

High affinity to CO<sub>2</sub> adsorption through downsizing ceramic

(Chiba Univ.) Takumi Watanabe, Jun Akaiwa, Daiki Hoshi, Tomonori Ohba

## 【緒言】

二酸化炭素の排出削減は喫緊の課題となっている。二酸化炭素排出削減のために、吸着法による分離・除去は主要な技術の一つとなっており、そのための吸着材としてナノ空間を有した Zeolite や MOF、炭素材料は分子との強い相互作用によって吸着が促進されるため注目されている<sup>1,2</sup>。また、強誘電セラミックも室温で自発分極を持ち、表面に電荷を有するため、分子との強い相互作用が期待されるが、表面積が極めて小さいために吸着量が少ない。よって、表面積の欠点さえ補うことができれば、セラミックも高い吸着能を示すと考えられる。そこで本研究では代表的な強誘電セラミックの一つである BaTiO<sub>3</sub> をナノスケールで合成することで、表面積を増加させ、二酸化炭素吸着に対する高い吸着能の発現の可能性を模索した。

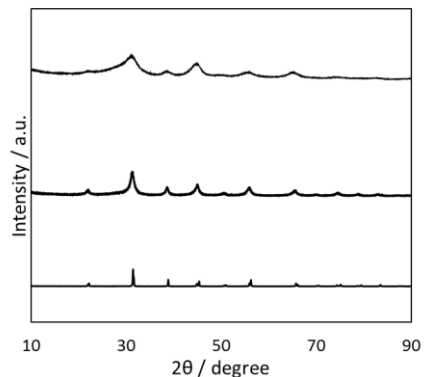
## 【実験】

Methanol, 2-methoxyethanol の混合溶液(3:2 v/v)を用いて、[Ba(OEt)<sub>2</sub>] : [Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>] = 1:1 もしくは 2:1、[Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>] = 100 mM, 200 mM, 400mM になるように溶液を調製した。ここに、水蒸気を吸着した活性炭素繊維 (ACF) をまぜて 400 K で 24 h 加熱し、BaTiO<sub>3</sub>(Nano-BTO) を合成した<sup>3</sup>。ACF-BTO は 673 K 大気中(or N<sub>2</sub>: O<sub>2</sub> = 8:2 雰囲気)で 48 時間加熱することで、ACF を低温酸化して除去した。同様に ACF ではなく水を混ぜて合成した BaTiO<sub>3</sub>(Meso-BTO) と、BaCO<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> を原料とした固相法により合成した BaTiO<sub>3</sub>(Crystalline-BTO) を比較のため合成した。これらの BaTiO<sub>3</sub> に対して X 線回折 (Rigaku / 40 kV, 40 mA / CuKα : λ = 0.1541 nm) ・窒素吸着(Quantachrome : Autosorb / Pretreatment : 423 K, 2 h / 77 K) ・二酸化炭素吸着(Quantachrome : Autosorb / Pretreatment : 423 K, 2 h / 273, 303, 333 K)測定を行った。

## 【結果・考察】

ACF のスリット径は約 1.4 nm であり、このナノ空間中で BaTiO<sub>3</sub> 合成を行った。ACF の二次元空間の制約により合成された BaTiO<sub>3</sub> は、サイズダウンとともに特異構造をもつことが先行研究からわかっており<sup>3</sup>、本研究でも同様の結果が得られた。窒素吸着等温線から比表面積を求め、そこから粒子の球形近似により平均粒子直径を求めた。比表面積が大きくなるにつれ、直径は小さくなり、Nano-BTO は 2~4 nm, Meso-BTO は 5~6 nm, Crystalline-BTO は 1000 nm 以上という結果が得られた。Fig. 1 に示した XRD から、Crystalline-BTO, Meso-BTO, Nano-BTO の順にピーク幅が広がっており、そこから Scherrer の式を用いて求められる結晶子径も Crystalline-BTO: 1200 nm, Meso-BTO: 9.3 nm, Nano-BTO: 2.7 nm と算出され、窒素吸着等温線から求められた平均直径同様小さくなった。

窒素吸着量と同様に二酸化炭素吸着等温線から得られる吸着量は Nano-BTO > Meso-BTO > Crystalline-BTO の順となった。さらに各 BaTiO<sub>3</sub> の細孔容量あたりの二酸化炭素吸着量を他の代表的吸着媒と比較した(Fig. 2)。セラミックは本来、非多孔性材料であるため、一般的な Crystalline-BTO はほとんど二酸化炭素を吸着できない。一方、Meso-BTO、Nano-BTO

