたミリング時に使ったエタノールなどの蒸発によるものである。試料重量は 440 に達する前に増加し始め、温度を 440 に固定するとほぼ一定となった。これは CO₂ 吸収によるものであろう。その後の雰囲気と温度変化により試料重量は大きく減少した。これは CO₂ 放出を意味していた。更に、2 度目の CO₂ 雰囲気でも重量増加が観測され、繰り返して CO₂ を吸収・放出できることがわかった。特

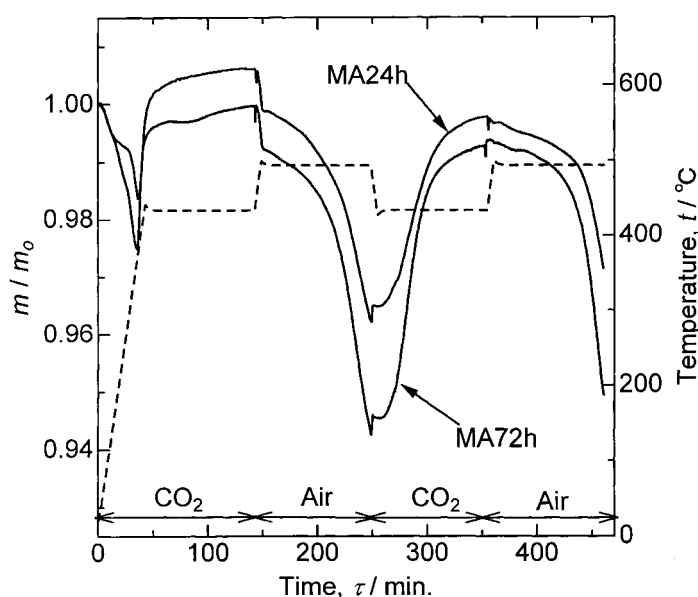


Fig. 5 Weight change curves for $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ MAed for 24 h and 72 h. Dashed line shows the temperature variation.

繰り返しの時間的条件は Fig.3 とは若干異なっている。サイクル数の増加とともに、吸収・放出量はともに減少していった。熱処理時間が長くなるとともに、500 においても試料の焼結が進行していくため、吸収能力が徐々に低下していくものと考えられた。

MA 処理が、試料の CO_2 吸収性能に対して、どのような影響を及ぼすのか調べるために、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ について MA 処理時間の異なる試料を合成し、それらの吸収性能を比較した。Fig.5 は、MA 処理を 24 時間と 72 時間行った試料の熱重量測定の結果である。MA 処理を 72 時間行った試料は 24 時間の試料に比べて大きな重量変化が観測され、 CO_2 吸収能力に優れていることがわかった。MA 処理時間の長い試料ほど比表面積が増加し、吸収性能の向上につながったのではないかと考えられた。

そこで、SEM による表面観察と比表面積測定を行った。Fig.6 は、MA 処理 24, 48, 72 時間行った試料

Table 1. Specific surface area of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$.

MA time / h	Specific surface area / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
24	22.0
48	39.1
72	42.8

に 2 度目の CO_2 雰囲気における重量増加は約 9% であり、1 度目の重量増加よりかなり大きくなった。

これらの実験では最高処理温度はきわめて重要で、この温度を 600 とすると CO_2 の吸収・放出の繰り返しができなかった。それには粉末試料の焼結が関与しているのではないかと考え、SEM 観察したところ、明らかな焼結による比表面積の減少が見られた。また結晶構造も $-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 型から低温安定相の菱面体型^{5,6)}に変化していた。

Fig.4 に MA 処理を 72 時間行った $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ について CO_2 の吸収・放出を 1 サイクルとして、5 回繰り返したときの重量変化を示した。繰

りにて SEM 観察を行った結果を示したものである。

すべての試料の表面は非常に多くの凹凸が見られた。しかし MA 処理時間に依存した試料間での表面形態の違いは見られなかった。

Table 1 に MA 処理を 24,

48, 72 時間行った粉末試料の比表面積の測定結果を示した。MA 処理時間の増加とともに比表面積は 22.0, 39.1, 42.8 m^2/g と増加していった。MA 処理により試料が粉碎されて粒子サイズが小さくなっていくために、比表面積が増加したものと考えられる。それらのことから、MA 処理による表面形態の変化が吸収性能に影響を及ぼしていることは明らかであった。従って、吸収能力を向上させるために MA 処理を 72 時間以上行った試料についても検討する必要がある。しかし、MA24 時間と 48 時間では大きな差が見られるものの、48 時間と 72 時間ではその差が小さくなっていることから、MA 処理時間をさらに延長したとしても比表面積はそれ以上大きくならないのではないかと考え、それ以上の MA 時間に関する検討は行わなかった。

