

〈一般研究課題〉 プラチナ被覆リチウム複合酸化物セラミックス材料  
の二酸化炭素吸収・放出機構の解明  
助成研究者 名城大学 土屋 文



## プラチナ被覆リチウム複合酸化物セラミックス材料 の二酸化炭素吸収・放出機構の解明

土屋 文  
(名城大学)

### Clarification of Absorption and Desorption Characteristics of Carbon Dioxides in Platinum-coated Lithium Composite Oxide Ceramics Materials

Bun Tsuchiya  
(Meijo University)

#### Abstract :

Hydrogen (H)- and water (H<sub>2</sub>O)-storage and desorption characteristics of 25 nm thick Pt films on Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> composite materials, exposed to normal air at room temperature, have been investigated by means of weight gain measurement (WGM), elastic recoil detection (ERD), and thermal desorption spectroscopy (TDS). The spectra of WGM, ERD, and TDS revealed that H, H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub> were absorbed into the Pt-coated Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> in air at room temperature and, in addition, the dissociation rate of H<sub>2</sub>O on the surface, the diffusion and trapping rates of H into the bulk were increased due to segregation of Li to the topmost surface and formation of oxygen deficiencies by Pt deposition. It was also found by the ERD and TDS that H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> absorbed into the Pt-coated Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> were desorbed in vacuum at much lower temperatures of approximately 320 and 360 K, respectively, as compared with 360 K for H<sub>2</sub> and 480 K for CO<sub>2</sub> from uncoated Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. The desorption characteristic was also improved by Pt deposition.

#### 1. はじめに

現在、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の排出に伴う地球温暖化の防止対策の一つとして、大気中からCO<sub>2</sub>の回収および隔離が挙げられる。その目標を達成するためには、大気中に排出されたガスから、最小限の動力でCO<sub>2</sub>を分離および回収して隔離する技術を確立する必要がある。これまで、リチウムジ

ルコニウム酸化物( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ )およびリチウム-シリコン酸化物( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ )セラミックス材料が二酸化炭素吸収材料( $\text{CO}_2$ 吸収材料)として利用可能であることが報告されている[1]。これらのリチウム複合酸化物は、通常約200~700℃の温度範囲において $\text{CO}_2$ ガスと反応してリチウム炭酸塩( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )を生成して $\text{CO}_2$ を貯蔵し、さらにこの捕獲された $\text{CO}_2$ を700℃以上の温度で放出させることが可能である。しかしながら、 $\text{CO}_2$ の再生に多大なエネルギーが必要となる。大気からの $\text{CO}_2$ 回収および隔離するシステムを確立するためには、より低い温度で一旦吸収した $\text{CO}_2$ を離脱させる新しい材料を見出す必要がある。本研究では、大気および室温において、プラチナ(Pt)を被覆した $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ および $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ を水蒸気雰囲気に曝したところ、多量の二酸化炭素(20 wt%)が貯蔵され、さらに300℃以下の低温で離脱することを発見した[2, 3]。この極めて優れた $\text{CO}_2$ の吸収、貯蔵および放出特性は、水蒸気がPt表面で解離し、バルク内へ拡散したHとLiの反応によるリチウム水酸化物( $\text{LiOH}$ )の生成が $\text{CO}_2$ の拡散および脱離を促進していると考えられる。しかしながら、材料中の水素(H)、水( $\text{H}_2\text{O}$ )および $\text{CO}_2$ 濃度を直接、さらに同時に観測する手法が確立されていないため、Hおよび $\text{CO}_2$ 吸収および放出機構のメカニズムについては明らかにされていない。本研究では、重量増加(WGM)法、材料中のHを高感度で測定できる反跳粒子検出(ERD)法および昇温脱離ガス分析(TDS)法を組み合わせ、常温水分解効果によるリチウム複合酸化物セラミックス材料の $\text{CO}_2$ 吸収、貯蔵および放出機構を解明するとともに、常温で $\text{CO}_2$ の吸収、300℃以下の低温で $\text{CO}_2$ の離脱を可能とする $\text{CO}_2$ 吸収材料を利用した、 $\text{CO}_2$ 回収および隔離システム開発の基礎を築くことを目指した。

