

二酸化炭素捕集のためのリチウムシリケート修飾シリカ多孔質構造体の開発

白, 修顯

<https://hdl.handle.net/2324/7329508>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



二酸化炭素捕集のためのリチウムシリケート修飾シリカ多孔質構造体の開発

白 修顯

九州大学大学院 総合理工学府
物質理工学専攻 博士後期課程

目次

第 1 章 序論	2
1.1 温室効果及び二酸化炭素 (CO ₂) 削減技術	2
1.1.1 CO ₂ 増加による温室効果	2
1.1.2 世界の CO ₂ 排出状況	4
1.1.3 CO ₂ 回収、貯留及び有効利用技術	8
1.2 CO ₂ 捕集材	15
1.2.1 CO ₂ 捕集可能な素材	15
(1) 物理捕集材	15
(2) 化学捕集材	16
1.2.2 CO ₂ 捕集材の形態	21
1.3 多孔質構造体	23
1.4 シリカ系構造体	26
1.5 本研究の目的	28
第 2 章 シリカ (SiO ₂) ガラス焼結構造体の作製	30
2.1 緒言	30
2.2 実験方法	32
2.2.1 原料粉末及び試薬	32
2.2.2 SiO ₂ ペレット及び多孔体作製	33
2.2.3 評価方法	35
(1) X 線回折 (XRD)	35
(2) リートベルト (Rietveld)	35
(3) アルキメデス	35
(4) 電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)	35
(5) 圧縮強度	36
2.3 結果及び考察	37
2.3.1 SiO ₂ ペレット	37
(1) 焼成温度による SiO ₂ ペレットの比較	37
(2) 焼成時間による SiO ₂ ペレットの比較	40
2.3.2 SiO ₂ 多孔体	45
(1) SiO ₂ 多孔体の性能評価	45
(2) Mullite 添加量による SiO ₂ 多孔体比較	47
(3) SiO ₂ 多孔体の機械的特性	50
2.4 本章のまとめ	52
第 3 章 リチウムシリケート (Li ₄ SiO ₄) 修飾 SiO ₂ 多孔体の開発と CO ₂ 捕集特性 ...	54
3.1 緒言	54
3.2 実験方法	56

3.2.1 原料粉末及び試薬	56
3.2.2 SiO ₂ 多孔体作製	58
3.2.3 Li ₄ SiO ₄ を表面修飾した SiO ₂ 多孔体作製	58
3.2.4 評価方法	60
(1) X 線回折 (XRD)	60
(2) リートベルト (Rietveld)	60
(3) 電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)	60
(4) ガスクロマトグラフィー (GC)	60
3.2.5 Li ₄ SiO ₄ の CO ₂ 捕集及び再生試験	61
3.3 結果及び考察	62
3.3.1 SiO ₂ 表面への Li ₄ SiO ₄ 修飾条件	62
3.3.2 SiO ₂ 多孔体表面への Li ₄ SiO ₄ 修飾した試料の CO ₂ 捕集特性	64
3.3.3 サイクル性能試験	68
3.4 本章のまとめ	71
第 4 章 パームヤシ殻灰 (PKSA) を原料とした多孔体への Li ₄ SiO ₄ 修飾と CO ₂ 捕集特性	73
4.1 緒言	73
4.2 実験方法	75
4.2.1 原料粉末及び試薬	75
4.2.2 PKSA ペレット及び多孔体作製	77
4.2.3 Li ₄ SiO ₄ を表面修飾した PKSA 多孔体作製	79
4.2.4 評価方法	81
(1) 波長分散型蛍光 X 線分析 (WDX)	81
(2) X 線回折 (XRD)	81
(3) アルキメデス	81
(4) 電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)	81
(5) ガスクロマトグラフィー (GC)	81
4.2.5 Li ₄ SiO ₄ の CO ₂ 捕集及び再生試験	82
4.3 結果及び考察	83
4.3.1 PKSA ペレット	83
4.3.2 PKSA 多孔体	88
4.3.3 PKSA 表面への Li ₄ SiO ₄ 修飾条件	90
4.3.4 PKSA 多孔体表面への Li ₄ SiO ₄ 修飾した試料の CO ₂ 捕集特性	93
4.3.5 サイクル性能試験	96
4.4 本章のまとめ	99
第 5 章 結論	101
参考文献	103

謝 辭	132
-----------	-----

第 1 章

序論

第 1 章 序論

1.1 温室効果及び二酸化炭素 (CO₂) 削減技術

1.1.1 CO₂ 増加による温室効果

地球の大気の 1 %を占める二酸化炭素 (CO₂) のような温室効果ガス (Greenhouse gas, GHG) は、太陽エネルギーの短波長成分を地球に通過させると同時に、長波長の赤外線を吸収して地球の熱損失を防止することで、地球を暖かく保護する毛布の役割を持つ。太陽エネルギーに反応して地球の温度が調節される現象を「自然温室効果」と言い、Fig. 1.1 のように太陽エネルギーはその約 20 %が大気吸収、約 30 %が大気反射、そして約 50 %が表面吸収される。大気と地上で吸収された長波長放射エネルギーの 70 %は自然に宇宙空間に放出される。地球の表面に「自然温室効果」がなければ、地球の表面の太陽エネルギーはすべて宇宙空間に放出され、地球の平均温度は月の平均温度と同じように -18 °C まで低くなる。地球の温度は適切な水準に維持されなければならない。しかし、GHG の増加は、ガスによる熱吸収の増加、したがって温室効果を加速させ、地球温暖化を加速させる [1.1-1.3]。

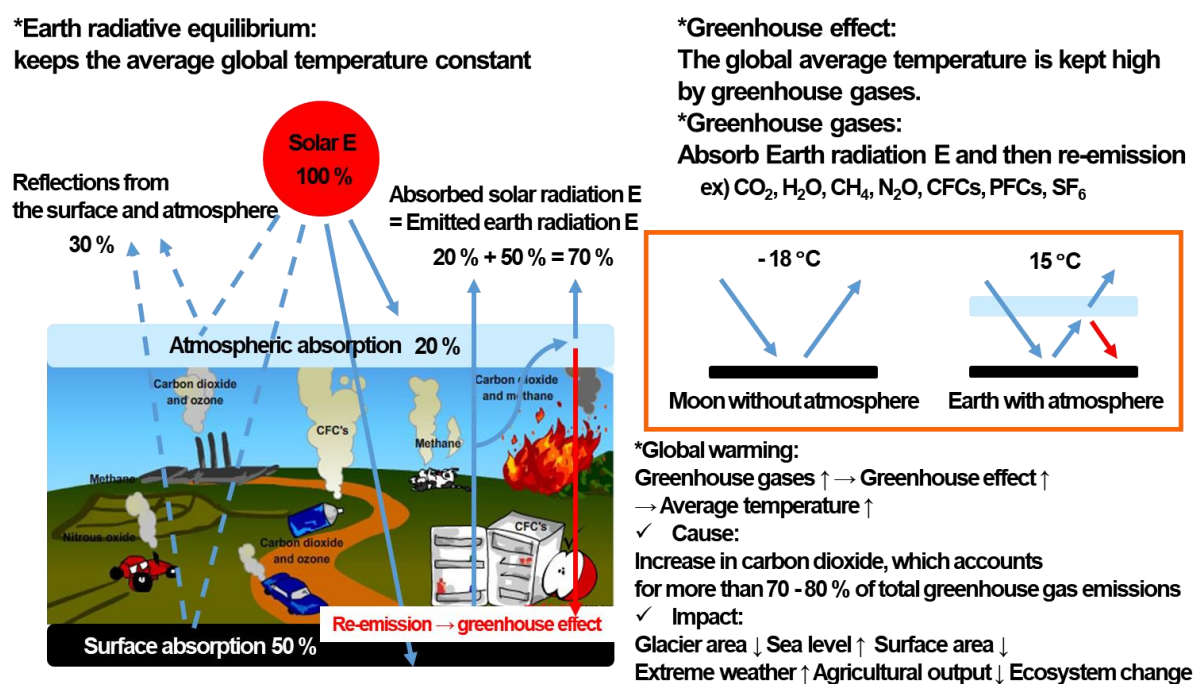


Fig. 1.1 The Greenhouse Effect [1.1-1.3].

1997 年の京都議定書で削減対象に指定された主な GHG には、Fig.1.2 のように、80 %の CO₂、12 %のメタン (CH₄)、6 %の亜酸化窒素 (N₂O)、そして 2 %のフッ素系温室効果ガス (F-gasses) に該当するハイドロフルオロカーボン類 (HFCs)、パーフルオロカーボン類 (PFCs)、六フッ化硫黄 (SF₆) などがある。このように、6つの GHG のうち、CO₂ の地球温暖化指数は 1 として低い、制御可能な GHG の総排出量の約 80 %以上を占めている。化石燃料の燃焼によって排出される CO₂ の年間人為的排出

量が自然排出量の 3 %を超えると、バランスが崩れ、地球温暖化が進行する [1.4]。

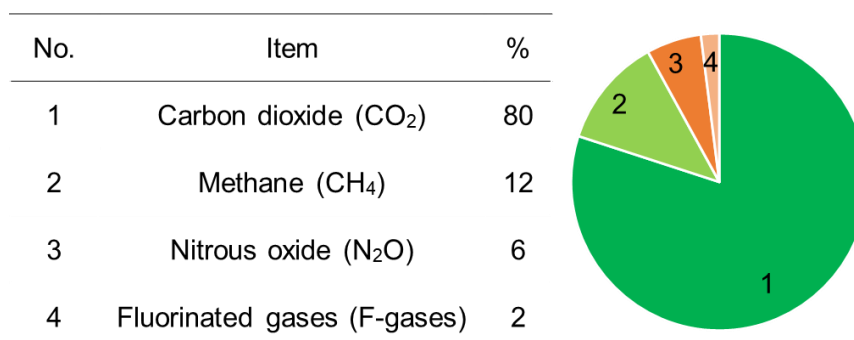


Fig. 1.2 Global greenhouse gas emissions [1.4].

産業革命によって化石燃料の使用量が急激に増加し、大気中の GHG の濃度が指数関数的に増加するようになった。これにより地球温暖化が加速し、日照り、洪水、寒波など気候の異常現象が発生した [1.5,1.6]。このような現象を防止するために各国首脳は、1992 年 GHG 排出量を制限するため国連気候変動枠組条約（United nations framework convention on climate change, UNFCCC）を締結しており、1997 年に京都市で開かれた第 3 回気候変動枠組条約締約国会議（Third session of the conference of the parties, COP3）で採択された国際約束である京都議定書では 2008 年から 2012 年までの 5 年間で GHG 排出量を 1990 年の排出量より年平均 5.2 %削減することで合意した [1.7,1.8]。2020 年以降の GHG 排出削減等のための新たな国際枠組みとして、2015 年に開催された COP21 のパリ気候協約では、世界の平均気温上昇を 2 °C 以下に維持し、産業革命以前の気温より 1.5 °C の上昇以下に制限するよう排出量を段階的に削減する目標が掲げられた [1.9,1.10]。

アメリカ海洋大気庁（National oceanic and atmospheric administration, NOAA）とアメリカ気象学会（American meteorological society, AMS）の 2018 年気候現況報告書によると、地球の CO₂ は 2018 年に 407.4 ± 0.1 ppm で 2017 年より 2.5 ± 0.1 ppm 増加している。この増加は 2016 年から 2017 年の 1 年間に増加した 2.2 ± 0.1 ppm と同水準である。1960 年代に大気中の CO₂ の全世界増加率は毎年約 0.6 ± 0.1 ppm であった。しかし、この 10 年間の増加率は年間 2.3 ppm に近接した [1.11]。このように、地球温暖化の主原因である CO₂ の捕集および処理は、非常に重要であり、新気候体制の目標達成のために捕集及び処理に不可欠な技術が CO₂ 回収・貯留（Carbon dioxide capture and storage, CCS）である。

1.1.2 世界の CO₂ 排出状況

石炭、天然ガス、石油は、有機体の残骸から形成された化石燃料である。IEA によると、化石燃料は全世界の電力生産量消費の 36 %、総 CO₂ 排出量の 40 %を占めている。その中で 29 %石炭燃焼が大多数を占め、次いで 23 %運送部門、23 %産業部門、10 %建物、そして 4 %その他が占めている (Fig.1.3) [1.12]。産業化は全世界の成長の核心であり、今後も続く。しかし、これらの産業は GHG を排出する。2050 年にカーボンニュートラル目標のため、GHG 排出をゼロに到達しなければならず、そのためには産業を含むすべての部門で徹底した脱炭素化が必要である [1.13]。

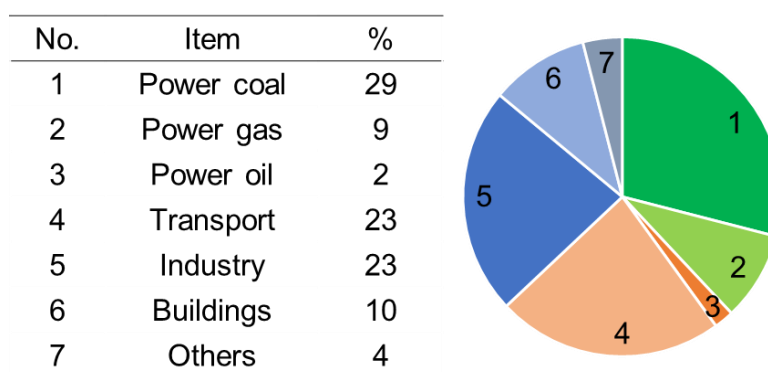


Fig. 1.3 Direct CO₂ emissions by sector [1.12].

分野毎の CO₂ 排出量を Fig. 1.4 に示す。27 %鉄鋼、27 %セメント、15 %化学製品、3 %アルミニウム、2 %製紙パルプ、そして 26 %がその他産業となっている。製造および加工産業が含まれており、これらの産業は多様であるため、すべての重工業で有用な CO₂ 排出を減らす解決策はない [1.14]。

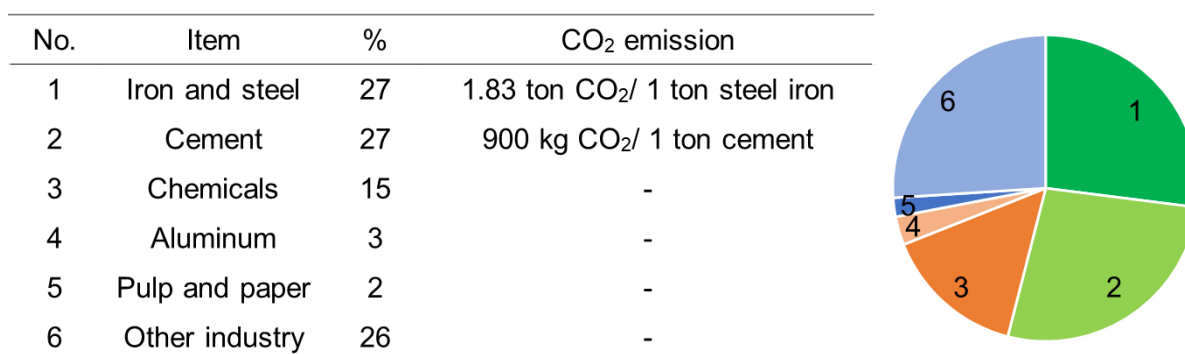


Fig. 1.4 Share of CO₂ emissions by industry [1.14].

CO₂ の供給面における産業別の割合は、Fig. 1.5 のように 44 %アンモニア、16 %水素、16 %天然ガス、15 %ガス精製、6 %バイオ、3 %その他の順であり、高濃度の CO₂ を排出する産業に集中している。需要面では CO₂ を植物、工程、産業用ガスとして直接利用し、メタノール、ポリカーボネート、尿素などの原料や物質に転換して用いられる。特に、アンモニア、無機炭酸塩産業は発生する CO₂ を直接 CO₂ が必要な工程で活用しており、その割合は全体 CO₂ 需要の 70 %に達している。天然ガスの生産過程で発生する CO₂ は主に石油回収に活用される [1.15]。

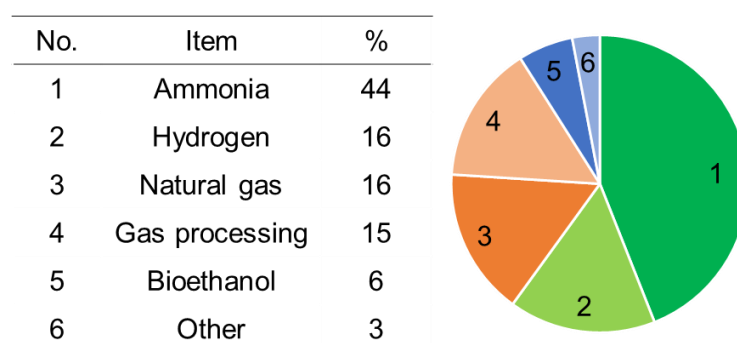


Fig. 1.5 Share of CO₂ supply by industry [1.15].

産業別工程の特性によって排出される CO₂ 濃度、排出量等の差が存在する。これを Table 1.1 に示す。石炭発電の年間 CO₂ 排出量は 91-97 億トンで最も多い CO₂ を排出する分野だが、燃焼排ガスの CO₂ 濃度が 10-17 %と低く、捕集コストが高いため CCUS 普及を拡大するためには捕集コストを抑える必要がある。天然ガス関連分野の年間 CO₂ 排出量は 29-31 億トンで、CO₂ 排出濃度は 4-9 %である。セメント関連分野の年間 CO₂ 排出量は 21-23 億トンで、CO₂ 排出濃度が 14-33 %である。鉄鋼関連分野の年間 CO₂ 排出量は 30-32 億トンで、CO₂ 排出濃度が 12-22 %である。バイオマスからエタノール、水素、そしてアンモニアを生産する工程の CO₂ 排出量は 3-6 億トンで、CO₂ 排出濃度は 70-99 %と高濃度 CO₂ が排出される。高濃度 CO₂ 排出源であるエタノール、水素、そしてアンモニア分野の捕集コストは低く、排出量は石炭発電の 0.03 倍である。廃棄物焼却ガスの年間 CO₂ 排出量は 20-22 億トンで、CO₂ 排出濃度が 8-14 %である [1.15]。

Table 1.1 CO₂ emission source, emission concentration, and emission process by industry [1.15].

Emission industry	Emission process	CO ₂ source	CO ₂ emission (Gt CO ₂ / yr)	Press (bar)	CO ₂ concentration (%)
Coal powder	Combustion	Coal fuel	9.1-9.7	1	10-17
Natural gas processing	Upgrading	Underground gas	2.9-3.1	1	4-9
Cement	Calcination, Combustion	Limestone, Fossil fuel	2.1-2.3	1	14-33
Iron and steel	Combustion, Oxide reduction	Fossil fuel	3.0-3.2	1-3	12-22
Ethanol, Hydrogen, Ammonia	Fermentation, Reforming	Biomass	0.3-0.6	1	70-99
Waste incineration flue gas	Combustion	Waste	2.0-2.2	1	8-14

Figure 1.6 のように 30 %中国、15 %アメリカ、9 %欧州連合（European union, EU）27、7 %インド、5 %ロシア、4 %日本は依然として世界最大の CO₂ 排出国である。これらの国々は世界人口の 49 %以上、世界国内総生産（Gross domestic product, GDP）の 62 %以上、世界化石燃料消費の 66 %以上、世界化石 CO₂ 排出量の 68 %を占めている。6 カ国とも毎年 CO₂ 排出量が増加しており、特にインドとロシアが比較的大きな増加を見せている [1.4, 1.16-1.18]。

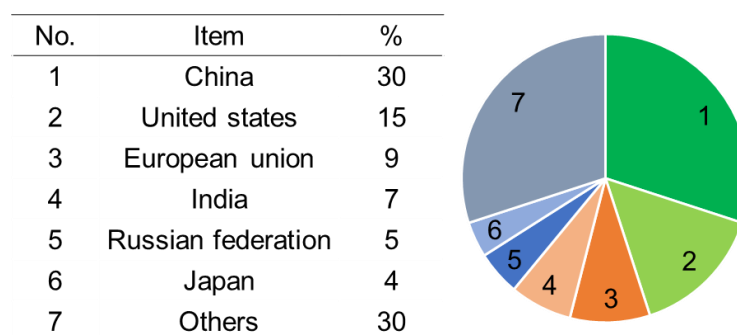


Fig. 1.6 Global CO₂ emissions from fossil fuels and industry [1.4,1.16-1.18].

中国は 2021 年に 113 億 3600 万トンの CO₂ を排出し、世界最大の CO₂ 排出国である。中国で CO₂ 排出の主な原因は化石燃料、特に石炭である。2021 年、中国が生産した全体エネルギーの約 58 %は石炭から出て、石炭は炭素が豊富であるため、中国の発電所と産業プラント、ボイラーで石炭を燃やすと、大気中に大量の CO₂ が排出される。また、中国は石油の最大輸入国の一つであり、これは国の自動車使用によって莫大な CO₂ 排出に寄与する。中国は今後、原子力、再生可能エネルギー源、天然ガス

などを活用し、石炭依存度を減らし、全体的な CO₂ 排出を減らす計画だ。2030 年までに、2005 年の水準と比較して CO₂ 排出量を 60-65 %削減する。

アメリカは 2021 年に 50 億 3200 万トンの CO₂ を排出し、世界で 2 番目に大きい CO₂ 排出国である。2021 年、アメリカで最大の CO₂ 排出は交通、電力、産業から出ている。アメリカ政府が発電のための石炭依存度を減らすために相当な努力を傾けたにもかかわらず、アメリカは依然として石炭の主要生産国として残っている。アメリカ経済はトラック、船舶、自動車、飛行機に石油を燃やす運輸部門に大きく依存している。特に、アメリカの消費者は主な交通手段として自動車に依存しており、これはガソリンとディーゼルによる CO₂ 排出量にも影響を及ぼす。アメリカは 2030 年までに 2005 年水準以下に、CO₂ 排出量を 26-28 %削減する目標を掲げている。

EU27 における総化石燃料による CO₂ 排出量は、2019 年から 2020 年で 10.8%減少し、2020 年から 2021 年で 6.5 %増加した。長期的な観点では、EU27 の化石燃料による CO₂ 排出量は過去 20 年間で減少傾向にあり、2021 年には 27 億 8000 万トンであり、1990 年の水準より 27.4 %低かった。全世界の排出量で EU27 が占める割合もこの数年間、1990 年 16.8 %から 2015 年 8.5 %、2021 年 7.3 %に減少した。2030 年までに 1990 年比で CO₂ 排出量を 40 %削減を目標としている。

インドは 2021 年に 26 億 7400 万トンの CO₂ を排出し、世界で 3 番目に大きい CO₂ 排出国である。石炭はインドの主要エネルギー源で、インドのエネルギーの約 44 %を供給する。石油などは約 24 %を供給した。天然ガスはインドのエネルギー消費量の 6 %を占める。大気汚染を低減し、クリーン燃焼燃料を用いるため、2030 年までに 2005 年並みの CO₂ 排出量を 33-35 %に削減する。また、天然ガス市場シェアを 15 %に増加させる計画である。

ロシアは 2021 年に 17 億 1200 万トンの CO₂ を排出し、世界で 4 番目に大きい CO₂ 排出国である。ロシアは世界最大の天然ガス埋蔵地の一つであり、天然ガスは世界の主要エネルギー源であり、発電源である。ロシアで化学及びその他の基礎素材産業や発電用に広く使われている石炭も、ロシアの CO₂ 排出の主な原因である。ロシアはまた、ヨーロッパの国々に天然ガスを大規模に供給してきている。2030 年までに 1990 年比で CO₂ 排出量を 25-30 %削減する目標を掲げている。

日本は 2021 年に 11 億 7000 万トンの CO₂ を排出し、世界で 5 番目に大きい CO₂ 排出国である。日本では産業部分で排出量が 5.4 %増加し、最大の増加となった。商業およびその他の部門の排出は 3.3 %増加した。住居用排出量は 6.3 %減少した。日本は製造産業のグローバルリーダーの一つであり、エネルギー消費量が最も多い。ほとんどの CO₂ 排出は、生産による電力消費によって発生する。2030 年までに 2005 年比で CO₂ 排出量を 26 %削減する目標をあげている。

1.1.3 CO₂回収、貯留及び有効利用技術

全世界は年に約 30 Gton 以上の CO₂ を排出している。全世界で CO₂ の排出量を減少させるためには、新しい社会インフラだけでなく、既存のシステムに「固定」された排出量に重点を置く必要がある。電力部門の急激な成長による変化にもかかわらず、公表政策シナリオ（Stated policies scenario, STEPS）では年間の電力関連 CO₂ 排出量の減少はない。これは現在、電力関連の CO₂ 排出の 30 %を占める石炭火力発電所が主な原因だと考えられる。また、その他の発電所、工場、貨物船、そして社会インフラですでに用いられている CO₂ 排出問題を解決しなければならない [1.19]。CCS は化石燃料を用いる発電所、鉄鋼およびセメント工場などから排出される CO₂ を大気から分離する技術で、特に化石燃料を利用した発電所で生産する CO₂ 排出量を著しく削減できる代表的な技術である [1.20,1.21]。これは、CO₂ を 1 か所に集めて、大気中に放出せずに捕集する技術である。Figure 1.7 のように CCS を構成する技術には捕集、輸送、そして保存に分類でき、これに関する内容を Table 1.2 に示した [1.22]。捕集技術に関する費用が最も大きな割合を占めるため、画期的な CO₂ 捕集技術を開発すれば、全体費用を効率的に節減することができると考えられる。

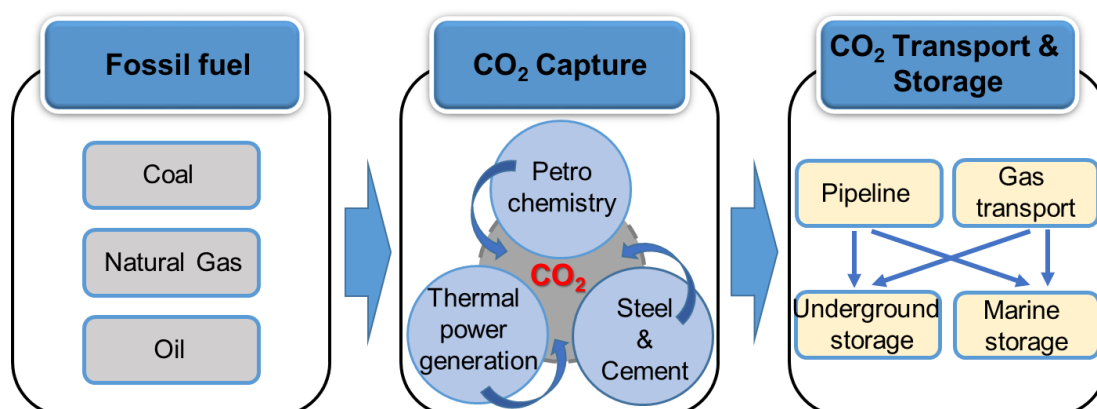


Fig. 1.7 Schematic diagram of CCS technology [1.22].

Table 1.2 CO₂ capture, transportation and storage technology [1.22].

Technology	Classification	The field of application
CO ₂ capture technology	Post-combustion capture technology	Direct capture from power plant and industry
	Pre-combustion capture technology	
	Oxy-fuel combustion capture technology	
CO ₂ transport technology	CO ₂ compression and transportation technology	Transport to the storage location using pipelines, transport ships, etc.
CO ₂ storage technology	Characterization and evaluation technology of rock layer	Storage and management in the rock layer of the land and deep sea
	Drilling and injection technology	
	Behavior observation and forecasting technology of rock layer	
	Environmental impact assessment and follow-up management technology	

Figure 1.8 のように CCS 技術のうち、CO₂ の分離・回収は、燃焼後に CO₂ を分離・回収する post-combustion capture technology、燃焼前に CO₂ を分離・回収する pre-combustion capture technology、そして純酸素で燃焼し、燃焼中に分離・回収する oxy-fuel combustion capture technology の 3 つに区分される [1.23,1.24]。燃焼後捕集技術は燃焼工程後に発生した排ガス中に含まれるガスから低濃度の CO₂ を分離する技術で、大気圧及び比較的低温で運転が可能である [1.25]。燃焼後の排ガスの組成は、窒素約 80 %、CO₂ 約 15 %、そして水蒸気などその他の物質が約 5 %を占める [1.25-1.27]。燃焼前の捕集技術は、化石燃料を部分的に酸化または改質して水素と一酸化炭素を生産し、水性ガスシフト（Water gas shift, WGS）反応から CO₂ を捕集する技術である [1.28,1.29]。この段階で、CO₂ 濃度は 25-40 %であり、高温、高圧条件で行われる [1.30,1.31]。純酸素燃焼捕集技術は、燃焼に必要な空気を高純度酸素状態で反応炉に注入し、燃焼効率を向上させて 80 %以上の CO₂ を発生させて捕集する技術である [1.24,1.32,1.33]。濃度が高いため容易に輸送および保存が可能である。Table 1.3 にこれら 3 つの捕集技術のそれぞれの長所/短所を比較した。この中でも、燃焼後捕集技術は、既存の CO₂ 発生源に適用しやすい技術で、捕集材を利用して CO₂ を捕集/脱着する方法である。これは画期的な捕集材の性能向上と工程開発などに焦点が当てられ、研究が活発に進行中である。このような燃焼後の捕集技術で CO₂ を捕集するための代表的な方法としては、吸収法、吸着法、分離膜法、深冷法などがある [1.22,1.34-1.36]。これに関する分類は Fig. 1.9 と同じである。

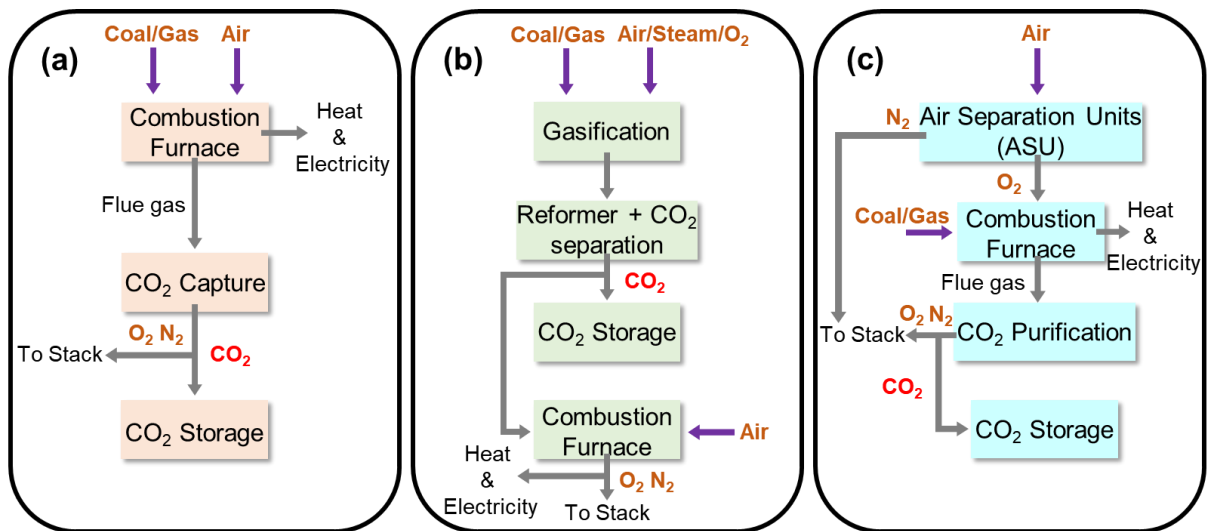


Fig. 1.8 Schematic diagram of CO₂ capture process: (a) post-combustion capture, (b) pre-combustion capture, and (c) oxy-fuel combustion capture technology [1.23,1.24].

Table 1.3 Advantages and disadvantages of CO₂ capture technology [1.23,1.24].

Capture technology	Advantage	Disadvantage
Post-combustion	Relatively more advanced technology than other technologies Suitably easy retrofit to existing sources of emissions	Low CO₂ partial pressure (concentration) Relatively high flue gas temperature in the flue gas stream Requires additional removal of sulfur oxides (SO_x) and nitrogen oxides (NO_x)
Pre-combustion	High CO₂ partial pressure (concentration) Easy separation using a variety of solvents Opportunities for retrofit to existing sources of emissions	Requires gas cooling for CO₂ capture Loss of efficiency in water-gas shift reaction part Requires significant modifications to existing sources of emissions
Oxy-fuel combustion	Blocks the presence of nitrogen because it uses high purity oxygen instead of air NO_x emissions are eliminated due to the absence of nitrogen, thereby supplying a small amount of gas Easy reclaiming through simple condensing device	Requires high energy for air separation Complex combustion

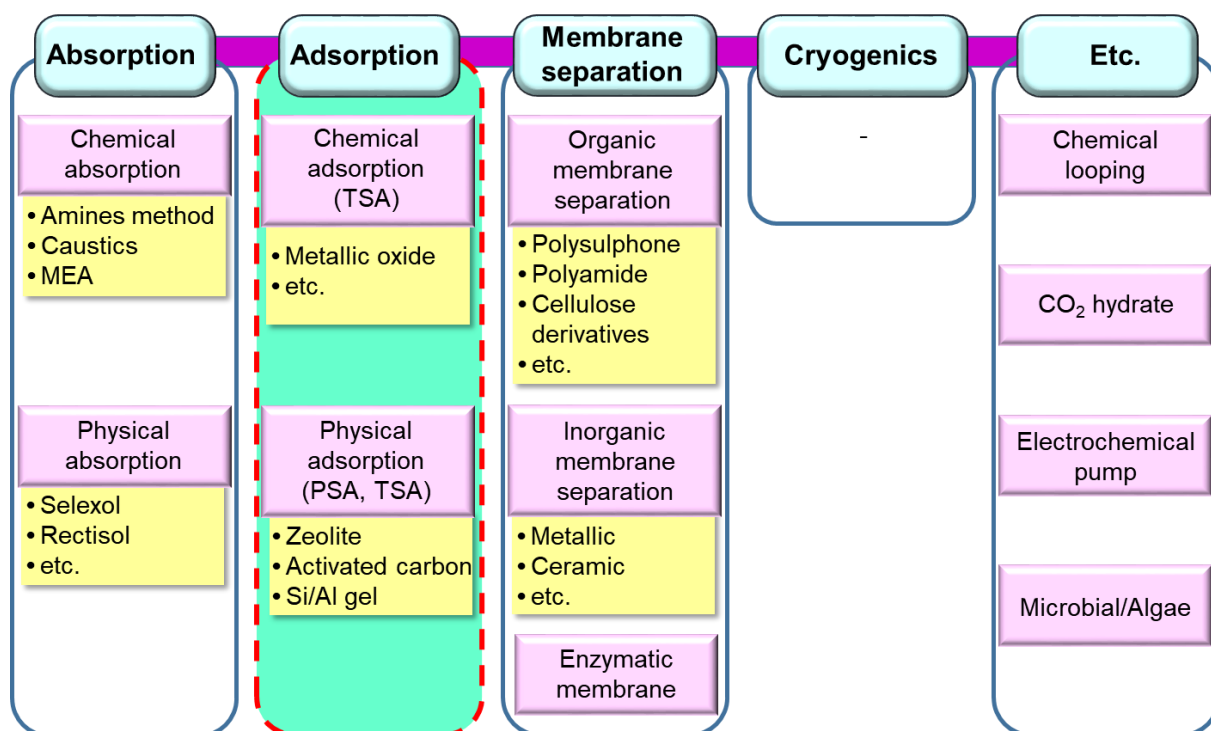


Fig. 1.9 Classification of applied technology for post-combustion capture of CO₂ [1.22,1.34-1.36].

代表的な吸収法はアミン系水溶液を用いた吸収法で、mono-ethanol amine (MEA)、di-ethanol amine (DEA)、methyl diethanolamine (MDEA)を用いた化学的吸収反応を利用する。吸収法は大容量処理が出来ること、低濃度から高濃度まで吸収性能の差が大きいという点に長所があり、現在最も実用化されている。しかし、アミン系水溶液をはじめとする吸収剤再生時の捕集/脱着間のエネルギー消費量が大きく、末端吸収剤の消滅と吸収剤自体の腐食性という問題がある [1.37,1.38]。一方、吸着法は、比較的簡単な装置で、運転が容易である。これにより再生間のエネルギー効率が高い捕集方法である。しかし、吸着剤の性能に依存し、今のところ吸収法に比べて大量の CO₂ を処理すると効率が低下し、分離選択性効率が低いため、吸着剤の性能改善が必要である [1.39,1.40]。また、膜分離法は吸着法と類似した長所を持っているが、高コストのモジュールが必要で大容量処理が困難であるため捕集材開発としては適合しない [1.41,1.42]。深冷法は投資費用が安く高い信頼性を持つが、凝縮および冷却工程において膨大なエネルギー消費があるため捕集材開発としては適していない [1.43,1.44]。燃焼後の捕集技術は上記のような短所を改善する必要があり、実用化には至っていない。

CO₂を効率的に捕集するために、多孔性捕集材が使用される。よく知られている捕集材を Table 1.4 に示す [1.22]。燃焼後、排ガス内の CO₂ 捕集時に用いられる方法には、物理的方法と化学的方法の 2 つがある。前者は多孔性捕集材をそれ自体で利用した捕集法、後者は多孔性捕集材内に塩基性作用基を含浸して CO₂ との化学的結合を

誘導する捕集法である [1.45-1.47]。物理的捕集法は、低温で行われ CO₂ 捕集時のエネルギー効率に優れ、再生利用可能なことに長所がある。一方で、CO₂ 気体捕集能と選択度が落ちる、圧力スイング吸着式 (Pressure swing absorption method, PSA) 工程または真空スイング吸着式 (Vacuum swing adsorption, VSA) 工程で構成され圧力の調節が必要である、といった短所がある。主に吸着量向上のための多孔性の向上と気体選択性向上のための表面改質過程が研究されている。一方、化学的捕集法は、素材表面の塩基性作用機と CO₂ の化学的反応によって捕集する方法である。多くの場合、アミン類の塩基性作用基を多孔性捕集材にグラフト方式で担持することで、高効率の CO₂ 捕集を示す。また、温度スイング吸着式 (Thermal swing adsorption, TSA) を利用することで、温度差による選択的脱着が可能である。しかし、繰り返し使用することで吸収能力、CO₂ 選択度が低下し、拡散抵抗が大きくなる短所がある。化学的捕集材の場合、多孔性素材内のアミン含浸量増大による捕集能向上と捕集/脱着時の再生性改善研究が主に行われている。物理的捕集と化学的捕集の特徴を Table 1.5 に示す。Table 1.6 は本論文で扱う主要タイプの捕集材の一般的な CO₂ 捕集容量を要約したものである [1.48,1.49]。

Table 1.4 Types and characteristics of typical porous adsorbents for CO₂ capture [1.22].

Zeolite-based materials	Silica-based materials	Metal-organic framework (MOF)-based materials	Carbon-based materials
Crystalline silicate minerals	Silicon oxide	Crystals consisting of metal and organic ligand bonds	Can be manufactured from various precursors
Low thermochemical stability	Low thermochemical stability	Very high specific surface area ($\geq 3000 \text{ m}^2/\text{g}$)	High thermochemical stability
Low price	Large pore size	Very high price	High specific surface area ($\geq 2000 \text{ m}^2/\text{g}$)
Low specific surface area ($500\text{-}1000 \text{ m}^2/\text{g}$)	Low specific surface area ($1000\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{g}$)	Hydrophilicity	Low price
Hydrophilicity	Hydrophilicity		Hydrophobicity

Table 1.5 Characterization of physical and chemical adsorption [1.45-1.47].

Item	Physical adsorption	Chemical adsorption
Driving force	Van der Waals force	Chemical bonding
Temperature	Low temperature	High temperature
Temperature effect	Large	None
Adsorbate	Nonselectivity	Selectivity
Adsorption process	Reversibility, multilayer adsorption	Irreversibility, monolayer adsorption
Adsorption velocity	Fast	Slow
Adsorption Heat	Low (same as condensation heat) About 8-20 kJ mol ⁻¹	High (same as reaction heat) About 200-800 kJ mol ⁻¹
Regeneration of adsorbent	Easy	Difficulty
Pollution gas recovery	Easy	Difficulty

Table 1.6 Adsorption amount of CO₂ according to temperature and type of adsorbent [1.48,1.49].

Adsorbent type		Adsorption temperature (°C)	Adsorption pressure (bar)	CO ₂ adsorption (mmol g ⁻¹)	Ref.
Low temperature adsorbents	Silica-based	≤ 30	1	≤ 3.6	[1.41]
	Amine-based	≤ 60	1	≤ 5.5	
	Carbon-based	≤ 80	1	≤ 3.5	
	Zeolite-based	≤ 100	1	≤ 4.9	
	MOF-based	≤ 100	1	≤ 4.5	
Intermediate temperature adsorbents	Magnesium-based	200-400	1	≤ 1.4	[1.42]
High temperature adsorbents	Lithium-based	500-600	1	≤ 6.5	
	Calcium-based	600-700	1	≤ 11.6	

CCS 技術は、化学産業などで商用化された事例があるが、発電産業に適用された事例はほとんどない。特に、既存の発電所を改造した事例はない。国際エネルギー機関（International energy agency, IEA）の予測によると、2025 年からは相対的に適用が容易な産業分野の一つである大型発電所で CCS 技術が商用化されると展望している [1.50]。工程設計の改善及び熱最適化によってエネルギー損失を大きく減少するものと見られ、以後 CCS を装着したボイラー発電で最大 45 %以上の低発熱量（Lower heating value, LHV）の改善が見込まれている [1.51,1.52]。これに対し、アメリカエネルギー省（United states department of energy, DOE）は CCS 技術を拡張させたりサイクルも可能な CO₂ 回収・貯留・活用（Carbon dioxide capture, utilization and storage, CCUS）技術に関心を持ち、現在提起されている単一構造の CCS 技術の欠点を大きく改善できると展望している。また、火力発電所に適用可能な CCUS 技術開発への投資が活発に行われている [1.53-1.55]。CCUS 技術に関する構成と種類を Fig. 1.10 に示す。

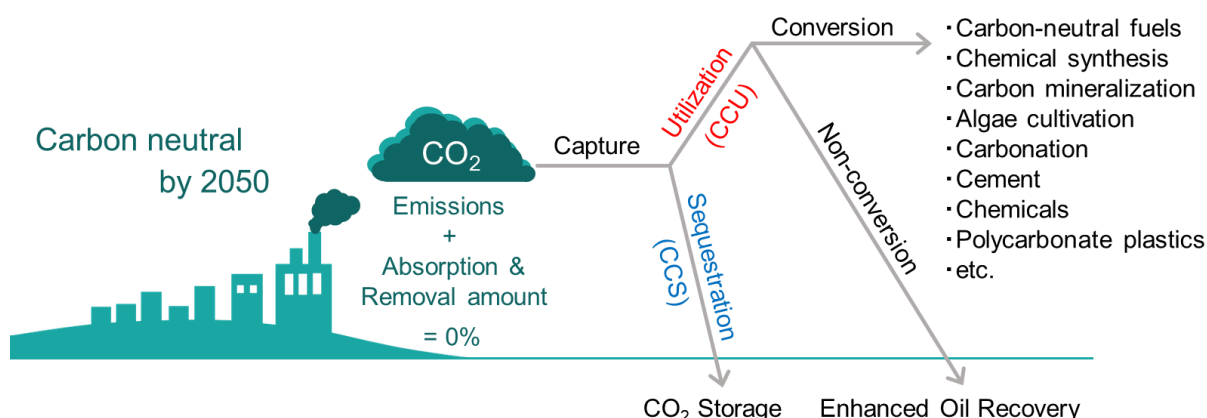


Fig. 1.10 Concept and type of CCUS technology [1.53-1.55].