Fig. 1 各 BaTiO<sub>3</sub> の XRD パターン

は一部のカーボン材料や有機金属錯体(MOF)のレコード値に匹敵する吸着能を示していることがわかった。また、333 K の高温においてさえ、高い吸着能を維持した。高い吸着能を定量的に表すために Clausius-Clapeyron 式から吸着熱を求め、二酸化炭素の凝固熱と比較した (Fig. 3)。Nano-BTO, Meso-BTO とともに二酸化炭素の凝固熱よりも高い吸着熱を示しており、おおまかに Nano > Meso-BTO となった。吸着量が増加すると、吸着媒-二酸化炭素間の相互作用が減少し、二酸化炭素-二酸化炭素間の相互作用が優先となるため、凝固熱に近づいた。このようにチタン酸バリウムに吸着された二酸化炭素は二酸化炭素の凝固による安定化よりも高い親和性がみられ、これは BaTiO<sub>3</sub> のナノサイズ化に伴う特異構造に起因しているのではないかと考えられる。今後は、Nano-BTO の特異構造を解明し、二酸化炭素に対する高い親和性との関係性を調べるとともに、この親和性を活かした効果的な二酸化炭素除去を目指す。

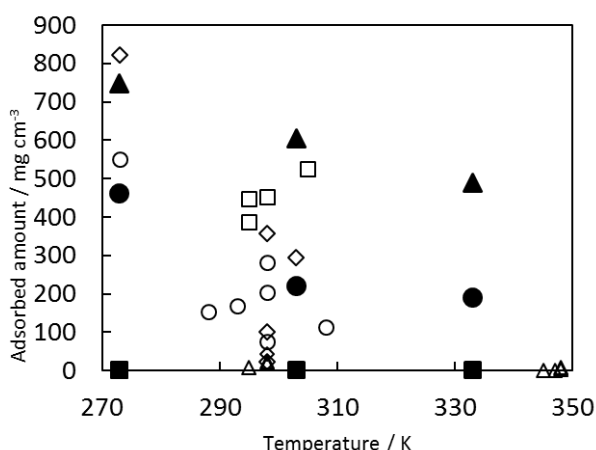


Fig. 2 各 BaTiO<sub>3</sub> と他吸着媒との二酸化炭素吸着量の比較。●: Nano-BTO, ▲: Meso-BTO, ■: Crystalline-BTO, ○: Carbon materials, □: Zeolite, ◇: MOF, and △: Meso porous silica.

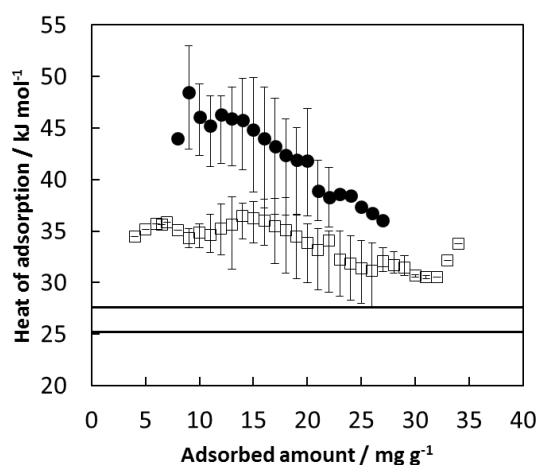


Fig. 3 各 BaTiO<sub>3</sub> の等量吸着熱。●: Nano-BTO and □: Meso-BTO.

#### 【参考文献】

- 1) Yu *et al.*, *AEROSOL AIR QUAL RES*, **2012**, *12*, 745
- 2) Deanna M. D'Alessandro *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6058 – 6082
- 3) Ohba, T.; Ohyama, Y.; Kanoh, H., *RSD Adv.*, **2014**, *4*, 32647
- 4) Na, B. K.; Koo, K. K.; Eum, H. M.; Lee, H.; Song, H. K., *Korean J. Chem. Eng.* **2001**, *18*, 220–227.
- 5) Lu, C.; Bai, H.; Wu, B.; Su, F.; Hwang, J. F., *Energy Fuels* **2008**, *22*, 3050–3056.
- 6) Sircar, S.; Golden, T. C., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 2881–2888.
- 7) Zhang, Z.; Zhang, W.; Chen, X.; Xia, Q.; Li, Z., *Sep.Sci. Technol.* **2010**, *45*, 710–719.
- 8) Su, F.; Lu, C.; Chen, W.; Bai, H.; Hwang, J. F., *Sci.TotalEnviron.*, 2009, 407, 3017–3023.
- 9) Zhang, J.; Webley, P. A.; Xiao, P. *Energy Convers. Manage.* **2008**, *49*, 346–356.
- 10) Diaz, E.; Munoz, E.; Vega, A.; Ordonez, S., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 412–418.
- 11) Bezerra, D. P.; Oliveira, R. S.; Vieira, R. S.; Cavalcante, C. L.; Azevedo, D. C. S., *Adsorption*, **2011**, *17*, 235–246
- 12) Calleja, G.; Jimenez, A.; Pau, J.; Dominguez, L.; Pbrez, P., *Gas. Sep. Purif.* **1994**, *8*, 247–256.
- 13) Choudhary, V.R.; Mayadevi, S.; Singh, A.P., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, *91*, 2935–2944.
- 14) Harlick, P. J. E.; Tezel, F. H., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, *76*, 71-79
- 15) Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E., *J. Chem. Eng. Data*, **2004**, *49*, 1095–1101.