## 2. 試料および実験方法

これまでの研究成果に基づき、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )および酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )粉末を1300℃以上の高温および空気雰囲気において焼結することによって、直径8 mm、厚さ1 mmのディスク状の $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料を作製した。 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料の結晶構造、格子定数および体積密度はそれぞれ単斜晶(monoclinic)、 $a=c=0.541$  nm、 $b=0.903$  nmおよび $3.46$  g/cm<sup>3</sup>であった。次に、マグネトロンスパッタリング装置を用いて、室温および真空雰囲気において試料両面に厚さ約25 nmのPtを蒸着した。蒸着後、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて、試料表面の形態を観測した。これらの試料内部には、作製時に吸収された $\text{H}_2\text{O}$ および $\text{CO}_2$ 等による残留水素および様々なガス種が多く含まれているため、真空雰囲気において室温から約350℃までの各温度において熱処理された。次に、室温および30~55 %R.H.の相対湿度の空気(水蒸気)を真空装置へ約 $1 \times 10^5$  Paになるまで導入した後、各空気暴露時間後に精密電子天秤を用いたWGMおよびイオンビーム分析を用いたERD測定を行った。

次に、水素吸収した試料を真空雰囲気においてセラミックスヒーターにより室温から400~500℃までの各温度で10分間の等時加熱(isochronal annealing)した後、ERD法により試料表面の水素濃度分布を測定し、試料からの水素放出量を求めた。また、水素分子が試料から放出されていることを四重極型質量分析計(Q-mass)を用いたTDS法により確認するとともに、生成された水素分子量から水素放出量を求めて、ERD法によって求めた値と比較した。得られた結果から、表面改質された $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料の水および水素吸収、貯蔵および放出機構のメカニズムを明らかにした。

### 3. 結果

#### 3.1 水(水素)および二酸化炭素吸収・貯蔵特性

真空加熱して残留水素を取り除いた $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料表面、厚さ約25 nmのPtを蒸着したPt- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料表面のFE-SEM像をそれぞれ図1(a)および(b)に示す。粒径は約5  $\mu\text{m}$ 程度であり、Ptが隙間なく粒子に一樣に被覆されていることがわかる。また、約数 $\mu\text{m}$ の幅を持つ草のような形状が現れることが判明された。まだ元素分析ができていないため断定することはできないが、おそらくPtを蒸着したことにより、LiがPt膜を透過して最表面に偏析していると考えられる。次に、室温および30-55 %R.H.の相対湿度の条件において、各空気暴露時間後に測定されたWGMおよびERDスペクトルをそれぞれ図2および3に示す。図2より、Pt- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料の重量増加の割合は、空気暴露

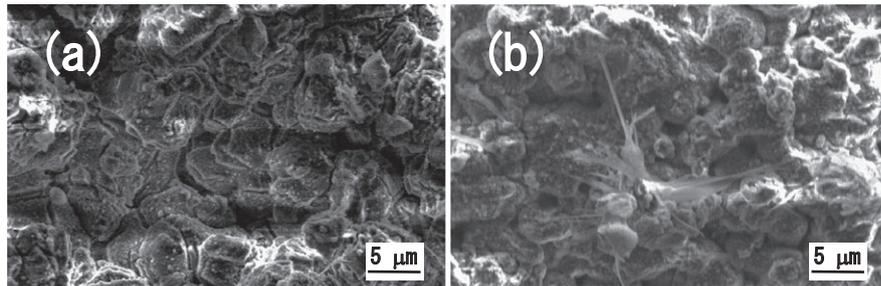


図1. (a)真空加熱された $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料、(b)約25 nmのPt被覆されたPt- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料表面のFE-SEM像。

時間の増加とともに増加した。その重量増加は約2500 hrs(約3ヶ月)において $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料の飽和値の約5倍に達することがわかった。この重量増加の速度は、湿度に大きく影響することもわかった。従って、この重量増加は大気中の水蒸気吸収が要因の一つであると考えられる。図3中の横軸は反跳された水素( $\text{H}^+$ )イオンのエネルギーに相当し、試料表面からの深さの情報を与える(測定限界深さ:約400 nm)。縦軸は反跳された $\text{H}^+$ イオンの個数であり、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料中のある深さに対するH濃度を表す。多量のHが試料作製時に吸収されることがわかる。約350°Cまでの真空加熱により、ほとんどの残留Hは放出されるが、試料中のH濃度が空気暴露により再び増加することがわかる。この結果より、重量増加は大気中の水蒸気吸収が要因の一つであることが明らかになった。