アメリカでは、性能指標として CO₂ 排出量を 90 %削減し、経済性指標として現在の技術対比エネルギー生産性が 45 %増加し、発電単価増加分 20 %以内を目標に研究開発（Research and development, R&D）している。これは 90 %以上の CO₂ 捕集目標は、現在湿式アミン方式の CO₂ 捕集ですでに目標水準に達しているためである [1.56,1.57]。DOE と国立エネルギー技術研究所（National energy technology laboratory, NETL）の分析によると、CO₂ 排出量 90 %削減は経済性の観点から妥当な水準だと評価している。このような技術開発の方向性として、DOE/NETL は CO₂ 捕集工程におけるエネルギー効率の向上、投資コストの削減、運転コストの削減を提示し、アプローチの例を提示している [1.58-1.60]。

1.2 CO₂ 捕集材

1.2.1 CO₂ 捕集可能な素材

(1) 物理捕集材

ゼオライトは自然に発生する多孔性結晶構造のアルミノシリケート物質である。一般的に均一な 0.4-1.0 nm 程度の気孔の大きさと 500-1000 m²/g 程度の比表面積を持っている。骨格は共有酸素原子によって多様な規則的な配列で結合された SiO₄ および AlO₄ の相互四面体で構成される [1.61]。これは Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺などの陽イオンを収容することができるが、陽イオンは多少緩く維持され、接触溶液で他のイオンと簡単に交換することができる [1.62]。ゼオライトの吸着と気体分離特性は、多孔性構造においてこのような陽イオンの大きさ、電荷の密度及び分布に大きく依存する [1.63]。また、化学的にゼオライトは特定の大きさと形の分子だけ通過できるように分子を分離し、分子のトラップとして分析することができるが、これを「選択的トラップドア現象 (selective trapdoor phenomenon)」という [1.64]。これを利用して経路を通過する入口に存在する陽電荷と相互作用が可能な CO₂ だけを気孔に通過させて選択的に吸着することができる。最近では、ゼオライトの気孔構造を考慮し、主にアミン類を担持して化学的吸着素材として用いる研究が進められている。これは CO₂ より好まれる水吸着のような劣悪な特性および流入するガス内の水が存在する所で酸性条件の形成による不安定な骨格などを克服するためのものである [1.65]。

多孔性シリカは主に 1-4 nm の大きさの均一な気孔を持っており、1000-1500 m²/g 程度の比表面積を持っている。また、気孔内に触媒活性物質を入れ、表面制御によって触媒、吸着分野など多くの分野で使われている [1.66,1.67]。一方、物理的吸着剤として使われる他の物質は水分が存在し、高温の捕集条件下では CO₂ 捕集において脆弱な短所がある [1.68]。多孔性シリカも表面が親水性であり、水に構造上弱い、3次元的な気孔構造により活用度が高く、広い比表面積を持ち修飾基を機能化しやすいという長所がある。さらに、機能化の際、CO₂ ガスに対する高い選択性と水分に対する耐性を持つなどの強みを持っている [1.69,1.70]。したがって、このような多孔性シリカにアミンをグラフト方式で担持し、CO₂ が化学的吸着する方法で研究が進められている [1.71,1.72]。しかし、立方構造の多孔性シリカ物質を合成するためには六方構造に比べて熱反応を伴うなど合成条件が難しく、最適条件を探すのが難しいという短所がある。

金属有機構造体 (Metal-organic framework, MOF) は有機-無機混成の結晶性固体化合物で、金属イオンや金属クラスター (無機体) が有機リガンド (有機体) と連結され骨格を形成する [1.73]。金属クラスターと有機リガンドを組み合わせることで多様な形態と大きさの構造を作ることができる。また、配位分子である無機二次構造単位 (Secondary building unit, SBU) とコネクタが連結された 3 次元構造で全体的なネットワークを形成するが、これは多孔性を示す [1.74]。一般的に 3000 m²/g 以上の非常に高い比表面積を持ち、気孔の大きさを 2-50 nm にすることができ、溶媒やゲスト分

子を除去しても骨格が維持され、気孔の機能化と構造的な調節がより柔軟であるため、気体吸着に有利である [1.75]。このような特徴により MOF の気孔の大きさを調節して同じ骨格を維持しながら新しい機能基では導入による気体吸着および貯蔵、分子の選択的分離、触媒などに多方面で活用できる [1.76]。しかし、合成時に金属を素材として用いるため、根本的に生産単価が高い。また、水分に弱い構造的な限界があるため、これを解決するため研究が進められている。

炭素基盤の吸着剤は低い生産コスト、一般的に $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高い比表面積を持ち、気孔構造の改質及び表面の機能化に対する高い純種、そして高い再生の容易性を持つ長所がある [1.77,1.78]。また、高温での化学安定性と電気伝導性を持つ特性がある。 [1.79]。このような炭素素材は他の材料とは異なり、水分に強い特徴を持っているが、これは素材の表面が疎水性であることに依る [1.80]。炭素材料での CO_2 の物理的吸着は吸着剤の気孔特性に大きく依存するが、炭素素材は活性化によって簡単に多くの微細気孔形成が可能である。しかし、炭素素材に対する CO_2 吸着は温度に敏感で、選択性が相対的に落ちる。特に、 CO_2 吸着容量は発電所の煙道ガス温度が $50\text{-}120^\circ\text{C}$ で急激に減少する [1.81]。このような短所を克服するために含浸方法と添加剤の導入方法が使われるが、含浸方法は吸着質-吸着剤の相互作用が弱くて再循環能力が弱く、添加剤の導入方法は多孔性炭素構造を遮断するので、吸着能力を低下させる [1.82,1.83]。したがって、現在の関連分野の研究努力は、吸着質-吸着剤相互作用および CO_2 の選択性を向上させる方法に焦点を合わせている。アプローチの 1 つは、異なる前駆体を用いるか、または異なる構造を形成することによって表面積を増加させ、炭素吸着剤の気孔構造を調整することである [1.84,1.85]。もう一つは表面改質によりアルカリ性を増加させることである [1.86]。

(2) 化学捕集材

アミンはアンモニアのように窒素原子に孤立電子対を持っており、この孤立電子対によってアミンは塩基性で親核なのである。アミンの窒素原子にアルキル基が置換されるか、またはアリール基が置換されることができる。このように窒素に結合された有機置換基の数によって、1 次 (primary, RNH_2)、2 次 (secondary, R_2NH)、3 次 (tertiary, R_3N) アミンに分類される [1.87]。水蒸気がない場合、 CO_2 とアミン基またはポリマー含有アミノ基の間の反応は、次の Eq. (1.1), (1.2), (1.3) のようにカルバメートを形成させる [1.88]。



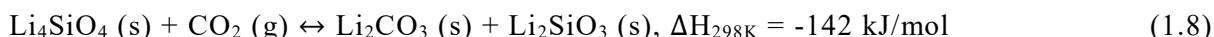
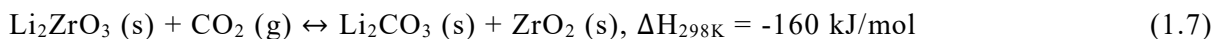
水蒸気がある場合、1 つのアミン分子は 1 つ以上の CO_2 分子を吸収し、次の Eq. (1.4),

(1.5), (1.6)のように重炭酸塩を形成させることができる [1.88]。



しかし、この工程は腐食性、高い再生エネルギー、工程装置の汚染などの短所を持っている。このような問題を解決するために、支持体上に有機アミンを固定してアミン基盤の固体吸着剤を製造するために多くの研究があった [1.89]。固体アミン吸着剤は、水性アミン溶液と比較すると、より低い資本費用、ガス回収圧力、再生エネルギー消費量などを必要とする [1.40]。アミン基盤の固体吸着剤の CO_2 捕集特性を改善するために、支持体はアミン分子に対する優れた親和性、高い表面積、適切な多孔性、優れた機械的強度および水熱安定性などを持たなければならない。アミンを支持体上に担持する方法は、含浸、合成後グラフト方式、直接縮合、そして加水分解方法に分類できる [1.90]。

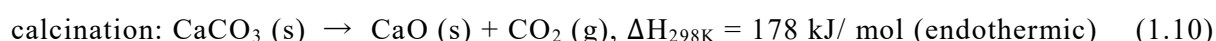
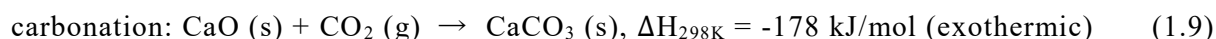
リチウムジルコネイト (Li_2ZrO_3) とリチウムシリケート (Li_4SiO_4) のようなリチウム基盤酸化物は CO_2 吸収能力と安定性が高く、特に蒸気のあるところで再生が容易で、高温での CO_2 捕集能に優れている [1.91,1.92]。 Li_2ZrO_3 と Li_4SiO_4 は、Eq. (1.7), (1.8)のように CO_2 の反応が非常に選択的に起こることを示している。リチウム基盤の酸化物は燃焼後に排出されるガスから CO_2 を捕集する工程に使用でき、500-600 °C で高い吸収能力を持つ。



Li_2ZrO_3 は一般的に固相合成法で製造されてきたが、この方法で通常ジルコニア (ZrO_2) とリチウムカーボネート (Li_2CO_3) である出発原料が機械的に混合され、高温で長時間加熱される [1.93]。結果として、高温で焼結されると Li_2ZrO_3 吸収剤の粒子の大きさが大きくなる。また、高温での煅焼 (calcination) はリチウムオキサイド (Li_2O) の昇華を起こすことになる。これは固相反応によって製造された Li_2ZrO_3 粉末の CO_2 吸収特性を低下させる。一方、粒子サイズが小さい Li_2ZrO_3 は CO_2 吸収速度がより速い [1.94]。したがって、微細な粒子サイズを持つ Li_2ZrO_3 吸収剤は優れた CO_2 捕集性能を持つ [1.95]。それでも、 CO_2 分圧が低いと吸収剤は相対的に低い [1.94,1.96]。したがって、低い CO_2 分圧での吸収速度の面で改善する必要がある [1.96]。 Li_4SiO_4 は他のリチウム基盤の酸化物に比べて高い CO_2 吸収容量、周期安定性を持ち、 Li_2ZrO_3 より安価で適用可能性がより優れている。また、 Li_4SiO_4 の再生温度は 750 °C 以下で、カルシウム基盤の CO_2 吸収剤に比べて低い。 [1.97,1.98]。このような Li_4SiO_4 は、固

相反応法、沈殿法、ゾル-ゲル工程法、水熱合成法などを用いて合成することができる [1.99,1.100]。そのうち、最も一般的に使われる合成法は Li_2CO_3 と SiO_2 の固相反応法である。これは操作が簡単で、化学量論的比率を精密に制御することができる [1.101]。 CO_2 捕集のための Li_4SiO_4 は粉末、顆粒、ペレットの形態がある。粉末形態は高い比表面積を持ち、顆粒形態は反応器内でガスの流れが改善され、ペレット形態は高い機械的強度特性を持つ [1.102]。しかし、 Li_4SiO_4 は拡散係数が低く、高温で構造的安定性が低く、熱分解しやすい短所により、緻密化されたバルク形態の作製が困難である [1.103,1.104]。したがって、押出成形、押出球状化技術、機械的圧縮成形などの様々な顆粒化によるバルク形態の試料を得る戦略が提案された [1.102]。また、一般的に Li_4SiO_4 はリチウム前駆体を用いるため高価になってしまうが、安価なリチウム含有廃棄物から製造された Li_4SiO_4 は大規模 CO_2 吸収に有望である [1.105]。

カルシウム基盤の酸化物は、 CO_2 との高い反応性、高い吸収容量及び低い物質コストにより、 CO_2 捕集のための優れた吸着剤候補であることはよく知られている [1.106]。カルシウム (Ca) は石灰石 (CaCO_3) や白雲石 ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) のように炭酸塩基と結合して存在する。 CaCO_3 と $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ は豊富で安価であるため、酸化カルシウム (CaO) 吸収剤の前駆体として用いるのに適している [1.107,1.108]。 CaO の炭酸化温度は $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ であり、再生温度は普通 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上と非常に高い [1.109,1.110]。このような炭酸化反応は発熱性が高く、 CO_2 捕集過程で放出される大量のエネルギーを効率的に回収することができる。 CaO は Eq. (1.9), (1.10) のような反応のように CO_2 の吸着と脱着が起こる。



CaO の主な問題点は吸収速度が遅く、吸収剤粒子の焼結による炭酸化反応の可逆性喪失および吸収剤としての安定性が落ちることである。水和作用は CO_2 捕集のために用いた吸収剤を再活性化する有望なアプローチとみなされる [1.111,1.112]。水和作用による再活性化メカニズムは粒子を分解して多孔性を増加させることで気孔詰まりを防ぐ [1.112]。また、循環性および安定性は Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , KMnO_4 , SiO_2 などの不活性物質を含むことで改善することができる [1.113,1.114]。

マグネシウム基盤の酸化物は、 CO_2 捕集において相対的に高い吸収容量、低コスト、そして広範囲な可用性のための有望な技術と考えられてきた [1.115-1.117]。特に、酸化マグネシウム (MgO) は豊富に存在するため、安価で低毒性という特徴を持つ [1.118]。相対的に高い温度範囲である $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ では主にリチウム基盤およびカルシウム基盤の酸化物を基にする吸収剤が用いられ、低い中間温度範囲である $200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ では MgO を利用した吸収剤が主に用いられる [1.119,1.120]。カルシウム基盤の酸化物は高い CO_2 吸収能力を持つが、再生温度が高くて着脱させる時に多くのエ

エネルギーが消費されるという短所がある。この問題を解決するために再生温度が 500 °C 以下の MgO を用いた吸収剤の開発が行われている [1.121]。MgO は Eq. (1.11) のような反応により CO₂ 吸収と脱着が起こる。



しかし、純粋な MgO の CO₂ 捕集性能は低い比表面積及び熱的安定性、遅い動力学によって大きく制限される [1.43]。したがって、多孔性支持体の表面上に熔融塩などを改質させ、混合酸化物を合成するなど、CO₂ 吸収容量をさらに改善するための多くの研究が進められてきた [1.122]。また、吸収能力を高め、吸収温度を調節するためにアルカリ金属炭酸塩が促進剤として使われている [1.116]。Table 1.7 は、上記に報告された捕集可能な素材に関して、様々な研究に対する最大捕集容量、特性、それに伴う条件を要約する [1.123-1.162]。

Table 1.7 The highest CO₂ capture capacity of each capture material.

Type of capture material	Capture material type	Sample	CO ₂ capture (mmol g ⁻¹)	P (bar)	T (°C)	Selectivity (CO ₂ /N ₂)	Thermal stability (°C)	Regeneration No. of cycles	Ref.
Physical capture materials	Zeolite-based	EDA-Y	1.90	0.15	40	-	< 180	20	[1.123]
		ZT7	1.80	1	100	-	< 150	5	[1.124]
		13X-PEI-60	1.22	1	75	-	< 200	-	[1.125]
		5A-MLD-250-2h	1.62	0.50	25	70	< 200	-	[1.126]
		Li-LSX	4.43	0.14	60	85.70	< 700	85	[1.127]
		70 amine-impregnated TS	3.91	1	75	-	-	-	[1.128]
	Silica-based	HPS-PEI-60	2.44	1	75	-	< 190	8	[1.129]
		KIL-2-TEPA	4.35	1	90	-	-	-	[1.130]
		SBA-15(P)-AP-70T	5.69	1	75	-	< 148	15	[1.131]
		SASA-3	1.56	1	35	-	< 350	10	[1.132]
	MOF-based	1-en	3.62 4.57	0.15 1	25	230 -	-	5 -	[1.133]
		NH2-MIL-101/50 wt% TEPA	3.10	1	25	-	< 130	-	[1.134]
		PAN/HK@HK3-A NFM	3.90	1	25	24	< 230	100	[1.135]
		UTSA-120a	3.56 5.00	0.15 1	23	600 -	-	-	[1.136]
		60TEPA@AlFu	4.10	1	75	-	< 200	10	[1.137]

Chemical capture materials	Carbon-based	a-RGO-950	2.45 3.36	1	25 0	162 -	-	10 -	[1.138]
		CAP800	6.05	1	0	14.30	-	9	[1.139]
		45PEI/MCNs	1.97	1	75	-	-	19	[1.140]
		MIK-700	9.76	1	0	111	< 650	-	[1.141]
		PANI-PS_2 (11)	6.52	1	0	-	< 750	8	[1.142]
		CARiACT G10 solid amine sorbent	2.80	1	80	-	< 135	78	[1.143]
	Amine-based	AEAPDMS-NFC-FD	1.39	1	25	-	-	20	[1.144]
		HPS-65-5	4.64	1	75	-	-	10	[1.145]
		HPS-65-7	4.95					-	
		0.29EH/PEI-PAM-65	2.93	1	50	-	< 200	50	[1.146]
		TA _{0.24} IL _{0.28}	5.53	1	25	-	< 400	-	[1.147]
		K-Li ₂ O(20)ZrO ₂	≐ 1.93	1	500	-	< 800	15	[1.148]
	Lithium-based	K-doped Li ₂ ZrO ₃	4.77 5.23	0.65	500 575	-	< 723	30 -	[1.149]
		20PE-pellet	7.05	1	625	-	-	40	[1.150]
		KPA-Li ₄ SiO ₄	7.60	1	600	-	-	20	[1.151]
		SG-P400-10Na10K	5.00 7.05	1	650	-	< 800	20	[1.152]
		SG-P400-10K							
		CGCE75	9.55	1	650	-	< 920	20	[1.153]
	Calcium-based	purified steel slag-derived sorbents	11.36	1	700	-	-	30	[1.154]
		CG-6-a	15.05	1	700	-	< 1000	10	[1.155]
		CaZr (c-sg)	16.60	1	650	-	< 1000	10	[1.156]
		CaO (c-sg)	17.60						
		Ca-Mg sorbent prepared by sol-gel	10.45	1	600	-	-	20	[1.157]
		MgO-MO	4.41	1	200	-	< 450	-	[1.158]
	Magnesium-based	MgO-RHA-20	4.56	1	200	-	< 450	10	[1.159]
		[(Li _{0.44} K _{0.56})NO ₃] ₂ [(Na _{0.5} K _{0.5})CO ₃]	≐ 19.70	1	325	-	-	30	[1.160]
		AMS-Mg ₁₀₀	15.00	1	350	-	< 480	20	[1.161]
		MgO-C-500	5.09	1	200	-	< 550	3	[1.162]

1.2.2 CO₂ 捕集材の形態

CO₂ 捕集材は多様な形態を持ち、物理的状态と構造により分類される。CO₂ の可逆的捕集と関連して、液体捕集材および固体捕集材の使用により、二つの主なアプローチがある [1.163]。液体捕集材は代表的にアミン基盤の MEA がある。一般に透明し粘性のある液体形態で高い CO₂ 捕集能を持つ。しかし、液体捕集材の使用方法は、温度周期による液体捕集材の分解が発生するという制限事項がある。このため、相対的に分解されず、様々な吸着機能及び再生可能な固体捕集材に CO₂ 捕集を用いる [1.163,1.164]。

固体捕集材は代表的に MOF がある。結晶構造は多彩で格子型モデルとして高い表面積、再生性、安定性を持つ。固体捕集材の中には粉末形態とバルク形態がある。以前に研究されたほとんどの捕集材は、粉末形態であり代表的に活性炭がある。表面積が広い細かい黒色粉末で高い表面積を持つ。しかし、反応器で用いる際に容易な溶出及び急激な圧力降下により、多様な分野への適用が適していない [1.165-1.167]。したがって、商用化されるためにはバルク形態の開発が必要である。バルク形態の捕集材は粉末形態と同様、代表的に活性炭がある。大きく細分化された活性炭のかげらで黒であり、不規則な形で高い耐久性と容易な再生特性を持つ。また、バルク形態の捕集材は機械的特性を強化させて応用できるが、これは再生可能な CO₂ 捕集材に必要な要素である [1.98]。

バルク形態の捕集材はペレット形態とモノリス（ハニカム）及び多孔質形態に分けて考えることができる。ペレット形態の捕集材は代表的にゼオライトがある。小さな円形の粒で、白や灰色で取り扱いに容易し、高い機械的強度を持つ。しかし、モノリス及び多孔質形態の方が分離及び回収により有利であり、低い圧力降下で高い物質伝達特性を持つ [1.168-1.171]。モノリス及び多孔質形態の捕集材は、様々な CO₂ 捕集可能な素材を用いて開発しているところである。これに対する捕集材タイプの分類は Fig. 1.11 に示し、代表的な捕集材は Fig. 1.12 に示す。

無機多孔質捕集材は CCS で用いるために産業的関心を集めてきた [1.172-1.174]。適切な多孔性と強度を持った無機捕集材を用いることは CCS のもう一つの選択事項である [1.175]。CO₂ に対する捕集サイトの存在は最も重要な要素である。また、材料の形態、粒子の大きさ、多孔性及び比表面積は捕集効率を決定する重要な要素である [1.176,1.177]。特に、広い比表面積はより多くの吸着量、より長い捕集寿命に効果がある [1.178]。

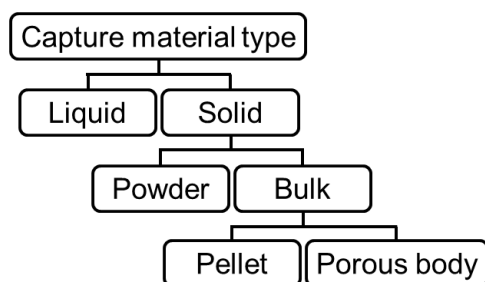
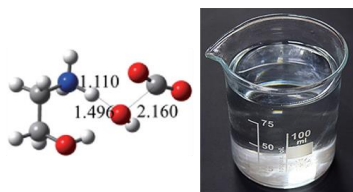
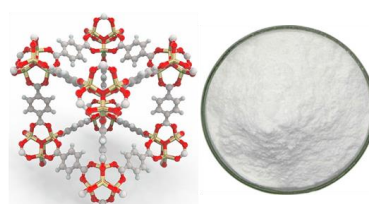


Fig. 1.11 Classification of capture material types [1.163].

Mono-ethanol amine (MEA)



Metal-organic frameworks (MOF)



Activated carbon (AC)



Zeolite



Fig. 1.12 Classification of representative capture material [1.179, Google search].

1.3 多孔質構造体

多孔質は体積の 15-95 %が気孔でできている材料である。従来の緻密な材料が持てない分離、貯蔵、そして熱遮断特性を持っているため、産業的に重要性が拡大している [1.180]。多孔質は、材料内部に開気孔を導入して濾過/分離効果を得る形態と、開気孔/閉気孔の大きさ、形状、配向、そして分布などを制御して既存の材料が持たない新しい特性を持つ形態に分類することができる。このような気孔は多孔質の強度、破壊挙動、熱衝撃抵抗性などの構造的特性、物質透過特性などの機能に影響を与える [1.181]。

セラミック多孔質とは、セラミック固有の特性を持ちながら内部に存在する気孔によって緻密な構造のセラミックスとは異なる独特の性質を持っている物質である。気孔サイズの範囲が $1\text{ \AA}$ から 1 mm の、現在応用されている一般的な多孔質セラミックスを Fig. 1.13 に示す。気孔の大きさは、Fig. 1.14 のように国際純正・応用化学連合 (International association of chemical societies, IUPAC) で規定したように、 $20\text{ \AA}$ 以下のミクロポア、 $20\text{-}500\text{ \AA}$ のメソポア、 $500\text{ \AA}$ 以上のマクロポアに分類できる。したがって、多孔質セラミックに存在する気孔の大きさは応用分野によって異なる場合があり、ほとんどがメソポアまたはマクロポアで構成されている [1.182]。 $20\text{ \AA}$ 以下のミクロポアは、触媒、吸着及び分離、エネルギー貯蔵及び変換、ろ過及びメンブレン、センサ分野に用いられる (ゼオライト等)。 $20\text{-}500\text{ \AA}$ のメソポアは触媒、吸着及び分離、エネルギー貯蔵及び変換、生物医学的応用、環境応用、ろ過及びメンブレン、センサ分野に用いられる (活性炭等)。 $500\text{ \AA}$ 以上のマクロポアは、吸着及び分離、生物医学的応用、環境応用、建築及び資材分野に用いられる (アルミナメンブレン等) [1.183]。

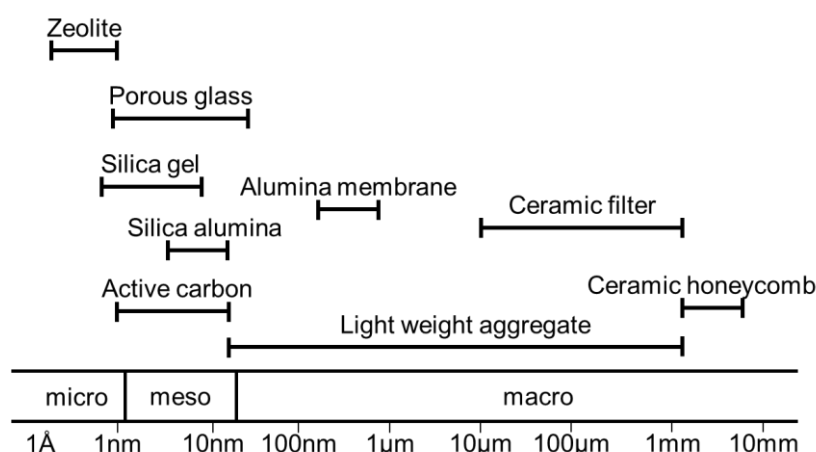


Fig. 1.13 Pore size of porous ceramics by application [1.182].

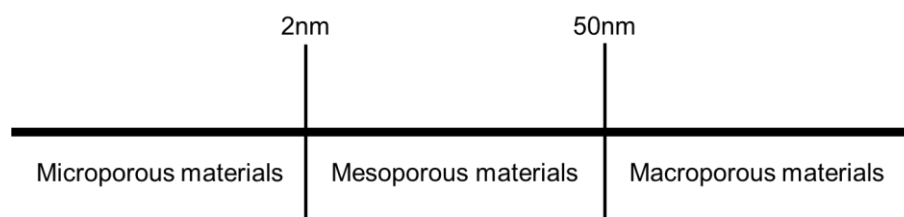


Fig. 1.14 Pore size classified by IUPAC [1.182].

セラミック多孔質支持体は、薄い選択層に機械的強度を提供する。 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、そして ZrO_2 のような複数のセラミック多孔質支持体が研究されている。その中でもシリカは独特な特性から多くの関心を集めてある [1.184]。このようなセラミック素材は、優れた熱的、機械的特性と化学的溶剤に対する耐性により、高温応用分野と過酷な化学的条件に適している [1.185]。

Figure 1.15 のように多孔質セラミックを生産するために複製、犠牲テンプレート、直接発泡技術、そして押出成形の 4 つの主要方法が用いられる [1.186-1.188]。発泡法は、発泡の反応速度が速く、短時間に大量のガスが発生し、気泡が大きく、ブランク崩壊、不均一などが発生し、工程条件の制御が困難である [1.189]。押出成形には多孔性金型の気孔の形と大きさに対する精密な設計が必要であり、構造が複雑で気孔の大きさが小さい多孔性材料を生産することができない [1.190]。一方、複製に基づいた柔軟な開放型高分子フォームを利用したテンプレート方法がある [1.191-1.193]。この方法は、セラミックまたはガラス粒子と引張力、結合剤、分散剤のような適切な添加剤のスラリーにポリマーフォームを浸すことで構成される。これにより、大型試料を作製することができ、追加の気孔及び増加した表面積の利点を得ることができる [1.193,1.194]。特に、スポンジ型構造体は構造体の中に多様な大きさの気孔が均一に分散されているもので、球形の気孔の大きさと気孔率制御が比較的簡単で、一般的に高い気孔率を得ることができる。

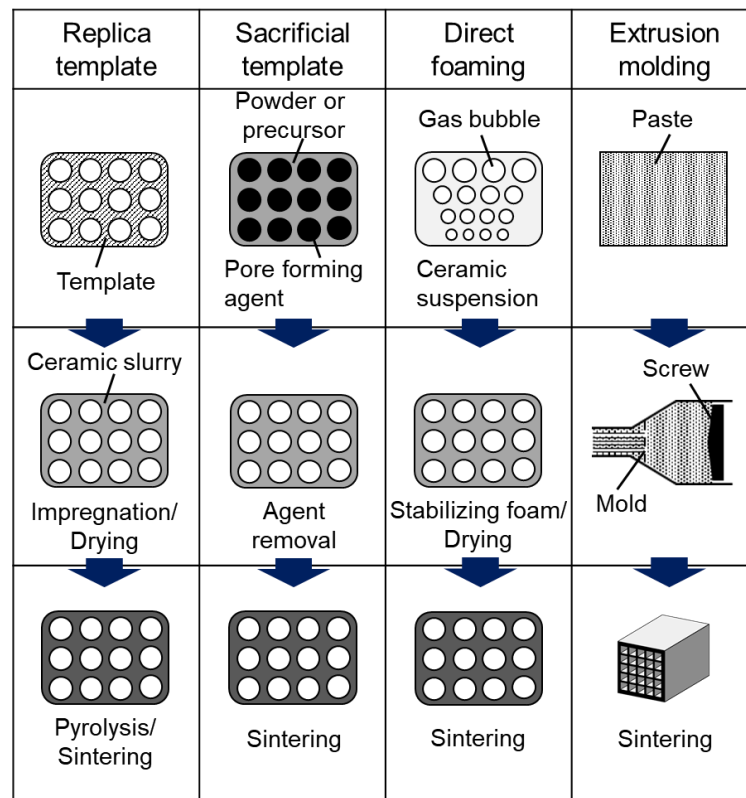


Fig. 1.15 Schematic diagrams of porous materials processing by several methods [1.186-1.188].

1.4 シリカ系構造体

シリカは地球上で最も多い化合物の一つである [1.195]。これは砂の主要成分で、自然の中で結晶質シリカと非晶質シリカとして存在する [1.196]。シリカ基盤の構造体には石英、シリカガラス（非晶質）、熔融シリカ、フュームドシリカ、シリカゲル、エアロゲル、シリカナノ粒子、メソポーラスシリカ、コロイドシリカ、シリカ繊維などがある [1.197-1.206]。この中で産業と生活で一般的に使われるシリカの形態は熔融シリカ、フュームドシリカ、シリカゲル、エアロゲルである [1.207]。一方、シリカは製造方法により特徴が異なる。例えば、石英は水熱合成によって製造され、自然にも発生する鉱物である [1.197]。シリカガラスおよび熔融シリカは高純度石英を溶解、焼入れ、成形、アニーリング過程によって製造され、非晶質シリカを形成する [1.198,1.199]。フュームドシリカは気化させた四塩化ケイ素を高温の水素-酸素火炎に入れて加水分解によって製造され、非常に微細な非晶質粒子を形成する [1.200]。シリカゲルはケイ酸ナトリウムを酸と反応させてゲル沈殿物によって製造され、非晶質および多孔質シリカを形成する [1.201]。エアロゲルはシリカ前駆体を加水分解して凝縮させ、ゲルによって製造され、非常に軽くて多孔質シリカを形成する [1.202]。シリカナノ粒子はゾル-ゲル工程によって製造され、ナノメートルサイズの粒子を形成する [1.203]。メソポーラスシリカは界面活性剤やテンプレートにシリカ前駆体を添加してテンプレート除去によって製造され、規則的で均一な気孔を持つシリカを形成する [1.204]。コロイドシリカはゾル-ゲル工程で加水分解及び縮合反応制御により製造され、液体に浮遊するシリカ粒子を形成する [1.205]。シリカ繊維は熔融シリカを金型で繊維ドロウイングさせて冷却及びコーティングによって製造され、薄い繊維のシリカを形成する [1.206]。

シリカ多孔質構造体を達成するためには、ゾル-ゲル工程方法、気孔形成剤方法、押出成形方法、射出成形方法、3D プリンティング方法、テンプレート方法が活用されている [1.208-1.213]。ゾル-ゲル工程方法は気孔の大きさと分布を精密に制御することができる [1.208]。気孔形成剤の方法は、適切な気孔の大きさと分布を調節することができ、コストが安い [1.209]。押出成形方法は、大規模生産に適合しており、一貫した多孔性を備えた均一で連続的な構造を有する [1.210]。射出成形方法は大規模生産に適合しており、複雑な形状、高い寸法精度と反復性を提供する [1.211]。3D プリンティングは非常に複雑な形状をオーダーメイド型構造で早く生産することができ、材料の浪費が最小化される [1.212]。テンプレートの方法は、制御され均一な多孔性を持ち、高い表面積を有する [1.213]。

緻密なシリカ構造を達成するためには、常圧（無加圧）焼結、ホットプレス焼結、放電プラズマ焼結技術を活用している [1.214-1.216]。常圧焼結は単純でコスト効率的であり、均一な加熱が可能で大規模生産に容易である [1.214]。加圧焼結にはホットプレス焼結と放電プラズマ焼結がある。ホットプレス焼結は、より低い焼成温度で高密度および低多孔性のための微細構造制御が可能である [1.215]。放電プラズマ焼結

は、高いエネルギーを活用して、より低い温度とより短い時間の中に粒子成長防止及び緻密化達成が可能である [1.216]。高密度シリカ多孔質構造体は、触媒、吸着、医学分野、環境分野などに応用して使われる [1.217]。

シリカガラス多孔質構造体を達成するためには、一般的にシリカガラスを成形するための熔融（熔融シリカの場合~2000 °C、その他のケイ酸塩ガラスの場合約 1500 °C）によって加工されている [1.218]。しかし、このような方法はエネルギー集約的で技術的に難しい作業である [1.219]。したがって、最近ではシリカ多孔質構造体を達成するための方法と同じ方法が試みられている [1.220]。一方、ポリウレタンをテンプレート工法に利用して高い強度を持つシリカガラス多孔質焼結体に対する研究は報告されていない。

1.5 本研究の目的

本研究の目的は、再生利用可能な CO₂ 捕集材として SiO₂ またはパームカーネルシェラッシュ（Palm kernel shell ash, PKSA）表面に Li₄SiO₄ を担持したシリカ多孔質構造体を開発することである。構造体の強度維持、表面修飾のための反応性を期待し、次の 3 つのテーマに取り組んだ。①結晶化を抑制し、低温で緻密な焼結体が作製できるように低温焼結を達成するための焼結助剤添加効果、強度補強のための mullite 添加効果について検討した。②ポリウレタンをテンプレート工法に利用し、比較的高い強度を有する SiO₂ ガラス多孔質焼結体の作製に初めて試みた。③SiO₂ ガラス多孔質焼結体または PKSA 多孔質焼結体を支持体として利用し、その表面に固相反応によって Li₄SiO₄ を修飾することで Li₄SiO₄ 多孔体の開発について記述する。最終的に CO₂ の捕集と産業応用分野の適用に対する環境浄化材としての多孔質焼結体設計指針を提示する。本論文の構成を以下に示す。

第 1 章では、本研究の目的についてまとめた。

第 2 章では、SiO₂ ガラス（非晶質）多孔体の作製のために焼結条件を調査し、添加剤の影響を検討する。

第 3 章では、SiO₂ ガラス多孔体表面に Li₄SiO₄ を修飾して高温で CO₂ 捕集/脱着特性を評価する。

第 4 章では、PKSA を原料に用いて多孔体を作製し、Li₄SiO₄ を表面修飾して、高温で CO₂ 捕集/脱着特性を評価する。

第 5 章では、本研究の総括を行う。

第 2 章

シリカ (SiO_2) ガラス焼結構造体の作製

第 2 章 シリカ (SiO_2) ガラス焼結構造体の作製

2.1 緒言

シリカ (SiO_2) は地球上で最も豊富な酸化物物質の一つで、高い化学的安定性、優れた耐食性および熱衝撃抵抗性、低い熱膨張係数および熱伝導度、そして優れた誘電および絶縁特性を持っている [2.1-2.3]。このような特性により、 SiO_2 セラミックはポリシリコン産業のるつぼ、高温マイクロ波透明材料、航空機産業の熱遮蔽材料など、様々な応用分野で用いられている [2.4-2.6]。特に、 SiO_2 ガラスセラミックは表面を改質して物性を高めることが出来、また特定機能を活性化させる技術を保有している [2.7-2.9]。多孔性物質は触媒、吸着、化学センサー、クロマトグラフィー、そしてマイクロ反応分野に広く適用されている [2.10]。セラミック多孔性物質支持体タイプには Al_2O_3 、 SiC 、 ZrO_2 、 TiO_2 、Mullite、水酸磷灰石 (hydroxyapatite)、そしてガラス-セラミックス (glass-ceramics) がある [2.11]。高い熱的、機械的、化学的安定性により狭い気孔の大きさ分布、高い気孔の体積、そして大きな比表面積を特徴とするため [2.12]、 SiO_2 多孔質ガラスセラミックは吸着、ガス分離、触媒作用、膜技術、またはガスクロマトグラフィーの支持体として高い機械的特性を要求する産業工程に広く使われている [2.12,2.13]。一般的に高強度の SiO_2 焼結体を得るためには高温焼結が必要である。しかし、 SiO_2 は高温で簡単に石英、トリジマイト (tridymite)、クリストバライト (cristobalite) に結晶化し [2.14]、体積の変化による亀裂および機械的特性の低下を誘発する [2.2,2.3,2.14,2.15]。

SiO_2 の劣悪な機械的性質を克服するための強化材研究および相転移制限に関する様々な研究がある [2.16-2.21]。 SiO_2 の機械的性質は、 AlN 粒子を SiO_2 にドーピングすることにより、微細亀裂偏向、発散及び固定により大きく向上した [2.16]。カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT) 添加剤の使用は、CNT 引き抜き (pulling-out)、破裂、ブリッジング (bridging)、そして亀裂変形を含む短い繊維または結晶ウィスカーのような特性により、 SiO_2 の機械的特性を効果的に改善した [2.17]。高強度、耐酸性、 SiO_2 との常用性に優れた SiC は、 SiO_2 の結晶粒成長を効果的に防ぎ、 SiO_2 の機械的特性を向上させる [2.18]。 α -cristobalite 結晶化をより効果的に抑制するために、ゲルキャスティング技術とより微細な溶融シリカ粉末を用いた。焼結補助剤としてナノサイズの Al_2O_3 を添加すると、溶融シリカにおける α -cristobalite の結晶化を抑制する効果もあった [2.19]。ナノサイズのアルミナコーティングとマイクロサイズの mullite 分散液は、溶融シリカ粒子の表面に圧縮応力を誘発し、cristobalite の結晶化を遅らせることができる [2.20, 2.21]。

アルカリ金属酸化物が非晶質シリカの焼結に及ぼす影響を調査するためのいくつかの研究がある [2.22-2.24]。Higuchi 等は結晶化および相転移に関して非晶質単分散球形 SiO_2 に対するアルカリ金属添加の影響を調査した。 Li_2O 、 Na_2O 、そして K_2O 添加は低温で SiO_2 の結晶化を促進するのに対し、 Rb_2O および Cs_2O の結晶化には 1000°C 以上の高温が必要である [2.23]。しかし、あまりにも速い結晶化は不完全な

焼結をもたらし、緻密化が低くなる [2.25]。したがって、結晶化なしに SiO_2 の低温緻密化のためには添加剤としてアルカリ金属酸化物の選択が重要である。本研究において、アルカリ金属酸化物は制御するのに困難があり、アルカリ金属炭酸塩の使用を想定している。

多孔質セラミックを生産するには、複製テンプレート方法、犠牲テンプレート方法、直接発泡技術、そして押出成形方法の 4 つの主要方法が用いられる [2.26,2.27]。一般的に発泡方法は発泡反応速度が速く、短時間に大量のガスが発生する。大きな気泡、隙間崩壊、不均一性により、工程条件の制御が困難である [2.28]。押出成形には多孔性金型の気孔の形と大きさに対する精密な設計が必要であり、構造が複雑で気孔の大きさが小さい多孔質材料を生産することができない [2.29]。テンプレート方法は、レプリケーションに基づく柔軟なオープンセルポリマーフォームを使用できる [2.30-2.32]。この方法では、ポリマーフォームをセラミックやガラス粒子と引張力、結合剤、分散剤などの添加剤からなるスラリーに浸す。この方法は大きな試料を容易に準備でき、追加穴を導入して表面積を増加させるなどいくつかの長所がある [2.12, 2.32]。

Reinhardt 等は開放型多孔質ガラス発泡体の製造について報告している [2.33]。ポリウレタン (PU) フォームにガラススラリーを含浸させた後、乾燥工程により煅焼及び焼結した。焼結された試料は、中空の支柱が連結された純粋な巨大多孔質構造を示している。多重含浸および緻密化により機械的安定性が向上できると提案している。しかし、相対的に強度の高い SiO_2 多孔質ガラスを作製した研究は、ほとんど報告されていない。

本章ではテンプレート方法による比較的高い強度を持つ SiO_2 多孔質ガラス焼結体の作製について述べる。多孔質構造体の鋳型としては PU スポンジを使用し、高温補強材としては mullite、低温焼結添加剤としては炭酸カリウム (K_2CO_3) をそれぞれ用いた。焼結された SiO_2 多孔質ガラスの構造と強度を評価し、添加剤の効果を調査した。

2.2 実験方法

2.2.1 原料粉末及び試薬

本研究で用いた試薬を Table 2.1 に示す。出発物質としては SiO_2 (SS-10, Tokuyama corp., Japan)、mullite (KM101, KCM corp., Japan)、そして K_2CO_3 (Special grade, KISHIDA CHEMICAL co., Ltd., Japan) 粉末を用いた。粒子形態は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-6701F, JEOL Ltd., Japan) で観察した。Figure 2.1 は、メノウ乳鉢で 30 min 混合したそれぞれの粉末の SEM イメージを示す。粒子の大きさは約 $1\ \mu\text{m}$ の SiO_2 、 $\sim 1.6\ \mu\text{m}$ の mullite、そして $\sim 1\ \mu\text{m}$ の K_2CO_3 であった。

セル密度が 30 ppi の立方型オープンセル PU スポンジ (MF-30, INOAC corp., Japan) をテンプレートとして用いた。分散剤としてはポリビニルアルコール (PVA, special grade, Wako Pure Chemical corp., Japan) 水溶液を用いた。

Table 2.1 Reagents used in the experiment.

Reagent name	Chemical formula	Purity	Manufacturer
Silica (SS-10)	SiO_2	99.95%	Tokuyama
Mullite (KM101)	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	99.95%	KCM
Potassium carbonate (Special grade)	K_2CO_3	99.50%	KISHIDA CHEMICAL
Polyurethane sponge (MF-30)	$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{10}$	-	INOAC
Distilled water (Catalog No. 047-16783)	H_2O	-	Wako Pure Chemical
Polyvinyl alcohol (Special grade)	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$	99.50%	Wako Pure Chemical

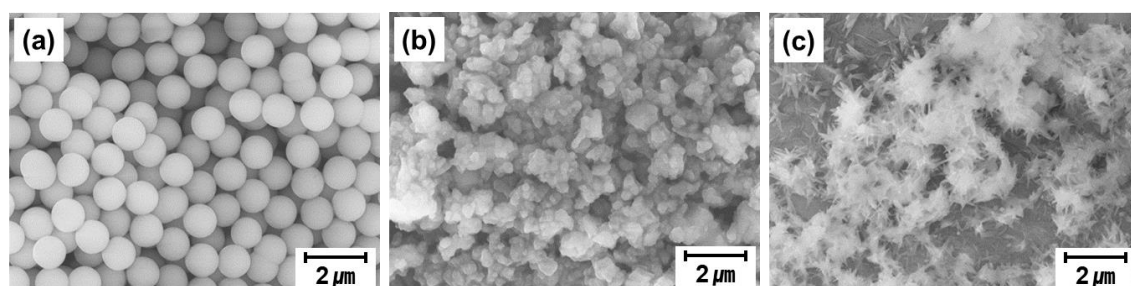


Fig. 2.1 SEM microstructures of the starting materials: (a) SiO_2 , (b) mullite, and (c) K_2CO_3 ; as-treated powder after agate mortar mixing for 30 min.

2.2.2 SiO₂ ペレット及び多孔体作製

SiO₂ セラミックは 0-30 wt% (b とする) の mullite と 0-5 wt% (c とする) の K₂CO₃ を用いて作製した。試料名は mullite の試料組成を M、K₂CO₃ の試料組成を P として bMcP と名付ける。使用された試料の組成比を Table 2.2 に示す。

模式図は Fig. 2.2 に示す。SiO₂、mullite、そして K₂CO₃ 粉末をメノウ乳鉢で 50 min 混合した。混合粉体を 100 MPa で 5 min 一軸加圧し、200 MPa で 5 min 冷間静水加圧 (CIP) を行って、約 2 mm 厚の 10 mmφ 圧粉体を作製した。成形体は大気圧下で 10 °C/min、1200 °C または 1400 °C で焼成した。多孔質ガラスの作製のために、3 g の 5 wt% PVA 水溶液と 3 g の SiO₂ 粉末を混練機 (AR-100, Thinky Corp., Japan) を用いて混合し、SiO₂ スラリーを製造した。混合過程では、混練 (公転: 400-2000 rpm、自転: 160-800 rpm) と脱泡 (公転: 2200 rpm) をそれぞれ 60 sec, 10 sec に設定した。10 × 10 × 10 mm の PU スポンジを SiO₂ スラリーに浸けた後、プラスチック板で挟んで圧力を加えて過剰スラリーを除去した。SiO₂ スラリーでコーティングされた PU スポンジを室温で 24 h 乾燥させた (Fig. 2.3 内の SiO₂ on PU)。乾燥した成形体が大気圧下で 10 °C/min、400 °C、6 h で煅焼し、その後 10 °C/min、1200 °C で焼成した (Fig. 2.3 内の SiO₂)。得られた SiO₂ 多孔質ガラスは焼結により 8 × 8 × 8 mm に収縮した。Figure 2.3 に多孔体試料の外観イメージを示す。

Table 2.2 Experimental composition.

