

# ランタン (La) ドープ - シリカ材の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 吸着メカニズムに関する考察

## Study on the Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) Adsorption mechanism of Lanthanum (La) dope-Silica Materials

小林 正典\*

Masanori Kobayashi

### Summary

Lanthanum (La) nanoparticle-dispersed amorphous silica (Si-O) powders were synthesized from chemical solution precursors. Then, in order to investigate the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) adsorption and permeability mechanism La-dope silica, the relation between the microstructure of La nanoparticle-dispersed in amorphous Si-O powders specimen and CO<sub>2</sub> adsorption amount were measured and studied.

As a result, CO<sub>2</sub> adsorption property of the silica showed excellent data at lower temperature (100°C) in comparison with the high temperature (400 °C). Moreover, the increase amount of the reversibly adsorbed CO<sub>2</sub> was the highest for the composite samples at the Si content with a La/(Si-La) ratio. ( Si : La = 4:1 > 2:1).

Calculating the diameter and volume of La nanoparticle in amorphous Si-O, a unique reversible CO<sub>2</sub> adsorption property of La-doped silica was dependent on the surface area of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>particle in Silica.

This finding strongly suggested that when this La-Si-O composite material is used in the form of a gas separation membrane, the reversibly CO<sub>2</sub> adsorbed property is thought to contribute to the additional increase in the number of active surface sites of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>particle, which leads to a selective enhancement in the CO<sub>2</sub> permeability.

キーワード : シリカ, ランタン, 二酸化炭素吸着, メカニズム, 金属酸化物, 多孔質体,

**Keywords** : Silica(SiO<sub>2</sub>), Lanthanum (La), Adsorption and permeability of CO<sub>2</sub>, Mechanism, Metallic oxide, Micro-porous structure,

### 1. 序論

近年, 地球温暖化の原因である温室効果ガスのなかで大きな割合を占める二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の放出抑制が求められており, 窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) や硫黄酸化物 (SO<sub>x</sub>) 等を除去する排ガス処理の後に, 効率的に CO<sub>2</sub> を回収

できる装置の開発・実証試験などが進められている<sup>1)</sup>.

CO<sub>2</sub> 吸着基材としてはゼオライト, 活性炭, アモルファスシリカなどが研究されているが, 細孔径制御, ガス親和性の検討などが課題となっている. また, アモルファスシリカは Si-O-Si-6 員環構造をもち, これがネットワークを形成しているため, 合成手法や添加物に

\* 工学部総合機械工学科

よりシリカの細孔径を制御することができ、CO<sub>2</sub>をはじめとするガス種による吸着分離が期待されている。さらに、このシリカにニッケル (Ni)、コバルト (Co)、鉄 (Fe) などの遷移金属を添加した場合、シリカ中に金属ナノ分散した金属ドーブシリカが形成でき、このシリカナノ粒子界面が選択的に水素親和性を有し、水素吸着脱離サイトとして機能することが報告されている<sup>2,3)</sup>。

以上のように、シリカ吸着材には、吸着物質との親和性に関する機能的要素と、ポーラス構造や細孔径制御に代表される結晶構造的要素の2つが影響していると考えられる。本研究では、このCO<sub>2</sub>吸着用シリカの一つとして、化学溶液法によってランタン(La)をドーブしたシリカ多孔質複合体について研究中である<sup>4, 5)</sup>が、今回Laを添加することでの構造変化によるシリカのCO<sub>2</sub>吸着機能について評価し、そのメカニズムについて考察することとした。

## 2. 実験方法

以下に本実験の概略を図1に示す。

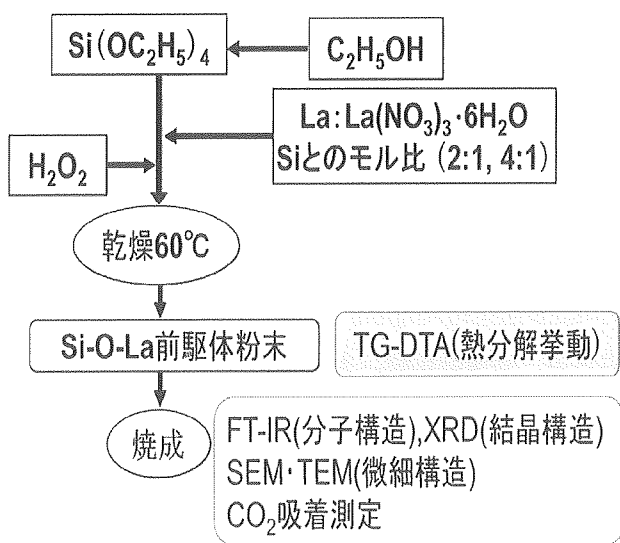


Fig.1 Flow chart of the production process of La-doped Silica specimen by a precursor solution method and Experiment methods

