

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部	准教授	池上 啓太

研究テーマ

回収機能と変換機能を合わせ持つ新規二酸化炭素固定化技術の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

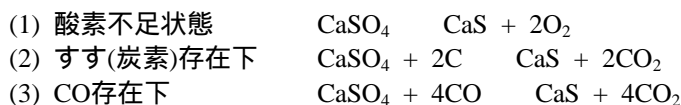
排ガスから CO₂ を吸着回収し有効利用する技術は、地球温暖化抑制の観点から注目されている。中でも固体系吸着材は、耐熱性に優れ、再利用が容易なため数多くの開発がなされてきた。しかしながら、SO_x や水蒸気などが含まれる過酷な排ガス条件に耐えられるものは数少ない。われわれは mullite 型結晶構造を有する K-Al-Fe 系酸化物が高い CO₂ 吸着性能を有し、水蒸気存在下においても機能低下することなく作動することを見いだしてきた。本研究では、さらに SO_x 耐性を付与するために、SO₂ が吸着剤表面で CO₂ と吸着可能な化学種へと変化し、それが新たな CO₂ 吸着サイトとなって成長することのできる新規 CO₂ 吸着材の開発を行った。阻害要因となる SO_x を除去することなく積極的に利用することを目的として、SO₂ との反応によって生成する亜硫酸塩の酸化還元挙動を調べ、排ガス条件下における CO₂ 吸蔵特性について検討した。

さらに、吸着材上に光触媒ナノ粒子を担持することにより、常温・常圧付近で希薄濃度の CO₂ を光化学的に変換することのできる吸着材-光触媒複合体の構築を検討した。このことにより、「回収 変換 サイクルを一つの物質で循環することのできる新規 CO₂ 有効利用技術」を提案するものである。

2. 研究成果および考察

2.1 亜硫酸塩の酸化還元挙動

カルシウム系化合物と SO_x との反応で生成するカルシウム亜硫酸塩は、他のアルカリ土類系硫酸塩と比べて排ガス成分である CO や CO₂ と比較的低温で反応するため、CO₂ 吸蔵作用を示すことが期待される。ここでは、排ガス条件を想定した各種還元雰囲気下または酸化雰囲気下において CaSO₃ の酸化還元挙動を評価した。排ガス中では、酸素不足状態、すす(炭素)および CO の共存が想定される。これら還元雰囲気下では、CaSO₃ は CaSO₄ に相転移し、その後以下の(1)~(3)の反応が起きると考えられる。



これらの反応の進行に伴う亜硫酸塩の構造変化を XRD により評価した。反応進行中は CaSO₄ と CaS の回折線が混在し複雑なパターンとなるため、それぞれの単独試料で見られる独立したピークである 25°(CaSO₄由来) 付近と 45°(CaS由来) 付近のピークの強度比を求め、還元反応の進行度を評価した。酸素不足状態(N₂存在下)では、CaSO₄ の還元はほとんど起こらなかったため、まず還元剤として炭素を混合して還元挙動を調べた。すす(炭素)成分の濃度は排ガスの条件によって変化するため、異なる炭素混合量における還元挙動を調べた(図1)。XRD パターンから求めた CaS/CaSO₄ 強度比を炭素混合量に対してプロットすると、ピーク強度比はほぼ一定であり、還元挙動は炭素混合量に依存しないことがわかった。

さらに CaSO₃ の還元挙動に及ぼす還元剤の影響

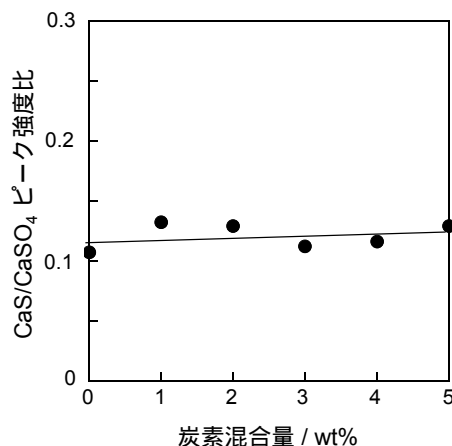


図1 異なる炭素混合したでの CaSO₃ の還元挙動 (キャリア: N₂ (50 ml/min), 加熱条件: 800 , 1 h).

