

メカニカルミリングによる活性化 FeO の作製と二酸化炭素の固定

京大エネ科 ○山末英嗣 中奥洋(工) 石原慶一

1. 緒言

近年、二酸化炭素による地球温暖化が大きな問題となっており、大気や工場の排ガスなどから二酸化炭素を分離・回収して固定することが大きな課題の一つとなっている。その手段として本研究では酸化第一鉄(FeO)による二酸化炭素の還元反応に着目した。この反応で二酸化炭素は還元されて固体の炭素に、FeO は酸化されてマグネタイト(Fe_3O_4)になる。 Fe_3O_4 は加熱によって 2385K で再び FeO に還元され、その熱源として太陽炉を用いることができる。これにより、太陽光と FeO による二酸化炭素固定サイクルの構築が可能になる。これまでに FeO を 573K の不活性ガス雰囲気下で熱処理して得られた活性化 FeO による二酸化炭素還元の報告^{1,2)}があるが、本研究では FeO にメカニカルミリングを施すことで FeO を活性化させ二酸化炭素を還元することを試みた。

2. 実験方法

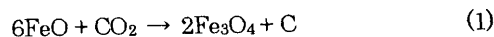
試料の第一酸化鉄は、添川理化学(株)製 99.9%FeO を使用した。この試料 10g を 100g のステンレス球とともにステンレス製容器に封入し、振動式ボールミリング処理を 0, 10, 15, 30, 60, 180, 360min と変えて行った。なお、ミリングは常温 0.2MPa の Ar ガス雰囲気の下、12Hz の振動周波数で行った。

また、熱処理によって活性化させた FeO による結果と比較するために、ナカライテスク(株)製シュウ酸第一鉄($\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)を真空中 473K(乾燥)→真空中 923K(FeO 化)→He 雰囲気 573K 10min(活性化)の手順を経て活性化 FeO を作製した。

以上のようにして作製したそれぞれの試料 5g をアルミナ製ボートに入れ、圧力計のついた石英管中に 0.05MPa の二酸化炭素とともに封入した。この石英管をあらかじめ 773K に熱しておいた炉の中に入れ、石英管内部の圧力変化を測定した。実験終了後、XRD による相の同定、SEM による粒子の観察、LECO による含有炭素量の測定を行った。

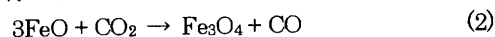
3. 実験結果および考察

Fig.1 に石英管内部の圧力の時間変化を示す。図からわかるように、10min 以上ミリング処理を行った試料に関しては、時間の経過とともに内圧が減少していることがわかる。360min ミリングした試料では、モル比にして 10.8%の二酸化炭素を分解したことになる。実験終了後の試料について XRD を行った結果を Fig.2 に示す。この図から実験後の試料は Fe_3O_4 単相になっていることがわかる。また、Fig.3 に実験終了後の試料について、炭素量を測定した結果を示す。Fig.1 で 30min 以上ミリングした試料ではほぼ同じ値まで二酸化炭素の圧力が減少しているが、それに対応するように Fig.3 でも 30min 以上ミリングした試料でほぼ同じ値の炭素を含有していた。これらのことから、石英管中の二酸化炭素は主に



の反応により炭素まで分解されたことがわかる。

ミリング処理を行っていない FeO では圧力変化を観察することができなかった。しかし、この試料について実験終了後、XRD 分析を行ったところ Fe_3O_4 の存在を確認できた。このことからミリング処理を行っていない場合、石英管中の二酸化炭素は



の反応により、一酸化炭素まで分解していたことが予想できる。

二酸化炭素分解量については、Fig.1 から分かるように、ミリング時間が 30min まではミリング時間の増加とともに圧力低下量が増加している。ミリング時間が 30min 以上の試料では、圧力低下量はほぼ同じとなった。この理由を考察するため、ミリング終了後の試料に対して XRD 分析を行い、そのプロファイルから結晶子径をミラーの式により推算し二酸化炭素分解量に対してプロットを行った。その結果を Fig.4 に示す。図から分かるように、結晶子径が減少するにつれ、二酸化炭素分解量は直線的に増加し、明確な相関関係が得られた。ここで、熱処理によって得られた試料は、この直線関係からは逸脱して、ミリングによって得られたものの試料よりも大量の二酸化炭素を分解している。これは、Fig.5 に示すように、熱処理によって作製した FeO には Fe が含まれており、この Fe が二酸化炭素に寄与したためと考えられる。そのため本研究の結果とは単純な比較はできない。

4. 結言

ミリング処理を行った FeO を用いて 773K の下、二酸化炭素の分解を試みた。その結果、以下のことが分かった。

- ・ ミリング時間の増加とともに二酸化炭素分解量は増加する。ただし、30min 以上ミリングを行った試料では分解量の向上は見られなかった。
- ・ 360min ミリングした試料では重量比にして 6.6%の二酸化炭素を分解したことが分かった。
- ・ 二酸化炭素分解量とミリングした試料の結晶子径には直線的な関係が見られた。

参考文献

- 1) Tatsuya Kodama et al. : J. Am. Ceram. Soc., 75(5), 1287-1289 (1992)
- 2) Chung L. Chang et al. : Materials Chemistry and Physics (58), 139-145 (1999)