No.	Samples	Compositions		
		SiO ₂ (wt%)	Mullite (wt%)	K ₂ CO ₃ (wt%)
(1)	0M0P	100	0	0
(2)	0M1P	99	0	1
(3)	5M1P	94	5	1
(4)	10M0P	90	10	0
(5)	10M0.5P	89.5	10	0.5
(6)	10M0.6P	89.4	10	0.6
(7)	10M1P	89	10	1
(8)	10M1.5P	88.5	10	1.5
(9)	10M5P	85	10	5
(10)	15M1P	84	15	1
(11)	20M1P	79	20	1
(12)	30M1P	69	30	1

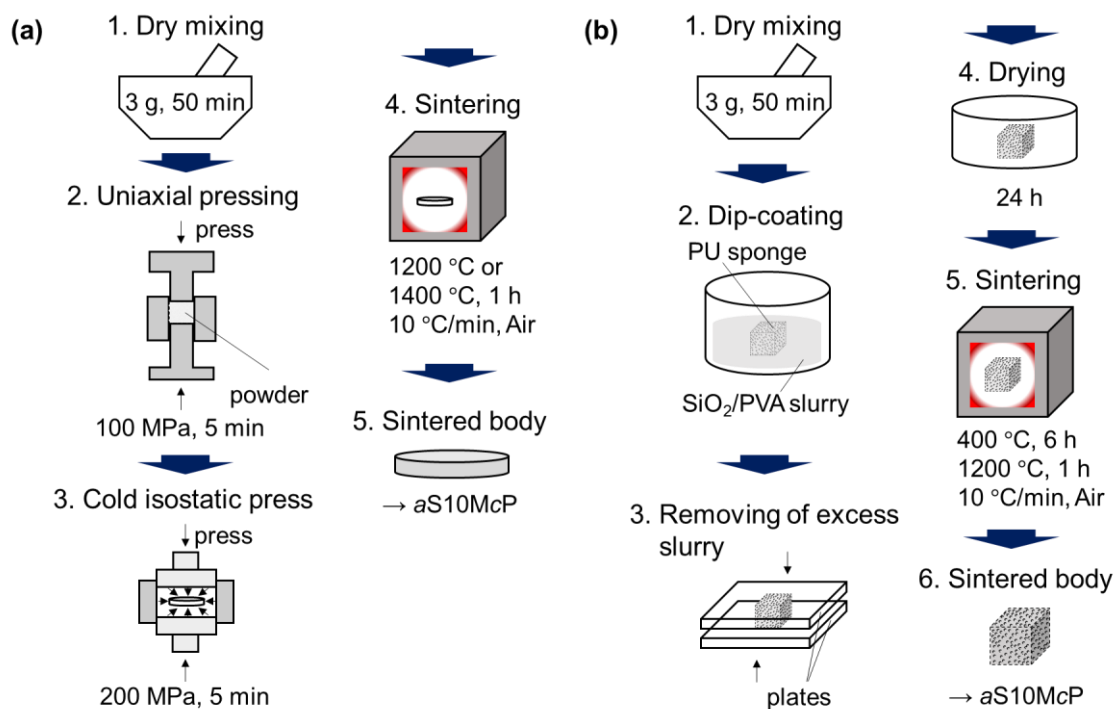


Fig. 2.2 Schematic diagram of manufacturing procedures from SiO₂ having (a) a disk-type (pellet), (b) a sponge-type (porous) structure to sample fabrication.

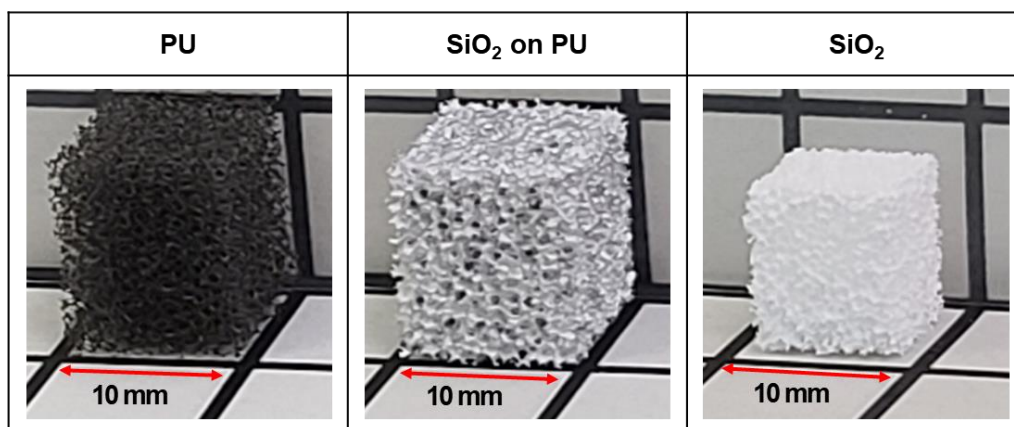


Fig. 2.3 Photographs of the sponge-type (porous) samples.

2.2.3 評価方法

(1) X線回折 (XRD)

全自動多目的 X 線回折装置 (SmartLab SE: 株式会社リガク製・九州大学中央分析センター筑紫地区所有) を用いて結晶相の同定を行った。測定条件を Table 2.3 に示す。同定に使用した国際回折データセンター (ICDD) PDF カード番号を Table 2.4 にそれぞれ示す。

Table 2.3 XRD measurement conditions.

Target	Cu(K α)
Tube voltage	40 kV
Tube current	50 mA
Filter	K β cut filter
Scan axis	2 θ / θ
Scan speed	10°/min
Sampling width	0.04°
Measurement range	10-80°
Sample holder	Aluminum holder

Table 2.4 PDF card number.

Name	PDF card number
Mullite	66450
Cristobalite	9327
Tridymite	417476

(2) リートベルト (Rietveld)

非晶質量はリートベルト (Rietveld) 法で計算した。リートベルト解析により、結晶の格子定数、原子位置、結晶相毎の存在割合 (定量分析) などの情報が得られる。材料の製造方法・化学反応・劣化による僅かな結晶構造の変化を、数値化して 比較・検討できることから、製造方法の最適化や材料劣化要因の特定などに有用である。

(3) アルキメデス

アルキメデス密度キット (Density Kit: 株式会社メトラー・トレド製) を用いて相対密度の計算を行った。

(4) 電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)

電界放射走査型電子顕微鏡 (JSM6701F: 日本電子株式会社製・九州大学中央分析センター筑紫地区所有) 及び (JSM-IT800: 日本電子株式会社製・九州大学中央分析センター筑紫地区所有) を用いて行った。焼結体の微細構造の分析は JSM-6701F を用いて

行った。JSM-IT-800 を用いてエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を行い、断面の微細構造と形態およびその表面の成分を観察した。

(5) 圧縮強度

圧縮強度の測定は卓上形精密万能試験機 (AGS-X/10kN: 株式会社島津製・東京工業大学有) を用いて行った。測定値は試料に荷重を加え、試料が破壊した時の全荷重 (W) を試料の断面積 (A) で割ることによって求められる。測定試料を準備するため、立方体焼結体をダイヤモンドカッターで $3.5 \times 5.5 \times 6.5 \text{ mm}$ に切断した。標準サイズに合わせて表面を滑らかにするために切断面の両面を 400 番の研磨紙で 0.4 mm、2000 番の研磨紙で 0.1 mm 研磨し $3 \times 5 \times 6 \text{ mm}$ とした。 $3 \times 5 \times 6 \text{ mm}$ の試料をそれぞれ 5 つずつ作製した。圧縮強度の計算は、Eq. (2.1) を用いた [2.34]。

$$F = \frac{W}{A} \quad (2.1)$$

ここで、F は MPa で試料の圧縮強度、W は N で試料に加えられる最大荷重、そして A は mm^2 で試料の断面積である。

2.3 結果及び考察

2.3.1 SiO₂ ペレット

(1) 焼成温度による SiO₂ ペレットの比較

SiO₂ ペレット bMcP の K₂CO₃ 添加効果を 1200 °C と 1400 °C で調査を行った。ペレットの XRD パターンを Fig. 2.4 に示す。1200 °C においては、0M0P 試料でハロー (halo) ピークのみ観察され、これは添加物がないことと結晶化していないことを意味する。Mullite 添加はシリカ (10M0P) の結晶化に影響を及ぼさなかった。焼結助剤として 1 wt% K₂CO₃ を添加すると、cristobalite のピークが確認できた。5 wt% K₂CO₃ では tridymite のピークも検出された。一方、1400 °C では K₂CO₃ を添加していない試料で cristobalite のピークが検出され K₂CO₃ 添加により、0.5-1 wt% で cristobalite、5 wt% で cristobalite を含む tridymite のように 1200 °C と比較して結晶相の変化はなかった。K₂CO₃ 添加にかかわらず、1400 °C における cristobalite と tridymite のピーク強度は 1200 °C におけるピーク強度より非常に高かった。これらの結果は、K₂CO₃ 添加と高温がシリカの結晶化を促進することを示唆する。

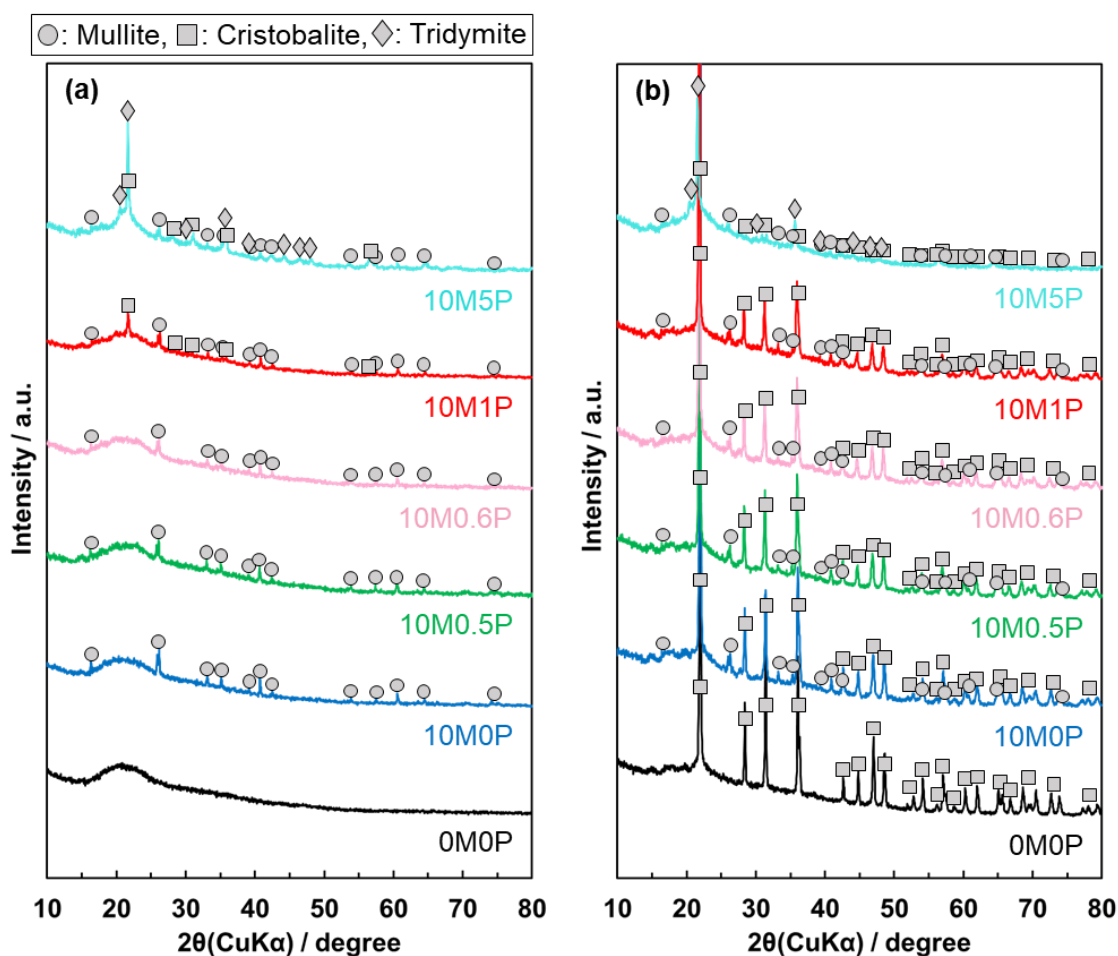


Fig. 2.4 XRD patterns of the disk-type (pellet) samples sintered at (a) 1200 °C for 1 h, and (b) 1400 °C for 1 h.

非晶質量はリートベルト方法により計算した (Fig. 2.5)。Mullite を標準とみなし、10 wt%に設定した。1200 °C、0-0.6 wt% K_2CO_3 で cristobalite が確認できなかったため、非晶質量は 90 wt%であった。cristobalite と tridymite の結晶化により非晶質の量が減少した。10M1P と 10M5P の非晶質量はそれぞれ 82.5 wt%, 56.5 wt%であった。1400 °C においては、非晶質量は 0-1 wt% K_2CO_3 でほぼ 0 wt%であるのに対し、5 wt% K_2CO_3 で 37.5 wt%であった。これは、10M5P の mullite のピーク強度が 0-1 wt%よりも小さいので、10M5P のサンプルでは非晶質量が大きく計算されていると考えられる。つまり、10M5P 試料で mullite を 10 wt%標準で用いた非晶質量計算が間違っていることを意味する。Figure 2.4 (b)に示したように、10M5P の mullite のピーク強度は、0-1 wt% K_2CO_3 の場合よりも小さかった。

相対密度はアルキメデス法を用いて測定した (Fig. 2.6)。相対密度は両方の温度で 0.6 wt% K_2CO_3 まで増加したが、0.6 wt%以上では減少した。相対密度の減少は、高い K_2CO_3 添加量で非晶質相から cristobalite または tridymite に結晶化する間の体積変化によるものである。したがって、少量の K_2CO_3 が SiO_2 の緻密化に効果的である。

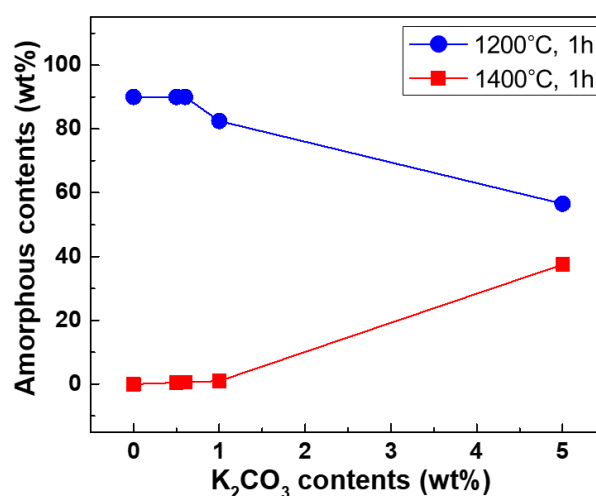


Fig. 2.5 Amorphous contents of the sintered disk-type (pellet) samples as estimated by Rietveld XRD analysis.

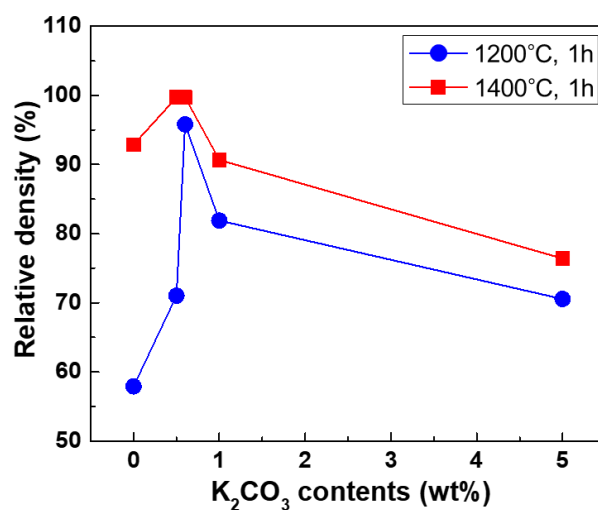
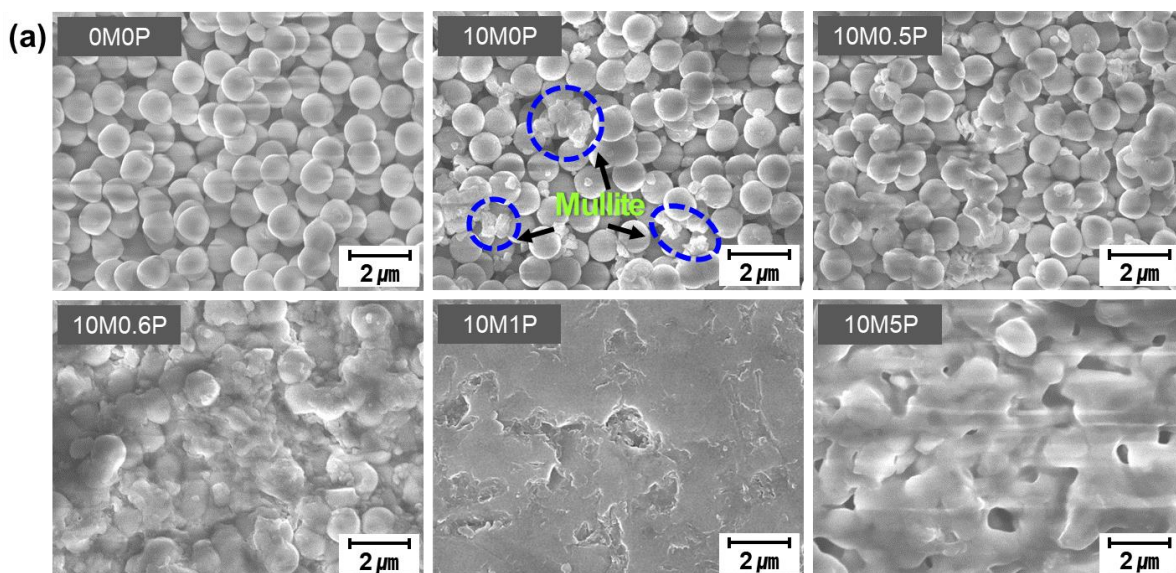


Fig. 2.6 Relative density of the sintered disk-type (pellet) samples by Archimedes' method.

Figure 2.7 は試料の破断面を示す。1200 °C においては、0M0P は SiO₂ の球状粒子が明確に観察されたのに対し、10M0P は mullite 粒子が SiO₂ 粒子の間に広く分布している。10M0.5P と 10M0.6P は SiO₂ 粒子が互いに結合している。K₂CO₃ を 1 wt%より多く添加すると、SiO₂ 粒子が消え、大きな気孔が観察されている。これは、結晶化による体積の変化によるものである。1400 °C では、ほぼ全ての試料が球状粒子をとどめておらず滑らかな表面を有する。特に K₂CO₃ の量が多い場合には 1200 °C での形態と非常に類似している。



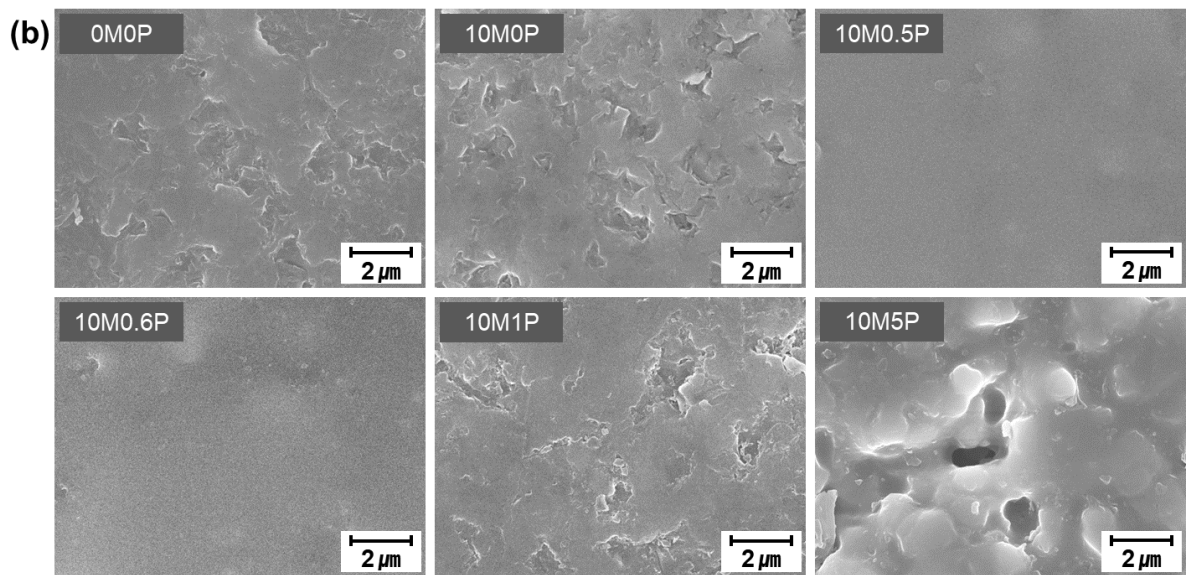


Fig. 2.7 SEM images of the microstructure of fracture surfaces of the disk-type (pellet) samples sintered at (a) 1200 °C for 1 h, (b) 1400 °C for 1 h.

(2) 焼成時間による SiO₂ ペレットの比較

SiO₂ ペレット bMcP の焼成時間による影響を 1200 °C において 1 h と 3 h で調査を行った。ペレットの XRD パターンを Fig.2.8 に示す。焼成時間に関係なく、0M0P 試料では halo ピークのみ観察され、10M0P 試料と 10M0.5P 試料では halo ピークと mullite のピークが検出された。10M0.6P 試料において 1 h では mullite のピークのみ検出されたが、3 h では mullite のピークと cristobalite のピークが検出された。これは SiO₂ が長い焼成時間の間に結晶化したものと考えられる。焼成時間にかかわらず、10M1P 試料では cristobalite のピークが検出され、10M5P 試料では tridymite のピークも検出された。これは前述のように大量の K₂CO₃ によるものと考えられる。

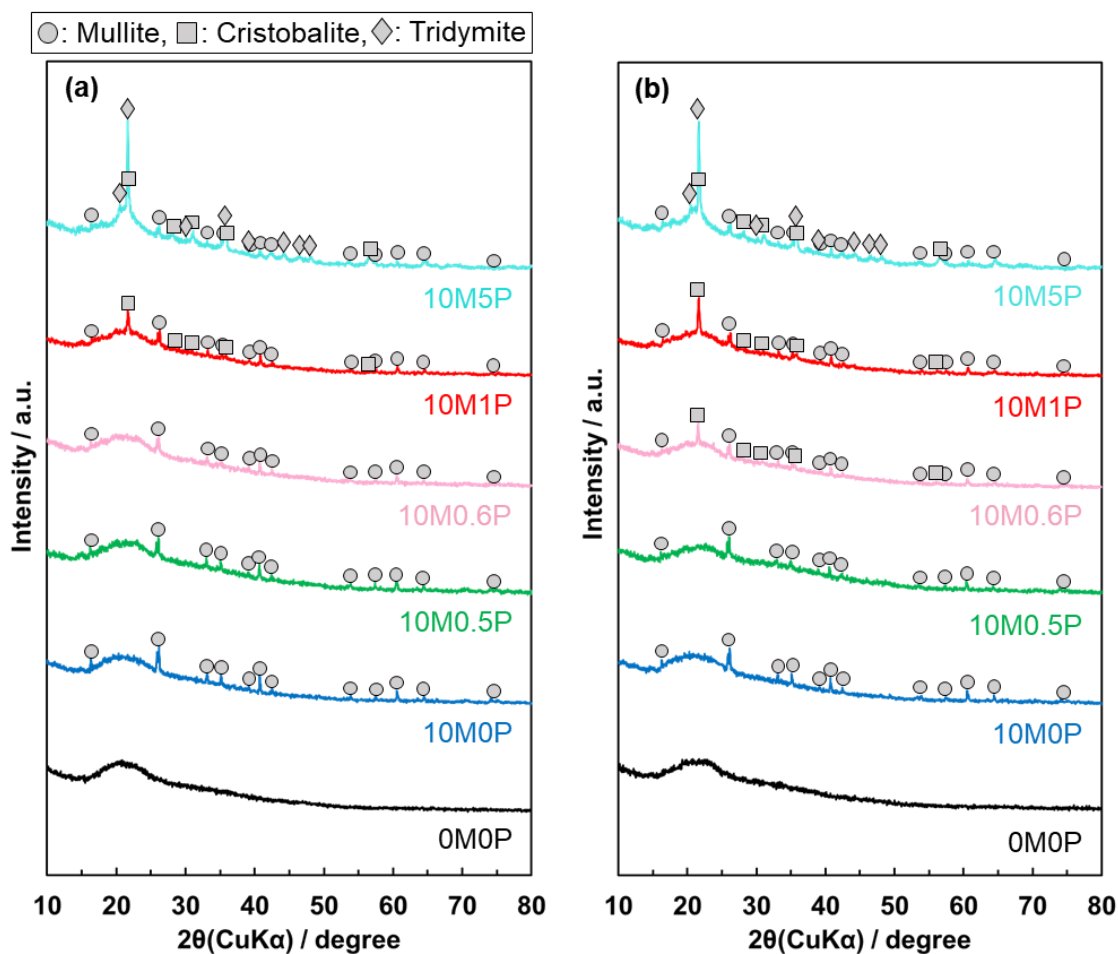


Fig. 2.8 XRD patterns of the disk-type (pellet) samples sintered at (a) 1200 °C for 1 h, and (b) 1200 °C for 3 h.

非晶質量を Fig.2.9 に示す。焼結時間に関係なく 0-0.5 wt% K_2CO_3 で cristobalite が確認できなかったため、非晶質量は 90 wt%であった。結晶化により非晶質の量が減少した。1200 °C, 3 h において 10M0.6P、10M1P、そして 10M5P 試料の非晶質量はそれぞれ 85.1 wt%、76.2 wt%、そして 56.5 wt%であった。

相対密度を Fig. 2.10 に示す。相対密度は 1 h と 3 h でいずれも 0.6 wt% K_2CO_3 まで増加したが、0.6 wt%以上では減少した。相対密度の減少は高い K_2CO_3 添加量で非晶質相から cristobalite または tridymite に結晶化する間の体積変化によるものである。したがって、少量の K_2CO_3 が SiO_2 の緻密化に効果的である。

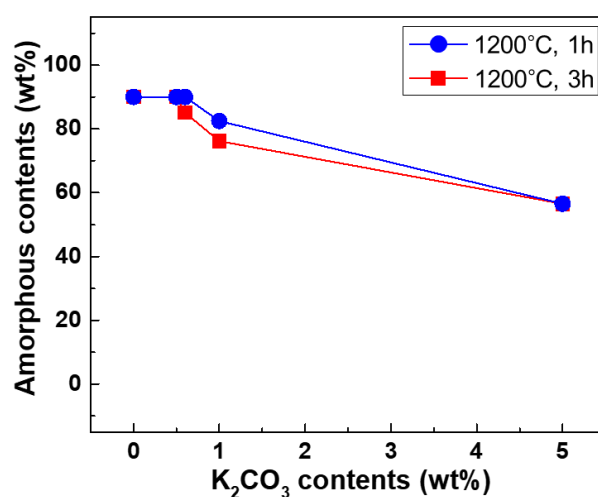


Fig. 2.9 Amorphous contents of the sintered disk-type (pellet) samples as estimated by Rietveld XRD analysis.

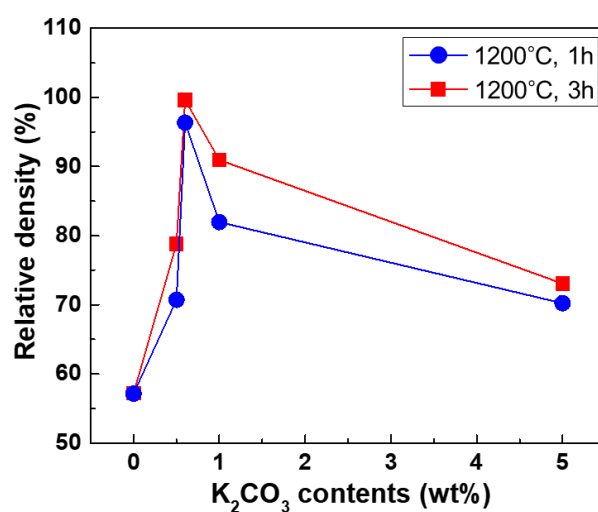


Fig. 2.10 Relative density of the sintered disk-type (pellet) samples by Archimedes' method.

Figure 2.11 は試料の破断面を示す。1200 °C, 3 h において 0-0.5 wt% K₂CO₃ では SiO₂ 粒子が互いに結合している。K₂CO₃ を 0.6 wt% より多く添加すると、SiO₂ 粒子が消え、大きな気孔が観察されている。これは、結晶化による体積の変化によるものである。特に K₂CO₃ の量が多い場合には 1200 °C, 1 h での形態と非常に類似している。

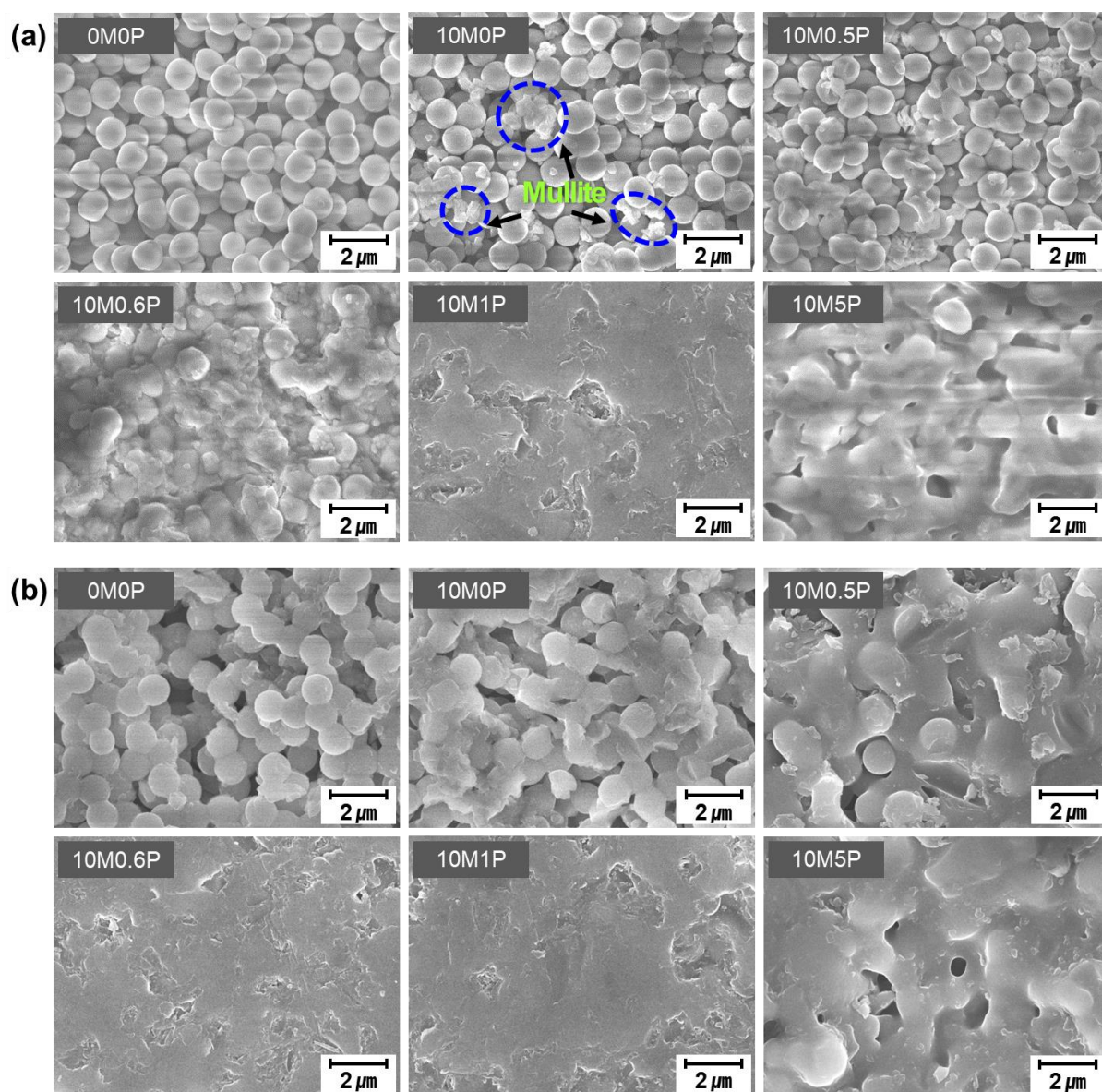


Fig. 2.11 SEM images of the microstructure of fracture surfaces of the disk-type (pellet) samples sintered at (a) 1200 °C for 1 h, and (b) 1200 °C for 3 h.

Mullite の存在は、mullite の結晶質相と非晶質相を持つ 10M0.6P 試料の SEM-EDX 分析で確認した (Fig. 2.12)。一般的に融点を下げるとガラス相の形成が加速するため、EDX 分析により SiO_2 マトリックスに含まれる mullite を正確に決定することは困難である [2.35]。しかし、我々の試料では SiO_2 結晶粒界から Al が検出されたが、これは 1200 °C で熱処理した後も mullite 粒子が偏析していることを示す。したがって、mullite は SiO_2 マトリックスの強化材として作用することが期待される。

上記のように、 K_2O 添加は液状形成によって低温で SiO_2 の結晶化を促進する [2.23]。本研究では、 K_2CO_3 の融点が K_2O より高いが、 K_2CO_3 は K_2O と同様に作用する。 K_2CO_3 を 1 wt% 以下の適正量で添加すると、結晶化せず緻密な SiO_2 ガラス成形体を作製するのに効果的である。

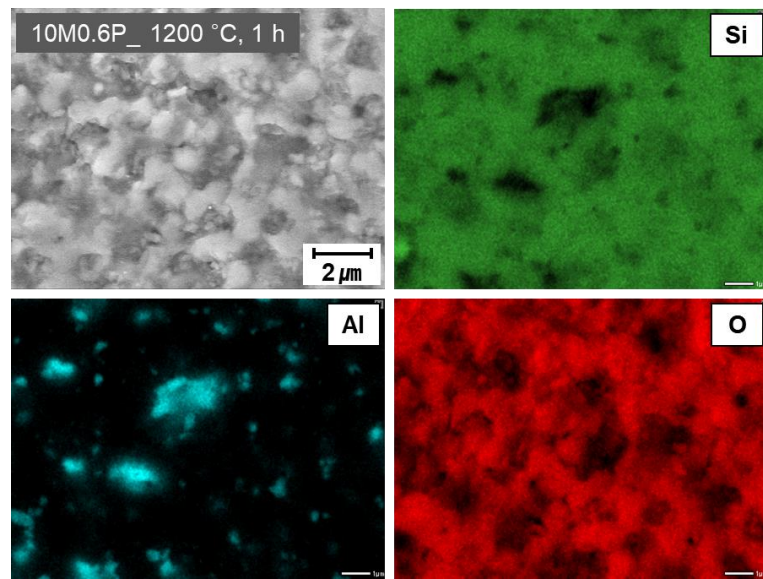


Fig. 2.12 Polished cross-sectional SEM image and EDS elemental mapping results for Si, Al, and O of the 10M0.6P disk-type (pellet) sample sintered at 1200 °C for 1 h.

2.3.2 SiO₂ 多孔体

(1) SiO₂ 多孔体の性能評価

Figures 2.13 は 1200 °C, 1 h 焼成した多孔質試料の XRD パターンを示す。添加物がなければ、SiO₂ ハローのみ観察された。K₂CO₃ の添加に寄らず、mullite 添加試料から mullite のピークが検出された。多孔質試料で cristobalite を形成するには 1.5 wt% K₂CO₃ が必要であるのに対し、ペレット試料では結晶化に 1 wt% K₂CO₃ であれば十分である (Fig. 2.4)。非晶質量は、K₂CO₃ が増加するにつれて減少し、10M1.5P で 3.1 wt% cristobalite を持つ 86.9 wt% となった (Fig. 2.14)。

1200 °C, 1 h 焼成した K₂CO₃ 添加量を有するペレットと多孔質試料の相対密度変化を Fig. 2.15 に示す。多孔質試料の密度は 1 wt% K₂CO₃ 添加で最大に到達したのに対し、ペレット試料の密度は 0.6 wt% で最大に到達した。ペレット試料と多孔質試料の結晶相と密度の差は、多孔質試料の広い表面及び/または加圧成形していない多孔質試料の SiO₂ と K₂CO₃ 粒子との間の小さな接触面積によって発生することができる。

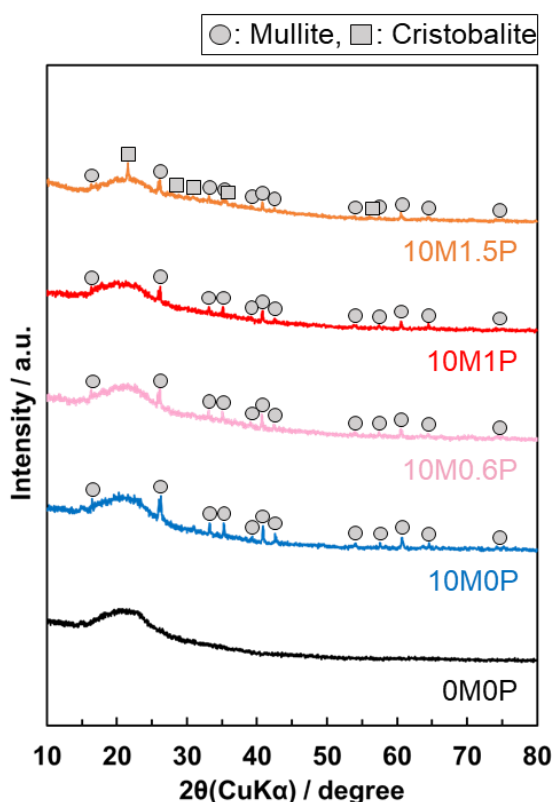


Fig. 2.13 XRD patterns of the sponge-type (porous) samples sintered at 1200 °C for 1 h.

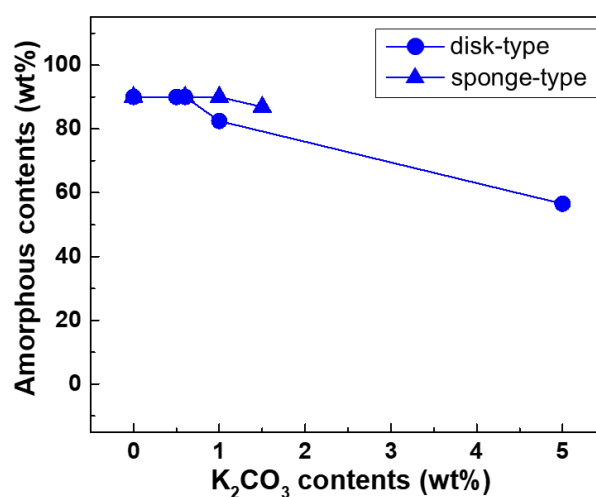


Fig. 2.14 Amorphous contents of the disk-type (pellet) and sponge-type (porous) samples sintered at 1200 °C for 1 h as estimated by Rietveld XRD-analysis.

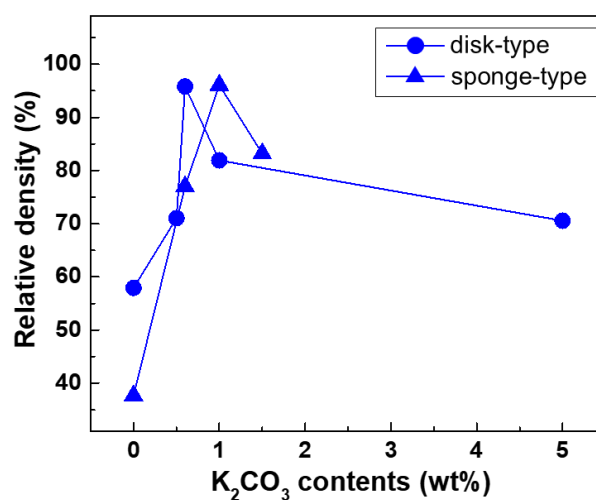


Fig. 2.15 Relative density of the disk-type (pellet) and sponge-type (porous) samples sintered at 1200 °C for 1 h by Archimedes' method.

SEM を用いて多孔質試料の破断面を観察した (Fig. 2.16)。多孔質試料はペレット試料に比べて焼結助剤効果が低い傾向を示した。これは XRD および相対密度の結果と一致した。10M1P では緻密な組織が観察されたのに対し、10M1.5P では相対的に多くの気孔が観察された。これは SiO_2 の結晶化による体積変化の影響と考えられる。

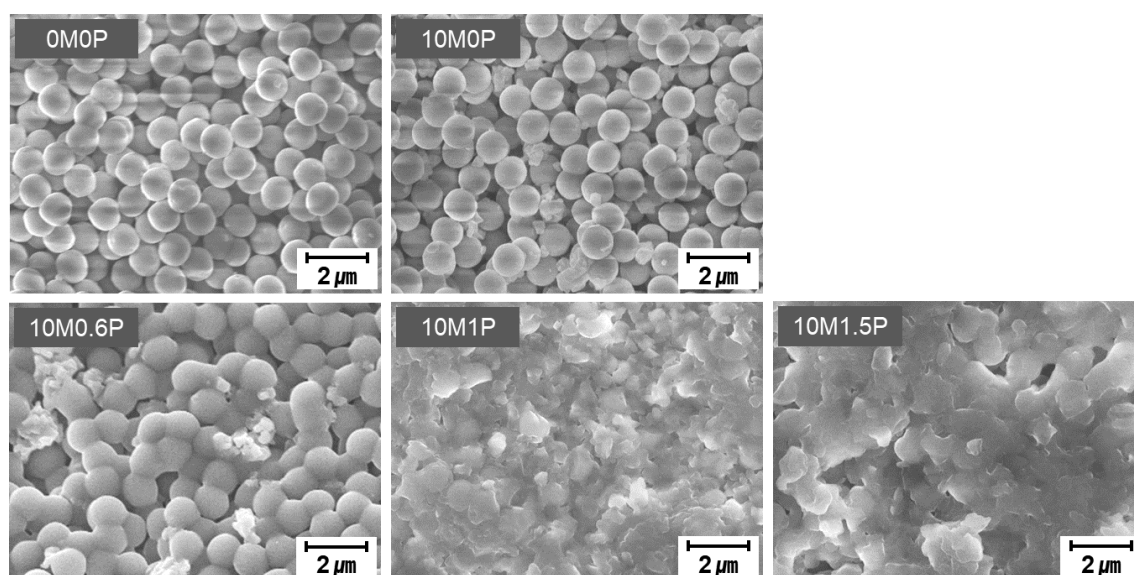


Fig. 2.16 SEM images of the microstructure of fracture surfaces of the sponge-type (porous) samples sintered at 1200 °C for 1 h.