### 2.1 試料焼結体の作製

ランタンドープシリカ多孔質複合体の調製は下記の通りに行った。

はじめに、シリンジとマイクロピペットで無水エタノールとテトラエトキシシランを計量し、ビーカー内

でスターラーにて混合した。その間エタノールの蒸発を防ぐため、ビーカーを氷冷し、0°Cに保持した。

次に薬包紙にLa(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>Oをテトラエトキシシラン中に含まれるSiとのモル比がそれぞれSi:La=1:1, 2:1, 2.5:1, 3:1, 4:1, 8:1になるように採取し、テフロンビーカー内に加え攪拌・溶解を行った。加えた添加物の溶解を確認したのち、マイクロピペットで過酸化水素水を添加し、反応させるために2時間攪拌した。その後、試料を60°C温度一定の乾燥機で約一週間乾燥させ、乾燥後の試料は乳鉢で粉碎し、大気中の水分との反応を防ぐためにデシケーター内で保管した。

乾燥試料は、石英セルに乗せ、チューブ炉にセットし、焼成条件(昇温条件は、2°C/分で昇温し、600°Cまでの各温度100, 200, 300, 400, 600°Cで3時間焼成した後、5°C/分で常温まで降温)に従って各試料を作製した。なお、当初計画していた成分比Si:La=1:1の試料は合成できなかった。

### 2.2 解析

#### 2.2.1 焼成体の組成解析

試料の焼成温度を決めるために示唆熱-熱重量同時測定装置(TG-DTA;リガク, 日本)を用いて熱量・重量変化を解析し、Si-O-La前駆体からの焼成過程での熱分解挙動を解析した。

#### 2.2.2 焼成体の構造解析

上記方法で得られた焼結試料は、エックス線回折(X-ray Diffraction; XRD)によって、その結晶構造の解析を、透過電子顕微鏡(TEM)および走査電子顕微鏡(SEM)によって微細構造の観察を行った。

XRD試験装置には、リガクRINT2500((株)リガク, 日本)を用い、試験条件は、CuK $\alpha$ 線, 出力3kW, 50mA 2 $\theta$ 角走査範囲20~60°とした。

電子顕微鏡観察では、TEMに日本電子製JEM-4000FXを、SEMにS-4500(日立製作所製)を用いた。

#### 2.2.3 CO<sub>2</sub>吸着機能の評価

吸着機能の測定には、堀場製作所製元素分析計EMGA-650を用いたCO<sub>2</sub>加圧分離吸着法によって行った。まず、吸着の方法としてシリカとランタンにCO<sub>2</sub>を流し加圧することで吸着させ、その後、今度はそれを減圧することでCO<sub>2</sub>を分離、再び加圧を繰り返す。このようにCO<sub>2</sub>の脱吸着を繰り返し行うことによって計測できるCO<sub>2</sub>の量は、実際にこの材料を用いた吸着システムによって、回収かつ利用可能なCO<sub>2</sub>と想定することができ、試料の有用なCO<sub>2</sub>吸着機能と評価できる。