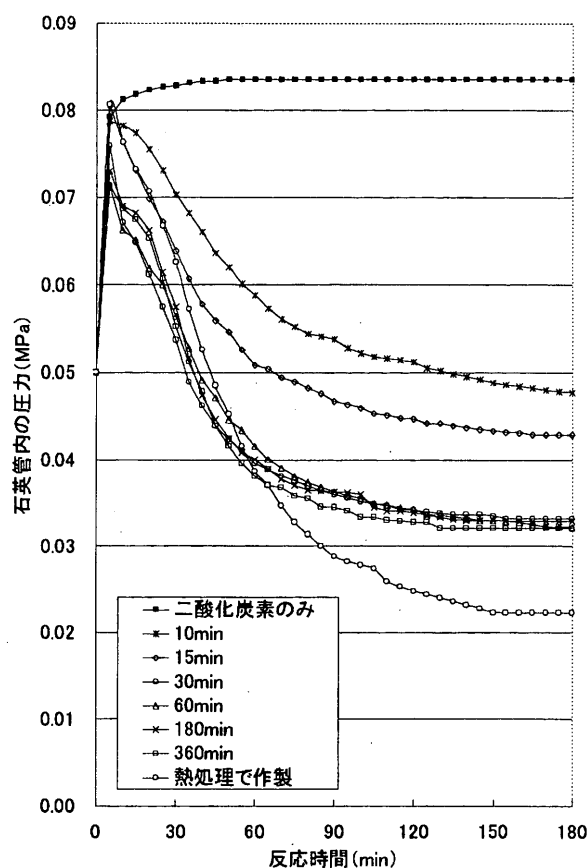


Fig.1 Relation between the pressure change and the reaction time for each sample.

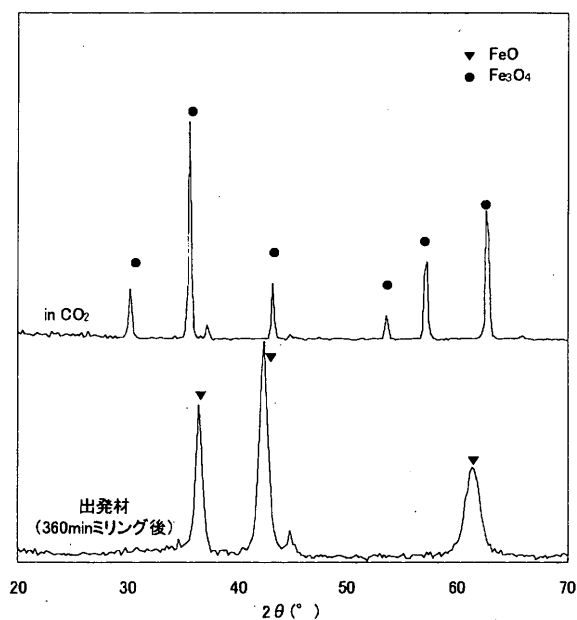


Fig.2 The XRD profiles before and after the experiment.

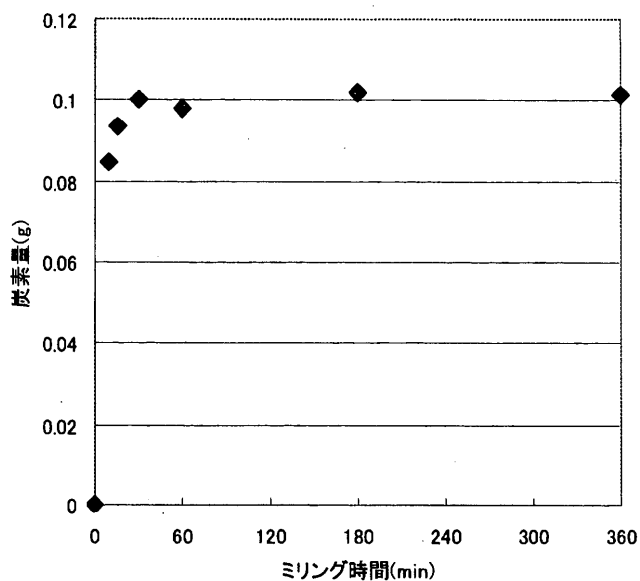


Fig.3 Relation between the amount of product carbon and milling time.

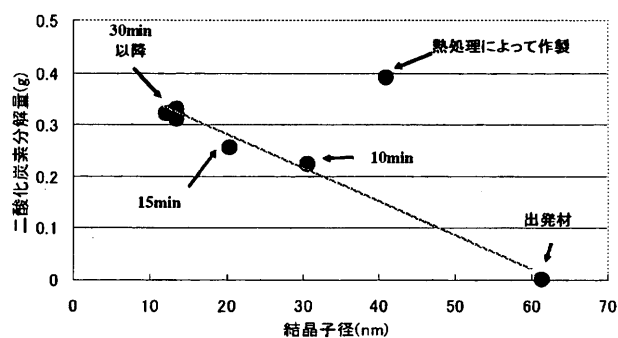


Fig.4 The amount of decomposed carbon dioxide as a function of crystal size.