を調べるために、CO気流下での還元反応を炭素混合下と比較して検討した(図2)。還元は650℃以上で進行し、CO存在下での還元効率は炭素存在下とほぼ同等であった。さらなる還元効率の向上を目的として、触媒担持効果を検討した。ここでは酸化還元反応に対して効果的な触媒であるPdまたはPtを担持して、CO存在下、700℃における還元挙動を調べた(図3)。Pd担持試料では、未担持試料に比べて性能が低下するのに対して、Pt担持では還元効率の向上し、最も効果的であることがわかった。さらに還元挙動に及ぼすPt担持量依存性を調べたところ1 wt%担持において最も高い還元性能を示した。還元後CO₂気流下で700℃で反応させたところ、CaSからCaSO₄への再酸化が認められた。これはCO₂の吸蔵効果を示すものであるが、十分な最適化ができていないため、今後さらに検討する必要がある。

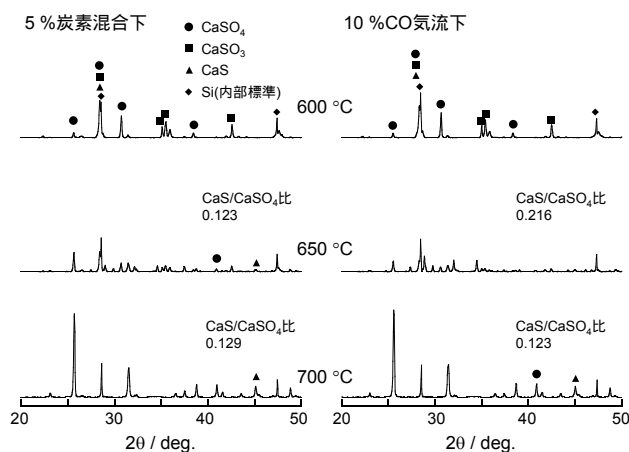


図2 CaSO₃の5%炭素混合下および10%CO気流下での還元挙動の温度依存性。

2.2 多孔質CO₂吸着材 光触媒複合体の調製と二酸化炭素光還元反応特性

われわれはCO₂を常温・常圧付近で吸着することができる多孔質K-Al-Fe系複合酸化物を見いだしてきた。この多孔質酸化物系吸着材にCO₂変換機能を付与するために光触媒を担持して複合体を調製し、CO₂の光還元について検討した。図4に複合体のSEM像および紫外線照射下におけるCO₂のH₂による光還元反応結果を示す。SrTiO₃ナノ粒子は大きな二次粒子を形成することなく、吸着材上に担持されていることがわかった。SrTiO₃ナノ粒子担持前後の吸着材のCO₂吸着特性を評価したところ、SrTiO₃の担持によりCO₂吸着量が減少したが、大きな低下は認められなかった。これらの結果は、SrTiO₃ナノ粒子は吸着材の外表面に担持されており、細孔内へのCO₂吸着はSrTiO₃ナノ粒子の担持により阻害されないことを示唆している。

得られた複合体光触媒のCO₂光還元性能をSrTiO₃単独試料と比較した。SrTiO₃単独試料では、反応は進行するもののその活性は低かった。これに対してCO₂吸着材-SrTiO₃複合体試料では、CO₂からCOへの還元反応が認められた。また、吸着材単独試料においても光触媒反応を行ったが、全く活性を示さなかった。これらの結果から、吸着材と光触媒との相乗効果によりCO₂の還元反応が進行しやすくなったと推定される。