### 3. 結果

#### 3.1 焼成体の組成解析

TG(熱重量測定)で得られた Si-O-La 前駆体の熱分解挙動の解析結果を図2に示す。

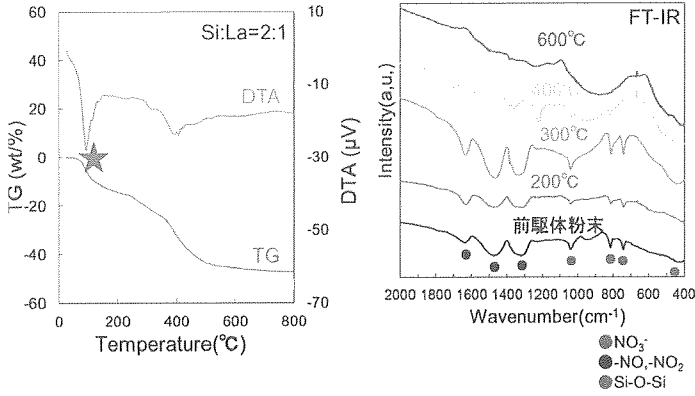


Fig.2 The chemical state of the Si-O-La precursor in each heat-treatment temperatures by Thermo gravimetry Differential Thermal Analysis (TG-DTA)

100°C付近での重量減少がみられたが、これは DTA (示差熱分析)にも吸熱のピークがみられることから、水とエタノールの蒸発に由来するものだと考えられた。一方、400°C付近に観察された吸熱ピークは、FT-IRの結果から 400°Cを境に硝酸塩のピークがなくなっているため、硝酸ランタンの硝酸塩の分解脱離であると考えられた。また、600°C以上の温度では、重量変化もなく反応が十分進行すると推察された。

#### 3.2 焼成体の構造解析

600°Cで焼成した試料の X 線回折パターンを図3に示す。これで見ると、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶ピークが数多くみられ、La イオンと酸素が反応して La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成されていることが確認された。得られた回折ピークからシェラーの式を用いて結晶子の大きさを計算したところ、粒子径が 2:1 組成の場合で約 32.7nm、4:1 組成で約 27.2nm となった。

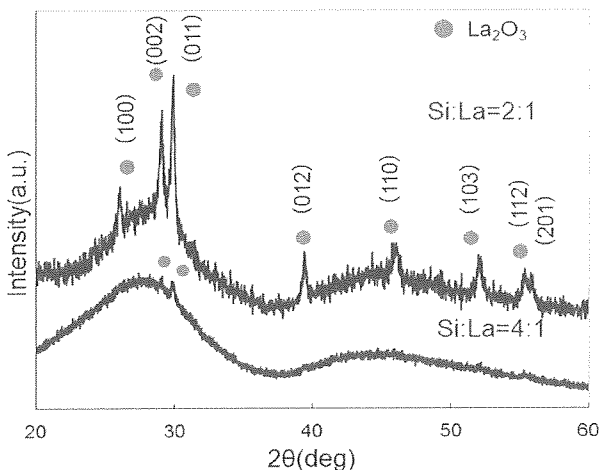


Fig.3 XRD pattern for the La-doped Silica specimen

また、この試料を粉砕し、TEM にて観察を行ったところ、格子像が確認でき、同時に解析して得られた電子線回折パターンから、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の(100)面、(012)面と特定された (図4)。

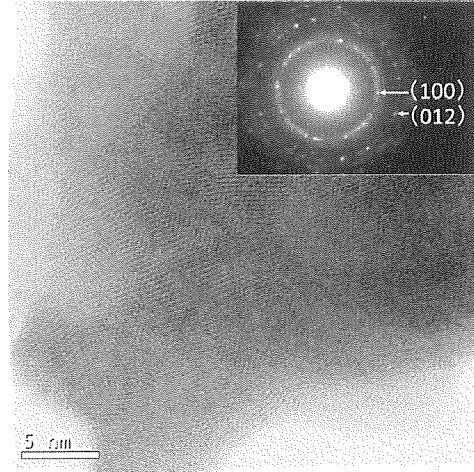


Fig.4 TEM image and the electron diffraction pattern of La-doped Silica

#### 3.3 CO<sub>2</sub> 吸着機能の評価

図5に CO<sub>2</sub> 吸着試験でのデータ例を示す。

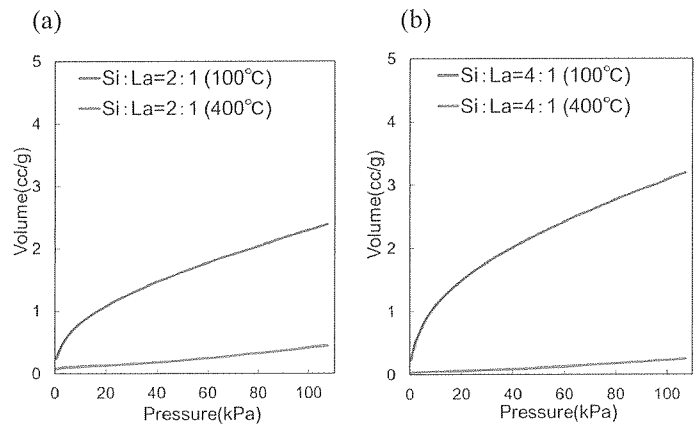


Fig.5 Adsorption isotherms of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) at two kinds of composition of La-doped Silica at temperatures (100 and 400 °C)