(2) Mullite 添加量による SiO₂ 多孔体比較

Figures 2.17 は、mullite 添加量による多孔質試料の XRD パターンを示す。0M1P では非晶質のみが検出され、mullite を添加したすべての試料から mullite のピークが検出され、焼成後 mullite 結晶相が存在することを確認した。Mullite の添加量が増加するによって、mullite のピーク強度も増加した。1 wt% K₂CO₃ を添加した場合、SiO₂ 結晶ピークは検出されなかった。これにより焼結過程で結晶化しないことを確認した。0M1P は 100 wt% 非晶質の量を有し、mullite が増加すると非晶質量は減少した。残りの試料では、mullite 添加量を除いて非晶質量を有した (Fig. 2.18)。

Mullite 添加量による多孔質試料の相対密度の変化を Fig. 2.19 に示す。0M0P は 33.5 % の値で、1 wt% K₂CO₃ が含まれる 0M1P (85.4 %) より相対密度が低かった。これは、K₂CO₃ が相対密度の向上に影響を及ぼすことが分かった。Mullite のない 0M1P は、mullite を含む 5M1P および 10M1P より相対密度が低かった。一方、15M1P からは mullite 添加量が増加するによって相対密度が減少する傾向を示した。これから、mullite の適正量が SiO₂ の緻密化に影響を及ぼすことが分かった。

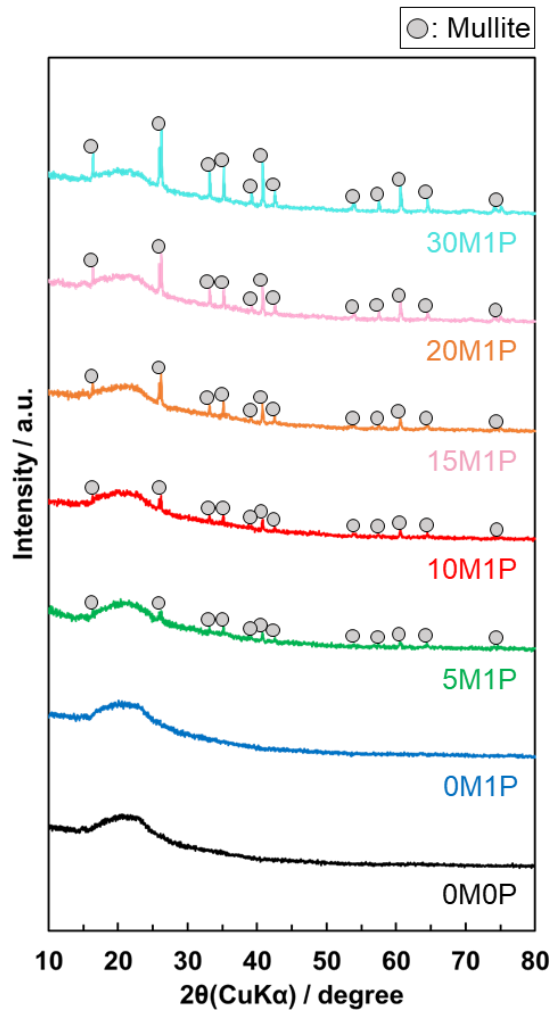


Fig. 2.17 XRD patterns of the sponge-type (porous) samples with different mullite content sintered at 1200 °C for 1 h.

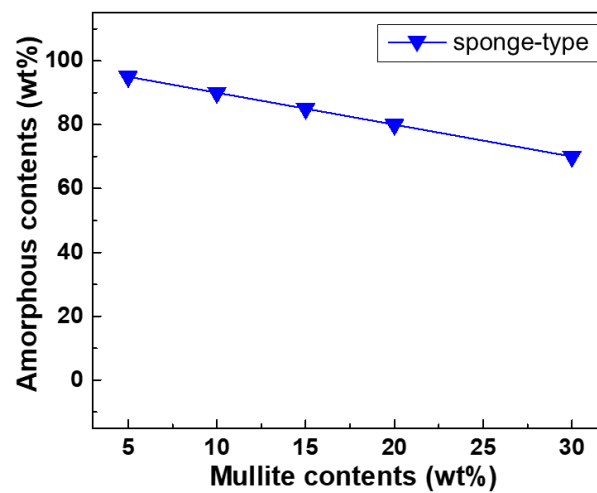


Fig. 2.18 Amorphous contents of the sponge-type (porous) samples sintered at 1200 °C for 1 h as estimated by Rietveld XRD-analysis.

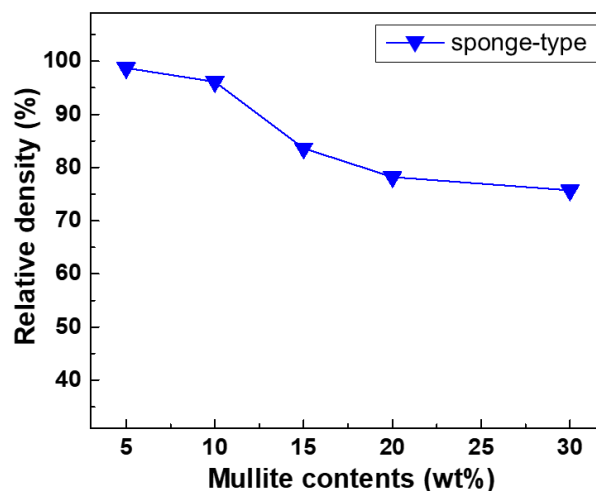


Fig. 2.19 Relative density of the sponge-type (porous) samples with different mullite content sintered at 1200 °C for 1 h by Archimedes' method.

様々な mullite 添加量を持つ多孔質試料の破断面を、SEM を用いて観察した (Fig. 2.20)。1 wt% K_2CO_3 添加は 10 wt% mullite 添加まで SiO_2 の緻密化に効果的であった。10 wt%を超える量の mullite は、 SiO_2 粒子間に若干の空隙を作り出したが、これは過量の mullite が焼結のための粒子結合を妨害することを示す。

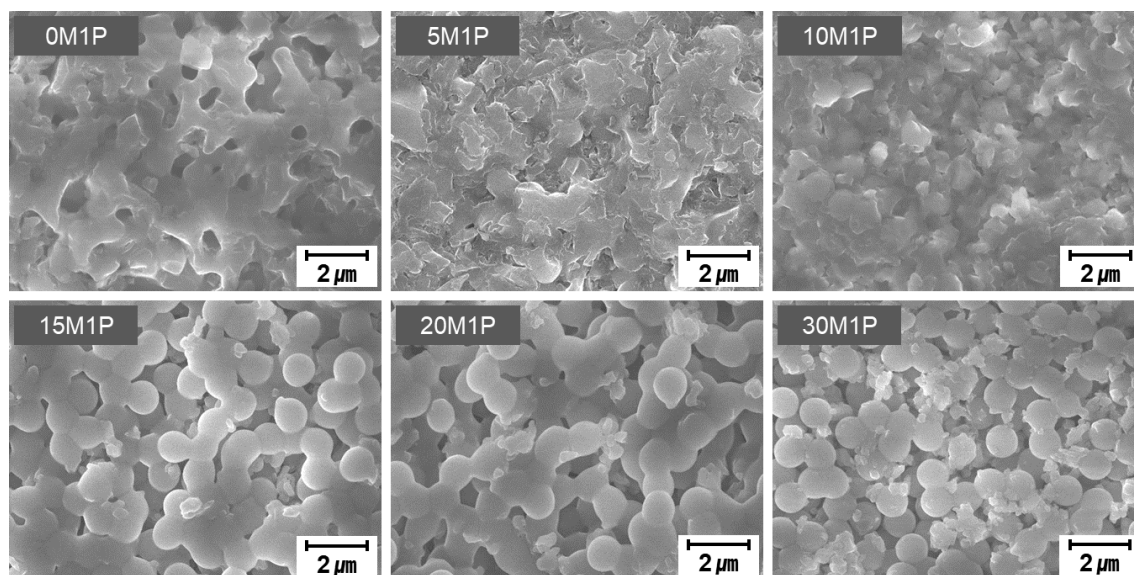


Fig. 2.20 SEM images of the microstructure of fracture surfaces of the sponge-type (porous) samples with different mullite content sintered at 1200 °C for 1 h.

(3) SiO₂ 多孔体の機械的特性

多孔質試料に対して圧縮強度測定を行った。すべての試料は脆性破壊を示した。K₂CO₃ 添加量による圧縮強度を Fig. 2.21 に示す。0M0P 多孔質試料の強度は極めて弱く、測定することができなかった。相対密度の向上と共に mullite 及び K₂CO₃ 添加により強度が向上した。微細構造で確認されたように、mullite は SiO₂ マトリックスに広く分布しており、ピンニング効果により SiO₂ の機械的特性が向上した [2.36]。1200 °C, 3 h において 1 wt% K₂CO₃ では強度が非常に低くなったが、これは SiO₂ の結晶化による体積変化の影響と考えられる。

Mullite 添加量が強度に与える影響も調査した (Fig. 2.22)。すべての試料は mullite 添加量に関係なく非晶質相であった。5-10 wt% の mullite 添加時、高い相対密度の高い多孔質試料が得られたが、10 wt% を超える多量の mullite では一部空隙が観察された (Figs. 2.18-2.20 参照)。1 wt% K₂CO₃ を含有した mullite が無い 0M1P 多孔質試料は試料の脆弱性により圧縮強度測定のための試験片として作ることができなかった。圧縮強度は mullite 添加量によって増加したが、10 wt% より多くの添加量で減少して試料の相対密度と微細構造が圧縮強度に大きな影響を及ぼすことが分かった。10 wt% mullite 添加は SiO₂ 多孔質ガラスの強度向上に効果的である。10M1P 多孔質試料の最高強度は 15.9 MPa に到達した。

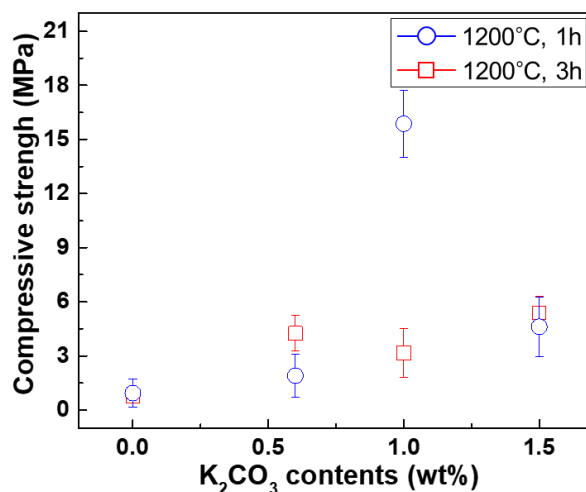


Fig. 2.21 Effect of K₂CO₃ contents on the compressive strength of the sponge-type (porous) samples.

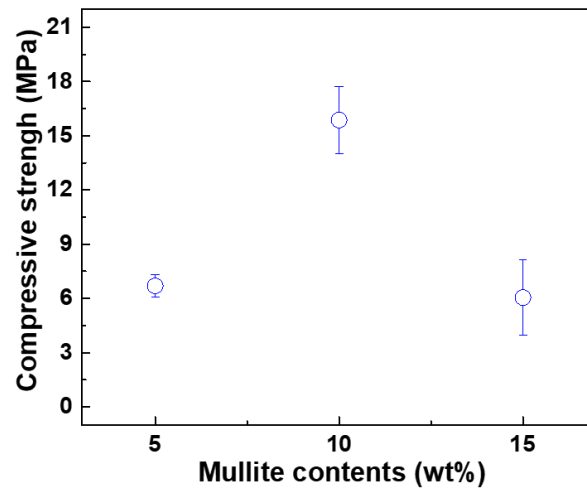


Fig. 2.22 Effect of mullite contents on the compressive strength of the sponge-type (porous) samples sintered at 1200 °C for 1 h.

2.4 本章のまとめ

本章では、テンプレート法による SiO_2 多孔質ガラス構造体の作製を目指した。 SiO_2 多孔質ガラス構造体は、焼結助剤として K_2CO_3 を使用し、高温補強剤として mullite を使用して作製することができた。適切な量の K_2CO_3 は低温で液状を生成するのに効果的であり、その結果、緻密なガラス構造が形成された。Mullite 添加は液状焼結に影響を及ぼさなかった。Mullite を SiO_2 粒界に分散させることは、多孔体試料の圧縮強度を向上させるのに重要であった。全般的に 89 wt% SiO_2 、10 wt% mullite、1 wt% K_2CO_3 の組成で 1200 °C, 1 h 焼成した多孔体試料は 90 wt% の非晶質量、96.1 % の相対密度、15.9 MPa の圧縮強度を持った。

第 2 章で作製されたシリカ多孔体の試料は、大きい表面積を持っており表面反応しやすいため、環境分野の支持体として期待される。また、 CO_2 捕集用 Li_4SiO_4 、吸着剤用ゼオライトなどのような表面修飾による環境触媒への応用が期待される。このような結果に基づいて、第 3 章、第 4 章で支持体および表面修飾への応用および活用を行う。

第 3 章

リチウムシリケート (Li_4SiO_4) 修飾 SiO_2 多孔体 の開発と CO_2 捕集特性

第 3 章 リチウムシリケート (Li₄SiO₄) 修飾 SiO₂ 多孔体の開発と CO₂ 捕集特性

3.1 緒言

石炭火力発電所から排出されている二酸化炭素 (CO₂) 量は全世界での 20 %以上、発電分野での約 60 %である。石炭は埋蔵量が豊富で、石油や天然ガスに比べて価格が安いと、その使用量が増加している [3.1]。CO₂ は地球温暖化と海水の酸性化を誘発する温室効果ガスであり酸性ガスである [3.2-3.4]。そのため、石炭火力発電所に対する CO₂ 排出量の削減が重要な課題である [3.5,3.6]。このような問題点を克服するための代案として、捕集材を用いた捕集反応の CO₂ 除去方法がある [3.7]。現在、世界的に CO₂ 削減のための CO₂ 回収・貯留 (CO₂ Capture and Storage, CCS) に関する様々な研究が行われている [3.8-3.10]。CCS 技術のうち、吸収および吸着を用いて CO₂ 貯留を行う手法がある。また、CO₂ 貯蔵効率を向上させるには、捕集材の選定が重要である [3.11]。

最も実用的な段階まで達成した方法としては、低温で用いられるアミン系溶液である MEA (mono-Ethanol amine), DEA (di-Ethanol amine), MDEA (methyl diethylaniline)などを利用した化学吸収反応がある。このような吸収方式は大容量処理に有利で、操作が簡単で効率的という長所がある [3.12]。しかし、この技術は排ガスや排気ガスから高温の CO₂ ガスを直接捕集することができないため、冷却システムが必要である。これにより、エネルギー消費が増加し、多くの時間とコストが必要になる。また、吸収剤の揮発性の問題や吸収剤自体の腐食性の問題により、環境的危険性による問題がある [3.13]。したがって、高温で捕集できる捕集材の開発が必要である。高温捕集材として酸化カルシウム (CaO) とリチウムシリケート (Li₄SiO₄) に関する研究が行われた [3.14-3.16]。CaO は高い CO₂ 捕集能と幅広い可用性を持っているが、深刻な焼結問題による低いサイクル安定性のため広範囲な適用が困難である [3.17]。Li₄SiO₄ は高いリチウム原子密度、高温での優れた化学的および機械的安定性、そして低い中性子活性化特性を持つ [3.18,3.19]。このような特性を持つ Li₄SiO₄ は触媒、CO₂ 捕集材、CO₂ 分離膜、Li イオンバッテリーの陰極およびエネルギー貯蔵を含む多様な応用分野について研究された [3.20-3.24]。これは Eq. 3.1 のような反応により 450-700 °C の温度範囲で 36.7 wt% CO₂ の理論値で高い選択的 CO₂ 捕集能を持つ [3.25]。Li₄SiO₄ の再生温度は 750 °C 以下で、CaO に比べて低く、再生に必要なエネルギー消費が低く、循環安定性に優れる [3.26,3.27]。



Li₄SiO₄ の炭酸化に対する速度定数を調べる研究がいくつかある [3.28-3.36]。Venegas らは CO₂ に対する Li₄SiO₄ の捕集メカニズムで二つの速度定数を提案した。一つ目は反応速度による反応速度定数であり、二つ目は拡散速度による拡散速度定数である。反応速度は CO₂ が Li₄SiO₄ 表面で化学反応を起こし、リチウムメタシリケー

ト (Li_2SiO_3) と炭酸リチウム (Li_2CO_3) を形成する速度である。拡散速度は Li_4SiO_4 と CO_2 が外部層に完全に形成されると反応を継続するために外部層全体に拡散する速度である [3.28]。これにより、化学反応による Li_4SiO_4 の CO_2 捕集速度を理解するのに役立つ、これは CO_2 捕集能を改善するのに寄与できる。

CO_2 の可逆的捕集と関連して、液体捕集材および固体捕集材の使用により、二つの主なアプローチがある [3.37,3.38]。液体捕集材の使用方法は、繰り返される温度周期によって液体捕集材の分解が発生するという制限事項がある。このような理由から、比較的分解されず、様々な捕集機能及び再生可能な固体捕集材に CO_2 捕集を用いる [3.37-3.39]。固体捕集材の中には粉末形態とバルク形態がある。以前に研究された Li_4SiO_4 捕集材のほとんどは、粉末形態に反応器で用いる際に容易な溶出及び急激な圧力降下により、様々な分野に適用するには適しない [3.40-3.42]。そのため、商用化するためにはバルク形態の開発が必要である。また、バルク形態の捕集材は機械的特性を強化させて応用することができるが、これは再生可能な CO_2 捕集材に必要な要素である [3.43]。このようなバルク形態の捕集材はペレット形態とモノリス（ハニカム）および多孔質形態に分けて考えることができるが、モノリスおよび多孔質形態が分離および回収により有利であり、低い圧力降下で高い物質伝達特性を持つ [3.44-3.49]。そのため、最近ではモノリス及び多孔質形態の捕集材の開発が盛んに行われている [3.46,3.47,3.50,3.51]。

無機多孔質捕集材は CCS で用いるために産業的関心を集めてきた [3.52-3.54]。適切な多孔性と強度を持つ武器捕集材を用いることは、CCS のもう一つの選択事項である [3.55]。 CO_2 に対する捕集サイトの存在は最も重要な要素である。また、材料の形態、粒子の大きさ、多孔性、そして比表面積は捕集効率を決定する重要な要素である [3.56,3.57]。特に、大きな比表面積はより多くの捕集能、より長い捕集寿命に効果がある [3.58]。これと関連して多孔質支持体に表面修飾した Li_4SiO_4 捕集材による CO_2 の周期的除去の効果および性能を報告した研究はほとんどない。したがって、この研究では SiO_2 多孔質焼結体に表面修飾した Li_4SiO_4 捕集材の CO_2 捕集能について調査するのに意味がある。

本章では、多孔質構造を持つ再生可能な高温 CO_2 捕集材を製造しようと試みた。 SiO_2 多孔質ガラス支持体は第 2 章で紹介したテンプレート法で作製した。含浸法により SiO_2 多孔質ガラス焼結体の表面に Li_4SiO_4 を合成した。 Li_4SiO_4 多孔体試料の特性と CO_2 捕集能を評価した。 CO_2 捕集過程の速度定数を求め、反応に対する多孔質構造の影響を調査した。

3.2 実験方法

3.2.1 原料粉末及び試薬

本研究で用いた試薬を Table 3.1 に示す。出発物質としては SiO_2 (SS-10, Tokuyama corp., Japan)、mullite (KM101, KCM corp., Japan)、 K_2CO_3 (Special grade, KISHIDA CHEMICAL co., Ltd., Japan)、そして Li_2CO_3 (Special grade, KISHIDA CHEMICAL co., Ltd., Japan) 粉末を用いた。粒子形態は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-6701F, JEOL Ltd., Japan) で観察した。Figure 3.1 はメノウ乳鉢で 30 min 間、粉碎した元の粉末の SEM イメージを示す。粒子の大きさは約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の SiO_2 、 $\sim 1.6\text{ }\mu\text{m}$ の mullite、 $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の K_2CO_3 、そして $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ の Li_2CO_3 であった。

セル密度が 30 ppi の立方型オープンセル PU スポンジ (MF-30, INOAC corp., Japan) をテンプレートとして用いた。分散剤としてはポリビニルアルコール (PVA, special grade, Wako Pure Chemical corp., Japan) 水溶液を用いた。

Table 3.1 Reagents used in the experiment.

Reagent name	Chemical formula	Purity	Manufacturer
Silica (SS-10)	SiO_2	99.95%	Tokuyama
Mullite (KM101)	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	99.95%	KCM
Potassium carbonate (Special grade)	K_2CO_3	99.50%	KISHIDA CHEMICAL
Lithium carbonate (Special grade)	Li_2CO_3	99.00%	KISHIDA CHEMICAL
Polyurethane sponge (MF-30)	$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{10}$	-	INOAC
Distilled water (Catalog No. 047-16783)	H_2O	-	Wako Pure Chemical
Polyvinyl alcohol (Special grade)	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$	99.50%	Wako Pure Chemical

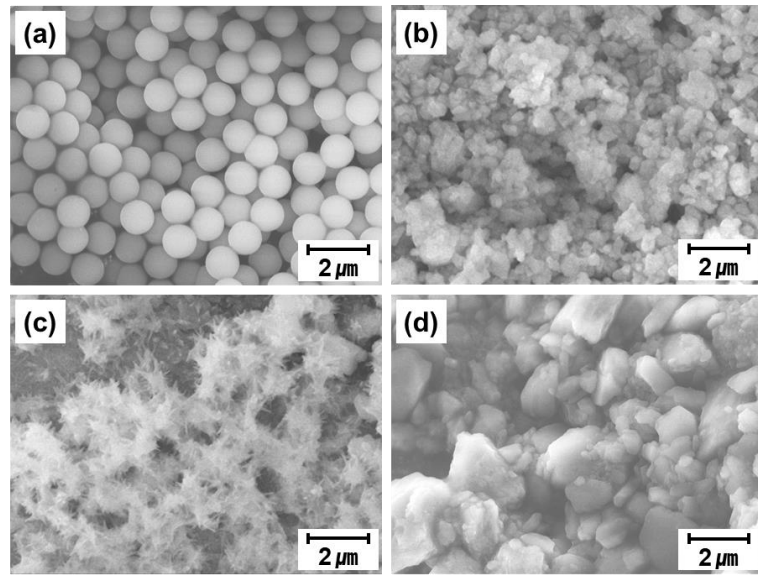


Fig. 3.1 SEM microstructures of the starting materials: (a) SiO₂, (b) mullite, (c) K₂CO₃, and (d) Li₂CO₃; as-treated powder after agate mortar mixing for 30 min.

3.2.2 SiO₂ 多孔体作製

試料作製に関する概略図は Fig. 3.2 に示す。89 wt% SiO₂、10 wt% mullite、そして 1 wt% K₂CO₃ 組成の SiO₂ セラミックが多孔質ガラス支持体作製のための出発材料として使用した。SiO₂、mullite、そして K₂CO₃ 粉末をメノウ乳鉢で 50 min 混合した。

円柱体の SiO₂ 多孔質ガラス支持体は、第 2 章の立方体の SiO₂ 多孔質ガラス支持体作製方法に従って作製された。3 g の 5 wt% PVA 水溶液と 3 g の SiO₂ 粉末を混練機 (AR-100, Thinky Corp., Japan) を用いて混合し、SiO₂ スラリーを製造した。直径と高さが 11.5 mm、10.0 mm の PU スポンジを SiO₂ スラリーに浸けた後、プラスチック板で挟んで圧力を加えて過剰スラリーを除去した。SiO₂ スラリーでコーティングされた PU スポンジを室温で 24 h 乾燥させた (Fig. 3.3 内の SiO₂ on PU)。乾燥した成形体を大気圧下で 10 °C/min、400 °C、6 h で煅焼し、その後 10 °C/min、1200 °C、1 h で焼成した (Fig. 3.3 内の SiO₂)。得られた SiO₂ 多孔質ガラスは焼結により直径約 9.5 mm、高さ約 8.0 mm に収縮した。Figure 3.3 に多孔体試料の外観イメージを示す。

3.2.3 Li₄SiO₄ を表面修飾した SiO₂ 多孔体作製

Li₄SiO₄/SiO₂ と命名された SiO₂ 多孔質ガラスの上に Li₄SiO₄ を作製するために Li₂CO₃ を Li 供給源として用いた。Li₂CO₃ スラリーは 5 wt% PVA 水溶液を用いて SiO₂ スラリーと同じ方法で製造した。混合組成は 6 g の 5 wt% PVA と 4 g の Li₂CO₃ 粉末に設定された。SiO₂ 多孔質ガラスを Li₂CO₃ スラリーに浸けた後、室温で 24 h 乾燥させた (Fig. 3.3 内の Li₂CO₃ on SiO₂)。乾燥した成形体を大気圧下で 10 °C/min、400 °C、1 h で煅焼し、その後 10 °C/min、800 °C、1 h で熱処理した (Fig. 3.3 内の Li₄SiO₄/SiO₂)。Figure 3.3 に多孔体試料の外観イメージを示す。

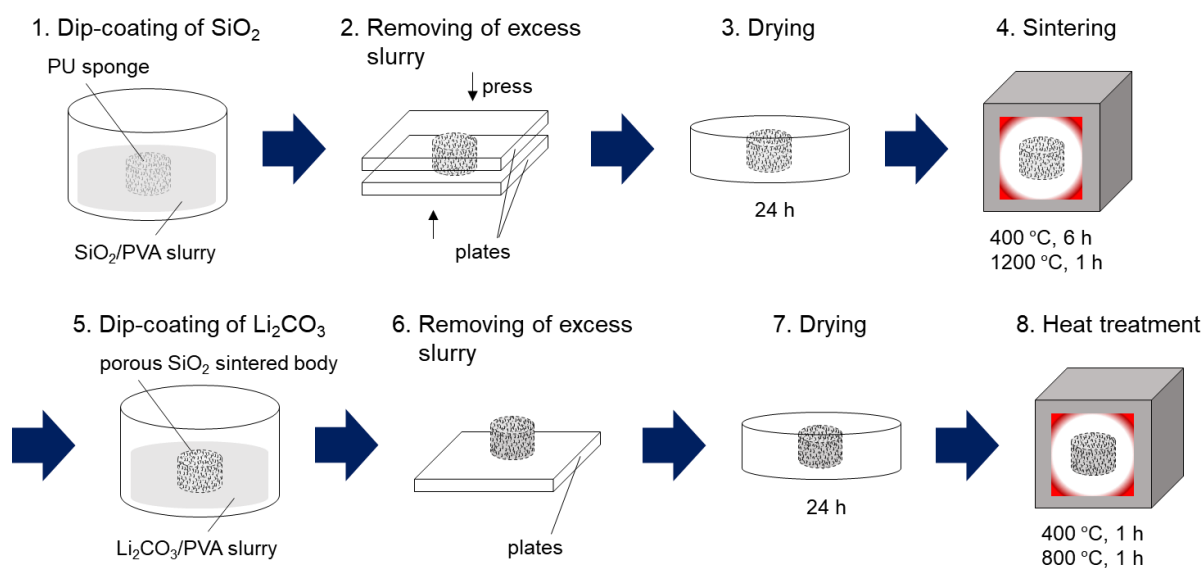


Fig. 3.2 Fabrication process of Li₄SiO₄ sponge-type (porous) sorbent having a hierarchical structure using PU sponge.

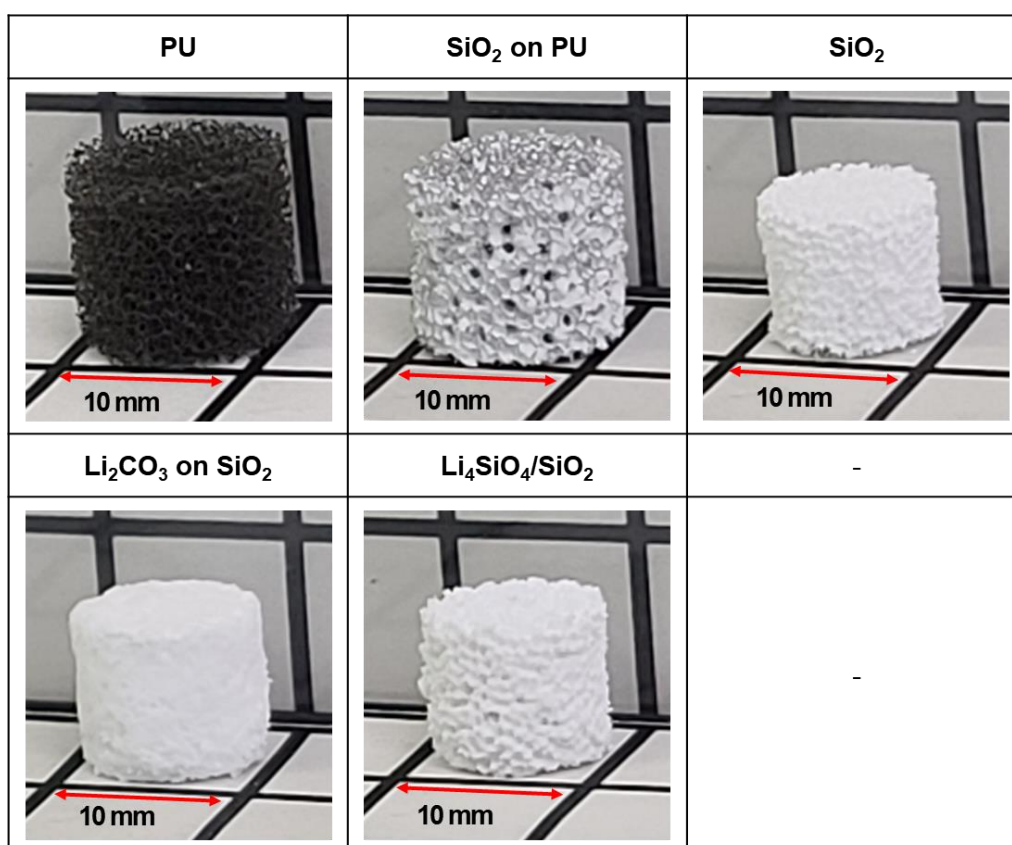


Fig. 3.3 Photographs of the cylindrical sponge-type (porous) specimen.

3.2.4 評価方法

(1) X線回折 (XRD)

X線回折は第2章と同様に行った。同定に使用した国際回折データセンター(ICDD) PDF カード番号を Table 3.2 にそれぞれ示す。

Table 3.2 PDF card number.

Name	PDF card number
Lithium silicate	25759
Lithium metasilicate	28192
Lithium carbonate	66941

(2) リートベルト (Rietveld)

結晶質量はリートベルト (Rietveld) 法で計算した。詳細は第2章に示した。

(3) 電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)

電界放射走査型電子顕微鏡 (JSM6701F: 日本電子株式会社製・九州大学中央分析センター筑紫地区所有) を用いて焼結体の微細構造の分析を行った。

(4) ガスクロマトグラフィー (GC)

高性能汎用ガスクロマトグラフ (GC-2014: 株式会社島津製) を用いて CO₂ 捕集能調査を行い、検量線法により定量した。CO₂ はメタナイザ (MTN-1: 株式会社島津製) によりメタン化を行い、メタンとして分析した。ガスクロマトグラフのパラメータ及び試験条件を Table 3.3 にそれぞれ示す。

Table 3.3 GC-2014 measurement conditions.

GC conditions	Measurement gas	CO ₂
	Carrier gas	N ₂
	Carrier gas flow rate	20.0 mL/min
	Injector temperature	100 °C
	Sunpak-A column temperature	75 °C
	FID detector temperature	150 °C
	MTN-1 methanizer temperature	450 °C

3.2.5 Li_4SiO_4 の CO_2 捕集及び再生試験

CO_2 捕集および再生試験は管状炉で加熱された固定層ステンレススチールパイプ反応器（内径:10mm）で行われた。装置構造の概要を Fig. 3.4 に示す。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ 試料をステンレススチールパイプ反応器に充填し、 CO_2 捕集及び再生試験中に $600\text{ }^\circ\text{C}$ 及び $700\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱した。流動ガス条件は、大気圧下で 100 または 200 mL/min の 0-15 vol% CO_2/N_2 balance に設定された。

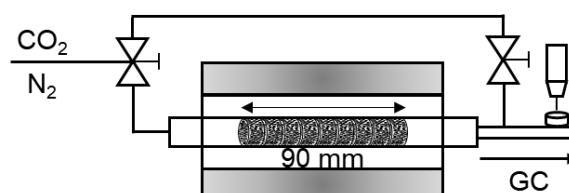


Fig. 3.4 Schematic diagram of the packed-bed system used for the CO_2 capture and regeneration experiments.

3.3 結果及び考察

3.3.1 SiO₂ 表面への Li₄SiO₄ 修飾条件

Li₄SiO₄ の焼結は、低い拡散係数と高温で熱分解するので非常に困難である。ほとんどのケースで空隙が形成され、密度が大きくなならない [3.59,3.60]。本研究では Li₄SiO₄ を SiO₂ 多孔質支持体として表面修飾することに焦点を合わせた。CO₂ 捕集材に適用するには、バルク特性に比べて表面積が大きく、高い反応性が必要である。SiO₂ 多孔質支持体の表面を Li₄SiO₄ に修飾するために 2 つの方法が試みられた。一つは SiO₂ 支持体に Li₄SiO₄ をコーティングする方法の Li₄SiO₄ on SiO₂ で、もう一つは Li₂CO₃ と SiO₂ を表面で反応させる方法の Li₄SiO₄/SiO₂ である (Fig. 3.5)。Li₄SiO₄ および Li₂CO₃ スラリーは、各粉末に PVA を混合して製造した。Li₄SiO₄ 粉末は Li₂CO₃ と SiO₂ の固相反応により作製した [3.61]。二つの試料のいずれにおいても 400 °C, 1 h 煅焼して PVA を除去した後、Li₄SiO₄/SiO₂ 試料に 800 °C, 1 h 熱処理した。

Li₄SiO₄ が SiO₂ 表面にコーティングされているかを確認するために、試料の断面を SEM イメージにより確認した。Figure 3.6 は、(a) Li₄SiO₄ on SiO₂ と (b) Li₄SiO₄/SiO₂ の断面図の SEM イメージを示す。Li₄SiO₄ on SiO₂ 試料では Li₄SiO₄ と SiO₂ の界面が明確に観察されたが、Li₄SiO₄/SiO₂ 試料の界面は曖昧であった。これは Li₂CO₃ と SiO₂ が非常によく反応して硬い結合がなされたことを示唆する。また、Li₄SiO₄ on SiO₂ 試料では Li₄SiO₄ と SiO₂ が簡単に分離された。Li₂CO₃ と SiO₂ の間の高い反応性は低温で焼結された SiO₂ ガラスの表面積が大きく、高い反応性のためであると考えられる。したがって、焼結で作製された非晶質相を持つシリカ多孔質材料は、表面修飾による環境触媒の製造に効果的である。

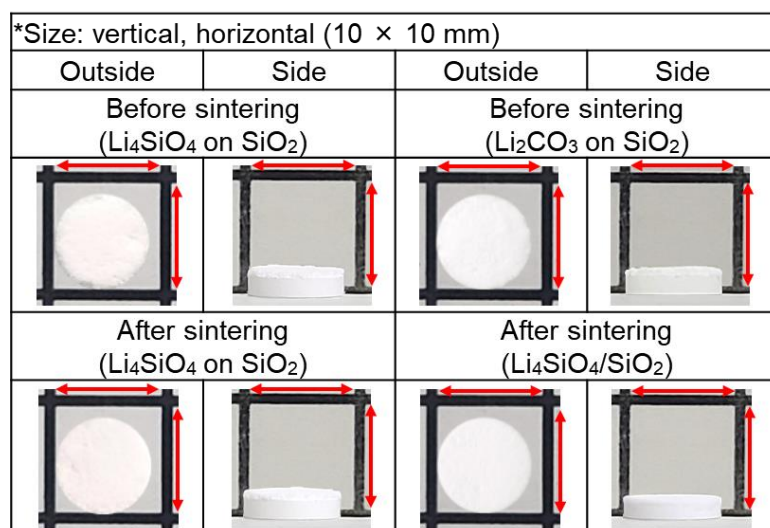


Fig. 3.5 Photographs of two methods for modifying the surfaces of SiO₂ with Li₄SiO₄.

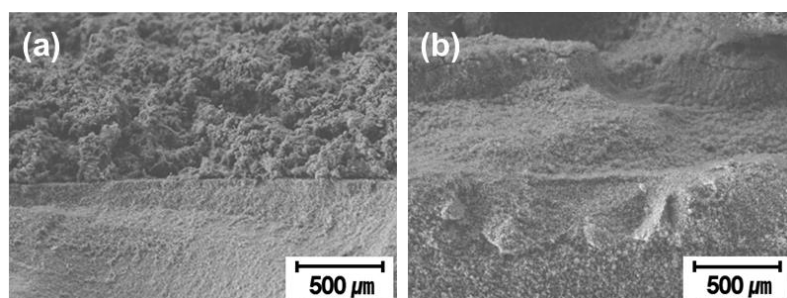


Fig. 3.6 SEM images of cross-section view of (a) Li_4SiO_4 on SiO_2 and (b) $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$.

Figure 3.7 はシリカ多孔質体の上に Li_2CO_3 を $800\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h 熱処理して製造した $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ の表面の XRD パターンと SEM イメージを示す。 Li_4SiO_4 は少量の Li_2SiO_3 の隣に主に形成された。Rietveld 方法を用いて計算した結晶質相の量は、 Li_4SiO_4 の場合 88 wt% (0.00063 mol)、 Li_2SiO_3 の場合 12 wt% (0.00011 mol)であった。約 500 nm の粒子が $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ 表面で観察され、これは Li_4SiO_4 が Li_2CO_3 と SiO_2 の固相反応により合成されたことを示す。

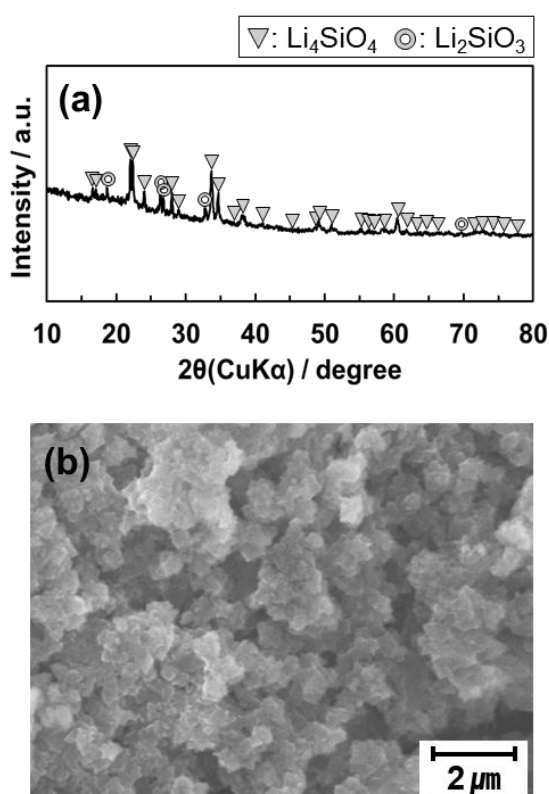


Fig. 3.7 (a) XRD pattern and (b) SEM image of $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ sponge-type (porous) surface.

3.3.2 SiO₂ 多孔体表面への Li₄SiO₄ 修飾した試料の CO₂ 捕集特性

Li₄SiO₄/SiO₂ 多孔質試料の CO₂ 捕集能は 600 °C で 200 mL/min の N₂ balance を持つ 0.2-10 vol% CO₂ ガスを使用して測定を行った。Fig. 3.8(a)は時間による反応器出口の CO₂ 濃度変化を示し、これは破過曲線を意味する。出口 CO₂ 濃度 C は初期濃度 C_0 で規格化された。Li₄SiO₄/SiO₂ 多孔質試料は、Li₄SiO₄ が Li₂CO₃ に完全に変わるまで CO₂ を捕集することができる。CO₂ 初期濃度が 5 vol%以上で高いと CO₂ が試験試料に直ちに浸透した。0.5 %以下では出口 CO₂ 濃度の増加が時間により漸進的から急激に、また漸進的に変わり S 字曲線を形成した。特に 0.2 %と 0.3 %では反応の初期 5-10 min で CO₂ が完全に捕集された。このような結果は、CO₂ と Li₄SiO₄ が反応初期段階で速く反応し、Li₄SiO₄ 表面に形成された Li₂CO₃ が CO₂ と Li₄SiO₄ の反応を中間から最終段階まで妨害することを示す。CO₂ は Li₂CO₃ 層を拡散させ、Li₄SiO₄ と反応して拡散速度制限状態になる。

CO₂ 捕集速度を計算するために自然対数スケールを用いた。Fig. 3.8(b)に示したように、初期段階と最終段階に二つの傾きがあり、二つの速度定数が存在することを示す。ln (C/C_0)-time 傾きで計算された速度定数値は、Table 3.4 に示す。初期速度定数 (k_1) は 0.2-0.5 vol% CO₂ の低い濃度から C/C_0 -time グラフで C/C_0 を 0-0.01 の範囲とし、ln (C/C_0)-time グラフで計算した。最終速度定数 (k_2) は 0.2-10 vol% CO₂ の濃度から ln (C/C_0)-time グラフの特定中間地点で類似の傾きを持つ濃度範囲とし計算した。 k_1 及び k_2 はそれぞれ 0.0075 s⁻¹ 及び 0.0058 s⁻¹ であり、初期 CO₂ 濃度に関係なく同じ値であった。初期段階で CO₂ は Li₄SiO₄ と直ちに反応する。したがって、 k_1 は CO₂ と Li₄SiO₄ の間の反応速度を意味する。反応時間が長いほど CO₂ が Li₂CO₃ 層に拡散するのが反応で支配的でだった。したがって、 k_2 は CO₂ の拡散速度を意味する。

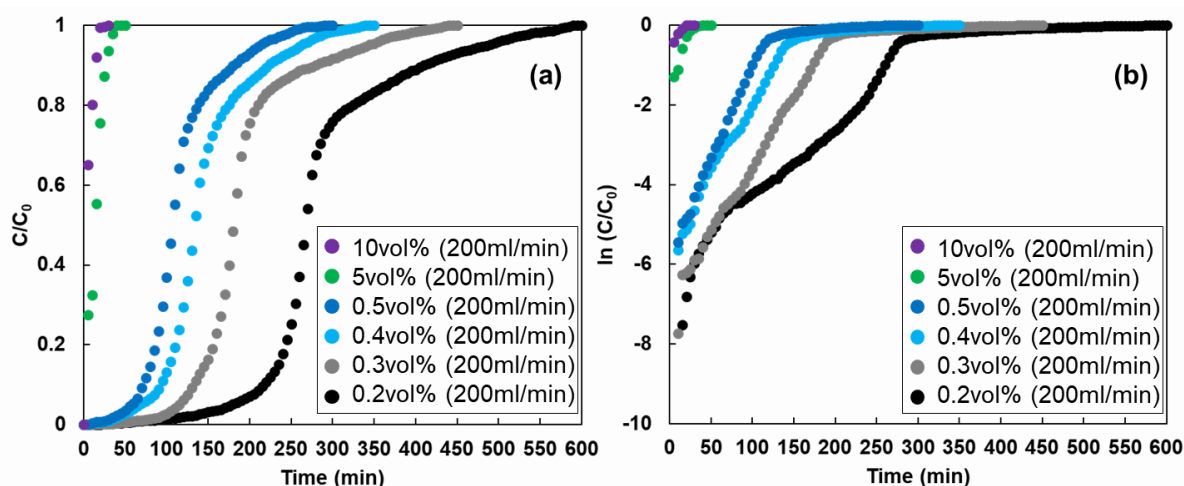
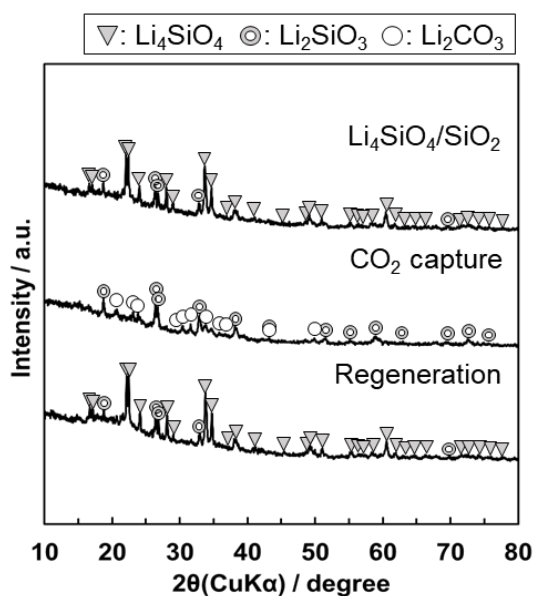


Fig. 3.8 CO₂ capture performance (C/C_0 -time (a) and $\ln(C/C_0)$ -time (b)) of the prepared Li₄SiO₄/SiO₂ sponge-type (porous) samples with different initial concentration of CO₂ at 200 mL/min at 600 °C.

Table 3.4 Rate constant value calculated from the $\ln (C/C_0)$ -time slope.