次に、 Bi_2O_3 に加える La_2O_3 の添加量を変化させた試料について検討し、 La_2O_3 添加量が CO_2 吸収性能に与える影響を調べた。Fig.7 は、 La_2O_3 添加量の異なる 3 つの試料、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.20}$ 、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ 、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.50}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.50}$ について吸収性能を比較し示したもので

ある。2 サイクル目の CO_2 雰囲気での重量増加を比較すると、 $x = 0.30$ で示した $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ は、約 5% の重量増加を示し、3 つの組成の中で最も CO_2 を吸収能力が高いことがわかった。この結果から、 Bi_2O_3 - La_2O_3 系試料において CO_2 吸収性能に対する La_2O_3 添加量の最適値が存在することがわかった。同時に Bi_2O_3 のみ、または La_2O_3 のみに MA 処理を施した試料についても検討したが、前者はほんのわずかしが CO_2 の吸収を示すような重量増加は観測されなかったし、後者は 400 以上で CO_2 の吸収によるものと考えられる重量増加を示したが、1000 付近までの高温に加熱しないと CO_2 を放出できないことがわかった。

更に、これまで検討してきた La_2O_3 に変えて Y_2O_3 を添加した試料について調製し、添加物の違いがどのように CO_2 吸収性能に影響しているか調べた。Fig.8 は、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ について 72 時間 MA

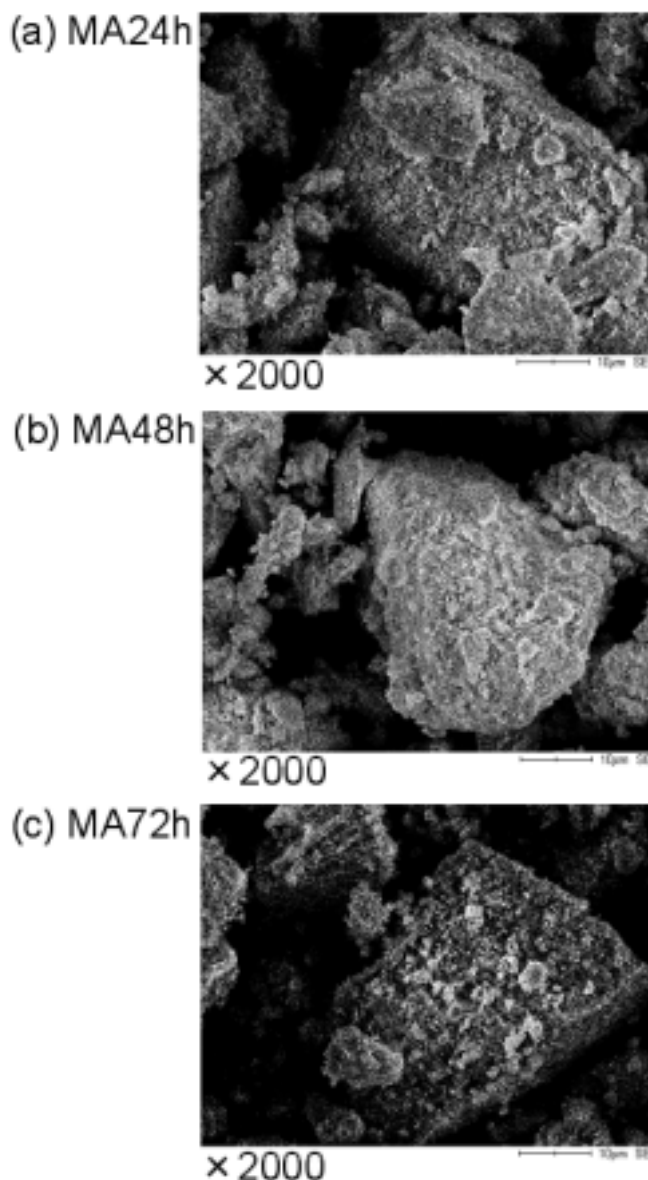


Fig. 6 SEM images for $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ obtained with different MA period.

処理し、様々な雰囲気中で TG-DTA 測定を行った結果を示した。200~400 の範囲において、すべての雰囲気中で大きな発熱ピークが観測された。Ar や CO₂ 雰囲気においても同様のピークが出現したことから、ミリング時に用いたエタノールの燃焼以外の要因、例えばアモルファス状態から結晶相への変化によるものとも考えられた。次に、CO₂ 雰囲気において 400 付近で小さな発熱ピークを伴う重量増加と 550 で鋭い吸熱ピークを伴う重量減少が見られた。他の雰囲気では見られなかったことから、これらが CO₂ の吸収・放出によるものであると考えられる。しかしながら、この試料は測定条件を種々かえてみたものの、CO₂ の吸収・放出の繰り返しに関しては La₂O₃ を含む試料に比べて、よい性能を示さなかった。重量変化測定後の試料を X 線回折したところ、すべての試料は立方晶系の β -Bi₂O₃ 型⁷⁾に変化していることがわかった。