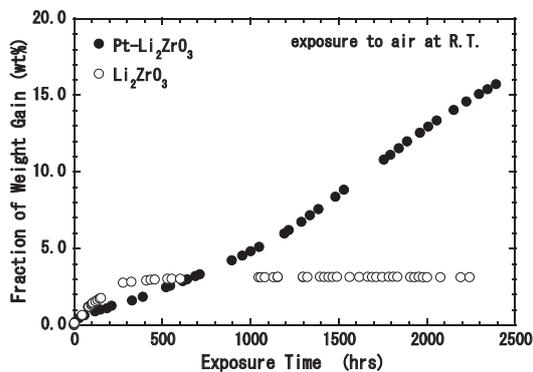


図2.  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ およびPt- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料における重量増加の空気暴露時間依存性。

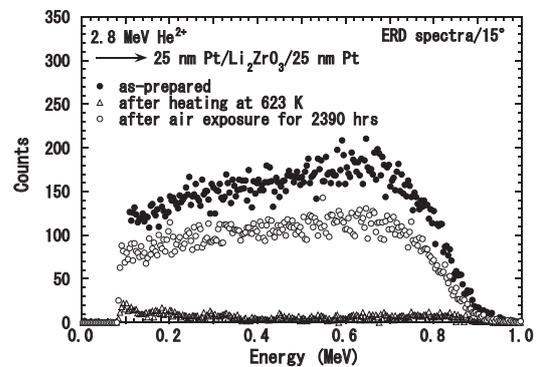


図3. (●)試料作製後、(△)真空加熱後、(○)空気暴露後のPt- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料表面のH濃度分布(ERDスペクトル)。

### 3.2 水(水素)および二酸化炭素放出特性

次に、室温および30-40 %R.H.の相対湿度の条件で、4000 hrs(約4ヶ月)以上の長時間の空気暴露により重量変化がほぼ一定になったPt-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>試料について、室温から400~500℃の温度までの各温度で10分間のisochronal annealing実験を行い、ERD法を用いてPt-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>試料中の捕捉H濃度の変化を評価した結果を図4に示す。図4より、Pt-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>試料中の捕捉H濃度は、約100℃以下の低温で急激に減少することがわかった。また、Q-massを

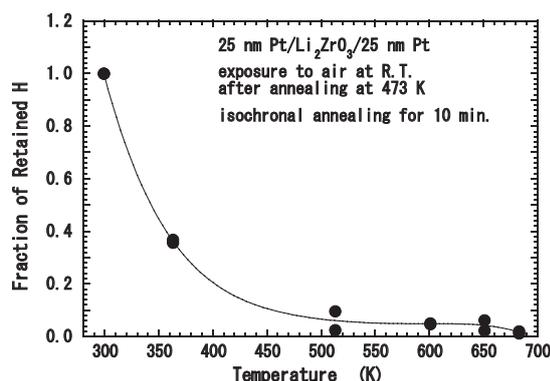


図4. 空気暴露されたPt-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>試料表面の加熱による水素濃度変化。

用いたTDS法により、試料から放出されるガス種の判別を行った。Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>およびPt-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>試料から得られたTDSスペクトルをそれぞれ図5(a)および(b)に示す。Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>試料の場合、図5(a)より、H<sub>2</sub>OおよびCH<sub>4</sub>が約30℃の低温から放出し、続いてH<sub>2</sub>が約90℃、CO<sub>2</sub>が約210℃の温度から観測された。他方、Pt-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>試料の場合、図5(b)より、H<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>がそれぞれ約50℃および約90℃のより低温から放出されており、さらに各ガス種の放出量は、Pt効果により約一桁増加することもわかった。従って、Pt蒸着による表面改質はH<sub>2</sub>Oを室温で分解してHを貯蔵する水分解・貯蔵特性を向上させるだけでなく、CO<sub>2</sub>の吸収、保持および放出特性も改善させることが明らかになった。