Flow rate (mL/min)	Concentration (vol%)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)
200	0.2	0.0075	0.0058
	0.3	0.0075	0.0057
	0.4	0.0075	0.0058
	0.5	0.0075	0.0058
	5	-	0.0058
	10	-	0.0058

CO₂ 捕集及び再生後、Li₄SiO₄/SiO₂ 試料の XRD パターンを Fig. 3.9 に示す。Li₄SiO₄/SiO₂ 試料から Li₄SiO₄ と Li₂SiO₃ が確認できた。Li₂SiO₃ は Li₂CO₃ と SiO₂ が反応するとき SiO₂ に比べて Li₂CO₃ の量が比較的少ないため、モル比によって生成されたと考えられる。CO₂ 捕集後、Li₂SiO₃ 及び Li₂CO₃ のピークのみを Li₄SiO₄/SiO₂ 捕集材で確認した。これは Li₄SiO₄ が CO₂ と反応して生成されるものと考えられる。Li₄SiO₄ が検出されなかったため、Li₄SiO₄ と CO₂ が完全に反応したのと考えられる。再生後、Li₄SiO₄/SiO₂ 捕集材は元の状態にほぼ完全に転換され、新しい結晶構造が形成されないことを確認した。

**Fig. 3.9** XRD patterns of Li₄SiO₄/SiO₂ sponge-type (porous) sample after CO₂ capture at 600 °C and regeneration at 700 °C.

CO₂ 捕集及び再生後の Li₄SiO₄/SiO₂ 試料の SEM イメージを Fig. 3.10 に示す。CO₂ 捕集後の反応生成物は Li₄SiO₄/SiO₂ 捕集材の表面に蓄積され、一部の多角形粒子を含む構造を示す。一方、CO₂ 再生以降は粒子が成長し変化することが観察された。これは再生過程で熱処理により粒子が成長したものと考えられる。

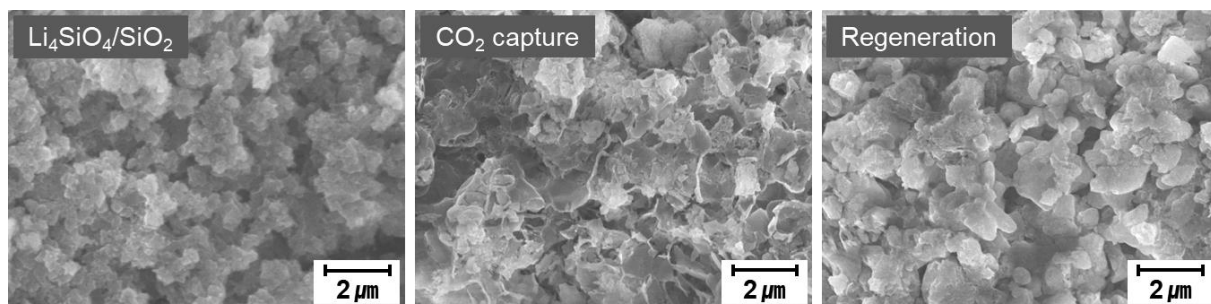


Fig. 3.10 SEM images of surface of Li₄SiO₄/SiO₂ sponge-type (porous) sample after CO₂ capture at 600 °C and regeneration at 700 °C.

Table 3.5 は本研究と様々な研究から得られた速度定数値を要約したものである [3.29-3.36]。他の研究と比較すると、本研究で k_1 が小さいのは、CO₂ と Li₄SiO₄ の間の反応速度が低かったことを意味する。これは本研究で流量が大きく、導入 CO₂ 濃度が低いことに起因すると考えられる。一方で、 k_2 はほかの研究と比較して大きい。これは CO₂ が Li₂SiO₃ と Li₂CO₃ の層に拡散が非常に加速化したことを示している。大きな k_2 値に対する理由は二つがある。一つは Li₄SiO₄ と CO₂ の反応速度が低いことであり、もう一つは多孔質構造体が CO₂ 拡散を加速化することである。このような結果によって内部まで全ての Li₄SiO₄ を CO₂ 捕集に利用できたと考えられる。

Table 3.5 Kinetic constants compared to literatures.

Sample feature	Temperature		Flow rate		Composition		k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	Ref.
	(°C)		(mL/min)		(vol%)				
	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂			
	sorption		desorption		Sorption		desorption		
Li ₂ SiO ₃ , Li ₃ NaSiO ₄ , powder	575	> 650	-	-	CO ₂ : 100	N ₂ : 100	0.0050	0.0002	[3.29]
Li ₂ SiO ₃ , Li ₄ SiO ₄ , powder	650	750	50	50	CO ₂ : 100	N ₂ : 100	0.0420	0.0010	[3.30]

Li ₄ SiO ₄ , powder	550	550	50	50	CO ₂ : 100 N ₂ : 100	0.0088	0.0002	[3.31]
Li ₄ SiO ₄ , powder	550	650	60	60	CO ₂ : 15 N ₂ : 85 N ₂ : 100	0.0650	0.0061	[3.32]
LiOH, Li ₂ SiO ₃ , Li ₄ SiO ₄ , powder	700	725	100	100	CO ₂ : 60 N ₂ : 40 N ₂ : 100	0.0220	0.0004	[3.33]
Li ₂ SiO ₃ , Li ₄ SiO ₄ , powder	610	700	50	50	CO ₂ : 30 Ar: 70 Ar: 100	0.0230	0.0011	[3.34]
Li ₂ SiO ₃ , Li ₄ SiO ₄ , powder	590	700	60	60	CO ₂ : 50 Ar: 50 N ₂ : 100	0.0140	0.0006	[3.35]
Li ₂ CO ₃ , Li ₂ SiO ₃ , Li ₄ SiO ₄ , powder	650	> 700	-	-	CO ₂ : 60 N ₂ : 40 N ₂ : 100	0.0654	0.0016	[3.36]
Li ₄ SiO ₄ / SiO ₂ , porous body	600	700	200	200	CO ₂ : 0.2-0.5 N ₂ : balance N ₂ : 100	0.0075	0.0058	This work

3.3.3 サイクル性能試験

製造された $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ 捕集材の CO_2 捕集試験をサイクル測定した。サイクル数と捕集能の関係を Fig. 3.11 に示す。大気圧下で流量は 100 mL/min、雰囲気は 15 vol% CO_2 に設定し、 CO_2 捕集試験は 600 °C で行った。再生試験は雰囲気を 100 vol% N_2 に設定した状態に 700 °C で行った。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ の 1 g 当たりの捕集能は 42.2 mg で、 CO_2 /g 試料に対する高い CO_2 捕集能と複数のサイクルにわたって安定した CO_2 捕集能を持ち、形態の変化なしに依然として硬さを維持した。しかし、 CO_2 捕集能はサイクルごとに若干減少し、20 回目のサイクルでは 40.9 mg に到達した。このような CO_2 捕集能の減少は、高温での複数のサイクル試験に対する熱処理によるものと考えられる。

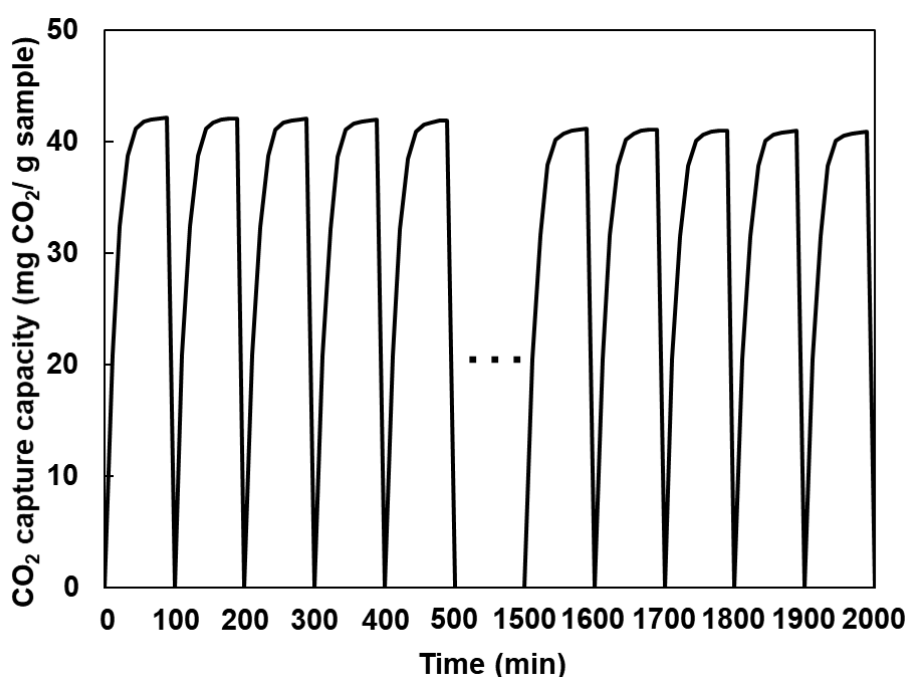


Fig. 3.11 CO_2 capture cycle performance of the $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ sponge-type (porous) sample at 100 mL/min of flow rate. The test conditions were set with 15 vol% CO_2 at 600 °C for CO_2 capture and with N_2 gas at 700 °C for regeneration.

$\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ 試料の 20 回目のサイクルの CO_2 捕集及び再生後の XRD パターンを Fig. 3.12 に示す。1 回目のサイクルのように複数のサイクル以降も類似していることを確認した。これにより、複数のサイクルの間、 CO_2 捕集能の減少原因は再生後の副生成物ではなく、多重テスト間の焼結によるものと考えられる。

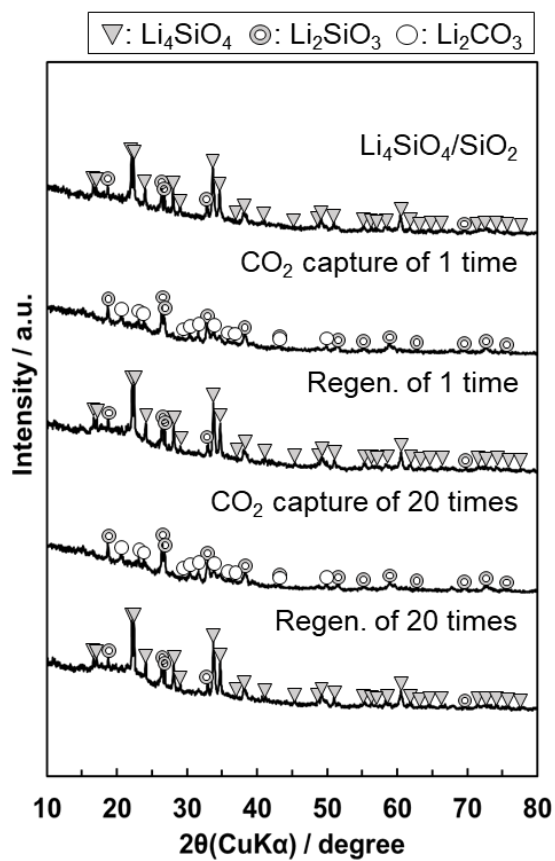


Fig. 3.12 XRD patterns of $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ sponge-type (porous) sample after CO_2 capture at 600°C and regeneration at 700°C .

$\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ 試料の 20 回目のサイクルの CO_2 捕集及び再生後の SEM イメージを Fig. 3.13 に示す。1 回目のサイクルのように複数のサイクル以降も類似していることを確認した。

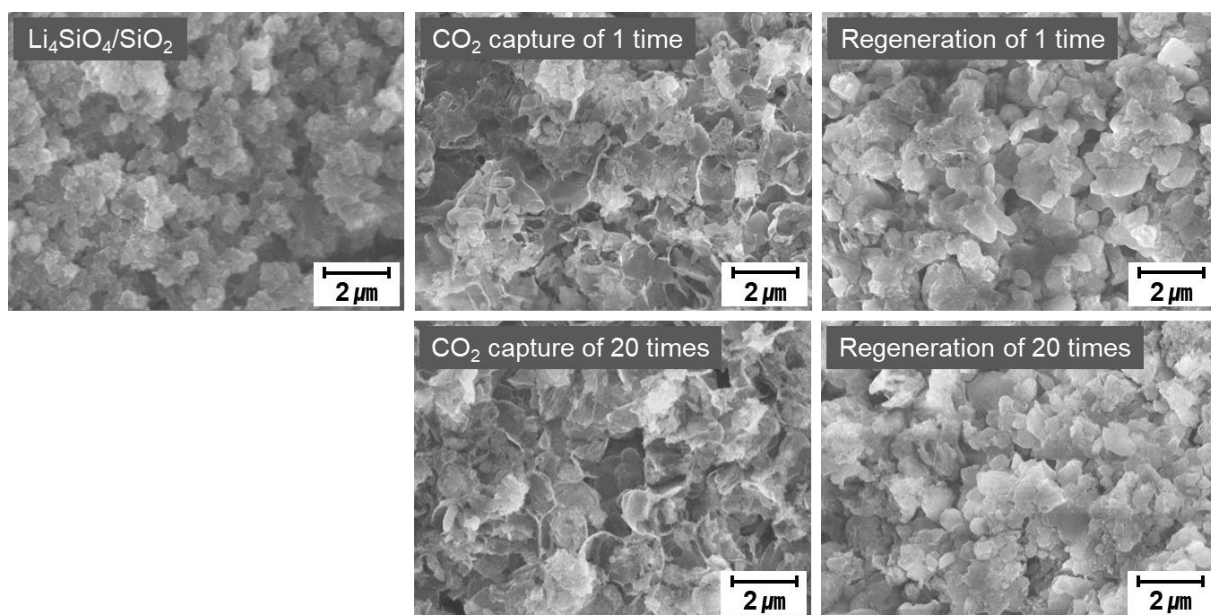


Fig. 3.13 SEM images of the microstructure of $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ sponge-type (porous) sample after CO_2 capture at $600\ ^\circ\text{C}$ and regeneration at $700\ ^\circ\text{C}$.

3.4 本章のまとめ

本章では、固相反応により SiO_2 ガラス焼結体の表面を Li_4SiO_4 に修飾し、高温で CO_2 捕集材として機能できる多孔体を作製した。作製した $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ 捕集材は 600°C で 20 サイクルの間、1 g 当たり 42.2-40.9 mg の捕集能で、複数のサイクルにわたって安定した CO_2 捕集能を持ち、形態の変化なしに依然として硬さを維持した。 Li_4SiO_4 は CO_2 と反応し、複数のサイクル試験の間、副産物の形成なしに 700°C から元の Li_4SiO_4 相にほぼ完全に再生された。このような結果によって開発された多孔質 $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ 捕集材は高温 CO_2 捕集応用分野で高い潜在力を持っている。このような結果に基づいて、第 4 章で固相反応により PKSA 多孔質ガラス支持体の表面を Li_4SiO_4 に修飾への応用を行う。

第 4 章

パームヤシ殻灰（PKSA）を原料とした多孔体への Li_4SiO_4 修飾と CO_2 捕集特性

第 4 章 パームヤシ殻灰 (PKSA) を原料とした多孔体への Li_4SiO_4 修飾と CO_2 捕集特性

4.1 緒言

化石燃料の使用増加により大気中に排出される二酸化炭素 (CO_2) の量は増え続けている [4.1-4.3]。このように大気中に溜まった CO_2 は主要温室効果ガスとして地球温暖化及びその他の危険の増加を誘発させる要因であるため、これを解決するために多くの研究が進められている [4.4-4.7]。最も実用化されている CO_2 捕集技術は、モノエタノールアミン (MEA) のようなアミンを捕集材として用いる。しかし、一般的に用いられるアミン系捕集材は、ほとんどが液体形態に分解及び酸化されやすく、腐食により危険物質となり、環境汚染の原因となる [4.8]。それに対し、固体捕集材の使用は、高い CO_2 捕集容量が達成される場合、液体捕集材に比べて必要なエネルギーを 30 % 以上減らすことができる [4.9]。代表的な高温用固体捕集材として、酸化カルシウム (CaO) とリチウムシリケート (Li_4SiO_4) がある。 CaO は豊富で安価なカルシウムの供給源、速い捕集動力学、そして高い捕集容量により、現実的な応用に大きな期待を示した。しかし、サイクル数の増加に伴い、捕集容量が急激に減少する容量損失に問題がある [4.10]。 Li_4SiO_4 は、高い CO_2 捕集能、低い再生温度、そして優れた熱および循環安定性により、最も期待の高い捕集材である [4.11]。 Li_4SiO_4 は表面積が低く凝集しやすいため、若干の制限事項はあるが、 CaO に比べて優れた安定性および低い再生温度を持つ長所がある [4.12,4.13]。

農業廃棄物の量は毎年増加しており、ほとんどの農業廃棄物は埋め立ておよび燃焼処理されており、様々な環境問題を引き起こしている [4.14-4.18]。このような問題を軽減するため、化石燃料の代わりに農業廃棄物をバイオマス燃料として用いている [4.19-4.22]。しかし、燃料として用いられた廃棄物は燃焼後の副産物として農業廃棄物の灰が生成される [4.23-4.25]。シリカ (SiO_2) と CaO が豊富なパームカーネルシェラッシュ (PKSA) は、溶鉱炉やボイラーのエネルギー源として用いるために油ヤシの種の硬い外皮であるパームカーネルシェル (PKS) を燃やすときに発生する副産物である [4.26,4.27]。

様々な文献では、農業廃棄物の灰が相当量の非晶質 SiO_2 を含んでいることが示唆されている。これについて多くの文献は、様々な農業廃棄物の灰から非晶質 SiO_2 を抽出するための研究を進めている [4.28-4.32]。例えば、米ぬかの灰とわらの灰、トウモロコシの皮の灰、そして PKS の灰を用いてそれぞれ 99.37 % 及び 90.8 %、60.2 %、そして 56.7 % の非晶質 SiO_2 を抽出した [4.33-4.36]。その中で私たちは PKS の灰である PKSA を利用して PKSA が当初含有している非晶質 SiO_2 と炭酸リチウム (Li_2CO_3) の合成によって Li_4SiO_4 生成を期待した。

緻密な PKSA を得るためには高温焼成が必要であるが、 SiO_2 と CaO は高温で急速に結晶化し、簡単に Wollastonite (CaSiO_3) と pseudowollastonite ($\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$) に結晶化される [4.37]。特に、 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ は壊れやすく、機械的強度が低く、機械的特性が減少する

ため、荷重伝達応用分野に適していない [4.38]。補強材の一つである mullite は多様な高温応用分野で重要な素材であり、独特な特性によりセラミック材料の強化および強化に寄与する [4.39]。放電プラズマ焼結 (SPS) は焼結技術の一つで加熱速度が速く、セラミックの低温緻密化に適しているが、コストがたくさんかかる [4.40,4.41]。したがって焼結温度を下げるために低融点添加剤を用いる液状焼結は高い機械的強度を持つセラミックを得る最も効果的で安価な方法の一つである [4.42,4.43]。 Li_2CO_3 は焼結温度を下げ、固溶体を形成したり、母材と反応してセラミックの緻密化を制御する低融点焼結添加剤としてよく知られている [4.44,4.45]。

多孔質セラミックは主に複製方法、犠牲テンプレート方法、直接発泡方法、そして押出成形方法などにより作製される (詳細は第 2 章の緒言参照) [46-49]。これまでテンプレート方法を用いた緻密化された PKSA 多孔質セラミックを作製した研究はほとんど報告されていない。

本研究では農業廃棄物灰の再処理問題に対する解決策およびこれを活用した PKSA 多孔質ガラス物質の表面処理による CO_2 捕集材を作製しようと試みた。第 2 章で紹介した SiO_2 多孔質ガラス支持体に代わって、より安価な素材として活用するために PKSA 多孔質ガラス支持体を作製した。第 3 章で紹介した多孔質支持体の表面を固相反応により Li_4SiO_4 に修飾する方法を適用して高温で CO_2 捕集可能な捕集材を開発した。試料の特性と CO_2 捕集能を評価し、 CO_2 捕集の特性を調査した。

4.2 実験方法

4.2.1 原料粉末及び試薬

本研究で用いた試薬を Table 4.1 に示す。農業廃棄物である PKS は燃料として使用するため、750 °C, 3 h、そして 950 °C, 2 h の条件で焼成された。PKS は燃料として用いられた後、農業廃棄物の灰である PKSA として残ることになる。出発物質としては PKSA、SiO₂ (SS-10, Tokuyama corp., Japan)、mullite (KM101, KCM corp., Japan)、そして Li₂CO₃ (Special grade, KISHIDA CHEMICAL co., Ltd., Japan) 粉末を用いた。粒子形態は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-6701F, JEOL Ltd., Japan) で観察した。Figure 4.1 は、メノウ乳鉢で 30 min 混合したそれぞれの粉末の SEM イメージを示す。粒子の大きさは約~2 μm の PKSA、1 μm の SiO₂、~1.6 μm の mullite、そして~2 μm の Li₂CO₃ であった。

セル密度が 30 ppi の立方型オープンセル PU スポンジ (MF-30, INOAC corp., Japan) をテンプレートとして用いた。分散剤として、ポリビニルアルコール (PVA, special grade, Wako Pure Chemical corp., Japan) 水溶液を用いた。

Table 4.1 Reagents used in the experiment.

Reagent name	Chemical formula	Purity	Manufacturer
Palm kernel shell ash (Ashes of agricultural waste)	Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · etc.	-	-
Silica (SS-10)	SiO ₂	99.95%	Tokuyama
Mullite (KM101)	3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	99.95%	KCM
Lithium carbonate (Special grade)	Li ₂ CO ₃	99.00%	KISHIDA CHEMICAL
Polyurethane sponge (MF-30)	C ₂₇ H ₃₆ N ₂ O ₁₀	-	INOAC
Distilled water (Catalog No. 047-16783)	H ₂ O	-	Wako Pure Chemical
Polyvinyl alcohol (Special grade)	[CH ₂ CH(OH)] _n	99.50%	Wako Pure Chemical

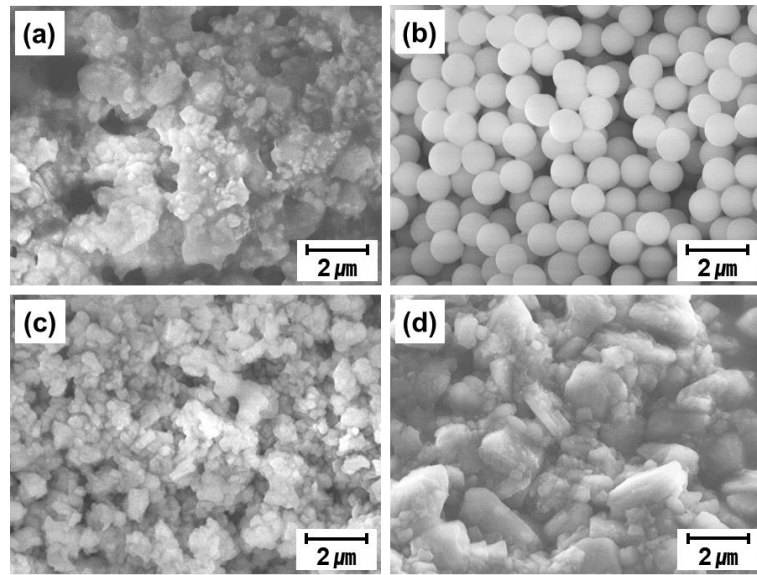


Fig. 4.1 SEM microstructures of the starting materials: (a) PKSA, (b) SiO₂, (c) mullite, and (d) Li₂CO₃; as-treated powder after agate mortar mixing for 30 min.

4.2.2 PKSA ペレット及び多孔体作製

PKSA セラミックは 10 wt% の mullite と 1-15 wt% (c とする) の Li_2CO_3 を用いて作製した。試料名は PKSA の試料組成を A、mullite の試料組成を M、 Li_2CO_3 の試料組成を L として aA10McL と名付ける。使用された試料の組成比を Table 4.2 に示す。

概略図は Fig. 4.2 に示す。PKSA、mullite、そして Li_2CO_3 粉末をメノウ乳鉢で 50 min 混合した。混合粉末を 100 MPa で 5 min 一軸加圧し、200 MPa で 5 min 冷間静水加圧 (CIP) を行って、約 2 mm 厚の 10 mmφ 圧粉体を作製した。成形体は大気圧下で 10 °C/min、900-1150 °C, 1h 焼成した。多孔質ガラスの作製のために、3 g の 5 wt% PVA 水溶液と 2 g の PKSA 粉末を混練機 (AR-100, Thinky Corp., Japan) を用いて混合し、PKSA スラリーを製造した。混合過程では、混練 (公転: 400-2000 rpm、自転: 160-800 rpm) と脱泡 (公転: 2200 rpm) はそれぞれ 60 sec, 10 sec に設定した。10.0 mm × 11.5 mmφ の PU スポンジを PKSA スラリーに浸けた後、プラスチック板で挟んで圧力を加えて過剰スラリーを除去した。PKSA スラリーでコーティングされた PU スポンジを室温で 24 h 乾燥させた (Fig. 4.3 内の PKSA on PU)。乾燥した成形体が大気圧下で 10 °C/min、400 °C, 6 h で煅焼し、その後 10 °C/min、900 °C, 1 h で焼成した (Fig. 4.3 内の PKSA)。得られた PKSA 多孔質ガラスは焼結により 8.0 mm × 9.5 mmφ に収縮した。Figure 4.3 に多孔体試料の外観イメージを示す。

Table 4.2 Experimental composition.

No.	Samples	Compositions		
		PKSA (wt%)	Mullite (wt%)	Li_2CO_3 (wt%)
(1)	100A0M0L	100	0	0
(2)	90A10M0L	90	10	0
(3)	89A10M1L	89	10	1
(4)	87A10M3L	87	10	3
(5)	85A10M5L	85	10	5
(6)	80A10M10L	80	10	10
(7)	75A10M15L	75	10	15

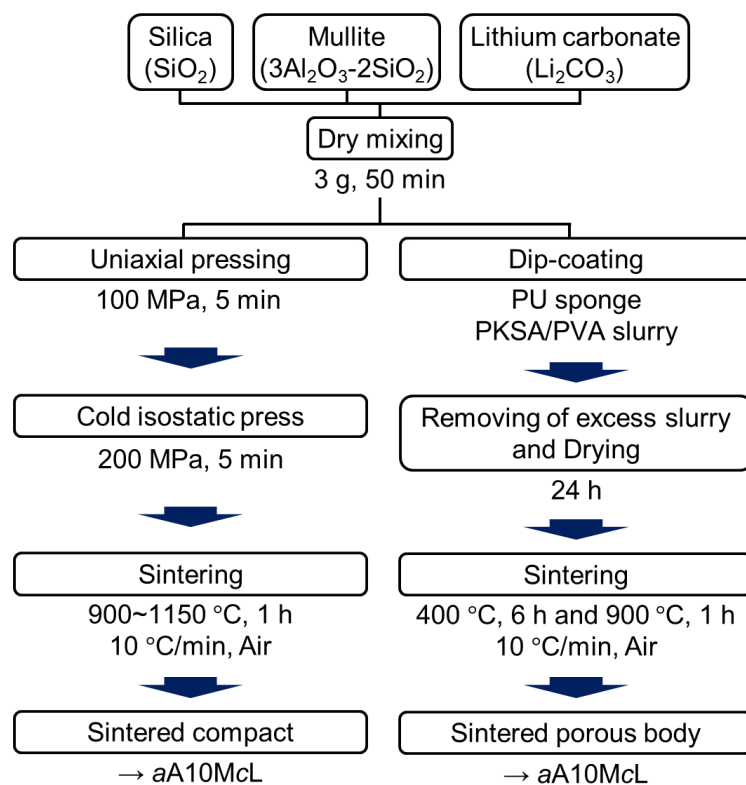


Fig. 4.2 Experimental setup for SiO₂ having a disk-type (pellet), a sponge-type (porous) structure to sample fabrication.

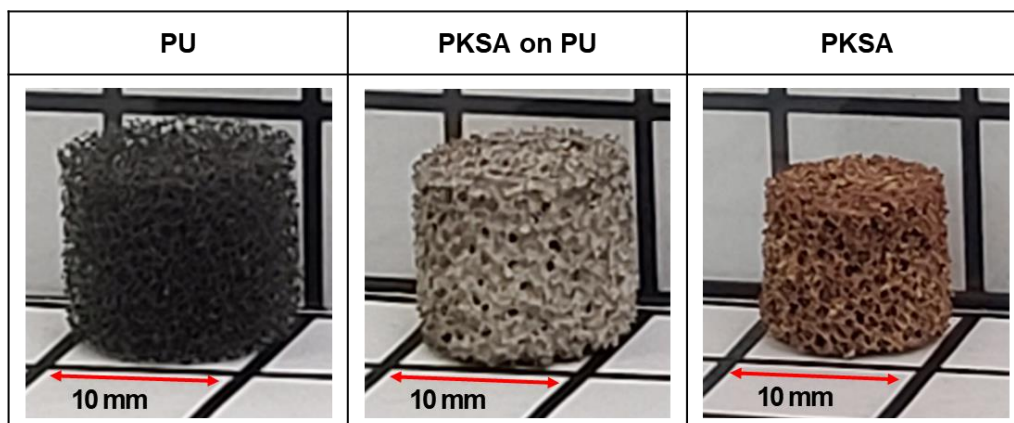


Fig. 4.3 Photographs of the sponge-type (porous) samples.

4.2.3 Li_4SiO_4 を表面修飾した PKSA 多孔体作製

Li_4SiO_4 表面修飾用の PKSA 支持体の組成を、75 wt% PKSA、10 wt% mullite、そして 15 wt% Li_2CO_3 とした。メノウ乳鉢を用いて、PKSA、mullite、そして Li_2CO_3 粉末を 50 min 混合した。多孔質ガラスの作製のために、3 g の 5 wt% PVA 水溶液と 2 g の PKSA 粉末を混練機で混合し、PKSA スラリーを製造した。

PU スポンジを用いて PKSA 多孔質ガラスを作製し、作製された多孔質ガラスに Li_2CO_3 ディープコーティングを行って Li_4SiO_4 で表面修飾した多孔質捕集材を作製した。これに関する模式図は Fig. 4.4 に示す。 Li_4SiO_4 /PKSA と命名された PKSA 多孔質ガラスの上に Li_4SiO_4 を作製するために Li_2CO_3 を Li 供給源として用いた。2 mol Li_2CO_3 : 1 mol SiO_2 スラリーは 5 wt% PVA 水溶液を用いて PKSA スラリーと同じ方法で製造した。混合組成は 6 g の 5 wt% PVA と 4 g の 2 mol Li_2CO_3 : 1 mol SiO_2 粉末に設定された。PKSA 多孔質ガラスを Li_2CO_3 スラリーに浸けた後、室温で 24 h 乾燥させた (Fig. 4.5 内の $(\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2)$ on PKSA)。乾燥した成形体を大気圧下で 10 °C/min、400 °C、1 h で煅焼し、その後 10 °C/min、800 °C、1 h で熱処理した (Fig. 4.5 内の Li_4SiO_4 /PKSA)。Figure 4.5 に多孔体試料の外観イメージを示す。

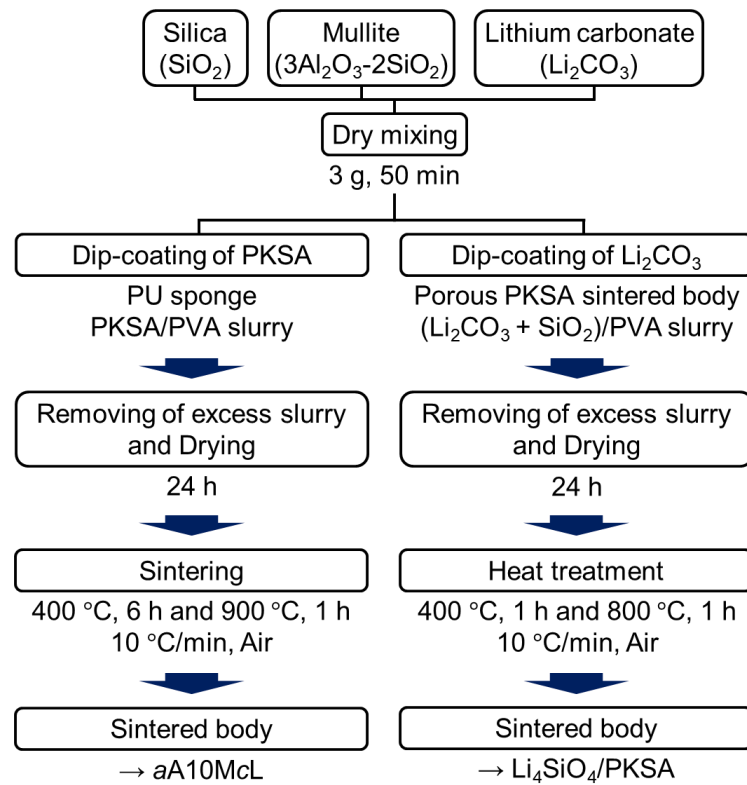


Fig. 4.4 Experimental setup for Li_4SiO_4 sponge-type (porous) sorbent having a hierarchical structure using PU sponge.

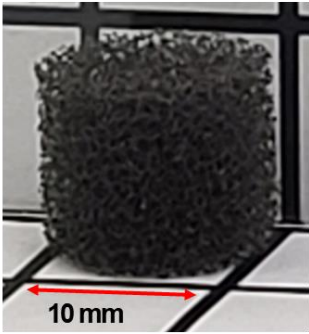
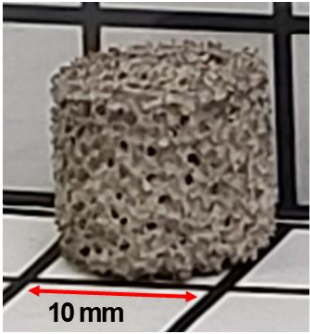
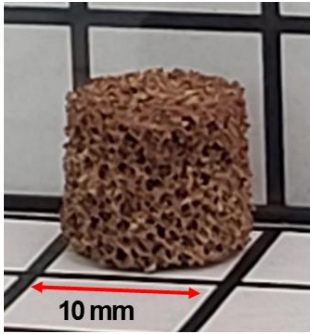
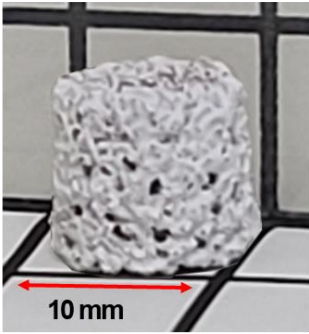
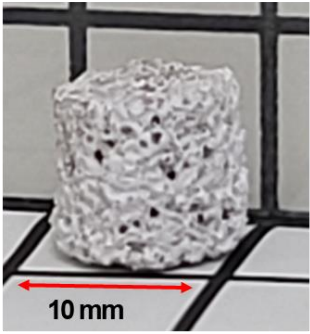
PU	PKSA on PU	PKSA
		
(Li ₂ CO ₃ + SiO ₂) on PKSA	Li ₄ SiO ₄ /PKSA	-
		-

Fig. 4.5 Photographs of the cylindrical sponge-type (porous) specimen.

4.2.4 評価方法

(1) 波長分散型蛍光 X 線分析 (WDX)

波長分散型蛍光 X 線分析 (WDX, ZSX Primus: 株式会社リガク製・九州大学中央分析センター筑紫地区所有) を用いて PKSA 原料を構成している組成は定量分析された。測定条件は Table 4.3 に示す。

Table 4.3 WDX measurement conditions.

Target	Rh
Tube voltage	50 kV
Tube current	50 mA
Detector	SC, PC
Measurement range	5-148°
Film	Prolene

(2) X 線回折 (XRD)

X 線回折は第 2 章と同様に行った。同定に使用した国際回折データセンター (ICDD) PDF カード番号を Table 4.4 にそれぞれ示す。

Table 4.4 PDF card number.

Name	PDF card number
Wollastonite	23567
Pseudowollastonite	87694
Mullite	66450
Lithium silicate	25759
Lithium metasilicate	28192
Lithium carbonate	66941

(3) アルキメデス

アルキメデスは第 2 章と同様に行った。

(4) 電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)

電界放出型走査型電子顕微鏡観察は第 3 章と同様に行った。

(5) ガスクロマトグラフィー (GC)

ガスクロマトグラフィーは第 3 章と同様に行った。

4.2.5 Li_4SiO_4 の CO_2 捕集及び再生試験

Li_4SiO_4 の CO_2 捕集及び再生試験は第 3 章と同様に行った。

4.3 結果及び考察

4.3.1 PKSA ペレット

PKSA 原料を構成している組成及び 100A0M0L をそれぞれ 900-1150 °C, 1 h 焼成したペレットの XRD パターンは Fig. 4.6 に示す。PKSA は SiO₂ と CaO が多く含有されていることを確認することができた。特に SiO₂ が多いため、本研究に応用できると考えられた。100A0M0L は 900 °C で結晶化せず、PKSA 原料の XRD ピークと同じパターンが検出された。1000 °C で wollastonite が検出され、1100 °C で結晶化が促進され、1150 °C では wollastonite と pseudowollastonite が検出された。これにより、PKSA は 1000 °C 以上の温度で PKSA 原料の構成成分の中で最も多く占めている SiO₂ と CaO の反応により、wollastonite が生成されたと考えられる。また、より高温では pseudowollastonite が生成されることが分かった。Wollastonite の生成により SiO₂ が消費されるため、結晶化しない 900 °C, 1 h の焼成条件を決定した。

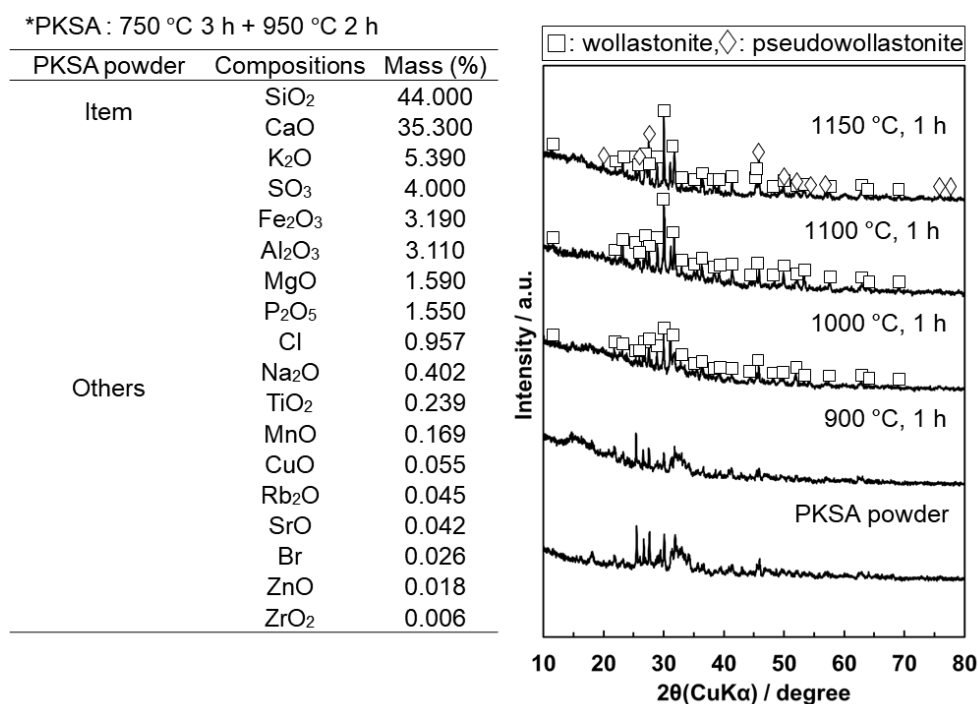


Fig. 4.6 PKSA powder compositions and XRD patterns of the PKSA powder and disk-type (pellet) samples sintered at 900-1150 °C for 1 h.

PKSA ペレット aAbMcL の Li₂CO₃ 添加効果を 900 °C と 1000 °C で調査を行った。ペレットの XRD パターンを Fig. 4.7 に示す。900 °C においては、100A0M0L 試料で PKSA 原料の XRD ピークと同じパターンが観察された。Mullite 添加は、PKSA (90A10M0L) の結晶化に影響を及ぼさなかった。測定された残りのすべての組成の試料では、100A0M0L 試料のように PKSA 原料の XRD ピークと同じパターンが観察された。一方、1000 °C では 100A0M0L 試料で wollastonite のピークが検出された。

測定された残りのすべての組成の試料では、100A0M0L 試料のように wollastonite のピークが検出された。これらの結果から温度に関係なく 900 °C、1000 °C いずれにも Li_2CO_3 添加量が増加するほど XRD パターンの変化は小さくなく、結晶化が促進されないことが分かった。これは焼結助剤である Li_2CO_3 の添加量に依存しないためであると考えられる。第 2 章では SiO_2 低温焼結のための焼結助剤として K_2CO_3 を用いたのに対し、本章では PKSA 低温焼結のための焼結助剤として Li_2CO_3 を用いた。これは K_2CO_3 に比べて Li_2CO_3 をより低温での焼結助剤効果として期待したためである。

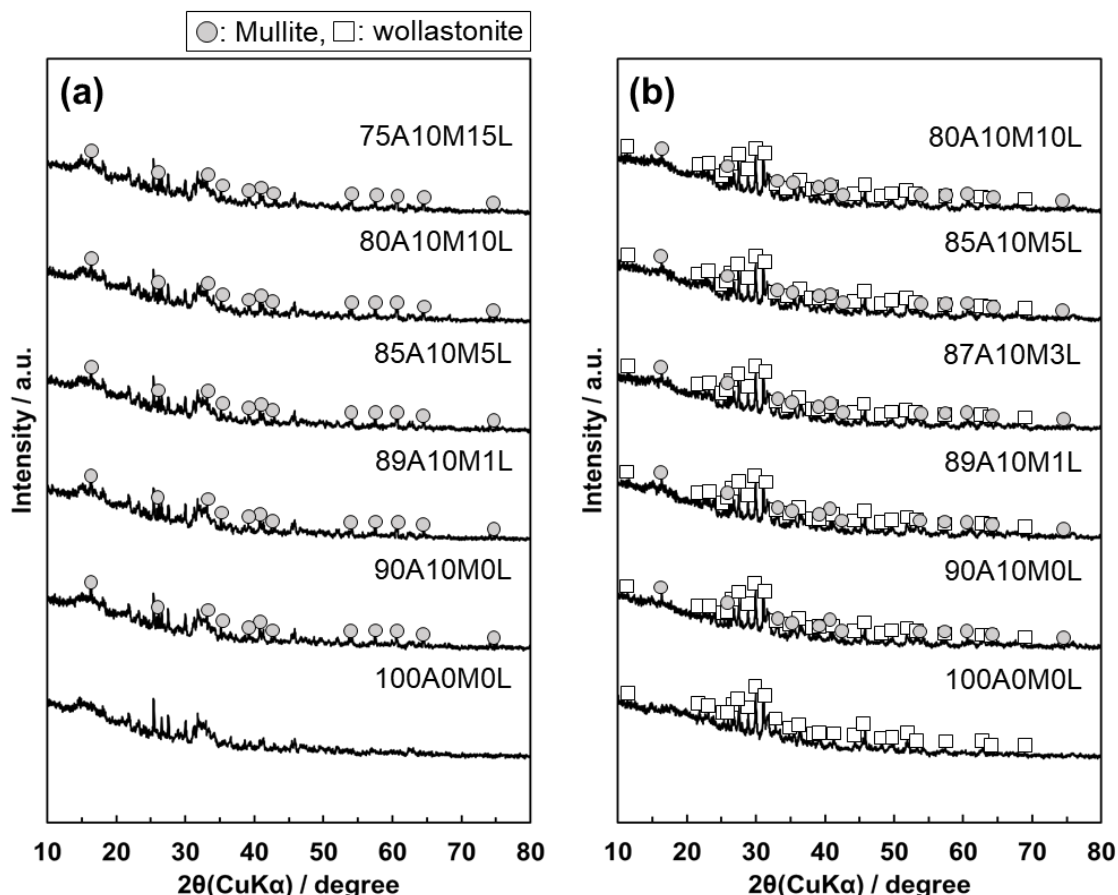


Fig. 4.7 XRD patterns of the disk-type (pellet) samples sintered at (a) 900 °C for 1 h, (b) 1000 °C for 1 h.

密度はアルキメデス法を用いて測定した (Table 4.5)。100A0M0L は 900-1150 °C, 1 h 焼成した時に温度が高くなるほど密度が増加した。1200 °C, 1 h 焼成した時に試料が溶けたが、これにより PKSA は 1200 °C 以上の温度で溶解することが分かった。また、密度は Li_2CO_3 の量が増えるほど増加し、900 °C, 1 h および 1000 °C, 1 h でそれぞれ 74A10M16L と 79A10M11L は溶けた。最も高い密度を持つ試料は 900 °C, 1 h で 75A10M15L であった。この結果から Li_2CO_3 の添加は焼結体の緻密化に効果的に作用しており、添加量が増えるほど密度が増加し一定以上になると試料が溶けるものと考えられる。

Table 4.5 Density of the sintered disk-type (pellet) samples by Archimedes' method.