3-3 CO₂ 吸収メカニズムの検討

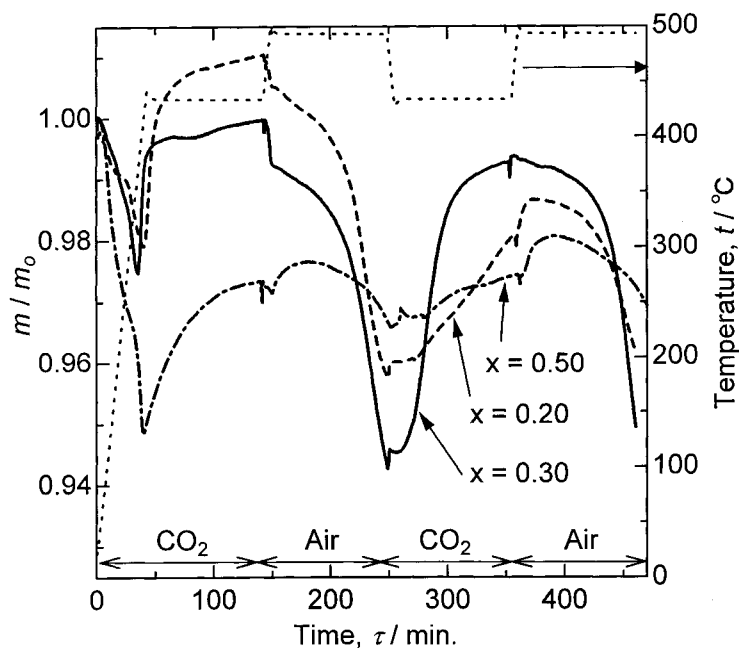
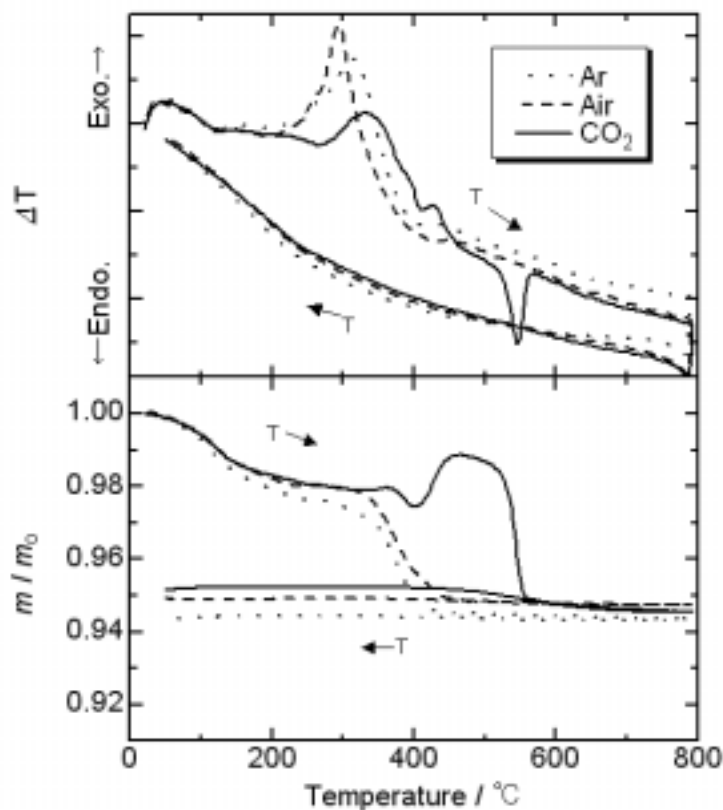


Fig. 7 Weight variation curves for $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.20}$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ and $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.50}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.50}$. MÅed for 72 h. Dashed line shows the temperature variation.



最も優れた吸収性能を示した $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ における CO_2 吸収機構を調べるために、 CO_2 吸収前後の試料について XRD 測定結果を比較した。Fig.9 に示した CO_2 吸収後の XRD パターンを見ると、 Bi_2O_3 が CO_2 を吸収して生成する $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 型のパターンが $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型のもものと混ざっていることが分かる。示した。XRD の結果から考えると、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ 中の Bi_2O_3 のみが CO_2 を吸収していると考えられるが、 Bi_2O_3 のみを MA 処理して合成した試料については、前述のように CO_2 をほとんど吸収することができなかつた。そのことから、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ にお

