

# 二酸化炭素を吸収する新セラミックス材料

Novel CO<sub>2</sub> Absorbents Using Lithium-Containing Oxides

中川 和明  
NAKAGAWA Kazuaki

加藤 雅礼  
KATO Masahiro

二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と可逆的に反応するセラミックス材料を発見した。リチウム酸化物を含有するこの材料は、室温から700℃までの幅広い温度範囲で、従来の約10倍のCO<sub>2</sub>を吸収することが可能である。この材料を利用すると、従来不可能であった高温ガスからCO<sub>2</sub>を直接除去することが可能になり、火力プラントや化学プラントにおけるCO<sub>2</sub>分離システムが更に小型・高効率化するものと期待される。また、室温・大気中でも優れた吸収性能を示すことから、室内空気の浄化という新たな応用も考えられ、今後、ますます具体的な取組みが要求される温暖化対策としてのCO<sub>2</sub>の管理に、大きく貢献する可能性を秘めている。

Toshiba has discovered a series of lithium-containing oxides that immediately react with ambient CO<sub>2</sub> up to 700 °C. The products react and return reversibly to the oxides at temperatures above ca.700 °C. The absorption capacity surpasses that of other CO<sub>2</sub> absorbents by a factor of 10.

Utilizing these absorbents, the possibility of a CO<sub>2</sub> separation system that operates at around 500 °C is proposed. It is generally believed that a CO<sub>2</sub> separation process operable at temperatures beyond 500 °C has the special benefit of a small energy penalty. Moreover, the absorption also proceeds at ambient temperature in the atmospheric environment. This property offers the possibility of many other applications, such as air cleaners or cartridges. We therefore believe that these are promising materials to contribute to the realization of CO<sub>2</sub> emission control.

## 1 まえがき

地球温暖化防止京都会議(COP3)から既に3年以上が経過し、CO<sub>2</sub>の排出量を削減しなければならない状況への国際的な理解は確実に深まっている。しかし、削減に向けた具体的なアクションはなかなか進行していない。これは、CO<sub>2</sub>の排出とエネルギー利用が密接に結びついており、CO<sub>2</sub>の排出削減論議が各国経済を左右する政治問題となっているからである。

CO<sub>2</sub>の排出削減に向けた技術開発は、エネルギー変換効率の向上、新エネルギー源の探索・開発、CO<sub>2</sub>の回収・隔離、の三つのカテゴリーに分類することができる。この中で、CO<sub>2</sub>の回収・隔離にかかわる技術は、エネルギー変換効率の向上だけではCO<sub>2</sub>の削減が十分ではなく、また、新エネルギー源の開発も近未来においてはなかなか困難であるとの認識などから、近年盛んに研究が進められているものである。火力発電所などの排出ガスの中から、いかに最小限の動力でCO<sub>2</sub>を分離・回収し、大気から隔離できるかがこの技術のポイントである。

## 2 CO<sub>2</sub>高温分離の魅力と課題

CO<sub>2</sub>を効率よく回収するためには、できる限り濃度の高いガスで分離を実施することが望ましい。この基本的なコン

セプトに基づいて提案されている方法が、燃焼前分離である。これは、図1に示すように、燃焼後の排煙からCO<sub>2</sub>を回収する形態(a)ではなく、燃焼前の改質燃料ガスの段階で分離を達成しようとする形態(b)が良いとするもので、燃焼用空気によって希釈される前の高濃度状態(10~30%)で分離を実施する。この方法が実現すれば、現在試算されている分離によって消費するエネルギーが約50%削減されるとの報告がある<sup>(2)</sup>。