No.	Samples	Compositions			Temperature (°C)	Density (g/cm ³)
		PKSA (wt%)	Mullite (wt%)	Li ₂ CO ₃ (wt%)		
(1)	100A0M0L	100	0	0	900	1.54
(2)	100A0M0L	100	0	0	1000	1.67
(3)	100A0M0L	100	0	0	1100	1.76
(4)	100A0M0L	100	0	0	1150	1.94
(5)	90A10M0L	90	10	0	900	1.58
(6)	89A10M1L	89	10	1	900	1.72
(7)	85A10M5L	85	10	5	900	1.86
(8)	80A10M10L	80	10	10	900	2.03
(9)	75A10M15L	75	10	15	900	2.73
(10)	90A10M0L	90	10	0	1000	1.71
(11)	89A10M1L	89	10	1	1000	1.83
(12)	87A10M3L	87	10	3	1000	1.96
(13)	85A10M5L	85	10	5	1000	2.18
(14)	80A10M10L	80	10	10	1000	2.83

Figure 4.8 と 4.9 は試料の破断面を示す。100A0M0L は 900-1150 °C において、焼成温度が高くなるほど PKSA 粒子が成長したことを確認した。900 °C においては、100A0M0L は PKSA 原料の粒子がそのまま観察され、空隙が多く存在した。90A10M0L は PKSA 原料の粒子の間から mullite 粒子を確認するのが難しかった。89A10M1L は全体的に粒子が成長し、より大きな粒子が確認され、85A10M5L は PKSA 粒子が互いに結合している。Li₂CO₃ を 10 wt%以上添加すると PKSA 粒子が互いに結合して焼結した。1000 °C においては、100A0M0L と 90A10M0L は全体的に粒子が成長していることが確認され、89A10M1L、87A10M3L、85A10M5L は PKSA 粒子が互いに結合している。Li₂CO₃ を 10 wt%添加すると PKSA 粒子が互いに結合して焼結した。1000 °C で 900 °C より少ない量の Li₂CO₃ 添加量で、速い粒子の成長、結合及び消滅を確認することができた。

Li₂O 添加は液状形成によって低温で SiO₂ の結晶化を促進し、緻密化を向上する [4.50]。本研究では、Li₂CO₃ の融点が Li₂O より高いが、Li₂CO₃ は Li₂O と同様に作用する。

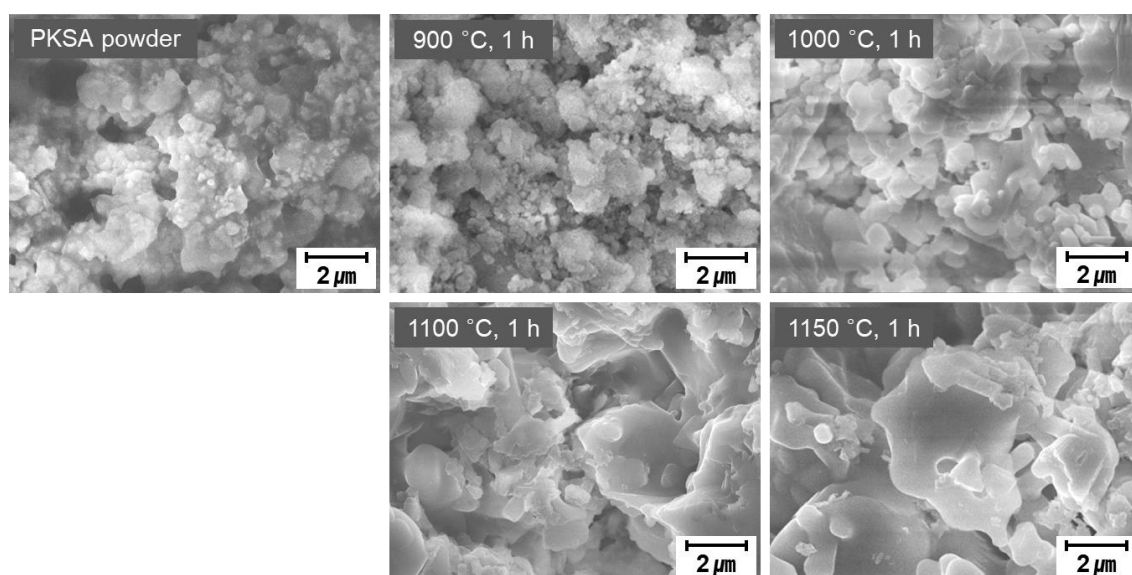
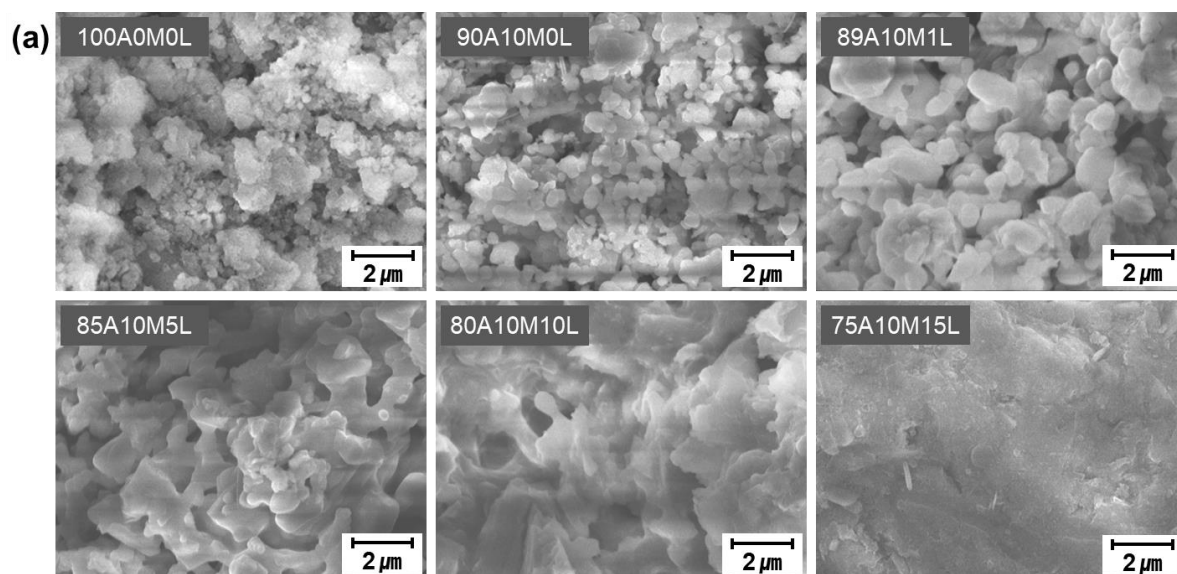


Fig. 4.8 SEM images of the microstructure of fracture surfaces of the disk-type (pellet) samples sintered at 900-1150 °C for 1 h.



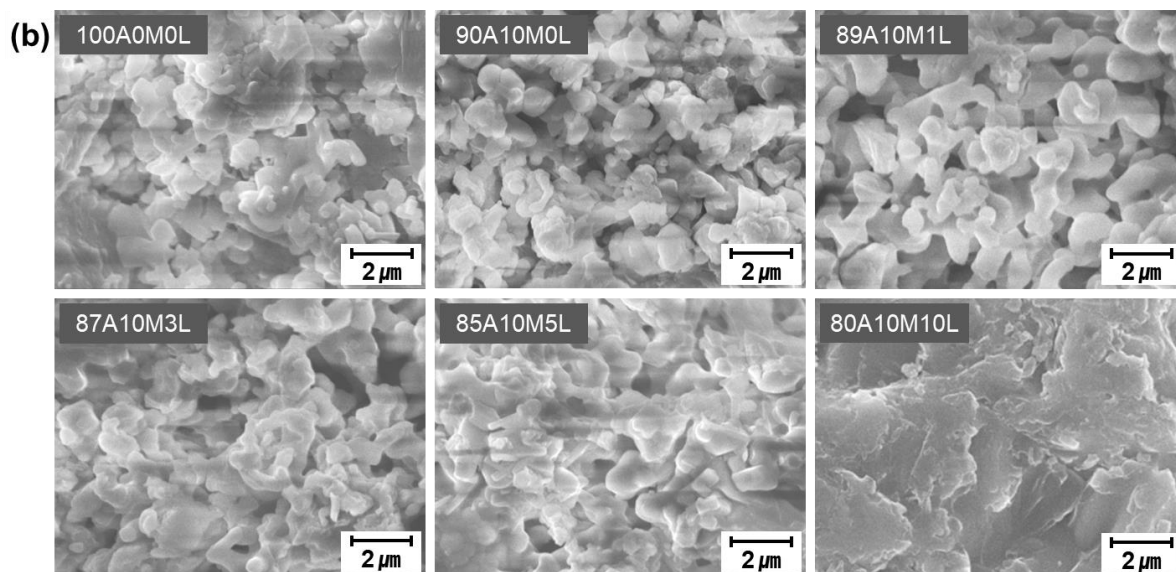


Fig. 4.9 SEM images of the microstructure of fracture surfaces of the disk-type (pellet) samples sintered at (a) 900 °C for 1 h, (b) 1000 °C for 1 h.

4.3.2 PKSA 多孔体

Figures 4.10 は 900 °C, 1 h 焼成した多孔質試料の XRD パターンを示す。Li₂CO₃ 添加に寄らず、mullite 添加試料から mullite のピークが検出された。多孔質試料で 100A0M0L は PKSA 原料の XRD ピークと同じパターンが観察され、90A10M0L は PKSA 原料の XRD ピークと同じパターンと共に mullite が観察された。測定された残りのすべての組成の試料では、PKSA 原料の XRD ピークと同じパターンが依然として観察された。このような結果はペレット試料と類似している (Fig. 4.7)。

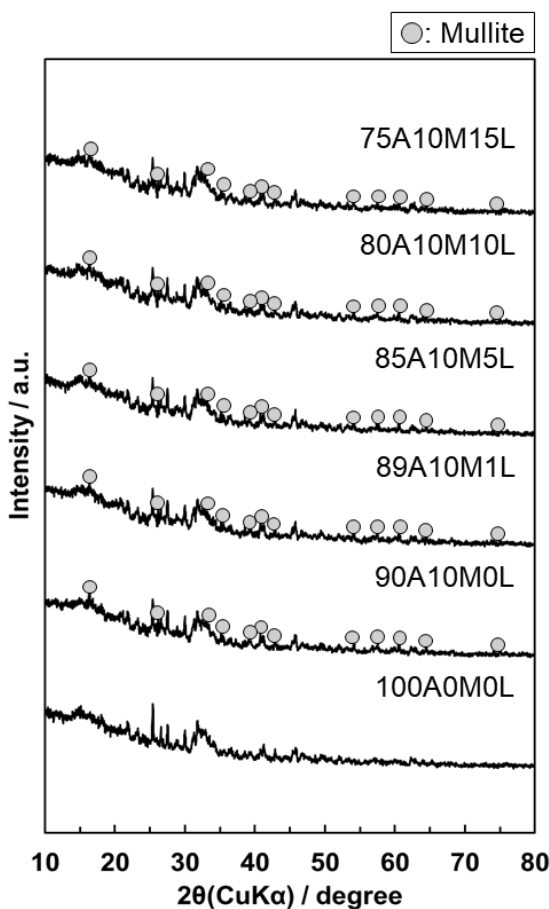


Fig. 4.10 XRD patterns of the sponge-type (porous) samples sintered at 900 °C for 1 h.

900 °C, 1 h 焼成した Li₂CO₃ 添加ペレットと多孔体試料の密度変化は Fig. 4.11 に示す。ペレットと多孔質試料の密度は、いずれも 15 wt% Li₂CO₃ 添加で最大に到達した。同じ焼成温度で組成による多孔質試料の密度はペレット試料の密度と同等の値を示した。

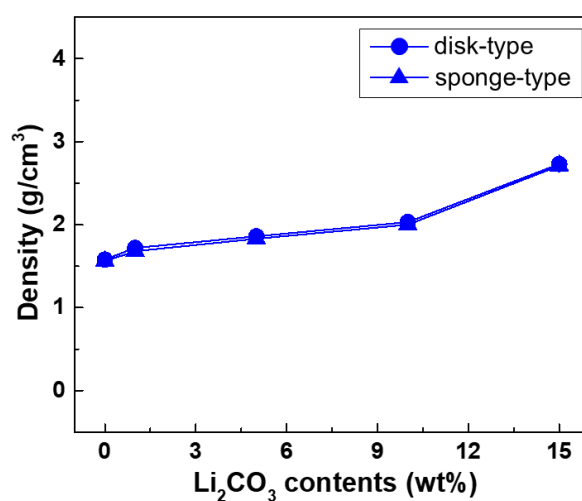


Fig. 4.11 Density of the disk-type (pellet) and sponge-type (porous) samples sintered at 900 °C for 1 h by Archimedes' method.

SEM を用いて多孔質試料の破断面を観察した (Fig. 4.12)。多孔質試料は、すべての組成において Li_2CO_3 の添加効果がペレット試料と類似した。これは XRD および密度の結果と一致した。PKSA の低温での緻密化は $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ の低温焼成が可能な領域に近づくと発生することがある [4.51]。

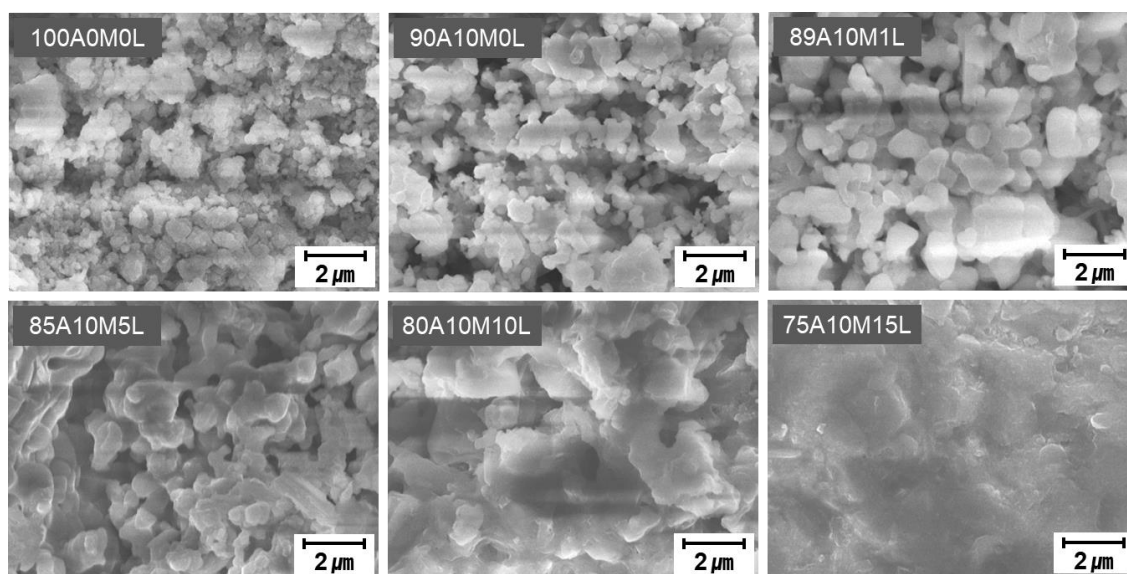


Fig. 4.12 SEM images of the microstructure of fracture surfaces of the sponge-type (porous) samples sintered at 900 °C for 1 h.

4.3.3 PKSA 表面への Li_4SiO_4 修飾条件

本研究では Li_4SiO_4 を PKSA 多孔質支持体として表面修飾することに焦点を合わせた。 CO_2 捕集材に適用するには、バルク特性に比べて表面積が大きく、高い反応性が必要である。PKSA 多孔質支持体の表面を Li_4SiO_4 に修飾するために 2 つの方法が試みられた。一つは PKSA 支持体に Li_4SiO_4 をコーティングする方法の Li_4SiO_4 on PKSA で、もう一つは Li_2CO_3 と PKSA を表面で反応させる方法の $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}$ である。また、 Li_2CO_3 と PKSA 表面の反応からの Li_4SiO_4 の量を増やすため、非晶質 SiO_2 粉末原料を添加してその量を増やしてみた (Fig. 4.13)。 Li_4SiO_4 、 Li_2CO_3 、そして($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$)スラリー、 Li_4SiO_4 粉末は第 3 章に従って製造、合成した。3 つの試料すべてで 400°C , 1 h を煅焼して PVA を除去した後、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_1$ (PKSA 多孔質体の上に Li_2CO_3)試料及び $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_2$ (PKSA 多孔質体の上に($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$))試料に 800°C , 1 h 熱処理した。

Li_4SiO_4 が PKSA 表面にコーティングされているかを確認するために、試料の断面を SEM イメージにより確認した。Figure 4.14 は、(a) Li_4SiO_4 on PKSA、(b) $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_1$ 、そして(c) $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_2$ の断面図の SEM イメージを示す。 Li_4SiO_4 on PKSA では Li_4SiO_4 と PKSA の界面が明確に観察されたが、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}$ 試料の界面は曖昧であった。これは Li_2CO_3 と SiO_2 が非常によく反応して硬い結合がなされたことを示唆する。特に、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_2$ では反応により生成された Li_4SiO_4 の量がより多いことを確認した。これは追加された非晶質 SiO_2 が PKSA 焼結体の表面と共に相互作用し、 Li_2CO_3 とより多くの量が反応したためと考えられる。また、 Li_4SiO_4 on PKSA 試料では Li_4SiO_4 と SiO_2 が簡単に分離された。 Li_2CO_3 と PKSA の間の高い反応性は低温で焼結された PKSA 焼結体の表面積が大きく、高い反応性のためであると考えられる。したがって、焼結で作製された非晶質相を持つ PKSA 多孔質材料は、表面修飾による環境触媒の製造に効果的である。

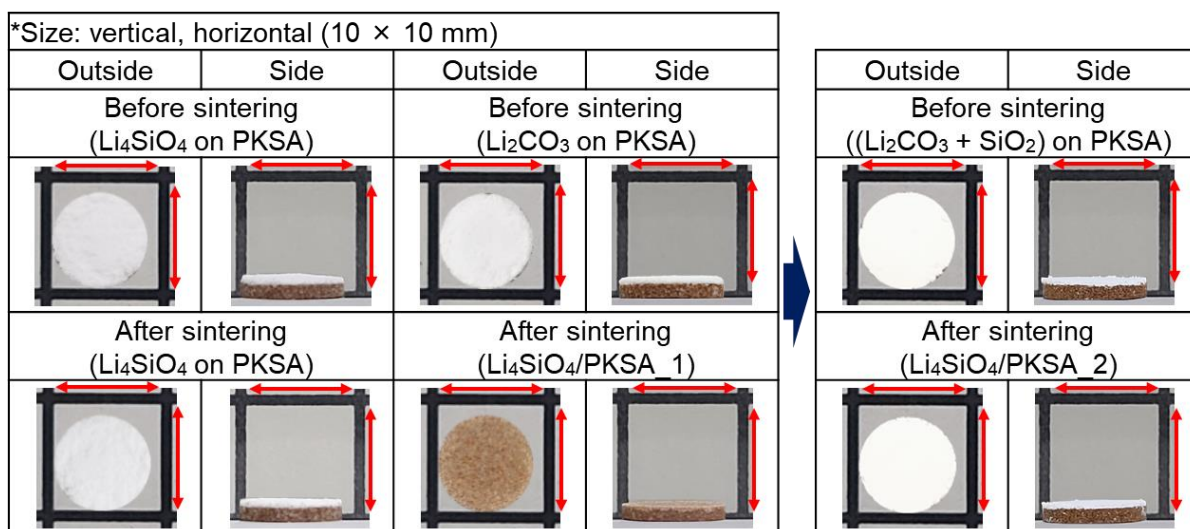


Fig. 4.13 Photographs of two methods for modifying the surfaces of PKSA with Li_4SiO_4 .

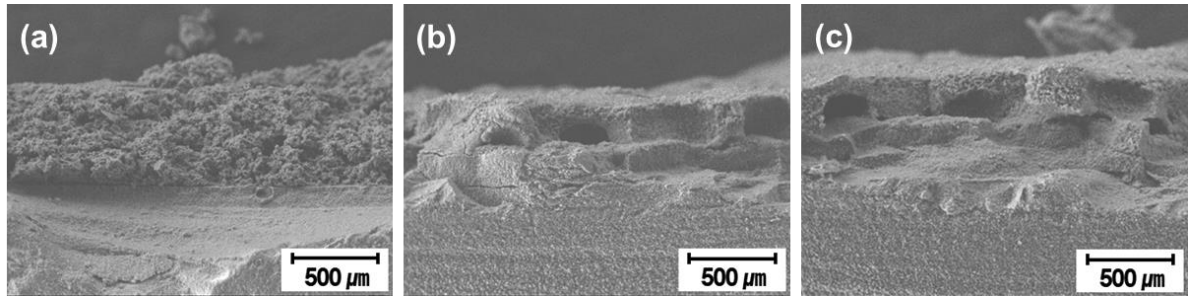


Fig. 4.14 SEM images of cross-section view of (a) Li_4SiO_4 on PKSA, (b) $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_1$ and (c) $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_2$.

Figure 4.15 は PKSA 多孔質体の上に Li_2CO_3 と $(\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2)$ をそれぞれ 800°C , 1 h 熱処理して製造した $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_1$ と $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_2$ の表面の XRD パターンを示す。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_1$ では一部 PKSA のピークと Li_4SiO_4 及び Li_2SiO_3 のピークが検出された。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_2$ では Li_4SiO_4 及び Li_2SiO_3 のピークのみが検出された。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_2$ は $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_1$ に比べて Li_4SiO_4 および Li_2SiO_3 のピーク強度が高かったが、これから $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_2$ が $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_1$ に比べてより多くの Li_4SiO_4 の量が生成されたことが確認できた。

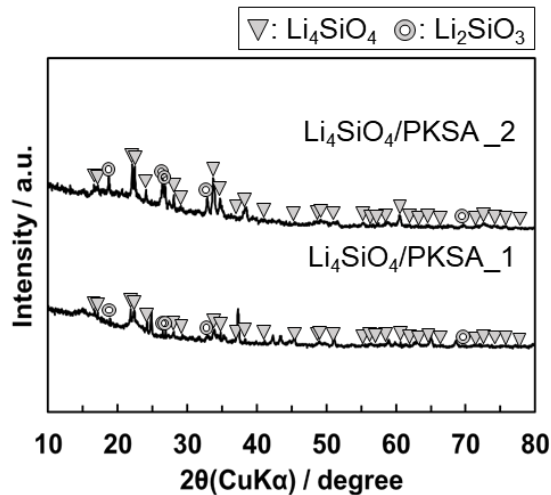


Fig. 4.15 XRD patterns of $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_1$ and $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_2$ sponge-type (porous) surface.

Figure 4.16 は PKSA 多孔質体の上に $(\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2)$ を 800°C , 1 h 熱処理して製造した $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_2$ の表面の XRD パターンと SEM イメージを示す。 Li_4SiO_4 は少量の Li_2SiO_3 の隣に主に形成された。約 $1\ \mu\text{m}$ の粒子が $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_2$ 表面で観察され、これは Li_4SiO_4 が Li_2CO_3 と PKSA の固相反応により合成されたことを示す。第 3 章と比較した時、合成した Li_4SiO_4 のピーク強度はより低く、粒子はより約 2 倍ほど大きくなったことを確認した。合成された Li_4SiO_4 のピーク強度が低い理由は、PKSA 表

面反応が SiO_2 表面反応に比べて反応の総量が少ないためだと考えられる。粒子が大きい理由は、添加した非晶質 SiO_2 粉末と Li_2CO_3 粉末の反応がより速く進んだためだと考えられる。

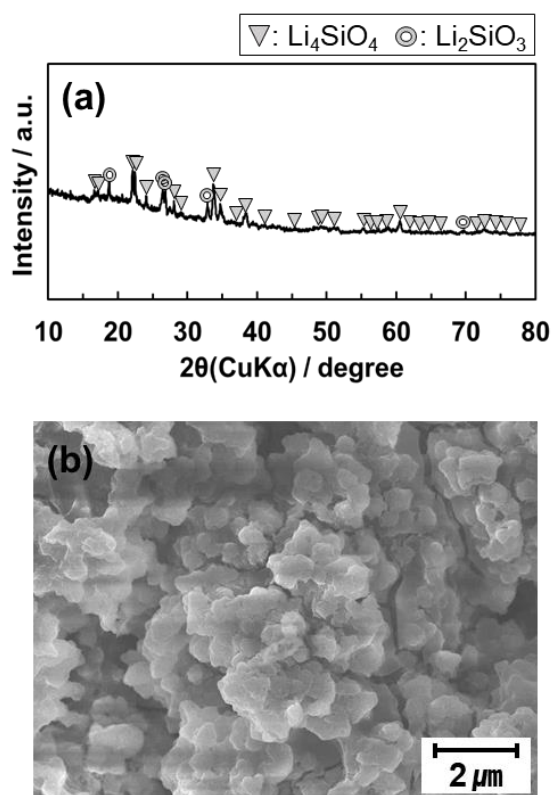


Fig. 4.16 (a) XRD pattern and (b) SEM image of $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_2$ sponge-type (porous) surface.

4.3.4 PKSA 多孔体表面への Li_4SiO_4 修飾した試料の CO_2 捕集特性

$\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA_2}$ 多孔質試料の CO_2 捕集能は $600\text{ }^\circ\text{C}$ で 200 mL/min の N_2 balance を持つ $0.2\text{--}10\text{ vol\%}$ CO_2 ガスを使用して測定を行った。Fig. 4.17(a)は時間による反応器出口の CO_2 濃度変化を示し、これは破過曲線を意味する。出口 CO_2 濃度 C は初期濃度 C_0 で規格化された。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA_2}$ 多孔質試料は、 Li_4SiO_4 が Li_2CO_3 に完全に変わるまで CO_2 を捕集することができる。 CO_2 初期濃度が $5\text{ vol\%}$ 以上で高いと CO_2 が試験試料に直ちに浸透した。 $0.3\text{ \%}$ 以下では出口 CO_2 濃度の増加が時間により漸進的から急激に、また漸進的になり S 字曲線を形成した。特に $0.2\text{ \%}$ と $0.3\text{ \%}$ では反応の初期 $5\text{--}10\text{ min}$ で CO_2 が完全に捕集された（詳細は第 3 章の 3.3.2 参照）。

CO_2 捕集速度を計算するために自然対数スケールを用いた。Fig. 4.17(b)に示したように、初期段階と最終段階に二つの傾きがあり、二つの速度定数が存在することを示す。 $\ln(C/C_0)\text{-time}$ 傾きで計算された速度定数値は、Table 4.6 に示す。初期速度定数 (k_1) 及び最終速度定数 (k_2) はそれぞれ 0.0075 s^{-1} 及び 0.0058 s^{-1} であり、初期 CO_2 濃度に関係なく同じ値であった（詳細は第 3 章の 3.3.2 参照）。この実験結果に関する内容は第 3 章の 3.3.2 (Fig. 3.8) と類似していることを確認した。

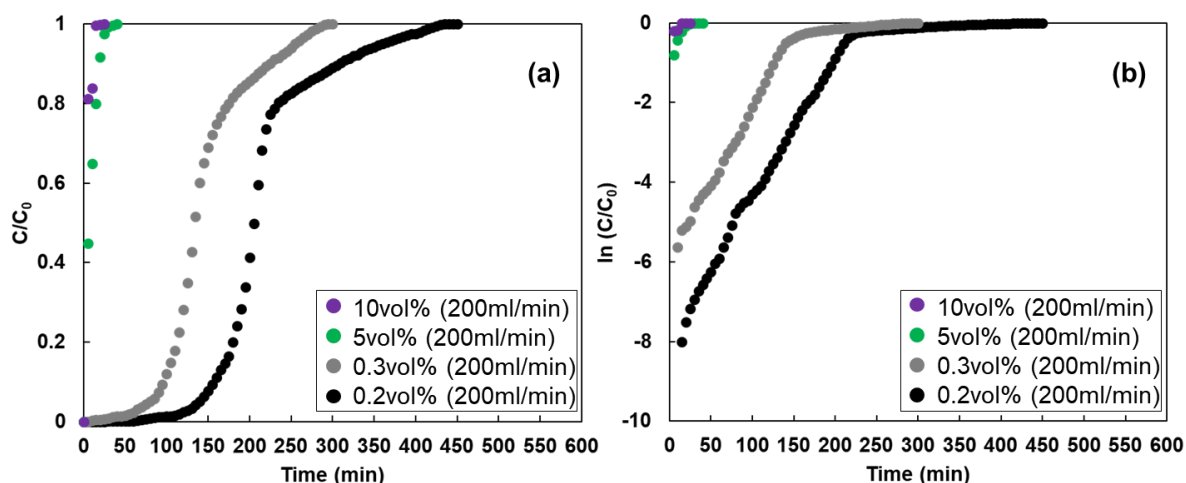
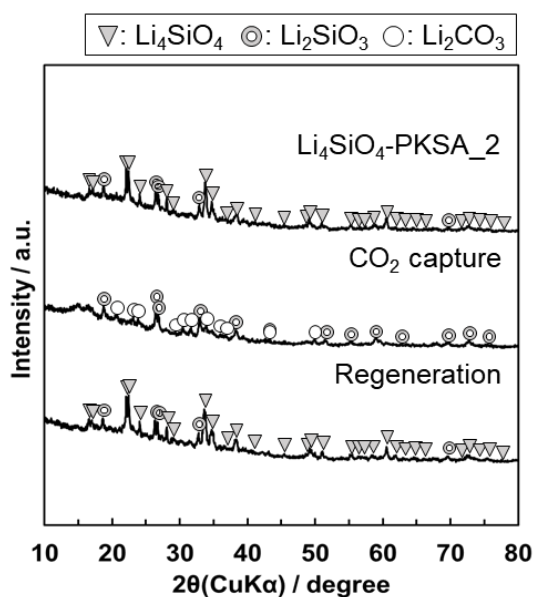


Fig. 4.17 CO_2 capture performance ($C/C_0\text{-time}$ (a) and $\ln(C/C_0)\text{-time}$ (b)) of the prepared $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA_2}$ sponge-type (porous) samples with different initial concentration of CO_2 at 200 mL/min at $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Table 4.6 Rate constant value calculated from the $\ln (C/C_0)$ -time slope.

Flow rate (mL/min)	Concentration (vol%)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)
200	0.2	0.0075	0.0058
	0.3	0.0075	0.0058
	5	-	0.0058
	10	-	0.0058

CO₂ 捕集及び再生後、Li₄SiO₄/PKSA_2 試料の XRD パターンを Fig. 4.18 に示す。Li₄SiO₄/PKSA_2 試料から Li₄SiO₄ と Li₂SiO₃ が確認できた（詳細は第 3 章の 3.3.2 参照）。CO₂ 捕集後、Li₂SiO₃ 及び Li₂CO₃ のピークのみを Li₄SiO₄/PKSA_2 捕集材で確認した（詳細は第 3 章の 3.3.2 参照）。再生後、Li₄SiO₄/PKSA_2 捕集材は元の状態にほぼ完全に転換され、新しい結晶構造が形成されないことを確認した。この実験結果に関する内容は第 3 章の 3.3.2 (Fig. 3.9) と類似していることを確認した。

**Fig. 4.18** XRD patterns of Li₄SiO₄/PKSA_2 sponge-type (porous) sample after CO₂ capture at 600 °C and regeneration at 700 °C.

CO₂ 捕集及び再生後の Li₄SiO₄/PKSA_2 試料の SEM イメージを Fig. 4.19 に示す。この実験結果に関する内容は第 3 章の 3.3.2 (Fig. 3.10) と類似していることを確認した。

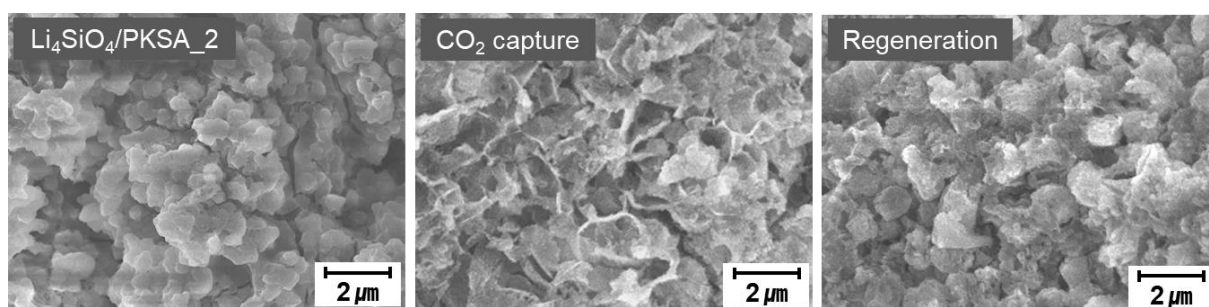


Fig. 4.19 SEM images of surface of Li₄SiO₄/PKSA_2 sponge-type (porous) sample after CO₂ capture at 600 °C and regeneration at 700 °C.

4.3.5 サイクル性能試験

製造された $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA_2}$ 捕集材の CO_2 捕集試験をサイクル測定した。サイクル数と捕集能の関係を Fig. 4.20 に示す。大気圧下で流量は 100 mL/min、雰囲気は 15 vol% CO_2 に設定し、 CO_2 捕集試験は 600 °C で行った。再生試験は雰囲気を 100 vol% N_2 に設定した状態に 700 °C で行った。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA_2}$ の 1 g 当たりの捕集能は 31.5 mg で、 CO_2/g 試料に対する高い CO_2 捕集能と複数のサイクルにわたって安定した CO_2 捕集能を持ち、形態の変化なしに依然として硬さを維持した。しかし、 CO_2 捕集能はサイクルごとに若干減少し、20 回目のサイクルでは 30.1 mg に到達した。このような CO_2 捕集能の減少は、高温での複数のサイクル試験に対する熱処理によるものと考えられる。第 3 章と比較した時、捕集能がより少ないことを確認した。これは SiO_2 ガラス多孔体の表面に修飾している Li_4SiO_4 の量に比べて、PKSA 多孔体の表面に修飾している Li_4SiO_4 の量がより少ないためだと考えられる。このような結果は XRD での結果と一致した (Fig. 4.16(a)参照)。

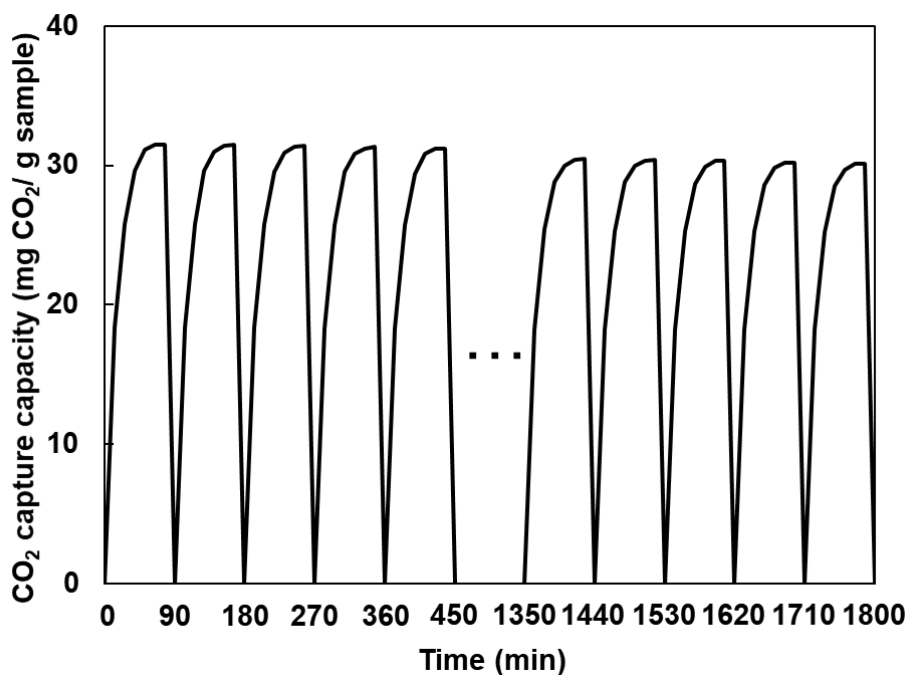


Fig. 4.20 CO_2 capture cycle performance of the $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA_2}$ sponge-type (porous) sample at 100 mL/min of flow rate. The test conditions were set with 15 vol% CO_2 at 600 °C for CO_2 capture and with N_2 gas at 700 °C for regeneration.

Li₄SiO₄/PKSA_2 試料の 20 回目のサイクルの CO₂ 捕集及び再生後の XRD パターンを Fig. 4.21 に示す。この実験結果に関する内容は第 3 章の 3.3.3 (Fig. 3.12) と類似していることを確認した。

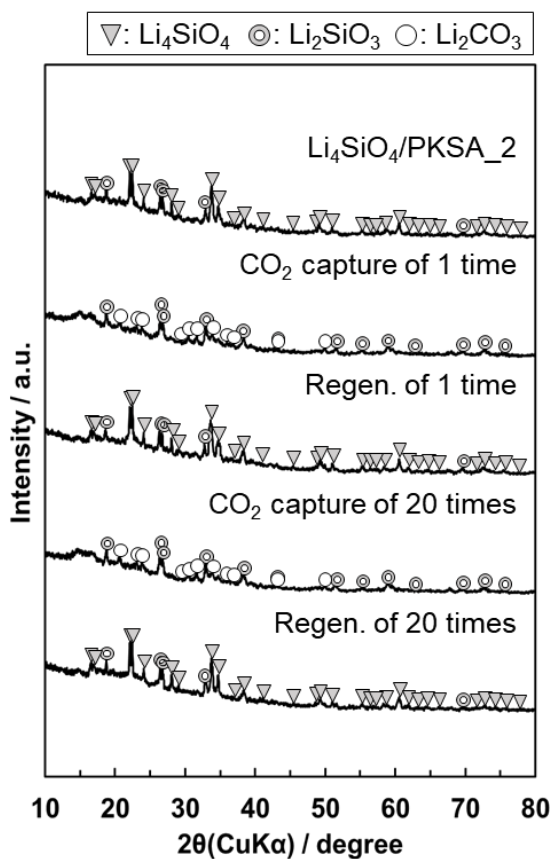


Fig. 4.21 XRD patterns of Li₄SiO₄/PKSA_2 sponge-type (porous) sample after CO₂ capture at 600 °C and regeneration at 700 °C.

Li₄SiO₄/PKSA_2 試料の 20 回目のサイクルの CO₂ 捕集及び再生後の SEM イメージを Fig. 4.22 に示す。この実験結果に関する内容は第 3 章の 3.3.3 (Fig. 3.13) と類似していることを確認した。

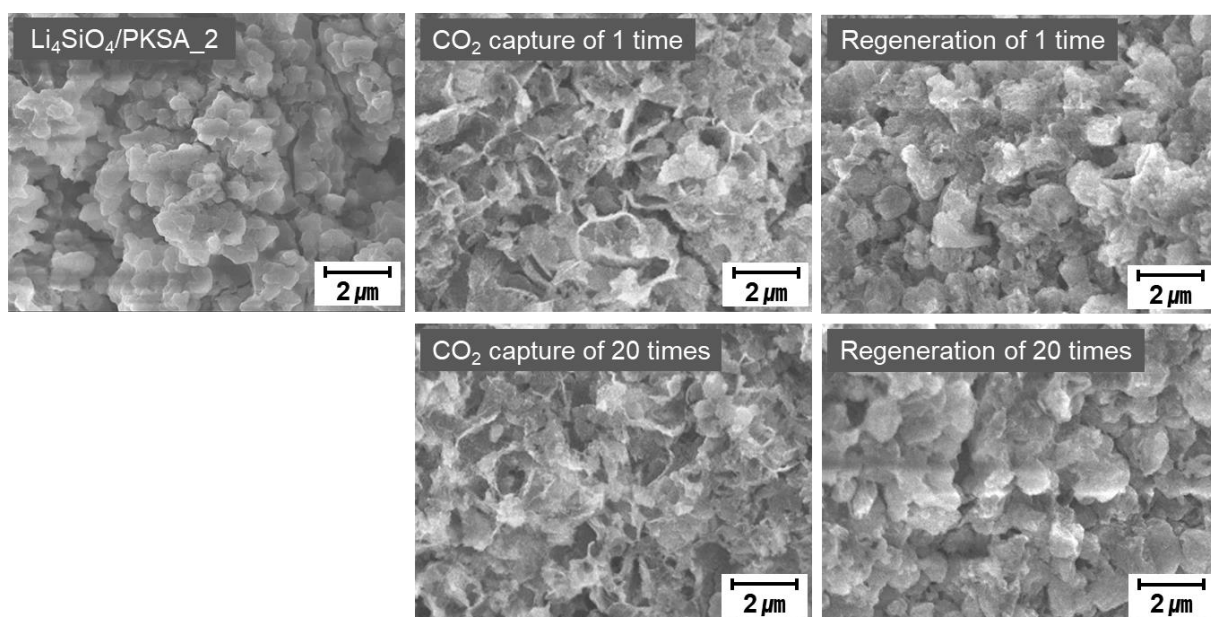


Fig. 4.22 SEM images of the microstructure of $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_2$ sponge-type (porous) sample after CO_2 capture at $600\ ^\circ\text{C}$ and regeneration at $700\ ^\circ\text{C}$.