### 3.3 水分解、水素および二酸化炭素の吸収・貯蔵・放出過程

以上の実験結果を基にすると、水分解、水素および二酸化炭素の吸収・貯蔵・放出におけるメカニズムについて以下のことが考えられる。①Pt蒸着によってLiが表面に偏析、またPtが酸素と反応して酸素欠損(O空孔)が形成される。②空気中に含有するH<sub>2</sub>Oが試料表面に偏析したLiおよび形成されたO空孔と反応してHおよびOHに分解する。③生成されたHおよびOHは拡散してO空孔に捕獲される、またLiと反応してLiOHを形成する。④空気中に含有するCO<sub>2</sub>がLiOHと反応して、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が形成され、CO<sub>2</sub>が捕獲される。⑤加熱によってO空孔から脱離したH同士の再結合により生成されたH<sub>2</sub>、HとOHとの再結合により生成されたH<sub>2</sub>O、HとLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>との反応により生成されたCO<sub>2</sub>が放出される。このPt-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>材料は、空気中のH<sub>2</sub>OおよびCO<sub>2</sub>を常温で選択的に吸収し、約90℃の低

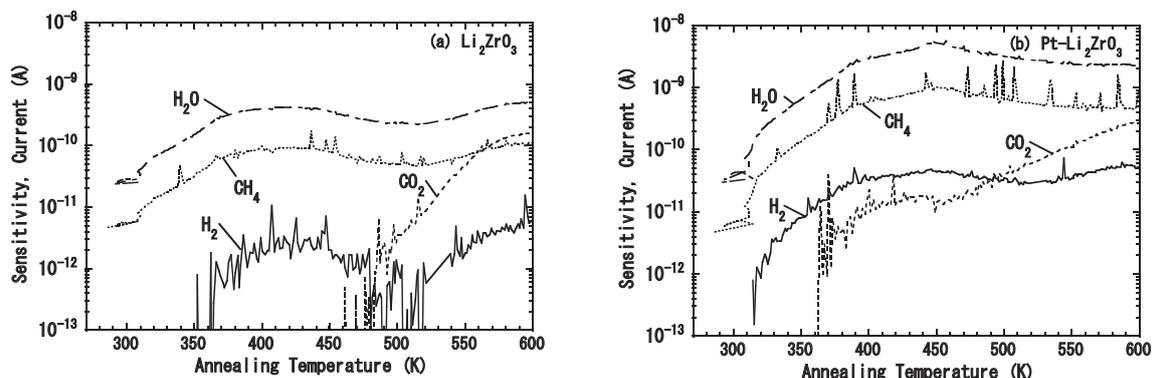


図5. (a)Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>および(b)Pt-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>試料における昇温脱離ガス分析(TDS)スペクトル。

温でCO<sub>2</sub>を放出させる優れた特性を有しており、また、大気において安定であるため、H<sub>2</sub>OおよびCO<sub>2</sub>の吸収・貯蔵・放出特性は劣らず、何度でも繰り返して利用することが可能である。今後は、本研究結果を基に、低コストで大気中のCO<sub>2</sub>を選択的に回収して隔離する新規な技術手法の確立を目指す方針である。

#### 4. まとめ

マグネトロンスパッタリング装置を用いて約25 nmのPtを被覆した後、約350℃までの真空加熱で表面改質処理を行ったPt-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>試料のH<sub>2</sub>O分解、HおよびCO<sub>2</sub>の吸収および保持特性について、WGM、ERDおよびTDS法を組み合わせることで調べた。Pt-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>試料の重量増加の割合は、室温および30～55 %R.H.の相対湿度の空気雰囲気の下において、約2500 hrs(約3ヶ月)でLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>試料の飽和値の約5倍に達することがわかった。この重量増加は、H<sub>2</sub>Oの解離、LiOHおよびLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の形成(即ち、CO<sub>2</sub>の捕獲)がPt被覆によるLiの偏析およびO空孔の形成によって促進されたことを表す。さらに、CO<sub>2</sub>がPt被覆効果により約90℃の低温で放出されることがわかり、低コスト化を目指したCO<sub>2</sub>回収および隔離システムの開発の可能性を示唆した。

#### 参考文献

- [1] K. Yamauchi, N. Murayama and J. Shibata, *Materials Transactions*, Vol. 48, No. 10 (2007) 2739.
- [2] B. Tsuchiya, S. Bandow, S. Nagata, K. Saito, K. Tokunaga and K. Morita, *Physics Procedia*, 66 (2015) 287.
- [3] B. Tsuchiya, K. Morita and S. Nagata, *Surf. Interface Anal.*, 44 (2012) 717.