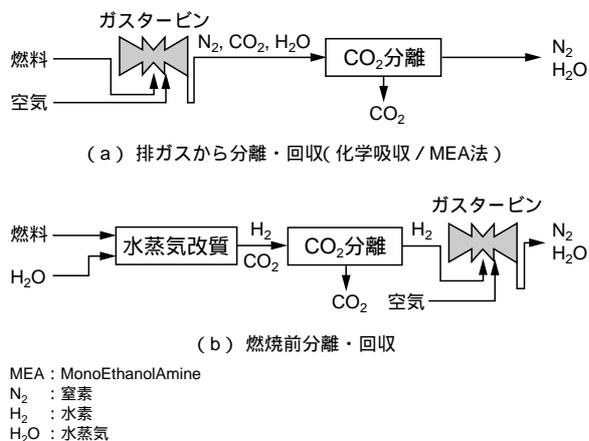


図1. CO<sub>2</sub>回収の形態<sup>(1)</sup> CO<sub>2</sub>回収は、燃焼後に回収する方式(a)と、燃焼前に回収する方式(b)に大別される。  
Categories of CO<sub>2</sub> capturing technologies

しかし一方、今のところ高温のガスからCO<sub>2</sub>を直接回収する技術がなく、400～500℃となっている改質燃料ガスからCO<sub>2</sub>を分離するためには、いったん室温付近まで冷却する必要があった。

### 3 新しい高温可逆反応の発見

これに対し、当社では、高温で機能するCO<sub>2</sub>の化学吸収材があれば、効率低下につながる冷却過程を省いた本来の燃焼前分離が実現すると考え、探索を進めてきた。その結果、熔融炭酸塩中でのセラミックスの安定性を調べる実験で、リチウムジルコネート(Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>)による次式の可逆反応を見いだした<sup>(3)</sup>。



これは、反応の自由エネルギー変化ΔGが温度とCO<sub>2</sub>分圧に依存することに基づいている(図2)。すなわち、700℃付近を境に、低温側ではCO<sub>2</sub>と反応して酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)になり、高温側ではCO<sub>2</sub>を放出してLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>に戻るといふものである。

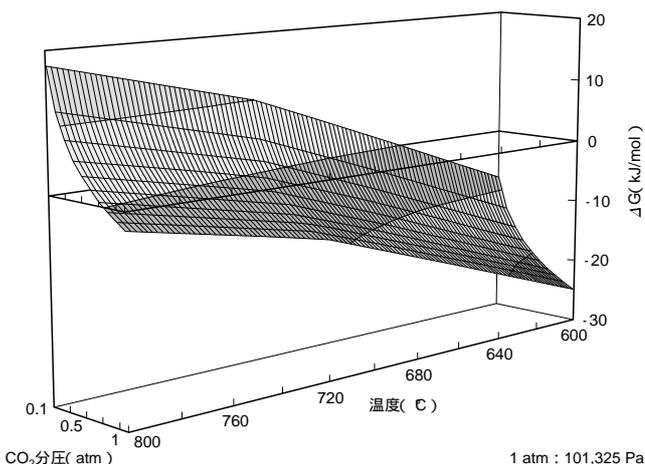


図2. ΔGの温度、CO<sub>2</sub>分圧による変化<sup>(5)</sup> リチウム複合酸化物とCO<sub>2</sub>との反応は、温度とCO<sub>2</sub>分圧に依存している。  
Calculated Gibbs free energy change for Eq. 1

この反応は、リチウム複合酸化物とCO<sub>2</sub>が反応して酸化物と炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)が生成するものと、一般化して考えることができる。われわれは、表1に示すような一連のリチウム複合酸化物についてもその反応挙動を調べてきた。その結果、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>以外にリチウムオルトシリケート(以下、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>と略記)が同様の可逆反応を十分な反応速度で示すことを確認した<sup>(4)</sup>。特に、このLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>は、安価なシリコン(Si)を主成分とすること、室温で大気中のCO<sub>2</sub>を吸収できる高い反応性を持つこと、などの点で非常に幅広い活用が期待されるものである。