複合体試料においてCO₂の光還元反応が効率よく進行した要因を調べるために、各試料

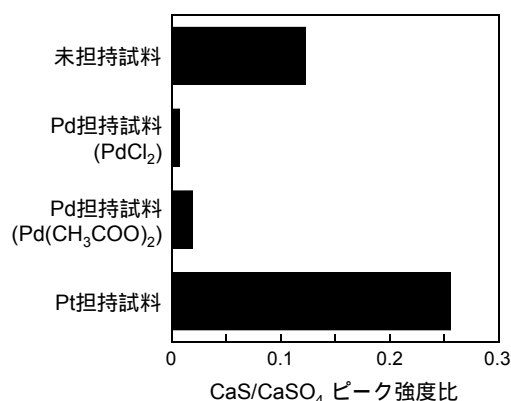


図3 CaSO₃の10%CO気流下における還元挙動に及ぼす触媒担持効果(試料名下のかっこ内の化合物は触媒担持における原料物質を示す)。触媒担持量：1 wt%。

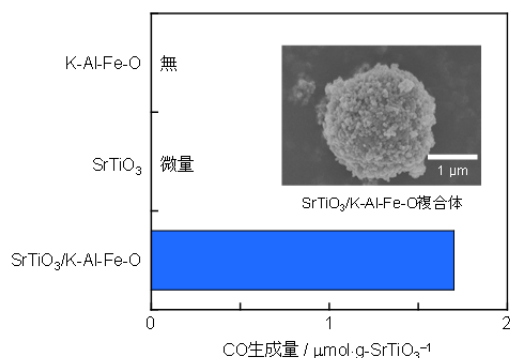


図4 SrTiO₃/K-Al-Fe-O複合体のSEM像とK-Al-Fe-O, SrTiO₃ and SrTiO₃/K-Al-Fe-O光触媒上でのCO₂のH₂による光還元反応(紫外線照射下)。

のCO₂吸着後のFT-IRを測定した(図5)。複合体試料および吸着材単独試料では、低強度の塩基サイトに吸着したbicarbonate種と中程度の塩基サイトに吸着したbidentate carbonate種に帰属される2種類のCO₂吸着種が観測された。CO₂吸着材にSrTiO₃を複合することにより、bicarbonate種のピークが高波数側にシフトし、これは炭酸塩吸着種の安定性の低下に起因する。以上の結果からSrTiO₃の存在はCO₂吸着種の安定性の低下をもたらす、その反応性が高まったことによりCO₂の還元反応が進行しやすくなったと考えられる。

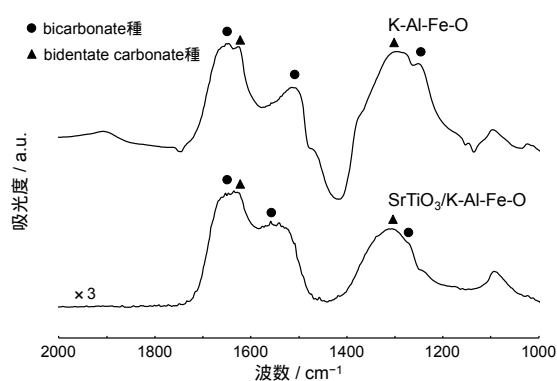


図5 CO₂吸着後のK-Al-Fe-O and SrTiO₃/K-Al-Fe-OのFT-IRスペクトル。

3. 将来展望

本研究では、SO_xとの反応により生成するカルシウム系硫酸塩または亜硫酸塩の酸化還元挙動を調べることで、排ガス雰囲気下でCO₂を吸蔵回収する可能性を見いだした。しかしながら、その作動温度は比較的高いため、今後は触媒をさらに最適化していく必要がある。また、われわれがこれまでに見いだしてきたCO₂吸着材であるK-Fe-Al系複合酸化物との複合によるCO₂吸着性能評価は、また進んでおらず今後検討していく必要がある。さらに、吸着材と光触媒との複合体を用いたCO₂光還元反応では、吸着したCO₂をCOまで変換することができたが、その変換効率は低いため改良が必要である。今後は光触媒の高機能化を図り、太陽光を利用したCO₂資源化システム構築を目指していきたい。

4. 研究発表

【学術論文】

Carbon dioxide adsorption properties of K-Al-Fe-based oxides prepared from a porous polymer monolith template, K. Ikeue, M. Suzuki, D. Yoshimoto, R. Usukawa, M. Sakai, T. C. Vagvala, V. Kalousek, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 274, pp. 75-80 (2019).

【学会発表】

1. カルシウム硫酸塩または亜硫酸塩の酸化還元挙動, 馬場 慧, T. C. Vagvala, V. Kalousek, 池上啓太, 第19回液晶研究所シンポジウム 第16回先進材料研究所シンポジウム 合同シンポジウム (2019). (平成31年3月)
2. 多孔質酸化物系吸着材に固定したSrTiO₃ナノ粒子の光触媒特性, 鈴木将成, T. C. Vagvala, V. Kalousek, 池上啓太第28回キャラクタリゼーション講習会, 徳島 (2018). (平成30年11月)
3. 多孔質 K-Al 系複合酸化物上に担持した SrTiO₃ ナノ粒子の光触媒特性, 鈴木将成, 吉本大輔, V. Kalousek, T. C. Vagvala, 池上啓太, 第122回触媒討論会, 函館 (2018). (平成30年9月26日)