(a) Si : La = 2:1 (b) Si : La = 4:1

Si : La 比が 2:1, 4:1 組成の両組成ともに、圧力を増加していくごとに吸着量が増加していることがわかる。また、吸着測定温度が 400°Cの場合に比べ、100°Cの場合で CO<sub>2</sub> 吸着量が多いことから、吸着量の温度依存性も確認できた。

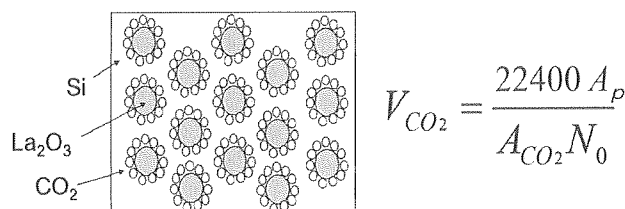
さらに組成と吸着量との関係調べるために、Si : La=2:1, 4:1 組成の 100°Cにおいて、5kPa と 105kPa での CO<sub>2</sub> 吸着量の差を Va とし、これを可逆吸着量として見積もり比較すると、2:1 組成で 1.77cc/g, 4:1 組成で 2.37cc/g となり、4:1 組成で CO<sub>2</sub> 吸着量が多いことが確認された (表-1)。

Table-1. Si : La composition and CO<sub>2</sub> adsorption amount

添加量	Va(cc/g)
Si : La=2 : 1	1.77
Si : La=4 : 1	2.37

#### 4. 考察

以上の実験結果から、作製した La ドープシリカ多孔質体の CO<sub>2</sub> 吸着メカニズムを考察することとした。まず図 6 のように、この実験での吸着は分散している La 粒子とシリカ界面に吸着すると仮定し、XRD 測定結果より求めた La 粒子の平均粒子径から、粒子表面に吸着する CO<sub>2</sub> 量を求めた結果と、実験より得られた可逆吸着量との相関性について検討することで、La ドープシリカの CO<sub>2</sub> の吸着サイトを確認した。



$N_0$ : アボガド口数  
 $A_p$ : La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面積 (m<sup>2</sup>/g)  
 $V_{CO_2}$ : La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子へのCO<sub>2</sub>全吸着量 (ml/g)  
 $A_{CO_2}$ : La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子表面を占有するCO<sub>2</sub>表面積 (m<sup>2</sup>)

Fig.6 The schema of the mechanism of CO<sub>2</sub> adsorption of La-dope Silica

理論吸着量は、上図 6 の式から求めることができる。ここで XRD の結果で得られた平均粒子径から La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面積 (A<sub>p</sub>) を求め、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子表面を占有する CO<sub>2</sub> の表面積 (A<sub>CO<sub>2</sub></sub>) で割ることで算出すると、理論吸着量の算出結果は以下の表 2 ようになった。

Table-2. The theoretical value of CO<sub>2</sub> adsorption amount calculated from the particle diameter data of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

添加量	ナノ粒子径 (nm)	算出値 (cc/g)	算出値の 50%(cc/g)	吸着温度
				100°C
				Va(cc/g)
Si:La=2:1	32.7	4.46	2.00	1.77
Si:La=4:1	27.2	5.36	2.68	2.37