表1. 吸収材となりうるリチウム複合酸化物  
Lithium-containing oxides usable as absorbents

化合物名	CO <sub>2</sub> を1モル吸収するための重量(g)	密度(g/cm <sup>3</sup> )	吸収反応と放出反応の境界温度(°C)
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	153.1	3.6	715
LiFeO <sub>2</sub>	189.6	4.4	510
LiNiO <sub>2</sub>	195.3	4.8	データなし
Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	109.3	3.5	315
Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	90.0	2.5	256
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	119.8	2.4	720

\* この温度以下では吸収反応、以上では放出反応が進行する。

### 4 新しいCO<sub>2</sub>吸収材料の特長

この新しいCO<sub>2</sub>吸収材料は、CO<sub>2</sub>と反応しやすい酸化リチウムと安定なセラミックスであるZrO<sub>2</sub>、若しくは二酸化ケイ素を複合させた粉末状の物質である。酸化リチウムが酸化物の粒子から出入りする事でCO<sub>2</sub>の吸収と放出が繰返し進行する<sup>(5)</sup>(図3)。この物質を多孔体に形成してCO<sub>2</sub>を含むガスと500℃付近で接触させると、物質内部の酸化リチウムがCO<sub>2</sub>と化学反応を起こしてLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の形態で多孔体の微細孔に貯えられる。温度を約700℃以上にすると、逆反応によってLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が分解しCO<sub>2</sub>を放出して元に戻る<sup>(6)</sup>。

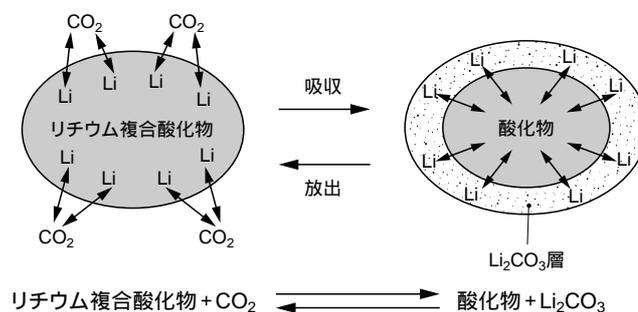


図3. 反応モデル<sup>(5)</sup> CO<sub>2</sub>との反応に伴ってLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が生成する。700℃以上では、このLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が分解して元に戻る。  
Model of reaction between lithium-containing oxide and CO<sub>2</sub>

この可逆反応には、反応速度を維持するための独自の工夫がある。純粋なLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>や、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>では、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の融点が約730℃であるため、500℃でLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が固相となって反応界面に生成してCO<sub>2</sub>との反応を妨げてしまう(図4)。そこで、われわれは、炭酸カリウム(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)などをあらかじめ添加しておくことでこの融点を下げ、500℃付近でLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を液相にする手法を考案した。この手法によってCO<sub>2</sub>との反応性が劇的に向上し、実用的な反応速度が初めて得られた<sup>(7)</sup>。図5はK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を添加してこの反応を530℃で起こしたLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>の走査型電子顕微鏡写真である。吸収反応後に溶

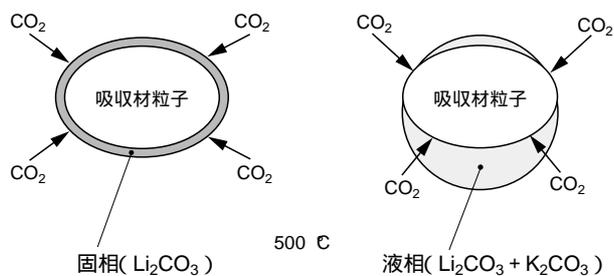


図4.  $K_2CO_3$  添加の効果<sup>(6)</sup>  $K_2CO_3$  が共存していないと生成した  $Li_2CO_3$  が固体になり,  $CO_2$  との反応を妨げてしまう。  
Effect of potassium carbonate addition