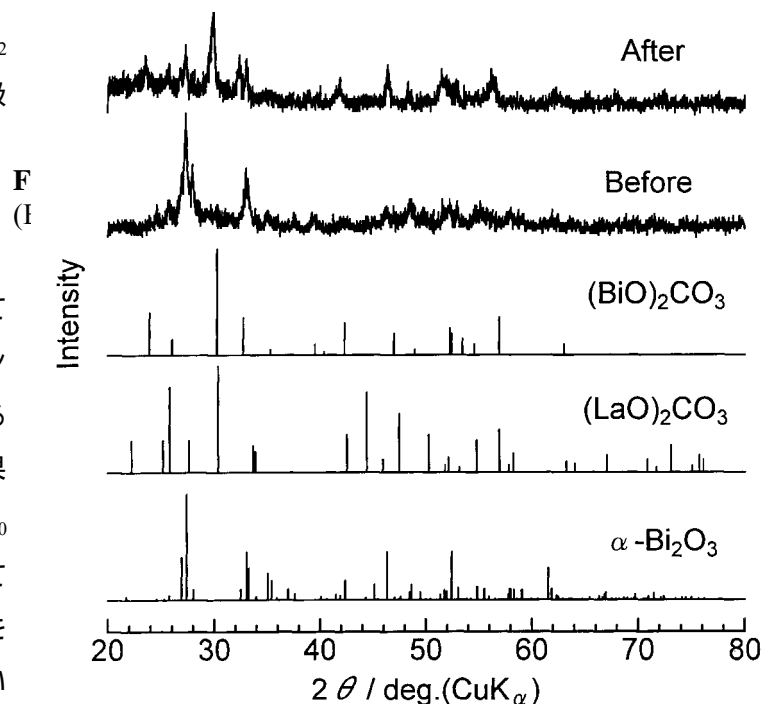
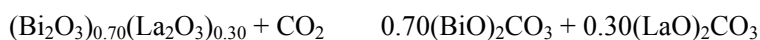


Fig. 9 XRD patterns of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ before and after CO_2 absorption.

いて Bi_2O_3 が CO_2 を吸収できるようになったことは非常に興味深い結果である。もし $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ 中の Bi_2O_3 のみが CO_2 を吸収しているとする、7.14%の重量増加となり、一方 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ 固溶体が CO_2 を吸収しているとする、10.3%となるはずである。実際に平衡状態に達する以前でも 9%以上の CO_2 を吸収できたことは、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ は固溶体として Bi_2O_3 と La_2O_3 の両方が CO_2 を吸収しているものと考えられた。従って、その吸収反応は次式のようにになると考えられる。



4 結論

- 1) Bi_2O_3 と希土類酸化物からなるメカニカルアロイング法で合成した粉末試料に、400 ~ 500 の温度範囲において CO_2 を繰り返し吸収・放出できるものがあることを見出した。
- 2) Bi_2O_3 と希土類酸化物からなる試料において、希土類酸化物の種類によって異なる CO_2 吸収性能を示した。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系では繰り返し CO_2 を吸収・放出できなかったが、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 系においては繰り返し CO_2 を吸収・放出することが可能であった。
- 3) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 系において、加える La_2O_3 量には最適値があり、 La_2O_3 を 30 mol% 添加している $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ が最も優れた吸収性能を示した。
- 4) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 系試料について、MA 処理による比表面積の増加が CO_2 吸収性能の向上をもたらした。
- 5) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.30}$ 中では、固溶体そのものが CO_2 を吸収していることが見いだされた。

謝辞

本研究は JFE21 世紀財団の技術研究助成を受けて行われたものであり、その成果はすでに以下の2編の論文として発表されている。財団の助成に心から謝意を表すものである。

- 1) T.Esaka and K.Moto-ike : “CO₂ Absorption and Desorption of Bi₂O₃-La₂O₃ Powders Prepared by Mechanical Synthesis”, *Materials Research Bulletin*, **39**, 1581 (2004).
- 2) T.Esaka and K.Motoike : “Absorption and Desorption of Carbon Dioxide in the Rare Earth Oxide-doped Bi₂O₃ Powder”, *Journal of Alloys and Compounds*, **408-412C**, 480 (2006)..

参考文献

- 1) K.Nakagawa and T.Ohashi, *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, 1344 (1998).
- 2) K.Nakagawa and T.Ohashi, *Electrochemistry*, **67**, 618 (1999).
- 3) M.Kato and K.Nakagawa, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **109**, 911(2001).
- 4) T.Esaka, S.Takai, and N.Nishimura, *Denki Kagaku*, **64**, 1012 (1993).
- 5) T.Takahashi, H.Iwahara and Y.Nagai, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2**, 97 (1972).
- 6) T.Takahashi, H.Iwahara and T.Esaka, *Journal of the Electrochemical Society*, **124**, 1563 (1977).
- 7) H.Iwahara, T.Esaka, and T.Sato, *Journal of Solid State Chemistry*, **39**, 173 (1981).