実際に得られる吸着量は一般に理想的な吸着量の数十%と言われているため、50%と見積もりプロットしたところ、図 7 のように実測値とほぼ近い値を示した。

また、比表面積の違いで比較すると 2:1 組成に比べ 4:1 組成が算出値で 1.2 倍、実測値で 1.3 倍となりほぼ一致した。

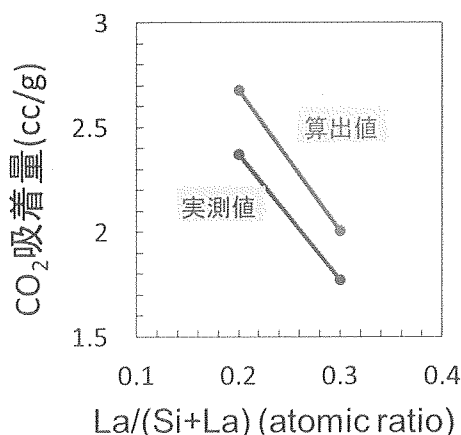


Fig.7 Correlation curve of the experimental value and the theoretical value in CO<sub>2</sub> adsorption amount

これらの実測値と理論値が、良い相関性を示したということは、CO<sub>2</sub> 吸着は La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活性化表面積に大きく依存していることを意味しており、同時に、最初の仮定、La ドープシリカにおいて金属酸化物の粒子表面が CO<sub>2</sub> 吸着サイトとして機能していることを示唆している。

すなわち、図 6 のように La ドープシリカ内に形成される金属酸化物の粒子表面上と CO<sub>2</sub> 分子との間に電荷イオン力のような相互作用が働いて吸着現象が機能すると推測された。

ただ、今回の実験考察は、CO<sub>2</sub>吸着量の測定結果のみから推察したものであり、吸着機能に関わる他の因子、例えば多孔質体のサイズ、表面積などの材料構造的要素、測定のためのCO<sub>2</sub>ガスの流量、圧力など流体力学的要素などについての影響は、今後の検討が必要である。また、今回のLa以外の金属酸化物での吸着メカニズムの解明とその吸着機能の比較も、今後のCO<sub>2</sub>吸着材の開発・実用化に向けて重要と考えられ、実験を進めていく予定である。

## 5. まとめ

LaドーブシリカでのCO<sub>2</sub>吸着メカニズムを解明するために、化学溶液法によりテトラエトキシシランと金属添加物La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oをドーブした多孔質複合体を作製、各種の構造解析およびCO<sub>2</sub>吸着機能を測定した。

作製した金属ドーブシリカを焼成し、X線回折を行った結果、金属酸化物粒子を含むシリカを確認することができた。

CO<sub>2</sub>の可逆吸着量測定において、吸着温度100°CのSi:La=4:1の試料で吸着量2.37(cc/g)と最も多い吸着量を示した。また、400°Cでの吸着量は100°Cと比較して低いことからCO<sub>2</sub>吸着は100°C以下が有効であることが示唆された。

以上の結果から、CO<sub>2</sub>吸着はLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>活性化表面積に大きく依存しており、Laドーブシリカにおいて金属酸化物の粒子表面がCO<sub>2</sub>吸着サイトとして機能していることが示唆された。

## 6. 謝辞

本研究は、一般財団法人ファインセラミックスセンターJFCCとの共同研究で行われたものであり、幾原裕美博士（大同大学客員教授）をはじめ関係スタッフの方々に深く感謝致します。

## 参考文献

- 1) 室内環境学概論 室内環境学会 編
- 2) Yumi H. Ikuhara, Tomohiro Saito, Yukichi Sasaki, Seiji Takahashi, and Tsukasa Hirayama. Determination of reversible hydrogen adsorption site in Ni-nanoparticle-dispersed amorphous silica for hydrogen separation at high temperature. *J. Mater. Res.* Vol.25 2008-2014 (2010)
- 3) Y. Iwamoto, K. Sato, T. Kato, T. Inada, and Y. Kubo, “A

Hydrogen-Permselective Amorphous Silica Membrane Derived from Polysilazane,” *J. Euro.Ceram. Soc.*, 25, 257-64 (2005).

- 4) Yumi H. Ikuhara, Tomohiro Saito, Seiji Takahashi, Yukichi Sasaki, and Tsukasa Hirayama. Synthesis and Microstructural Analysis of Homogeneously Dispersed Nickel Nanoparticles in Amorphous Silica. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 [2] 524-529 (2012)
- 5) 小出剛之,小林正典,川西美里,幾原裕美 金属ドーブシリカ多孔質複合体の合成と構造解析 日本機械学会年次大会講演論文集 (2014)