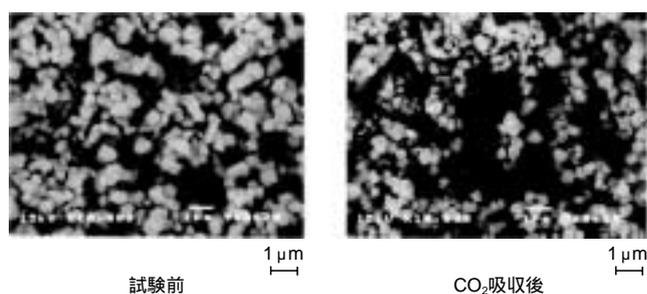
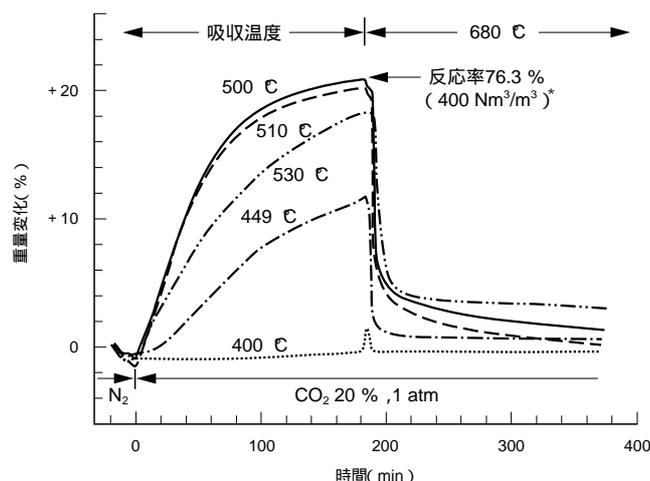


図5. 多孔体の走査型電子顕微鏡写真<sup>(6)</sup>  $CO_2$  吸収後では,  $CO_2$  との反応で生成した炭酸塩が黒く見える。  
SEM micrographs before and after absorption test

融物が生成していることがわかる。

吸収特性は, 熱重量分析装置(TG)を用いて  $CO_2$  との反応による重量変化を観察することで評価できる。例えば, 図6は当初の180分を  $CO_2$  の吸収温度, その後の180分を放出



\* 吸収材はみずからの体積の400倍の  $CO_2$  を吸収している

図6. 吸収反応の温度依存性(  $Li_2ZrO_3$ ,  $CO_2$  20% )<sup>(6)</sup>  $Li_2ZrO_3$  は, 500 °C 付近でもっとも速い吸収反応を示す。680 °C では,  $CO_2$  を放出して重量が急速に減少する。  
Temperature dependence of weight change in lithium zirconate

温度に保持しようとしたもので,  $CO_2$  含有ガスの導入後に  $CO_2$  吸収に相当する重量増と,  $CO_2$  放出に相当する重量減が確認できる。この傾きは反応速度に相当しており, 温度だけでなく,  $CO_2$  分圧, 素材の組成, 多孔体の形状などに依存している。

例えば, 図7に示すように, 吸収温度を 500 °C 一定として TG に流すガスの  $CO_2$  分圧を変えると, 分圧とともに反応速度が大きくなり, 高压条件での吸収反応がより有利であることがわかる。この吸収材による分離方法と既存の分離方法との違いを表2にまとめた。これらの特長については, 既に米国特許も登録済みである<sup>(8),(9)</sup>。