4.4 本章のまとめ

本章では、農業廃棄物灰の再処理問題に対する解決策として PKSA を原料に用いた。固相反応により PKSA 焼結体の表面を Li_4SiO_4 に修飾し、高温で CO_2 捕集材として機能できる多孔体を作製した。PKSA 多孔質構造体は、焼結助剤として Li_2CO_3 を使用し、高温補強剤として mullite を使用して 75 wt% PKSA、10 wt% mullite、15 wt% Li_2CO_3 の組成で 900°C , 1 h 焼成して作製することができた。作製した $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_2$ 捕集材は 600°C で 20 サイクルの間、1 g 当たり 31.5-30.1 mg の捕集能で、複数のサイクルにわたって安定した CO_2 捕集能を持ち、形態の変化なしに依然として硬さを維持した。 Li_4SiO_4 は CO_2 と反応し、複数のサイクル試験の間、副産物の形成なしに 700°C で元の Li_4SiO_4 相にほぼ完全に再生された。このような結果によって開発された多孔質 $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}_2$ 捕集材は高温 CO_2 捕集応用分野で高い潜在力を持っている。

第 5 章

結論

第 5 章 結論

世界的な CO₂ 削減のために CCS が注目されている。CCS 技術の一つである燃焼後捕集技術には、吸収と吸着を用いて CO₂ を貯蔵する方法があり、貯蔵効率向上のためには捕集材の選定が重要である。従来の研究において、低温ではゼオライトのような可逆的な、高温ではリチウム基酸化物などの不可逆的（高温再生可能）な捕集材により CO₂ が捕集されている。

高温での CO₂ 捕集能が高いリチウム基酸化物の中でも Li₄SiO₄ は特に優れた CO₂ 捕集容量、化学的及び機械的安定性、低い中性子活性化特性を持ち、その再生温度は 750 °C 以下でその他の高温捕集材である CaO に比べて低く、再生に必要なエネルギー消費が低い。一方で、ほとんどの CO₂ 捕集材は単純な構造体と粉末試料であり、効率的な CO₂ 捕集及び除去のための構造体開発が望まれている。本研究では、再生利用可能な CO₂ 捕集材のためのシリカ多孔質構造体を開発することである。

本論文では、構造体の強度維持、表面修飾のための反応性を期待して次のように取り組んだ。テンプレート工法により、比較的高い強度を有する多孔質焼結体を作製した。SiO₂ ガラス焼結体または PKSA 焼結体の表面に Li₄SiO₄ を修飾して CO₂ 捕集特性を調査した。最終的に CO₂ の捕集と産業応用分野の適用に対する環境浄化材としての多孔質焼結体設計指針を提案することを目的とした。

第 1 章では、本研究の背景および目的を述べた。

第 2 章では、焼結助剤として K₂CO₃ を使用し、高温補強材として mullite を使用して低温で結晶化せず緻密な構造を持つ SiO₂ 多孔質ガラス焼結体を作製した。SiO₂ は比較的低い温度の 1200 °C で焼結し、結晶化を抑制した。Mullite は SiO₂ 粒界に分散され、ピンニング効果により多孔体試料の圧縮強度を向上させるのに寄与する。適切な量の K₂CO₃ は液状を生成して焼結に寄与し、融点が低くて SiO₂ の焼結温度を低くする。全般的に 89 wt% SiO₂、10 wt% mullite、1 wt% K₂CO₃ の多孔体焼結試料は 90 wt% の非晶質量、96.1 %の相対密度、そして 15.9 MPa の圧縮強度を持った。このような結果により、本研究では低い温度で結晶化されない高強度の SiO₂ 多孔質ガラス構造体を作製することができた。

第 3 章では、第 2 章で作製した SiO₂ 多孔質ガラス焼結体を支持体として利用し、固相反応により SiO₂ 多孔質ガラス焼結体の表面を Li₄SiO₄ に修飾して、高温で CO₂ 捕集材として機能することができる多孔質体を開発した。開発された Li₄SiO₄/SiO₂ 捕集材は 600 °C で 20 サイクルの間、1 g 当たり 42.2-40.9 mg の捕集能で複数のサイクルにわたって安定した CO₂ 捕集能を有する。600 °C で捕集後、Li₄SiO₄ と CO₂ は完全に反応した。Li₄SiO₄ は CO₂ と反応し、複数のサイクル試験の間、副産物の形成なしに 700 °C から元の Li₄SiO₄ 相にほぼ完全に再生された。このような結果により、本章で

は拡散係数が低く高温で熱分解が起きて焼結性が非常に低い短所を持つ Li_4SiO_4 を補完した $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ バルク形態の多孔質焼結体を作製することができた。

第4章では、焼結助剤として Li_2CO_3 を使用し、高温補強材として mullite を使用して低温で緻密な構造を持つ PKSA 多孔質セラミック焼結体を作製した。第2章で紹介した SiO_2 多孔質ガラス支持体に代わって、より安価な素材として活用するために PKSA 多孔質ガラス支持体を作製した。第3章で紹介した多孔質支持体の表面を固相反応により Li_4SiO_4 に修飾する方法を適用して高温で CO_2 捕集可能な捕集材を開発した。開発された $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}$ 捕集材は $600\text{ }^\circ\text{C}$ で20サイクルの間、1 g 当たり 31.5-30.1 mg の捕集能で複数のサイクルにわたって安定した CO_2 捕集能を有する。 $600\text{ }^\circ\text{C}$ で捕集後、 Li_4SiO_4 と CO_2 は完全に反応した。 Li_4SiO_4 は CO_2 と反応し、複数のサイクル試験の間、副産物の形成なしに $700\text{ }^\circ\text{C}$ から元の Li_4SiO_4 相にほぼ完全に再生された。このような結果により、本章では PKSA を多孔質支持体として活用することができ、農業廃棄物灰の再処理によって環境改善および CO_2 捕集可能な $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{PKSA}$ バルク形態の多孔質焼結体を作製することができた。

CO_2 の捕集と産業応用分野の適用に対する環境浄化材としての SiO_2 多孔質焼結体設計指針として SiO_2 ガラス焼結体または PKSA 焼結体表面に Li_4SiO_4 を担持した捕集材の作製を提案する。 SiO_2 ガラス焼結体または PKSA 焼結体表面に担持された Li_4SiO_4 は、高温で高い CO_2 捕集能を示し、バルク形態の捕集材として再生可能で効率的な CO_2 の除去が可能である。

参考文献

第 1 章参考文献

- [1.1] V. Ramanathan, A. M. Vogelmann, Greenhouse effect, atmospheric solar absorption and the Earth's radiation budget: From the Arrhenius-Langley era to the 1990s, *Ambio*, **26** (1997) 38-46.
- [1.2] P. T. Latake, P. Pawar, A. C. Ranveer, The greenhouse effect and its impacts on environment, *International Journal of Innovative Research and Creative Technology*, **1** (2015) 333-337.
- [1.3] T. R. Anderson, E. Hawkins, P. D. Jones, CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models, *Endeavour*, **40** (2016) 178-187.
- [1.4] <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data/>、参照日 2022.08.23
- [1.5] D. J. Hofmann, J. H. Butler, P. P. Tans, A new look at atmospheric carbon dioxide, *Atmospheric Environment*, **43** (2009) 2084-2086.
- [1.6] A. Mikhaylov, N. Moiseev, K. Aleshin, T. Burkhardt, Global climate change and greenhouse effect, *Entrepreneurship and Sustainability Issues*, **7** (2020) 2897.
- [1.7] M. L. Parry, T. R. Carter, M. Hulme, What is a dangerous climate change?, *Global Environmental Change*, **6** (1996) 1-6.
- [1.8] M. Oppenheimer, A. Peterson, Article 2 of the UNFCCC: historical origins, recent interpretations, *Climatic change*, **73** (2005) 195-226.
- [1.9] C. F. Schleussner, J. Rogelj, M. Schaeffer, T. Lissner, R. Licker, E. M. Fischer, R. Knutti, A. Levermann, K. Frieler, W. Hare, Science and policy characteristics of the Paris Agreement temperature goal, *Nature Climate Change*, **6** (2016) 827-835.
- [1.10] C. F. Schleussner, A. Nauels, M. Schaeffer, W. Hare, J. Rogelj, Inconsistencies when applying novel metrics for emissions accounting to the Paris agreement, *Environmental Research Letters*, **14** (2019) 124055.
- [1.11] R. Lindsey, Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide, (2020). <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>. checked on/、参照日 2022.08.23
- [1.12] <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-energy-related-co2-emissions-by-sector/>、参照日 2022.08.23
- [1.13] P. Novak, Sustainable energy system with zero emissions of GHG for cities and countries, *Energy and Buildings*, **98** (2015) 27-33.
- [1.14] F. Akinrebiyo, Decarbonizing Manufacturing Industries, *IFC*, (2020).
- [1.15] J. Moore, S. Henbest, CCUS Costs and Opportunities for Long-term CO₂ Disposal,

BNEF, (2020).

- [1.16] R. Quadrelli, S. Peterson, The energy–climate challenge: Recent trends in CO₂ emissions from fuel combustion, *Energy policy*, **35** (2007) 5938-5952.
- [1.17] R. N. E. Huaman, T. X. Jun, Energy related CO₂ emissions and the progress on CCS projects: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **31** (2014) 368-385.
- [1.18] G. Ortega-Ruiz, A. Mena-Nieto, A. A. Golpe, J. E. García-Ramos, CO₂ emissions and causal relationships in the six largest world emitters, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **162** (2022) 112435.
- [1.19] F. Birol, World Energy Outlook, *IEA*, (2019).
- [1.20] D. Hussain, D. A. Dzombak, P. Jaramillo, G. V. Lowry, Comparative lifecycle inventory (LCI) of greenhouse gas (GHG) emissions of enhanced oil recovery (EOR) methods using different CO₂ sources, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **16** (2013) 129-144.
- [1.21] P. Jaramillo, W. M. Griffin, S. T. McCoy, Life cycle inventory of CO₂ in an enhanced oil recovery system, *Environmental Science & Technology*, **43** (2009) 8027-8032.
- [1.22] S. Y. Lee, S. J. Park, A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **23** (2015) 1-11.
- [1.23] E. Blomen, C. Hendriks, F. Neele, Capture technologies: improvements and promising developments, *Energy procedia*, **1** (2009) 1505-1512.
- [1.24] D. Y. Leung, G. Caramanna, M. M. Maroto-Valer, An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies, *Renewable and sustainable energy reviews*, **39** (2014) 426-443.
- [1.25] T. C. Drage, C. E. Snape, L. A. Stevens, J. Wood, J. Wang, A. I. Cooper, R. Dawson, X. Guo, C. Satterley, R. Irons, Materials challenges for the development of solid sorbents for post-combustion carbon capture, *Journal of Materials Chemistry*, **22** (2012) 2815-2823.
- [1.26] X. Ma, Y. Li, M. Cao, C. Hu, A novel activating strategy to achieve highly porous carbon monoliths for CO₂ capture, *Journal of Materials Chemistry A*, **2** (2014) 4819-4826.
- [1.27] L. Kong, M. Liu, Z. Diao, D. Chen, X. Chang, Y. Xiong, Coupling template nanocasting and self-activation for fabrication of nanoporous carbon, *Scientific Reports*, **6** (2016) 38176.
- [1.28] C. A. Scholes, K. H. Smith, S. E. Kentish, G. W. Stevens, CO₂ capture from pre-combustion processes—Strategies for membrane gas separation, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **4** (2010) 739-755.
- [1.29] D. Jansen, M. Gazzani, G. Manzolini, E. van Dijk, M. Carbo, Pre-combustion CO₂ capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **40** (2015) 167-187.

- [1.30] H. J. Lee, J. D. Lee, P. Linga, P. Englezos, Y. S. Kim, M. S. Lee, Y. Do Kim, Gas hydrate formation process for pre-combustion capture of carbon dioxide, *Energy*, **35** (2010) 2729-2733.
- [1.31] J. Zheng, P. Zhang, P. Linga, Semiclathrate hydrate process for pre-combustion capture of CO₂ at near ambient temperatures, *Applied energy*, **194** (2017) 267-278.
- [1.32] A. A. Olajire, CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications–A review, *Energy*, **35** (2010) 2610-2628.
- [1.33] M. Mohamedali, D. Nath, H. Ibrahim, A. Henni, Review of recent developments in CO₂ capture using solid materials: metal organic frameworks (MOFs), *Greenhouse Gases*, (2016) 115-154.
- [1.34] M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, C. Ramshaw, Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review, *Chemical engineering research and design*, **89** (2011) 1609-1624.
- [1.35] R. Ben-Mansour, M. A. Habib, O. E. Bamidele, M. Basha, N. A. A. Qasem, A. Peedikakkal, T. Laoui, M. Ali, Carbon capture by physical adsorption: materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations—a review, *Applied Energy*, **161** (2016) 225-255.
- [1.36] R. Ahmed, G. Liu, B. Yousaf, Q. Abbas, H. Ullah, M. U. Ali, Recent advances in carbon-based renewable adsorbent for selective carbon dioxide capture and separation-A review, *Journal of Cleaner Production*, **242** (2020) 118409.
- [1.37] W. Conway, S. Bruggink, Y. Beyad, W. Luo, I. Melián-Cabrera, G. Puxty, P. Feron, CO₂ absorption into aqueous amine blended solutions containing monoethanolamine (MEA), N, N-dimethylethanolamine (DMEA), N, N-diethylethanolamine (DEEA) and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) for post-combustion capture processes, *Chemical Engineering Science*, **126** (2015) 446-454.
- [1.38] G. K. Parshetti, S. Chowdhury, R. Balasubramanian, Biomass derived low-cost microporous adsorbents for efficient CO₂ capture, *Fuel*, **148** (2015) 246-254.
- [1.39] M. K. Mondal, H. K. Balsora, P. Varshney, Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review, *Energy*, **46** (2012) 431-441.
- [1.40] A. Modak, S. Jana, Advancement in porous adsorbents for post-combustion CO₂ capture, *Microporous and Mesoporous Materials*, **276** (2019) 107-132.
- [1.41] E. Favre, Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: Challenges and prospects, *Chemical Engineering Journal*, **171** (2011) 782-793.
- [1.42] A. Mukherjee, J. A. Okolie, A. Abdelrasoul, C. Niu, A. K. Dalai, Review of post-combustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon, *Journal of Environmental Sciences*, **83** (2019) 46-63.
- [1.43] L. K. G. Bhatta, S. Subramanyam, M. D. Chengala, S. Olivera, K. Venkatesh, Progress

- in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review, *Journal of Cleaner Production*, **103** (2015) 171-196.
- [1.44] S. K. Bhatia, R. K. Bhatia, J. M. Jeon, G. Kumar, Y. H. Yang, Carbon dioxide capture and bioenergy production using biological system—A review, *Renewable and sustainable energy reviews*, **110** (2019) 143-158.
- [1.45] A. Samanta, A. Zhao, G. K. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta, Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: a review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51** (2012) 1438-1463.
- [1.46] S. D. Kenarsari, D. Yang, G. Jiang, S. Zhang, J. Wang, A. G. Russell, Q. Wei, M. Fan, Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture, *Rsc Advances*, **3** (2013) 22739-22773.
- [1.47] E. E. Ünveren, B. Ö. Monkul, Ş. Sarioğlu, N. Karademir, E. Alper, Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review, *Petroleum*, **3** (2017) 37-50.
- [1.48] J. Ouyang, C. Zheng, W. Gu, Y. Zhang, H. Yang, & S. L. Suib, Textural properties determined CO₂ capture of tetraethylenepentamine loaded SiO₂ nanowires from α -sepiolite, *Chemical Engineering Journal*, **337** (2018) 342-350.
- [1.49] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends, *Energy & Environmental Science*, **4** (2011) 42-55.
- [1.50] F. Holz, T. Scherwath, P. C. del Granado, C. Skar, L. Olmos, Q. Ploussard, A. Ramos A. Herbst, A 2050 perspective on the role for carbon capture and storage in the European power system and industry sector, *Energy Economics*, **104** (2021) 105631.
- [1.51] B. Stöver, C. Bergins, J. Klebes. Optimized post combustion carbon capturing on coal fired power plants, *Energy Procedia*, **4** (2011) 1637-1643.
- [1.52] A. I. Escudero, S. Espatolero, L. M. Romeo, Y. Lara, C. Paufigue, A. L. Lesort, M. Liszka, Minimization of CO₂ capture energy penalty in second generation oxy-fuel power plants, *Applied Thermal Engineering*, **103** (2016) 274-281.
- [1.53] V. Núñez-López, R. Gil-Egui, S. A. Hosseini, Environmental and operational performance of CO₂-EOR as a CCUS technology: a Cranfield example with dynamic LCA considerations, *Energies*, **12** (2019) 448.
- [1.54] L. Beck, Carbon capture and storage in the USA: the role of US innovation leadership in climate-technology commercialization, *Clean Energy*, **4** (2020) 2-11.
- [1.55] A. Sowizdział, M. Starczewska, B. Papiernik, Future Technology Mix—Enhanced Geothermal System (EGS) and Carbon Capture, Utilization, and Storage (CCUS)—An Overview of Selected Projects as an Example for Future Investments in Poland, *Energies*, **15** (2022) 3505.

- [1.56] M. Mohammad, R. J. Isaifan, Y. W. Weldu, M. A. Rahman, S. G. Al-Ghamdi, Progress on carbon dioxide capture, storage and utilization, *International Journal of Global Warming*, **20** (2020) 124-144.
- [1.57] X. Shao, Y. Zhong, Y. Li, M. Altuntaş, Does environmental and renewable energy R&D help to achieve carbon neutrality target? A case of the US economy, *Journal of Environmental Management*, **296** (2021) 113229.
- [1.58] D. A. Wood, Carbon dioxide (CO₂) handling and carbon capture utilization and sequestration (CCUS) research relevant to natural gas: A collection of published research (2009–2015), *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **25** (2015) A1-A9.
- [1.59] M. F. Hasan, E. L. First, F. Boukouvala, C. A. Floudas, A multi-scale framework for CO₂ capture, utilization, and sequestration: CCUS and CCU, *Computers & Chemical Engineering*, **81** (2015) 2-21.
- [1.60] D. Vikara, C. Y. Shih, S. Lin, A. Guinan, T. Grant, D. Morgan, D. Remson, US DOE's economic approaches and resources for evaluating the cost of implementing carbon capture, utilization, and storage (CCUS), *Journal of Sustainable Energy Engineering*, **5** (2017) 307-340.
- [1.61] M. Fant, Chemical Ordering in Zeolites, (2019).
- [1.62] V. S. Marakatti, A. B. Halgeri, Metal ion-exchanged zeolites as highly active solid acid catalysts for the green synthesis of glycerol carbonate from glycerol, *RSC advances*, **5** (2015) 14286-14293.
- [1.63] D. Zhao, K. Cleare, C. Oliver, C. Ingram, D. Cook, R. Szostak, L. Kevan, Characteristics of the synthetic heulandite-clinoptilolite family of zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, **21** (1998) 371-379.
- [1.64] A. J. Physick, D. J. Wales, S. H. Owens, J. Shang, P. A. Webley, T. J. Mays, V. P. Ting, Novel low energy hydrogen–deuterium isotope breakthrough separation using a trapdoor zeolite, *Chemical Engineering Journal*, **288** (2016) 161-168.
- [1.65] C. H. Lee, D. H. Hyeon, H. Jung, W. Chung, D. H. Jo, D. K. Shin, S. H. Kim, Effects of pore structure and PEI impregnation on carbon dioxide adsorption by ZSM-5 zeolites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **23** (2015) 251-256.
- [1.66] B. G. Trewyn, J. A. Nieweg, Y. Zhao, V. S. Y. Lin, Biocompatible mesoporous silica nanoparticles with different morphologies for animal cell membrane penetration, *Chemical Engineering Journal*, **137** (2008) 23-29.
- [1.67] G. Sethia, A. Sayari, Nitrogen-doped carbons: remarkably stable materials for CO₂ capture, *Energy & fuels*, **28** (2014) 2727-2731.
- [1.68] L. Wang, M. Yao, X. Hu, G. Hu, J. Lu, M. Luo, M. Fan, Amine-modified ordered mesoporous silica: The effect of pore size on CO₂ capture performance, *Applied*

Surface Science, **324** (2015) 286-292.

- [1.69] V. Zelenák, M. Badaničová, D. Halamová, J. Čejka, A. Zukal, N. Murafa, G. Goerigk, Amine-modified ordered mesoporous silica: Effect of pore size on carbon dioxide capture, *Chemical Engineering Journal*, **144** (2008) 336-342.
- [1.70] X. Yan, L. Zhang, Y. Zhang, K. Qiao, Z. Yan, S. Komarneni, Amine-modified mesocellular silica foams for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, **168** (2011) 918-924.
- [1.71] A. Sayari, A. Heydari-Gorji, Y. Yang, CO₂-induced degradation of amine-containing adsorbents: reaction products and pathways, *Journal of the American Chemical Society*, **134** (2012) 13834-13842.
- [1.72] K. Min, W. Choi, C. Kim, M. Choi, Oxidation-stable amine-containing adsorbents for carbon dioxide capture, *Nature Communications*, **9** (2018) 726.
- [1.73] Y. Zhao, H. Ding, Q. Zhong, Synthesis and characterization of MOF-aminated graphite oxide composites for CO₂ capture, *Applied Surface Science*, **284** (2013) 138-144.
- [1.74] J. L. Rowsell, O. M. Yaghi, Metal-organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and mesoporous materials*, **73** (2004) 3-14.
- [1.75] J. R. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H. K. Jeong, P. B. Balbuena, H. C. Zhou, Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, **255** (2011) 1791-1823.
- [1.76] M. Ding, R. W. Flaig, H. L. Jiang, O. M. Yaghi, Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials, *Chemical Society Reviews*, **48** (2019) 2783-2828.
- [1.77] T. Liang, C. Chen, X. Li, J. Zhang, Popcorn-derived porous carbon for energy storage and CO₂ capture, *Langmuir*, **32** (2016) 8042-8049.
- [1.78] D. Wang, X. Ma, C. Sentorun-Shalaby, C. Song, Development of carbon-based “molecular basket” sorbent for CO₂ capture, *Industrial & engineering chemistry research*, **51** (2012) 3048-3057.
- [1.79] J. Low, B. Cheng, J. Yu, M. Jaroniec, Carbon-based two-dimensional layered materials for photocatalytic CO₂ reduction to solar fuels, *Energy Storage Materials*, **3** (2016) 24-35.
- [1.80] D. Bahamon, M. R. Abu-Zahra, L. F. Vega, Molecular simulations of carbon-based materials for selected CO₂ separation and water treatment processes, *Fluid Phase Equilibria*, **492** (2019) 10-25.
- [1.81] A. Arenillas, K. M. Smith, T. C. Drage, C. E. Snape, CO₂ capture using some fly ash-derived carbon materials, *Fuel*, **84** (2005) 2204-2210.
- [1.82] A. Arenillas, T. C. Drage, K. Smith, C. E. Snape, CO₂ removal potential of carbons

- prepared by co-pyrolysis of sugar and nitrogen containing compounds, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **74** (2005) 298-306.
- [1.83] C. Pevida, M. G. Plaza, B. Arias, J. Fermoso, F. Rubiera, J. J. Pis, Surface modification of activated carbons for CO₂ capture, *Applied Surface Science*, **254** (2008) 7165-7172.
- [1.84] D. Saha, S. Deng, Adsorption equilibrium and kinetics of CO₂, CH₄, N₂O, and NH₃ on ordered mesoporous carbon, *Journal of colloid and interface science*, **345** (2010) 402-409.
- [1.85] A. E. Creamer, B. Gao, Carbon-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture: a critical review, *Environmental science & technology*, **50** (2016) 7276-7289.
- [1.86] N. Sun, C. Sun, J. Liu, H. Liu, C. E. Snape, K. Li, W. Wei, Y. Sun, Surface-modified spherical activated carbon materials for pre-combustion carbon dioxide capture, *RSC Advances*, **5** (2015) 33681-33690.
- [1.87] W. H. Brown, B. L. Iverson, E. V. Anslyn, C. S. Foote, Organic Chemistry-8th Edition, Chapter 23. Amines, *Cengage Learning*, (2018) p.1037.
- [1.88] P. Kumar, S. Kim, J. Ida, V. V. Guliants, Polyethyleneimine-modified MCM-48 membranes: effect of water vapor and feed concentration on N₂/CO₂ selectivity, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47** (2008) 201-208.
- [1.89] X. Li, Y. Ding, L. Guo, Q. Liao, X. Zhu, H. Wang, Non-aqueous energy-efficient absorbents for CO₂ capture based on porous silica nanospheres impregnated with amine, *Energy*, **171** (2019) 109-119.
- [1.90] T. L. Chew, A. L. Ahmad, S. Bhatia, Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂), *Advances in colloid and interface science*, **153** (2010) 43-57.
- [1.91] E. Ochoa-Fernández, H. K. Rusten, H. A. Jakobsen, M. Rønning, A. Holmen, D. Chen, Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li₂ZrO₃ as sorbent: sorption kinetics and reactor simulation, *Catalysis today*, **106** (2005) 41-46.
- [1.92] S. Shan, Q. Jia, L. Jiang, Q. Li, Y. Wang, J. Peng, Novel Li₄SiO₄-based sorbents from diatomite for high temperature CO₂ capture, *Ceramics International*, **39** (2013) 5437-5441.
- [1.93] J. I. Ida, R. Xiong, Y. S. Lin, Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate, *Separation and Purification Technology*, **36** (2004) 41-51.
- [1.94] R. Xiong, J. Ida, Y. S. Lin, Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate, *Chemical Engineering Science*, **58** (2003) 4377-4385.
- [1.95] M. Olivares-Marín, M. Castro-Díaz, T. C. Drage, M. M. Maroto-Valer, Use of small-amplitude oscillatory shear rheometry to study the flow properties of pure and

- potassium-doped Li_2ZrO_3 sorbents during the sorption of CO_2 at high temperatures, *Separation and purification technology*, **73** (2010) 415-420.
- [1.96] Q. Xiao, X. Tang, Y. Liu, Y. Zhong, W. Zhu, Citrate route to prepare K-doped Li_2ZrO_3 sorbents with excellent CO_2 capture properties, *Chemical Engineering Journal*, **174** (2011) 231-235.
- [1.97] X. Yan, Y. Li, X. Ma, J. Zhao, Z. Wang, Performance of Li_4SiO_4 material for CO_2 capture: a review, *International Journal of Molecular Sciences*, **20** (2019) 928.
- [1.98] Y. Hu, W. Liu, Y. Yang, M. Qu, H. Li, CO_2 capture by Li_4SiO_4 sorbents and their applications: Current developments and new trends, *Chemical Engineering Journal*, **359** (2019) 604-625.
- [1.99] X. Yu, M. Yang, T. Lu, N. Wei, J. Wei, Y. Shi, Z. Huang, X. Xiang, W. Zhang, Fabrication of Li_4SiO_4 pebbles by wet method with modified powders synthesized via sol-gel process, *Journal of Nuclear Materials*, **456** (2015) 455-460.
- [1.100] M. Yang, Y. Gong, X. Yu, L. Feng, Y. Shi, Z. Huang, X. Xiang, J. Wei, T. Lu, Fabrication of Li_4SiO_4 ceramic pebbles with uniform grain size and high mechanical strength by gel-casting, *Ceramics International*, **42** (2016) 2180-2185.
- [1.101] T. Tang, H. G. Huang, D. L. Luo, Solid-state reaction synthesis and mechanism of lithium silicates, *Trans Tech Publications Ltd.*, **654** (2010) 2006-2009.
- [1.102] E. Stefanelli, S. Vitolo, M. Puccini, Single-step fabrication of templated Li_4SiO_4 -based pellets for CO_2 capture at high temperature, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10** (2022) 108389.
- [1.103] Y. Gong, J. Li, L. Liu, L. Xu, J. Cui, G. Zhang, T. Lu, Preparation of Li_4SiO_4 pebbles with increased lithium content and crush load via molten salt assisted sintering, *Ceramics International*, **46** (2020) 23282-23288.
- [1.104] Y. A. Park, J. W. Yoo, Y. H. Park, Y. S. Yoon, Li_4SiO_4 slurry conditions and sintering temperature for fabricating Li_4SiO_4 pebbles as tritium breeders for nuclear-fusion reactors, *Nuclear Engineering and Technology*, **55** (2023) 2966-2976.
- [1.105] A. Sanna, I. Ramli, M. M. Maroto-Valer, Development of sodium/lithium/fly ash sorbents for high temperature post-combustion CO_2 capture, *Applied Energy*, **156** (2015) 197-206.
- [1.106] A. Al-Mamoori, S. Lawson, A. A. Rownaghi, F. Rezaei, Improving adsorptive performance of CaO for high-temperature CO_2 capture through Fe and Ga doping, *Energy & fuels*, **33** (2019) 1404-1413.
- [1.107] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, High and stable CO_2 capture capacity of natural limestone at Ca-looping conditions by heat pretreatment and recarbonation synergy, *Fuel*, **123** (2014) 79-85.
- [1.108] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Pérez-Maqueda, Ca-looping for

- postcombustion CO₂ capture: A comparative analysis on the performances of dolomite and limestone, *Applied Energy*, **138** (2015) 202-215.
- [1.109] B. Dou, Y. Song, Y. Liu, C. Feng, High temperature CO₂ capture using calcium oxide sorbent in a fixed-bed reactor, *Journal of hazardous materials*, **183** (2010) 759-765.
- [1.110] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, Calcium-looping for post-combustion CO₂ capture. On the adverse effect of sorbent regeneration under CO₂, *Applied energy*, **126** (2014) 161-171.
- [1.111] H. Sun, C. Wu, B. Shen, X. Zhang, Y. Zhang, J. Huang, Progress in the development and application of CaO-based adsorbents for CO₂ capture—a review, *Materials Today Sustainability*, **1** (2018) 1-27.
- [1.112] F. C. Yu, N. Phalak, Z. Sun, L. S. Fan, Activation strategies for calcium-based sorbents for CO₂ capture: a perspective, *Industrial & engineering chemistry research*, **51** (2012) 2133-2142.
- [1.113] Z. Zhou, Y. Qi, M. Xie, Z. Cheng, W. Yuan, Synthesis of CaO-based sorbents through incorporation of alumina/aluminate and their CO₂ capture performance, *Chemical engineering science*, **74** (2012) 172-180.
- [1.114] N. Gao, K. Chen, C. Quan, Development of CaO-based adsorbents loaded on charcoal for CO₂ capture at high temperature, *Fuel*, **260** (2020) 116411.
- [1.115] A. E. Creamer, B. Gao, A. Zimmerman, W. Harris, Biomass-facilitated production of activated magnesium oxide nanoparticles with extraordinary CO₂ capture capacity, *Chemical Engineering Journal*, **334** (2018) 81-88.
- [1.116] Y. Guo, C. Tan, P. Wang, J. Sun, W. Li, C. Zhao, P. Lu, Magnesium-based basic mixtures derived from earth-abundant natural minerals for CO₂ capture in simulated flue gas, *Fuel*, **243** (2019) 298-305.
- [1.117] Y. Guo, C. Tan, P. Wang, J. Sun, W. Li, C. Zhao, P. Lu, Structure-performance relationships of magnesium-based CO₂ adsorbents prepared with different methods, *Chemical Engineering Journal*, **379** (2020) 122277.
- [1.118] M. Liu, C. Vogt, A. L. Chaffee, S. L. Chang, Nanoscale structural investigation of Cs₂CO₃-doped MgO sorbent for CO₂ capture at moderate temperature, *The Journal of Physical Chemistry C*, **117** (2013) 17514-17520.
- [1.119] Y. Qiao, J. Wang, Y. Zhang, W. Gao, T. Harada, L. Huang, T. A. Hatton, Q. Wang, Alkali nitrates molten salt modified commercial MgO for intermediate-temperature CO₂ capture: optimization of the Li/Na/K ratio, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56** (2017) 1509-1517.
- [1.120] W. Gao, T. Zhou, B. Louis, Q. Wang, Hydrothermal fabrication of high specific surface area mesoporous MgO with excellent CO₂ adsorption potential at intermediate temperatures, *Catalysts*, **7** (2017) 116.

- [1.121] Y. Hu, X. Liu, Z. Zhou, W. Liu, M. Xu, Pelletization of MgO-based sorbents for intermediate temperature CO₂ capture, *Fuel*, **187** (2017) 328-337.
- [1.122] W. Gao, T. Zhou, Y. Gao, B. Louis, D. O'Hare, Q. Wang, Molten salts-modified MgO-based adsorbents for intermediate-temperature CO₂ capture: A review, *Journal of energy chemistry*, **26** (2017) 830-838.
- [1.123] C. Kim, H. S. Cho, S. Chang, S. J. Cho, M. Choi, An ethylenediamine-grafted Y zeolite: a highly regenerable carbon dioxide adsorbent via temperature swing adsorption without urea formation, *Energy & Environmental Science*, **9** (2016) 1803-1811.
- [1.124] Y. Wang, T. Du, Y. Song, S. Che, X. Fang, L. Zhou, Amine-functionalized mesoporous ZSM-5 zeolite adsorbents for carbon dioxide capture, *Solid State Sciences*, **73** (2017) 27-35.
- [1.125] S. Karka, S. Kodukula, S. V. Nandury, U. Pal, Polyethylenimine-modified zeolite 13X for CO₂ capture: adsorption and kinetic studies, *ACS omega*, **4** (2019) 16441-16449.
- [1.126] Z. Song, Q. Dong, W. L. Xu, F. Zhou, X. Liang, M. Yu, Molecular layer deposition-modified 5A zeolite for highly efficient CO₂ capture, *ACS applied materials & interfaces*, **10** (2018) 769-775.
- [1.127] R. Kodasma, J. Feroso, A. Sanna, Li-LSX-zeolite evaluation for post-combustion CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*, **358** (2019) 1351-1362.
- [1.128] C. Chen, S. Bhattacharjee, Trimodal nanoporous silica as a support for amine-based CO₂ adsorbents: Improvement in adsorption capacity and kinetics. *Applied Surface Science*, **396** (2017) 1515-1519.
- [1.129] X. Guo, L. Ding, K. Kanamori, K. Nakanishi, H. Yang, Functionalization of hierarchically porous silica monoliths with polyethyleneimine (PEI) for CO₂ adsorption, *Microporous and mesoporous materials*, **245** (2017) 51-57.
- [1.130] M. Ojeda, M. Mazaj, S. Garcia, J. Xuan, M. M. Maroto-Valer, N. Z. Logar, Novel amine-impregnated mesostructured silica materials for CO₂ capture, *Energy Procedia*, **114** (2017) 2252-2258.
- [1.131] G. Zhang, P. Zhao, L. Hao, Y. Xu, H. Cheng, A novel amine double functionalized adsorbent for carbon dioxide capture using original mesoporous silica molecular sieves as support, *Separation and Purification Technology*, **209** (2019) 516-527.
- [1.132] X. Jiang, Y. Kong, Z. Zhao, X. Shen, Spherical amine grafted silica aerogels for CO₂ capture, *RSC advances*, **10** (2020) 25911-25917.
- [1.133] W. R. Lee, S. Y. Hwang, D. W. Ryu, K. S. Lim, S. S. Han, D. Moon, J. Choi, C. S. Hong, Diamine-functionalized metal-organic framework: exceptionally high CO₂ capacities from ambient air and flue gas, ultrafast CO₂ uptake rate, and adsorption

- mechanism, *Energy & Environmental Science*, **7** (2014) 744-751.
- [1.134] X. Huang, J. Lu, W. Wang, X. Wei, J. Ding, Experimental and computational investigation of CO₂ capture on amine grafted metal-organic framework NH₂-MIL-101, *Applied Surface Science*, **371** (2016) 307-313.
- [1.135] Y. Zhang, Y. Zhang, X. Wang, J. Yu, B. Ding, Ultrahigh metal-organic framework loading and flexible nanofibrous membranes for efficient CO₂ capture with long-term, ultrastable recyclability, *ACS applied materials & interfaces*, **10** (2018) 34802-34810.
- [1.136] H. M. Wen, C. Liao, L. Li, A. Alsalmeh, Z. Allothman, R. Krishna, H. Wu, W. Zhou, J. Hu, B. Chen, A metal-organic framework with suitable pore size and dual functionalities for highly efficient post-combustion CO₂ capture, *Journal of materials chemistry A*, **7** (2019) 3128-3134.
- [1.137] Q. Liu, Y. Ding, Q. Liao, X. Zhu, H. Wang, J. Yang, Fast synthesis of Al fumarate metal-organic framework as a novel tetraethylenepentamine support for efficient CO₂ capture, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **579** (2019) 123645.
- [1.138] S. Chowdhury, R. Balasubramanian, Three-dimensional graphene-based porous adsorbents for postcombustion CO₂ capture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **55** (2016) 7906-7916.
- [1.139] S. M. Hong, S. W. Choi, S. H. Kim, K. B. Lee, Porous carbon based on polyvinylidene fluoride: Enhancement of CO₂ adsorption by physical activation, *Carbon*, **99** (2016) 354-360.
- [1.140] S. H. Chai, Z. M. Liu, K. Huang, S. Tan, S. Dai, Amine functionalization of micro-sized and nano-sized mesoporous carbons for carbon dioxide capture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **55** (2016) 7355-7361.
- [1.141] Y. Chang, H. Park, H. J. Yang, S. Lee, K. Y. Lee, T. S. Kim, J. Jung, J. M. Shin, Cancer drug response profile scan (CDRscan): a deep learning model that predicts drug effectiveness from cancer genomic signature, *Scientific reports*, **8** (2018) 8857.
- [1.142] E. M. Kutorglo, J. Kovačovič, D. Trunov, F. Hassouna, A. Fučíková, D. Kopecký, I. Sedlářová, M. Šoóš, Preparation of carbon-based monolithic CO₂ adsorbents with hierarchical pore structure, *Chemical Engineering Journal*, **388** (2020) 124308.
- [1.143] A. D. Ebner, M. L. Gray, N. G. Chisholm, Q. T. Black, D. D. Mumford, M. A. Nicholson, J. A. Ritter, Suitability of a solid amine sorbent for CO₂ capture by pressure swing adsorption, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50** (2011) 5634-5641.
- [1.144] C. Gebald, J. A. Wurzbacher, P. Tingaut, T. Zimmermann, A. Steinfeld, Amine-based nanofibrillated cellulose as adsorbent for CO₂ capture from air, *Environmental*

- science & technology*, **45** (2011) 9101-9108.
- [1.145] J. Wang, D. Long, H. Zhou, Q. Chen, X. Liu, L. Ling, Surfactant promoted solid amine sorbents for CO₂ capture, *Energy & Environmental Science*, **5** (2012) 5742-5749.
 - [1.146] L. Nie, J. Jin, J. Chen, J. Mi, Preparation and performance of amine-based polyacrylamide composite beads for CO₂ capture, *Energy*, **161** (2018) 60-69.
 - [1.147] M. Garip, N. Gizli, Ionic liquid containing amine-based silica aerogels for CO₂ capture by fixed bed adsorption, *Journal of Molecular Liquids*, **310** (2020) 113227.
 - [1.148] D. Peltzer, J. Múnera, L. Cornaglia, Operando Raman spectroscopic studies of lithium zirconates during CO₂ capture at high temperature, *RSC advances*, **6** (2016) 8222-8231.
 - [1.149] D. Peltzer, J. Múnera, L. Cornaglia, M. Strumendo, Characterization of potassium doped Li₂ZrO₃ based CO₂ sorbents: Stability properties and CO₂ desorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*, **336** (2018) 1-11.
 - [1.150] L. Ma, C. Qin, S. Pi, H. Cui, Fabrication of efficient and stable Li₄SiO₄-based sorbent pellets via extrusion-spheronization for cyclic CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*, **379** (2020) 122385.
 - [1.151] H. Li, M. Qu, Y. Hu, High-temperature CO₂ capture by Li₄SiO₄ adsorbents: Effects of pyroligneous acid (PA) modification and existence of CO₂ at desorption stage, *Fuel processing technology*, **197** (2020) 106186.
 - [1.152] H. Cui, X. Li, H. Chen, X. Gu, Z. Cheng, Z. Zhou, Sol-gel derived, Na/K-doped Li₄SiO₄-based CO₂ sorbents with fast kinetics at high temperature, *Chemical Engineering Journal*, **382** (2020) 122807.
 - [1.153] C. Qin, H. Du, L. Liu, J. Yin, B. Feng, CO₂ capture performance and attrition property of CaO-based pellets manufactured from organometallic calcium precursors by extrusion, *Energy & fuels*, **28** (2014) 329-339.
 - [1.154] S. Tian, J. Jiang, F. Yan, K. Li, X. Chen, Synthesis of highly efficient CaO-based, self-stabilizing CO₂ sorbents via structure-reforming of steel slag, *Environmental science & technology*, **49** (2015) 7464-7472.
 - [1.155] P. Zhao, J. Sun, Y. Li, K. Wang, Z. Yin, Z. Zhou, Z. Su, Synthesis of efficient CaO sorbents for CO₂ capture using a simple organometallic calcium-based carbon template route, *Energy & Fuels*, **30** (2016) 7543-7550.
 - [1.156] H. J. Yoon, K. B. Lee, Introduction of chemically bonded zirconium oxide in CaO-based high-temperature CO₂ sorbents for enhanced cyclic sorption, *Chemical Engineering Journal*, **355** (2019) 850-857.
 - [1.157] H. Guo, Z. Xu, T. Jiang, Y. Zhao, X. Ma, S. Wang, The effect of incorporation Mg ions into the crystal lattice of CaO on the high temperature CO₂ capture, *Journal of*

CO₂ Utilization, **37** (2020) 335-345.

- [1.158] Y. Guo, C. Tan, J. Sun, W. Li, C. Zhao, J. Zhang, P. Lu, Nanostructured MgO sorbents derived from organometallic magnesium precursors for post-combustion CO₂ capture, *Energy & fuels*, **32** (2018) 6910-6917.
- [1.159] Y. Guo, C. Tan, J. Sun, W. Li, J. Zhang, C. Zhao, Biomass ash stabilized MgO adsorbents for CO₂ capture application, *Fuel*, **259** (2020) 116298.
- [1.160] J. Ding, C. Yu, J. Lu, X. Wei, W. Wang, G. Pan, Enhanced CO₂ adsorption of MgO with alkali metal nitrates and carbonates, *Applied energy*, **263** (2020) 114681.
- [1.161] H. Cui, Z. Cheng, Z. Zhou, Unravelling the role of alkaline earth metal carbonates in intermediate temperature CO₂ capture using alkali metal salt-promoted MgO-based sorbents, *Journal of Materials Chemistry A*, **8** (2020) 18280-18291.
- [1.162] C. Tan, Y. Guo, J. Sun, W. Li, J. Zhang, C. Zhao, P. Lu, Structurally improved MgO adsorbents derived from magnesium oxalate precursor for enhanced CO₂ capture, *Fuel*, **278** (2020) 118379.
- [1.163] J. Wang, L. Huang, R. Yang, Z. Zhang, J. Wu, Y. Gao, Q. Wang, D. O'Hare, Z. Zhong, Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends, *Energy & Environmental Science*, **7** (2014) 3478-3518.
- [1.164] A. Nambo, J. He, T. Q. Nguyen, V. Atla, T. Druffel, M. Sunkara, Ultrafast carbon dioxide sorption kinetics using lithium silicate nanowires, *Nano letters*, **17** (2017) 3327-3333.
- [1.165] Y. Hu, M. Qu, H. Li, Y. Yang, J. Yang, W. Qu, W. Liu, Porous extruded-spheronized Li₄SiO₄ pellets for cyclic CO₂ capture, *Fuel*, **236** (2019) 1043-1049.
- [1.166] H. Li, M. Qu, Y. Hu, Preparation of spherical Li₄SiO₄ pellets by novel agar method for high-temperature CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*, **380** (2020) 122538.
- [1.167] S. Ni, N. Wang, X. Guo, J. Liu, Li₄SiO₄-based sorbents from expanded perlite for high-temperature CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*, **410** (2021) 128357.
- [1.168] M. Yates, J. Blanco, P. Avila, M. P. Martin, Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification, *Microporous and Mesoporous Materials*, **37** (2000) 201-208.
- [1.169] T. Boger, A. K. Heibel, C. M. Sorensen, Monolithic catalysts for the chemical industry, *Industrial & engineering chemistry research*, **43** (2004) 4602-4611.
- [1.170] E. Tronconi, G. Groppi, C. G. Visconti, Structured catalysts for non-adiabatic applications, *Current Opinion in Chemical Engineering*, **5** (2014) 55-67.
- [1.171] C. Agrafiotis, S. Tescari, M. Roeb, M. Schmücker, C. Sattler, Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. Part 3: Cobalt oxide monolithic porous structures as integrated

- thermochemical reactors/heat exchangers, *Solar Energy*, **114** (2015) 459-475.
- [1.172] D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long, Carbon dioxide capture: prospects for new materials, *Angewandte Chemie International Edition*, **49** (2010) 6058-6082.
- [1.173] C. Chao, Y. Deng, R. Dewil, J. Baeyens, X. Fan, Post-combustion carbon capture, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **138** (2021) 110490.
- [1.174] R. L. Siegelman, E. J. Kim, J. R. Long, Porous materials for carbon dioxide separations, *Nature Materials*, **20** (2021) 1060-1072.
- [1.175] A. Kaithwas, M. Prasad, A. Kulshreshtha, S. Verma, Industrial wastes derived solid adsorbents for CO₂ capture: A mini review, *Chemical Engineering Research and Design*, **90** (2012) 1632-1641.
- [1.176] F. Bai, Y. Xia, B. Chen, H. Su, Y. Zhu, Preparation and carbon dioxide uptake capacity of N-doped porous carbon materials derived from direct carbonization of zeolitic imidazolate framework, *Carbon*, **79** (2014) 213-226.
- [1.177] C. Zhang, Y. Qin, L. Duan, L. Wang, Y. Wu, Y. Guo, W. Song, X. Liu, pH-Dependent formation of three porous In (III)-MOFs: framework diversity and selective gas adsorption, *Dalton Transactions*, **51** (2022) 473-477.
- [1.178] Z. Li, Z. Xu, X. Tan, H. Wang, C. M. Holt, T. Stephenson, B.C. Olsen, D. Mitlin, Mesoporous nitrogen-rich carbons derived from protein for ultra-high capacity battery anodes and supercapacitors, *Energy & Environmental Science*, **6** (2013) 871-878.
- [1.179] Z. Yang, B. Chen, H. Chen, H. Li, A critical review on machine-learning-assisted screening and design of effective sorbents for carbon dioxide (CO₂) capture, *Frontiers in Energy Research*, **10** (2023) 1043064.
- [1.180] D. S. Smith, A. Alzina, J. Bourret, B. Nait-Ali, F. Pennec, N. Tessier-Doyen, K. Otsu, H. Matsubara, P. Elser, U. T. Gonzenbach, Thermal conductivity of porous materials, *Journal of Materials Research*, **28** (2013) 2260-2272.
- [1.181] J. H. Eom, Y. W. Kim, S. Raju, Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review, *Journal of Asian Ceramic Societies*, **1** (2013) 220-242.
- [1.182] R. J. White, V. Budarin, R. Luque, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources, *Chemical Society Reviews*, **38** (2009) 3401-3418.
- [1.183] X. Y. Yang, L. H. Chen, Y. Li, J. C. Rooke, C. Sanchez, B. L. Su, Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design, *Chemical Society Reviews*, **46** (2017) 481-558.
- [1.184] N. Kouras, A. Harabi, F. Bouzerara, L. Foughali, A. Policicchio, S. Stelitano, F. Galiano, A. Figoli, Macro-porous ceramic supports for membranes prepared from quartz sand and calcite mixtures, *Journal of the European Ceramic Society*, **37** (2017)

3159-3165.