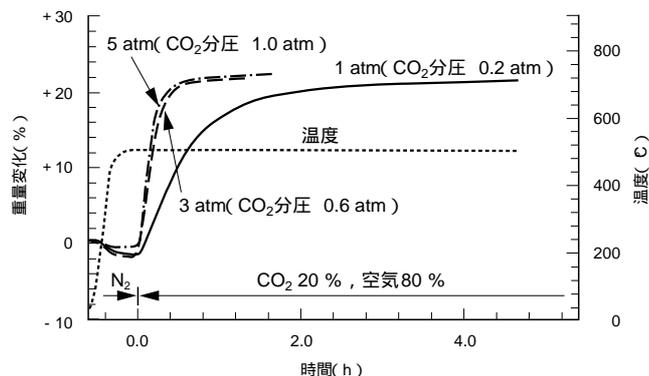


図7. 吸収反応の  $CO_2$  分圧依存性(  $Li_2ZrO_3$  ) 濃度が一定であっても, 分圧が高くなる高压条件で吸収反応が促進される。  
Partial pressure dependence of  $CO_2$  absorption in lithium zirconate

表2. 既存技術との比較  
Comparison with other technologies

分離方法	動作温度	吸収能力 (体積当たりどれだけ吸収できるか)	ガス選択性 ( $N_2$ , $H_2$ に対して)	製造プロセス
新材料	室温 ~ 700 °C	500 倍以上(理論値) (確認値 400 倍)	完全に $CO_2$ だけを分離できる	通常のセラミックス合成プロセスで容易
物理吸着	室温付近	70 ~ 80 倍	$CO_2$ だけを分離できる	通常のセラミックス合成プロセスで容易
化学吸収(液体)	室温付近	20 ~ 30 倍	完全に $CO_2$ だけを分離できる	有機物の合成となるが困難ではない
無機膜	350 °C (目標)	原理が異なるため比較不可	温度が高いほど選択性が低下	微細孔を持つ薄膜作成のため困難が多い

## 5 応用プラン

これらの吸収材料は, 室温から 700 °C までの従来にない広い温度範囲で繰り返し使用できるという特長とともに, 式(1)から体積比で 520 倍の  $CO_2$  を吸収できると計算される非常にコンパクトなものである(  $Li_2ZrO_3$  粉末ベース)。実験

的にも、体積比で400倍の吸収能力を確認しており、多孔体としての気孔や充填(じゅうてん)塔における空隙(くうげき)などを見積もっても装置の小型化に十分貢献しうるものとする。現在、これらのメリットを生かせる応用システムの検討を進めている。

この中で、温暖化対策としての火力発電プラントへの応用は、もっとも大きな材料需要が見込まれるプランである。特に、今後の普及が期待される石炭ガス化発電プラント(IGCC)では、燃料ガスの温度がこの材料の吸収温度域に近く、燃料ガスがほぼそのままの温度で導入できる(図8)。

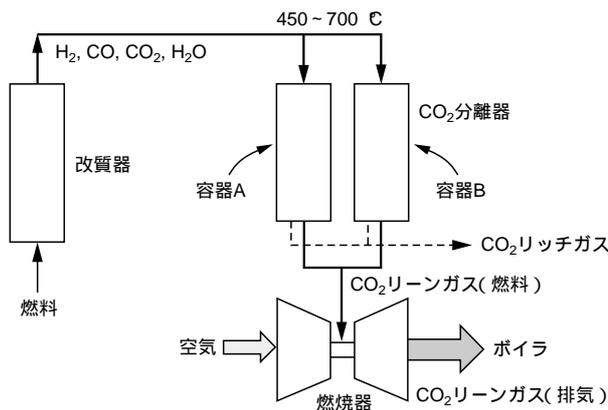


図8 発電プラントにおける応用例<sup>(5)</sup> CH<sub>4</sub>などをH<sub>2</sub>に改質した燃料段階でCO<sub>2</sub>を除去する。複数の容器にこの材料を充填し、切替え操作によって連続除去を行う。

Example of application of CO<sub>2</sub> capturing system to electric power generation plant

連続した分離のためには、吸収材を充填した容器を複数用意して順次切り替える方式が有望であると考えている<sup>(5)</sup>。

一方、この高温吸収反応を利用した新しい化学反応装置についても検討している。例えば、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>の場合、450℃における平衡CO<sub>2</sub>分圧は約410ppm(常圧)と小さく、これを触媒とともに反応空間に配置すれば反応の進行しているその場で副生成物のCO<sub>2</sub>を除去することができる。これにより、平衡定数があまり大きくない酸化炭素(CO)シフト反応(CO + H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>)、メタン(CH<sub>4</sub>)改質反応(CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>)などにおいても、CO<sub>2</sub>の除去によって化学平衡が崩れてH<sub>2</sub>の生成効率が向上すると期待される。特に、吸熱反応であるCH<sub>4</sub>改質反応の場合は、CO<sub>2</sub>吸収反応による発熱を改質反応の熱源として利用できるメリットがある。H<sub>2</sub>を利用する各種化学プラント、燃料電池などに適用していく予定である。

更に、室温で大気レベル濃度(約400ppm)のCO<sub>2</sub>を吸収する能力と、600℃以上に昇温しない限り吸収したCO<sub>2</sub>を放出しない性質を生かして、室内空気の浄化カートリッジとして利用する検討も実施している。すなわち、CO<sub>2</sub>が不要の場所で吸収反応を行い、CO<sub>2</sub>を必要とする場所で放出反応を行わせようとするものである。この場合、吸収材料はCO<sub>2</sub>の運搬手段としての役割も兼ねることになる。現在の運搬手段の主流である液化CO<sub>2</sub>は、ポンペによって20atm程度の加圧状態が必要であるが、この材料の場合、運搬中でも常圧で取り扱えるメリットがある。

## 6 あとがき

CO<sub>2</sub>の排出削減に帰着している温暖化防止対策は、現状のままではエネルギー消費の抑制につながってしまう難しさがある。それに対し、CO<sub>2</sub>の分離技術は、適正な管理の下に化石燃料を使うための技術であると言える。今後、この新しい吸収材料が様々な形で応用され、現在の状況が打破されることを期待している。

## 文献

- (1) 田中敏英・地球温暖化問題と技術的対応策・動力・242,1997-09,p.1-11.
- (2) 松橋隆治,ほか・石炭ガス化複合発電における効率的CO<sub>2</sub>回収方法の検討・電気学会論文誌B・112,6,1992.p.531-537.
- (3) Nakagawa, K., et al. A Reversible Change between Lithium Zirconate and Zirconia in Molten Carbonate. Electrochemistry. 67, 6, 1999, p. 618 - 621 .
- (4) Kato, M., et al. "New Series of Lithium-Containing Complex Oxides as a High-Temperature CO<sub>2</sub> Absorbent". Annual Meeting Abstracts of the American Ceramic Society. Indianapolis, USA, 2001, p.69.
- (5) Nakagawa, K., et al. A Novel Method of CO<sub>2</sub> Capture from High Temperature Gases. Journal of The Electrochemical Society. 145, 1998, p.1344 - 1346 .
- (6) 中川和明,ほか・CO<sub>2</sub>を吸収する新セラミックス・化学と工業,52,3,1999,p.285-287.
- (7) Ohashi, T., et al. Effect of Potassium Carbonate Additive on CO<sub>2</sub> Absorption in Lithium Zirconate Powder. Materials Research Society Symposium. 547, Boston, USA, 1998, p. 249 - 254 .
- (8) Nakagawa, K., et al., U.S. Pat. 5866090, 1999.
- (9) Nakagawa, K., et al., U.S. Pat. 6024774, 2000.



中川 和明 NAKAGAWA Kazuaki

研究開発センター 給電材料・デバイスラボラトリー主任研究員。セラミックス材料の研究・開発に従事。電気化学会、ECS会員。

Power Supply Materials & Devices Lab.



加藤 雅礼 KATO Masahiro, D. Eng.

研究開発センター 給電材料・デバイスラボラトリー研究主務,工博。セラミックス材料の研究・開発に従事。セラミックス協会会員。

Power Supply Materials & Devices Lab.