- [1.185] W. Puthai, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. Tsuru, Nanofiltration performance of SiO₂-ZrO₂ membranes in aqueous solutions at high temperatures, *Separation and Purification Technology*, **168** (2016) 238-247.
- [1.186] C. Xu, S. Wang, K. Flodström, X. Mao, J. Guo, Cellular silica-based ceramics prepared by direct foaming at high temperature, *Ceramics International*, **36** (2010) 923-927.
- [1.187] T. Ohji, M. Fukushima, Macro-porous ceramics: processing and properties, *International Materials Reviews*, **57** (2012) 115-131.
- [1.188] X. Guo, X. Cai, L. Zhu, L. Zhang, H. Yang, Preparation and properties of SiC honeycomb ceramics by pressureless sintering technology, *Journal of Advanced Ceramics*, **3** (2014) 83-88.
- [1.189] L. Grossmann, P. Moll, C. Reichert, J. Weiss, Influence of Energy Density on Foamability: Comparison of Three Foaming Methods, *Food Research International*, **129** (2020) 108794.
- [1.190] A. Etxabide, K. Caba, P. Guerrero, A novel approach to manufacture porous biocomposites using extrusion and injection moulding, *European Polymer Journal*, **82** (2016) 324-333.
- [1.191] W. L. Kong, J. B. Bao, J. Wang, G. H. Hu, Y. Xu, L. Zhao, Preparation of open-cell polymer foams by CO₂ assisted foaming of polymer blends, *Polymer*, **90** (2016) 331-341.
- [1.192] M. Bandarian, A. Shojaei, A. M. Rashidi, Thermal, mechanical and acoustic damping properties of flexible open-cell polyurethane/multi-walled carbon nanotube foams: effect of surface functionality of nanotubes, *Polymer International*, **60** (2011) 475-482.
- [1.193] A. Inayat, B. Reinhardt, H. Uhlig, W. D. Einicke, D. Enke, Silica monoliths with hierarchical porosity obtained from porous glasses. *Chemical Society Reviews*, **42** (2013) 3753-3764.
- [1.194] F. Hazwani, M. Todo, Characterization of bending behavior of hydroxyapatite/biopolymer porous composite beams, *Composites Communications*, **25** (2021) 100747.
- [1.195] J. G. Croissant, Y. Fatieiev, N. M. Khashab, Degradability and clearance of silicon, organosilica, silsesquioxane, silica mixed oxide, and mesoporous silica nanoparticles, *Advanced materials*, **29** (2017) 1604634.
- [1.196] Y. Jin, A. Li, S. G. Hazelton, S. Liang, C. L. John, P. D. Selid, D. T. Pierce, J. X. Zhao, Amorphous silica nanohybrids: Synthesis, properties and applications, *Coordination Chemistry Reviews*, **253** (2009) 2998-3014.

- [1.197] G. Moon, N. Lee, S. Kang, J. Park, Y. E. Kim, S. A. Lee, R. K. Chitumalla, J. Jang, Y. Choe, Y. K. Oh, S. Chung, Hydrothermal synthesis of novel two-dimensional α -quartz nanoplates and their applications in energy-saving, high-efficiency, microalgal biorefineries, *Chemical Engineering Journal*, **413** (2021) 127467.
- [1.198] Y. Huang, Modeling and analysis of SiO₂ deposition during high-purity fused silica glass synthesis by SiCl₄ chemical vapor deposition, *Ceramics International*, **45** (2019) 10740-10745.
- [1.199] X. Pan, S. Li, Y. Li, P. Guo, X. Zhao, Y. Cai, Resource, characteristic, purification and application of quartz: a review, *Minerals Engineering*, **183** (2022) 107600.
- [1.200] G. D. Sun, G. H. Zhang, K. C. Chou, A. P. Dong, Preparation of SiS and SiO₂ nanospheres, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56** (2017) 12362-12368.
- [1.201] S. He, C. Ruan, Y. Shi, G. Chen, Y. Ma, H. Dai, X. Chen, X. Yang, Insight to hydrophobic SiO₂ encapsulated SiO₂ gel: Preparation and application in fire extinguishing, *Journal of Hazardous Materials*, **405** (2021) 124216.
- [1.202] S. Ahmad, S. Ahmad, J. N. Sheikh, Silica centered aerogels as advanced functional material and their applications: A review, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **611** (2023) 122322.
- [1.203] S. T. Iacono, A. R. Jennings, Recent studies on fluorinated silica nanometer-sized particles, *Nanomaterials*, **9** (2019) 684.
- [1.204] M. Khoeini, A. Najafi, H. Rastegar, M. Amani, Improvement of hollow mesoporous silica nanoparticles synthesis by hard-templating method via CTAB surfactant, *Ceramics International*, **45** (2019) 12700-12707.
- [1.205] L. P. Singh, S. K. Bhattacharyya, R. Kumar, G. Mishra, U. Sharma, G. Singh, S. Ahalawat, Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications, *Advances in colloid and interface science*, **214** (2014) 17-37.
- [1.206] M. Wegmann, J. Heiber, F. Clemens, T. Graule, D. Hulsenberg, K. Schuster, Forming of noncircular cross-section SiO₂ glass fibers, *Glass Science and Technology*, **78** (2005) 69-75.
- [1.207] B. Tian, Y. Liu, Antibacterial applications and safety issues of silica-based materials: A review, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **18** (2021) 289-301.
- [1.208] D. Bokov, A. Turki Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. Javed Ansari, I. H. Shewael, G. H. Valiev, E. Kianfar, Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application, *Advances in materials science and engineering*, **2021** (2021) 5102014.
- [1.209] E. Gregorová, Z. Živcová, W. Pabst, Porous ceramics made using potato starch as a pore-forming agent, *Fruit, Vegetable and Cereal Science and Biotechnology*, **3** (2009) 115-127.
- [1.210] Z. R. Ismagilov, N. V. Shikina, I. P. Andrievskaya, N. A. Rudina, Z. A. Mansurov,

- M. M. Burkitbaev, M. A. Biisenbaev, A. A. Kurmanbekov, Preparation of carbonized rice husk monoliths and modification of the porous structure by SiO₂ leaching, *Catalysis Today*, **147** (2009) S58-S65.
- [1.211] M. Mader, O. Schlatter, B. Heck, A. Warmbold, A. Dorn, H. Zappe, P. Risch, D. Helmer, F. Kotz, B. E. Rapp, High-throughput injection molding of transparent fused silica glass, *Science*, **372** (2021) 182-186.
- [1.212] F. Kotz, K. Arnold, W. Bauer, D. Schild, N. Keller, K. Sachsenheimer, T. M. Nargang, C. Richter, D. Helmer, B. E. Rapp, Three-dimensional printing of transparent fused silica glass, *Nature*, **544** (2017) 337-339.
- [1.213] P. Colombo, C. Vakifahmetoglu, S. Costacurta, Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity, *Journal of materials science*, **45** (2010) 5425-5455.
- [1.214] D. Hiratsuka, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, Fabrication of transparent SiO₂ glass from pressureless sintering of floc-cast green body in air, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **115** (2007) 392-394.
- [1.215] J. H. Wu, J. K. Guo, B. S. Li, Preparation and properties of SiO₂ matrix composites doped with AlN particles, *Journal of materials science*, **35** (2000) 4895-4900.
- [1.216] H. Masai, H. Kimura, N. Kitamura, Y. Ikemoto, S. Kohara, A. Masuno, Y. Fujii, T. Miyazaki, T. Yanagida, Densification in transparent SiO₂ glasses prepared by spark plasma sintering, *Scientific Reports*, **12** (2022) 14761.
- [1.217] P. S. Shinde, P. S. Suryawanshi, K. K. Patil, V. M. Belekar, S. A. Sankpal, S. D. Delekar, S. A. Jadhav, A brief overview of recent progress in porous silica as catalyst supports, *Journal of Composites Science*, **5** (2021) 75.
- [1.218] T. Letcher, D. A. Vallero, Waste: A handbook for management, *Academic Press*, (2019).
- [1.219] A. Schmitz, J. Kamiński, B. M. Scalet, A. Soria, Energy consumption and CO₂ emissions of the European glass industry, *Energy policy*, **39** (2011) 142-155.
- [1.220] A. Inayat, B. Reinhardt, J. Herwig, C. Küster, H. Uhlig, S. Krenkel, E. Raedlein, D. Enke, Recent advances in the synthesis of hierarchically porous silica materials on the basis of porous glasses, *New Journal of Chemistry*, **40** (2016) 4095-4114.

第 2 章参考文献

- [2.1] O. Yong-Taeg, S. Fujino, K. Morinaga, Fabrication of transparent silica glass by powder sintering, *Science and Technology of Advanced Materials*, **3** (2002) 297-301.
- [2.2] M. Du, J. Q. Bi, W. L. Wang, X. L. Sun, N. N. Long, Influence of sintering temperature on microstructure and properties of SiO₂ ceramic incorporated with boron nitride nanotubes, *Materials Science and Engineering: A*, **543** (2012) 271-276.
- [2.3] W. Wan, C. E. Huang, J. Yang, J. Zeng, T. Qiu, Effect of sintering temperature on the

- properties of fused silica ceramics prepared by gelcasting, *Journal of electronic materials*, **43** (2014) 2566-2572.
- [2.4] J. Zhang, R. Tu, T. Goto, Fabrication of transparent SiO₂ glass by pressureless sintering and spark plasma sintering, *Ceramics International*, **38** (2012) 2673-2678.
- [2.5] H. Xu, J. Liu, H. Du, A. Guo, Z. Hou, Preparation of porous silica ceramics with relatively high strength by a TBA-based gel-casting method, *Chemical Engineering Journal*, **183** (2012) 504-509.
- [2.6] W. Yan, L. Shi, S. Yuan, Y. Zhao, J. Fang, J. Zhao, Single-step synthesis of nanoporous silica colloids, *Materials Letters*, **64** (2010) 1208-1210.
- [2.7] Y. Xia, Y. Hu, L. Ren, X. Luo, W. Gong, H. Zhou, Manufacturing a high performance film of CaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramic powder with surface modification for LTCC application, *Journal of the European Ceramic Society*, **38** (2018) 253-261.
- [2.8] A. Mahtabani, I. Rytöluoto, R. Anyszka, X. He, E. Saarimäki, K. Lahti, M. Paajanen, W. Dierkes, A. Blume, On the silica surface modification and its effect on charge trapping and transport in PP-based dielectric nanocomposites, *ACS Applied Polymer Materials*, **2** (2020) 3148-3160.
- [2.9] S. K. Evstropiev, D. A. Yurchenko, V. L. Stolyarova, N. B. Knyazyan, G. G. Manukyan, A. V. Shashkin, Some features of the surface modification of MgO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ glass and glass ceramics by Ag diffusion, *Ceramics International*, **48** (2022) 24517-24522.
- [2.10] T. Fukasawa, Z. Y. Deng, M. Ando, T. Ohji, Y. Goto, Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process, *Journal of Materials Science*, **36** (2001) 2523-2527.
- [2.11] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler, Processing routes to macroporous ceramics: a review, *Journal of the American Ceramic Society*, **89** (2006) 1771-1789.
- [2.12] A. Inayat, B. Reinhardt, H. Uhlig, W. D. Einicke, D. Enke, Silica monoliths with hierarchical porosity obtained from porous glasses, *Chemical Society Reviews*, **42** (2013) 3753-3764.
- [2.13] A. Inayat, B. Reinhardt, J. Herwig, C. Küster, H. Uhlig, S. Krenkel, E. Raedlein, D. Enke, Recent advances in the synthesis of hierarchically porous silica materials on the basis of porous glasses, *New Journal of Chemistry*, **40** (2016) 4095-4114.
- [2.14] J. P. Nayak, J. Bera, Effect of sintering temperature on phase-formation behavior and mechanical properties of silica ceramics prepared from rice husk ash, *Phase Transitions*, **82** (2009) 879-888.
- [2.15] C. J. Bae, D. Kim, J. W. Halloran, Mechanical and kinetic studies on the refractory fused silica of integrally cored ceramic mold fabricated by additive manufacturing,

- Journal of the European Ceramic Society*, **39** (2019) 618-623.
- [2.16] J. H. Wu, J. K. Guo, B. S. Li, Preparation and properties of SiO₂ matrix composites doped with AlN particles, *Journal of materials science*, **35** (2000) 4895-4900.
- [2.17] J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, J. Guo, Fabrication and mechanical properties of SiO₂ matrix composites reinforced by carbon nanotube, *Materials Science and Engineering: A*, **357** (2003) 392-396.
- [2.18] Z. He, H. Katsui, T. Goto, Mechanical properties of nano-grain SiO₂ glass prepared by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, **37** (2017) 721-725.
- [2.19] D. Jia, L. Zhou, Z. Yang, X. Duan, Y. Zhou, Effect of preforming process and starting fused SiO₂ particle size on microstructure and mechanical properties of pressurelessly sintered BNp/SiO₂ ceramic composites, *Journal of the American Ceramic Society*, **94** (2011) 3552-3560.
- [2.20] X. Chen, C. Liu, W. Zheng, J. Han, L. Zhang, C. Liu, High strength silica-based ceramics material for investment casting applications: Effects of adding nanosized alumina coatings, *Ceramics International*, **46** (2020) 196-203.
- [2.21] W. Zheng, X. Chen, C. Liu, S. Ren, L. Zhang, Effects of micro-sized mullite on cristobalite crystallization and properties of silica-based ceramic cores, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **18** (2021) 1244-1254.
- [2.22] R. J. Charles, Metastable liquid immiscibility in alkali metal oxide–silica systems, *Journal of the American Ceramic Society*, **49** (1966) 55-62.
- [2.23] M. HIGUCHI, Y. AZUMA, Effect of alkali metal oxide addition on crystallization and phase transformation of sintered spherical silica, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **105** (1997) 385-390.
- [2.24] J. Kang, J. Wang, X. Zhou, J. Yuan, Y. Hou, S. Qian, S. Li, Y. Yue, Effects of alkali metal oxides on crystallization behavior and acid corrosion resistance of cordierite-based glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **481** (2018) 184-190.
- [2.25] Z. Shike, H. Xiaoxian, G. Jingkun, The effect of mullite seeding on reaction-sintered mullite-zirconia multiphase ceramic, *Journal of materials science letters*, **19** (2000) 707-710.
- [2.26] C. Xu, S. Wang, K. Flodström, X. Mao, J. Guo, Cellular silica-based ceramics prepared by direct foaming at high temperature, *Ceramics International*, **36** (2010) 923-927.
- [2.27] X. Guo, X. Cai, L. Zhu, L. Zhang, H. Yang, Preparation and properties of SiC honeycomb ceramics by pressureless sintering technology, *Journal of Advanced Ceramics*, **3** (2014) 83-88.
- [2.28] L. Grossmann, P. Moll, C. Reichert, J. Weiss, Influence of Energy Density on

- Foamability: Comparison of Three Foaming Methods, *Food Research International*, **129** (2020) 108794.
- [2.29] A. Etxabide, K. de la Caba, P. Guerrero, A novel approach to manufacture porous biocomposites using extrusion and injection moulding, *European Polymer Journal*, **82** (2016) 324-333.
- [2.30] W. L. Kong, J. B. Bao, J. Wang, G. H. Hu, Y. Xu, L. Zhao, Preparation of open-cell polymer foams by CO₂ assisted foaming of polymer blends, *Polymer*, **90** (2016) 331-341.
- [2.31] M. Bandarian, A. Shojaei, A. M. Rashidi, Thermal, mechanical and acoustic damping properties of flexible open-cell polyurethane/multi-walled carbon nanotube foams: effect of surface functionality of nanotubes, *Polymer International*, **60** (2011) 475-482.
- [2.32] F. Hazwani, M. Todo, Characterization of bending behavior of hydroxyapatite/biopolymer porous composite beams, *Composites Communications*, **25** (2021) 100747.
- [2.33] B. Reinhardt, J. Herwig, S. Rannabauer, M. Scheffler, D. Enke, Hierarchically structured glass monoliths based on polyurethane foams as template, *Journal of the European Ceramic Society*, **34** (2014) 1465-1470.
- [2.34] B. A. Harish, B. M. Hanumesh, T. M. Siddesh, B. K. Siddhalinges, An experimental investigation on partial replacement of cement by glass powder in concrete, *International Research Journal of Engineering and Technology*, **3** (2016) 1218-1224.
- [2.35] Y. Iqbal, W. E. Lee, Microstructural evolution in triaxial porcelain, *Journal of the American Ceramic Society*, **83** (2000) 3121-3127.
- [2.36] Y. Q. Huang, P. F. Liu, Z. Li, P. Xiao, Effects of the content of in-situ grown mullite on the microstructure and mechanical properties of 3Y-TZP ceramics fabricated by gel-casting, *Ceramics International*, **44** (2018) 21882-21892.

第 3 章参考文献

- [3.1] M. Bui, C. S. Adjiman, A. Bardow, E. J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P. S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L. A. Hackett, J. P. Hallett, H. J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G. C. Maitland, M. Matuszewski, I. S. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D. M. Reiner, E. S. Rubin, S. A. Scott, N. Shah, B. Smit, J. P. Martin Trusler, P. Webley and N. Mac Dowell, Carbon capture and storage (CCS): the way forward, *Energy & Environmental Science*, **11** (2018) 1062-1176.
- [3.2] D. D. Gambaiani, P. Mayol, S. J. Isaac, M. P. Simmonds, Potential impacts of climate change and greenhouse gas emissions on Mediterranean marine ecosystems and cetaceans, *Journal of the Marine biological Association of the United Kingdom*, **89**

(2009) 179-201.

- [3.3] B. K. Bose, Global warming: Energy, environmental pollution, and the impact of power electronics, *IEEE Industrial Electronics Magazine*, **4** (2010) 6-17.
- [3.4] R. García, M. Holmer, C. M. Duarte, N. Marbà, Global warming enhances sulphide stress in a key seagrass species (NW Mediterranean), *Global Change Biology*, **19** (2013) 3629-3639.
- [3.5] F. Birol, World Energy Outlook, *IEA*, (2019).
- [3.6] F. Song, H. Mehedi, C. Liang, J. Meng, Z. Chen, F. Shi, Review of transition paths for coal-fired power plants, *Global Energy Interconnection*, **4** (2021) 354-370.
- [3.7] D. P. Harrison, Sorption-enhanced hydrogen production: a review, *Industrial & engineering chemistry research*, **47** (2008) 6486-6501.
- [3.8] S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources, *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, **2** (2009) 796-854.
- [3.9] R. C. Pietzcker, T. Longden, W. Chen, S. Fu, E. Kriegler, P. Kyle, G. Luderer, Long-term transport energy demand and climate policy: Alternative visions on transport decarbonization in energy-economy models, *Energy*, **64** (2014) 95-108.
- [3.10] Y. Tan, W. Nookuea, H. Li, E. Thorin, J. Yan, Property impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) processes: A review, *Energy Conversion and Management*, **118** (2016) 204-222.
- [3.11] S. Y. Lee, S. J. Park, A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **23** (2015) 1-11.
- [3.12] W. Conway, S. Bruggink, Y. Beyad, W. Luo, I. Melián-Cabrera, G. Puxty, P. Feron, CO₂ absorption into aqueous amine blended solutions containing monoethanolamine (MEA), N, N-dimethylethanolamine (DMEA), N, N-diethylethanolamine (DEEA) and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) for post-combustion capture processes, *Chemical Engineering Science*, **126** (2015) 446-454.
- [3.13] G. K. Parshetti, S. Chowdhury, R. Balasubramanian, Biomass derived low-cost microporous adsorbents for efficient CO₂ capture, *Fuel*, **148** (2015) 246-254.
- [3.14] Y. Xu, B. Lu, C. Luo, J. Chen, Z. Zhang, L. Zhang, Sorption enhanced steam reforming of ethanol over Ni-based catalyst coupling with high-performance CaO pellets, *Chemical Engineering Journal*, **406** (2021) 126903.
- [3.15] N. Wang, Y. Feng, X. Guo, S. Ni, Continuous high-purity hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of ethanol over modified lithium silicate, *International Journal of Hydrogen Energy*, **46** (2021) 10119-10130.
- [3.16] S. A. Ghungrud, P. D. Vaidya, Improved hydrogen production from sorption-enhanced steam reforming of ethanol (SESRE) using multifunctional materials of cobalt catalyst

- and Mg-, Ce-, and Zr-modified CaO sorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **59** (2019) 693-703.
- [3.17] S. A. Salaudeen, B. Acharya, A. Dutta, CaO-based CO₂ sorbents: A review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling, *Journal of CO₂ Utilization*, **23** (2018) 179-199.
- [3.18] E. Carella, M. T. Hernandez, High lithium content silicates: A comparative study between four routes of synthesis, *Ceramics International*, **40** (2014) 9499-9508.
- [3.19] Y. Gong, X. Yu, M. Yang, J. Wei, Y. Shi, Z. Huang, T. Lu, W. Huang, A facile approach to fabricate Li₄SiO₄ ceramic pebbles as tritium breeding materials, *Materials Letters*, **159** (2015) 245-248.
- [3.20] B. Innocent, D. Pasquier, F. Ropital, F. Hahn, J. M. Léger, K. B. Kokoh, FTIR spectroscopy study of the reduction of carbon dioxide on lead electrode in aqueous medium, *Applied Catalysis B: Environmental*, **94** (2010) 219-224.
- [3.21] S. Shan, Q. Jia, L. Jiang, Q. Li, Y. Wang, J. Peng, Novel Li₄SiO₄-based sorbents from diatomite for high temperature CO₂ capture, *Ceramics International*, **39** (2013) 5437-5441.
- [3.22] M. Nomura, T. Sakanishi, Y. N. K. Utsumi, R. Nakamura, Preparation of CO₂ permselective Li₄SiO₄ membranes by using mesoporous silica as a silica source, *Energy Procedia*, **37** (2013) 1004-1011.
- [3.23] M. R. Babaa, A. Moldabayeva, M. Karim, A. Zhexembekova, Y. Zhang, Z. Bakenov, A. Molkenova, I. Taniguchi, Development of a novel SiO₂ based composite anode material for Li-ion batteries, *Materials Today: Proceedings*, **4** (2017) 4542-4547.
- [3.24] H. Takasu, Y. Kato, Reactivity enhancement of lithium orthosilicate for thermochemical energy storage material usage, *Energy Procedia*, **131** (2017) 94-100.
- [3.25] S. M. Amorim, M. D. Domenico, T. L. Dantas, H. J. José, R. F. Moreira, Lithium orthosilicate for CO₂ capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions, *Chemical Engineering Journal*, **283** (2016) 388-396.
- [3.26] A. Sanna, I. Ramli, M. M. Maroto-Valer, Development of sodium/lithium/fly ash sorbents for high temperature post-combustion CO₂ capture, *Applied Energy*, **156** (2015) 197-206.
- [3.27] M. Seggiani, E. Stefanelli, M. Puccini, S. Vitolo, CO₂ sorption/desorption performance study on K₂CO₃-doped Li₄SiO₄-based pellets, *Chemical Engineering Journal*, **339** (2018) 51-60.
- [3.28] M. J. Venegas, E. Fregoso-Israel, R. Escamilla, H. Pfeiffer, Kinetic and reaction mechanism of CO₂ sorption on Li₄SiO₄: study of the particle size effect, *Industrial & engineering chemistry research*, **46** (2007) 2407-2412.

- [3.29] V. L. Mejía-Trejo, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, Textural, structural, and CO₂ chemisorption effects produced on the lithium orthosilicate by its doping with sodium (Li_{4-x}Na_xSiO₄), *Chemistry of Materials*, **20** (2008) 7171-7176.
- [3.30] P. V. Subha, B. N. Nair, P. Hareesh, A. P. Mohamed, T. Yamaguchi, K. G. K. Warriar, U. S. Hareesh, Enhanced CO₂ absorption kinetics in lithium silicate platelets synthesized by a sol-gel approach, *Journal of Materials Chemistry A*, **2** (2014) 12792-12798.
- [3.31] H. Kim, H. D. Jang, M. Choi, Facile synthesis of macroporous Li₄SiO₄ with remarkably enhanced CO₂ adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*, **280** (2015) 132-137.
- [3.32] S. Jeoung, J. H. Lee, H. Y. Kim, H. R. Moon, Effects of porous carbon additives on the CO₂ absorption performance of lithium orthosilicate, *Thermochimica acta*, **637** (2016) 31-37.
- [3.33] A. Nambo, J. He, T. Q. Nguyen, V. Atla, T. Druffel, M. Sunkara, Ultrafast carbon dioxide sorption kinetics using lithium silicate nanowires, *Nano letters*, **17** (2017) 3327-3333.
- [3.34] D. Peltzer, L. A. S. Hoyos, B. Faroldi, J. Munera, L. Cornaglia, Comparative study of lithium-based CO₂ sorbents at high temperature: Experimental and modeling kinetic analysis of the carbonation reaction, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8** (2020) 104173.
- [3.35] L. A. S. Hoyos, B. M. Faroldi, L. M. Cornaglia, K-doping effect in the kinetics of CO₂ capture at high temperature over lithium silicates obtained from rice husks: In situ/operando techniques, *Ceramics International*, **47** (2021) 1558-1570.
- [3.36] R. Belgamwar, A. Maity, T. Das, S. Chakraborty, C. P. Vinod, V. Polshettiwar, Lithium silicate nanosheets with excellent capture capacity and kinetics with unprecedented stability for high-temperature CO₂ capture, *Chemical science*, **12** (2021) 4825-4835.
- [3.37] B. Sreenivasulu, I. Sreedhar, P. Suresh, K. V. Raghavan, Development trends in porous adsorbents for carbon capture, *Environmental Science & Technology*, **49** (2015) 12641-12661.
- [3.38] C. Slostowski, S. Marre, P. Dagault, O. Babot, T. Toupance, C. Aymonier, CeO₂ nanopowders as solid sorbents for efficient CO₂ capture/release processes, *Journal of CO₂ Utilization*, **20** (2017) 52-58.
- [3.39] A. Nambo, J. He, T. Q. Nguyen, V. Atla, T. Druffel, M. Sunkara, Ultrafast carbon dioxide sorption kinetics using lithium silicate nanowires, *Nano letters*, **17** (2017) 3327-3333.
- [3.40] Y. Hu, M. Qu, H. Li, Y. Yang, J. Yang, W. Qu, W. Liu, Porous extruded-spheronized Li₄SiO₄ pellets for cyclic CO₂ capture, *Fuel*, **236** (2019) 1043-1049.

- [3.41] H. Li, M. Qu, Y. Hu, Preparation of spherical Li_4SiO_4 pellets by novel agar method for high-temperature CO_2 capture, *Chemical Engineering Journal*, **380** (2020) 122538.
- [3.42] S. Ni, N. Wang, X. Guo, J. Liu, Li_4SiO_4 -based sorbents from expanded perlite for high-temperature CO_2 capture, *Chemical Engineering Journal*, **410** (2021) 128357.
- [3.43] Y. Hu, W. Liu, Y. Yang, M. Qu, H. Li, CO_2 capture by Li_4SiO_4 sorbents and their applications: Current developments and new trends, *Chemical Engineering Journal*, **359** (2019) 604-625.
- [3.44] M. Yates, J. Blanco, P. Ávila, M. P. Martin, Materiales de porosidad controlada para la protección ambiental, *Micropor Mesopor Mater*, **37** (2000) 201-208.
- [3.45] T. Boger, A. K. Heibel, C. M. Sorensen, Monolithic catalysts for the chemical industry, *Industrial & engineering chemistry research*, **43** (2004) 4602-4611.
- [3.46] G. Onyestyák, A. Bóta, Sorption dynamics of N_2 and O_2 in carbon monoliths from spruce, beech and oak affected by activation, *Microporous and mesoporous materials*, **120** (2009) 84-90.
- [3.47] M. Tanaka, T. Uda, K. Munakata, Water vapor adsorption properties of honeycomb-type zeolites for tritium removal systems, *Plasma and Fusion Research*, **6** (2011) 2405038-2405038.
- [3.48] E. Tronconi, G. Groppi, C. G. Visconti, Structured catalysts for non-adiabatic applications, *Current Opinion in Chemical Engineering*, **5** (2014) 55-67.
- [3.49] C. Agrafiotis, S. Tescari, M. Roeb, M. Schmücker, C. Sattler, Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. Part 3: Cobalt oxide monolithic porous structures as integrated thermochemical reactors/heat exchangers, *Solar Energy*, **114** (2015) 459-475.
- [3.50] G. Onyestyák, Z. Ötvös, K. Papp, Mass transport dynamics of N_2 and O_2 in wood-based carbon molecular sieves affected by pre-treatments and comminution, *Microporous and mesoporous materials*, **110** (2008) 86-91.
- [3.51] J. Jänchen, T. H. Herzog, K. Gleichmann, B. Unger, A. Brandt, G. Fischer, H. Richter, Performance of an open thermal adsorption storage system with Linde type A zeolites: Beads versus honeycombs, *Microporous and Mesoporous Materials*, **207** (2015) 179-184.
- [3.52] D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long, Carbon dioxide capture: prospects for new materials, *Angewandte Chemie International Edition*, **49** (2010) 6058-6082.
- [3.53] C. Chao, Y. Deng, R. Dewil, J. Baeyens, X. Fan, Post-combustion carbon capture, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **138** (2021) 110490.
- [3.54] R. L. Siegelman, E. J. Kim, J. R. Long, Porous materials for carbon dioxide separations, *Nature materials*, **20** (2021) 1060-1072.
- [3.55] A. Kaithwas, M. Prasad, A. Kulshreshtha, S. Verma, Industrial wastes derived solid

- adsorbents for CO₂ capture: A mini review, *Chemical Engineering Research and Design*, **90** (2012) 1632-1641.
- [3.56] F. Bai, Y. Xia, B. Chen, H. Su, Y. Zhu, Preparation and carbon dioxide uptake capacity of N-doped porous carbon materials derived from direct carbonization of zeolitic imidazolate framework, *Carbon*, **79** (2014) 213-226.
- [3.57] C. Zhang, Y. Qin, L. Duan, L. Wang, Y. Wu, Y. Guo, W. Song, X. Liu, pH-Dependent formation of three porous In (III)-MOFs: framework diversity and selective gas adsorption, *Dalton Transactions*, **51** (2022) 473-477.
- [3.58] Z. Li, Z. Xu, X. Tan, H. Wang, C. M. Holt, T. Stephenson, B. C. Olsen, D. Mitlin, Mesoporous nitrogen-rich carbons derived from protein for ultra-high capacity battery anodes and supercapacitors, *Energy & Environmental Science*, **6** (2013) 871-878.
- [3.59] Y. Gong, J. Li, L. Liu, L. Xu, J. Cui, G. Zhang, T. Lu, Preparation of Li₄SiO₄ pebbles with increased lithium content and crush load via molten salt assisted sintering, *Ceramics International*, **46** (2020) 23282-23288.
- [3.60] Y. A. Park, J. W. Yoo, Y. H. Park, Y. S. Yoon, Li₄SiO₄ slurry conditions and sintering temperature for fabricating Li₄SiO₄ pebbles as tritium breeders for nuclear-fusion reactors, *Nuclear Engineering and Technology*, **55** (2023) 2966-2976.
- [3.61] X. Yan, Y. Li, X. Ma, J. Zhao, Z. Wang, Performance of Li₄SiO₄ material for CO₂ capture: a review, *International Journal of Molecular Sciences*, **20** (2019) 928.

第 4 章参考文献

- [4.1] T. J. Crowley, R. A. Berner, CO₂ and climate change, *Science*, **292** (2001) 870-872.
- [4.2] G. Pellegrini, R. Strube, G. Manfreda, Comparative study of chemical absorbents in postcombustion CO₂ capture, *Energy*, **35** (2010) 851-857.
- [4.3] Q. Zhang, X. Liang, D. Peng, X. Zhu, Development of a fly ash derived Li₄SiO₄-based sorbent for CO₂ capture at high temperatures. *Thermochimica Acta*, **669** (2018) 80-87.
- [4.4] J. G. Lu, A. C. Hua, L. L. Bao, S. X. Liu, H. Zhang, Z. W. Xu, Performance evaluation on complex absorbents for CO₂ capture, *Separation and purification technology*, **82** (2011) 87-92.
- [4.5] H. A. Lara-García, O. Ovalle-Encinia, J. Ortiz-Landeros, E. Lima, H. Pfeiffer, Synthesis of Li_{4+x}Si_{1-x}Fe_xO₄ solid solution by dry ball milling and its highly efficient CO₂ chemisorption in a wide temperature range and low CO₂ concentrations, *Journal of Materials Chemistry A*, **7** (2019) 4153-4164.
- [4.6] K. Wang, P. T. Clough, P. Zhao, E. J. Anthony, Synthesis of highly effective stabilized CaO sorbents via a sacrificial N-doped carbon nanosheet template, *Journal of Materials Chemistry A*, **7** (2019) 9173-9182.
- [4.7] S. Y. W. Chai, L. H. Ngu, B. S. How, Review of carbon capture absorbents for CO₂

- utilization, *Greenhouse Gases: Science and Technology*, **12** (2022) 394-427.
- [4.8] M. K. Mondal, H. K. Balsora, P. Varshney, Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review, *Energy*, **46** (2012) 431-441.
- [4.9] M. L. Gray, K. J. Champagne, D. Fauth, J. P. Baltrus, H. Pennline, Performance of immobilized tertiary amine solid sorbents for the capture of carbon dioxide, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2** (2008) 3-8.
- [4.10] Y. Hu, H. Lu, W. Liu, Y. Yang, H. Li, Incorporation of CaO into inert supports for enhanced CO₂ capture: A review, *Chemical Engineering Journal*, **396** (2020) 125253.
- [4.11] M. E. Bretado, V. G. Velderrain, D. L. Gutiérrez, V. Collins-Martínez, A. L. Ortiz, A new synthesis route to Li₄SiO₄ as CO₂ catalytic/sorbent, *Catalysis Today*, **107** (2005) 863-867.
- [4.12] R. Rodríguez-Mosqueda, H. Pfeiffer, Thermokinetic analysis of the CO₂ chemisorption on Li₄SiO₄ by using different gas flow rates and particle sizes, *The Journal of Physical Chemistry A*, **114** (2010) 4535-4541.
- [4.13] M. S. Yancheshmeh, H. R. Radfarnia, M. C. Iliuta, High temperature CO₂ sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process, *Chemical Engineering Journal*, **283** (2016) 420-444.
- [4.14] V. Vaibhav, U. Vijayalakshmi, S. M. Roopan, Agricultural waste as a source for the production of silica nanoparticles, *Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, **139** (2015) 515-520.
- [4.15] S. S. Danewalia, G. Sharma, S. Thakur, K. Singh, Agricultural wastes as a resource of raw materials for developing low-dielectric glass-ceramics, *Scientific reports*, **6** (2016) 24617.
- [4.16] F. Farirai, M. Ozonoh, T. C. Aniokete, O. Eterigho-Ikelegbe, M. Mupa, B. Zeyi, M. O. Daramola, Methods of extracting silica and silicon from agricultural waste ashes and application of the produced silicon in solar cells: a mini-review, *International Journal of Sustainable Engineering*, **14** (2021) 57-78.
- [4.17] C. O. Prempeh, S. Formann, T. Schliermann, H. B. Dizaji, M. Nelles, Extraction and characterization of biogenic silica obtained from selected agro-waste in Africa, *Applied Sciences*, **11** (2021) 10363.
- [4.18] J. Sarkar, D. Mridha, J. Sarkar, J. T. Orasugh, B. Gangopadhyay, D. Chattopadhyay, T. Roychowdhury, K. Acharya, Synthesis of nanosilica from agricultural wastes and its multifaceted applications: A review, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, **37** (2021) 102175.
- [4.19] R. Yevich, J. A. Logan, An assessment of biofuel use and burning of agricultural waste in the developing world, *Global biogeochemical cycles*, **17** (2003) 1095.
- [4.20] C. F. C. de Assis, J. A. S. Tenório, P. S. Assis, N. K. Nath, Experimental simulation

- and analysis of agricultural waste injection as an alternative fuel for blast furnace, *Energy & Fuels*, **28** (2014) 7268-7273.
- [4.21] K. Harshwardhan, K. Upadhyay, Effective utilization of agricultural waste: review. *J. Fundam. Renew. Energy Appl*, **7** (2017) 237.
- [4.22] P. K. Swain, Utilisation of agriculture waste products for production of bio-fuels: a novel study, *Materials Today: Proceedings*, **4** (2017) 11959-11967.
- [4.23] K. Y. Foo, B. H. Hameed, Value-added utilization of oil palm ash: A superior recycling of the industrial agricultural waste, *Journal of hazardous materials*, **172** (2009) 523-531.
- [4.24] A. Fareed, S. B. A. Zaidi, N. Ahmad, I. Hafeez, A. Ali, M. F. Ahmad, Use of agricultural waste ashes in asphalt binder and mixture: A sustainable solution to waste management, *Construction and Building Materials*, **259** (2020) 120575.
- [4.25] B. S. Thomas, J. Yang, K. H. Mo, J. A. Abdalla, R. A. Hawileh, E. Ariyachandra, Biomass ashes from agricultural wastes as supplementary cementitious materials or aggregate replacement in cement/geopolymer concrete: A comprehensive review, *Journal of Building Engineering*, **40** (2021) 102332.
- [4.26] P. E. Imoisili, K. O. Ukoba, T. C. Jen, Green technology extraction and characterisation of silica nanoparticles from palm kernel shell ash via sol–gel, *Journal of Materials Research and Technology*, **9** (2020) 307-313.
- [4.27] P. P. Ikubanni, M. Oki, A. A. Adeleke, A. A. Adediran, O. S. Adesina, Influence of temperature on the chemical compositions and microstructural changes of ash formed from palm kernel shell, *Results in Engineering*, **8** (2020) 100173.
- [4.28] S. Affandi, H. Setyawan, S. Winardi, A. Purwanto, R. Balgis, A facile method for production of high-purity silica xerogels from bagasse ash, *Advanced Powder Technology*, **20** (2009) 468-472.
- [4.29] U. Zulfikar, T. Subhani, S. W. Husain, Synthesis and characterization of silica nanoparticles from clay, *Journal of Asian Ceramic Societies*, **4** (2016) 91-96.
- [4.30] S. Salakhum, T. Yutthalekha, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, C. Wattanakit, Synthesis of hierarchical faujasite nanosheets from corn cob ash-derived nanosilica as efficient catalysts for hydrogenation of lignin-derived alkylphenols, *Microporous and Mesoporous Materials*, **258** (2018) 141-150.
- [4.31] S. Rovani, J. J. Santos, P. Corio, D. A. Fungaro, Highly pure silica nanoparticles with high adsorption capacity obtained from sugarcane waste ash, *ACS omega*, **3** (2018) 2618-2627.
- [4.32] P. Terzioğlu, S. Yücel, Ç. Kuş, Review on a novel biosilica source for production of advanced silica-based materials: Wheat husk, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **14** (2019) e2262.

- [4.33] P. Lu, Y. L. Hsieh, Highly pure amorphous silica nano-disks from rice straw, *Powder technology*, **225** (2012) 149-155.
- [4.34] P. Velmurugan, J. Shim, K. J. Lee, M. Cho, S. S. Lim, S. K. Seo, K. M. Cho, K. S. Bang, B. T. Oh, Extraction, characterization, and catalytic potential of amorphous silica from corn cobs by sol-gel method, *Journal of industrial and engineering chemistry*, **29** (2015) 298-303.
- [4.35] J. A. S. Costa, C. M. Paranhos, Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes, *Journal of Cleaner Production*, **192** (2018) 688-697.
- [4.36] P. E. Imoisili, K. O. Ukoba, T. C. Jen, Synthesis and characterization of amorphous mesoporous silica from palm kernel shell ash, *boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, **59** (2020) 159-164.
- [4.37] M. M. Shukur, E. A. Al-Majeed, M. M. Obied, Characteristic of wollastonite synthesized from local raw materials, *International Journal of Engineering and Technology*, **4** (2014) 426-429.
- [4.38] H. Ismail, H. Mohamad, Preparation of porous cordierite/pseudo-wollastonite biocomposite and study bioactivity properties, *Materials Today: Proceedings*, **66** (2022) 2730-2733.
- [4.39] Z. Qin, X. Xu, T. Xu, Y. Cao, J. Wu, L. Yan, F. Hou, J. Liu, A. Guo, High-strength thermal insulating porous mullite fiber-based ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **42** (2022) 7209-7218.
- [4.40] C. Wu, Methods of improving mechanical and biomedical properties of Ca–Si-based ceramics and scaffolds, *Expert review of medical devices*, **6** (2009) 237-241.
- [4.41] Y. Pan, J. Yin, K. Zuo, D. Yao, Y. Xia, H. Liang, Y. Zeng, The sintering behavior and mechanical properties of CaSiO_3 bioceramics with B_2O_3 addition, *Ceramics International*, **42** (2016) 9222-9226.
- [4.42] S. F. Corbin, Diffusion-based model for isothermal solidification kinetics during transient liquid-phase sintering, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **33** (2002) 117-124.
- [4.43] W. Jo, N. M. Hwang, D. Y. Kim, Effect of crystal shape on the grain growth during liquid phase sintering of ceramics, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **43** (2006) 728-733.
- [4.44] M. R. Joung, J. S. Kim, M. E. Song, J. H. Choi, J. W. Sun, S. Nahm, J. H. Paik, B. H. Choi, Effect of Li_2CO_3 addition on the sintering temperature and microwave dielectric properties of $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, **92** (2009) 2151-2154.
- [4.45] G. F. Fan, M. B. Shi, W. Z. Lu, Y. Q. Wang, F. Liang, Effects of Li_2CO_3 and Sm_2O_3 additives on low-temperature sintering and piezoelectric properties of PZN-PZT

- ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **34** (2014) 23-28.
- [4.46] Y. B. P. Kwan, J. R. Alcock, The impact of water impregnation method on the accuracy of open porosity measurements, *Journal of materials science*, **37** (2002) 2557-2561.
- [4.47] J. Liu, Y. Li, Y. Li, S. Sang, S. Li, Effects of pore structure on thermal conductivity and strength of alumina porous ceramics using carbon black as pore-forming agent, *Ceramics International*, **42** (2016) 8221-8228.
- [4.48] C. Xu, H. Liu, H. Yang, L. Yang, A green biocompatible fabrication of highly porous functional ceramics with high strength and controllable pore structures, *Journal of Materials Science & Technology*, **32** (2016) 729-732.
- [4.49] S. Z. Qamar, T. Pervez, J. C. Chekotu, Die defects and die corrections in metal extrusion, *Metals*, **8** (2018) 380.
- [4.50] M. HIGUCHI, Y. AZUMA, Effect of alkali metal oxide addition on crystallization and phase transformation of sintered spherical silica, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **105** (1997) 385-390.
- [4.51] B. Konar, I. H. Jung, A coupled phase diagram experimental study and thermodynamic optimization of the Li_2O - CaO - Al_2O_3 and Li_2O - CaO - SiO_2 systems, and prediction of the phase diagrams of the Li_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 system, *Journal of the European Ceramic Society*, **40** (2020) 2185-2199.

謝辞

本研究を遂行し、まとめるにあたって、実に多くの方にお世話になりました。この場を借りて、感謝の意を述べさせていただきたいと思います。

本研究の遂行にあたり、九州大学工学研究院応用化学部門の稲田幹准教授には終始適切なご助言とご指導を賜りました。心より厚く御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、九州大学総合理工学研究院物質科学部門の永長久寛教授、九州大学総合理工学研究院グローバルイノベーション部門の藤野茂教授、九州大学総合理工学研究院物質科学部門の渡邊賢准教授には、終始手厚いご指導を賜りました。心より感謝申し上げます。

韓国窯業技術院の勝木宏昭研究員には、稲田准教授を紹介していただき九州大学への留学のきっかけを作っていただきました。また、本研究に対して実験の進め方や有益なご意見、ご助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。

東京工業大学の磯部敏宏准教授には圧縮強度試験に多大な協力を頂きました。大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

九州大学総合理工学研究院物質科学部門の飯久保智教授、九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系の城崎由紀准教授、各研究室所属の皆様には、三研究室合同勉強会を通して、本研究に対して有益なご意見、ご助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。

九州大学大学院工学府ものづくり工学教育研究センターの松本純子様、九州大学中央分析センター筑紫地区の三浦好典助教、九州大学中央分析センター筑紫地区の敷田万里様には公私ともに幅広いご助言を頂きました。深く感謝申し上げます。

稲田研究室の皆様には、コロナ禍で約1年間来日が遅れ、思うように研究活動が進められない中、アドバイスや励まし、意欲をいただきました。皆様に刺激をもらい、一緒に頑張ることができました。ありがとうございました。

西之園晃様には、日頃の研究生活において研究面以外においてもアドバイス頂けたことは貴重な経験であったと感じております。心より深く感謝を申し上げます。

最後に、長い学生生活に理解を示し支援してくれた両親に深く感謝いたします。日本での留学生活、合計4年半就学を認めてくれたおかげでここに至ることができました。本当にありがとうございました。

日本語で博士論文を執筆することは非常に苦労が伴いましたが、皆様の助言・支援・協力・励ましのおかげでこの論文を完成することができました。すべての方々に感謝の意を示し、謝辞といたします。

白 修顯